



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

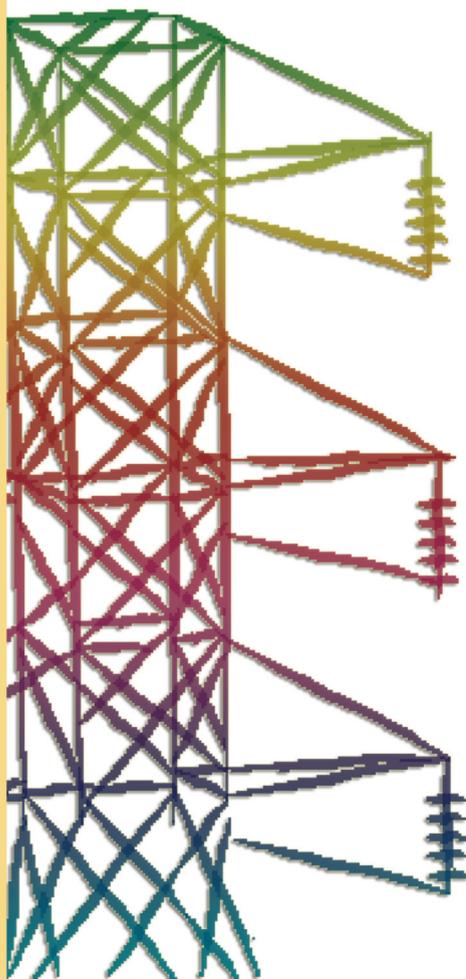


Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA SISTEMA ELETTRICO

Sviluppo di un modello numerico per la gestione di un dispositivo innovativo da utilizzare per prove di condizionamento dei componenti prodotti mediante la tecnologia delle materie plastiche

Vittorio Verda





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



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA SISTEMA ELETTRICO

Sviluppo di un modello numerico per la gestione di un dispositivo innovativo da utilizzare per prove di condizionamento dei componenti prodotti mediante la tecnologia delle materie plastiche

Vittorio Verda



SVILUPPO DI UN MODELLO NUMERICO PER LA GESTIONE DI UN DISPOSITIVO INNOVATIVO
DA UTILIZZARE PER PROVE DI CONDIZIONAMENTO DEI COMPONENTI PRODOTTI MEDIANTE
LA TECNOLOGIA DELLE MATERIE PLASTICHE

Vittorio Verda (Dipartimento di Energetica del Politecnico di Torino)

Aprile 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



Questo documento costituisce la relazione finale del programma di ricerca sviluppato nell'ambito dell'accordo tra ENEA e Politecnico di Torino avente per oggetto lo "Sviluppo di un modello numerico per la gestione di un dispositivo innovativo da utilizzare per prove di condizionamento dei componenti prodotti mediante la tecnologia delle materie plastiche".

Il programma di ricerca è stato sviluppato dal gruppo di lavoro costituito da:

Ing. Vittorio Verda, ricercatore presso il Dipartimento di Energetica del Politecnico di Torino e responsabile scientifico del programma

Ing. Adriano Sciacovelli, dottorando presso il Dipartimento di Energetica del Politecnico di Torino

Ing. Francesco Colella, dottorando presso il Dipartimento di Energetica del Politecnico di Torino

INDICE

SINTESI DELL'ATTIVITÀ DI RICERCA	Pag. 3
CAPITOLO 1. LA TECNOLOGIA DELLE CELLE A COMBUSTIBILE A CARBONATI FUSI	Pag. 6
CAPITOLO 2. DESCRIZIONE DEL SISTEMA ANALIZZATO	Pag. 9
2.1 Caratteristiche tecniche della cella a combustibile	Pag. 9
2.2 Materiali della cella a combustibile	Pag. 11
2.3 Balance of plant	Pag. 13
CAPITOLO 3. MODELLO NUMERICO DELLA CELLA A COMBUSTIBILE	Pag. 17
CAPITOLO 4. MODELLO DELLO STACK – ANALISI CHIMICA	Pag. 21
4.1 Analisi delle reazioni chimiche ed elettrochimiche	Pag. 21
4.2 Parametri di progetto	Pag. 23
CAPITOLO 5. MODELLO DELLO STACK – ANALISI ENERGETICA	Pag. 26
5.1 Calcolo del calore generato nelle reazioni chimiche ed elettrochimiche	Pag. 26
5.2 L'energia libera di Gibbs e il potenziale di Nernst	Pag. 26
5.3 Analisi delle prestazioni nelle condizioni ideali	Pag. 27
5.4 Composizione dei gas di processo	Pag. 28
5.5 Prestazioni elettriche reali	Pag. 31
CAPITOLO 6. MODELLO NUMERICO DELLO STACK	Pag. 35
6.1 Premesse	Pag. 35
6.2 Ipotesi di lavoro adottate nella definizione del modello	Pag. 36
6.3 Definizione del dominio di calcolo	Pag. 36
6.4 Proprietà dei materiali	Pag. 37
6.5 Manipolazione dell'equazione di conservazione dell'energia	Pag. 38
6.6 Condizioni al contorno	Pag. 39
6.7 Obiettivi della simulazione	Pag. 40
6.8 Flow chart del programma	Pag. 41
6.9 Risultati	Pag. 42
CONCLUSIONI	Pag. 46

SINTESI DELL'ATTIVITÀ DI RICERCA

La tecnologia delle celle a combustibile a carbonati fusi (MCFC) impiegata nei sistemi di cogenerazione stazionaria distribuita, per taglie comprese tra qualche centinaio di kW e alcuni MW, può ricoprire in prospettiva un ruolo importante all'interno del settore della produzione energetica nazionale capace di sfruttare anche fonti rinnovabili. Allo stato attuale dello sviluppo tecnologico, appaiono ancora da risolvere i problemi critici ai fini dell'industrializzazione e diffusione quali la riduzione dei costi e l'aumento dell'affidabilità e della durata.

La ricerca condotta dal gruppo di lavoro del Dipartimento di Energetica del Politecnico di Torino (Dener), in collaborazione con Fabbricazioni Nucleari S.p.A. (FN), ha riguardato lo studio dei meccanismi termofluidodinamici che governano il funzionamento dei sistemi MCFC sperimentati presso i laboratori di FN al fine di comprendere le opportunità di miglioramento delle prestazioni sia delle singole celle sia di stack di celle.

Più in particolare gli studi effettuati dal DENER sono stati finalizzati a creare un modello numerico in grado di simulare con il maggior grado di approssimazione possibile gli effettivi fenomeni chimico fisici che si verificano in cella ed in stack.

Al fine di comprendere lo stato dell'arte della simulazione numerica di MCFC è stata condotta una analisi dei modelli presenti in letteratura scientifica. I modelli riscontrati possono essere caratterizzati in due grandi famiglie a seconda del livello di dettaglio considerato. Nel caso in cui l'attenzione è concentrata sul funzionamento della singola cella è possibile adottare modelli a parametri concentrati o modelli caratterizzati dalla soluzione numerica di equazioni alle derivate parziali. In particolare in alcuni vengono applicate equazioni di bilancio macroscopiche al fine di valutare le performance e le portate della cella. Viceversa in altri è adottato un approccio alle differenze finite per lo studio delle temperature e delle specie chimiche.

Lo studio a livello di stack è condotto prevalentemente applicando analisi di tipo macroscopico che mascherano i dettagli più fini delle singole celle a combustibile. Inoltre tali modelli sono generalmente focalizzati sullo studio di un particolare aspetto dello stack, ad esempio sulla distribuzione dei gas di alimentazione.

Da letteratura è inoltre possibile reperire parametri e dati riguardanti i componenti delle MCFC, tra cui conducibilità termica ed elettrica dei materiali, caratteristiche dei mezzi porosi, parametri significativi delle reazioni elettrochimiche presenti nelle MCFC.

Da un'analisi dei disegni costruttivi della cella si può notare come la geometria presenti periodicità angolare. Tale periodicità è presente anche per quanto concerne le condizioni di alimentazione della cella a combustibile. Nel caso considerato lo studio della MCFC con configurazione circolare può essere ridotto all'analisi di un settore con apertura di 90° . Poiché l'analisi è incentrata sulla singola cella è possibile ridurre ulteriormente la complessità della geometria

adottando opportune condizioni al contorno per simulare l'alimentazione della MCFC. La realizzazione della geometria è realizzata conformemente alla documentazione a disposizione, dalla quale sono stati ricavati diametri e spessori dei componenti della cella a combustibile. La porzione di cella considerata è studiata considerando una geometria tridimensionale.

Per la realizzazione del modello sono state adottate le ipotesi di condizioni stazionarie, comportamento ideale delle miscele dei gas, flussi laminari ed incomprimibili, proprietà omogenee ed isotrope dei materiali costituenti la cella. Il modello è costituito da un sistema di equazioni alle derivate parziali che consentono di descrivere i vari fenomeni presenti all'interno della cella a combustibile.

In particolare i fenomeni fisici considerati utilizzando opportune equazioni di trasporto sono legati al trasporto della massa, dell'energia e della carica. Le reazioni chimiche ed elettrochimiche compaiono in queste equazioni come termini sorgente e condizioni al contorno.

L'importante conclusione alla quale si è giunti dall'analisi dei risultati è costituita da una sostanziale disomogeneità nella distribuzione della concentrazione delle specie reattive (in particolare l'idrogeno e in misura minore l'ossigeno) lungo la superficie attiva della cella. Questo determina una elevata densità di corrente nella zona centrale della cella, mentre la parte più esterna evidenzia una produzione nettamente inferiore. La soluzione evidenziata per ovviare a questa problematica è costituita da una differente distribuzione dei gas principalmente nel comparto anodico, da realizzarsi attraverso canali a sviluppo prevalentemente radiale da ricavarsi nella parte del piatto metallico di distribuzione rivolta verso la superficie attiva dell'anodo. Il gruppo di ricerca ritiene che la configurazione di questi canali sia fondamentale per l'ottimizzazione delle prestazioni della cella a combustibile e pertanto meriti uno studio dedicato.

Per quanto riguarda celle di geometria differente da quella circolare, i risultati ottenuti hanno evidenziato come con l'attuale sistema di distribuzione dei fluidi, una geometria quadrata consentirebbe di aumentare la densità media di corrente ottenuta dalla cella.

