



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



*Ministero dello Sviluppo Economico*

## RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Sperimentazione di un sistema da 125 kW gassificatore di  
biomasse/celle a combustibile

Risultati delle simulazioni numeriche con analisi delle performance di  
cella in diverse condizioni di carico e di processo

*Giacobbe Braccio, Antonio Molino*

## RISULTATI DELLE SIMULAZIONI NUMERICHE CON ANALISI DELLE PERFORMANCE DI CELLA IN DIVERSE CONDIZIONI DI CARICO E DI PROCESSO

Giacobbe Braccio, Antonio Molino (ENEA)

Settembre 2011

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Studi sulla produzione elettrica locale da biomasse a scarti

Responsabile Progetto: Angelo Moreno, ENEA

## 1. PREMESSA

Nell'ambito dell'attuale piano di realizzazione 2008/2009 la linea di ricerca 2.1.2 relativa alla valorizzazione energetica di biomasse residuali di lavorazioni agricole o industriali e di rifiuti, prevede al punto E, il completamento di alcune linee di ricerca del precedente triennio con la realizzazione di prototipi da laboratorio in scala significativa e l'avvio di attività sperimentali su impianti di taglia reale ed in parte, l'avvio di nuove attività sperimentali scala laboratorio, finalizzate alla produzione di energia elettrica anche in assetto cogenerativo.

In particolare, era previsto l'esercizio di un impianto di gassificazione di biomasse accoppiato con sistema a celle a combustibile a carbonati fusi (MCFC) da 125 kW presso il Centro della Trisaia e la relativa sperimentazione del sistema integrato.

La prima fase dell'attività è stata dedicata alle simulazioni numeriche delle performance di cella al variare della qualità del syngas (regolata modificando i parametri di processo) condotte mediante utilizzo di software commerciali valutando il comportamento della cella al variare del carico anodico proveniente dal gassificatore sia in condizioni stazionarie, mediante software Chemcad, sia nei transitori di cella mediante Fluent, come sarà mostrato nei paragrafi seguenti.

Tuttavia la sospensione delle attività Ansaldo fuel cells (attualmente accorpata ad Ansaldo Energia) nell'ambito della tecnologia a carbonati fusi e la chiusura dei siti produttivi ed operativi di Terni e Bosco Marengo hanno comportato un cambiamento nelle attività previste nell'ambito dell'AdP legate alla assenza del partner industriale italiano produttore dello stack di celle a combustibile, pertanto si è deciso di non gravare sulle spese previste per tale attività sperimentale, completando la sola parte elettrostrumentale esterno vessel.

Legate alla linea di attività 2.1.2 obiettivo realizzativo E, nella terza annualità si è prevista una collaborazione con il Dipartimento di Chimica Ingegneria chimica e dei materiali dell'Università degli studi dell'Aquila inerente lo studio modellistico per la produzione di gas naturale sintetico (SNG) a partire da biomasse. Tale studio è stato mirato all'analisi dei problemi connessi con la formazione di metano a partire da syngas, pertanto ricco in CO e CO<sub>2</sub>; in particolare, l'esotermicità della reazione di metanazione, richiede un controllo accurato della temperatura, che necessita di un'efficiente rimozione di calore per minimizzare la disattivazione del catalizzatore a causa di stress termici che non favoriscono la reazione di metanazione.

La collaborazione condotta con univaq è stata mirata allo studio delle suddette problematiche oltre alla potenzialità di produzione e alla purificazione del gas naturale sintetico da biomasse sulla scorta dei risultati ottenuti nelle precedenti annualità dell'accordo di programma.

Nella pratica i deliverables ottenuti dalla collaborazione con UNIVAQ riguardano:

- A. Lo studio di configurazioni impiantistiche e variabili processuali per massimizzare la produzione di metano;
- B. Lo studio dei processi di purificazione finale del metano.

Per ciò che concerne la prima parte<sup>1</sup> sono state prese in considerazione due principali tipologie di reattore per la produzione di gas naturale sintetico: reattori a letto fisso adiabatici in serie con raffreddamento intermedio e reattori a letto fluidizzato. Per la definizione dei parametri di processo si è utilizzato come strumento di simulazione il software commerciale CHEMCAD.

L'alimentazione di gas proveniente dal processo di gassificazione contiene, oltre ai reagenti della reazione di metanazione CO e H<sub>2</sub>, anche CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e una frazione di metano non convertita dalle reazioni di reforming nel gassificatore. Nello studio del processo si è previsto un pretrattamento di questo gas, attraverso un reattore di water gas shift (WGS) tra il reattore di gassificazione e quello di metanazione. Si è ottimizzata la temperatura in tale reattore ed il rapporto H<sub>2</sub>/CO entrante nella sezione di metanazione, inoltre, è stata valutata l'incidenza di CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O sul prodotto di reazione e quindi gli effetti di un eventuale step di condensazione del vapore e/o di cattura di CO<sub>2</sub> utilizzando un sorbente solido a basso costo come l'ossido di calcio, prima dell'ingresso nel reattore di metanazione.

Il feed gas entrante viene convogliato nel reattore adiabatico, dove è previsto un sistema di ricircolo per controllare la temperatura a causa della forte esotermicità delle reazioni coinvolte. Si è studiato l'effetto dell'inserimento di uno scambiatore dei calore in ingresso e in uscita ad ogni reattore, in modo da controllare il processo attraverso la temperatura di ciascun reattore di metanazione; anche la pressione è tra le variabili analizzate nell'ottimizzazione della resa termodinamica del processo. Il calore in eccesso potrà essere recuperato, per esempio attraverso la produzione di vapor d'acqua, agente gassificante nel gassificatore. Il risultato finale del report è il dimensionamento di massima del reattore con l'indicazione del numero di reattori ottimali per ottimizzare la resa in metano.

La seconda parte della consulenza inserita all'interno dell'accordo di programma<sup>2</sup> ha riguardato lo studio dei processi di purificazione finale del metano, infatti la miscela di syngas proveniente dal gassificatore è costituita essenzialmente da CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O ed a seconda delle portate e della composizione dei gas in gioco sono state prospettate diversi metodi di separazione(membrane polimeriche, membrane nanocomposite, membrane a liquidi ionici, processi di adsorbimento, distillazione criogenia, etc. Nel caso della consulenza in oggetto si è studiato, oltre alla separazione in sé della CO<sub>2</sub>, anche il suo eventuale utilizzo all'interno del processo integrato.

---

<sup>1</sup> Allegato 1

<sup>2</sup> Allegato 2

Il lavoro ha riguardato lo studio di prefattibilità delle varie tecnologie disponibili, supportato da indagini sperimentali ad integrazione e verifica della letteratura disponibile con la finalità di ottimizzare il processo in funzione dei parametrici input forniti nel precedente report dell'accordo di collaborazione, ottenendo come risultato finale la valutazione della purificazione finale del metano dalla miscela prodotta, contenente CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, cercando di minimizzare il consumo di energia richiesta in questo step al fine di ottenere una concentrazione in volume di metano all'interno della miscela di SNG almeno pari a quella prevista dal codice SNAM RETE GAS.

## **1.1 Stato Attuale dell'impianto**

Allo stato attuale l'impianto risulta completo nelle opere civili necessari all'allocazione dei serbatoi criogenici e del bunker stoccaggio idrogeno necessari per lo start-up ed esercizio dell'impianto. E' stata predisposta la sala controllo dell'impianto all'interno della quale sono collocati i quadri di comando dei riscaldatori elettrici, della soffiante, nonché il quadro di potenza dell'impianto. Sono state inoltre predisposti i siti per lo stoccaggio dei gas criogenici (azoto e anidride carbonica) e dei gas compressi (idrogeno e aria compressa) e di tutte le linee di collegamento. Di seguito, nelle figure 1-3, si riporta lo stato dei luoghi degli stoccaggi gas tecnici necessari per il funzionamento della cella nelle fasi di start-up e spegnimento e nelle marce sperimentali condotte con gas simulato:



**Figura 1** Piazzola di stoccaggio serbatoi criogenici (azoto-ossigeno, anidride carbonica)



**Figura 2** Vista Bunker di stoccaggio Idrogeno



**Figura 3** Piazzola di produzione aria compressa

Per economizzare le spese, molte delle fasi di lavorazione sono state realizzate in economia con maestranze Enea in particolare tutto il cablaggio elettrico e la relativa distribuzione; la stessa carpenteria che si vede nelle diverse figure è stata ottenuta recuperando e rimodulando opportunamente parte di infrastrutture in disuso, coinvolgendo tecnici e operatori dell'officina Enea Trisaia.

Di seguito si riporta la vista dell'impianto MCFC nelle fasi finali di montaggio del piping esterno vessel:



**Figura 4** Impianto a celle a combustibile a carbonati fusi

Ad oggi l'impianto risulta completato per ciò che concerne la regolazione ed il controllo esterno dei flussi anodico e catodico, ciononostante per i motivi precedentemente illustrati, risulta incompleta nella strumentazione e nella componentistica accessorio interno vessel.

## **2. SIMULAZIONE DI UNA CELLA A CARBONATI FUSI ALIMENTATA DA SYNGAS PRODOTTO DAL PROCESSO DI GASSIFICAZIONE A VAPORE IN CONDIZIONI STAZIONARIE**

### ***2.1 Descrizione del sistema***

Nel seguente Capitolo viene introdotto un modello di simulazione per la cella a combustibile a carbonati fusi, nell'ipotesi che venga alimentata con un gas simulato dalle caratteristiche simili a quelle del syngas prodotto dall'impianto di gassificazione a vapore a doppio letto fluido operante presso il Centro Ricerche ENEA di Trisaia.

Mediante tale strumento è possibile eseguire alcune valutazioni preliminari sul consumo di gas tecnici necessari per la messa in esercizio dell'impianto, nonché la stima delle prestazioni della cella espresse mediante alcuni parametri caratteristici, quali in particolare l'efficienza elettrica di cella ed il coefficiente di utilizzazione del combustibile.

La cella a combustibile oggetto del seguente studio è, come anticipato in precedenza, del tipo a carbonati fusi con una potenza nominale di 125 kW, prodotta dall'Ansaldo Fuel Cells. Attualmente, presso il Centro Ricerche ENEA di Trisaia, si stanno completando tutte le fasi di realizzazione delle opere civili e impiantistiche necessarie alla integrazione della suddetta cella nel preesistente impianto di gassificazione.

In particolare, sono previste due distinte aree per i gas tecnici utilizzati nel processo, in una prima area viene inserito un impianto di stoccaggio e vaporizzazione di azoto e anidride carbonica, mentre in una seconda area sarà realizzato un bunker per lo stoccaggio di idrogeno in bombole con relativa unità di decompressione. Inoltre, è prevista anche la possibilità di alimentare monossido di carbonio attraverso apposite bombole, nel caso si voglia esercire la cella a combustibile con un biogas simulato di composizione uguale a quella tipica del gas prodotto dal processo di gassificazione in esame o con gas simulato di composizione simile a quella ottenibile dai processi fermentativi. A valle dell'unità di gassificazione è presente una sezione di cleaning del syngas costituita da un'unità di rimozione dei composti acidi, essenzialmente H<sub>2</sub>S e HCl, e da due successive unità atte alla rimozione del particolato dove avviene la pulizia a caldo del gas prodotto, in modo tale da poter essere inviato successivamente nella cella a combustibile.

## **2.2 Descrizione dell'impianto MCFC**

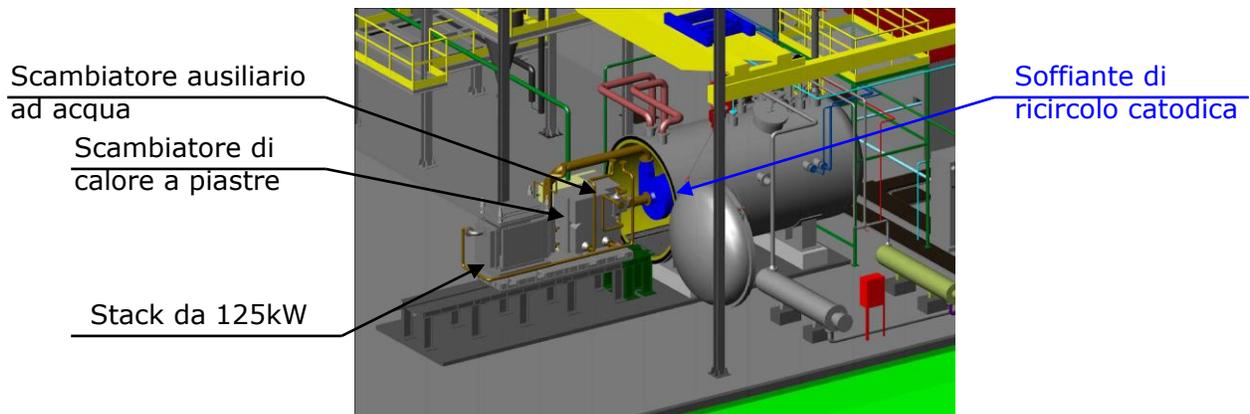
La cella a combustibile da accoppiare al gassificatore a vapore del Centro Ricerche ENEA, come già precedentemente detto, è un'unità a carbonati fusi prodotta dall'Ansaldo Fuel Cells avente una potenza nominale di 125kW.

