



Ente per le Nuove tecnologie,
l'Energia e l'Ambiente

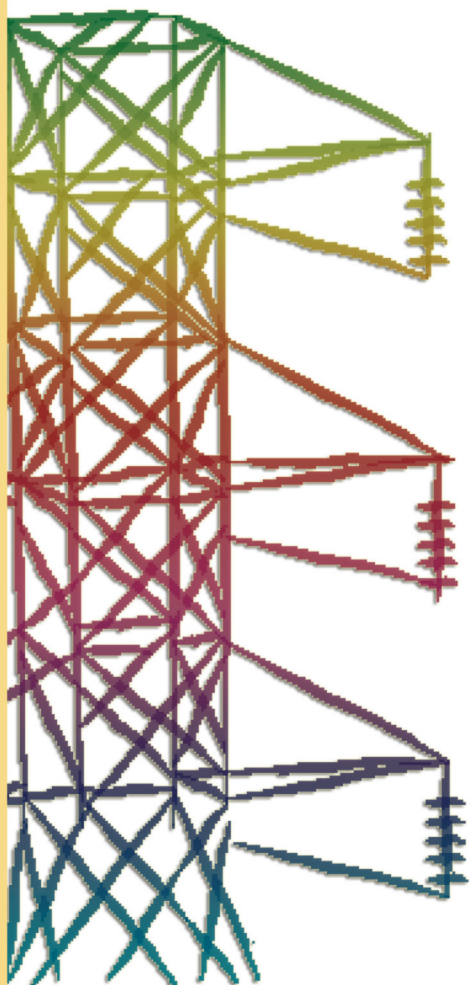


Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA SISTEMA ELETTRICO

Simulazione stazionaria e dinamica di un sistema cogenerativo da 5 kW e supporto alla progettazione

Salvatore P. Cicconardi, Maurizio Granati





Ente per le Nuove tecnologie,
l'Energia e l'Ambiente



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA SISTEMA ELETTRICO

Simulazione stazionaria e dinamica di un sistema cogenerativo da
5 kW e supporto alla progettazione

Salvatore P. Cicconardi, Maurizio Granati



Università di Cassino

SIMULAZIONE STAZIONARIA E DINAMICA DI UN SISTEMA COGENERATIVO DA 5 KW E
SUPPORTO ALLA PROGETTAZIONE

Salvatore P. Cicconardi (Dipartimento di Ingegneria industriale dell'Università di Cassino)

Maurizio Granati (ENEA)

Marzo 2009

Report Ricerca Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Area: Produzione e fonti energetiche

Tema: Celle a combustibile per applicazioni stazionarie cogenerative

Responsabile Tema: Angelo Moreno, ENEA

Le attività di studio e ricerca descritte in questo documento sono state coordinate da Marco Brocco

Introduzione

La generazione distribuita di energia elettrica, basata su sistemi di produzione di piccola taglia che operano in prossimità delle utenze finali, e con potenza da pochi kW ad alcuni MW, può rappresentare una soluzione complementare alla produzione centralizzata e localizzata di impianti di grande scala.

I vantaggi che può offrire la generazione distribuita sono numerosi e riguardano sia il sistema di generazione che la rete di distribuzione e trasmissione: la piccola taglia dei sistemi di conversione per la generazione distribuita consente infatti di utilizzare direttamente le reti a bassa tensione per le connessioni locali, non dovendo quindi ricorrere alla realizzazione di reti di distribuzione ad alta e media tensione.

Particolare attenzione viene inoltre rivolta alla riduzione dei costi energetici, alla maggiore affidabilità delle forniture e al migliore utilizzo delle fonti primarie di energia in caso di cogenerazione e trigenerazione ed infine al minore impatto ambientale.

La direttiva Europea 2004/8/EC promuovendo la cogenerazione ad alto rendimento, apre la strada alla penetrazione nel mercato di tecnologie cogenerative innovative nell'ambito della generazione distribuita. Tali tecnologie, basate sull'impiego di celle a combustibile, presentano, rispetto ai sistemi convenzionali di pari taglia, migliori prestazioni energetiche ed ambientali anche in condizioni di off-design.

L'attività di ricerca svolta presso il Laboratorio di Macchine e Sistemi per l'Ambiente del Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università di Cassino, con la collaborazione di personale dell'ENEA, è finalizzata all'analisi ed ottimizzazione delle prestazioni di tali sistemi innovativi.

Nella prima fase della ricerca sono stati sviluppati i modelli termochimici e elettrochimici necessari per la simulazione del sistema di cogenerazione in condizioni stazionarie.

In particolare, il sistema di fuel processing, basato sul processo di steam reforming, è stato modellato in ambiente AspenPlusTM, tenendo conto dei parametri critici di funzionamento, come il rapporto S/C (steam to carbon), la temperatura di reforming, le temperature dei flussi reagenti in ingresso al reattore di steam reforming, le condizioni operative del reattore di shift e dell'unità di abbattimento del monossido di carbonio (reattore di ossidazione parziale). Lo schema d'impianto dell'unità di trattamento del combustibile oggetto della modellazione numerica fa riferimento ad un fuel processor di piccola taglia pre-commerciale. I risultati ottenuti, in termini di efficienza e di composizione del gas di sintesi, sono in accordo con i dati forniti dalla casa costruttrice. La validazione del modello verrà condotta sulla base dei dati sperimentali forniti dalla campagna di prove su un fuel processor di piccola potenza che sarà oggetto della seconda fase della ricerca.

Per quanto riguarda la modellazione dell'unità di potenza, è stato realizzato un modello monodimensionale in grado di predire le prestazioni di celle polimeriche alimentate con gas di sintesi. In particolare, al fine di valutare gli effetti della composizione del gas di alimentazione anodica sulla curva di polarizzazione, è stato sviluppato un modello

cinetico dell'anodo che tiene conto, quindi, di tutte le reazioni cinetiche che possono verificarsi al comparto anodico in presenza di H_2 , CO e CO_2 . Il modello è stato validato utilizzando i dati sperimentali di una campagna di prove condotte su un modulo PEMFC da 1 kW.

1. Il sistema di cogenerazione

Il sistema di cogenerazione è costituito da un'unità di fuel processing e da un'unità di potenza caratterizzata da due stacks di celle a combustibile a membrana polimerica da 1.3 kW_{el}. In figura 1 è riportato il flowsheet del modello di simulazione del sistema di microcogenerazione.

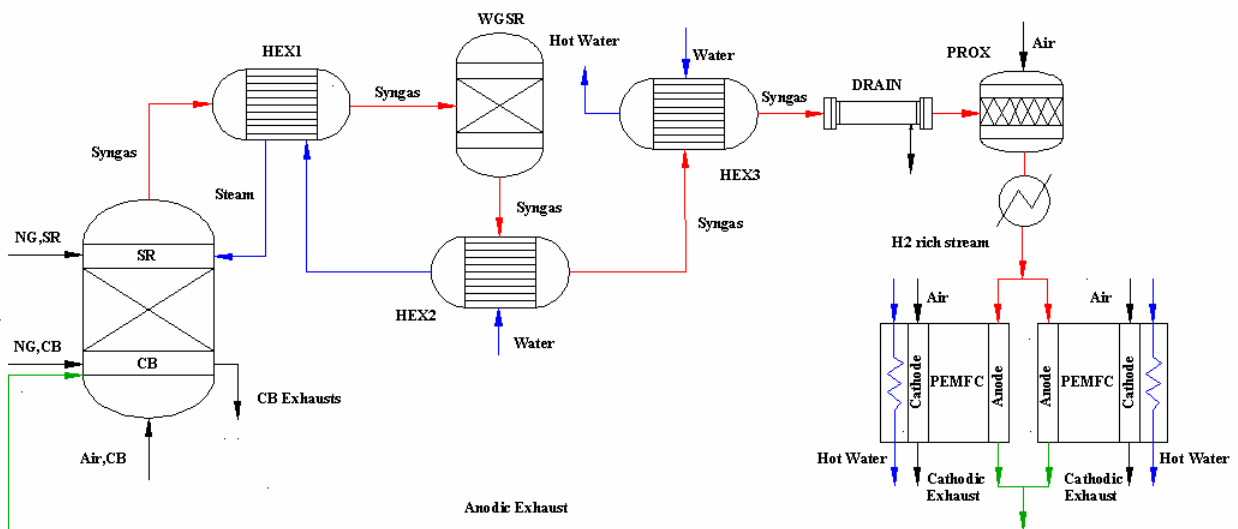


Figura 1. Schema del sistema integrato

I singoli componenti che costituiscono il modello sono di seguito descritti.

- Reattore di Steam Reforming (SR): il gas naturale (NG,SR) ed il vapore sono convertiti in gas di sintesi o syngas (H_2 , CO , CO_2 , H_2O , CH_4) nel reattore; il calore richiesto per la reazione di steam reforming (reazione endotermica) è fornito dai gas combustibili di un bruciatore catalitico (CB) alimentato con gas naturale, aria ed esausto anodico. L'esausto anodico in uscita dagli stacks, che contiene ancora idrogeno e metano (a seconda del fattore di utilizzazione della cella a combustibile), è quindi recuperato internamente al sistema consentendo più elevate efficienze di conversione gas naturale/energia elettrica.
- Reattore di Shift (WGSR): il monossido di carbonio ed il vapore contenuti nel syngas in uscita dal reattore SR sono convertiti in idrogeno e anidride carbonica.
- Scambiatori di calore (HEX2, HEX3): il syngas in uscita dal reattore di shift passa attraverso due scambiatori di calore, dove in uno preriscalda l'acqua necessaria (acqua demineralizzata) al processo di reforming e nell'altro viene raffreddato da un flusso d'acqua in controcorrente prima di essere miscelato con l'aria ed inviato al successivo reattore (PROX).