Il campo delle temperature è uno dei fattori chiave per quanto concerne le prestazioni di una cella a combustibile e allo stesso modo di uno stack di celle. In particolare le proprietà dei materiali e dei gas risultano funzioni fortemente dipendenti dalla temperatura. Da ciò consegue che differenti condizioni di funzionamento possono instaurarsi in una cella qualora fossero presenti rilevanti gradienti termici.

Data l'importanza del campo di temperature è stato realizzato un modello numerico in grado di simulare l'andamento delle temperature all'interno dello stack di celle. In particolare l'equazione dell'energia è discretizzata tramite uno schema alle differenze finite. Tale tipologia di schema numerico si presta particolarmente qualora vengano adottate delle griglie di calcolo cartesiane e strutturate. A tal fine il modello adotta l'ipotesi di assialsimmetria dello stack, in tal

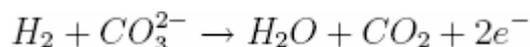
modo la griglia adottata è bidimensionale. Per poter simulare in modo significativo il campo delle temperature, sono calcolati a priori il campo delle velocità nei mezzi porosi e i termini di generazione di calore in modo tale che fossero disponibili per l'implementazione dello schema alle differenze finite. Le caratteristiche fisiche dei materiali sono stati reperiti da letteratura e dalla documentazione già disponibile.

Il modello è stato validato utilizzando i risultati sperimentali relativi a uno stack di 15 celle realizzato da FN. I risultati del confronto mostrano la bontà del modello e lo rendono adatto a simulare stack costituiti da un numero elevato di celle.

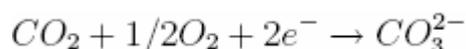
CAPITOLO 1. LA TECNOLOGIA DELLE CELLE A COMBUSTIBILE A CARBONATI FUSI

L'elettrolita delle celle a combustibile a carbonati fusi (MCFC) è una combinazione di carbonati alcalini, che permeano una matrice ceramica solitamente di LiAl_2 . Questa tipologia di celle è progettata per lavorare ad alta temperatura (oltre 600°C , normalmente prossima a 650°C) ed ha già raggiunto scale dimensionali commerciali. Alle alte temperature l'elettrolita carbonioso impiegato passa sottoforma di sale ad alta conducibilità ionica, grazie alla mobilità acquisita dagli ioni carbonato. Queste condizioni termiche inoltre, non richiedono catalizzatori in metalli nobili per i processi elettrochimici di ossidazione e riduzione. Si può così ricorrere all'impiego di metalli poco costosi per i componenti di cella quali nichel (anodo) e ossido di nichel (catodo), che garantiscono prestazioni adeguate per promuovere le reazioni di cella.

Le reazioni elettrochimiche coinvolte sono



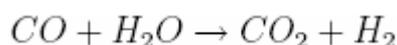
all'anodo e



al catodo. La reazione complessiva di cella è



Si noti che il monossido di carbonio non viene direttamente consumato nella reazione elettrochimica, ma produce H_2 addizionale quando si combina con l'acqua nella reazione di water-gas shift

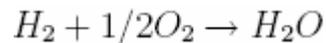
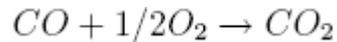


A fianco della reazione che coinvolge H_2 ed O_2 per produrre H_2O , l'equazione 1.3 indica un trasferimento di CO_2 dal flusso gassoso catodico a quello anodico per mezzo degli ioni CO_3^{2-} , accompagnato da due Faraday di carica (2 grammi mole di elettroni).

Il fabbisogno di CO_2 per le richieste del catodo costringe ad adottare soluzioni tecniche che consentano al contempo di:

1. trasferire la CO_2 dall'uscita anodica all'alimentazione catodica;
2. produrre CO_2 aggiuntiva mediante combustione del gas anodico esausto, che verrà poi miscelato con l'aria in ingresso al catodo.

Per questi motivi è usuale nelle MCFC che l'anidride carbonica generata all'anodo (primo termine dell'eq. 1.1) sia convogliata mediante circuito esterno alla cella al catodo (secondo termine dell'equazione 1.2) a seguito di combustione delle sostanze combustibili ancora presenti nei gas con l'aria immessa dall'ambiente esterno:



Le MCFC sono state sviluppate per impianti di produzione di potenza a gas naturale o alimentati a carbone, con prospettive nei campi industriale, della produzione elettrica commerciale e militare. Si parla comunque di applicazioni prevalentemente stazionarie, ove dimensioni relativamente grandi, pesi elevati e lunghi tempi di avviamento non rappresentano particolari problemi. L'interesse per l'impiego terrestre della tecnologia delle fuel cell è dovuto principalmente all'elevata efficienza e alle ridotte emissioni di inquinanti (virtualmente non vi è emissione di gas acidi o particelle solide). Si pensa a piccole utenze distribuite per la produzione capillare sul territorio di energia elettrica: sistemi da qualche centinaio di kW fino a 1–2 MW, possono essere gestite localmente presso le utenze, per consentire l'impiego in cogenerazione. Impianti più grandi (fra 1 e 10 MW) sarebbero verosimilmente impiegati per la generazione distribuita di elettricità mediante alimentazione a gas naturale.

Le MCFC possono raggiungere un rendimento di primo principio del 40–55% se si considera la sola produzione di energia elettrica e relazionandosi al potere calorifico inferiore del combustibile (PCI). I cicli più virtuosi sono però quelli ibridi fuel cell/turbina a gas: essi consentono efficienze elettriche prossime al 70% e di primo principio di oltre il 90% nel caso in cui il calore di scarto sia recuperato ed impiegato in cogenerazione [5]. Per questo motivo si ritiene che una loro ampia diffusione si potrà avere una volta superate le barriere dei costi di produzione, per la costruzione di grandi impianti in grado di fornire il carico di base alla rete elettrica. A questo punto diverrebbe ragionevole l'alimentazione con gas derivato da gassificazione del carbone che, una volta depurato adeguatamente, è compatibile con l'impiego in fuel cell ad alta temperatura.

Appare dunque importante il settore dei grandi impianti (da 100 a 300 MW), utilizzabili anche per il ripotenziamento di esistenti centrali obsolete. Le MCFC, insieme alle Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) accoppiate con gassificatori dedicati presentano i migliori attributi per questa tipologia di mercato.

Le sempre più stringenti normative concernenti i limiti di emissione di sostanze inquinanti porteranno a sempre maggiori costi per i sistemi di abbattimento negli impianti tradizionali a combustione. Questo andrà evidentemente a favore dei sistemi a fuel cell, che garantiscono valori di emissione al di sotto di qualsiasi limite attualmente raggiungibile. Grazie ai rendimenti elettrici molto elevati si può infine recuperare il gap economico introdotto dal processo di gassificazione e purificazione, che risulta comunque piuttosto elevato.

Un'altra caratteristica da sottolineare delle celle a combustibile è la scarsa dipendenza dall'effetto scala dei costi di produzione e delle efficienze di lavoro rispetto ad altre tecnologie energetiche. Gli impianti piccoli operano in condizioni analoghe a quelli di taglia maggiore, con le medesime ridotte concentrazioni di emissioni e costi paragonabili. Ciò apre prospettive di impiego a questa tecnologia in ambiti ove le tecnologie tradizionali non sono applicabili.

Questa tecnologia, nonostante tutto, è ancora in fase di sviluppo e non si può dire che abbia effettivamente raggiunto uno stadio di maturità tale da poter competere a livello commerciale con i sistemi convenzionali di conversione di energia. Attualmente vi è una sola azienda privata che si è lanciata nella commercializzazione delle MCFC negli U.S.A.: la FuelCell Energy (FCE), che propone taglie da 300 kW, 1,5 e 3 MW. Si riportano qui di seguito le principali caratteristiche tecniche dell'impianto di taglia maggiore:

Potenza elettrica 3,0 MW netti in corrente alternata
Efficienza elettrica 57% con gas naturale
Potenza termica circa 1.2 MW
Fattore di Utilizzo del combustibile 95%

Sia Europa che Giappone contano almeno uno sviluppatore di questa tecnologia: MTU Friedrichshafen (Germania), Ansaldo (Italia) e Ishikawajima-Harima Heavy Industries (Giappone). Le sfide che i ricercatori devono ancora affrontare per sono molte prima di poter considerare questa tecnologia matura. Le più importanti riguardano i seguenti aspetti:

- relativa lentezza nella reazione di ossidazione dell'ossigeno;
- alta volumetria richiesta per grandi potenze se paragonate ad impianti di tipo tradizionale di pari potenza;
- densità di potenza relativamente bassa;
- corrosione causata dalla natura dell'elettrolita impiegato;
- breve durata di vita delle celle;
- costi di produzione elevati.

I vantaggi che queste celle presentano sono la flessibilità e le alte temperature di funzionamento. Chiaramente lo sviluppo deve essere rivolto in primis ad ottenere sistemi con elevata densità di potenza, in modo da poter ridurre taglia e pesi a livelli paragonabili alle tecnologie tradizionali. Per raggiungere questi obiettivi, parallelamente agli studi sperimentali sono stati portati avanti molti lavori di modellazione e simulazione, per meglio comprendere e padroneggiare i molteplici fenomeni fisici coinvolti nel funzionamento di questi apparecchi. Gli sforzi si sono distribuiti fra ricerca di materiali più adatti e prestanti, miglior comprensione dei processi elettrochimici e dei fenomeni di trasporto, evoluzione continua dei componenti per migliorarne la funzionalità, e riduzione delle perdite di tensione nei componenti. Finora sono stati sviluppati molteplici modelli teorici per l'analisi del comportamento delle MCFC.