L'impianto cella a combustibile è costituito da un grosso serbatoio denominato vessel dallo spessore di 20 mm e da un volume all'incirca di 48 m<sup>3</sup>, le cui pareti interne presentano uno strato di materiale isolante con struttura a nido d'ape per consentire una ottima coibentazione del sistema limitando le dispersioni termiche. All'interno del vessel vi è la cella a combustibile propriamente detta costituita da 162 celle unite in unico stack, che poggia su di una guida scorrevole che ha la funzione di facilitare l'operazione di introduzione dello stesso stack all'interno del vessel. Sulla parte superiore del serbatoio, è praticata un'apertura di 3176mm di diametro che serve come passo d'uomo per le operazioni di manutenzione o di emergenza. Inoltre, sono presenti all'interno del vessel i seguenti componenti:

- un combustore catalitico;
- uno scambiatore di calore a piastre;
- uno scambiatore ausiliario ad acqua;
- una soffiante di ricircolo della corrente catodica;

Al vessel sono dirette dall'esterno diverse linee di alimentazione della cella. L'aria che viene inviata all'interno del vessel viene aspirata a temperatura e pressione ambiente, dopo essere stata compressa alla pressione di 4 bar, passa attraverso un pre-riscaldatore catodico; questo sarà costituito essenzialmente da un banco di resistenze sufficienti ad elevare la temperatura fino a 400 °C solo nella fase di heat-up dell'impianto, mentre a regime non risulta essere necessario poichè nel combustore catalitico, tale portata d'aria viene in parte combusta, e la stessa servirà da regolazione della temperatura internamente al combustore catalitico. Anche il gas prodotto dalla gassificazione, dopo essere stato trattato dalle varie unità di purificazione, viene compresso per poi essere inviato nello scambiatore di calore a piastre dove viene riscaldato alla temperatura di circa 600 °C, prima di essere inviato all'ingresso anodico dello stack di celle a combustibile.

Dalla sezione longitudinale dell'impianto riportata in Figura 5, è possibile osservare i diversi dispositivi contenuti all'interno del vessel precedentemente elencati:



**Figura 5** Sezione longitudinale dell'impianto a celle a combustibile a carbonati fusi

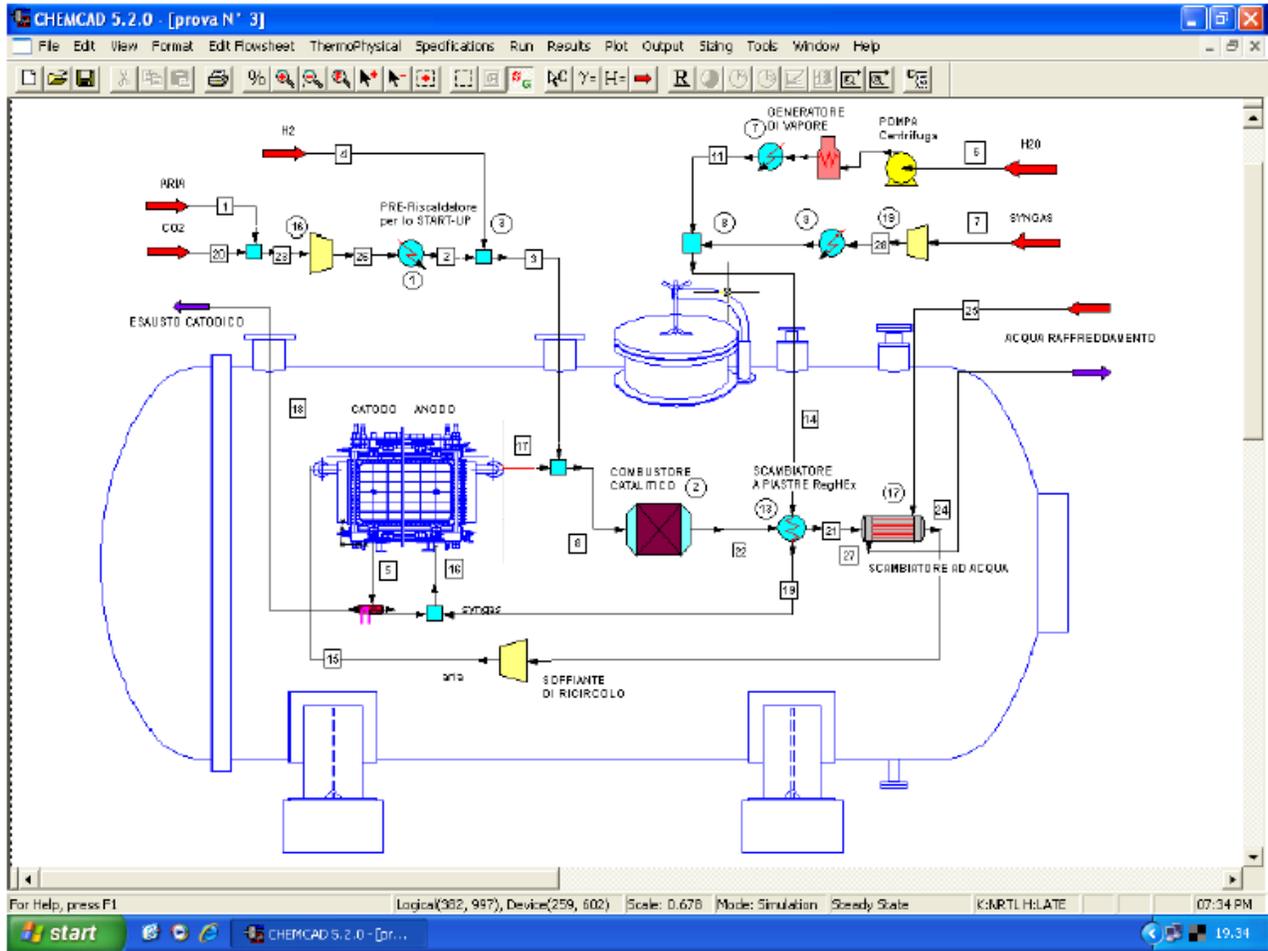
Nella descrizione del modello, i suddetti componenti, saranno analizzati con maggiore dettaglio.

### **2.3 Modello dell'impianto MCFC**

Il modello oggetto del seguente lavoro è stato realizzato mediante il software di simulazione industriale ChemCAD<sup>®</sup>, utilizzando, per ciascun componente della cella, i vari tipi di blocchi disponibili nella libreria. Per l'implementazione del modello sono state adottate alcune ipotesi semplificative di seguito elencate:

- funzionamento del sistema in regime stazionario;
- schematizzazione semplificata dello stack;
- ipotesi di gas perfetto;
- scambi termici per irraggiamento trascurabili;
- alimentazione del catodo con gli esausti del combustore catalitico prelevati mediante la soffiante di ricircolo.

Di seguito viene raffigurato il flowsheet dell'impianto di cella a combustibile a carbonati fusi simulato con il software ChemCAD<sup>®</sup>.



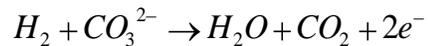
**Figura 6** Schema dell'impianto simulato con il software ChemCAD®

Il syngas dopo essere stato compresso e preriscaldato, viene miscelato con il vapore tramite un elemento mixer e il flusso risultante viene fatto passare attraverso uno scambiatore di calore e raggiunta una opportuna temperatura, può essere inviato all'ingresso dell'anodo. Nel comparto anodico avviene la reazione di ossidazione, inoltre i gas ancora caldi all'uscita dall'anodo, contenente ancora idrogeno non reagito, sono inviati al combustore catalitico dove assieme alla portata d'aria in ingresso reagiscono per produrre calore che sarà smaltito regolando le portate di aria e di acqua al combustore ed allo scambiatore rispettivamente. Successivamente tale portata contenente principalmente ossigeno (non consumato perché in eccesso) ed anidride carbonica viene utilizzata per alimentare il catodo dopo aver ceduto il suo calore sensibile, nello scambiatore a piastre e nel caso di ulteriore calore da smaltire, in quello ad acqua.

### **2.3.1 Modulo di cella MCFC**

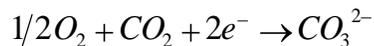
La cella a carbonati fusi da 125 kW di potenza nominale, prodotta dall'Ansaldo Fuel Cells, è un modulo composto da 162 celle con un'intensità di corrente a pieno carico pari a 1100 A.

In ciascuna cella dello stack, all'anodo l'idrogeno reagisce con lo ione carbonato secondo la reazione:



Ovvero per ogni molecola di idrogeno alimentata, sono prodotte una molecola di anidride carbonica ( $CO_2$ ), una di acqua allo stato di vapore ( $H_2O$ ) e vengono liberati 2 elettroni che attraverso un circuito esterno raggiungono l'elettrodo catodico.

Nel catodo a base di ossido di nichel, avviene la seguente reazione di riduzione:



dalla quale si produce lo ione carbonato, che attraversando l'elettrolita, costituito da carbonati di potassio sodio e litio allo stato fluido alla temperatura di 650°C, raggiunge l'anodo per reagire con l'idrogeno.

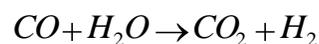
La reazione globale della cella sarà:



Ovvero la reazione di combustione dell'idrogeno combinata con il trasferimento di  $CO_2$  dal catodo all'anodo.

All'interno della cella poiché viene inviato un gas contenente anche una certa percentuale di monossido di carbonio, quest'ultimo può generare depositi carboniosi come sarà meglio spiegato nel prossimo paragrafo.

Per tale ragione si invia all'interno della cella assieme al syngas una portata aggiuntiva di vapore che favorisca la conversione del monossido di carbonio secondo la nota reazione di water gas shift:



Per la rappresentazione dello stack all'interno del software ChemCAD<sup>®</sup> sono state adottate delle ipotesi semplificative, scomponendo il reattore in due distinte unità, rispettivamente anodo e catodo, connesse tra di loro attraverso lo scambio degli ioni carbonato diretti dal catodo all'anodo. All'uscita del catodo viene posto un elemento denominato "component separator", nel quale imponendo un valore dello split fraction pari ad uno, avviene la separazione tra la corrente catodica gassosa, e gli ioni carbonato che vengono alimentati nel reattore anodico.

Il catodo viene rappresentato mediante un reattore del tipo "stoichiometric reactor", nel quale si imposta come key component l'anidride carbonica. Il software è in grado di restituire il calore prodotto dalla reazione pari a 93.990,4 kcal/kmol.

Per l'anodo è stato scelto un reattore di equilibrio che rispetto a quello stechiometrico dà la possibilità di inserire un maggior numero di reazioni.

Tale dispositivo dà la possibilità di scegliere il tipo di reattore da utilizzare. Nelle impostazioni è stato scelto un "general equilibrium reactor", dove è stata impostata la modalità "vapor reaction, mixed phase".

Per la reazione di shift il software assume che tale reazione avvenga allo stato gassoso ed ha in memoria tutti i dati necessari al calcolo dell'equilibrio e della stechiometria.