- Drain Trap (DRAIN): viene rimossa la condensa formatasi dopo il raffreddamento del syngas nel secondo scambiatore di calore (HEX3).
- Reattore di Ossidazione Preferenziale (PROX): per ridurre la concentrazione di CO a valori compatibili per l'alimentazione di celle a membrana polimerica è utilizzato un reattore di ossidazione preferenziale dove il CO (e anche una piccola parte di idrogeno) reagisce con una controllata quantità di aria su un apposito catalizzatore convertendosi in CO₂.
- Stacks di celle a combustibile a membrane polimerica (PEMFC): il flusso ricco in idrogeno e l'aria alimentano rispettivamente il comparto anodico e catodico delle due celle a combustibile che vengono integrate con l'unità di generazione di idrogeno. L'esausto anodico (Anodic Exhaust) è ricircolato al bruciatore catalitico. L'energia termica prodotta con il sistema di microcogenerazione deriva dal recupero termico sulle celle a combustibile (le celle a combustibile sono raffreddate con acqua).

Il modello del sistema cogenerativo, illustrato in figura 1, è stato ottenuto integrando il modello termochimico sviluppato per l'unità di generazione dell'idrogeno con il modello elettrochimico sviluppato per la simulazione del funzionamento di uno stack di celle polimeriche alimentato con gas di sintesi, di seguito descritti.

1.1 Modellazione dell'unità di generazione di idrogeno

L'unità di generazione di idrogeno, è basata sul processo di steam reforming (Masuda et al. 1994; Echigo e Tabata, 2003; Echigo e Tabata, 2004). Tale processo presenta caratteristiche favorevoli per l'integrazione con le PEMFC perché consente di ottenere un gas di sintesi con elevata concentrazione di idrogeno ed un elevato rendimento termico globale. Le prestazioni più elevate si ottengono recuperando l'esausto anodico per l'alimentazione del bruciatore catalitico del reformer.

L'unità di generazione si compone di un sistema di desolfurazione del gas naturale; un reattore di steam reforming; un reattore di shift a bassa temperatura; un reattore di ossidazione preferenziale (PROX); uno scambiatore di calore per la produzione di vapore necessario al processo; un bruciatore catalitico; scambiatori di calore ausiliari.

Il gas naturale è inviato al sistema di desolfurazione e l'acqua è inviata al generatore di vapore dedicato. Questi due flussi vengono quindi miscelati ed inviati al reformer (i catalizzatori impiegati nel reattore di reforming sono a base di nichel e rutenio).

Il gas di sintesi generato dalle reazioni di steam reforming è costituito sostanzialmente da H₂, CO e CO₂. Il rapporto S/C (steam/carbon ratio) è pari a 2.5 e la conversione del metano risulta pari al 92%.

Il syngas è quindi inviato al reattore di shift (con catalizzatore Cu-Zn) dove la concentrazione del monossido di carbonio è ridotta a circa lo 0.5% in volume.

L'abbattimento del CO è ultimato nel reattore di ossidazione preferenziale, PROX. L'aria (con una portata tale da garantire un rapporto molare O₂/CO pari a 1.5, secondo specifiche di progetto) e il gas di sintesi, proveniente dal reattore di shift, vengono miscelati ed inviati al reattore di ossidazione preferenziale, dove la concentrazione di CO è ridotta fino a valori inferiori a 10 ppm.

Il componente caratterizzante l'unità di generazione di idrogeno è appunto tale reattore che, secondo quanto dichiarato dalla casa costruttrice, vanta elevate prestazioni (Echigo et al., 2003).

Il modello del fuel processor, riportato in figura 2, è stato sviluppato in ambiente AspenPlus™.

Tabella 2. Concentrazioni molari del gas di sintesi

		REFORMER	SHIFT	PROX
H ₂	% mol	56.04	64.83	74.81
CO	% mol	9.18	0.40	<1ppm
CO ₂	% mol	7.78	16.56	19.81
H ₂ O	% mol	25.53	16.74	0.92
CH ₄	% mol	1.47	1.47	1.72
N ₂	% mol	-	-	2.73

In tabella 3 sono riportati i risultati della simulazione al variare del carico del fuel processor.

Per quanto riguarda le condizioni di alimentazione del combustore catalitico, in questa prima analisi è stato considerato solamente gas naturale (la possibilità di impiegare l'esausto anodico delle PEMFC è stata invece contemplata nel modello dell'unità di microgenerazione che prevede appunto l'integrazione dell'unità di potenza con il fuel processor).

Tabella 3. Condizioni di funzionamento al variare del carico (reformer)

$n_{NG}/n_{NG,nom}$	%	30	50	80	100
Gas naturale al processo	Nl/min	2.56	4.18	6.69	8.41
Acqua al processo	cc/min	6.52	10.65	17.03	21.42
Aria al PROX	Nl/min	0.47	0.77	1.24	1.56
Gas naturale al Burner	Nl/min	1.08	1.65	2.61	3.31
Aria al Burner	Nl/min	13.03	19.94	31.44	39.88
Syngas prodotto	Nl/min	14.12	22.70	35.94	45.0

1.2 Modellazione dello Stack di celle a combustibile a membrana polimerica (PEMFC)

1.2.1 Modello stazionario

L'alimentazione delle celle a combustibile ad elettrolita polimerico (PEMFC) con gas di sintesi è attualmente considerata una possibile soluzione per l'introduzione a breve-medio termine delle celle a combustibile sia nelle applicazioni veicolari che stazionarie. Rispetto all'alimentazione con idrogeno puro l'utilizzo di un gas riformato come combustibile anodico impone concentrazioni di monossido di carbonio inferiori al 1%, limite necessario per evitare l'avvelenamento del catalizzatore al platino che ricopre la superficie anodica. In particolare, l'effetto della presenza di CO nel combustibile di alimentazione è stato studiato dettagliatamente, sia attraverso modelli di simulazione in grado di descrivere la fenomenologia che porta all'avvelenamento del catalizzatore (il monossido di carbonio viene assorbito dal platino riducendo i siti disponibili per l'adsorbimento dell'idrogeno), che attraverso analisi sperimentali [1-8]. I sistemi di

reforming impiegati per la produzione di un gas di sintesi adatto ad alimentare le PEMFC sono quindi dotati di unità di abbattimento del CO, come ad esempio il combustore ad ossidazione preferenziale, in cui il monossido di carbonio viene selettivamente ossidato. Il gas di sintesi in uscita dal processo di reforming, è quindi costituito principalmente da idrogeno e anidride carbonica considerata come diluente.

Recenti studi, sia teorici che sperimentali [9-14], hanno invece posto l'attenzione sulla possibilità che, a causa della presenza della CO₂ nel gas di alimentazione, si verifichi nel comparto anodico la reazione di reverse water gas shift con conseguente produzione di CO.

Come dimostrano i numerosi lavori scientifici disponibili in letteratura, la simulazione numerica è uno strumento largamente utilizzato per studiare i fenomeni termofluidodinamici ed elettrochimici che avvengono nelle celle a combustibile.

In questa prima fase è stato sviluppato un modello numerico mono-dimensionale capace di predire le prestazioni di uno stack di celle polimeriche alimentato sia con idrogeno puro che con un gas riformato. Inoltre, i ridotti tempi di calcolo, legati all'approccio monodimensionale, ed il limitato numero di parametri costruttivi da fornire per la simulazione, rendono il modello sviluppato un utile strumento per la previsione delle prestazioni del sistema complesso, il prototipo, in cui la PEMFC è solo uno dei componenti.

Il modello monodimensionale. Il modello di simulazione, sviluppato a partire dal modello meccanicistico e semi-empirico di Amphlett [15], valuta le perdite di attivazione dovute sia alla diluizione che alla presenza di CO generato dalla reazione di reverse water gas shift, considerando la cinetica delle reazioni anodiche.

La validazione del modello è stata realizzata attraverso i dati sperimentali ottenuti da campagne di prove condotte su un modulo PEMFC da 1 kW.

Il modello fisico. In Figura 3 è riportato uno schema semplificato di una cella polimerica, in cui sono indicati i diversi sottosistemi oggetto della modellazione fisica. La membrana ad elettrolita polimerico è posta tra i due elettrodi, anodico e catodico, costituiti da uno strato diffusivo e uno strato ricoperto dal catalizzatore. I gas di alimentazione entrano nei canali anodico e catodico, diffondono negli strati diffusivi e giungono sugli strati catalitici dove avvengono le reazioni elettrochimiche.

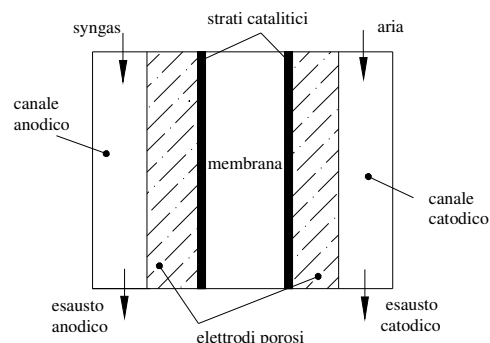


Figura 3. Schema di una cella polimerica

Il modello proposto, basato sul modello meccanicistico e semi-empirico sviluppato da Amphlett et al.[15], consente di prevedere la curva di polarizzazione di una cella polimerica alimentata con gas di sintesi. A tale scopo, il modello di riferimento è stato

modificato considerando tutte le reazioni cinetiche che possono verificarsi al comparto anodico quando sono presenti, oltre all'idrogeno, anche il monossido di carbonio e l'anidride carbonica. Tali specie chimiche, infatti, influenzano le prestazioni della cella in quanto introducono ulteriori perdite di polarizzazione.

