



Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie,  
l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile



*Ministero dello Sviluppo Economico*

## RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Celle a Combustibile a Carbonati Fusi per la cattura di CO<sub>2</sub> da gas  
combusti: prospettive e limiti di applicazione in settori industriali  
soggetti alla Direttiva EU-ETS

*Stefano Frangini*

Report RdS/2010/166

CELLE A COMBUSTIBILE A CARBONATI FUSI PER LA CATTURA DI CO<sub>2</sub> DA GAS COMBUSTI:  
PROSPETTIVE E LIMITI DI APPLICAZIONE IN SETTORI INDUSTRIALI SOGGETTI ALLA  
DIRETTIVA EU-ETS

Stefano Frangini, ENEA

Settembre 2010

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione e Fonti Energetiche

Tema: Sviluppo di tecnologie innovative per le applicazioni stazionarie cogenerative delle celle a combustibile anche con utilizzo di biogas e biomasse

Responsabile Tema: Angelo Moreno, ENEA

## INDICE

1. INTRODUZIONE
2. MCFC COME “CONCENTRATORE DI CO<sub>2</sub>”
  - 2.1 Principi di funzionamento
  - 2.2 Aspetti cinetici e fattori di dissipazione energetica
  - 2.3 Cattura della CO<sub>2</sub>: capacita' potenziali e dimensionamento impianti
  - 2.4 Problemi di fluidodinamica
  - 2.5 Micro-inquinanti nei gas di combustione
  - 2.6 Separazione della CO<sub>2</sub> mediante elettrolisi
3. CATTURA DI CO<sub>2</sub> CON MCFC: STIMA DEI COSTI
4. EMISSIONI DI GAS AD EFFETTO SERRA: QUADRO DI RIFERIMENTO
5. ANALISI DI SETTORI EU-ETS
  - 5.1 Produzione e trasformazione dei materiali ferrosi
  - 5.2 Industria cementiera
  - 5.3 Industria del vetro
  - 5.4 Industria ceramica
  - 5.5 Impianti di combustione a biomassa
6. CONCLUSIONI
7. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

## 1. INTRODUZIONE

Il presente rapporto ha come obiettivo generale l'individuazione e l'analisi delle principali problematiche relative all'impiego di dispositivi elettrochimici (nella fattispecie, celle a combustibile) per applicazioni in sistemi di cattura della CO<sub>2</sub> da gas combustibili di impianti di potenza e/o industriali altamente inquinanti e come tali sottoposti al sistema di regolamentazione/monitoraggio dalle Direttive Comunitarie EU-ETS (European Union – Emission Trading Systems) 2003/87/CE e successivamente 2008/101/CE [1-2]. In estrema sintesi, l'EU-ETS è uno strumento legislativo che concentra sulle industrie più inquinanti gli obiettivi di riduzione delle emissioni di CO<sub>2</sub> di un intero Paese. L'adozione di tecnologie di separazione e cattura della CO<sub>2</sub> (in seguito si farà uso del termine inglese *CCS, Carbon Dioxide Capture & Storage*, divenuto ormai di uso comune) è uno dei modi attualmente più studiati per adempiere agli obblighi di controllo delle emissioni nell'ambito delle direttive EU-ETS. Per CCS si intende quel complesso di tecnologie industriali, che seppure in fase ancora sperimentale, dovrebbero permettere in futuro la cattura di CO<sub>2</sub> dalle fonti antropiche, il relativo trasporto ad un sito di iniezione nel sottosuolo e la sua conservazione per tempi geologici in serbatoi naturali profondi (acquiferi profondi, giacimenti esauriti di olio e gas, letti di carbone non estraibile) [3].

Attualmente, vi sono opinioni molto diverse e discordanti sul ruolo da assegnare alle tecnologie CCS nella lotta al controllo delle emissioni di gas ad effetto-serra per via degli alti costi di investimento e della natura altamente energivora dei processi di cattura proposti. Nell'attuale dibattito, si è recentemente intensificato l'interesse per le celle a combustibile a carbonati fusi (in seguito richiamate con l'acronimo MCFC dall'inglese di "Molten Carbonate Fuel Cell") come sistema a se stante o associato ad altre tecnologie per applicazioni CCS. La ragione alla base di questo accresciuto interesse è motivata dal "chimismo del processo MCFC" che può essere sfruttato oltre che per produrre energia elettrica anche per separare la CO<sub>2</sub> dall'ambiente catodico di cella e trasferirla concentrata a quello anodico.

Un secondo motivo di interesse risiede nel fatto che in generale, la migliore applicazione delle tecniche di separazione convenzionali (lavaggio con solventi chimici, adsorbimento su solidi, membrane e criogenia) si ha in processi di cattura pre-combustione nei quali gli effluenti gassosi sono mediamente ricchi in CO<sub>2</sub> (15-40 %) [3]. Processi di cattura da gas combustibili (ovvero cattura post-combustione secondo la terminologia in uso) vengono studiati soprattutto per applicazioni in centrali termoelettriche dove però la bassa concentrazione di CO<sub>2</sub> nei gas combustibili (3-15 %) implica il trattamento di grandi volumi di gas e proibitivi consumi energetici rendendo molto costosa la separazione. Un gas combustibile, se non eccessivamente diluito in CO<sub>2</sub> (cioè non inferiore al 10%), al contrario rappresenta una composizione molto prossima a quella di una tipica cella MCFC che in tale motivo trova il suo vero punto di forza ovvero nel fatto di presentarsi come una delle poche soluzioni possibili per la cattura da gas diluiti a costi possibilmente meno proibitivi.

Come ulteriore aspetto innovativo, la tecnologia MCFC permetterebbe la realizzazione di quello che viene spesso denominato un sistema “attivo” di cattura intendendo significare con questo termine il fatto che il processo separativo della CO<sub>2</sub> avviene in condizioni di normale funzionamento della cella a combustibile ovvero contemporaneamente alla produzione di energia elettrica. Un siffatto sistema attivo permette in definitiva di concepire una strategia di riduzione delle emissioni attraverso un incremento della potenza elettrica installata.

Il ricorso ad un concentratore MCFC come sistema attivo di rimozione introduce tuttavia delle incognite legate agli alti costi degli impianti MCFC, alla presenza di micro-inquinanti corrosivi nei gas e a prevedibili problemi fluido-dinamici causati dagli alti volumi di gas combusti prodotti da una centrale di potenza, che forse potrebbe richiedere una riprogettazione “ad hoc” della cella/stack MCFC per uso specifico come concentratore. Questi aspetti, finora non molto dibattuti, sono stati in parte esaminati nel presente documento.

I pochi studi effettuati sulle celle MCFC per applicazioni separative, in gran parte di modellistica al computer o sperimentazioni brevi con piccoli prototipi, hanno rivolto la loro attenzione alla cattura di CO<sub>2</sub> da impianti termoelettrici a turbogas (TG) [4-6] ovvero da impianti a combustione di carbone [7-8]. La taglia massima di impianto MCFC attualmente in fase di sviluppo industriale e' dell' ordine di 1-2 MW. Una taglia del genere si presta per un abbinamento relativamente agevole con i sistemi di generazione distribuita (emissioni inferiori a < 0.1 Mt annue [9]) ed in particolar modo con gli impianti a turbo-gas in quanto caratterizzati da emissioni “pulite” ovvero prive o quasi di micro-inquinanti acidi, che nella gran parte dei casi hanno un' azione deleteria e corrosiva per i materiali con cui si realizzano le celle MCFC.

Tuttavia il settore della generazione distribuita e' regolamentato da molti interventi legislativi dai quali non e' possibile prescindere per una corretta valutazione delle opportunita' di impiego delle tecnologie a cella a combustibile nel settore CCS. A seguito delle attuali Direttive EU-ETS, va infatti precisato che gli impianti di generazione di potenza calorifica inferiore a 20 MW sono esenti dall' obbligo di controllo delle emissioni. Inoltre, gli impianti di generazione da fonti rinnovabili sono totalmente esenti dalle direttive EU-ETS con l' unica eccezione costituita dagli impianti di generazione a biomassa che rientrano nello schema EU-ETS oltre i 20 MW<sub>t</sub> di potenza. E' da notare che, per giuste considerazioni di sostenibilita' e di impatto ambientale, in Italia sono in forte espansione quasi esclusivamente le cosiddette centrali “a filiera corta”, di taglia media intorno a 20 MW<sub>t</sub>, grazie anche ad una politica fortemente incentivante nei loro confronti. La mancanza di obbligo di riduzione delle emissioni per gli impianti di taglia inferiore a 20 MW<sub>t</sub> ovviamente rende privo di senso ogni eventuale interesse all' utilizzo dei costosi sistemi di cattura CCS su impianti di di generazione di piccola taglia.

D' altro canto, l' applicazione di un concentratore MCFC ad impianti di potenza di taglia superiore a 20 MW<sub>t</sub> ovvero rientranti nel meccanismo EU-ETS non puo' che essere subordinata al superamento dei vincoli di carattere tecnologico ed economico prima ricordati.

Uno degli scopi della presente ricerca e' stato pertanto quello di identificare la esistenza o meno di nicchie di mercato nell' ambito dello schema EU-ETS con migliori prospettive di impiego per un concentratore MCFC. L' attenzione si e' concentrata soprattutto alle industrie manifatturiere dove si ha rilevante formazione di CO<sub>2</sub> dai processi produttivi di trasformazione oltre che da combustione di combustibili fossili. L' idea e' quella di identificare uno o piu' settori industriali fra quelli attualmente coinvolti nei meccanismi delle Direttive EU-ETS che abbiano flussi di CO<sub>2</sub> piu' concentrati adatti cosi' a garantire le migliori prestazioni possibili al concentratore MCFC. Vengono anche suggerite alcune soluzioni al problema della depurazione dei gas dagli inquinanti corrosivi presenti nelle emissioni di varie sorgenti industriali.

Le tecniche CCS non rappresentano al momento una opzione strategica per l' industria manifatturiera per via degli alti costi di investimento. Per l' industria le migliori tecniche di mitigazione al momento sono rappresentate da uso di biomasse, ossi-combustione, cogenerazione, recupero energetico da pseudo-rifiuti industriali (ad esempio, il black liquor della polpa di legno) [10]. Tuttavia la ricerca sulle tecniche CCS e' attiva anche nel settore industriale nella prospettiva di abbattere i costi a livelli compatibili con le altre strategie di mitigazione (almeno < 50 €/t CO<sub>2</sub>) [10].

Infine, il presente documento analizza anche le potenzialita' di uno schema di cattura ibrido con generazione "oxy-fuel", concettualmente realizzabile operando la cella a carbonati fusi come elettrolizzatore di CO<sub>2</sub>. La cella MCFC puo' infatti operare facilmente anche in modalita' elettrolisi separando la CO<sub>2</sub> al catodo e decomponendo il carbonato in CO<sub>2</sub> ed O<sub>2</sub> all' anodo con un minimo dispendio di energia elettrica grazie alle alte temperature di esercizio. La miscela CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (rapporto 2:1) potrebbe essere direttamente impiegata in processi di ossi-combustione agevolando la separazione e lo stoccaggio finale della CO<sub>2</sub>. Tale tecnologia, il cui principio di funzionamento e' noto da tempo, non e' mai stata sviluppata a livello di impianto per scarso interesse industriale all' epoca in cui fu studiata (fine anni 80 del secolo scorso). Tuttavia, oggi l' elettrolisi della CO<sub>2</sub> potrebbe trovare una collocazione interessante nell' ambito delle attivita' sulla ossicombustione. Occorrerebbero comunque investimenti per il suo sviluppo tecnologico prima di considerarla una opzione realizzabile.