Pertanto deve essere risolta la seguente equazione:

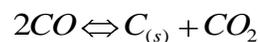
$$\ln K_{eq} = \ln \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{P_{CO} P_{H_2O}} = A + \frac{B}{T}$$

dove le costanti A e B sono presenti nel database del ChemCAD e valgono rispettivamente:

$$A = -4,35369 \text{ e } B = 4593,17.$$

### **2.3.2 Umidificazione del gas**

Uno degli aspetti più critici dei sistemi a cella a combustibile ad alta temperatura è il rischio di deposizione del carbonio, che può avvenire in qualsiasi tratto dell'impianto dove sia presente il flusso caldo del gas combustibile. La reazione principale che governa tale fenomeno è la reazione di Boudouard, che è favorita, nel caso in questione, dall'elevata concentrazione di monossido di carbonio nel syngas:



Conseguenza diretta della deposizione del carbonio allo stato solido è la possibilità di sporcare ed ostruire le tubazioni, le apparecchiature della linea di depurazione, gli scambiatori di calore e la struttura porosa dell'anodo, e quindi, di compromettere il corretto funzionamento dell'impianto. Al fine di evitare questo fenomeno si favorisce la reazione di water gas shift, che converte il monossido di carbonio in idrogeno e anidride carbonica:



Attraverso l'aumento della concentrazione di vapore acqueo si sposta la reazione verso i prodotti, diminuendo così il tenore di monossido di carbonio.

Per l'umidificazione del flusso combustibile è stata predisposta una linea di vapore che viene fatta miscelare con il syngas dopo che questo è stato compresso e preriscaldato.

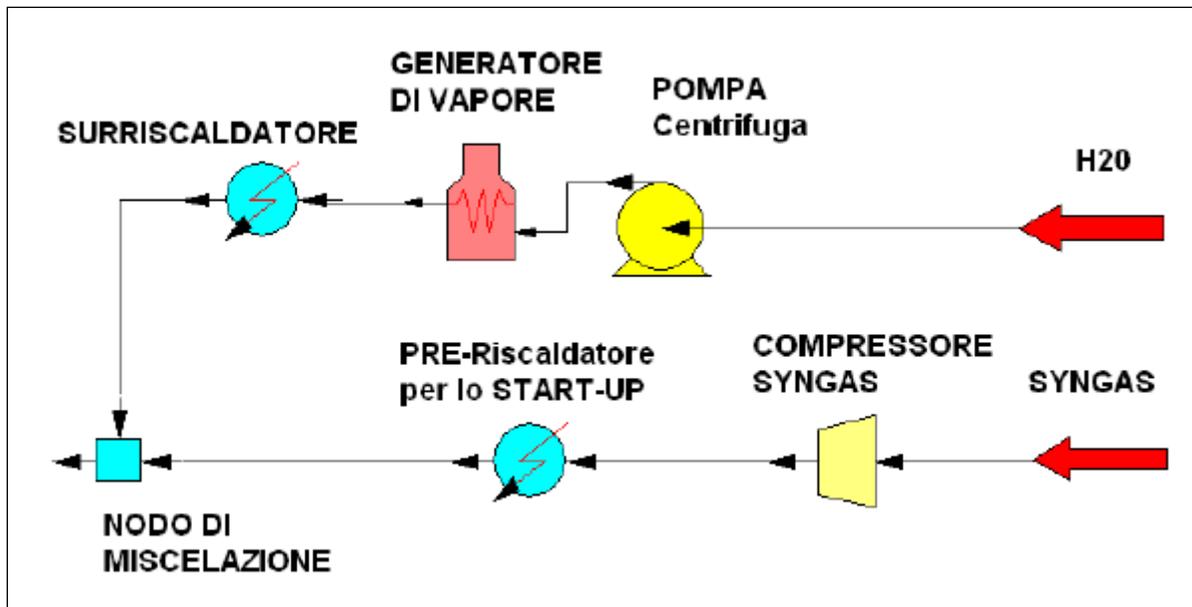
La linea di produzione del vapore prevede una compressione dell'acqua, tramite una pompa, per raggiungere la pressione del syngas.

Successivamente raggiunta la pressione di 4 bar, l'acqua viene inviata in un generatore di vapore dove subisce la trasformazione di fase, e quindi attraversando un surriscaldatore raggiunge la temperatura di 300 °C.

Per la modellizzazione in ambiente ChemCAD® della linea del vapore utilizzato nel processo, sono stati utilizzati i componenti disponibili nella libreria.

Come unità di compressione dell'acqua è stata scelta una pompa centrifuga a singolo stadio con rendimento pari a  $\eta_p=0,82$ . Il generatore di vapore è stato invece simulato con un modulo del tipo "fired heater", mentre per il surriscaldatore è stato scelto uno scambiatore del tipo "simple heat exchanger", impostando come temperatura finale un valore di 300 °C. Infine la corrente proveniente dal generatore di vapore è stata miscelata con quella del syngas utilizzando un blocco "stream mixer", generando così un unico flusso da alimentare all'anodo.

Nella Figura 7 sono rappresentati schematicamente i vari componenti che costituiscono la linea di alimentazione anodica.



**Figura 7** Linea di alimentazione anodica

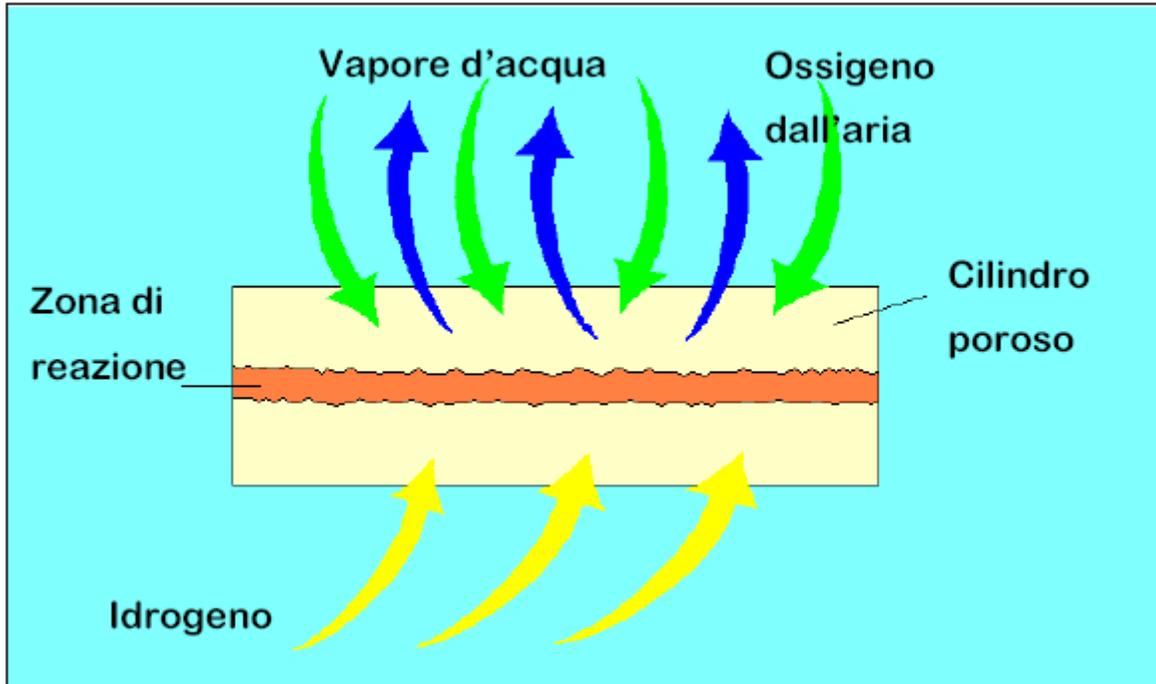
### 2.3.3 Combustore catalitico

Tale dispositivo ha lo scopo di bruciare per via catalitica l'idrogeno e il monossido di carbonio non consumati nello stack, ed inoltre il metano, l'etano e il propano (che nell'anodo non reagiscono), usando come comburente l'aria fresca e l'esausto catodico prelevato direttamente dal vessel.

Il combustore catalitico, per come realizzato, è abile al funzionamento fino a temperature di 850 °C, per questo l'alimentazione di aria fresca deve avvenire direttamente al bruciatore in modo da contenere le temperature di combustione.

Nei casi in cui la combustione dei gas entranti, non sia sufficiente a garantire all'intero sistema un apporto termico tale da consentire la temperatura necessaria al funzionamento della cella, viene inviata nel combustore una opportuna quantità di idrogeno che bruciando va a ristabilire l'equilibrio termico. I vantaggi nell'utilizzo di un bruciatore di tipo catalitico sta nel fatto che in presenza di un catalizzatore opportuno, idrogeno e ossigeno reagiscono a temperature considerevolmente più basse di quelle caratteristiche della combustione convenzionale. Il catalizzatore è disperso in un supporto poroso; la velocità di reazione, e quindi la temperatura, vengono controllate regolando la velocità di flusso dell'idrogeno. Idrogeno e ossigeno diffondono verso la zona di reazione da lati opposti e si miscelano solo in corrispondenza di questa. Il solo prodotto della combustione catalitica è il vapor d'acqua (la bassa temperatura di combustione previene la formazione di ossidi di azoto).

Nella Figura 8 viene rappresentato schematicamente la reazione di combustione che avviene all'interno del combustore catalitico riferendosi per semplicità al solo caso dell'idrogeno.

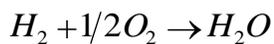


**Figura 8** Rappresentazione schematica di un bruciatore catalitico

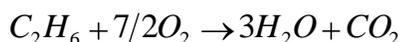
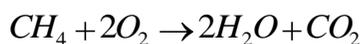
Tale componente è stato rappresentato nel modello sviluppato in ChemCAD® mediante un reattore di equilibrio. Nel reattore di equilibrio è possibile introdurre infatti un numero di reazioni che va da un minimo di due fino ad oltre venti ed è possibile definire una serie di parametri caratterizzanti il processo da modellizzare. Nelle impostazioni del tipo di reattore è stato scelto un reattore di equilibrio generico, di tipo adiabatico, per il quale il software è in grado di calcolare il calore globalmente prodotto dalle reazioni.

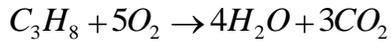
Nel combustore catalitico, come prima accennato, avvengono sostanzialmente le reazioni di ossidazione degli elementi combustibili in uscita dall'anodo (esausti anodici) più eventualmente una portata di idrogeno supplementare.

Le reazioni che avvengono in tale dispositivo sono le seguenti:



Per quanto riguarda l'idrogeno ed il monossido di carbonio che non hanno reagito in cella, mentre per il metano, l'etano e il propano, che devono essere consumati integralmente.





Per tutte le reazioni sopra elencate si impone la condizione che la frazione di conversione dell'elemento combustibile sia unitaria, ovvero che il reagente limitante per la reazione sia appunto l'elemento che si ossida e che questo si consumi completamente; tale condizione è facilmente verificabile poiché le esigue quantità di metano etano e propano, in aggiunta all'idrogeno e monossido non trasformati in cella, si trovano a reagire in un forte eccesso d'aria ed in pratica all'uscita dal combustore catalitico tutti i gas combustibili vengono consumati.

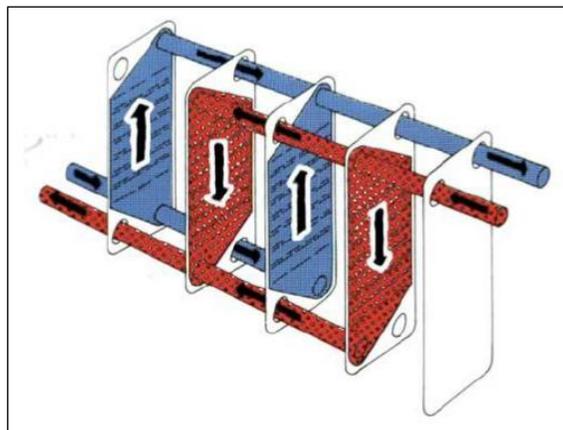
#### **2.3.4 Scambiatore di calore a piastre**

I gas in uscita dal combustore catalitico sono una miscela di prodotti della combustione e di aria che possiedono un elevato contenuto entalpico, tale da poter essere utilizzato in un dispositivo atto al recupero di una parte di esso.

Si adotta allora uno scambiatore di calore a piastre che dà la possibilità di riscaldare la corrente anodica fino alla temperatura di 600 °C.