CAPITOLO 2. DESCRIZIONE DEL SISTEMA ANALIZZATO

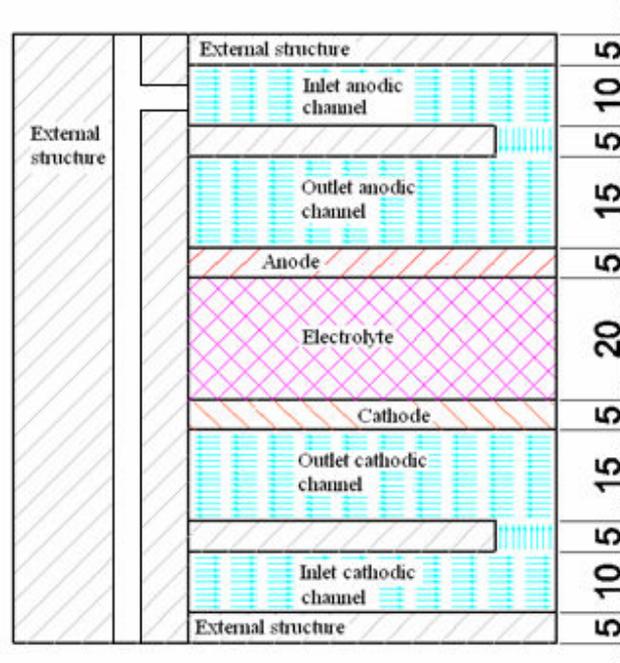
Un generico sistema per la produzione di potenza basato sulla tecnologia delle celle a combustibile è costituito da un certo numero di celle, in ciascuna delle quali avvengono le reazioni elettrochimiche descritte nel capitolo 1. Queste celle sono combinate in unità modulari mediante connessione elettrica, in modo da poter fornire la potenza elettrica richiesta con una opportuna corrente e tensione. Inoltre sono presenti organi ausiliari di impianto, anche indicati con l'espressione *balance of plant*, che provvedono a:

- condizionamento delle portate dei gas di alimentazione (incluso un sistema di trattamento del combustibile se necessario);
- gestione termica del sistema;
- condizionamento della potenza elettrica in uscita;
- altre funzioni ausiliarie e di interfacciamento.

2.1 Caratteristiche tecniche della cella a combustibile

La cella in esame presenta una geometria particolare. Differisce da quelle adottate tradizionalmente con geometria planare rettangolare, oppure costituite da stack con celle tubolari, particolarmente indicate per MCFC e SOFC che lavorano ad alta temperatura. I componenti sono infatti piani e circolari: la struttura risulta costituita da un insieme di piatti impilati a conferire una geometria cilindrica con diametro di 170 mm.

L'impilaggio dei diversi componenti a formare una singola cella deve essere chiaramente eseguito consentendo la continuità dei condotti di alimentazione e scarico dei vani anodico e catodico; questi presentano diametri di 6 mm (alimentazione) ed 8 mm (scarico). Le dimensioni sono evidentemente differenti per via delle diverse temperature dei gas che li attraversano; per rendere accettabile la distribuzione dei gas nei vani, i progettisti hanno previsto quattro condotti per ogni funzione disposti circonferenzialmente con angoli di 90°. I fori in ogni strato della cella sono dunque sedici, ma questa configurazione risulta problematica dal punto di vista della distribuzione del gas nel suo deflusso, con formazione di zone ove i gas ristagnano, altre dove le velocità sono superiori a quelle ideali. La distribuzione dei gas è sicuramente uno degli elementi che possono essere migliorati. Risulta evidente che maggiore è il numero dei condotti e migliori sono le condizioni di distribuzione del campo di moto dei gas di processo, così come la distribuzione delle reazioni chimiche coinvolte.



Sezione assiale della MCFC studiata.

Il numero di celle che si possono accoppiare a formare uno stack è sostanzialmente legato alle dimensioni del banco di prova, ma virtualmente illimitato. E' sufficiente il semplice impilaggio di più elementi completi rispettando il vincolo sopra citato riguardante i condotti per i gas. Praticamente la situazione è più complessa, poiché al crescere del numero di celle occorrono portate maggiori di gas che percorrono i condotti di distribuzione: le perdite di carico aumentano però proporzionalmente con il quadrato della portata volumica e linearmente con la lunghezza del percorso.

Oltre un certo limite è dunque consigliabile non spingersi, poiché gli squilibri nella distribuzione delle portate diverrebbero non trascurabili. La connessione elettrica fra i diversi elementi è necessariamente in serie, poiché le tensioni che le reazioni elettrochimiche di cella sono in grado di fornire sono molto ridotte. La corrente resa disponibile alimentando il dispositivo è continua, per cui è necessaria la trasformazione

in corrente alternata erogata alla tensione dell'utenza connessa (o della rete) prima di poterla impiegare; è dunque necessaria la presenza di uno o più inverter per il condizionamento della potenza uscente. Per raggiungere la tensione nominale di impianto richiesta basterà valutare il numero di celle componenti il singolo stack; lo stesso ragionamento vale per il numero di stack connessi in parallelo necessari ad ottenere la potenza nominale desiderata.

E' qui di seguito riportata una breve descrizione di quelli che sono i diversi componenti costituenti la cella e della loro funzione.

Piatti separatori: realizzati in acciaio, presentano solamente i fori di passaggio per i gas di processo. Separano i flussi gassosi relativi a celle confinanti sovrapposte.

Piatti di alimentazione e scarico: anch'essi in acciaio, ma oltre ai fori presentano delle scanalature che mettono in comunicazione i condotti di alimentazione e scarico con i rispettivi vani, che esse stesse delimitano; presenti entrambe sia lato anodo che lato catodo.

Convogliatori di flusso: presentano nella parte centrale un'area dotata di piccoli fori, che consente ai gas di processo di invertire la direzione del moto passando dal vano di alimentazione a quello di scarico, entrando cos'ì in contatto con anodo o catodo. Il foro non è monolitico perchè si vuole cercare di ottenere una distribuzione uniforme della portata. Sono anch'essi in acciaio.

Piatti per anodo/catodo: delimitano lateralmente i dischi anodico e catodico, per cui presentano un foro centrale con diametro di 95 mm entro cui alloggiarli.

Griglie o reti: strutture assimilate a mezzi porosi, costituite da una maglia in fili di acciaio con il compito di distribuire uniformemente i flussi dei gas che percorrono i vani, entro i quali sono alloggiate.

Anodo e catodo: sono i componenti attivi della cella, che forniscono le superfici sulle quali possono avere luogo le reazioni elettrochimiche che forniscono l'energia elettrica.

Matrice: deve essere realizzata con materiali particolari, permeabili alle specie ioniche che devono essere trasferite fra vano anodico e catodico, ma non attraversabile dai gas di processo. Costituisce il componente critico del sistema, poiché i materiali impiegati tutt'oggi perdono la loro integrità fisica dopo un periodo di tempo limitato di funzionamento, come avviene per la MCFC testata presso FN.

2.2 Materiali della cella a combustibile

Nella metà degli anni '60 i materiali degli elettrodi erano, nella maggior parte dei casi, metalli preziosi, ma la tecnologia evolvette presto verso le leghe a base di Nichel per l'anodo e in ossido di nichel per il catodo. Dalla metà degli anni '70, i materiali per elettrodi ed elettrolita (carbonati fusi/LiAlO₂) sono rimasti sostanzialmente gli stessi. Lo sviluppo più importante ottenuto negli anni '80 riguardò le metodologie di fabbricazione della struttura dell'elettrolita, ma è anche in questo periodo che performance e durata vennero notevolmente migliorate. Negli ultimi 28 anni si è assistito ad una evoluzione delle prestazioni delle singole celle notevole, passando da circa 10 mW/cm² fino ad oltre 150 mW/cm².

Il processo convenzionale per la fabbricazione della struttura elettrolitica fino intorno al 1980 coinvolgeva la pressatura a caldo (a pressioni di circa 5000 psi) di una miscela di LiAlO₂ e carbonati alcalini (tipicamente 50% in volume allo stato liquido) a temperature leggermente al di sotto della temperatura di fusione dei sali di carbonato. Questa struttura elettrolitica deve avere uno spessore relativamente ridotto (1 o 2 mm), per cui è difficile da produrre in forme di grosse dimensioni per via dei particolari macchinari richiesti.

I materiali impiegati nelle MCFC sono limitati da numerose considerazioni tecniche.

Anche se quelle impiegati attualmente funzionino a dovere, si è indirizzati nella ricerca di materiali alternativi per catodo ed elettrolita, per potere incrementare ulteriormente prestazioni e vita utile fino ad un minimo di cinque anni, oltre a ridurre i costi di produzione. Vengono qui descritti più nel dettaglio i materiali impiegati nella costruzione dei componenti della cella.

Anodo: gli anodi costruiti attualmente sono fatti di una lega Ni-Cr/Ni-Al. Il cromo viene aggiunto per eliminare il problema della sinterizzazione in produzione.

Ad ogni modo, i componenti in questo materiale tendono a deformarsi quando sottoposte al carico applicato ai componenti dello stack per minimizzare le resistenze di contatto. Il Cr viene litiato dall'elettrolita; così esso consuma carbonato. Gli sviluppatori stanno cercando di minimizzare la quantità di cromo (8%) per ridurre le perdite di elettrolita, ma si è visto che riducendo la sua concentrazione del 2% il fenomeno viene incrementato notevolmente. Sono state sviluppate leghe di Ni-Al che garantiscono resistenza allo scorrimento con le minime perdite di elettrolita. La bassa tendenza allo scorrimento è da attribuire alla formazione di LiAlO_2 disperso nel Ni. Anche se i componenti di lega aggiunti al Ni garantiscono un miglioramento di caratteristiche sufficiente è la stessa tecnologia del nichel a presentare costi elevati. Altre leghe, come Cu-Al unito a LiFeO_2 non hanno fornito risultati soddisfacenti, così gli sforzi si stanno concentrando nel ridurre il prezzo dell'unità di anodo in lega di Ni.

L'anodo della MCFC in questione è composto in Ni.

Catodo: un materiale accettabile per il catodo deve avere una conducibilità termica sufficiente, rigidità strutturale e ridotto rateo di dissoluzione nei carbonati alcalini fusi per evitare precipitazioni di metallo nella struttura dell'elettrolita.

I catodi attuali sono composti di NiO litiato. Studi recenti hanno mostrato che il nichel si dissolve quindi precipita e si riforma come impurità nell'elettrolita della matrice.