## 2. MCFC COME "CONCENTRATORE DI CO<sub>2</sub>"

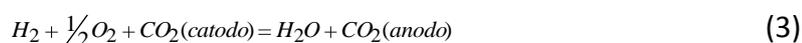
Si ritiene utile riassumere in breve alcuni aspetti relativi al funzionamento e alle prestazioni di una cella MCFC in funzione dei principali parametri operativi con particolare attenzione all'ambiente catodico dove si concentrano i maggiori effetti dissipativi di energia durante il funzionamento del concentratore.

### 2.1 Principi di funzionamento

La possibilità di usare la tecnologia MCFC non solo per generare elettricità ma anche per separare la CO<sub>2</sub> risulta più facilmente comprensibile facendo riferimento alle seguenti reazioni caratteristiche di cella [11]:



Reazione complessiva:



La reazione (3) mostra che nel processo si ha, oltre allo svolgimento di vapor acqueo, anche trasferimento di CO<sub>2</sub> dal catodo verso l'anodo nella misura teorica di una mole di CO<sub>2</sub> (44 grammi) ogni due Faraday di elettricità (ca. 53.6 Ampere-ora). Il trasferimento di CO<sub>2</sub> avviene per trasporto dello ione carbonato nell'elettrolita fuso mediante migrazione elettrica e diffusione per capillarità. Il trasporto convettivo è attivo solo in presenza di importanti gradienti di densità all'interno del sale elettrolitico (create da differenze composizionali) [12].

Tenendo conto del trasferimento della CO<sub>2</sub> tramite gli ioni carbonato, il potenziale elettrochimico della cella in condizioni di corrente nulla ( $E_{rev}$ ) può essere espresso nei termini seguenti [11]:

$$E_{rev} = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2} P_{O_2}^{0.5}}{P_{H_2O}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{CO_2}(\text{catodo})}{P_{CO_2}(\text{anodo})} \quad (4)$$

L'eq. (4) è anche chiamata equazione di Nernst perché contiene dei termini logaritmici dipendenti dalle concentrazioni dei gas e dalla temperatura. L'eq. di Nernst indica che il potenziale reversibile di cella (che misura il massimo lavoro elettrico ottenibile) è funzione, a temperatura costante, della composizione gassosa, del grado di utilizzo dei reagenti e della pressione totale di esercizio. Le componenti logaritmiche (Nernstiane) dell'eq. (4) crescono di

importanza al crescere della temperatura di esercizio della cella divenendo importanti nelle celle di alta temperatura come la MCFC.

## 2.2 Aspetti cinetici e fattori di dissipazione energetica

In un sistema MCFC utilizzato come concentratore una corrente gassosa contenente CO<sub>2</sub> viene inviata al catodo della cella per la rimozione della stessa. I gas combustibili di processi industriali possono avere tenori di CO<sub>2</sub> e di O<sub>2</sub> estremamente differenziati in funzione della natura del ciclo produttivo. In tale ottica applicativa, va sottolineato come l'eq. (4) indichi che il potenziale reversibile dipende sensibilmente dal rapporto delle concentrazioni della CO<sub>2</sub> al catodo e all'anodo (secondo termine logaritmico). Con un rapporto inferiore ad 1, si ha un abbassamento del potenziale reversibile di cella. A titolo di esempio, con un rapporto di 0.5 (cioè, una CO<sub>2</sub> all'anodo doppia rispetto al catodo), il secondo termine contribuisce ad un abbassamento significativo del potenziale reversibile (a 650°C) di circa 92 mV. Al contrario, con un rapporto di 2 si avrebbe un guadagno teorico di 28 mV. Ciò indica che l'efficienza elettrica aumenta con la concentrazione di CO<sub>2</sub> al catodo.

Un altro parametro che influisce sul valore del potenziale reversibile è il grado di conversione dei reagenti. Il potenziale reversibile diminuisce al crescere di questo parametro. L'abbassamento del potenziale per grado di utilizzo è stimabile in circa 2.6mV/% [11]. Questo effetto, in genere trattato come una sovratensione, è noto con il termine di polarizzazione di Nernst (o di concentrazione). Ad esempio, con un grado di utilizzo dei gas al 50%, le perdite di Nernst in una singola cella stimabili ammontano a circa 130 mV [11].

Il passaggio di corrente elettrica nella cella induce una caduta della tensione ( $\Delta V$ ) che risulta essere proporzionale alla intensità di corrente. In una cella MCFC, la caduta di tensione dipende dai vari contributi dissipativi di energia con diversi tipi di sovratensione in relazione allo stadio che controlla il processo globale quali attivazione ( $R_{anodo}$ ,  $R_{catodo}$ ), ohmica ( $R_{ohm}$ ) e di Nernst ( $\eta_{Nernst}$ ):

$$\Delta V = E_{rev} - \eta_{Nernst} - (R_{ohm} + R_{anodo} + R_{catodo})I \quad (5)$$

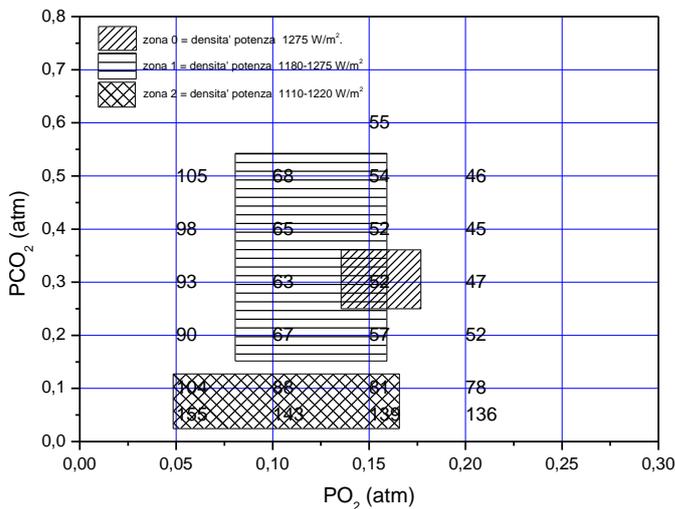
A differenza della sovratensione di Nernst, le sovratensioni anodiche e catodiche dipendono in larga misura dalla pressione parziale dei gas presenti nell'eq. (4). Di gran lunga più importanti sono le sovratensioni catodiche che possono fornire un più corretto indicatore delle prestazioni nel caso specifico di cella funzionante come concentratore di CO<sub>2</sub>, dove le composizioni catodiche possono differire anche di parecchio rispetto ai criteri di progetto.

La resistenza catodica ( $R_{catodo}$ ) è esprimibile in funzione della temperatura e della concentrazione di O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>[13]:

$$R_{catod}(T) = c_1(T)P_{O_2}^{-0.75}P_{CO_2}^{0.5} + c_2(T)P_{CO_2}^{-1} \quad (6)$$

Con l'espressione (6) si assume implicitamente un meccanismo di reazione catodica sotto controllo misto di attivazione e diffusione (specificatamente, dello ione superossido e della CO<sub>2</sub>). I parametri c<sub>1</sub> e c<sub>2</sub> corrispondono alla sovratensione catodica dovuta ad O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, rispettivamente. Elaborando i dati disponibili in [13], abbiamo ricavato i seguenti valori: c<sub>1</sub>=0.093 e c<sub>2</sub>=0.042 (650°C, 1 atm, elettrolita Li/K).

Con l'aiuto dell'eq. (6) e' stata costruita una mappatura della sovratensione catodica in funzione di varie combinazioni di CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> divisibile in zone di differente efficienza elettrica (vedi Figura 1). Le densita' di potenza sono state stimate assumendo per semplicita' di calcolo un grado di conversione gas catodico costante al 40% e tutte le altre resistenze elettriche costanti. La densita' di potenza (W=VxI) e' calcolata ponendo I=150 mA/cm<sup>2</sup> e stimando che le cadute di tensione rispetto al valore di riferimento della zona 0 (dove V=849 mV) siano esclusivamente causate da resistenza catodica. La zona 0 rappresenta la condizione di riferimento ottenuta con una alimentazione O<sub>2</sub>=0.15 atm e CO<sub>2</sub>=0.30 atm, cioe' con un rapporto CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>= 2/1 in accordo con l'eq. (1). La densita' di potenza corrispondente e' 1275 W/m<sup>2</sup>. La zona 1 individua una zona piu' ampia caratterizzata da combinazioni di gas sufficientemente ricche di CO<sub>2</sub> da ridurre al minimo le perdite di efficienza elettrica (max. del 10%). La identificazione di processi produttivi che abbiano emissioni gassose corrispondenti a questa zona (cioe' CO<sub>2</sub> >10%, O<sub>2</sub> <15%) comporterebbe per la MCFC perdite di efficienza accettabili. La zona 2 corrisponde invece a miscele gassose provenienti da impianti energetici dove le penalizzazioni elettriche possono superare facilmente il 20% a causa del loro basso contenuto di CO<sub>2</sub>.



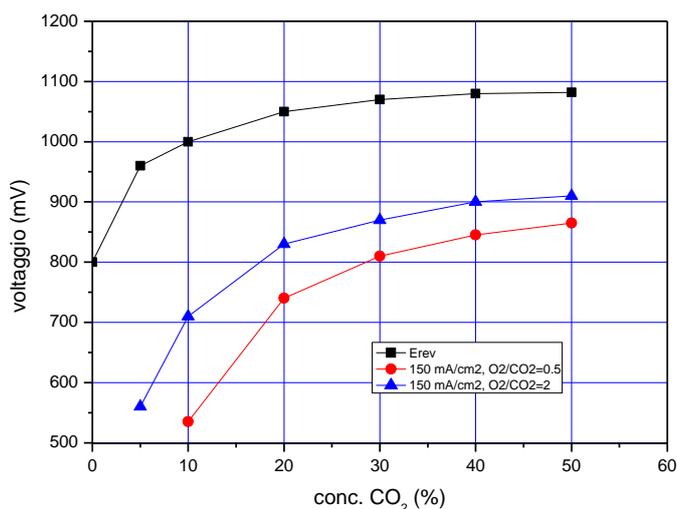
**Figura 1 –Mappa delle sovratensioni catodiche (in mV) in funzione delle pressioni parziali di O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>. Calcoli elaborati sulla base dei dati sperimentali riportati nel Rif. [13].**

Puo'essere utile osservare anche che in gas molto poveri di CO<sub>2</sub> (« 10%, zona 2) la sovratensione catodica tende a diminuire leggermente se cresce il rapporto  $\frac{P_{O_2}}{P_{CO_2}}$ . Questa osservazione va

posta in relazione con un recente studio giapponese [6], secondo il quale e' possibile far funzionare una cella MCFC anche con gas molto poveri di CO<sub>2</sub> (3-4 %) mantenendo alte rese di separazione di CO<sub>2</sub> (fino al 90%) e con una efficienza elettrica accettabile (760 W/m<sup>2</sup>), purché si mantenga un elevato rapporto  $\frac{P_{O_2}}{P_{CO_2}} > 2$  nel gas catodico. Questo risultato, apparentemente contro-intuitivo, si può spiegare con il basso grado di conversione dell' O<sub>2</sub> in queste condizioni (praticamente O<sub>2</sub> esce dal catodo alla stessa composizione di ingresso, pur avendo reagito con quasi tutta la CO<sub>2</sub> secondo l' eq. (1)) che tende a compensare le perdite di Nernst dovuta alla quasi completa conversione di CO<sub>2</sub> ( $2.6mV \times 90\% = 234mV$  in base alla formula prima riportata), limitando nel complesso la penalità energetica a circa il 40% rispetto alla zona 0.

La Figura 2 illustra visivamente questo effetto. A concentrazioni di CO<sub>2</sub> inferiori al 10% (zona 2), si ha un recupero sensibile di efficienza aumentando l' ossigeno nel gas catodico. Nella zona 1, che e' l' oggetto di indagine di questo studio, si può invece esercire una cella MCFC con alte rese elettriche anche con  $\frac{P_{O_2}}{P_{CO_2}} < 1$ . Ad esempio, con un gas CO<sub>2</sub>=20% e O<sub>2</sub>=10%, la densità di potenza risale a circa 1100 W/m<sup>2</sup> (con una penalizzazione del 14% rispetto alla zona 0).