Il potenziale di cella V_{cell} (V) può essere calcolato una volta determinati il potenziale reversibile (E_{Nernst}), le perdite ohmiche (η_{ohmic}) e le perdite di attivazione catodica ($\eta_{act,cat}$) e anodica ($\eta_{act,an}$), secondo la nota relazione:

$$V_{cell} = E_{Nernst} - \eta_{ohmic} - \eta_{act,cat} - \eta_{act,an} \quad (1)$$

Il modello sviluppato è basato sulle seguenti ipotesi semplificative:

- regime stazionario;
- strato diffusivo uniforme e trasporto di massa negli elettrodi solo lungo la direzione normale alla membrana (y);
- reagenti e prodotti assunti come miscele di gas ideali;
- concentrazioni dei reagenti variabili linearmente nei canali e perdite di pressione trascurabili;
- temperatura uniforme in tutto il sistema membrana-elettrodi-canali;
- acqua prodotta al catodo in fase liquida ed in equilibrio con il vapore contenuto nel flusso catodico
- trascurabilità dell'effetto del volume dell'acqua condensata sulle concentrazioni catodiche;
- CH₄, eventualmente presente nel gas riformato, considerato inerte.

Riguardo al trasporto d'acqua nella membrana, sono stati considerati gli effetti finali dell'electro-osmotic drag e del back diffusion (i flussi convettivi non sono presenti poiché le pressioni anodica e catodica sono assunte uguali) sulla concentrazione delle specie nel comparto anodico. Ciò significa che all'anodo, se il flusso in ingresso è secco, il contenuto d'acqua cresce lungo il canale fino alla saturazione, a causa del valore negativo del coefficiente netto di trasporto (il back-diffusion è infatti il meccanismo dominante poiché il flusso catodico è assunto completamente umidificato) [16,19]. In tali circostanze, il flusso anodico può essere assunto, in prima approssimazione, mezzo saturo.

Il potenziale termodinamico. Il potenziale di Nernst è calcolato come proposto in [15], in cui T è la temperature di cella (K), p_{H_2} è la pressione parziale dell'idrogeno all'interfaccia strato diffusivo-catalizzatore (atm) e p_{O_2} è la pressione parziale dell'ossigeno all'interfaccia strato diffusivo-catalizzatore (atm):

$$E_{Nernst} = 1.229 - 8.5 \cdot 10^{-4}(T - 298.15) + 4.308 \cdot 10^{-5} T \cdot \ln(p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{0.5}) \quad (2)$$

I valori delle concentrazioni dei reagenti sulle superfici catalitiche dell'anodo e del catodo e quindi le relative pressioni parziali sono calcolate, come illustrato in dettaglio in [20], considerando:

- il trasporto di massa delle specie all'interfaccia tra il canale di alimentazione e lo strato diffusivo. A causa del consumo di ossigeno ed idrogeno dovuto alle reazioni elettrochimiche, si verificano, lungo i canali di alimentazione, anodico e catodico, dei gradienti di concentrazione. Tali gradienti dipendono non soltanto dalle reazioni cinetiche ma anche dalla geometria dei canali, dalla distribuzione e dalla velocità dei gas. Sul lato catodico, in cui il rapporto stechiometrico è alto, la velocità può essere considerata pressoché costante e quindi la pressione parziale effettiva dell'ossigeno può essere

calcolata attraverso la media logaritmica delle pressioni parziali tra ingresso e uscita del canale stesso. Sul lato anodico, dove il rapporto stechiometrico è invece abbastanza piccolo, la riduzione di velocità è più significativa, per cui la pressione parziale dell'idrogeno, in prima approssimazione, può essere calcolata come media aritmetica delle pressioni parziali tra ingresso e uscita del canale;

- il trasporto di massa delle specie tra lo strato diffusivo e l'eventuale film d'acqua che può ricoprire i siti catalitici. Il trasporto di massa delle specie negli elettrodi porosi è modellato attraverso le equazioni di Stefan-Maxwell;

- il trasporto di massa delle specie tra il film d'acqua e la superficie catalitica. La concentrazione effettiva dell'idrogeno sul catalizzatore, così come quella delle altre specie chimiche presenti all'anodo, può essere calcolata mediante la legge di Henry, poiché il film d'acqua che eventualmente ricopre i siti del catalizzatore all'anodo è molto sottile e, non rappresenta una barriera per la diffusione delle specie.

Nel comparto catodico, invece, dove l'acqua è prodotta dalle reazioni elettrochimiche, il water film potrebbe non essere così sottile; tuttavia secondo quanto suggerito, sulla base di dati sperimentali, da Amphlett et al. [15], la concentrazione di ossigeno (e/o azoto) può essere comunque calcolata applicando la legge di Henry essendo, per membrane tipo Nafion, il massimo spessore di tale film dell'ordine di 10^{-7} cm.

Le perdite ohmiche. Le perdite ohmiche sono dovute alle resistenze elettriche interne della cella, che dipendono sia dalla resistenza al passaggio dei protoni nella membrana (R^{proton}), sia dalla resistenza al passaggio di elettroni negli elettrodi e nei piatti collettori. Come suggerito da Fowler et al. in [21], la resistenza al flusso di elettroni, che può essere considerata costante in tutto il campo di temperature in cui operano le celle polimeriche, è trascurabile rispetto alla resistenza della membrana al flusso protonico. Di conseguenza la sovratensione ohmica può essere calcolata secondo la relazione:

$$\eta_{ohmic} = I \cdot R^{proton} = I \cdot \left(\frac{r_m \cdot l}{A} \right) \quad (3)$$

dove I è l'intensità di corrente (A), r_m è la resistenza specifica della membrana (ohm cm), l è lo spessore (cm) ed A è l'area attiva di cella (cm²).

Per il calcolo della resistenza specifica della membrana è stata utilizzata l'espressione empirica, valida per membrane tipo Nafion, proposta in [21,22].

$$r_m = \frac{181.6 \cdot \left[1 + 0.03 \left(\frac{I}{A} \right) + 0.062 \left(\frac{T}{303} \right)^2 \left(\frac{I}{A} \right)^{2.5} \right]}{\left[\lambda - 0.634 - 3 \left(\frac{I}{A} \right) \right] \exp \left[4.18 \left(\frac{T - 303}{T} \right) \right]} \quad (4)$$

Nell'eq. 4 λ è il cosiddetto "water content" della membrana, cioè il parametro che indica il contenuto d'acqua della membrana, variabile tra 14 e 23.

Sulla base delle considerazioni fatte da Mann et al. [22], si può notare che il termine $181.6/(\lambda - 0.364)$, rappresenta la resistenza specifica a vuoto della membrana, alla temperatura di 30°C, mentre il termine esponenziale al denominatore è un fattore di correzione per temperature di funzionamento diverse da 30°C [23]. I termini in parentesi quadra al numeratore sono derivati da una procedura di fitting su valori di resistenza ottenuti da dati sperimentali [24], al variare della temperature e dell'intensità di corrente.

Mann et al. [22] considerano il termine λ come un parametro di fitting o un parametro empirico che descrive le condizioni della membrana elettrolitica.

Tale parametro, il cui valore, come suggerito dagli stessi autori, deve essere scelto tra 10 e 23, è influenzato da una serie di fattori, come la procedura di preparazione della membrana, i coefficienti di utilizzazione anodici e catodici, l'umidità dei gas reagenti, l'età e l'uso della membrana, etc..

La perdita di attivazione catodica. La sovratensione di attivazione catodica è calcolata mediante la relazione semi-empirica:

$$\eta_{act,cat} = \beta_1 + \beta_2 T + \beta_3 T \ln(c_{O_2}) + \beta_4 T \ln(J) \quad (5)$$

dove β_i sono dei coefficienti empirici, c_{O_2} è la concentrazione di ossigeno all'interfaccia membrana-gas (mol cm^{-3}), e J è la densità di corrente (A cm^{-2}). Poiché è possibile assumere che le perdite di attivazione catodica siano le stesse sia nel caso di alimentazione con idrogeno puro che diluito [25], i coefficienti empirici β_i sono stati stimati applicando una tecnica di regressione multipla sui valori di sovratensione ottenuti dalle prove sperimentali sul modulo alimentato con idrogeno puro [26]. In particolare, a partire da una coppia di dati sperimentali (potenziale medio di cella, densità di corrente), tali coefficienti sono stati calcolati usando le equazioni 1-4, ed assumendo che la caduta di tensione rispetto al potenziale reversibile sia dovuta unicamente alle reazioni catodiche [15] (in tali condizioni di alimentazione, infatti, le perdite di attivazione anodiche sono talmente piccole rispetto a quelle catodiche da poter essere trascurate). I valori dei coefficienti β_i calcolati sono riportati in Tabella 4.

Tabella 4. Valori dei coefficienti in eq. 5

β_1 (V)	1.430
β_2 (V/K)	$-4.612 \cdot 10^{-3}$
β_3 (V/K)	$-1.167 \cdot 10^{-4}$
β_4 (V/K)	$1.950 \cdot 10^{-4}$

La Figura 4 mostra il confronto tra le curve di polarizzazione, calcolate e i dati sperimentali per differenti temperature di funzionamento.