Tale recupero termico è molto utile in quanto consente di ridurre dimensioni e costi dell'unità di preriscaldamento anodico. La regolazione avviene attraverso una valvola a 3 vie esterna al vessel che permette di parzializzare la portata allo scambiatore attraverso un by-pass. Negli scambiatori a piastre vi sono due circuiti separati, in ciascuno dei quali scorrono i due fluidi che devono trasferirsi reciprocamente il calore. Da un lato entra il fluido caldo che deve cedere calore, dall'altro il fluido freddo attraversando l'intero circuito si riscalda mediante il contatto con le piastre che presentano numerose rugosità finalizzate ad aumentare la superficie di scambio termico.

Il moto dei due fluidi sarà quindi in controcorrente, con l'effetto di aumentare il trasferimento di entalpia, riuscendo così a ridurre notevolmente le dimensioni dell'apparato.



**Figura 9** Schema di funzionamento di uno scambiatore di calore a piastre

Nella libreria del software ChemCAD® sono presenti diversi tipi di scambiatori; per il caso in esame è stato scelto il tipo di scambiatore che consente due ingressi e due uscite.

Per l'uscita della corrente anodica è stata impostata una temperatura di 600 °C, valore in accordo con l'esigenza di inviare all'anodo una corrente gassosa che sia al di sotto dei 650 °C, a cui la cella lavora.

### **2.3.5 Scambiatore ad acqua**

Un secondo scambiatore, che utilizza come fluido refrigerante acqua, ha la funzione di dissipare l'eventuale calore in eccesso, in modo da effettuare una regolazione "di fino" della temperatura in ingresso al catodo.

Esso riesce a garantire che il flusso di gas diretti al catodo abbia una temperatura intorno ai 600 °C, e ciò viene effettuato utilizzando una portata d'acqua che raggiunge valori dell'ordine di 150 kg/h, nelle condizioni di massimo carico della cella.

Questo componente è stato rappresentato in ChemCAD®, mediante uno scambiatore del tipo a tubi e mantello nel quale è stata impostata la temperatura in ingresso dell'acqua di raffreddamento pari a 80 °C ad una pressione di 4 bar, con un circuito di raffreddamento dell'acqua in uscita allo scambiatore posto esterno al vessel di contenimento delle celle a combustibile.

### **2.3.6 Soffiante di ricircolo**

Si tratta di un aspiratore in grado di fornire ai gas presenti all'interno del vessel una prevalenza di circa 300-700 mbar, variabile in funzione delle diverse condizioni operative. Per far fronte a tale esigenza, il motore della soffiante di ricircolo sarà così azionata attraverso un inverter con la finalità di ridurre il numero di giri del motore a seconda delle esigenze di processo.

Essa deve movimentare portate dell'ordine di 4000 kg/h ad una temperatura di circa 600 °C.

Per semplificare il modello tale apparecchiatura è stata schematizzata in modo tale che sia collegata con l'uscita dello scambiatore secondario e che invii il gas direttamente all'ingresso del catodo.

È stata ipotizzata una compressione politropica di esponente  $m=1,27$  con efficienza di compressione pari a 0,7 ed un rapporto di compressione  $\beta=1,025$ .

### **2.3.7 Linea di alimentazione catodica**

L'ossigeno necessario alla reazione di riduzione al catodo così come alla combustione degli esausti anodici all'interno del combustore catalitico, viene alimentata all'impianto attraverso una linea apposita che prevede diverse unità.

Dapprima l'aria viene aspirata a temperatura e pressione ambiente, per poi essere compressa mediante una macchina dalla potenza di 75 kW che è in grado di portare il gas ad una pressione di 4 bar. La portata di aria per un corretto funzionamento dell'impianto deve garantire almeno un rapporto 10:1 tra portata molare catodica e anodica.

Tale valore è necessario per regolare la temperatura interna della cella che non può discostarsi eccessivamente dal valore di progetto di 650 °C ed inoltre serve a garantire un apporto ottimale di ossigeno all'elettrodo catodico per la produzione dello ione carbonato e nel combustore per la completa ossidazione di tutto il combustibile in ingresso.

Nella stessa linea di alimentazione dell'aria sono inseriti gli ingressi dei gas tecnici, ovvero azoto ed anidride carbonica necessari sia per le prove funzionali dell'impianto che per la fase di heat-up. Dopo che l'aria è stata compressa alla pressione di 4 bar, essa attraversa il riscaldatore catodico che ha la funzione di far raggiungere a tale portata la temperatura di 400 °C soltanto nelle fasi di heat-up; nel funzionamento a regime tale riscaldatore viene disattivato in quanto l'apporto termico necessario al funzionamento dell'intero sistema viene fornito dal combustore catalitico all'interno del vessel, anche se resta disponibile come un ulteriore sistema di regolazione della temperatura.

Infatti il compito di mantenere un costante equilibrio termico del sistema è affidato principalmente ad una linea che alimenta idrogeno direttamente al combustore catalitico.

### **2.3.8 Linea di alimentazione anodica**

Il syngas prodotto dall'unità di gassificazione, dopo aver attraversato il sistema di purificazione, da una pressione iniziale che è circa quella atmosferica, viene pressurizzato fino a 3.6 bar, di poco superiore al valore a cui lavora la cella.

Il posizionamento del compressore prima che la linea del gas venga miscelata con quella del vapore ha l'enorme vantaggio di minimizzare il consumo energetico dell'intero impianto.

In quel punto, infatti, il flusso combustibile ha la minor portata e temperatura, ed è sufficientemente depurato da non compromettere la vita utile del compressore. È un componente particolarmente oneroso dal punto di vista energetico, che assorbe circa il 10% della potenza erogata dalla MCFC ed è quindi importante riuscire a farlo funzionare nelle sue migliori condizioni operative.

Dovendo raggiungere una temperatura di 600°C all'ingresso dell'anodo il combustibile da inviare all'anodo deve subire un post-riscaldamento che avviene in due differenti fasi.

Prima di entrare nel vessel viene portato ad una temperatura di circa 300 °C attraversando un pre-riscaldatore anodico costituito da un banco di resistenze scaldanti.

Dopo essere stato preriscaldato il gas anodico viene miscelato col vapore di cui si è parlato precedentemente.

Un ulteriore incremento di temperatura avviene nello scambiatore di calore a piastre dove i gas caldi uscenti dal combustore catalitico, forniscono un notevole apporto entalpico al syngas, facendogli raggiungere valori intorno ai 600 °C.

## 2.4 Consumi teorici di combustibile nella cella

Dalle valutazioni effettuate è possibile valutare i consumi relativi ai vari gas tecnici e le prestazioni di cella in diverse condizioni operative di carico.

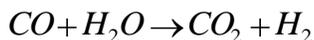
Per effettuare un confronto tra i valori teorici delle portate richieste dalle varie unità costituenti la cella, vanno fatte alcune considerazioni; in una generica cella a combustibile per ogni molecola di idrogeno si formano due elettroni per cui si ha:



$$mH_2 = \left( A \right) \left( \frac{1C/s}{1A} \right) \left( \frac{1mol_{el}}{96487C} \right) \left( \frac{1kmol_{el}}{1000mol_{el}} \right) \left( \frac{1kmol_{H_2}}{2kmol_{el}} \right) \left( \frac{3600s}{1h} \right) \left( \frac{3600s}{1h} \right) \left( \frac{2.0158kg}{1kmol_{H_2}} \right) = 7.605 \cdot 10^{-6} \frac{kg}{h} \frac{1}{A}$$

Si ricorda che 96487 è il valore della costante di Faraday e corrisponde proprio alla carica di una mole di elettroni.

È possibile allora calcolare per le diverse intensità di carico a cui è stato sottoposto il modello della cella, il valore teorico dei combustibili consumati all'anodo ribadendo che nella cella a carbonati fusi oggetto del presente studio, oltre all'idrogeno reagisce anche il monossido di carbonio secondo la reazione di water gas shift.



Il valore ottenibile mediante l'utilizzo della formula precedente e relativo al consumo della singola cella funzionante ad una tensione di 0,7 V, pertanto per ottenere i consumi dell'intero stack e necessario moltiplicare tale valore per il numero di celle che compongono l'intero stack.

Quindi una volta ottenuto il consumo teorico di idrogeno nello stack, è possibile valutare il consumo di monossido di carbonio nella reazione di water gas shift, considerando che il rapporto tra la portata di CO e quella totale consumati all'interno della cella si mantiene abbastanza costante intorno al valore di 0,43. Tale valore è legato alla composizione media del syngas prodotto dall'impianto di gassificazione.

Introducendo il coefficiente di utilizzazione, si è in grado di calcolare i consumi effettivi di idrogeno e di monossido di carbonio che, è opportuno ricordare non reagiscono completamente nella cella.

I calcoli teorici eseguiti mediante un foglio di calcolo Excel, sono riportati nella Tabella 1:

Carico [A]	Consumi teorici H <sub>2</sub>		Uf [-]	Consumi effettivi stack		
	Singola cella [kg/h]	Stack [kg/h]		Solo H <sub>2</sub> [kg/h]	Miscela H <sub>2</sub> +CO	
					H <sub>2</sub> [kg/h]	CO [kg/h]
137,5	0,0052	0,84	0,14	5,98	3,41	36,01
275,0	0,0103	1,68	0,23	7,28	4,15	43,84
412,5	0,0155	2,51	0,31	8,11	4,62	48,79
550,0	0,0207	3,35	0,38	8,82	5,03	53,07
687,5	0,0259	4,19	0,45	9,31	5,30	56,02
825,0	0,0310	5,03	0,51	9,85	5,62	59,32
962,5	0,0362	5,86	0,55	10,66	6,08	64,17
1100,0	0,0414	6,70	0,58	11,55	6,58	69,54

**Tabella 1** Consumi teorici ed effettivi di combustibile all'anodo

Per una prima valutazione del modello di simulazione della cella sono state eseguite delle elaborazioni con un gas simulato di composizione simile al syngas prodotto dalla gassificazione avente la composizione sintetizzata nella Tabella 2:

COMPOSIZIONE SYNGAS SIMULATO[%Vol.]	
H <sub>2</sub>	23.2
H <sub>2</sub> O	45.1
CH <sub>4</sub>	0
CO	17.2
CO <sub>2</sub>	7.5
N <sub>2</sub>	7

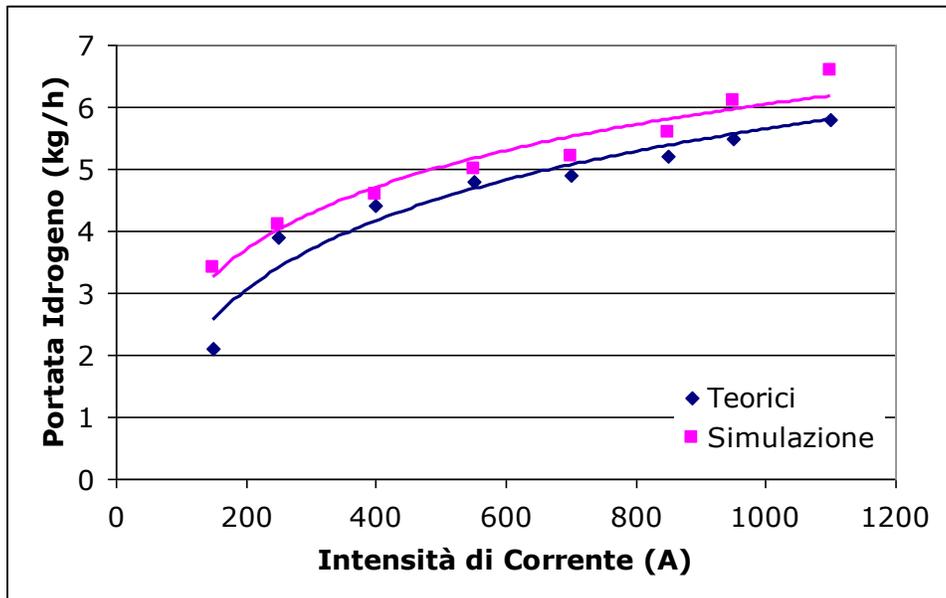
**Tabella 2** Caratteristiche biogas simulato

Nella composizione del biogas simulato, non essendo previsto il metano come gas tecnico, esso è stato sostituito da azoto. Questo fatto non ha conseguenze sul comportamento del modulo MCFC, in quanto all'interno del reattore elettrochimico, come sarà meglio spiegato successivamente, il gas naturale si comporta come inerte, ma si hanno conseguenze sul bilanciamento termico dell'impianto, a causa della minore quantità di combustibile bruciato nel combustore catalitico.