Un altro aspetto importante da considerare e' la concentrazione di CO<sub>2</sub> all' anodo in uscita dalla cella. Questo dato influenza in maniera decisiva l' uso finale della CO<sub>2</sub> e la scelta della tecnica di trasporto/confinamento più adatta. Secondo dati riportati in letteratura, appare possibile concentrare realisticamente la CO<sub>2</sub> all' anodo in valori compresi (dopo eliminazione dei gas condensabili) fra il 30 ed il 70 %, a seconda dello schema di impianto e delle condizioni operative del processo [5]. Concentrazioni del 90-95% in volumi ridotti di gas sono teoricamente raggiungibili solo con schemi di impianto più complessi e costosi che includano step separativi convenzionali (es.: lavaggio con ammine) e bruciatori catalitici a valle della MCFC [5].



**Figura 2 – Effetto della CO<sub>2</sub> sulle prestazioni di cella. Dati rielaborati di una cella di 81 cm<sup>2</sup> [6].**

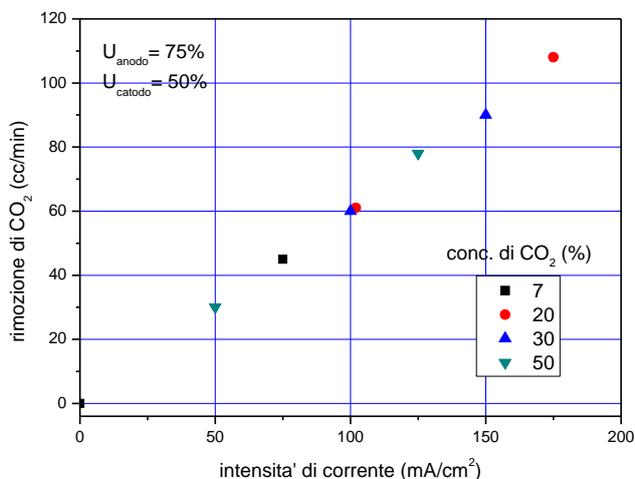
### 2.3 Cattura di CO<sub>2</sub> : capacita' potenziali e dimensionamento impianti

Come accennato, la capacita' separativa del processo dipende dalla velocita' di trasferimento degli ioni carbonato nell' elettrolita, la quale a sua volta dipende dalla intensita' di corrente che passa nella cella. C' e' quindi un evidente vantaggio nel far funzionare la cella con alte correnti al fine di aumentare la rimozione di CO<sub>2</sub> dalla corrente gassosa catodica.

Cio' appare evidente dall' analisi della Figura 3, che si riferisce alla capacita' di rimozione di CO<sub>2</sub> dal catodo di una monocella di 81 cm<sup>2</sup> [6]. A 150 mA/cm<sup>2</sup>, ad esempio, si possono rimuovere circa 90 cc/minuto di CO<sub>2</sub> dal catodo ovvero 5.4 lt/ora, corrispondenti a 0.24 moli di gas ideale ed al passaggio di 12.2 Ampere-ora di carica elettrica. Una mole di CO<sub>2</sub> viene quindi rimossa con 51 Ampere-ora in buon accordo con l' efficienza teorica (53.6 Ampere-ora). Valori simili si ottengono anche in regimi piu' bassi di corrente. In generale, l' efficienza separativa di un processo MCFC nei confronti della CO<sub>2</sub> risulta prossima al 100% in un ampio intervallo di valori di corrente.

La capacita' massima di rimozione di un impianto reale di taglia 1 MW ovvero in condizioni di minima penalita' energetica (zona 0, 150 mA/cm<sup>2</sup> di corrente, grado di conversione CO<sub>2</sub>=50% ) puo' essere stimata come segue.

Da una singola cella di dimensioni reali (ca. 1m<sup>2</sup>) possiamo estrarre 5.4x10000/81=670 lt/ora di CO<sub>2</sub> (0.67 m<sup>3</sup>/ora). Uno stack di 1 MW, costituito da circa mille celle, ha quindi una capacita' di rimozione di ca. 670 m<sup>3</sup>/ora. Un m<sup>3</sup> di CO<sub>2</sub> (gas ideale, condizioni STP) contiene 44.6 moli, per cui 670 m<sup>3</sup> di CO<sub>2</sub> pesano ca. 670x44.6x44= 1315 Kg ovvero 1,3 t/ora. In un anno la capacita' max. di rimozione di un impianto MCFC da 1 MW in condizioni di lavoro ottimali e' dunque di 1.3x8760= ca. 11.000 tonnellate.



**Figura 3 – Capacita' di cattura della CO<sub>2</sub> in funzione della intensita' di corrente e di gas catodici a diverso tenore di CO<sub>2</sub>. Dati rielaborati di una cella di 81 cm<sup>2</sup> [6].**

Questi dati possono essere di aiuto nella progettazione dimensionale dei sistemi MCFC rispetto alle capacità emissive del sito produttivo. Ad esempio, è noto che un impianto di combustione del carbone di  $10 \text{ MW}_t$  produce reflui gassosi con un tenore di  $\text{CO}_2$  del 10% e ad una portata oraria di circa  $50 \text{ t/h}$  ovvero  $5 \text{ t/h}$  di  $\text{CO}_2$ . In un anno, l'impianto emette all'incirca  $43.000 \text{ t}$  di  $\text{CO}_2$ . Supponendo di voler catturare l'80% della  $\text{CO}_2$  prodotta, si dovrebbero prevedere in definitiva 3 unità MCFC da  $1 \text{ MW}_e$  con un rapporto dimensionale impianto / MCFC pari a 3.

## 2.4 Problemi di fluidodinamica

E' da sottolineare che il dimensionamento dei sistemi MCFC a scopo CCS pone anche notevoli problemi di fluidodinamica ancora poco chiari, riconducibili tuttavia agli alti volumi di gas da trattare. Riprendendo l' esempio del paragrafo precedente, la portata oraria di 50 t /h dell' impianto di combustione del carbone verrebbe suddivisa in tre flussi parziali per il trattamento con i tre sistemi MCFC da 1 MW ciascuno. Ogni flusso parziale di 15 t / h corrisponderebbe a valori 7-15 volte piu' elevati rispetto alle condizioni di progetto (1-2 t gas/ h) [5].

In uno stack di celle l' alimentazione dei reagenti gassosi avviene in parallelo al fine di inviare ad ogni cella la miscela gassosa con la stessa concentrazione. Costruttivamente, si rende necessario imporre una piccola differenza di pressione fra interno della cella (anodo e catodo) ed esterno (vessel) al fine di compensare le perdite di carico che inevitabilmente si producono per scorrimento viscoso dei gas durante il loro movimento. Per un corretto funzionamento, e' necessario che tale differenza di pressione rimanga inferiore ad una soglia critica (<70 mbar) [14] al fine di contenere fuoriuscite dei reagenti e squilibri nella distribuzione dei gas compromettendo cosi' il buon funzionamento dello stack. Una bassa perdita di carico si realizza imponendo un regime di flusso laminare ai gas caratterizzato da bassi numeri di Reynolds ( $N_{Re}$ : 10-200) [15]. Con portate di gas catodico molto alte, come quelle previste negli studi citati in precedenza, il regime di flusso gassoso puo' diventare instabile e turbolento ( $N_{Re}$ » 1000), comportando notevoli aumenti della perdita di carico oltre a fenomeni di mescolamento dei gas (cross-over) e anomalie di scambio termico [15]. In condizioni di numeri di Reynolds eccessivamente alti, in definitiva, la perdita di carico puo' diventare un parametro difficilmente gestibile, richiedendo forse una progettazione *ex-novo* della geometria di cella.

## 2.5 Micro-inquinanti nei gas di combustione

Per micro-inquinanti si intendono quelle sostanze nocive per la salute dell' uomo e dell' ambiente che possono essere presenti in piccolissime concentrazioni nei gas di combustione, di natura sia organica che inorganica. La natura acida della maggior parte dei micro-inquinanti presenti nei gas combusti dei grandi impianti e' causa di gravi problemi di longevita' dei materiali MCFC con relative perdite di rendimento elettrico di cella. Fenomeni di degradazione dell' elettrolita per formazione di solfati e corrosione dei materiali di cella e di stack, in particolare dei collettori di corrente metallici (acciai inossidabili della serie 300) sono i principali effetti dovuti alla presenza di micro-inquinanti acidi nel gas di alimentazione catodica [11].

L' imposizione di severi limiti legislativi alle emissioni di micro-inquinanti da gas di combustione non e' sufficiente per evitare i problemi di degradazione funzionale e corrosione dei materiali MCFC, per cui sistemi di rimozione spinta dei micro-inquinanti devono essere in generale previsti ed adottati per l' uso della cella MCFC come concentratore aumentando cosi' i costi e la complessita' impiantistica del sistema di cattura.

Nella tabella seguente si riportano i piu' comuni micro-inquinanti presenti in alcuni grandi impianti di combustione o in industrie manifatturiere (potenza termica > 50 MW<sub>t</sub> ) con i relativi limiti di legge, semplificati, e posti a confronto con i limiti di tollerabilita' generalmente ritenuti validi per una moderna cella MCFC [11,16].

Limiti normativi alle emissioni in atmosfera (ppm)								Limiti di tolleranza MCFC (ppm)
inquinante	<i>Impianto di combustione di gas naturale</i>	<i>Impianto a biomassa</i>	<i>Impianto di combustione del carbone</i>	<i>Cementificio</i>	<i>Gas di altoforno</i>	<i>Industria del vetro</i>	<i>Industria della ceramica</i>	
Ossidi di solfo	35	200	400	600	200	500-1500	500-1500	<1
NO <sub>x</sub>	50-100	400	200	1800-3000	200	110-3000	1500	20-50
HX (X=Cl,F)	assenti	10	1	assenti	30	10	35	<1
particolato	assente	50	50	50	10	80-150	75	<100 (> 3um)

**Tabella I – Valori limiti di emissione di microinquinanti da gas combusti di grandi impianti e confronto con i limiti di tollerabilita' di un sistema MCFC.**

La Tabella I mostra che la concentrazione di micro-inquinanti nei grandi impianti di combustione o nelle industrie manifatturiere soggette alle direttive EU-ETS non e' trascurabile ai fini dell' applicazione di un concentratore MCFC. Il problema principale appare costituito dagli ossidi di solfo, spesso presenti in elevate concentrazioni, che hanno un effetto altamente dannoso nei confronti dell' elettrolita e dei collettori di corrente.

Gli ossidi di azoto non sono invece corrosivi e influenzano solo marginalmente le prestazioni di cella. Anzi, secondo recenti studi, la tecnologia MCFC puo' essere vista come un modo per distruggere gli NO<sub>x</sub> trasformandoli in azoto molecolare. Gli effetti comunque non sono stati

studiati in maniera sistematica nei loro aspetti quantitativi. Il limite di tollerabilità MCFC agli NO<sub>x</sub> sembra comunque aumentare all' aumentare del rapporto O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> nel gas di alimentazione [16].

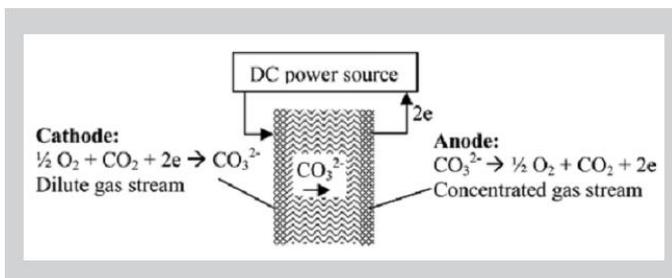
Per quello che riguarda gli effetti del particolato sul funzionamento della cella MCFC mancano informazioni precise. Secondo uno scarso accenno riportato in [11], il limite di tollerabilità sembrerebbe posto a circa 100 ppm, per un particolato carbonioso di dimensioni superiori a 3 μm.