Ciò riduce le prestazioni e può anche cortocircuitare la cella. La dissoluzione del catodo sembra essere la prima causa limitante per la vita delle MCFC, soprattutto se lavorano in pressione. Per celle che operano a pressione atmosferica, si sta cercando di incrementare la basicità dell'elettrolita (usando un sale come il Li/NaCO_3). Un altro approccio è quello di ridurre la pressione parziale della CO_2 . Ad oggi un materiale in fase di sviluppo è il LiFeO_2 molto instabile chimicamente: non presenta in sostanza dissoluzione. Le prestazioni si presentano però inferiori rispetto ai catodi in NiO a pressione atmosferica a causa della lenta cinetica, mentre migliora nel confronto sotto pressione.

Matrice: l'attuale materiale strutturale è strettamente impacchettato unendo α - o γ - LiAlO_2 allo stato polverulento con fibre o altri materiali strutturali. Test a lungo termine su tale componente hanno mostrato crescita significativa di agglomerati

e trasformazione della fase γ - in fase α -, inducendo dannosi cambiamenti nella struttura porosa. Le particelle crescono rapidamente alle temperature più elevate con atmosfere povere di CO₂ e con sali e fumi altamente basici. La fase γ è stabile a più di 700 °C, dal momento che la fase α è stabile fra i 600 e 650°C. La crescita di tali particelle è conseguente ad un meccanismo di dissoluzione-precipitazione. La matrice deve essere anche sufficientemente robusta per sopportare gli stress meccanici e termici operativi, e mantenere il confinamento del gas. Ripetuti cicli termici al di sotto della temperatura di

solidificazione dei carbonati può indurre rotture; le fibre ceramiche di rinforzo non sono in grado di contrastare questo fenomeno. Comunque materiali alternativi ceramici che presentino costi ragionevoli e garantiscano le proprietà necessarie non sono ancora disponibili su mercato. Sfortunatamente il mantenimento della struttura porosa caratteristica del materiale verde è fondamentale, per cui ulteriori sforzi devono essere fatti nella ricerca di soluzioni.

Elettrolita: gli elettroliti attuali presentano la seguente composizione: carbonati di litio e potassio, Li₂CO₃/K₂CO₃ (62:38 in % molare) per pressione atmosferica e carbonati di litio e sodio, LiCO₃/NaCO₃ (52:48 o 60:40% molare) migliore per la stabilità sotto pressione e l'estensione della vita utile. La composizione dell'elettrolita influenza l'attività elettrochimica, la corrosione e le perdite irreversibili. L'evaporazione dell'elettrolita causa la limitazione della vita utile dell'MCFC. L'elettrolita Li/Na, fornendo migliori prestazioni consente di impiegare una matrice più spessa rispetto all'elettrolita Li/K, oltre a garantire migliore resistenza alla corrosione che mitiga la soluzione acida del catodo. Per contro essa presenta peggior permeabilità e una sensibilità termica agli sbalzi di temperatura superiore. L'elettrolita ha una ridotta pressione di vapore alle temperature operative, e presenta una lieve tendenza all'evaporazione, comunque inferiore alle attese; le perdite per evaporazione hanno dunque un ridotto contributo sulla vita dello stack.

Componenti in acciaio: acciaio impiegato per i restanti componenti della cella è un AISI 304, che fornisce un adeguato compromesso fra caratteristiche e costi di produzione. E' utile indicare le porosità di riferimento impiegate nel modello numerico:

- porosità aperta del 50–55% per l'anodo, con diametro dei pori di 4–4,5 μm ;
- porosità aperta del 70–75% al catodo, con diametro dei pori di circa 9 μm ;
- la matrice deve assorbire i sali fusi e trattenerli, la porosità è aperta e pari a circa il 50%, con diametro dei pori inferiore a 0,5 μm .

2.3 Balance of plant

I componenti ausiliari della cella a combustibile sono il reformer, il condensatore, il bruciatore catalitico e il bruciatore di lancio. Di seguito è fornita una breve descrizione di questi componenti.

Reformer

Circa il 60–70% dell'idrogeno mondiale deriva da produzione SMR (Steam Methane Reforming): è una tecnologia ormai consolidata e prevede la reazione catalitica ad alte temperature (700–800°C) tra acqua e un idrocarburo semplice,

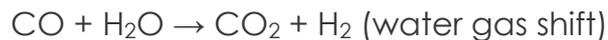
di solito gas naturale, metano, etano o nafta. Attualmente tale processo è economicamente vantaggioso, specie nelle economie di scala, per produzioni elevate dell'ordine di centinaia di Nm³/h. La ricerca sulle tecnologie per microproduzioni di idrogeno con SMR sta dando buoni risultati per portate comprese tra 50 e 100 Nm³/h o inferiori.

La reazione, che avviene tra il metano e l'acqua, è mantenuta alla temperatura di esercizio tramite la combustione di metano (circa il 25% di quello trasformato) oppure dal syngas di ritorno dallo stadio intermedio di purificazione dell'idrogeno. L'idrocarburo che alimenta l'impianto viene depurato dai composti solforati (velenosi per i catalizzatori) prima di essere introdotto nel reattore di reforming ad una pressione di 4MPa (pari a c.ca 40 atmosfere). La reazione catalitica di reforming, sviluppatasi a temperature elevate (800°C), genera CO e H₂. Il CO formatosi viene fatto ulteriormente reagire con vapore acqueo in una reazione di water gas shift e convertito in CO₂ ottenendo ulteriore idrogeno.

Le macroreazioni del processo sono:



con $\Delta H = +206,16 \text{ kJ/mol CH}_4$ e



che presenta $\Delta H = -41,15 \text{ kJ/mol}$. Il syngas così prodotto è costituito al 70–80% di H₂ miscelato a CH₄ residuo, CO₂ e tracce di CO. Tale gas deve subire un processo di purificazione in funzione dell'utilizzo finale di idrogeno, quindi con efficienza variabile (65–85%).

Purificazione dallo zolfo

Il catalizzatore contenuto nell'unità di reformer è composto prevalentemente di nichel; esso è particolarmente sensibile allo zolfo, contenuto nel gas naturale o in altri idrocarburi che risulta così essere un forte inquinante. Per eliminare lo zolfo si idrogenizza, con opportuno catalizzatore, il gas naturale ad alta pressione trasformando tutto lo zolfo in esso contenuto in acido solfidrico (H₂S) e olefine. L'acido solfidrico così formatosi viene rimosso per adsorbimento su letti di ossido di zinco ZnO (a 340–390°C) disposto su due reattori in serie.

Pre-reforming

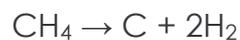
Non sempre presente negli impianti, è un dispositivo che rende la composizione in ingresso al reformer omogenea in modo da trasformare in CH₄, H₂, CO, CO₂ e vapore gli idrocarburi più pesanti presenti come impurezze nel gas naturale. Questo processo elimina contemporaneamente l'eventuale presenza residua di tracce di zolfo. Generalmente il pre-reformer opera a temperature inferiori (500°C) rispetto al reformer (700–800°C), questo fa sì che si possano utilizzare i fluidi caldi di uscita dal reformer per mantenere la temperatura di reazione del pre-reformer aumentando così l'efficienza dell'intero processo. Complessivamente abbiamo un risparmio in combustibile, per il controllo termico, di circa il 5%. La rimozione di

idrocarburi pesanti riduce anche la possibilità di deposizione di carbonio sul catalizzatore.

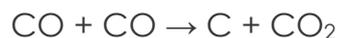
Reforming

E' il cuore dell'impianto ed è qui che il vapor d'acqua incontrando il metano (CH₄ puro) o il gas naturale o la nafta, si trasforma in CO e H₂. Nel reattore avvengono svariate reazioni in competizione tra loro, quella principale è endotermica e per questo necessita di calore per essere resa viva. La temperatura di lavoro viene mantenuta costante bruciando circa un terzo di gas naturale necessario alla reazione catalitica e bruciando tutto lo scarto derivante dalla purificazione dell'idrogeno ancora ulteriormente ossidabile (miscela contenente H₂O, CO₂, CH₄, N₂). Le reazioni parassite che potrebbero inquinare il catalizzatore per deposizione di carbonio sono

il cracking del metano



e la deposizione di carbonio



I catalizzatori, i bruciatori e le geometrie, in genere sottoposti a brevetti, costituiscono gli elementi chiave di questa unità. Generalmente viene usato come catalizzatore l'ossido di nichel NiO (12-20% Ni) distribuito su un materiale refrattario; di solito allumina. Insieme all'NiO ci sono presenze di altri metalli che inibiscono fortemente le reazioni di avvelenamento del catalizzatore per deposizione di carbonio. La vita massima di un catalizzatore è di circa cinque anni di utilizzo continuativo (meno di 50000h). Le geometrie dei bruciatori e dei tubi contenenti i catalizzatori, insieme ad un controllo delle portate dei reagenti, sono importanti al fine di garantire un corretto afflusso termico in grado di mantenere la temperatura di esercizio costante.

Sulle pareti interne del reformer sono collocati i bruciatori che circondano i tubi contenenti i catalizzatori. Per un corretto bilanciamento energetico bisogna ponderare correttamente il calore entrante attraverso i tubi e quello utilizzato nelle reazioni endotermiche minimizzando lo spreco nei fumi.

Conversione della CO

All'interno del reforming abbiamo come sottoprodotto la CO (gas tossico) che tramite la reazione catalitica di water gas shift, viene convertita in CO₂ ed ulteriore idrogeno. Tale reazione è esotermica ed il calore necessario al suo mantenimento viene preso dai fumi in uscita dai bruciatori del reforming aumentando il rendimento dell'impianto.

Purificazione (Pressure Swing Adsorption - PSA)

Grazie a questo passaggio si riesce ad ottenere un idrogeno con un grado di purezza superiore al 99% con un rendimento che si aggira intorno al 75-80% del gas di entrata. Il gas di alimentazione ha una temperatura che oscilla tra 20-40°C

alla pressione di 0,7–3,1 kPa. Il sottoprodotto del PSA è un gas composto dal 30–50% ancora H₂, 30–60% CO₂, 15–25% CO e 15–25% CH₄ a pressione di 14–70 kPa.

Questo gas di scarto è utilizzato all'interno dei bruciatori del reformer per sostenere la reazione endotermica.