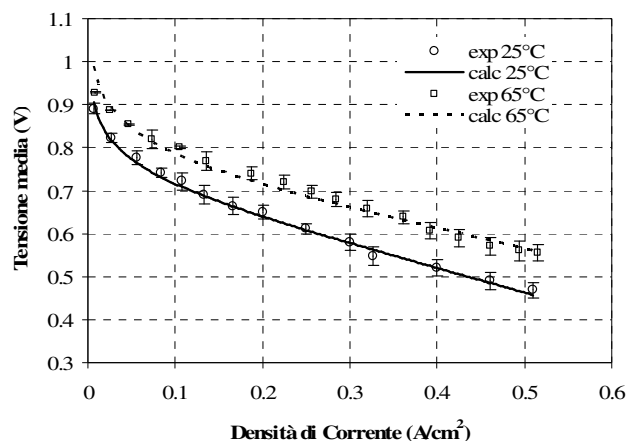
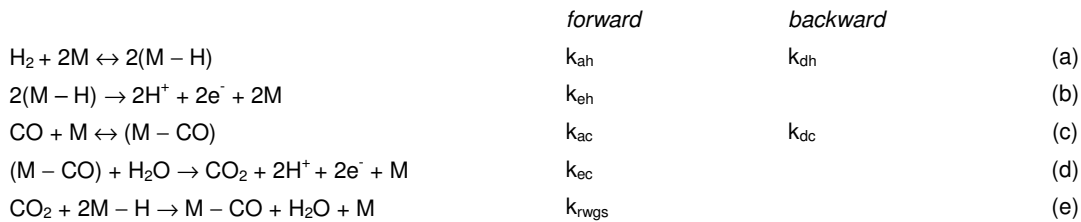


Figura 4. Tensioni medie calcolate e sperimentali al variare della temperatura di esercizio. Funzionamento in dead-end, coefficiente di utilizzazione catodico 0.5, area attiva di cella 120 cm^2 .

La perdita di attivazione anodica. Le più importanti reazioni che avvengono nel comparto anodico sono la reazione di dissociazione-adsorbimento dell'idrogeno sul catalizzatore e la sua successiva ossidazione elettrochimica. Quando l'anodo è alimentato da un gas riformato contenente CO e CO₂ possono verificarsi contemporaneamente altre reazioni, come l'adsorbimento-desorbimento e ossidazione elettrochimica del monossido di carbonio e la reazione di reverse water gas shift (RWGS) se la concentrazione di CO₂ è superiore al 20% mol. [7]. Studi sperimentali hanno dimostrato, infatti, che, in tali condizioni di alimentazione, il CO prodotto attraverso la reazione di RWGS può raggiungere valori superiori ai valori limite imposti per evitare l'avvelenamento del catalizzatore al platino.

Il modello cinetico dell'anodo è quindi basato sulle seguenti reazioni [8, 9,12, 25]:



La reazione (a) è la reazione di Tafel e rappresenta l'adsorbimento dell'idrogeno (M è un sito del catalizzatore), la reazione (b) è la reazione di Volmer e rappresenta l'elettro-ossidazione degli atomi di idrogeno adsorbiti.

L'adsorbimento-desorbimento ed l'elettro-ossidazione del monossido di carbonio sono rappresentati dalle reazioni (c)-(d), mentre la reazione (e) è la reazione di RWGS.

In condizioni stazionarie le equazioni di bilancio delle frazioni di H₂ and CO (θ_H e θ_{CO}) che ricoprono la superficie del catalizzatore sono:

$$k_{ah} \cdot p_{H_2} \cdot (1 - \theta_H - \theta_{CO})^2 - k_{dh} \cdot \theta_H^2 - k_{rwgs} \cdot p_{CO_2} \cdot \theta_H^2 - 2 \cdot k_{eh} \cdot \theta_H \cdot \sinh \frac{\eta_{act,an}}{b_h} = 0 \quad (6)$$

$$k_{ac} \cdot p_{CO} \cdot (1 - \theta_H - \theta_{CO}) - k_{dc} \cdot \theta_{CO} + k_{rwgs} \cdot p_{CO_2} \cdot \theta_H^2 - k_{ec} \cdot \theta_{CO} \cdot \exp \frac{\eta_{act,an}}{b_c} = 0 \quad (7)$$

dove k_{ah} , k_{dh} , k_{eh} , k_{ac} , k_{dc} , k_{ec} , k_{rwgs} sono le velocità di reazione, e p_i è la pressione parziale della specie *i*-esima. I coefficienti b_h e b_c (backward-to-forward *adsorption ratios* per l'idrogeno ed il monossido di carbonio), sono calcolati secondo la relazione:

$$b_h = b_c = \frac{2RT}{F} \quad (8)$$

in cui R è la costante universale dei gas (J mol⁻¹K⁻¹) e F è la costante di Faraday (C mol⁻¹).

Le densità di corrente dovute all'ossidazione elettrochimica dell'idrogeno e del monossido di carbonio sono calcolate rispettivamente mediante l'equazione di Butler-Volmer e l'equazione di Tafel:

$$J_H = 2 \cdot k_{eh} \cdot \theta_H \cdot \sinh \frac{\eta_{act,an}}{b_h} \quad (9)$$

$$J_{CO} = 2 \cdot k_{ec} \cdot \theta_{CO} \cdot \exp \frac{\eta_{act,an}}{b_c} \quad (10)$$

La densità totale di corrente nella cella risulta quindi:

$$J = J_H + J_{CO} \quad (11)$$

Le equazioni (6-11) formano un sistema in cui le incognite sono θ_H , θ_{CO} , J_H , J_{CO} e $\eta_{act,an}$. Infine, le costanti delle reazioni sono calcolate assumendo che la loro variazione con la temperatura segua la legge di Arrhenius:

$$k_i = A_i \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \quad (12)$$

I valori dei coefficienti pre-esponenziali A_i e delle energie di attivazione E_i , indicate in tabella 5, sono derivati da [7,8].

Tabella 5. Coefficienti pre-esponenziali e energie di attivazione in eq.12

	A_i	E_i (kJ/mol)
k_{ah} (A/cm ² ·bar)	$1.386 \cdot 10^3$	10.4
k_{eh} (A/cm ²)	$1.187 \cdot 10^3$	16.7
k_{ac} (A/cm ² ·bar)	$2.01 \cdot 10^8$	47.3
k_{ec} (A/cm ²)	$1.9 \cdot 10^{14}$	127.0
k_{rws} (A/cm ² ·bar)	$5.86 \cdot 10^{19}$	145.0
k_{dh} (A/cm ²)	$k_{ah} \times 5.16 \cdot 10^{12}$ (bar)	87.9
k_{dc} (A/cm ²)	$k_{ac} \times 1.91 \cdot 10^9$ (bar)	100.0

Validazione del modello. Il modello numerico descritto è stato implementato in ambiente Matlab[®]. La validazione del modello numerico è stata condotta utilizzando i dati sperimentali ottenuti nella stazione di prova per la caratterizzazione di stacks di celle polimeriche [26]. La PEMFC impiegata per l'attività sperimentale è progettata per l'alimentazione con idrogeno puro. Per consentire l'alimentazione con gas riformato è stato quindi necessario aprire il canale anodico e modificare il sistema di controllo.

Il gas di sintesi utilizzato nei tests sperimentali è una miscela sintetica di H₂, N₂, CO₂ e CH₄, preparata con la stessa composizione (su base secca) del gas riformato prodotto dal reformer pre-commerciale [27]. Inoltre, poiché la concentrazione di CO nel riformato è inferiore a 1 ppm, secondo quanto dichiarato nel data sheet del reformer, il gas sintetico, utilizzato nelle prove sperimentali, non contiene monossido di carbonio.

Pertanto, il primo termine dell'eq. 7 risulta nullo, da cui:

$$\theta_{CO} = \frac{k_{rws} \cdot p_{CO_2}}{k_{dc} + k_{ec} \cdot \exp(\eta_{act,an} / b_c)} \cdot \theta_H^2 \quad (13)$$

Il sistema di equazioni (6), (9-11) e (13), risolto mediante una procedura iterativa, fornisce i valori delle cinque incognite θ_H , θ_{CO} , J_H , J_{CO} e $\eta_{act,an}$.

Risultati della validazione. I principali parametri costruttivi ed operativi che devono essere assegnati (area attiva di cella, spessore della membrana, pressione anodica e catodica, fattori di utilizzazione dei gas anodici e catodici, composizione dei reagenti) sono indicati in Tabella 6. Il coefficiente λ è assunto pari a 11.5.

Tabella 6. Principali dati assegnati

Caratteristiche Costruttive	
Numero di celle	47
Area attiva, (cm ²)	120
Spessore membrana, <i>l</i> (cm)	0.178
Nafion 117	
Parametri Operativi	
Pressione anodo, p_{an} (bar)	1
Pressione catodo, p_{cat} (bar)	1
Fattore di utilizzazione del combustibile, U_F	0.8
Fattore di utilizzazione dell'aria, U_{air}	0.5
Composizione syngas (mol %)	75% H ₂ , 20% CO ₂ , 3%N ₂ , 2 % CH ₄

Inoltre, il funzionamento dello stack, secondo quanto dichiarato dalla casa costruttrice, prevede che il flusso anodico non sia umidificato, mentre il flusso catodico sia saturo (il sistema di umidificazione catodica è interno).

In Figura 5 sono riportate le curve di prestazione calcolate e sperimentali per due diverse temperature di esercizio, 25 °C e 50 °C. I risultati ottenuti dal modello mostrano un ottimo accordo con i dati sperimentali.

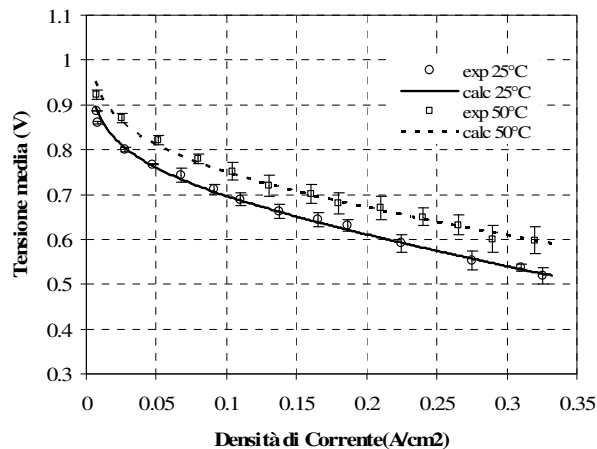


Figura 5. Curve di polarizzazione calcolate e sperimentali. Composizione anodica: 75%H₂, 20%CO₂, 3%N₂, 2%CH₄. I coefficienti di utilizzazione anodici e catodici sono rispettivamente 0.8 e 0.5.