## 2.6 Separazione della CO<sub>2</sub> mediante elettrolisi

E' concettualmente possibile utilizzare una cella MCFC come una elettromembrana selettiva atta alla separazione di CO<sub>2</sub> (vedi Figura 4). In pratica, si tratterebbe di utilizzare una cella MCFC in modalità elettrolisi (MCEC) ovvero con funzionamento inverso al normale. Un certo interesse per l' applicazione di separatori di CO<sub>2</sub> mediante elettrolisi di carbonati fusi e' tornato alla ribalta solo recentemente [6] dopo una lunga pausa seguita ai lavori pionieristici di Winnick nei primi anni '80 [17-19]. In una cella di elettrolisi dei carbonati fusi vanno considerate le seguenti reazioni di semicella:



La reazione (8) e' la reazione di decomposizione elettrochimica dello ione carbonato con sviluppo di prodotti gassosi (CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>). Anche in questo caso il trasferimento di CO<sub>2</sub> all' anodo avviene nella misura di una mole di gas ogni 53.6 Ampere-ora di carica elettrica. Una cella con queste caratteristiche non e' altro che una cella costituita da due semicelle simili che differiscono solo per la concentrazione dei reagenti (cella a concentrazione o mescolamento).



**Figura 4 - Schema di funzionamento di una cella di elettrolisi a carbonati fusi con produzione di miscele O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> all' anodo**

In tal caso, la differenza di potenziale teorica (d.d.p.) e' data dalla seguente formula:

$$d.d.p. = \left(\frac{RT}{2F}\right) \ln \left\{ \frac{P_{CO_2,a} P_{O_2,a}^{0.5}}{P_{O_2,c} P_{CO_2,c}} \right\} \quad (9)$$

dove  $a$  e  $c$  indicano l'anodo e il catodo, rispettivamente. Poiché in una cella a concentrazione la entalpia di reazione,  $\Delta H$ , è per definizione uguale a zero, si ha che l'energia libera corrispondente,  $\Delta G$ , che misura anche la d.d.p. teorica è semplicemente dato dal termine entropico ( $\Delta S$ ) della reazione ovvero  $\Delta G = -T\Delta S$ . Tradotto in termini pratici, cioè sta a significare che la separazione elettrochimica di  $CO_2$  non richiede applicazione di notevoli differenze di potenziale. A titolo di esempio, si può osservare come dall'eq. (9) risulti possibile ottenere un fattore di concentrazione di  $CO_2$  all'anodo pari a 10 con una d.d.p. di soli 90 mV, a  $650^\circ C$ , qualora la concentrazione di  $O_2$  sia la stessa ai due lati della membrana.

Tuttavia, analogamente al caso di una fuel cell, il passaggio della corrente di elettrolisi implica l'applicazione di una sovratensione ( $\Delta V$ ) che si deve aggiungere al valore della forza elettromotrice data dal d.d.p. teorico. Per cui:

$$\Delta V = d.d.p.' + (R_{ohm} + R_{anodo} + R_{catodo})I \quad (10)$$

dove  $R_{ohm}$ ,  $R_{anodo}$  e  $R_{catodo}$  hanno i consueti significati già visti in precedenza. Il termine d.d.p.' include un contributo dissipativo dovuto alla sovratensione di Nernst. Utilizzando i risultati del lavoro di Winnick [17] si ottiene ad esempio che per concentrare un gas con  $CO_2 = 8.5\%$  e  $O_2 = 3.8\%$  ad una corrente di  $165 \text{ mA/cm}^2$ , il potenziale da applicare è:

$$\Delta V = 0.149 + 0.050 + 0.032 + 0.328 = 0.559 \text{ Volt} \quad (11)$$

Risulta interessante osservare che un elettrolizzatore a carbonati fusi mostra un'elevata efficienza separativa anche nel trattamento di gas poveri di  $CO_2$  [18]. Ciò risulterebbe confermato anche da un recente studio [20], secondo il quale la differenza di potenziale da applicare per la separazione di  $CO_2$  a  $150 \text{ mA/cm}^2$  di un gas contenente  $CO_2 = 0.5\%$  e  $O_2 = 20\%$ , sarebbe inferiore a 400 mV. Pertanto, con una elettromembrana a carbonati fusi si potrebbe realizzare un efficace sistema di cattura di  $CO_2$  da impianti termo-elettrici anche caratterizzati da effluenti poveri di  $CO_2$  (tipicamente, gas combustibili di impianti a Turbo-Gas).

Dal punto del comportamento termico occorre considerare che una cella a concentrazione non scambia energia termica con l'ambiente in quanto in un processo di mescolamento ideale si ha come già detto in precedenza un effetto entalpico nullo. Tuttavia, vanno anche esaminati i singoli effetti termo-elettrici ai due elettrodi che non sono nulli (effetto Peltier). La reazione (7), essendo la tipica reazione catodica MCFC è stata studiata in dettaglio [21] al contrario della reazione (8). L'effetto Peltier della (7) è esotermico con sviluppo di circa  $127 \text{ mW/cm}^2$  di calore (con corrente di  $100 \text{ mA/cm}^2$ ). L'effetto Peltier della reazione (8), essendo semplicemente l'inverso della (7) sarà pertanto endotermico nella stessa misura. L'effetto endotermico all'anodo sarà inoltre

accentuato dal calore trasportato via dai gas in uscita e non compensato da alcun gas di ingresso (anodo in configurazione dead-end). Pertanto, va previsto un sistema di bilanciamento termico per mantenere costante la temperatura sull'intera cella.

Rispetto al modo normale di funzionamento, possibili vantaggi di una MCEC sono:

1. non utilizzo di combustibili fossili (cioè, di metano riformato);
2. semplificazione impiantistica: maggiore competitività economica.
3. Composizione del gas anodico in uscita indipendente dal grado di conversione dei gas;
4. Elevata concentrazione di CO<sub>2</sub> all'anodo (67 %);
5. ossigeno puro come sottoprodotto (che potrebbe essere impiegato in processi di combustione oxy-fuel).

Alcuni fra gli svantaggi da considerare sono:

1. consumo di elettricità
2. endotermicità della reazione anodica
3. problemi di corrosione all'anodo
4. tecnologia poco nota.

Considerando che l'ossigeno è un prodotto molto più pregiato dell'elettricità, ci si può soffermare sulla convenienza economica di uno schema di processo il cui risultato finale sia la separazione di CO<sub>2</sub> con l'elettrolisi e la produzione di correnti gassose ricche di ossigeno al posto della energia elettrica. L'ossigeno prodotto potrebbe essere utilizzato in-situ per processi di combustione oxy-fuel. In altri termini, si tratterebbe di realizzare un processo di cattura di CO<sub>2</sub> combinando metodologie post-combustione e combustione oxy-fuel.

Consideriamo allora un impianto termo-elettrico a TurboGas di 5 MW<sub>t</sub>, il quale emetta 3 t/h di CO<sub>2</sub> per un totale di circa 25,000 t/anno [4]. La composizione tipica dei gas combusti è la seguente: N<sub>2</sub>= 75%; O<sub>2</sub>=14 %, H<sub>2</sub>O=4-7 %; CO<sub>2</sub>=3-4 %. Inserendo questi dati nell'eq. (9) si ottiene che la d.d.p minima da applicare per la separazione di CO<sub>2</sub> con elettrolisi è di circa 141 mV. Utilizzando i dati forniti in [20] è ragionevole supporre che un potenziale applicato di 400 mV possa sostenere una corrente di separazione di 150 mA/cm<sup>2</sup>, ovvero ottenere la separazione di 1 cm<sup>3</sup>/min di CO<sub>2</sub> per ogni cm<sup>2</sup> di superficie elettrodica. Con semplici calcoli, si ottiene che per la cattura di 10.000 t/anno di CO<sub>2</sub> da un impianto di elettrolisi occorrerebbero 1000 celle di 1 m<sup>2</sup> ciascuna con una potenza assorbita di 600 W/m<sup>2</sup>, ovvero un impianto di taglia 600 kW.

Con un tale impianto da 600 kW si potrebbero separare in definitiva 10.000 t CO<sub>2</sub> / anno e al contempo produrre ossigeno in quantità pari a circa 5.000 t O<sub>2</sub>/ anno. Il costo dell'ossigeno dipende da molti fattori fra cui principalmente il grado di purezza. Ad un livello di purezza del 90-95% (ossigeno per uso tecnico), il valore economico dell'ossigeno approvvigionato in bombole si aggira intorno 35-40 c€/ kg [22], ovvero in un anno il valore economico complessivo dell'ossigeno prodotto con elettrolisi sarebbe di circa 1.75 M€.

Al contrario, lo stesso impianto funzionante in modalita' cella a combustibile avrebbe una taglia nominale di 1 MW e produrrebbe al massimo  $1.000 \times 8.760 = 8.760.000$  kWh / anno. Alla borsa elettrica il kWh vale ca. 5 c€ (con riferimento ai prezzi del luglio 2009 [23]), per cui il ricavo ottenibile dalla vendita' di elettricita' sarebbe inferiore alle 500k€ /anno. Da questa semplice analisi, forzatamente preliminare, si intravede comunque una migliore efficienza separativa ed una convenienza economica ad utilizzare un elettrolizzatore a carbonati fusi con il quale realizzare uno schema di cattura ibrido.

### 3. CATTURA DI CO<sub>2</sub> CON MCFC: STIMA DEI COSTI

La Tabella sottostante riporta alcuni processi di interesse pratico soprattutto per la cattura di CO<sub>2</sub> da impianti di generazione di potenza [24].

Separation technology	Capture method		
	Post-combustion decarbonisation (O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> -separation)	Pre-combustion decarbonisation (CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> -separation)	Oxy-fuel conversion (O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> -separation)
Liquid phase absorption	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mono Ethanol Amine (MEA) absorber</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Selexol CO<sub>2</sub> absorber</li> </ul>	
Solid sorption	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Flue gas CO<sub>2</sub> adsorption</li> <li>• Pressure Swing Absorption (PSA) or</li> <li>• Temperature Swing Adsorption (TSA)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sorption enhanced reforming</li> <li>• Sorption enhanced shift</li> <li>• In situ CO<sub>2</sub> separation</li> <li>• PSA for CO<sub>2</sub> separation</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Chemical Looping Combustion (CLC)</li> </ul>
Membranes	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Membrane assisted absorption</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Membrane reformer</li> <li>• Shift membrane reactor</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• OCM combustor (AZEP)</li> <li>• SOFC (GT) with afterburner</li> <li>• Boiler with integrated OCM</li> <li>• Membrane oxygen production</li> </ul>
Cryogenic			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Oxyfuel conversion with CO<sub>2</sub> re-cycle</li> <li>• Oxy fuel boiler</li> <li>• Molten salt cycle</li> <li>• Water cycle</li> </ul>

**Tabella II – Metodi proposti per la cattura di CO<sub>2</sub> da impianti di generazione di potenza**

In base allo schema della Tabella II e' possibile inserire concettualmente un concentratore MCFC nella categoria delle tecnologie di membrana in quanto nella cella la separazione della CO<sub>2</sub> si attua grazie all' esistenza di una differenza di potenziale elettrico attraverso lo strato di elettrolita che in definitiva si comporta come una membrana liquida selettiva.

Il costo di cattura della CO<sub>2</sub> da parte di un impianto MCFC e' stato stimato in due diversi scenari di riferimento che si differenziano sostanzialmente per il tenore di CO<sub>2</sub> nei gas combusti: 1) cattura da impianto di potenza a turbogas; 2) cattura da una generica sorgente emissiva industriale ricca

in CO<sub>2</sub>. Per semplicità di calcolo, si supponga che in entrambi i casi non sia necessario depurare il gas di combustione.