Condensatore

È il dispositivo che si occupa della deumidificazione della portata di gas in uscita dal vano anodico e diretta al bruciatore catalitico, per eliminare la presenza del vapore acqueo prodotto e riducendo così la quota di calore sensibile assorbita dai fumi della combustione.

Bruciatore catalitico

Un bruciatore catalitico a geometria cilindrica (con base circolare) è posizionato sopra lo stack delle celle elettrochimiche elementari. La funzione del bruciatore catalitico è duplice: consentire il ricircolo dell'anidride carbonica proveniente dal comparto anodico per l'alimentazione del comparto catodico ed eliminare i residui di combustibile contenuti nell'esausto anodico (metano, idrogeno, CO) mediante combustione catalitica. Il catalizzatore è in nichel depositato su supporto ceramico. L'aria esterna, necessaria per alimentare con O₂ la semireazione catodica, entra attraverso un'apertura collocata nella zona centrale del combustore catalitico, dove avvengono le reazioni di combustione riportate in seguito nel trattato.

Bruciatore di lancio

Un bruciatore di lancio in materiale ceramico, a potenza modulabile, è posizionato sotto lo stack delle celle elementari. La funzione del bruciatore di lancio è: la generazione dei gas caldi, da convogliare insieme all'esausto anodico verso il comparto catodico; il riscaldamento del combustibile e la vaporizzazione dell'acqua per il successivo reforming nel comparto anodico. Il bruciatore suddetto funziona a regime massimo nella sola fase di avviamento allo scopo di portare la pila alla temperatura di esercizio. A regime, il bruciatore opera invece a potenza ridotta contribuendo al solo preriscaldamento dei gas di processo.

CAPITOLO 3. MODELLO NUMERICO DELLA CELLA A COMBUSTIBILE

Il modello della cella a combustibile tiene conto dei seguenti fenomeni: moto dei fluidi nei canali liberi e nei mezzi porosi (elettrodi e griglie di alimentazione), trasferimento di massa, reazioni chimiche ed elettrochimiche, scambio termico e trasferimento di carica. Le equazioni che descrivono questo modello sono state risolte numericamente utilizzando il codice commerciale ai volumi finiti Fluent. Le proprietà dei gas sono state calcolate utilizzando l'ipotesi di gas ideali.

Il moto dei fluidi è modellato considerando l'equazione di continuità e l'equazione di momento per fluidi incomprimibili.

Il trasporto di massa è modellato utilizzando l'equazione di conservazione delle specie per H₂, CO, CO₂, H₂O per quanto riguarda il comparto anodico e O₂, CO₂, N₂ per il comparto catodico.

Il flusso diffusivo è espresso utilizzando l'equazione di Maxwell-Stefan che consiste principalmente in tre termini correttivi alla diffusione di Fick dovuta ai gradienti di concentrazione.

La generazione e distruzione delle specie dovuta a reazioni elettrochimica è imposta come condizione al contorno sulla superficie di separazione tra elettrolita e elettrodo. Questo termine è calcolato attraverso la legge di Faraday.

Lo scambio termico è modellato attraverso l'equazione di conservazione dell'energia, nella quale è stato trascurato l'effetto dell'attrito viscoso.

Nella matrice porosa si considera l'ipotesi di equilibrio termico locale tra gas e matrice solida. Il termine sorgente tiene conto del calore generato per effetto Joule dovuto alla resistenza ohmica. Questo termine mette in relazione il trasporto della corrente con l'equazione di conservazione dell'energia.

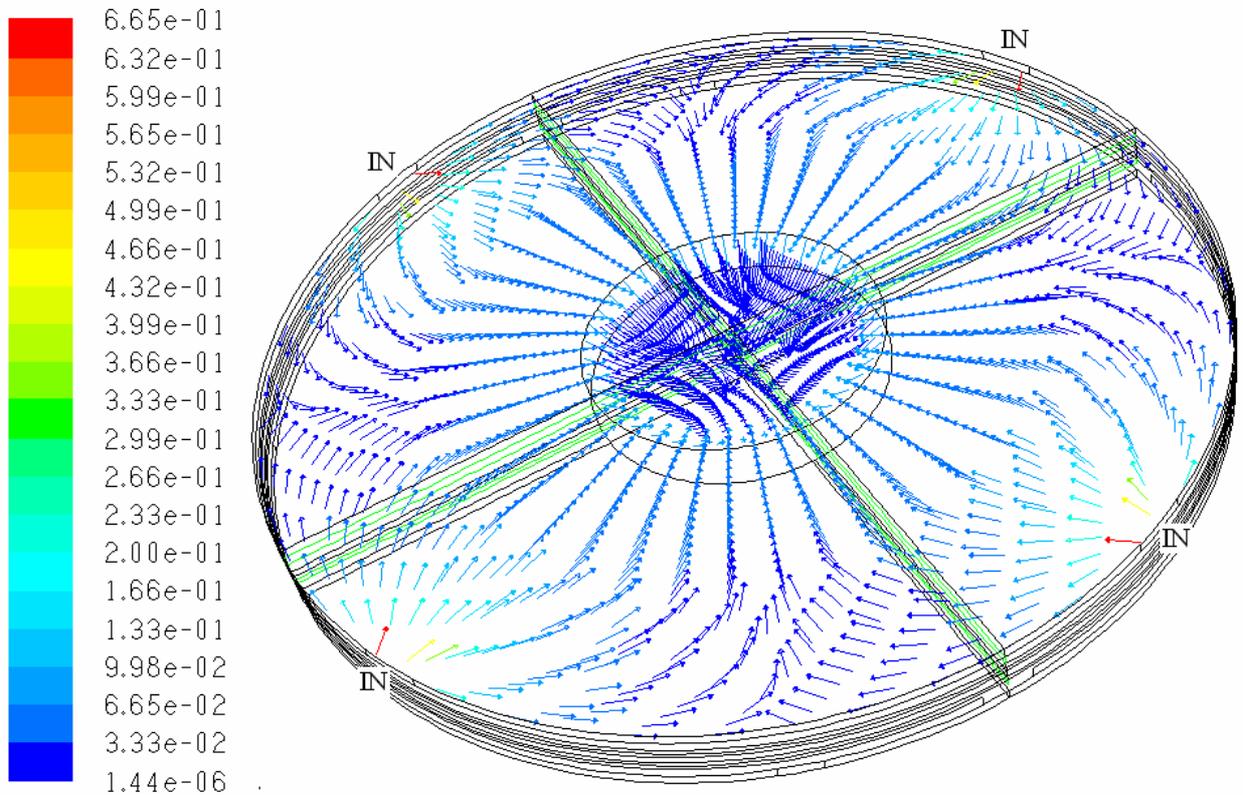
Il calore generato per effetto delle perdite di attivazione connesse alle reazioni elettrochimiche e quello generato in modo reversibile dalle reazioni chimiche all'interfaccia tra elettrolita ed elettrodi sono considerati attraverso condizioni al contorno.

La soluzione del problema legato al trasporto della carica richiede la determinazione di due grandezze: il potenziale elettrico ϕ e la densità di corrente i . Le due grandezze sono collegate attraverso la legge di Ohm.

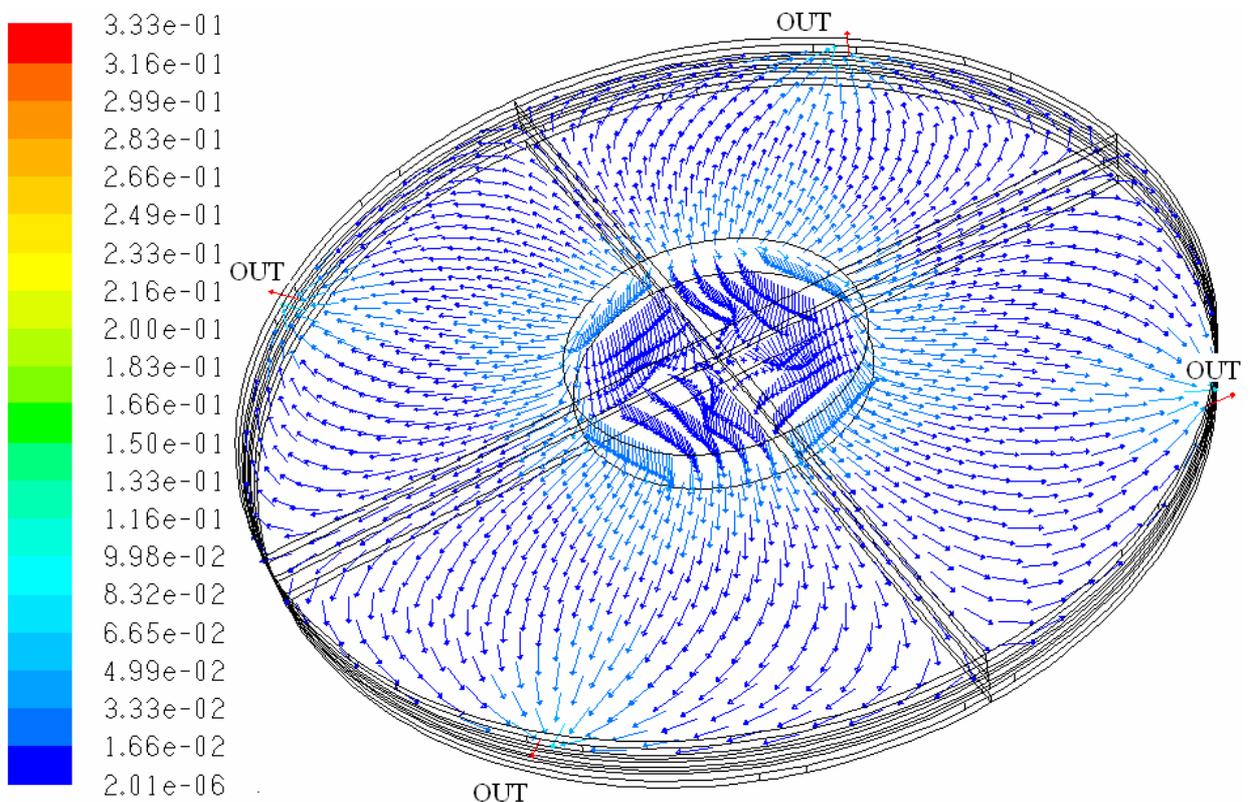
I tassi di generazione di corrente legati alle reazioni elettrochimiche sono considerati come condizioni al contorno sulle superfici di separazione tra elettrolita ed elettrodi. Questi termini sono calcolati attraverso l'equazione di Butler-Volmer .