Il modello sviluppato e validato sulla base dei dati sperimentali ottenuti da una campagna di prove condotta su un modulo PEMFC da 1.1 kW_{el}, è stato utilizzato per prevedere le prestazioni dello stack, progettato specificatamente per l'alimentazione con gas riformato, scelto per formare l'unità di potenza del sistema CHP.

In tabella 6 sono riportate le condizioni di funzionamento e le prestazioni calcolate con il modello.

Tabella 5. Prestazioni dello stack

I/I_{nom}	%	25	50	75	100
Tensione	V	36.5	34.7	32.9	31.1
Corrente	A	10	20	30	40
Syngas (72% H ₂ , 20% CO ₂ , 8% N ₂)	NI/min	7.1	12	16.7	22.3
Fattore stechiometrico H ₂		1.6	1.35	1.25	1.25
Aria	NI/min	17.6	30.7	41.4	52.1
Fattore stechiometrico aria		2.3	2	1.8	1.7
Prestazioni calcolate					
Potenza elettrica	W	365	694	987	1244
Potenza termica	W	316	668	1055	1479
Efficienza elettrica (HHV)	%	35.4	39.8	40.7	38.4

1.2.2 Modello dinamico

Per definire il comportamento dinamico dello stack è stato necessario considerare il fenomeno noto come “charge double layer”, dovuto all’accumulo di cariche elettriche all’interfaccia elettrodo-elettrolita. Tale fenomeno comporta che, a fronte di un improvviso aumento (o diminuzione) di corrente, la tensione non si adegua immediatamente, ma raggiunge il nuovo valore più lentamente. Il ritardo con cui vengono raggiunte le nuove condizioni stazionarie influenza l’entità delle perdite di attivazione anodiche e catodiche, mentre non incide né sulle perdite ohmiche, che dipendono solamente dalla corrente, né sul potenziale termodinamico (potenziale di Nernst).

Per modellare il “charge double layer” è stato considerato un circuito equivalente, nel quale lo strato a doppia carica è rappresentato da un condensatore posto in parallelo con una resistenza che rappresenta le perdite di attivazione.

L’equazione differenziale che definisce la relazione tra le grandezze citate è la seguente:

$$\frac{dv_{tr}}{dt} = \frac{1}{C} J \cdot A - \frac{1}{\tau} v_{tr} \quad (14)$$

dove v_{tr} rappresenta la tensione “dinamica” della cella, C è la capacità elettrica del condensatore, stimata da dati disponibili in letteratura in 3 F, e τ è la costante di tempo della cella (s), definita come:

$$\tau = C \cdot \frac{\eta_{act,an} + \eta_{act,cat}}{J \cdot A} \quad (15)$$

La tensione di cella risulta quindi:

$$V_{cell} = V_{st} - V_{tr} \quad (16)$$

dove V_{st} è la componente stazionaria (la differenza tra il potenziale reversibile e la perdita ohmica) e V_{tr} è la componente dinamica (le perdite di attivazione).

Inoltre le equazioni (6) e (7) diventano:

$$F\rho \frac{d\theta_H}{dt} = k_{ah} \cdot p_{H_2} \cdot (1 - \theta_H - \theta_{CO})^2 - k_{dh} \cdot \theta_H^2 - k_{rwgs} \cdot p_{CO_2} \cdot \theta_H^2 - 2 \cdot k_{eh} \cdot \theta_H \cdot \sinh \frac{\eta_{act,an}}{b_h} \quad (17)$$

$$2F\rho \frac{d\theta_{CO}}{dt} = k_{ac} \cdot p_{CO} \cdot (1 - \theta_H - \theta_{CO}) - k_{dc} \cdot \theta_{CO} + k_{rwgs} \cdot p_{CO_2} \cdot \theta_H^2 - k_{ec} \cdot \theta_{CO} \cdot \exp \frac{\eta_{act,an}}{b_c} \quad (18)$$

I risultati della simulazione sul comportamento dinamico dello stack, sono stati confrontati con i dati sperimentali acquisiti al banco prova. Nelle figure 6 e 7 è riportata la risposta dinamica dello stack, in termini di tensione, al variare della corrente, per l'alimentazione con idrogeno puro e con gas di sintesi, rispettivamente.

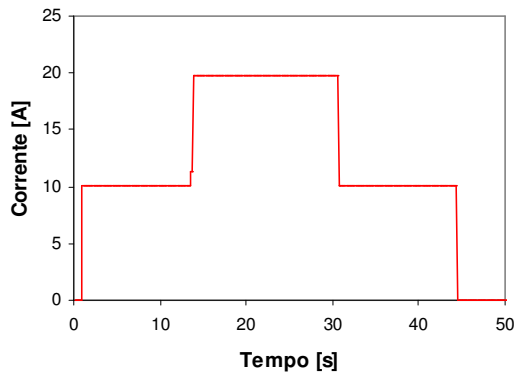


Figura 6a) Profilo di corrente imposto

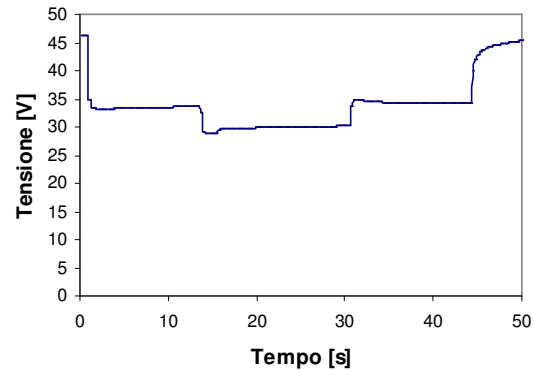


Figura 6b) Profilo di tensione misurato

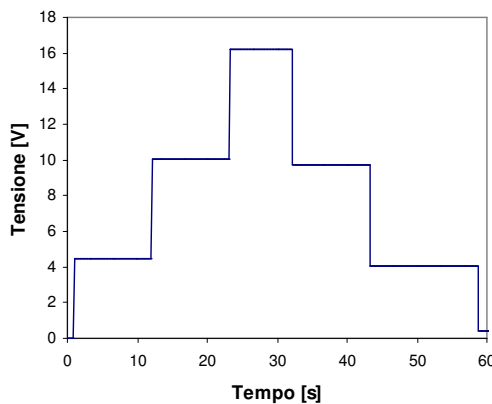


Figura 7a) Profilo di corrente imposto

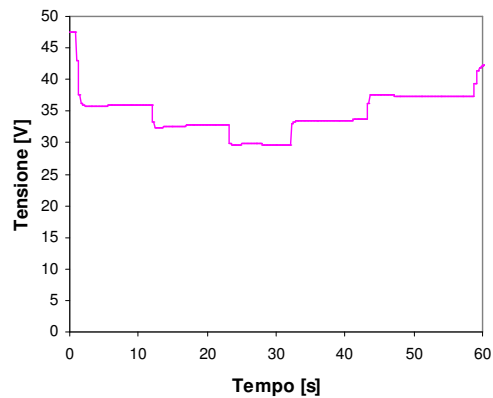


Figura 7b) Profilo di tensione misurato

2. Valutazione delle prestazioni del sistema di microgenerazione.

In tabella 7 sono riportate i principali flussi di massa, che caratterizzano l'unità di microgenerazione, calcolati per diverse condizioni di carico.

Tabella 7. Condizioni di esercizio del sistema CHP descritto in figura 1

I/I_{nom}	%	25	50	75	100
Reformer					
Gas naturale al processo	NI/min	2.47	4.25	5.94	7.93
Gas naturale al burner	NI/min	-	-	0.39	0.52
Off-gas anodico al burner	NI/min	7.25	10.20	12.72	16.91
	H_2 % dry	53.05	43.97	37.80	37.91
	CO_2 % dry	38.69	46.06	50.99	50.73
	N_2 % dry	5.33	6.35	7.06	7.05
	CH_4 % dry	2.93	3.62	4.15	4.31
Potere calorifico superiore (HHV)	kJ/kg	8856	6720	5621	5701
Syngas	NI/min	13.66	23.02	31.94	42.54
	H_2 % dry	75.08	75.16	75.24	75.32
	CO_2 % dry	20.54	20.41	20.30	20.16
	N_2 % dry	2.83	2.83	2.80	2.80
	CH_4 % dry	1.55	1.60	1.66	1.72
Acqua al processo	cc/min	6.30	10.81	15.12	20.21
Aria al PROX	NI/min	0.46	0.79	1.10	1.47
Unità di Potenza					
Fattore stechiometrico H_2		1.6	1.35	1.25	1.25
Aria	NI/min	37.03	64.39	86.93	109.47
Fattore stechiometrico aria		2.3	2	1.8	1.7

Nelle seguenti figure (8-10) sono illustrate le prestazioni dell'unità di microgenerazione.