Le simulazione effettuate per differenti intensità di carico, hanno permesso di valutare i consumi di combustibile attesi all'interno della cella.

Confrontando tali valori con quelli teorici si può fare una indicativa valutazione della attendibilità del modello.

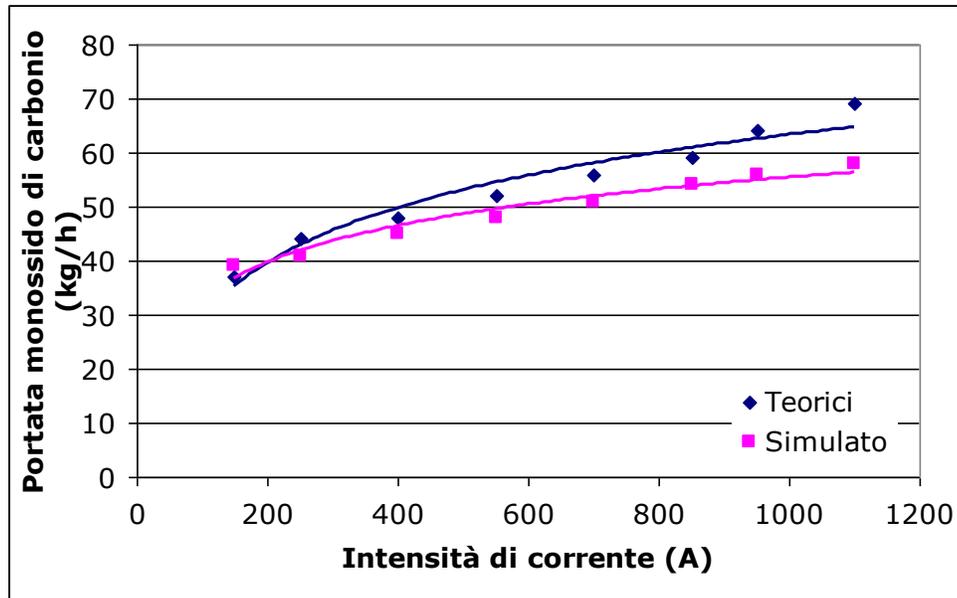
Di seguito, in Figura 10 vengono confrontati i consumi teorici di idrogeno rispetto a quelli calcolati per mezzo del simulatore in funzione della intensità di corrente generata:



**Figura 10** Confronto tra consumi teorici e da simulazione di idrogeno al variare dell'intensità di corrente prodotta

Da tale grafico è possibile fare alcune osservazioni: per qualsiasi valore dell'intensità di corrente i consumi di idrogeno stimati dalla simulazione sono leggermente inferiori rispetto a quelli teorici. Tale scostamento è maggiore nelle condizioni estreme di minima e massima intensità di corrente, mentre si riduce per valori di carico compresi tra i 250 e i 700 A.

Anche per il monossido di carbonio è stato fatto un confronto tra consumi teorici in cella e consumi ottenuti dalla simulazione in funzione dell'intensità di corrente come è possibile osservare nella Figura 11:



**Figura 11** Confronto tra consumi teorici e da simulazione di monossido di carbonio al variare dell'intensità di corrente prodotta

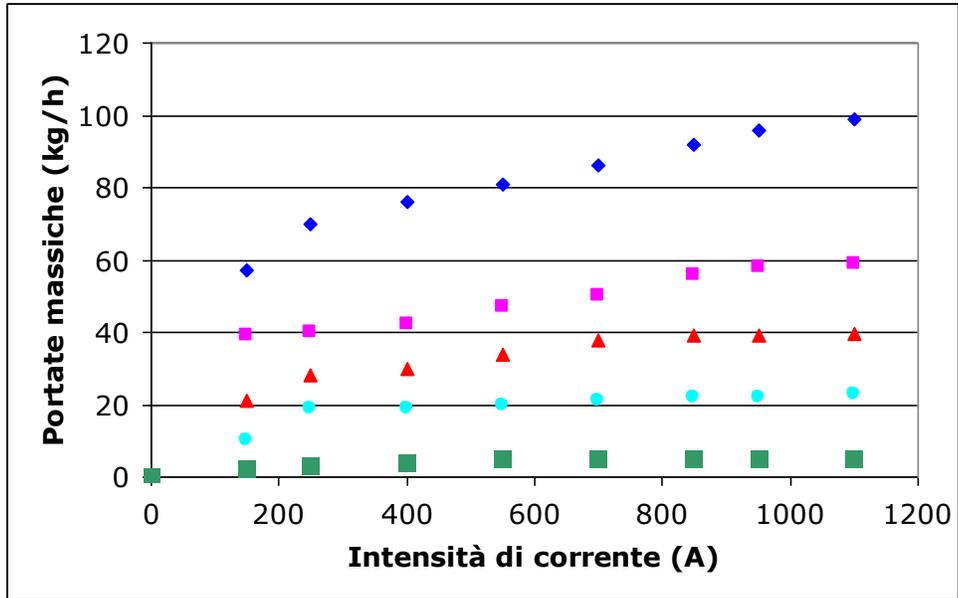
Per il monossido di carbonio il modello ha presentato un comportamento abbastanza simile al caso dell'idrogeno. Il consumo di combustibile nella simulazione risulta leggermente sottostimato rispetto ai valori teorici e lo scostamento è maggiore per valori di carico più elevati.

Siccome lo scostamento mediamente si attesta intorno al 8% e date le ipotesi semplificative adottate, è possibile adoperare tale strumento per una valutazione delle prestazioni dell'impianto di cella a combustibile.

Nelle simulazioni effettuate, sono stati stimati i consumi di ciascun componente gassoso all'interno del syngas, dell'aria alimentata al combustore catalitico e del vapore usato per la reazione di water gas shift, al variare dell'intensità di carico della cella fino alle condizioni a pieno carico.

Tale valutazione risulta utile per il dimensionamento della sezione di stoccaggio dei gas tecnici, dell'impianto MCFC di cui si è accennato precedentemente.

Nella Figura 12 viene rappresentato l'andamento delle portate massiche dei gas utilizzati nella cella a combustibile per diverse intensità di carico, dove il vapore dell'alimentazione anodica come visto in precedenza serve per evitare la deposizione del carbonio nell'impianto della cella, e allo stesso tempo a favorire la conversione del monossido di carbonio in idrogeno.



**Figura 12** Andamento delle portate massiche del biogas simulato alimentato alla cella

- Vapore; ■ Monossido di carbonio; ▲ Biossido di Carbonio; ● Azoto; ■ Idrogeno

## 2.5 Simulazioni con syngas da prove sperimentali del gassificatore a vapore a doppio letto fluido

Successivamente all'utilizzo del biogas simulato, il modello della cella sviluppato con ChemCAD®, è stato utilizzato per verificare il comportamento del sistema MCFC al variare della composizione del gas alimentato.

Sono state utilizzate le portate e le composizioni del biogas ottenuto da quattro prove sperimentali effettuate con l'impianto di gassificazione operante al Centro di Ricerche ENEA di Trisaia.

In tali test sperimentali variando diversi parametri operativi tra i quali la portata di biomassa in ingresso, ed il rapporto vapore/biomassa, si sono ottenute portate di biogas differenti ed anche di diversa composizione.

Nella Tabella 3 vengono sintetizzati i dati salienti sulle caratteristiche del biogas prodotto in ciascun test sperimentale:

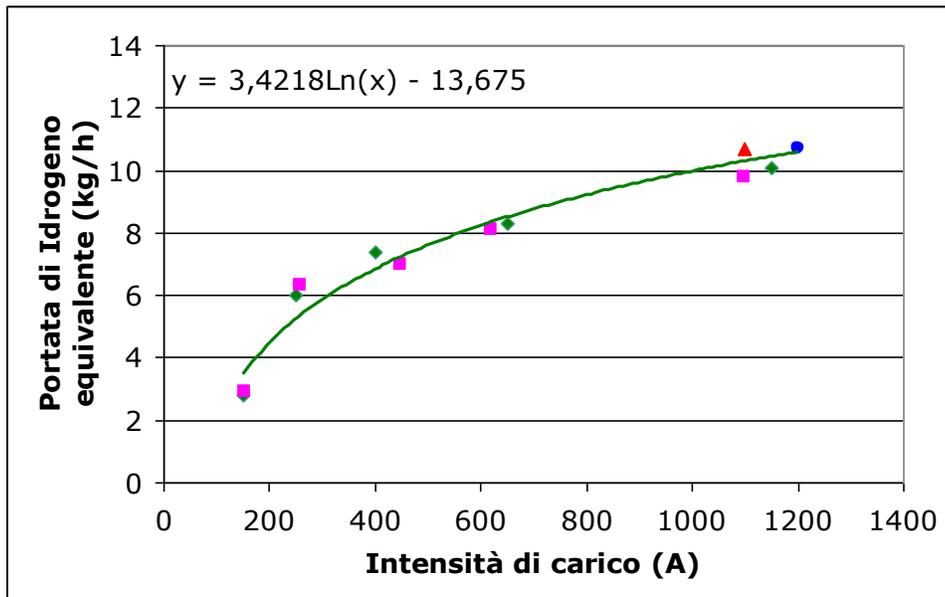
TEST	N°1	N°2	N°3	N°4
Portata biogas[kg/h]	170,6	134,5	208,3	198,5
Temperatura gassificatore[°C]	795,1	816,4	839,1	834,8
Portata[kg/h] (secco)	74,1	54,9	122,1	119,4
<b>COMPOSIZIONE SYNGAS[%Vol.]</b>				
CO	19	20,6	23,6	25,1
CO <sub>2</sub>	20,6	20,8	21,6	19,3
H <sub>2</sub>	26	33,4	32,7	33,1
CH <sub>4</sub>	9,2	9,1	9,6	10,4
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,2	0,2	0,1	0,2
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2,2	2,1	2,4	2,3
N <sub>2</sub>	22,8	13,9	9,9	9,6
<b>PCI[MJ/Nm<sup>3</sup>] (secco)</b>	<b>10,62</b>	<b>11,44</b>	<b>12,21</b>	<b>12,71</b>

**Tabella 3** Caratteristiche biogas da test sperimentali

È possibile osservare che l'idrogeno presente nella miscela gassosa varia dal 26 fino al 33,4% in volume mentre il monossido di carbonio assume percentuali che variano tra il 19 ed il 25,1% in volume.

Importante è notare come l'azoto sia passato da un valore di 22,8 % nella prima prova al 9,6% della quarta prova, a tutto vantaggio del potere calorifico che si è portato da 10,62 MJ/Nm<sup>3</sup> a ben 12,71 MJ/Nm<sup>3</sup> su base secca. Nella seguente figura vengono confrontati i consumi complessivi di idrogeno attesi nella cella nelle quattro prove sperimentali, col caso di alimentazione mediante

biogas simulato alla massima intensità di carico. Per la prova numero 3 e 4 è stato valutato inoltre il consumo per diverse intensità di carico.



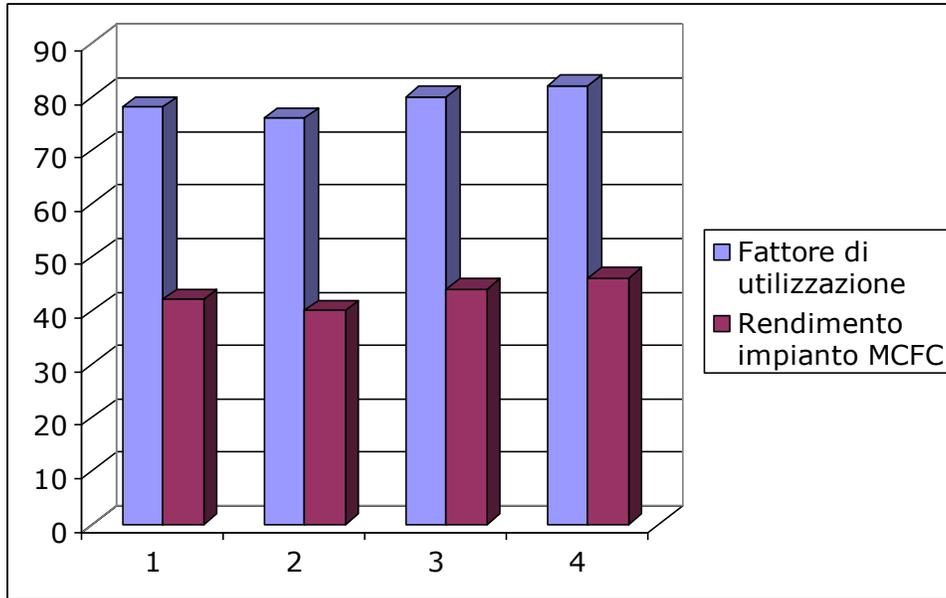
**Figura 13** Andamento dei consumi nelle prove sperimentali in funzione dell'intensità di carico

Dalle simulazioni effettuate nei quattro casi presi in esame si sono ottenuti i seguenti risultati:

TEST	N°1	N°2	N°3	N°4
Portata biogas[kg/h]	170,6	134,5	208,3	198,5
Temperatura cella[°C]	656,3	652,7	678,4	682,5
U <sub>i</sub> [%]	76,4	79,5	81,3	83,4
Rendimento della cella[%]	<b>43</b>	<b>46,3</b>	<b>47,4</b>	<b>48,6</b>

**Tabella 4** Principali prestazioni della cella

Nella Figura 14 viene messo in evidenza il variare dei valori del coefficiente di utilizzazione e del rendimento di cella al variare della composizione del biogas alimentato in cella.