Di seguito sono riportati i risultati ottenuti per la singola cella a carbonati fusi. Le figure mostrano i profili di velocità nei canali di ingresso e di uscita lato anodico.

Un comportamento simile si verifica per quanto riguarda i canali sul lato catodico.

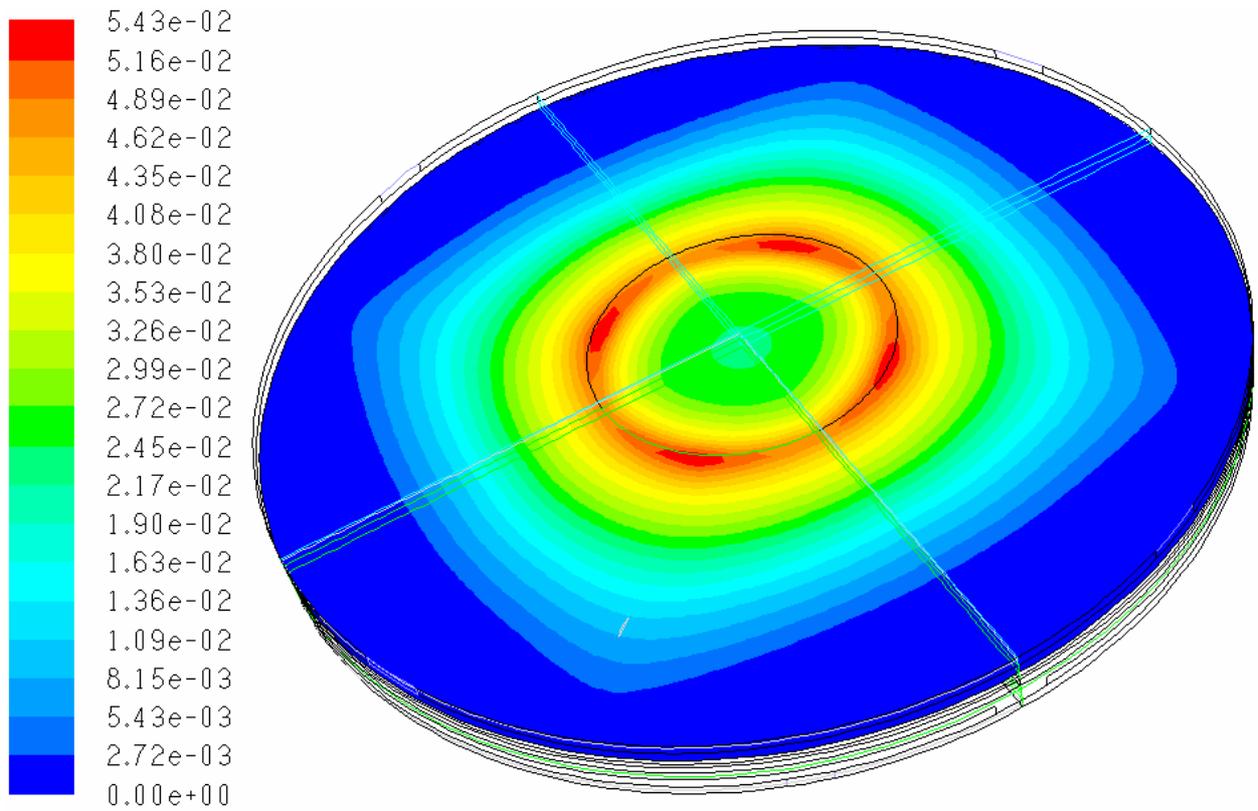


Profilo di velocità nel canale di ingresso del lato anodico (m/s)

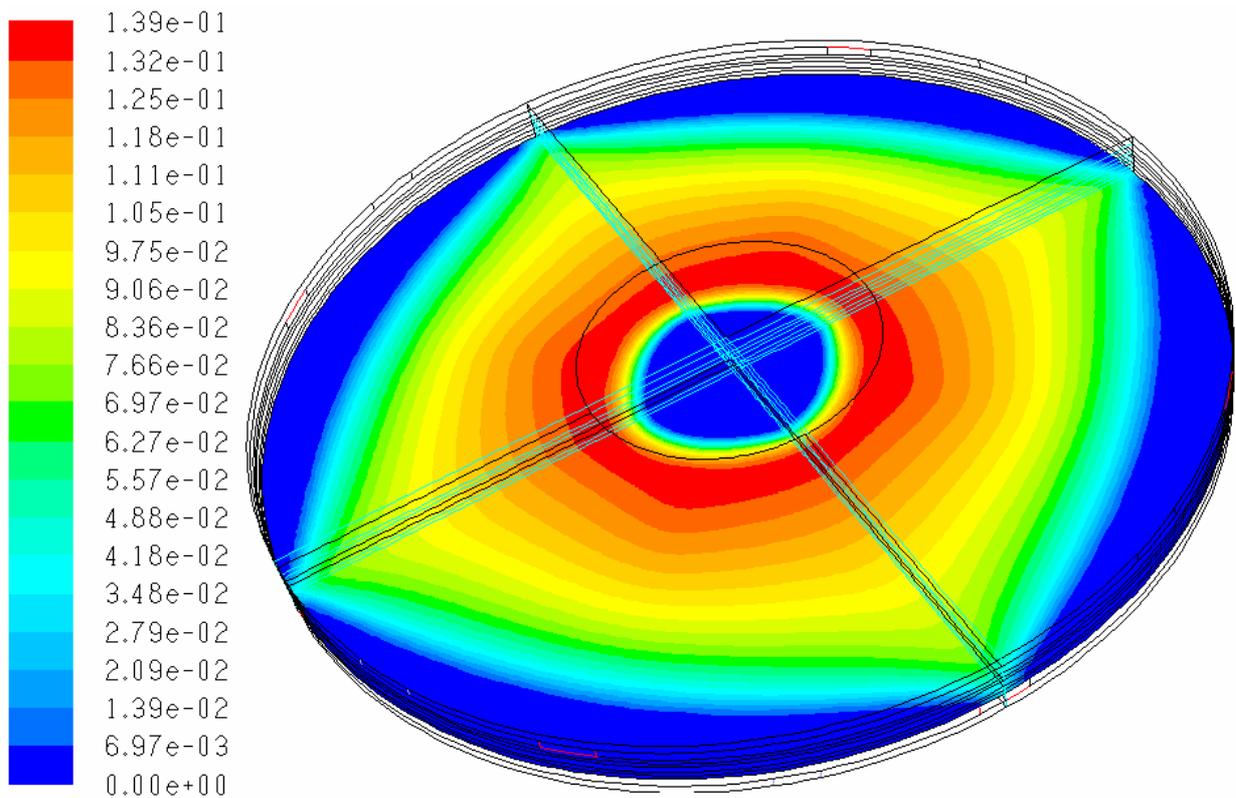


Profilo di velocità nel canale di uscita del lato anodico (m/s)

Di seguito sono mostrate le frazioni in massa di idrogeno all'anodo e ossigeno al catodo.



Frazione in massa di idrogeno nell'anodo



Frazione in massa di ossigeno nel catodo

E' stata modellata anche la distribuzione della generazione di corrente sulla superficie tra anodo ed elettrolita.

In primo luogo si può osservare come una forma quadrata della cella consentirebbe di ottenere una densità di corrente media più elevata in quanto si eliminerebbero le porzioni di cella nelle quali si ottiene una densità di corrente prossima a zero. Questo tuttavia comporterebbe maggiori problematiche per quanto riguarda l'alimentazione e lo scarico dei gas alle differenti sezioni.

Il principale problema evidenziato dall'analisi dei risultati sia costituito da una non omogenea alimentazione dei gas alla superficie attiva della cella. Per poter ovviare a questo problema è possibile procedere con una differente distribuzione dei gas, da realizzarsi attraverso canali a sviluppo prevalentemente radiale.

Il gruppo di ricerca ritiene che la configurazione di questi canali sia fondamentale per l'ottimizzazione delle prestazioni della cella a combustibile e pertanto meriti uno studio dedicato.

CAPITOLO 4. MODELLO DELLO STACK – ANALISI CHIMICA

In questo capitolo le informazioni derivate dal modello completo della cella sono utilizzate per ottenere un modello termico dell'intero stack. Questo approccio consente di ottenere da un lato la distribuzione di temperatura in tutte le celle, dall'altro può essere impiegato per generare opportune condizioni al contorno da utilizzare nel modello della singola cella e in tal modo poter simulare separatamente ciascuna cella dello stack. Il modello termico richiede informazioni relativamente ai termini sorgente e alle velocità che devono essere derivate da considerazioni circa le reazioni chimiche/elettrochimiche e la fluidodinamica nel dispositivo.

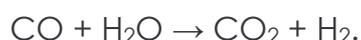
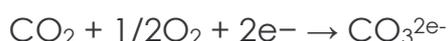
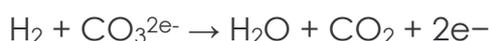
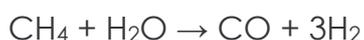
4.1 Analisi delle reazioni chimiche ed elettrochimiche

Con la finalità di trarre alcune conclusioni relative alla semplificazione della scrittura dell'equazione di conservazione dell'energia, sono state calcolate le portate di gas e la relativa composizione nei punti di ingresso e di uscita dei diversi reparti dell'unità elementare, quali il reformer interno, il vano anodico e quello catodico. Per determinare questi dati sono state ricavate delle equazioni di bilancio per tutte le specie gassose coinvolte, tenendo conto dell'evoluzione delle reazioni chimiche e dell'impostazione generale dell'impianto.

Le grandezze incognite, rappresentate dai flussi molari di ogni specie chimica, sono state valutate per unità di superficie di cella (1 cm²) e messe in relazione direttamente con la densità di corrente j , assunta costante su tutta la superficie degli elettrodi e perciò rappresentativa del punto di lavoro dell'unità elettrochimica.