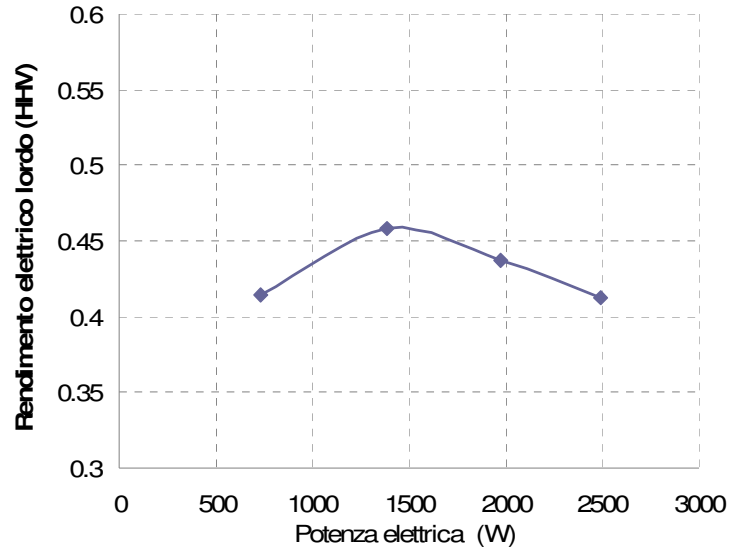


Figura 8. Rendimento elettrico lordo dell'unità di potenza (2 stacks)

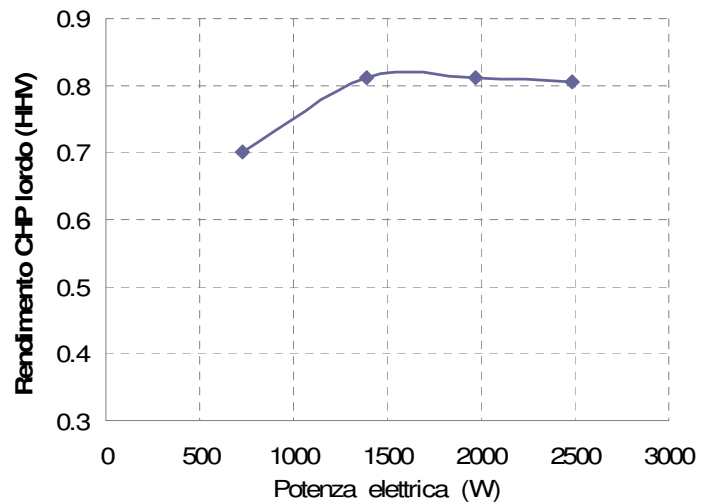


Figura 9. Rendimento cogenerativo lordo del sistema di microgenerazione

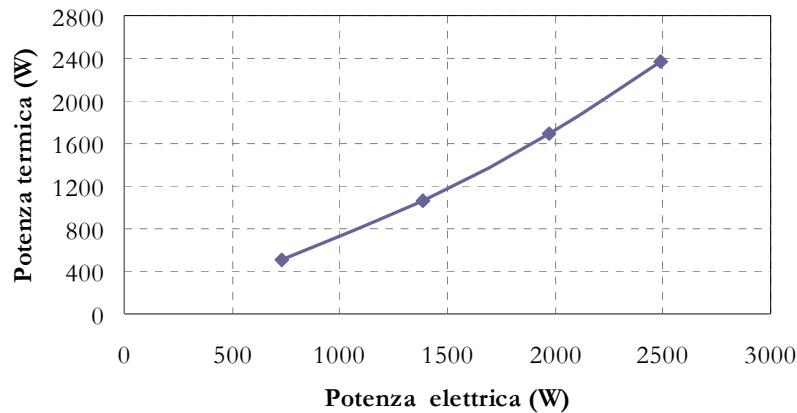


Figura 10. Curva di regolazione del sistema di microgenerazione

3. Attività sperimentale sull'unità di generazione dell'idrogeno

I sistemi di generazione di idrogeno hanno dinamiche termiche e chimiche molto diverse da quelle delle celle a combustibile, sia per quanto riguarda l'avviamento (fase di start-up), sia per quanto riguarda la risposta alle variazioni di carico.

In questo paragrafo sono riportati i risultati della prima fase dell'attività sperimentale sull'unità di generazione di idrogeno, condotta in collaborazione con l'ing. Antonella Giannini dell'ENEA.

Per poter testare il sistema di generazione di idrogeno è stato sviluppato il codice di controllo, implementato in ambiente Labview™, in accordo con quanto prescritto dalla casa costruttrice. Le attività sperimentali sono state condotte su un banco prova appositamente sviluppato, dotato della strumentazione necessaria alla regolazione e controllo delle grandezze operative e all'acquisizione dei parametri fisici fondamentali.

In tabella sono indicate le principali temperature controllate nella procedura di start-up.

Tabella 8. Principali temperature controllate nella procedura di start-up

T-A7	Temperatura Burner
T-A2	Temperatura Reformer
T-A1	Electric Heater- Evaporatore
T-A6	Electric Heater-Heat Exchanger
T-A4	Electric Heater-CO SHIFT
T-A3	Electric Heater-Desolforatore
T-A5	Electric Heater-CO SHIFT
T-A8	Temperatura PROX

In figura 12 è illustrato lo schema del banco prova dell'unità di generazione dell'idrogeno.

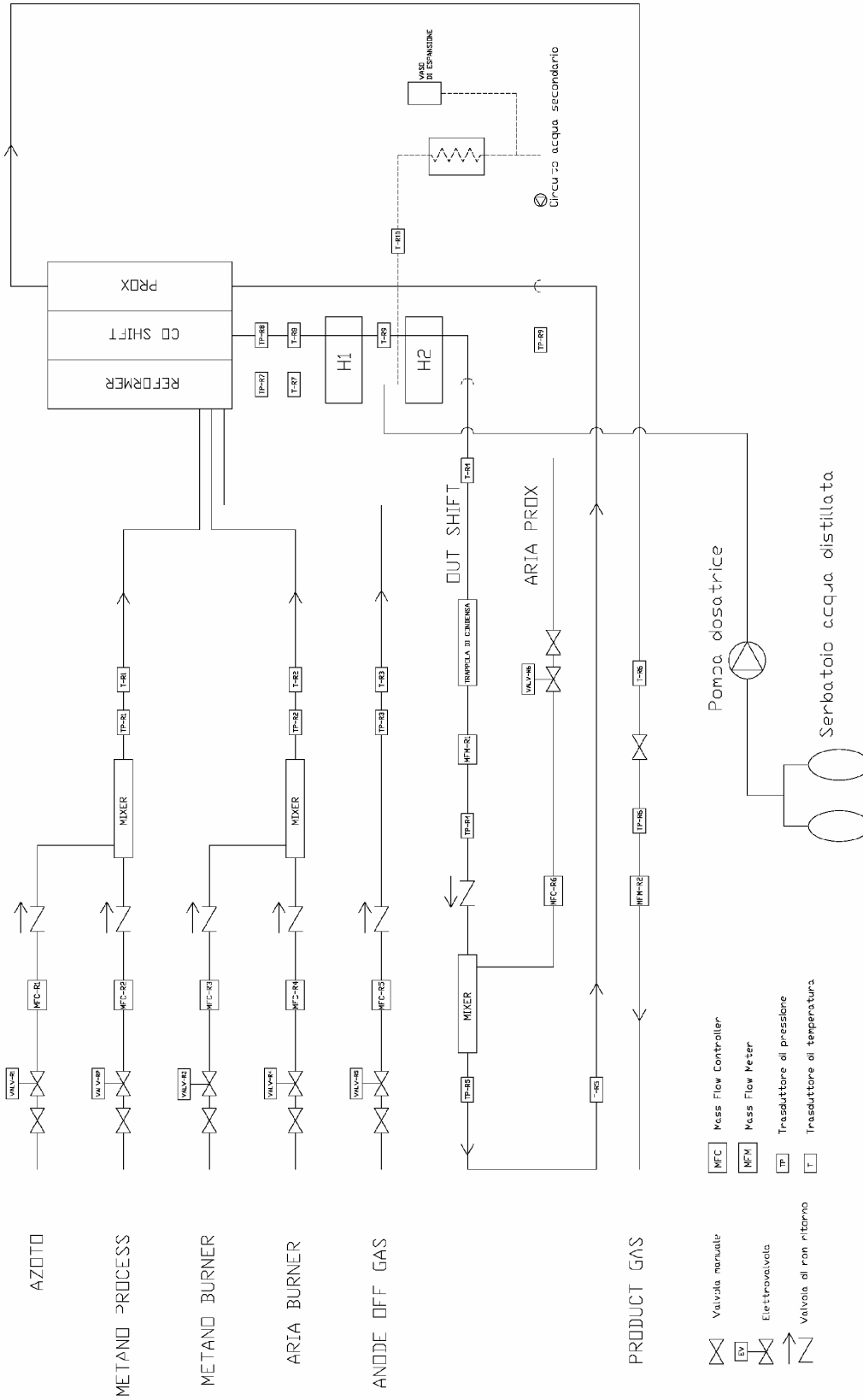


Figura 12. Schema del banco prova del reformer

Nelle seguenti figure sono riportati alcune delle grandezze di controllo acquisite al banco prova. La fase di start-up ha una durata di circa 1h. Tale fase termina quando le temperature T-A7 e T-A2 raggiungono i valori nominali di funzionamento (850°C e 680°C rispettivamente).