**Figura 14** Confronto fra i rendimenti della cella in varie condizioni

Come è possibile verificare dalla figura 14, per le 4 prove sperimentali, l'efficienza complessiva di impianto MCFC da 125kW alimentato dal syngas di qualità pari a quello ottenuto nelle quattro prove sperimentali si attesta tra il 40-45%.

## 2.6 Analisi di sensibilità

È interessante vedere l'influenza di alcuni parametri operativi del gassificatore sulla resa della cella a combustibile. In particolare, utilizzando un modello di letteratura, sono state fatte delle simulazioni sull'effetto della temperatura di gassificazione e del rapporto SBR sulla composizione del gas prodotto. L'SBR espresso dalla seguente formula:

$$SBR = \frac{m_{VAPORE}}{m_{BIOMASSA}}$$

rappresenta il rapporto tra il vapore e la biomassa alimentati nel reattore di gassificazione (steam biomass ratio). Nel primo caso si è cercato di verificare quale sia il comportamento della cella a combustibile in termini di rendimento e fattore di utilizzazione al variare della temperatura alla quale avviene la gassificazione della biomassa. Dalle analisi condotte si è osservato che un aumento della temperatura di esercizio conduce, senza penalizzare il rendimento del sistema di gassificazione, ad un incremento del tenore di idrogeno nel gas prodotto. Lo stesso fenomeno si verifica anche per il monossido di carbonio che come detto precedentemente, contribuisce indirettamente alla conversione energetica in cella attraverso la reazione di shift.

Nella Tabella 5 vengono sintetizzati i risultati della simulazione del gassificatore al variare della temperatura di esercizio tra un valore minimo di 750 °C ad un massimo di 900 °C.

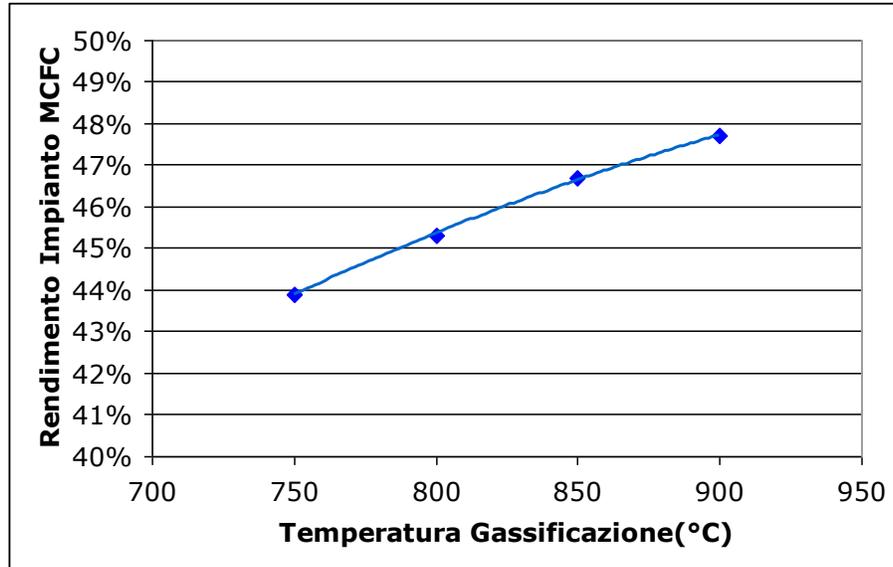
CONDIZIONI DELLA PROVA				FRAZIONI MOLARI[%Vol.]			
$\dot{m}_{bio} \left[ \frac{kg}{h} \right]$	$\dot{m}_{vap} \left[ \frac{kg}{h} \right]$	$T[°C]$	<b>SBR</b>	$H_2$	$CH_4$	$CO$	$CO_2$
105	73	750	0,91	38.3	16.9	23.1	17.9
105	73	800	0,91	40.9	13.6	26.7	15.2
105	73	850	0,91	43.0	11.3	28.6	13.6
105	73	900	0,91	45.0	9.5	29.3	12.8

**Tabella 5** Principali prestazioni della cella

È opportuno rilevare che alzando la temperatura si ha un abbattimento sensibile dei tars, con un evidente vantaggio sulla successiva fase di clean-up, mentre non vi sono sostanziali effetti nella produzione di composti acidi.

Come sempre, non esiste un valore ottimo della temperatura di gassificazione valido per tutti i casi, ma tale valore dipende dalle applicazioni e dalle esigenze contingenti.

Di seguito, viene mostrato l'andamento del rendimento elettrico della cella a combustibile al variare della temperatura di gassificazione (Figura 15).



**Figura 15** *Andamento del rendimento di cella al variare della temperatura di gassificazione*

Si può osservare che il valore del rendimento di cella ha un andamento crescente, ma che la pendenza della curva tende a diminuire per valori superiori agli 850 °C, valore oltre il quale la crescita del rendimento della cella a combustibile, non giustificerebbe il funzionamento piuttosto oneroso che si avrebbe nell'unità di gassificazione. Una temperatura di esercizio più alta, in generale, comporta una gestione dell'impianto più impegnativa ma, nell'ottica di alimentare l'impianto della cella a carbonati fusi, in linea di principio è conveniente impostare la temperatura di esercizio più elevata possibile; tuttavia sia per il clean-up del gas, più costoso ad alte temperature, che per la necessità di raffreddarlo (per permettere la compressione alle condizioni di immissione nella pila), risulta conveniente non oltrepassare un valore di 850 °C.

Un secondo parametro utile alla progettazione dell'impianto combinato è l'SBR ovvero come prima accennato, il rapporto tra il vapore e la biomassa alimentati nel reattore di gassificazione, infatti tale rapporto può avere un'influenza sulla composizione del syngas prodotto, poiché la presenza di vapore all'interno dello stack promuove la reazione di water gas shift e di conseguenza il tenore di idrogeno nella miscela gassosa.

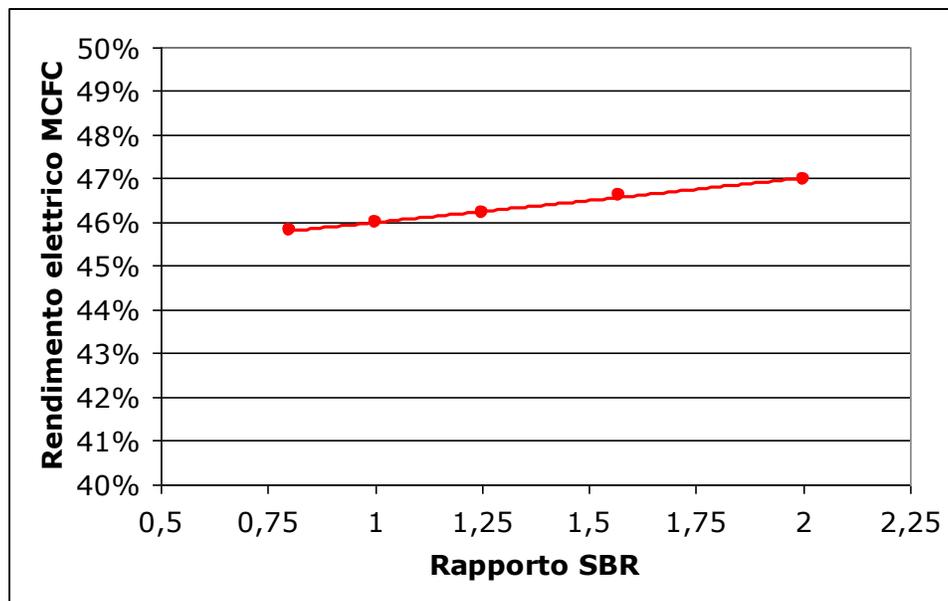
Nella Tabella 6 vengono sintetizzati i dati delle composizioni del syngas, ottenute mantenendo la temperatura di gassificazione costante e facendo variare il valore di SBR:

CONDIZIONI DELLA PROVA				FRAZIONI MOLARI[%Vol.]			
$\dot{m}_{bio} \left[ \frac{kg}{h} \right]$	$\dot{m}_{vap} \left[ \frac{kg}{h} \right]$	$T[^\circ C]$	<b>SBR</b>	$H_2$	$CH_4$	$CO$	$CO_2$
100	60	800	0.80	40.9	13.6	26.5	15.3
90	70	800	1.00	42.3	12.8	25.8	15.8
80	80	800	1.25	43.4	11.9	24.9	16.1
70	90	800	1.57	44.5	11.0	24.0	16.7
60	100	800	2.00	45.3	10.5	22.7	17.3

**Tabella 6** Effetto del rapporto SBR di gassificazione sulla composizione del biogas

Facendo variare tale rapporto tra un valore minimo di 0,8 ed un valore massimo di 2, si osserva una variazione della composizione del syngas prodotto: il tenore di idrogeno tende a crescere quando aumenta il valore dell'SBR, mentre gli altri combustibili, metano e monossido di carbonio hanno un andamento decrescente.

Mediante la simulazione della cella a combustibile, imponendo le diverse composizioni ottenute al variare del rapporto vapore/biomassa, è possibile valutare l'effetto risultante sul rendimento di cella. L'andamento di tale parametro è osservabile nel grafico seguente (Figura 16):



**Figura 17** Andamento del rendimento di cella al variare del rapporto SBR nel sistema di gassificazione

Si osserva che il rendimento elettrico della cella a combustibile risente positivamente dell'aumento dell'SBR, ma in misura inferiore rispetto all'effetto della temperatura.

Questo effetto è dovuto al fatto che sebbene al crescere del parametro SBR cresca il contenuto di idrogeno, allo stesso tempo avviene che la percentuale di monossido di carbonio si riduce in

maniera equivalente, siccome nella cella a combustibile anche quest'ultimo contribuisce all'apporto di idrogeno all'interno della cella mediante la reazione di shift, la quantità di idrogeno equivalente che complessivamente reagisce in cella resta abbastanza costante, determinando una crescita del rendimento di cella poco rilevante.

Bisogna tener presente che un aumento del Valore di SBR, influisce negativamente sul rendimento del gassificatore e pertanto è conveniente che esso non superi un valore di 1,25 anche alla luce del miglioramento limitato che produrrebbe per il rendimento della cella.

Pertanto, è possibile osservare che tra la temperatura del gassificatore ed il rapporto SBR, il primo fattore ha un peso maggiore sull'efficienza di cella, pertanto andrebbe ottimizzato, tenendo comunque conto dei limiti di temperatura massima a cui il gassificatore può operare.

## **2.7 Possibili sviluppi del modello**

Il modello di simulazione presentato in questo capitolo, è stato sviluppato per l'analisi dell'effetto di alcuni parametri caratteristici dell'impianto di gassificazione sul rendimento della cella a combustibile.

Date le ipotesi semplificative adottate, tale modello necessiterà in seguito di ulteriori sviluppi, in modo tale da poter effettuare valutazioni più precise ed a più ampio spettro sul comportamento della cella, utili come strumento supplementare alla fase sperimentale dell'impianto.