Per la determinazione dei flussi nel lato anodico si è adottata la semplificazione di considerare come combustibile il metano puro, trascurando gli idrocarburi di peso molecolare superiore presenti invece nel gas naturale. Le condizioni di prova realizzate in FN sono differenti da quelle qui considerate, poiché la cella viene alimentata da idrogeno puro; è però più realistico che l'alimentazione dell'impianto avvenga mediante gas naturale in presenza del reformer.

Le reazioni considerate per i bilanci di massa sono quelle elettrochimiche precedentemente citate con l'aggiunta di quella relativa al reforming del metano:



Per ognuna delle reazioni è stato introdotto un parametro, con il quale tenere conto del grado di conversione dei reagenti:

- UCH₄ grado di utilizzazione del metano

- UCO grado di utilizzazione del monossido di carbonio
- UH₂ grado di utilizzazione dell'idrogeno

Dalla reazione anodica si ricava il legame tra la densità di corrente ed il consumo di idrogeno all'anodo, che può essere espresso dalla legge di Faraday:

$$i = nF \frac{\partial g}{\partial t}$$

dove

i: corrente elettrica prodotta dalla generica reazione elettrochimica (A);
n: numero di elettroni che partecipano alla singola reazione stechiometrica;
F: costante di Faraday, pari a 96487 Coulomb/mole;
 $\frac{\partial g}{\partial t}$: velocità con cui si consumano le specie reagenti (mol/s).

In questo caso *n* è pari a 2, poiché per ogni molecola di idrogeno che si ossida vengono prodotti due elettroni. Inoltre, data l'ipotesi di densità di corrente costante, la 4.5 può essere scritta come:

$$j = 2F r_{an}(H_2)$$

dove $r_{an}(H_2)$ indica la velocità di consumo di idrogeno (mol/(s·cm²)).

Considerando il fattore di utilizzazione UH₂ la richiesta di idrogeno nella camera anodica è pari al rapporto r_{an}/UH_2 , tale quantità è fornita in parte dalla reazione di reforming, che contribuisce con tre moli di H₂ per mole di metano, in parte dalla reazione di water-gas shift che produce una mole di idrogeno per mole di CO convertito.

Sulla base delle sopraccitate equazioni è stata caratterizzata completamente l'alimentazione del reformer introducendo anche il rapporto vapore/metano, indicato come s/c (steam/carbon), il cui valore dipende dalla regolazione dell'impianto. Esso viene variato a seguito di prove sperimentali per calibrare al meglio il funzionamento del sistema.

E' stata poi determinata la composizione del flusso gassoso in uscita dal reformer per il metano, per il vapore, per il monossido di carbonio e per l'idrogeno.

Dalla somma di questi termini si è ottenuta una portata molare totale in uscita dal reformer che risulta superiore al valore ricavato all'alimentazione.

Per l'ingresso nella camera anodica, data la continuità del flusso, valgono le stesse espressioni ricavate per i gas in uscita dal reformer.

Si è poi determinato l'esasto anodico, assumendo che il metano residuo proveniente dal reformer non subisca ulteriori conversioni a contatto con l'anodo, data la bassissima solubilità del CH₄ nei carbonati fusi che bagnano la struttura anodica.

Si sono ottenute le espressioni per l'idrogeno, per il monossido di carbonio, per l'anidride carbonica e per il vapor d'acqua, calcolando la portata molare in uscita dal comparto anodico.

La determinazione dell'alimentazione catodica è stata condotta seguendo il percorso di ricircolo dell'esausto anodico e valutando la portata d'aria totale da immettere nel sistema, senza il bisogno di distinguere tra la porzione introdotta a monte e quella a valle del bruciatore catalitico.

Per determinare il consumo di ossigeno nel bruciatore catalitico si è assunto che tutto il combustibile residuo, contenuto nell'esausto anodico, venga convertito. Partendo quindi dalle espressioni dei flussi di CH_4 , CO e H_2 in uscita dalla camera anodica si sono calcolate la quantità di ossigeno immessa nel sistema nell'unità di tempo e, assumendo per l'aria la composizione molare O_2 21%, N_2 79%, la portata totale necessaria per il sistema cella-bruciatore catalitico.

Il flusso molare di azoto nel comparto catodico è stato ricavato.

La portata di anidride carbonica nell'ingresso catodico è stata calcolata considerando il riciclo al catodo dell'intero esausto anodico, sommando quindi i contributi forniti dalla reazione anodica, dalla reazione di steam reforming e dalla combustione, nel bruciatore catalitico del metano e del CO residui.

Per il vapor d'acqua presente nell'esausto anodico si è assunto che nel condensatore si riesca ad ottenere l'eliminazione completa, quindi la portata che giunge al catodo è dovuta soltanto alla quantità prodotta nel bruciatore catalitico, dovuta alla combustione del metano e dell'idrogeno residui.

Per determinare l'esausto catodico si sono considerati il consumo di ossigeno e di CO_2 ottenendo le espressioni per l'ossigeno e per l'anidride carbonica.

Per l'azoto e il vapor d'acqua valgono le stesse espressioni che sono state ricavate per l'alimentazione catodica.

4.2 Parametri di progetto

I valori numerici da attribuire ai parametri che compaiono nelle relazioni precedenti sono stati assunti sia in base a valutazioni termodinamiche sulle reazioni chimiche, che in base all'osservazione dei risultati disponibili in letteratura, delle esperienze condotte sulle MCFC da numerosi ricercatori.

Per la densità di corrente è stato scelto un valore di progetto di 150 mA/cm^2 nelle condizioni di funzionamento a pieno regime: tale valore è tipico per le MCFC, nelle quali raramente si superano i 200 mA/cm^2 . Come alimentazione per le unità di reforming è stata considerata una miscela metano-vapore cui corrisponde un valore del parametro s/c pari a 2, adeguato al fine di ottenere una buona conversione del metano nelle condizioni operative di pressione pari ad una atmosfera e temperatura pari a 630°C , come risulta dalla seguente analisi dell'equilibrio termodinamico della reazione di reforming.

La tendenza di una reazione chimica a procedere in una determinata direzione è legata al valore della costante di equilibrio k che è espressa come:

$$k = e^{-\Delta G_T^\circ / RT}$$

dove

ΔG_T° : è la variazione di energia libera standard della reazione, ottenuta dalla differenza tra la somma delle energie libere standard di formazione dei prodotti e la somma di quelle dei reagenti, moltiplicate ognuna per il rispettivo coefficiente stechiometrico e valutate a temperatura e pressione standard (25°C, 1 atm). Le reazioni spontanee presenteranno valori di k elevati.

Per una generica reazione in fase gassosa



la costante k può essere scritta in funzione delle pressioni parziali di reagenti e prodotti all'equilibrio, nella forma:

$$k = \frac{P(C)^\gamma P(D)^\delta}{P(A)^\alpha P(B)^\beta}$$

Nel caso della reazione di reforming risulta evidente come la conversione del metano sia favorita da bassi valori della pressione totale P .

Per una temperatura di 630°C è stata calcolata la costante di reazione k .

È stato quindi individuato il grado di utilizzazione del metano, avendo ritenuto che nel reformer, le condizioni di equilibrio possano essere raggiunte.

Passando alla reazione di water-gas shift, la costante di equilibrio espressa in funzione delle pressioni parziali risulta:

$$k = \frac{P(\text{CO}_2)P(\text{H}_2)}{P(\text{CO})P(\text{H}_2\text{O})}$$

da cui si può notare come in questo caso l'equilibrio non sia influenzato dalla pressione P in quanto la reazione non comporta una variazione delle moli totali di gas nel sistema.

È stato determinato il valore di k .

Avendo assunto che la steam reforming avvenga all'interno della camera anodica, si è dovuto considerare l'effetto della reazione elettrochimica che all'anodo consuma idrogeno e produce anidride carbonica e vapore in modo uniforme sulla superficie dell'elettrodo.

In questo caso si è proceduto ipotizzando che la reazione di shift potesse raggiungere le condizioni di equilibrio punto per punto lungo il percorso anodico dei gas. Per determinare quindi la quantità totale di CO convertita, sono state

valutate le pressioni parziali di equilibrio dell'espressione 4.41, che si hanno in prossimità dell'uscita anodica. A tal fine è stato necessario stabilire un valore per il fattore di utilizzazione dell'idrogeno U_{H_2} , necessario per caratterizzare la reazione elettrochimica.

Il grado di utilizzazione dell'idrogeno risulta direttamente legato alla densità di corrente e può essere regolato anche agendo sul punto di lavoro della cella. In questo caso si è stabilito per U_{H_2} un valore, in corrispondenza della densità di corrente di 150 mA/cm².

Tornando alla steam reforming, è stata ricavata la composizione di equilibrio della miscela gassosa all'uscita anodica, considerando la stechiometria di entrambe le reazioni, anodica e di shift .

Indicando con Y la quantità di CO consumato (incognita), mentre con X la quantità (nota) di metano convertita nel reformer, si è ricavata una equazione di secondo grado, che risolta ha fornito un valore dell'incognita Y. Il rapporto Y/X rappresenta la frazione di CO trasformata dalla shift reaction se la cinetica della reazione fosse tale da consentire il raggiungimento delle condizioni di equilibrio in prossimità dell'uscita dalla camera anodica, dove si riferiscono le pressioni parziali esplicitate nell'espressione 4.43. Essendo tale condizione difficilmente raggiungibile, per il grado di utilizzazione del monossido di carbonio U_{CO} è stato assunto un valore inferiore.

Vi è infine da trattare il fattore di utilizzazione dell'ossigeno U_{O_2} , essendo il parametro che direttamente determina la quantità di aria in ingresso al catodo; la sua scelta è legata principalmente alle esigenze di raffreddamento della cella, in quanto il flusso catodico viene generalmente usato come refrigerante. In questo caso tenendo conto della presenza del reformer interno, che assorbe parte del calore della reazione elettrochimica, si è assunto un valore di U_{O_2}

Tutti i parametri di calcolo precedentemente discussi:

Parametro
densità di corrente
rapporto molare vapore/metano
grado di utilizzazione del CH ₄
grado di utilizzazione del CO
grado di utilizzazione del H ₂
grado di utilizzazione del O ₂

sono stati sostituiti nelle equazioni che hanno generato i risultati utilizzati di seguito per la formulazione del modello termico dello stack.