Il costo verrà stimato come costo della cattura di CO<sub>2</sub> secondo la seguente formula (fonte IPCC [3]):

$$\text{Costo} = \frac{COE_{\text{cattura}} - COE_{\text{rif}}}{\frac{CO_{2, \text{catturata}}}{kWh}} \quad (12)$$

Il COE (Cost of Electricity) è espresso come €/kWh; CO<sub>2, catturata</sub> è la quantità di CO<sub>2</sub> catturata (in tonnellate) su base oraria; kWh è la quantità netta di energia consumata o non prodotta nella stessa ora per la cattura di CO<sub>2</sub>.

Nel 2008 un impianto MCFC da 250 kW della FCE è stato venduto a 1.401.718 \$ (impianto) + 1.555.378 (installazione) ad un totale di circa 3 milioni di dollari USA [25]. Ciò corrisponde ad un costo medio di produzione elettrica di 35 c\$/kWh (assumendo un tempo di vita ottimistico di impianto=10 anni). Nel seguito si assumerà per semplicità di calcolo un cambio \$/€=1.

1° scenario: bassa concentrazione di CO<sub>2</sub> (<4%): si consideri il caso illustrato in Rif. [5], cioè impianto turbo-gas (TG) di 5 MW<sub>t</sub> con separazione mediante impianto MCFC 2 MW<sub>e</sub> nominali. Il rendimento medio di una TG si aggira sul 40 %, per cui i 5 MW<sub>t</sub> corrispondono a 2 MW<sub>e</sub>. Abbiamo a disposizione i seguenti dati:

- costo di produzione del kWh da MCFC = 35 c€ [24]
- costo di produzione del kWh da TurboGas = COE (rif) = 5 c€ [26]
- penalità energetica dell' impianto MCFC = 30 % [5] ovvero 600 kWh da un impianto 2 MW
- potenza elettrica aggiuntiva 1.4 per un totale di 3.4 MW effettivi (nominale 7 MW)
- COE (con separazione) = (35x0.4 + 5x0.6) = 17c€
- velocità di separazione = 1 t CO<sub>2</sub> /ora

In base a questi dati, il costo della sola separazione risulterebbe pari a:

$$\text{Costo cattura} = \frac{(0.17 - 0.05)}{\frac{1}{600}} = 72 \text{ €}.$$

2° scenario: alta concentrazione di CO<sub>2</sub> (>10%): si consideri un generico processo industriale che necessiti di una potenza elettrica complessiva di 4 MW e che ricavi circa metà del suo fabbisogno elettrico dalla rete elettrica (al costo di 5c€ / kWh) e l'altra metà da un impianto di separazione MCFC 2 MW<sub>e</sub> nominali. Per via della composizione del gas combusto, si assuma una penalità energetica dell' impianto MCFC non superiore al 10%. I dati a disposizione sono i seguenti:

- 1800 kWh vengono forniti con MCFC
- Velocita' di cattura= 2 t CO<sub>2</sub> /ora
- COE (rif)=0.05 c€ [22]
- COE (cattura)= (35x0.45+5x0.55)=18.5 c€

$$\text{Costo cattura} = \frac{(0.185-0.05)}{\frac{1}{200}} = 27 \text{ €}$$

Secondo linee-guida internazionali, un sistema di cattura CO<sub>2</sub> dovrebbe essere in grado di processare almeno 0.1 Mt CO<sub>2</sub>/anno ad un costo variabile fra 5-55 €/t CO<sub>2</sub> se catturata da gas reformato, ammoniacca e 25-115 €/t CO<sub>2</sub> se catturata da gas combustibili [3]. Va anche considerato che questi costi si riferiscono ad un sistema di cattura completo il quale si compone di tre voci principali: la separazione, il trasporto e il confinamento geologico. I relativi costi vanno in genere così suddivisi: 85 % separazione, 10 % trasporto e 5% confinamento.

La stima complessiva dei costi di cattura pertanto risulta come segue:

tipo di scenario	Costo complessivo (€ / t CO <sub>2</sub> )
Impianto di potenza	85
Impianto manifatturiero	32

Sulla base di queste stime, forzatamente approssimative, l' abbinamento di un concentratore MCFC con impianto manifatturiero sembrerebbe molto più promettente.

#### 4. EMISSIONI DI GAS AD EFFETTO SERRA: QUADRO DI RIFERIMENTO

Il Protocollo di Kyoto è stato adottato nel dicembre 1997 dalla Conferenza dei Paesi firmatari della Convenzione delle Nazioni Unite sui cambiamenti climatici ed è entrato in vigore il 16 febbraio 2005, a seguito della sua ratifica da parte dei 55 paesi responsabili del 55% delle emissioni di biossido di carbonio (emissioni quantificate in base ai dati relativi al 1990). Esso mira alla riduzione delle emissioni di sei gas ad effetto serra (anidride carbonica, protossido di azoto, metano, idrofluorocarburi, perfluorocarburi e esafluoruro di solfo) considerati la causa principale del cambiamento climatico e promuove, sempre con lo stesso fine, la protezione e l'espansione forestale ai fini dell'assorbimento dell'anidride carbonica.

Per raggiungere gli obiettivi prestabiliti, sono state previste delle misure da attuare nell'ambito dei singoli paesi e misure da realizzare attraverso i cosiddetti meccanismi flessibili. Questi ultimi sono il commercio delle emissioni tra paesi industrializzati ("*Cap and Trade*") e la possibilità di attuare programmi in cooperazione tra più paesi cioè progetti di Joint Implementation e Clean Development Mechanism.

La Direttiva Europea 2003/87/CE regola il sistema per lo scambio di quote di emissioni. Dal 1° gennaio 2005 il mercato delle emissioni di anidride carbonica (EU-ETS) è entrato formalmente in vigore coinvolgendo i settori produttivi ad alto tenore di emissione di CO<sub>2</sub> (valori soglia di 0.1 Mt CO<sub>2</sub>/anno, corrispondenti a cioè a potenze calorifiche di 20 - 50 MW da singolo complesso industriale). Le imprese europee rientranti nei settori indicati dalla direttiva devono limitare le loro emissioni secondo quanto indicato nei piani nazionali di allocazione definiti per due periodi di riferimento: 2005-2007 e 2008-2012. I settori produttivi attualmente regolamentati sono i seguenti ed interessa grosso modo 12.000 impianti responsabili di circa il 40 per cento delle emissioni di CO<sub>2</sub> a livello europeo:

1. Attività energetiche (soglia 20-50 MW)
  - Impianti di combustione con potenza calorifica di almeno 20 MW con esclusione di impianti per rifiuti urbani e pericolosi
  - Raffinerie di petrolio (50 MW)
  - Cokerie (50 MW)
2. Produzione e trasformazione dei metalli ferrosi (soglia 50 MW)
  - Impianti arrostitimento /sinterizzazione minerali metallici compresi i minerali solforati
  - Impianti produzione ghisa ed acciaio con colata continua di capacità superiore a 2.5 t/ora

3. Industria dei prodotti minerali (soglia 50 MW)

- Impianti per la produzione del clinker in forni rotativi la cui capacità di produzione superi le 500 t/giorno oppure di calce viva in forni rotativi la cui capacità superi le 50 t /giorno
- Impianti per la fabbricazione del vetro con capacità di fusione di oltre 20 t /giorno

4. Fabbricazione prodotti ceramici (soglia 50 MW)

- Impianti per la fabbricazione di prodotti ceramici mediante cottura, in particolare tegole, mattoni, mattoni refrattari, piastrelle, gres, porcellane con una capacità di produzione di oltre 75 t/giorno

5. Fabbricazione della carta (soglia 50 MW)

- Impianti per la fabbricazione di pasta per carta a partire dal legno o da altre materie fibrose; produzione di carte e cartoni con capacità produttiva superiore a 20 t/giorno.

La Commissione ha pianificato a partire dal 2013 l' estensione della portata anche ad altre industrie, quali quelle dell'alluminio, ammoniaca e petrolchimici e ad altri gas (protossido di azoto e idrocarburi perfluorati).

## 5. ANALISI DI SETTORI EU-ETS

L'analisi condotta in questo paragrafo ha per scopo l'acquisizione di dati utili sulle emissioni di alcuni processi industriali soggetti alla direttiva EU-ETS. Verranno presi in considerazione solo quei processi industriali caratterizzati da flussi gassosi sufficientemente ricchi di CO<sub>2</sub> (≥ 10%) e di O<sub>2</sub> (≥5%) e temperature sufficientemente compatibili con le condizioni operative di un impianto MCFC (almeno 300/400°C) e quindi con qualche prospettiva di efficienza e di costi della cattura di CO<sub>2</sub> confrontabili con altre tecnologie concorrenti.

### 5.1 Produzione e trasformazione dei metalli ferrosi

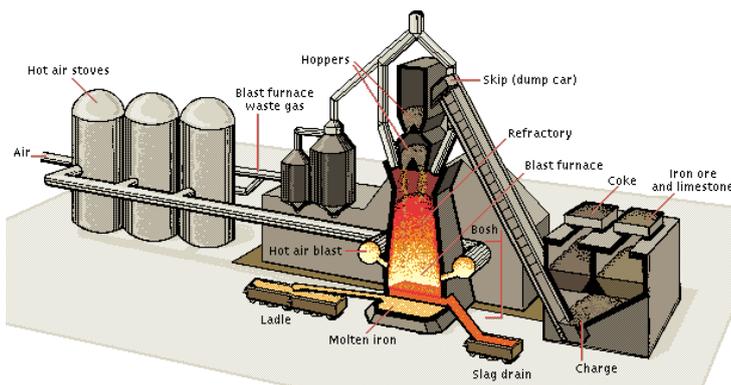
Il settore siderurgico contribuisce all'emissione di gas-serra per un 6% a livello mondiale. In Italia, il settore siderurgico ha prodotto nel 2008 15.5 milioni di tonnellate /anno di CO<sub>2</sub> a fronte di quote assegnate pari a 18.8.

Un moderno stabilimento siderurgico a ciclo integrato è costituito nelle sue linee essenziali da un impianto di agglomerazione, dalla cokeria, dall'altoforno e da un convertitore della ghisa in acciaio. Nell'altoforno viene prodotto il metallo ferroso allo stato liquido partendo dai materiali solidi e sfruttando l'energia del carbon coke. Per i processi di altoforno è necessaria l'iniezione di aria calda (vento caldo). La generazione del vento caldo avviene attraverso un processo di combustione all'interno dei cosiddetti "Cowpers" (indicati con il nome di Hot Air Stoves, nella Figura 5). Sono grandi torri di circa 25-30 m. di altezza e 5-6 m. di diametro, divise in due parti da una parete verticale. Nel vano minore, chiamato camera del fuoco, si immettono i gas combustibili, provenienti dall'altoforno (eventualmente arricchito con gas di cokeria o gas metano) assieme ad aria; i prodotti della combustione (avvenuta nella camera del fuoco) passano, cedendo il loro calore, nel secondo vano, formato di mattoni refrattari forati in modo da avere una grande superficie di contatto. Quando la massa del refrattario ha raggiunto la temperatura di circa 950° C, (1400°C negli impianti più moderni) si toglie l'accesso dei gas e vi si fa circolare l'aria che così riscalda e che verrà poi insufflata nell'altoforno. Quando la temperatura del refrattario è scesa di 50-70° C, si torna a scaldare immettendo altro gas di altoforno e così via. Per ovviare all'intermittenza nella produzione di aria calda da mandare nell'altoforno, si usano più torri, generalmente tre, due delle quali in esercizio e una di riserva o in pulitura, con i cicli di funzionamento alternati in modo da dare con continuità aria calda. Le principali emissioni in atmosfera che si manifestano, in normali condizioni, durante la fase di generazione del vento caldo sono quelle dei prodotti di combustione del gas di altoforno, eventualmente arricchito con gas di cokeria o con gas metano; in particolare gli NO<sub>x</sub>, per via delle alte temperature.