Soprattutto per quanto riguarda la modellizzazione dello stack, è necessario effettuare uno studio più accurato che prenda in esame aspetti non considerati in questo ambito, quali un modello unico per l'intero stack, una schematizzazione più realistica del funzionamento della soffiante di ricircolo e l'inclusione delle dissipazioni termiche del vessel.

### 3. MODELLO FLUIDODINAMICO DESCRITTIVO DEL FUNZIONAMENTO DEL COMBUSTORE CATALITICO – A KEY COMPONENT

In questa sezione viene introdotto un modello di simulazione per la simulazione del comportamento fluidodinamico delle correnti gassose in ingresso ed in uscita dal combustore catalitico.

Mediante tale strumento è possibile eseguire alcune valutazioni preliminari sul consumo di gas tecnici necessari per la messa in esercizio dell'impianto, nonché sulle prestazioni della cella espresse mediante alcuni parametri caratteristici, quali, in particolare, la temperatura di cella al variare delle condizioni operative.

Di seguito si riporta il rendering dell'impianto a celle a combustibile accoppiato al gassificatore a biomasse:



**Figura 17** *Rendering dell'impianto con celle a carbonati fusi*

Come già detto in precedenza, attualmente presso il C. R. ENEA Trisaia si stanno completando tutte le fasi di realizzazione impiantistica, per l'integrazione della stessa nel preesistente impianto di gassificazione. In particolare sono previste due distinte aree per i gas tecnici utilizzati nel processo: in una prima area è inserito un impianto di stoccaggio e vaporizzazione di azoto, anidride carbonica ed ossigeno, mentre in una seconda area è realizzato un bunker per lo stoccaggio di idrogeno in bombole con relativa unità di decompressione [1]. Inoltre, sarà prevista la possibilità di alimentare monossido di carbonio attraverso apposite bombole, nel caso si voglia esercire la cella a combustibile con un biogas simulato di composizione uguale a quella tipica del gas prodotto dal processo di gassificazione.

In figura 18 sono riportati i principali elementi dell'impianto con celle a combustibile a carbonati fusi. Le distanze relative tra i macrocomponenti sono state ottenute da un'analisi di rischio di gestione impianto [2].

### 3.1 Descrizione dell'impianto con celle a combustibile

L'impianto con celle a combustibile è costituito da un grosso serbatoio, denominato vessel, dello spessore di 20 mm ed un volume all'incirca di 48 m<sup>3</sup>, le cui pareti interne presentano uno strato di materiale isolante con struttura a nido d'ape al fine di consentire un'ottima coibentazione del sistema limitando le dispersioni termiche.

All'interno del vessel è posizionata la pila a combustibile (stack) costituita da 162 celle. Come si può osservare in figura 18, lo stack poggia su di una guida scorrevole che ha la funzione di facilitarne l'introduzione all'interno del vessel. Sulla parte frontale del serbatoio, è praticata un'apertura di 3176mm di diametro che serve come passo d'uomo per le operazioni di manutenzione e le manovre di emergenza.



**Figura 18** Rendering cella a combustibile a vessel aperto

In figura 18 è possibile vedere i seguenti macro-componenti contenuti nel vessel:

- combustore catalitico;
- scambiatore di calore a piastre;
- scambiatore ausiliario ad acqua;
- soffiante di ricircolo.

A regime lo stack opera ad una temperatura di circa 650 °C ed una pressione di 3,5 bar. Nel vessel, sono dirette dall'esterno, le linee di alimentazione catodica ed anodica. Al catodo viene inviata aria (con eventuale aggiunta di CO<sub>2</sub>) aspirata a temperatura e pressione ambiente e successivamente compressa e riscaldata, fino a raggiungere 4 bar e 400 °C. Il pre-riscaldamento dell'aria è richiesto solo nella fase di heat up dell'impianto, mentre a regime non risulta essere necessario, grazie al ricircolo, che avviene nel vessel, della corrente in uscita dal catodo. All'anodo viene inviato il gas prodotto dalla gassificazione (eventualmente simulato). Nel primo caso il gas combustibile, dopo essere stato adeguatamente trattato dalle varie unità di purificazione, viene compresso, pre-riscaldato ed inviato nel vessel, dove la sua temperatura viene portata a circa 650

°C, grazie allo scambio di calore con i gas in uscita dal bruciatore catalitico che avviene nello scambiatore a piastre. A questo punto tale gas è adatto ad essere alimentato all'anodo.

Nei successivi paragrafi saranno fatte simulazioni numeriche sul combustore catalitico in condizioni di transitorio. Tali valutazioni sono di rilevanza per le esperienze sperimentali che si andranno ad eseguire proprio per la criticità di gestione del componente all'interno dell'impianto.

### **3.1.1 Combustore Catalitico**

Il combustore catalitico ha una duplice funzionalità: mette in esercizio l'intero vessel mediante la combustione catalitica di idrogeno alla temperatura di funzionamento, pari a circa 650°C, mentre, in condizioni di funzionamento ha la funzione di bruciare gli esausti anodici non completamente consumati, costituiti da idrogeno, monossido di carbonio e metano.

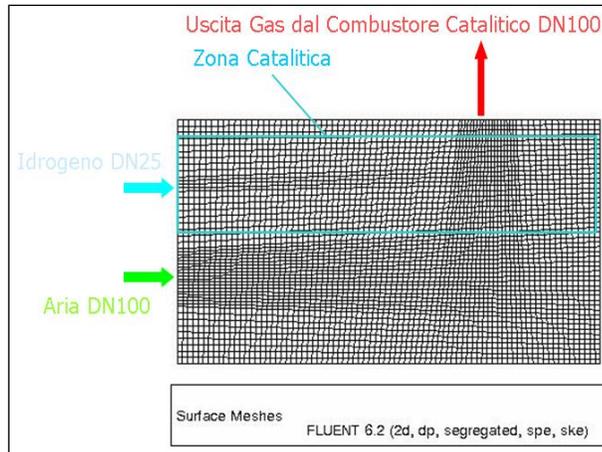
Il catalizzatore è costituito da platino su supporto monolitico ceramico a nido d'ape (200 celle/in<sup>2</sup>). Tale tipologia di letto catalitico garantisce la completa ossidazione anche del monossido di carbonio, oltre che dell'idrogeno.

Di seguito si riporta una vista del catalizzatore posto all'interno del combustore catalitico:



**Figura 19** Vista del Catalizzatore utilizzato per la combustione catalitica

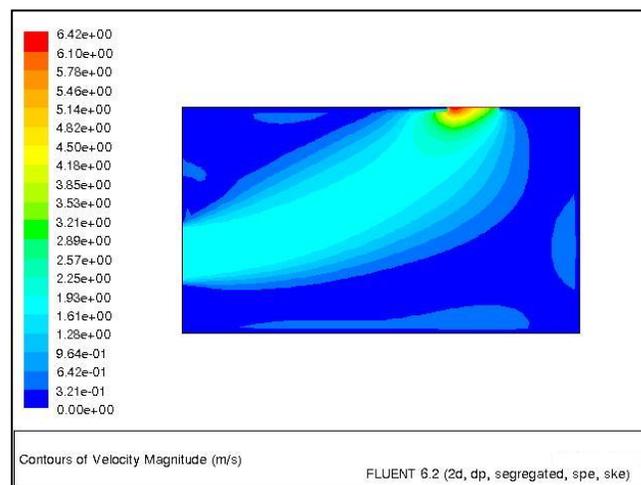
Al fine di verificare il comportamento fluidodinamico dei gas in ingresso ed in uscita al combustore catalitico è stata costruita una mesh mediante software commerciale Gridgen delle stesse dimensioni del combustore catalitico (120x80x80mm) e con le dimensioni reali degli ingressi e delle uscite delle correnti gassose, come mostrato in figura 21:



**Figura 20** Spaccato della griglia utilizzata per la simulazione numerica

Le alimentazioni al combustore catalitico sono diverse a seconda della fase di funzionamento; allo start up il combustore catalitico è alimentato da aria e idrogeno, al fine di portare il vessel e lo stack alla temperatura di fusione dei carbonati, mentre a regime, l'idrogeno viene interrotto e si alimenta direttamente con gli esausti anodici.

La prima parte delle simulazioni è relativa al funzionamento della cella a combustibile in condizioni di start up. Come detto in precedenza, l'alimentazione al combustore è data dall'idrogeno e dall'aria. La figura 21 mostra il profilo di velocità internamente al combustore catalitico nelle condizioni di alimentazione citate nella didascalia alla figura (idrogeno a  $T_{amb}$  e aria riscaldata a 800K):

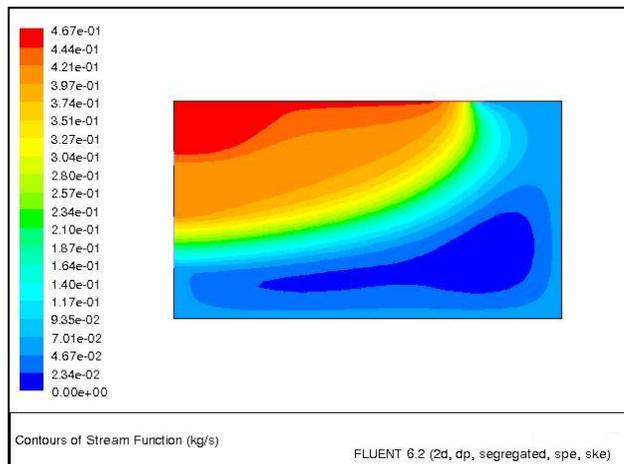


**Figura 21** Profilo di velocità interno al combustore catalitico nelle seguenti condizioni:  
 $Q_{H_2}=4\text{kg/h}$  -  $P=3,6\text{bar}$  -  $T=300\text{K}$ ,  $Q_{AIR}=900\text{kg/h}$  -  $P=3,6\text{bar}$  -  $T=800\text{K}$

Com'è possibile vedere dalla figura, il gas all'interno del volume di reazione ha una velocità media di circa 2m/s tranne che nella sezione di uscita nella quale diviene nettamente più elevato. Tale

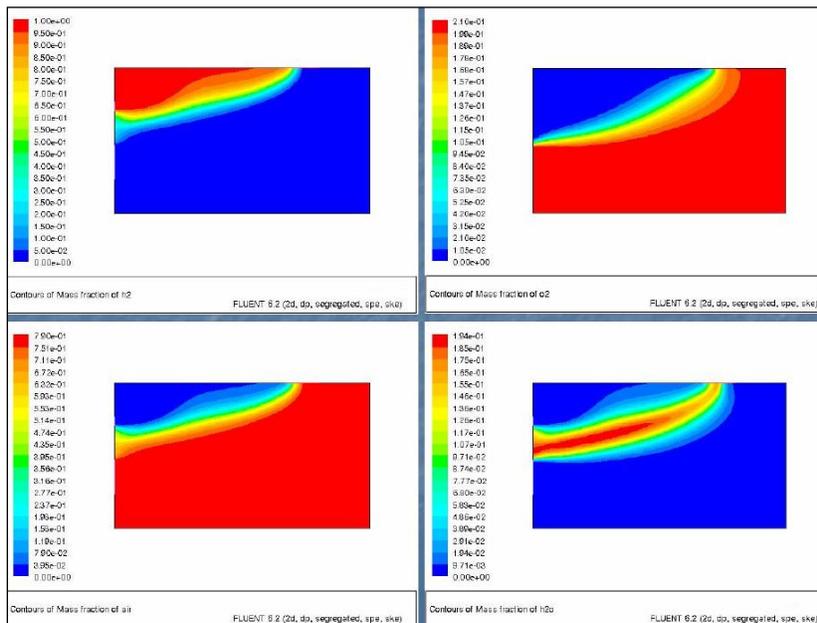
figura è stata bloccata ad un tempo pari a circa il tempo di permanenza del gas nel combustore catalitico.