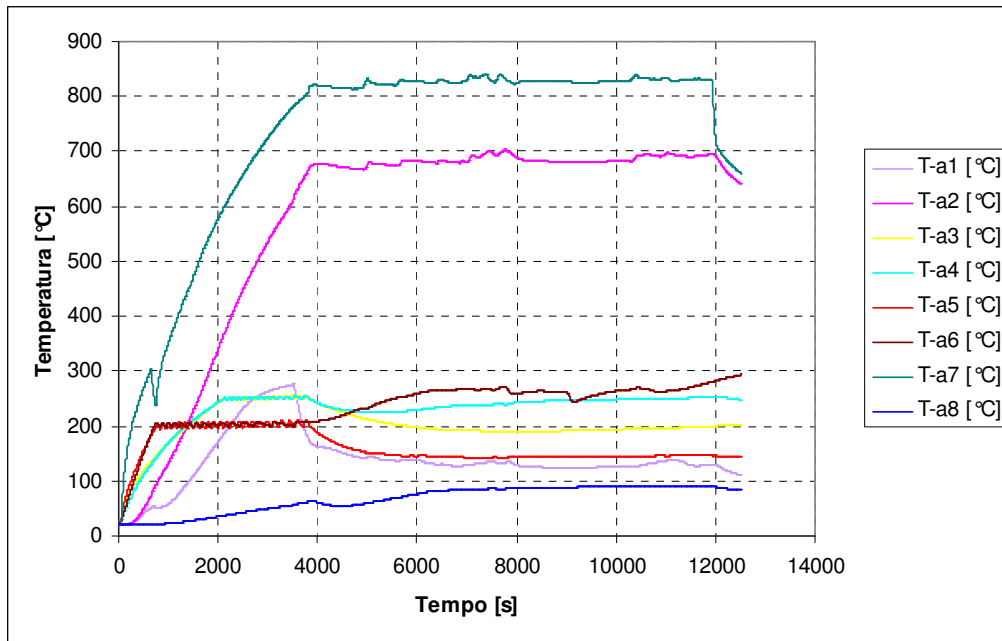


Figura 13. PROVA 1- Andamento delle temperature interne al fuel processor, misurate mediante termocoppie

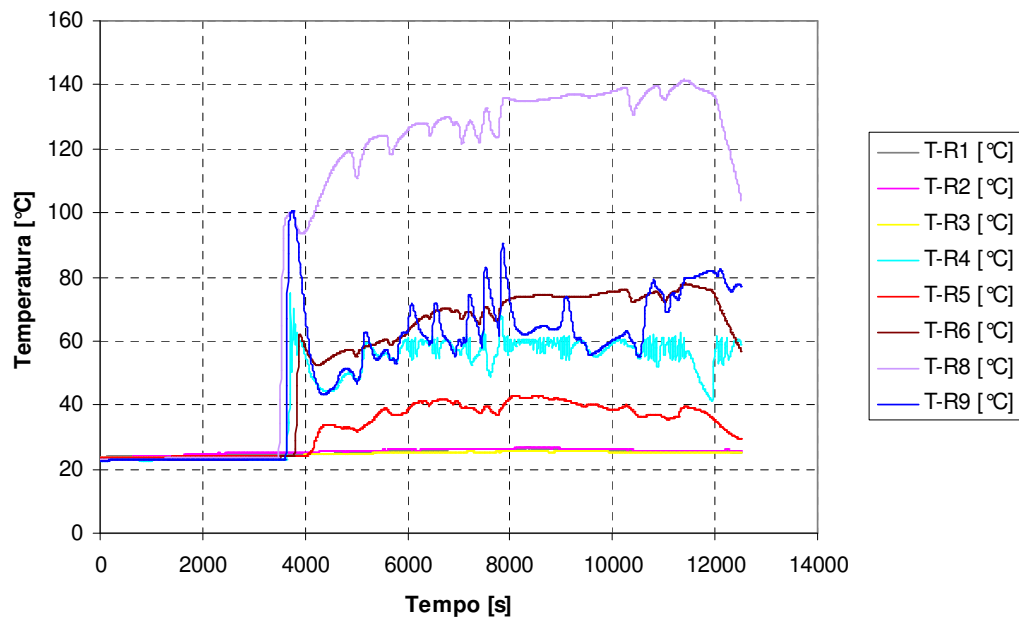


Figura 14. PROVA 1 - Andamento delle temperature dei flussi esterni al fuel processor, misurate mediante termoresistenze.

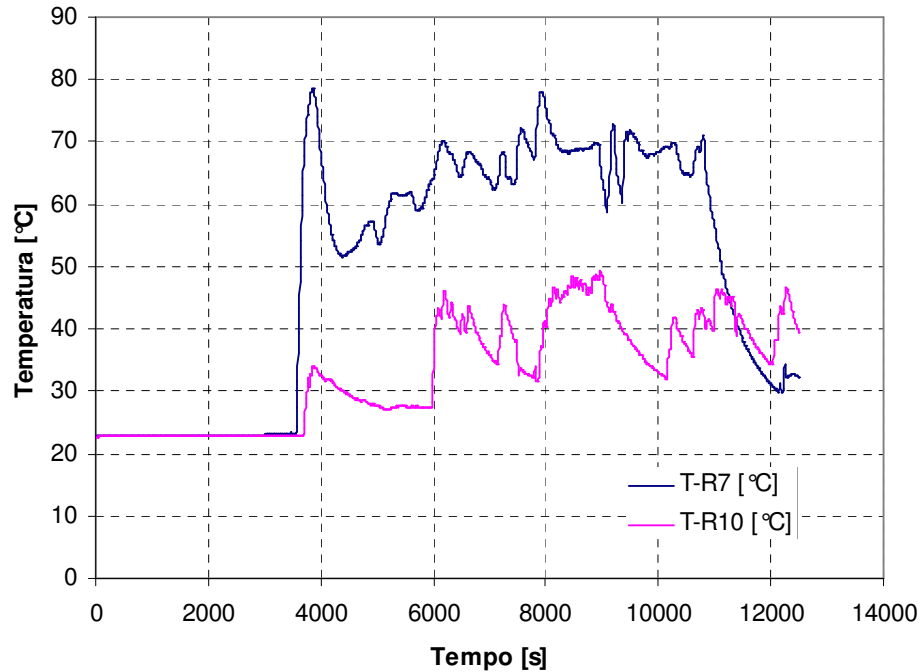


Figura 15. PROVA 1 - Andamento della temperatura dell'acqua di alimentazione al fuel processor e dell'acqua di raffreddamento (circuito secondario), misurate mediante termoresistenze.

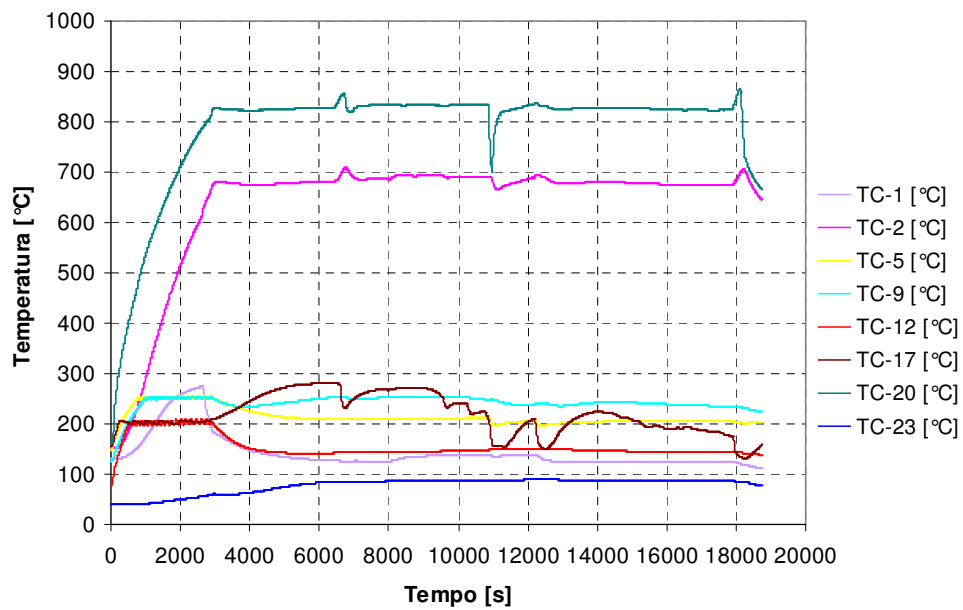


Figura 16. PROVA 1 - Andamento della temperatura dell'acqua di alimentazione al fuel processor e dell'acqua di raffreddamento (circuito secondario), misurate mediante termoresistenze.

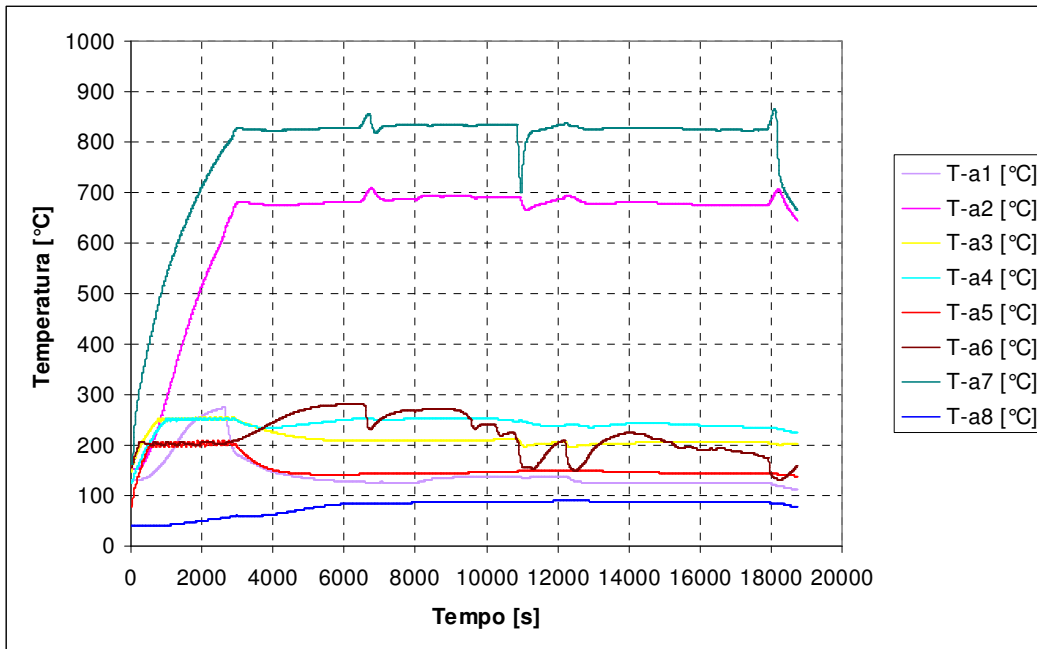


Figura 17. PROVA 2 - Andamento delle temperature interne al fuel processor, misurate mediante termocoppie.