Se consideriamo impianti altoforno sottoposti a EU-ETS, cioè con produzione di ghisa > 2.5 t/h, la quantità di gas d' altoforno prodotta nello stesso lasso di tempo è almeno di circa  $2000 \text{ Nm}^3 \times 2.5 = 5000$ , ossia circa 5 t/h. [27]. Il gas di altoforno contiene circa un 30 % di gas combustibile (CO, H<sub>2</sub>). Nell' ipotesi di combustione con aria secondo la reazione:  $\text{CO} + 1/2\text{O}_2 = \text{CO}_2$ , la torre di Cowpers dovrebbe emettere al camino aria combusta almeno pari a 10 t/h.

Si riassumono alcune caratteristiche (per altro indicative) delle emissioni gassose da una torre di Cowper facente parte di un altoforno che produca ghisa ca. 2.5 t/h e tenendo presente il fattore di conversione  $\text{t CO}_2 / \text{t ghisa} = 2$  [27]:

- Tenore CO<sub>2</sub>: 15-25 %
- Tenore O<sub>2</sub>: 2-8 % (dipende dalla quantità di aria in eccesso usata per la combustione)
- Portata dei gas (t/h): 10
- Temperatura di camino: 200-400°C
- NO<sub>x</sub>: 30-200 ppm
- SO<sub>x</sub>: <200 ppm



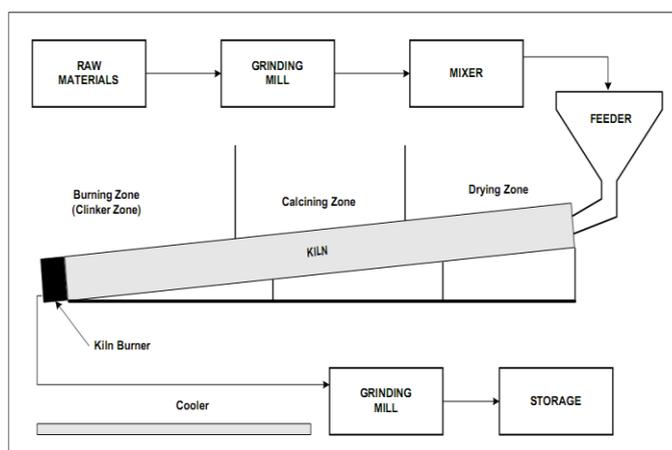
**Figura 5 – schema di impianto di un altoforno con tre torri di Cowper**

Da questi dati risulta evidente che la composizione media del gas di “Cowper” dipende molto dalle condizioni scelte per la combustione e dal gas usato come combustibile. Nei casi in cui il gas di camino possieda un contenuto di O<sub>2</sub> > 5%, le emissioni da una torre Cowper potrebbero essere prese in considerazione come sorgente di CO<sub>2</sub> concentrabile con la tecnologia MCFC, purché il combustibile utilizzato nella torre non contenga però gas di cokeria (in questo caso si hanno notevoli emissioni di SO<sub>x</sub>, gas molto corrosivo per i componenti della cella MCFC). Da un altoforno di queste dimensioni si emettono circa 40.000 t / a di CO<sub>2</sub>, per la cui cattura occorrerebbero 4 unità MCFC da 1 MW. La portata oraria in ingresso in ciascuna unità sarebbe di 2.5 t/h, valore compatibile con gli attuali criteri di progetto.

## 5.2 Industria cementiera

E' notorio che la produzione di cemento nel mondo e' tra i settori maggiormente inquinanti essendo responsabile del 5-7 % delle emissioni totali di CO<sub>2</sub> nell' atmosfera a causa delle grandi quantita' di energia consumate per la produzione del cemento. Si stima che tale quantita' possa raddoppiare entro il 2030. Da considerare che l' industria cementiera ha prodotto 28.7 Mt di CO<sub>2</sub> nell' anno 2008 con un credito di 2.4 Mt rispetto alle quote assegnate al settore. Se ne deduce che il settore non sembrerebbe avere necessita' di predisporre ed attuare piani di riduzione delle emissioni e quindi potrebbe non essere interessato a sviluppare costose tecnologie di cattura della CO<sub>2</sub> a meno di obblighi normativi o incentivi.

Il cemento viene attualmente prodotto a partire da farina di calcare, argilla e polvere di pirite che devono essere riscaldate in un forno rotativo ad altissima temperatura (fino a 1400-1500°C). Uno schema del processo produttivo e del forno rotativo (kiln) costituito da un lungo cilindro disposto con l' asse leggermente inclinato verso lo scarico e' riportato nella Figura 6.



**Figura 6 – schema di processo relativo alla produzione di clinker**

Nel processo produttivo si formano grandi quantita' di CO<sub>2</sub> sia nella zona di riscaldamento del forno (per combustione) sia nella zona di cottura dove si realizza la trasformazione della farina in clinker (decarbonizzazione della farina). Per ottenere un kilogrammo di clinker mediamente si emettono 856 g CO<sub>2</sub> (dato relativo alle aziende italiane nel 2005) di cui circa il 60% ( ovvero 500 g) proviene dalla decarbonizzazione del calcare e il resto dal combustibile. Da tener presente che il cemento Portland quando viene mescolato con acqua in betoniera, riassume circa 400 g CO<sub>2</sub> per ogni Kg clinker, rendendo l' emissione complessiva meno negativa di quella appena indicata.

I principali effluenti gassosi emessi da un forno da cemento sono (% vol): azoto (45-65%); CO<sub>2</sub> (15-30 %); acqua dal processo di combustione e dalle materie prime (10-40 %); ossigeno in eccesso (4-12 %). Inquinanti minori sono: NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, CO, acidi alogenidrici (HCl, HF) e composti volatili che costituiscono meno dello 0.1 %. Gli effluenti contengono anche metalli pesanti e polveri (pm<sub>10</sub>, pm<sub>2.5</sub>), che vengono ridotte al minimo grazie all'uso di appositi impianti di filtrazione obbligatori per legge (filtri elettrostatici, filtri a manica). La composizione tipica del gas di combustione di un forno da cemento riportata qui appresso (% vol) e' simile a quella di un impianto di potenza a carbone [28]:

- CO<sub>2</sub>: 18.9
- O<sub>2</sub>: 7.7
- H<sub>2</sub>O: 12.8
- N<sub>2</sub>: 60.6
- 10-100 ppm SO<sub>2</sub>

A titolo di esempio, si riportano i dati di emissione del cementificio di Salerno del gruppo Italcementi relativi all'anno 2006:

- Produzione clinker : 0.433 Mt
- Emissione CO<sub>2</sub>: 0.35 Mt
- Portata dei gas (t/h): 150-200
- Fattore di conversione (gCO<sub>2</sub>/kg clinker): 876
- Polveri (g/t clinker): 5.4
- NO<sub>x</sub> (g/t clinker): 2066
- SO<sub>2</sub> (g/t clinker): 30

In termini di CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, le caratteristiche emissive di un forno da cemento appaiono interessanti per uso come gas di alimentazione catodico di un concentratore MCFC in condizioni di bassa penalita' energetica (vedi Fig. 1). Andrebbero pero' approfonditi gli aspetti di compatibilita' legati alla presenza di particolato e di SO<sub>2</sub>, che notoriamente e' un gas acido molto aggressivo nei confronti dei materiali dello stack MCFC. La quantita' di SO<sub>2</sub> nei gas di combustione varia molto da forno a forno e dipende in parte dal tipo di materie prime usate ed in parte dal tipo di combustibile (carbone bituminoso, rifiuti solidi urbani e copertoni di auto contengono in genere molto zolfo).

Il problema della rimozione SO<sub>2</sub> potrebbe essere alleviato con processi di desolforazione a caldo mediante sorbenti costituiti da ceneri di cemento CKD (Clinker Kiln Dust) prodotti in grande quantita' nei forni kiln [28]. I CKD sono polveri captate dai depolveratori e costituite essenzialmente da ossidi di potassio, calcio e magnesio che si formano per decomposizione del calcare ad alta temperatura. Non trovano normalmente impieghi applicativi. Sono capaci di

assorbire fino al 90-95 % della  $\text{SO}_2$  presente nei gas di combustione. Studi recenti hanno dimostrato che e' possibile ridurre il tenore di  $\text{SO}_2$  a meno di 1 ppm con sorbenti misti  $\text{CaO}$ /gesso e quindi probabilmente cio' dovrebbe essere possibile anche con sorbenti CKD/gesso [28].

Anche la produzione industriale di calce avviene in forni simili a quelli usati per il clinker. Le materie prime sono carbonati di calcio, carbonati di calcio e magnesio per la produzione di calce viva con aggiunte di calcari silicei o argillosi contenenti ferro per la produzione di calce idraulica. Nella produzione di calce viva la temperatura del forno raggiunge i  $900^\circ\text{C}$ , mentre la calcinazione deve essere spinta a temperature piu' elevate (circa  $950\text{-}1250^\circ\text{C}$ ) per assicurare la combinazione degli elementi argillosi con la calce (calce idraulica).

Le emissioni di  $\text{CO}_2$  dovute al processo sono stimate a circa  $750\text{ g /Kg CaO}$  e quelle della combustione a circa  $300\text{-}450\text{ g /kg CaO}$ , per un complessivo  $1.1\text{-}1.2\text{ kg CO}_2 / \text{Kg CaO}$ . Nei forni a calce le emissioni di  $\text{CO}_2$  sono mediamente piu' alte che nei forni a clinker. I gas di emissione pertanto contengono percentuali piu' alte di  $\text{CO}_2$  (20-22 %) a fronte di un minor tenore di  $\text{O}_2$  (6-7 %).

Un forno rotante per rientrare nello schema EU-ETS deve produrre almeno  $50\text{ t /giorno}$  di calce ovvero circa  $60\text{ t/giorno}$  di  $\text{CO}_2$  emessi in un volume complessivo di gas dell' ordine di  $300\text{ t /giorno}$  (cioe'  $12\text{-}13\text{ t /ora}$ ). Considerando  $300$  giornate lavorative all' anno, la quantita' totale di  $\text{CO}_2$  emessa da un forno a calce di  $50\text{ MW}$  e' di circa  $18.000\text{ t CO}_2 / \text{anno}$ . Seppure un forno a calce di  $50\text{ MW}$  rappresenta una sorgente emissiva di media intensita' ( $<0.1\text{ Mt annue di CO}_2$ ) e' comunque soggetta alla Direttiva EU-ETS.

Le emissioni in atmosfera sono essenzialmente polveri di calcare e di calce e  $\text{CO}_2$ . In misura minore comprendono ossidi di azoto,  $\text{NO}_x$ , ossidi di zolfo  $\text{SO}_2$ , ossidi di carbonio  $\text{CO}$ . Le emissioni dipendono dal tipo di forno, dal tipo di calce (viva o idraulica), dalle condizioni operative, dal combustibile utilizzato, dalla qualita' del calcare. Tipiche concentrazioni rilevate in forni rotanti per la produzione di calce idrata sono:  $\text{NO}_x$  ( $400\text{-}1800\text{ ppm}$ );  $\text{SO}_2$  ( $< 800\text{ ppm}$ ); polveri di calcare ( $20\text{-}200\text{ ppm}$ );  $\text{CO}$  ( $1\text{-}12\text{ ppm}$ ).