In analogia si riporta il profilo di portata massica all'interno del combustore catalitico<sup>3</sup> nelle condizioni di start up della cella:



**Figura 22** Profilo di portata massica interno al combustore catalitico nelle seguenti condizioni:  $Q_{H_2}=4\text{kg/h}$  -  $P=3,6\text{bar}$  -  $T=300\text{K}$ ,  $Q_{AIR}=900\text{kg/h}$  -  $P=3,6\text{bar}$  -  $T=800\text{K}$

Come si può notare, il modello bidimensionale non tiene in considerazione del setto poroso della massa catalitica e pertanto risultano zone particolarmente segregate rispetto ai percorsi di flusso. Quanto esposto risulta maggiormente evidente dalla figura che segue:

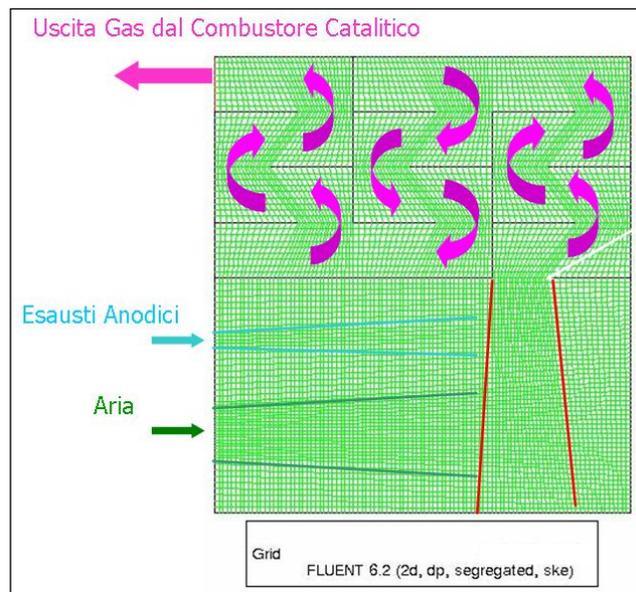


**Figura 23** Profili di frazioni massiche interne al combustore catalitico nelle seguenti condizioni:  $Q_{H_2}=4\text{kg/h}$  -  $P=3,6\text{bar}$  -  $T=300\text{K}$ ,  $Q_{AIR}=900\text{kg/h}$  -  $P=3,6\text{bar}$  -  $T=800\text{K}$

<sup>3</sup> Aria, Idrogeno e prodotti della combustione

Una possibile implementazione al modello proposto sarà quella di considerare l'intero setto catalitico come zona di reazione sulla quali diffondono idrogeno da un lato ed aria calda dall'altro per dare origine ai prodotti di reazione.

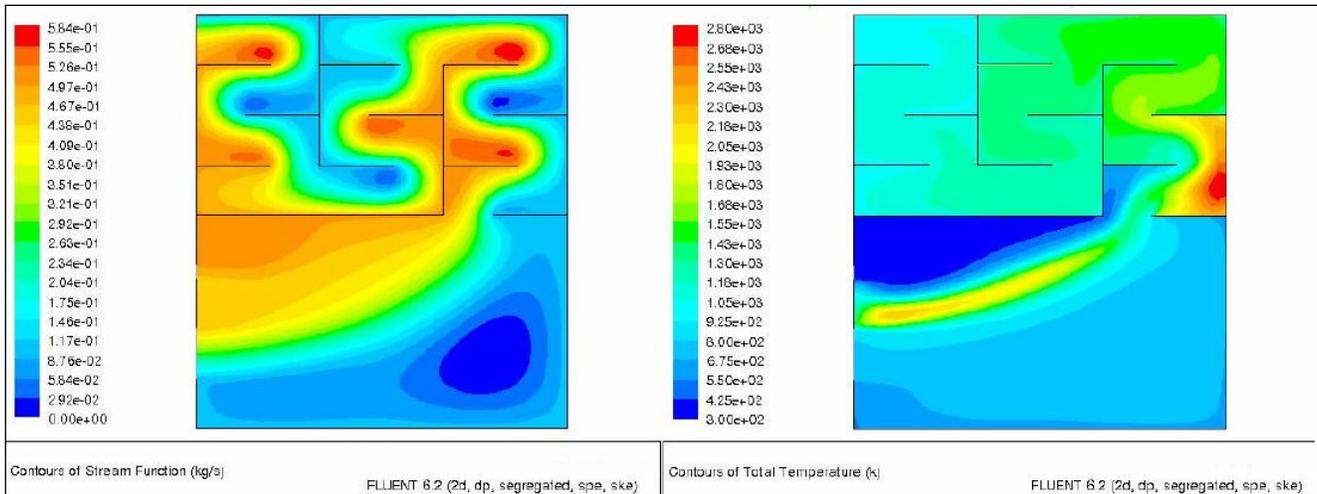
Al fine di garantire la combustione completa del metano, in una zona non catalitica, è stato necessario prevedere dei setti in modo da garantire un tempo di permanenza sufficiente alla combustione completa del metano all'interno del combustore catalitico ed inviare la corrente di uscita, costituita da anidride carbonica ed acqua, all'ingresso catodico, come evidenziato nella mesh di seguito mostrata:



**Figura 24** Spaccato della griglia utilizzata per la simulazione numerica del combustore catalitica nella configurazione definitiva

Risultati di simulazioni mostrano come i baffles proposti nella configurazione mostrata in figura 25 consentiranno la combustione completa del metano nelle configurazioni di processo maggiormente impattanti per ciò che attiene la composizione di metano nel syng proveniente dalla gassificazione delle biomasse.

I grafici di figura 25 mostrano l'andamento della portata massica e della temperatura all'interno del combustore durante la fase di riscaldamento dell'impianto, alla fine del transitorio termico:

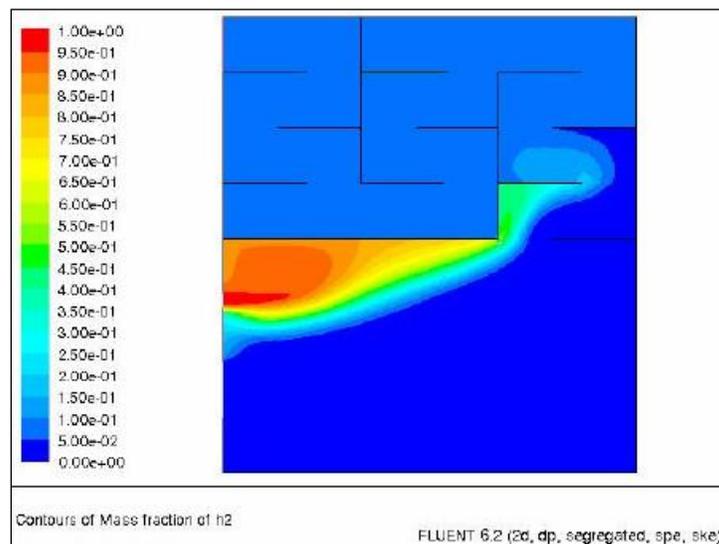


**Figura 25** Profilo di temperatura(K) e di portata(kg/s) interno al combustore nelle seguenti condizioni:

$$Q_{H_2} = 4 \text{ kg/h}, P = 3,6 \text{ bar}, T = 300 \text{ K} - Q_{AIR} = 900 \text{ kg/h}, P = 3,6 \text{ bar}, T = 800 \text{ K}$$

Come è possibile verificare in figura 25, la corrente in uscita dal combustore avrà una temperatura di circa 800°C necessaria per il riscaldamento dell'inerter vessel.

A conferma di quanto precedentemente esposto circa le dimensioni della griglia di figura 20 e della sua già sufficiente dimensione per la combustione totale dell'idrogeno per le fasi di start up della cella, si riporta il profilo della frazione di massa dello stesso idrogeno a fine transitorio:

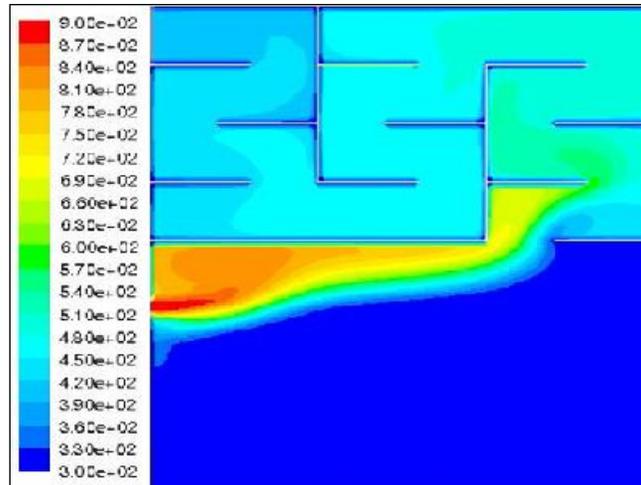


**Figura 26** Profilo frazione massica di idrogeno interno al combustore nelle seguenti condizioni:  
 $Q_{H_2} = 4 \text{ kg/h}, P = 3,6 \text{ bar}, T = 300 \text{ K} - Q_{AIR} = 900 \text{ kg/h}, P = 3,6 \text{ bar}, T = 800 \text{ K}$

La figura 26 mostra come, a meno di rifinire il fattore di forma interno del combustore, l'idrogeno presente all'ingresso dei baffles di separazione è praticamente nullo.

A seguito di tale fase di start up, la funzione del combustore catalitico sarà quella di bruciare gli esausti anodici, costituiti essenzialmente da idrogeno non convertito, da monossido di carbonio e da metano.

Nelle fasi iniziali di funzionamento del combustore catalitico, nell'assetto di funzionamento con syngas proveniente dalla gassificazione delle biomasse, in cui l'unico apporto dell'idrogeno è rappresentato dalla frazione non reagita nello stack anodico, il profilo di temperatura si presenta come mostrato in figura 27:



**Figura 27** Profilo di temperatura(K) interno al combustore catalitico nelle seguenti condizioni:  
ESAUSTI ANODICI:  $Q_{H_2}=0-2\text{kg/h}$ ;  $Q_{CO}=16\text{kg/h}$ ;  $Q_{CO_2}=229\text{kg/h}$ ;  $Q_{CH_4}=34\text{kg/h}$ ;  $P=3,6\text{bar}$ ;  $T=900\text{K}$ ;  
ESAUSTI CATODICI:  $Q_{AIR}=900\text{kg/h}$ ;  $P=3,6\text{bar}$ ;  $T=300\text{K}$

La figura 27 mostra il profilo di temperatura all'interno del combustore; già dai primi time-step la temperatura in uscita dallo stesso si attesta a valori di circa 300°C, mentre a regime tale valore sarà di circa 750-800°C a seconda delle condizioni di funzionamento.

Lo smaltimento di tale calore è affidato allo scambiatore a piastre ottenuto attraverso un preriscaldamento della corrente anodica che entra all'interno del vessel a circa 300°C al fine di arrivare alle condizioni di temperatura richiesta all'ingresso dello stack, lato anodo, pari a circa 600°C. La regolazione della temperatura per la corrente catodica in uscita dallo scambiatore a piastre avverrà invece per effetto di un successivo scambiatore ad acqua. L'acqua allo scambiatore sarà inviata dall'esterno del vessel ed il calore della sua corrente in uscita smaltito in un apposito condensatore posto all'esterno del vessel di contenimento delle celle a combustibile al fine di garantire una temperatura costante dell'acqua in ingresso e, attraverso la regolazione della portata, mantenere la temperatura della corrente catodica in ingresso allo stack costante.

## **BIBLIOGRAFIA**

- [1] G. Fiorenza, M. Brindisi, A. Molino, M. T. Petrone, Analysis of the Integration of a Molten Carbonate Fuel Cell in a Biomass Steam Gasification Pilot Plant, *Proc. 16<sup>th</sup> European Biomass Conference & Exhibition - From Research to Industry and Markets*, Valencia, 2-6 Giugno 2008;
- [2] A. Molino, F. Marraffa, G. Braccio, M. La Scala, V. Sharma, S. Lamonaca, G. Giordano, G. Fiorenza, Assessment of Explosion Risk in an Integrated Molten Carbonate Fuel Cell Biomass Gasification Plant for Power Generation, *Fire Safety Journal*, ISSN: 0379-7112C;
- [3] S. Cavaliere, A. Matera, F. Nanna, Gasification Pilot Plant Test, Clean Energy from Biomass Project Report, ENK5-CT2000-00314, Agosto 2003;
- [4] G. Fiorenza, J. Canonaco, M. Amelio, G. Braccio, F. Zimbardi, An Advanced Model for Biomass Steam Gasification Processes, *Proc. 15<sup>th</sup> European Biomass Conference & Exhibition*, Berlino, 7-11 Maggio 2007;
- [5] A. W. Amos, Analysis of Two Biomass Gasification-Fuel Cell Scenarios for Small-Scale Power Generation, National Renewable Energy Laboratory, NREL/TP-570-2588.