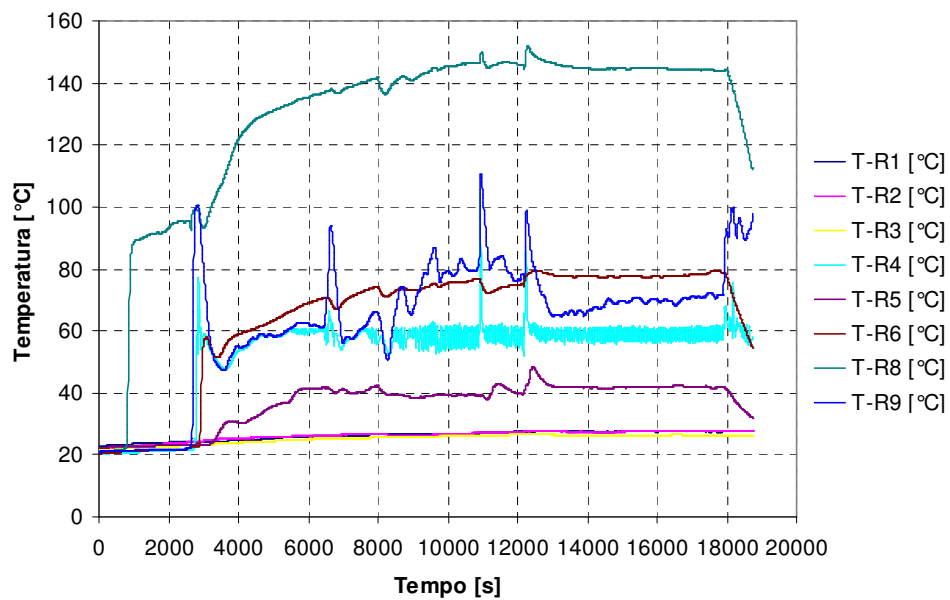


Figura 18. PROVA 2 - Andamento delle temperature dei flussi esterni al fuel processor, misurate mediante termoresistenze.

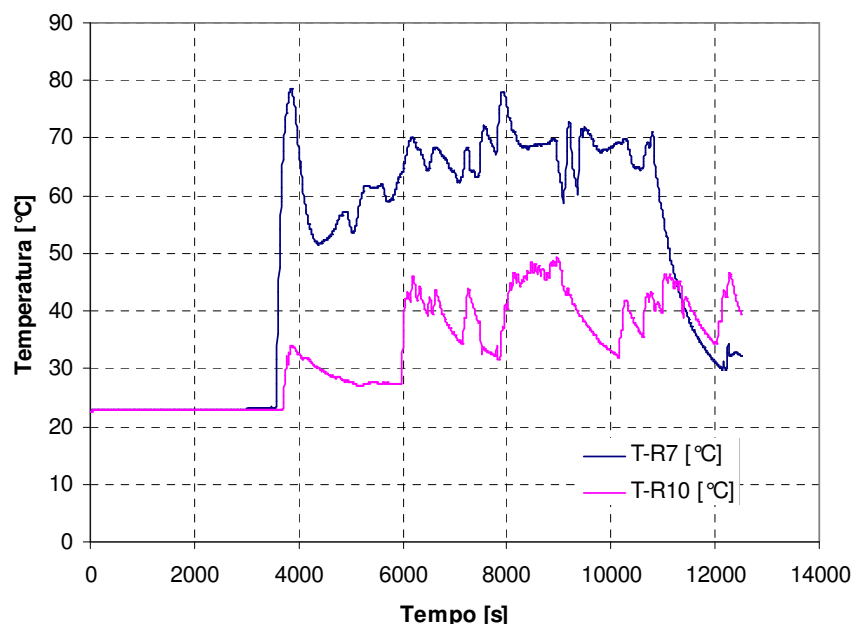


Figura 19. PROVA 2 - Andamento della temperatura dell'acqua di alimentazione al fuel processor e dell'acqua di raffreddamento (circuito secondario), misurate mediante termoresistenze.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

1. K.K. Bathia, C.Y. Wang, Transient carbon monoxide poisoning of a polymer electrolyte fuel cell operating on diluted hydrogen feed, *Electrochimica Acta*, vol.49, pp. 2333-2341, 2004.
2. S.H. Chan, S.K. Goh, S.P. Jiang, A mathematical model of polymer electrolyte fuel cell with anode CO kinetics, *Electrochimica Acta*, vol.48, pp.1905-1919, 2003.
3. T.F. Fuller, J. Newman, Water and thermal management in Solid Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Journal of the Electrochemical Society*, vol.140 (5), pp.1218-1225, 1993.
4. A. Rowe, X. Li, Mathematical modelling of proton exchange membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*, vol.102 (1-2), pp.82-96, 2001.
5. R.J. Behm, Z. Jusys, Model studies on temperature effects and catalyst poisoning in polymer electrolyte fuel cell reactions, *Journal of Power Sources*, vol.154, pp. 327-342, 2006.
6. T.E. Springer, T. Rockward, T.A. Zawodzinski, S. Gottesfeld, Model for Polymer Electrolyte Fuel Cell Operation on Reformate Feed, Effect of CO, H₂, Dilution and High Fuel Utilization, *Journal of the Electrochemical Society*, vol.148 (1), pp.A11-A23, 2001.
7. J.J. Baschuk, X. Li, Carbon monoxide poisoning of proton exchange membrane fuel cells, *International Journal of Energy Research*, vol.25, pp.695-713, 2001.
8. J.J. Baschuk, X. Li, Modelling CO poisoning and O₂ Blending in a PEM fuel cell anode, *International Journal of Energy Research*, vol.27, pp.1095-1116, 2003.
9. G.J.M.Janssen, Modelling study of CO₂ poisoning on PEMFC anodes, *J.Power Sour.*,(136),45-54, 2004.
10. R. Bellows, E. Marucchi-Soos, D. Buckley, Analysis of kinetics for carbon monoxide and carbon dioxide on polycrystalline platinum relative to fuel cell operation, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 35(4), pp.1235-1242, 1996.
11. G. Karimi, X. Li, Analysis and modelling of PEM fuel cells stack performance: Effect of in situ reverse water gas shift reaction and oxygen bleeding, *Journal of Power Sources*, vol.159, pp. 943-950, 2006.
12. T. Gu, W. K. Lee, J.W. Van Zee, Quantifying the reverse water gas shift reaction inside a PEM fuel cell, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol.56, pp. 43-49, 2005.
13. T. Gu, W. K. Lee, J.W. Van Zee, M. Murthy, The effect of reformate components on PEMFC performance: dilution and reverse water gas shift reaction, *Journal of the Electrochemical Society*, vol.151 (12), pp.A2100-A2105, 2004.
14. F.A. de Bruijn, D.C. Papageorgopoulos, E.F. Sitters, G.J.M. Janssen, The influence of carbon dioxide on PEM fuel cell anodes, *Journal of Power Sources*, vol.110, pp.117-124, 2002.
15. J.C. Amphlett, R.M. Baumert, R.F. Mann, B.A. Peppley, P.R. Roberge, T.J. Harris, Performance Modelling of Ballard Mark IV Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell, *Journal of the Electrochemical Society*, vol.142 (1), pp.1-8, 1995.

16. F. Liu, G. Lu, C-Y Wang, Water transport coefficient distribution through the membrane in a polymer electrolyte fuel cell, *Journal of Membrane Science*, vol.287, pp.126-131, 2007.
17. Q. Dong, M.M. Mench, S. Cleghorn, U. Beuscher, Distributed performance of polymer electrolyte fuel cells under low-humidity conditions, *J. of the Electrochem. Society*, vol.152 (11), pp.A2114-A2122, 2005.
18. Y. Cai, J. Hu, H. Ma, B. Yi, H. Zhang, Effect of water transport properties on a PEM fuel cell operating with dry hydrogen, *Electrochimica Acta*, vol.51, pp.6361-6366, 2006.
19. G.J.M. Janssen, M.L.J. Overvelde, Water transport in the proton exchange membrane fuel cell: measurements of the effective drag coefficient, *Journal of Power Sources*, vol.101, pp.117-125, 2001.
20. M. Minutillo, A. Perna, Behaviour modeling of a PEMFC operating on diluted hydrogen feed, *International Journal of Energy Research*, in press
21. M.W. Fowler, R.F. Mann, J.C. Amphlett, B.A. Peppley, P.R. Roberge, Incorporation of voltage degradation into a generalised steady-state electrochemical model for a PEM fuel cell, *Journal of Power Sources*, vol.106, pp.274-283, 2002.
22. R.F. Mann, J.C. Amphlett, M.A.I. Hooper, H.M. Jensen, B.A. Peppley, P.R. Roberge, Development and application of a generalised steady-state electrochemical model for a PEM fuel cell, *Journal of Power Sources*, vol.86, pp.173-180, 2000.
23. T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, S. Gottesfeld, Polymer electrolyte fuel cell model, *Journal of the Electrochemical Society*, vol.138 (8), pp.2334-2341, 1991.
24. F.N. Buchi, G.G. Shrerer, In situ resistance measurements of Nafion® 117 membranes in polymer electrolyte fuel cells, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol.404, pp.37-43, 1996.
25. T.E. Springer, T. Rockward, T.A. Zawodzinski, S. Gottesfeld, Model for Polymer Electrolyte Fuel Cell Operation on Reformate Feed, Effect of CO, H₂, Dilution and High Fuel Utilization, *Journal of the Electrochemical Society*, vol.148 (1), pp.A11-A23, 2001.
26. E. Jannelli, M. Minutillo, E. Galloni, Performance of a PEM fuel cell system fuelled with hydrogen generated by a fuel processor, *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, vol.4, pp. 435-440, 2007.
27. M. Echigo, N. Shinke, S. Takami, T. Tabata, Performance of a natural gas fuel processor for residential PEFC system using a novel preferential oxidation catalyst, *J. of Power Sour.*, vol.132, pp.29-35, 2004.