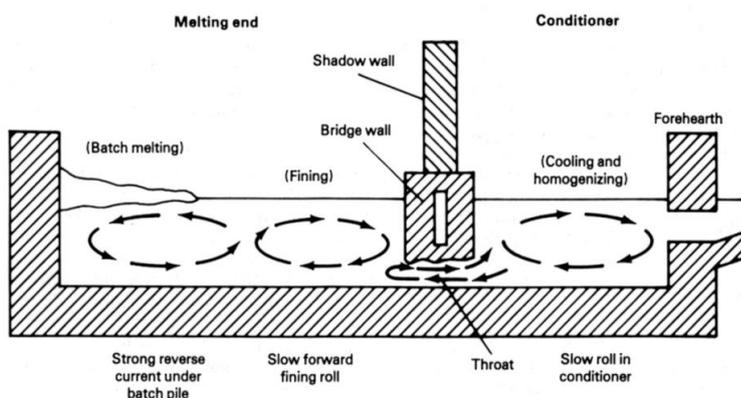
Anche in questo caso bisognerebbe considerare un processo di desolforazione a caldo con sorbenti CKD/gesso prima di inviare il gas alla cella MCFC. E' probabile che un forno a calce viva emetta una minor quantita' di micro-inquinanti, ma non sono stati trovati dati precisi a riguardo.

### 5.3 Industria del vetro

L'industria del vetro in Italia è responsabile della emissione di 2.9 Mt di CO<sub>2</sub> (anno 2008) sostanzialmente in linea con le quote assegnate.

Il vetro si ottiene per fusione in forni ad alta temperatura di una miscela omogenea di minerali (miscela vetrificabile) costituita da silice purissima, materiali fondenti come il carbonato di sodio o di potassio, ossidi stabilizzanti (MgO, CaO, PbO, BaO, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), sostanze affinanti (solfati, loppa di altoforno, carbone), decoloranti (MnO<sub>2</sub>), ed infine, nella produzione di vetri colorati, sostanze coloranti (CoO, CuO, zolfo-cadmio, selenio, etc.).

I forni fusori del vetro sono essenzialmente riconducibili a due tipi: a crogiolo (processo discontinuo) e a bacino (processo in continuo). I forni a crogiolo sono utilizzati per produzioni limitate (10-100 Kg di vetro/giorno). I forni con capacità superiori a 20 t/giorno (rientranti nello schema EU-ETS) sono quelli a bacino (vedi Figura 7).



**Figura 7 – Forno fusorio a bacino utilizzato in processi produttivi in continuo nell'industria del vetro.**

Nel forno a bacino le materie prime dopo aver subito la fase di fusione e affinazione vengono convogliate attraverso una "gola" nella zona di omogeneizzazione e raffreddamento. Tale passaggio in "gola" permette la separazione della fase vetrosa pesante (esente da bolle) da quella più leggera (ricca di bolle) che non riesce a passare. Il riscaldamento del forno è garantito da bruciatori (per irraggiamento) e da elettrodi sommersi (effetto Joule). Tali elettrodi sono in genere di grafite o di molibdeno. La temperatura nel forno a bacino varia a seconda della posizione degli

elettrodi e dei bruciatori. Nei forni a vetro sodico-calcico la temperatura massima è intorno a 1500°C in corrispondenza dei bruciatori e scende a 900-1000°C nella zona di estrazione del vetro.

L'energia richiesta per fondere 1 kg di vetro da una miscela contenente 50 % rottame di vetro è pari a 1050 kcal (pari a 1.22 kWh, considerando che 1 kWh=860 kcal). Il mix energetico italiano emette circa 0.53 kg CO<sub>2</sub>/kWh, perciò si può ragionevolmente affermare che 1 kg di vetro produce circa 0.6 kg di CO<sub>2</sub> (con riciclo del rottame al 50%).

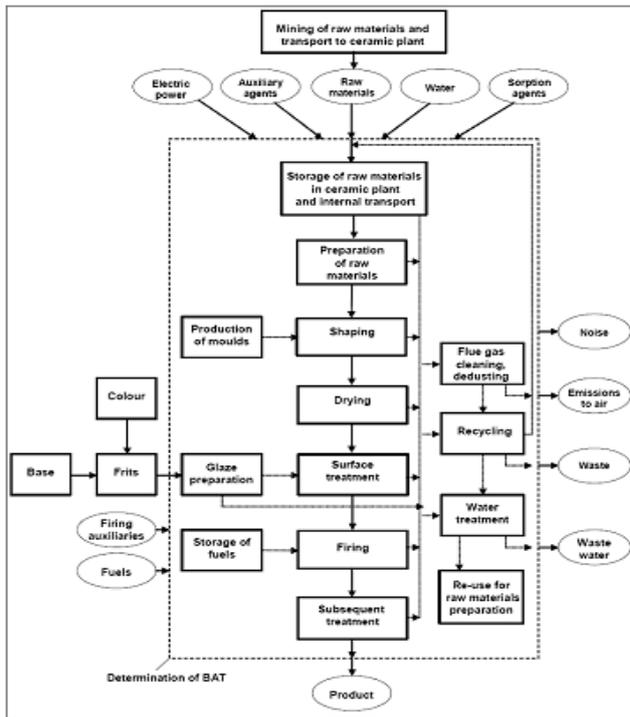
I fumi di camino di un forno fusorio del vetro hanno la seguente tipica composizione (vol %) [29]: CO<sub>2</sub>=12; H<sub>2</sub>O= 16.0; N<sub>2</sub>=69; O<sub>2</sub>=2.4; SO<sub>2</sub>=300 ppm; NO<sub>x</sub>=1500 ppm. Pertanto, un impianto di produzione del vetro della capacità di 20 t/giorno emette mediamente 12 t di CO<sub>2</sub> in un volume di gas totale di circa 100 t (portata 4 t/h).

A causa della bassa concentrazione di ossigeno e della presenza di notevoli quantità di micro-inquinanti corrosivi la tecnologia MCFC non appare uno strumento idoneo per la cattura post-combustione di CO<sub>2</sub> da questo settore industriale.

#### 5.4 Industria ceramica

L'industria italiana della ceramica ha emesso circa 0.5 Mt di CO<sub>2</sub> nell'anno 2008 al di sotto del limite fissato a 0.8 Mt.

La Figura 8 visualizza una descrizione schematica delle varie fasi costituenti un generico processo di produzione di manufatti ceramici.



**Figura 8 – Schema delle varie fasi di produzione dell' industria ceramica [30]**

Circa il 70-80 % delle emissioni in atmosfera si producono nella fase di cottura dei materiali di partenza. L'anidride carbonica viene emessa sia per combustione che come risultato della decarbonatazione del calcare, una delle materie prime della pasta ceramica. La fase di cottura avviene in forni lunghi da 80 a 140 metri dove con appositi bruciatori si raggiungono temperature fino a 1200°C che trasformano la pasta nel manufatto ceramico finale.

Data la molteplicità dei prodotti ceramici industriali (tegole, mattoni, mattoni refrattari, piastrelle, gres, porcellane) le emissioni di CO<sub>2</sub> possono variare anche di parecchio a seconda del tipo di impianto e di manufatto. Alcuni valori indicativi per diverse tipologie di prodotto sono indicati nella Tabella II. Tali valori di benchmark sono stati ricavati considerando la media delle emissioni dei dieci migliori impianti europei per ogni categoria di prodotto ceramico [30].

Product	Benchmark value (t CO <sub>2</sub> /t-product)
<i>Bricks and roof tiles</i>	
- Low-density clay blocks	0.114
- High-density clay blocks	0.114
- Facing bricks	0.133
- Pavers	0.133
- Roof tiles	0.151
<i>Wall and floor tiles</i>	
- Wall tiles	0.300
- Floor tiles	0.300
- Spray dried powder	0.055
<i>Refractory products</i>	
- High-heat resistant products	0.335
- Low-heat resistant products	0.225

**Tabella III – Valori di riferimento relativi a emissioni di CO<sub>2</sub> per tonnellata di prodotto ceramico suddiviso per categorie [29]**

Tenendo conto del notevole eccesso di aria normalmente impiegato nel processo di cottura dei ceramici (20-60 %), la concentrazione di CO<sub>2</sub> al camino e' stimabile mediamente intorno all' 8-9% e quella dell' O<sub>2</sub> intorno al 5 %. Va pero' considerato che le emissioni in atmosfera contengono generalmente, oltre a polveri, notevoli quantita' di composti del fluoro, dello zolfo e del cloro. I rispettivi limiti di emissione in Italia sono (in mg/Nm<sup>3</sup>): HF (5); SO<sub>2</sub> (500); HCl(30) [31]. Nel caso dell' industria delle piastrelle si ha anche presenza di piombo (additivo degli smalti). Considerando che il volume di gas prodotto per tonnellata di prodotto varia fra 2 e 5 Nm<sup>3</sup> [32], un impianto che produce giornalmente 75 tonnellate di materiale ceramico emette ca. 150-400 tonnellate di emissioni in atmosfera.

Anche in questo settore la notevole presenza di microinquinanti corrosivi rende poco attraente l' industria del vetro come possibile sorgente di CO<sub>2</sub> concentrabile con la tecnologia MCFC.

### 5.5 Impianti a combustione a biomassa

Sulla spinta dell' attualita' delle questioni legate alle fonti di energia rinnovabile, ci si e' soffermati a considerare la possibilita' di abbinare un concentratore MCFC ad impianti di combustione a biomassa in quanto rientranti anch' essi nelle direttive EU-ETS per potenze installate superiori a 20 MW<sub>t</sub>.

Biomassa e' un termine che include diverse tipologie di materiale organico anche molto diversi fra loro (ad esempio, legno, scarti della lavorazione e trasformazione del legno, scarti zootecnici, scarti agricoli e residui solidi urbani). L' uso energetico delle biomasse sta conoscendo una forte espansione in tutto il mondo a causa dei piu' bassi costi delle biomasse rispetto ai combustibili fossili ed alla loro (piu' che altro mal interpretata) capacita' di "impatto zero" sulle emissioni di gas ad effetto-serra. Grazie ad ingenti incentivi fiscali in Italia c'e' un crescente interesse per la produzione di energia elettrica mediante combustione di biomassa nelle cosiddette mini-centrali "a filiera corta" dove cioe' si utilizzano solo biomasse di scarto provenienti da zone limitrofe all' impianto ( in un raggio non superiore a 20 Km). Le dimensioni medie di tali impianti sia aggirano sui 20 MW di potenza termica il che comunque significa dover trasportare all' impianto ogni anno con migliaia di camion una quantita' di biomassa equivalente al potere termico di circa 30.000 tonnellate di legna secca e dover prevedere l' abbattimento e poi lo smaltimento delle notevoli quantita' di ceneri prodotte nel processo di combustione.

Nonostante le centrali a biomassa siano incluse fra le fonti energetiche rinnovabili essendo considerate ad effetto neutro sulla emissione di CO<sub>2</sub>, in realta' tali centrali emettono notevoli quantita' di inquinanti in atmosfera come polveri sottili (pm<sub>10</sub>) e ultra-sottili (pm<sub>2,5</sub>), spesso contenenti anche metalli pesanti tossici, ossidi di azoto, ossidi di solfo, idrocarburi aromatici, diossine, ecc. prodotte sia direttamente in centrale che per effetto delle operazioni di raccolta e trasporto. Normalmente un gas combusto da biomassa contiene una percentuale di CO<sub>2</sub> intorno al 10-12 % ed ossigeno al 5-7 %, calcolato su base secca. Questa composizione rientra nella zona 2 di funzionamento del concentratore MCFC (vedi Fig. 1) ovvero di operativita' in condizioni di alta penalita' energetica (> 20 %). Utilizzando dati di letteratura relativi ad un impianto di 64 MW<sub>t</sub> [33], la portata oraria di gas combusti risulta essere di circa 120 t / h corrispondenti a circa 120.000 t /a di emissioni di CO<sub>2</sub> da camino. Occorrerebbero in definitiva 10 unita' MCFC da 2 MW ciascuna per la cattura dell' 80 % della CO<sub>2</sub> emessa annualmente con costi di separazione molto alti simili a quello dello scenario 1 del cap. 3.

In aggiunta a quanto detto, andrebbero poi previsti dei sistemi di depurazione gas per l' abbattimento dei molti micro-inquinanti corrosivi. Va detto che al momento esistono diverse tecnologie messe a punto e utilizzate per la depurazione dei gas di combustione di biomassa da polveri e da micro-inquinanti gassosi [33] che permettono il rispetto degli attuali limiti di emissione. Interessante in particolare, il processo Neutrec™ messo a punto da Solvay accreditata come capace di abbattere efficacemente la maggior parte degli micro-inquinanti acidi gassosi (SO<sub>2</sub>, HF, HCl) mediante semplici reazioni chimiche con un additivo basico quale il bicarbonato di sodio iniettato nel gas combusto a temperature superiori ai 130° [33]. Comunque, una tipica composizione di gas combusto trattato con il processo Neutrec™ indica che il livello di micro-inquinanti corrosivi (es: HCl 5 ppm; SO<sub>2</sub> 10 ppm; HF 2ppm) rimane troppo alto per un uso dei gas di combustione da biomassa per alimentare il catodo di un concentratore MCFC, per cui

bisognerebbe prevedere sistemi aggiuntivi di depurazione dei gas, con ulteriore lievitazione dei costi della cattura.

## 6. CONCLUSIONI

A conclusione di questo studio si riassumono nella seguente tabella i principali punti di forza e di debolezza della tecnologia MCFC applicata alla separazione di CO<sub>2</sub> da impianti di potenza:

<b>Punti di forza</b>	<b>Punti deboli</b>
<p><b>Chimismo del processo</b></p> <p><b>Produzione aggiuntiva di elettricità</b></p> <p><b>Basso impatto ambientale</b></p> <p><b>Tecnologia sviluppata e pronta per la produzione seriale</b></p>	<p><b>Costi elevati di investimento e di cattura</b></p> <p><b>Bassa capacità di cattura</b></p> <p><b>Sensibilità alle condizioni operative</b></p> <p><b>Bassa tollerabilità ai micro-inquinanti</b></p> <p><b>Durata non soddisfacente degli impianti MCFC</b></p> <p><b>Riprogettazione impianti per uso ottimizzato come concentratore</b></p>

**Tabella IV – Concentratore MCFC per la separazione di CO<sub>2</sub> da impianti di potenza: punti di forza e di debolezza**

In definitiva, sulla base delle analisi svolte si può concludere che:

- Il costo complessivo di un sistema di cattura con concentratore a carbonati fusi in abbinamento ad impianto di potenza dovrebbe attestarsi intorno a 85 € /t CO<sub>2</sub>, ponendosi nella parte alta della forchetta dei valori ammissibili, secondo le linee-guida internazionali.
- Gli alti volumi di gas emessi da un impianto di potenza richiede studi approfonditi delle condizioni fluidodinamiche interne alla cella MCFC e probabile riprogettazione della cella / stack.
- In considerazione degli alti costi di investimento un sistema separativo basato su tecnologia MCFC ha senso solo se applicato a grandi impianti emissivi soggetti alle direttive EU-ETS

per il processamento di almeno 0.1 Mt CO<sub>2</sub> /anno, il che significa dover considerare filiere di unita' MCFC di taglia complessiva fra 10 e 20 MW.

- Vi e' infine da rilevare che allo stato attuale della tecnologia i costi di un concentratore MCFC sono in realta' molto piu' alti di quelli sopra indicati se teniamo conto che la vita utile di un impianto MCFC non e' superiore ai tre anni anche considerando la miglior tecnologia oggi disponibile ( e non dieci come ottimisticamente assunto nei calcoli).
- Il costo della cattura da sorgente emissiva concentrata in CO<sub>2</sub> (ovvero da impianto manifatturiero dove si ha produzione di CO<sub>2</sub> da processi chimici di trasformazione oltre che da combustione) dovrebbe attestarsi intorno ai 32 € / t CO<sub>2</sub>, cioe' nella parte bassa della forchetta dei valori ammissibili.
- Applicazioni potenzialmente interessanti per un sistema di concentrazione MCFC nell' industria manifatturiera soggetta alle direttive EU-ETS sono state individuate nella cattura di CO<sub>2</sub> da gas di altoforno e da cementifici per via del loro alto contenuto di CO<sub>2</sub> e volumi di gas da trattare maggiormente compatibili con le caratteristiche di funzionamento di una cella MCFC.
- In particolare, nei cementifici il processo di rimozione degli ossidi solfo dai gas di processo contenenti CO<sub>2</sub> potrebbe sfruttare la disponibilita' in abbondanza dei cosiddetti CKD (Clinker Kiln Dust) ovvero scarti della lavorazione del clinker e che sono costituiti da polveri fini di ossidi basici (es., K<sub>2</sub>O, CaO) caratterizzati da elevatissime capacita' di assorbimento di tutti i micro-inquinanti acidi, compresi gli ossidi di solfo.
- Da ultimo, si richiama l' attenzione sul fatto che l' elettrolisi della CO<sub>2</sub> in carbonati fusi, se fosse realizzabile su scala industriale, introdurrebbe un concetto nuovo di utilizzo della tecnologia a carbonati fusi nell' ambito delle applicazioni CCS. Elettrolizzatori MCFC potrebbero essere proposti come innovativo sistema ibrido di cattura combinando metodologie di cattura post-combustione e ossi-combustione, a costi prevedibilmente minori rispetto all' uso originariamente proposto delle celle MCFC come concentratori.

## 7. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- [1] Gazzetta Ufficiale dell' Unione Europea, L 275 del 25 ottobre 2003;
- [2] Gazzetta Ufficiale dell' Unione Europea, L 8 del 13 gennaio 2009;
- [3] IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, Capitolo Terzo "Capture of CO<sub>2</sub>", (B. Metz, O. Davidson e altri, eds.), Cambridge University Press, New York, (2005);
- [4] A. Amorelli, M. B. Wilkinson, P. Bedont e altri, "An experimental investigation into the use of molten carbonate fuel cells to capture CO<sub>2</sub> from gas turbine exhaust gases", Energy 29 (2004), 1279-1284;
- [5] M. Lusardi, B. Bosio, E. Arato, "An example of innovative application in fuel cell system development: CO<sub>2</sub> segregation using Molten Carbonate Fuel Cells", Journal of Power Sources 131 (2004), 351-360;
- [6] K. Sugiura, K. Takei, K. Tanimoto, Y. Miyazaki, "The carbon dioxide concentrator by using MCFC", Journal of Power Sources 118 (2003), 218-227;
- [7] M. Toyota, "Development of CO<sub>2</sub> capture system with MCFC", Fuel Cell Seminar, 27-30 Ottobre 2008, Phoenix, Arizona;
- [8] Brevetto USA N°. US7,396,603 B2 "Integrated high efficiency fossil fuel power plant /fuel cell system with CO<sub>2</sub> emissions abatement", rilasciato in data 8 luglio 2008;
- [9] IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, Capitolo Secondo "Sources of CO<sub>2</sub>", (B. Metz, O. Davidson e altri, eds.), Cambridge University Press, New York, (2005);
- [10] IPCC Working Group III Report on Climate Change 2007-Mitigation of Climate Change, (B. Metz, O. Davidson e altri, eds.), Cambridge University Press, New York, (2007);
- [11] Fuel Cell Handbook, 7<sup>a</sup> edizione, edito da DOE-NETL, novembre 2004;
- [12] D.A. Shores, J.R. Selman, E.T. Ong, "Cathode degradation" Final Report, DOE-METC, dicembre 1989;
- [13] H. Morita, M. Komoda e altri, "Performance analysis of molten carbonate fuel cell using a Li/Na electrolyte", Journal of Power Sources 112 (2002) 509-518;
- [14] F. Yoshiba, H. Morita e altri, "Improvement of electricity generating performance and life expectancy of MCFC stack by applying Li/Na carbonate electrolyte. Test results and analysis of 0.44 m<sup>2</sup>/14 cell/10kW and 1.03m<sup>2</sup>/10 cell/10 kW-class stack", Journal of Power Sources 128 (2004) 152-164;
- [15] D. Marra, B. Bosio, E. Arato, "Fluido-dynamic characterization of MCFC gas distributors", Chemical Engineering and Processing: Process Intensification 48 (2009) 797-807;
- [16] M. Kawase, Y. Mugikura, T. Watanabe, Y. Hiraga, T. Ujihara, "Effects of NH<sub>3</sub> and NO<sub>x</sub> on the performance of MCFCs", Journal of Power Sources 104, (2002) 265-271;
- [17] L. Walke, K. Atkinson, D. Clark, D. Scardaville, J. Winnick, "Recovery of CO<sub>2</sub> from flue gas using an electrochemical membrane", Gas. Sep. Purif., 2, (1988) 72-76;
- [18] J. Winnick, "Electrochemical Membrane gas separation" Chem. Eng. Prog., (1990) 41-46;
- [19] J. Weaver, J. Winnick, "The molten carbonate carbon dioxide concentrator: cathode performance at high CO<sub>2</sub> utilization", Journal of Electrochemical Society, 130 (1) (1983) 20-28;
- [20] H. Kasai, "CO<sub>2</sub> electrochemical separation by molten carbonate technology", Fuel Chemistry Division Preprints, 47 (1) (2002) 69-70;

- [21] T.Jacobsen, G.H.J. Broers, *"Single electrode heat effects"* , Journal of Electrochemical Society, 124 (2) (1977) 207-214;
- [22] C.E. Bauker jr. *"Oxygen Enhanced Combustion"* , CRC Press, Boca Raton, Florida, (1998);
- [23] sito Internet del Gestore Mercato Elettrico: [www.mercatoelettrico.org](http://www.mercatoelettrico.org);
- [24] C. Hendriks, E. de Visser, D. Jansen, M. Carbo, G. Ruijg, J. Davison, *"Capture of CO<sub>2</sub> from medium-scale emission sources"*, Energy Procedia, 1 (2009) 1497-1504.
- [25] Y. Ma, G.G. Karady e altri, *"Economic feasibility prediction of the commercial fuel cells"*, Energy Conversion and Management 50 (2009) 422-430;
- [26] G. Moncada Lo Giudice, F. Asdrubali, F. Rossi, *"Energia e cambiamenti climatici – La sfida del XXI secolo- parte prima "*, La Termotecnica (2007), Anno LXI, 36-41;
- [27] G. Pulieri, *"Il reattore ibrido: la siderurgia del futuro?"*, Tesi di fine corso STEELMASTER 2000, Terni , gennaio 2001;
- [28] Pubblicazione DOE/NETL: *"Cement kiln flue gas recovery scrubber project: a DOE assessment"*, DOE-NETL-2002-1163, novembre 2001, Morgantown, WV, USA;
- [29] Brevetto USA N° 3,880,639 (31 dicembre 1972); titolo: *"Sulfur recovery from glass melting and refining"*.
- [30] Rapporto tecnico Ecofys: *"Sector Report for the ceramics industry"*, novembre 2009, contratto EU N°070307/2008/51577/0/ETU/C2.
- [31] C. Prieur, *"Riduzione dei rifiuti inquinanti nell' ambiente delle fabbriche di ceramica in Europa"*, Ceramica Int. 334 (1994) 3441.
- [32] R. Bouscaren, *"Atmospheric pollution in brick and tile production"*, Tile & Brick Int., 9 (6) (1993), 364367.
- [33] M. Giavazzi, *"La riduzione dell' impatto ambientale da combustione di biomassa solida attraverso le tecnologie di depurazione fumi"*, Atti del Convegno ATI (Associazione Termotecnica Italiana)- Fondazione Megalia, 20 maggio 2010, Milano.