CAPITOLO 5. MODELLO DELLO STACK – ANALISI ENERGETICA

Per impostare un'analisi energetica del sistema sono state per prime analizzate dal punto di vista termodinamico le reazioni chimiche che intervengono nel sistema cella-reformer interno. Come ipotesi di partenza si è assunto che le reazioni avvengano alla pressione costante di un'atmosfera e alla temperatura di 630°C. Si ritengono tali assunzioni accettabili in virtù delle limitate perdite di pressione che intervengono fra ingresso ed uscita dello stack, e poiché tale temperatura costituisce un valore ideale medio di esercizio verso cui il campo termico deve tendere mediamente.

5.1 Calcolo del calore generato nelle reazioni chimiche ed elettrochimiche

Il calore generato nelle reazioni chimiche che hanno luogo nel dispositivo sono stati calcolati applicando il primo principio della termodinamica,

Per determinare il calore scambiato durante un processo chimico è sufficiente valutare la differenza fra le entalpie standard di reagenti e prodotti.

Passando ad analizzare un processo elettrochimico, l'espressione del primo principio della termodinamica può essere scritta nella forma:

$$Q_{el} + W_{el} = \Delta H$$

Le variazioni di entalpia sono state calcolate considerando la reazione ottenuta dalla somma delle semireazioni anodica e catodica.

Si determina poi Q_{el} per differenza, una volta valutato il valore di W_{el} .

5.2 L'energia libera di Gibbs e il potenziale di Nernst

Definiamo innanzitutto le prestazioni ideali della cella; in seguito saranno introdotte le perdite legate al comportamento reale e le considerazioni atte a determinarne l'influenza.

Il lavoro elettrico massimo (W_{el}) ottenibile da una cella operante a temperatura e pressione costante è data dalla variazione dell'energia libera di Gibbs (ΔG)

Per la reazione generica,



la variazione di energia libera standard della reazione è data da

$$\Delta G^o = \gamma \underline{G}_C^o + \delta \underline{G}_D^o - \alpha \underline{G}_A^o - \beta \underline{G}_B^o$$

dove G_{oi} è l'energia libera molare di Gibbs per la specie i alla temperatura T . Questo potenziale può essere calcolato dai calori specifici (C_P) delle specie coinvolte come funzione della temperatura e dai valori di ΔS_o e ΔH_o alla temperatura di riferimento, tipicamente 298 K. sperimentalmente, il calore specifico di una sostanza come funzione di T , può essere espressa

E' più comune e pratico però affidarsi alle tabelle delle proprietà termochimiche per ricavare i valori di C_p , ΔH , ΔS e ΔG su un certo intervallo di temperature per tutte le specie presenti nella reazione.

La variazione di energia libera di Gibbs può essere espressa e, più in generale:

$$E = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod [\text{fugacità dei reagenti}]}{\prod [\text{fugacità dei prodotti}]}$$

che individua la forma generale dell'equazione di Nernst. Il potenziale reversibile E_o per una fuel cell alla temperatura T è calcolata dalla ΔG_o per la reazione di cella alla temperatura di lavoro.

Le fuel cell operano generalmente a pressioni sufficientemente basse per cui la fugacità può essere approssimata dalla pressione parziale.

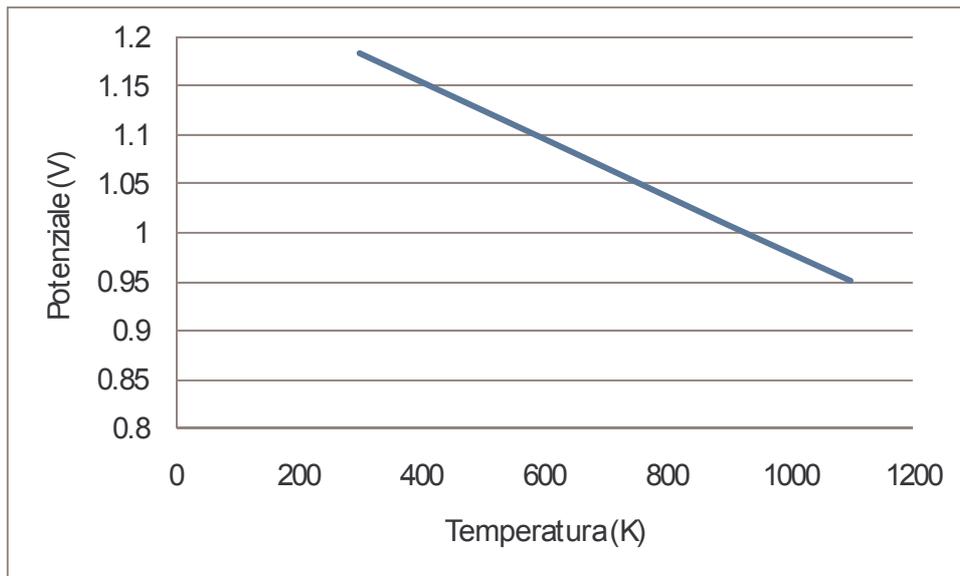
5.3 Analisi delle prestazioni nelle condizioni ideali

Il potenziale di Nernst, E , fornisce il potenziale di cella ideale ottenibile a circuito aperto. Questo potenziale stabilisce il limite massimo prestazionale ottenibile dal sistema sulla base della correlazione fra il potenziale standard di celle (E_o) per la reazione di cella e il potenziale di equilibrio ideale (E) alle pressioni parziali dei prodotti di reazione. La correlazione dice che il potenziale di cella cresce con il crescere della pressione parziale (concentrazione) dei reagenti e decresce con l'aumento di quella dei prodotti.

Il valore di E_o nel caso di ossidazione dell'idrogeno con acqua prodotta sottoforma di vapore risulta

$$E^o = -\frac{\Delta G}{2F} = -\frac{-228351,6}{2 \cdot 96487} = 1,183V.$$

La figura mostra l'andamento di E_o in funzione della temperatura. La curva descritta è una retta decrescente, per via della presenza di acqua sottoforma gassosa che assorbe parte dell'entalpia resa disponibile dalla reazione.



Andamento del potenziale ideale di cella con alimentazione ad H₂ in funzione della temperatura.

5.4 Composizione dei gas di processo

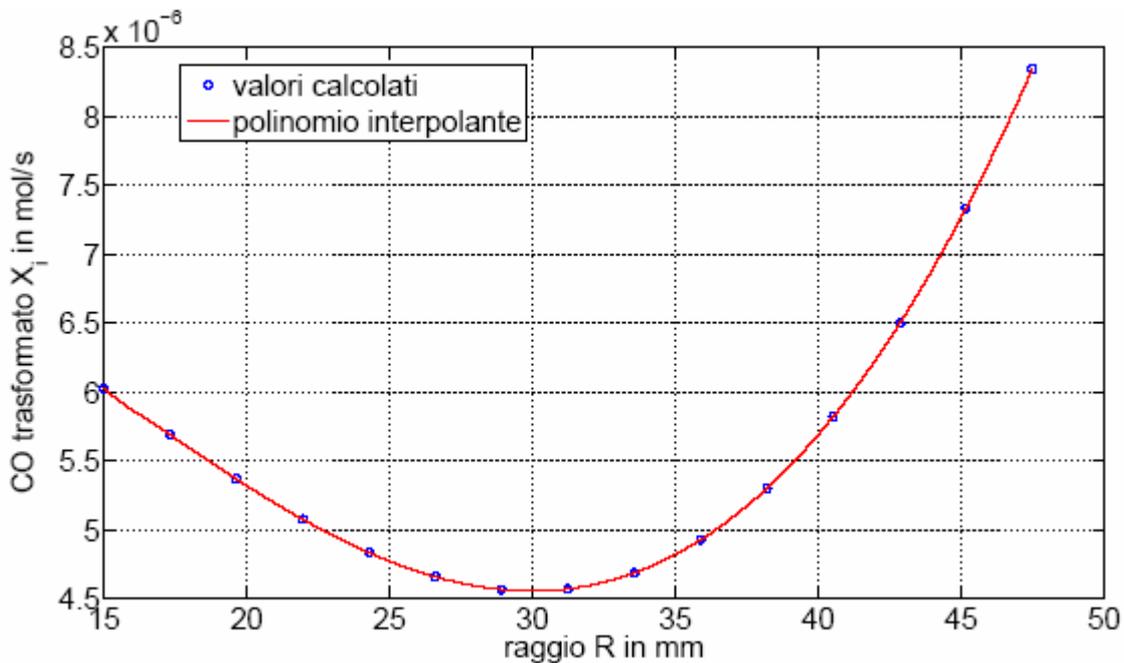
Le pressioni parziali dei gas variano lungo il percorso tra i piatti distributori in seguito all'evoluzione delle reazioni chimiche. Di conseguenza anche la tensione varierà sulla superficie degli elettrodi: il suo andamento è stato stimato.

Come ipotesi semplificativa, si sono considerati, innanzitutto, flussi di gas puramente radiali sulla superficie degli elettrodi; in questo modo, in condizioni stazionarie, sia le pressioni parziali che di conseguenza E , R_{an} e R_{ca} sono state assunte funzione della coordinata radiale. La superficie della cella è stata suddivisa in 12 corone circolari, definite da raggi spazati equamente sul dominio di calcolo del modello numerico relativo alla zona di reazione delle specie chimiche.

Gli effetti della reazione elettrochimica sulle composizioni dei gas sono state definite in termini della coordinata radiale, grazie infatti all'ipotesi di densità di corrente costante; il consumo e la produzione cumulati di ogni specie chimica risultano proporzionali alla superficie degli elettrodi incontrata dal flusso, quindi ad r^2 . La valutazione dell'influenza della shift reaction sui gas anodici è stata condotta assumendo che tale reazione raggiunga istantaneamente l'equilibrio in ogni punto lungo il percorso radiale. Si è proceduto valutando la costante di equilibrio in corrispondenza del valore dei raggi individuati ed al posto delle pressioni parziali si sono introdotti direttamente i flussi molarli dei vari gas valutati alla i -esima coordinata radiale, espressi in funzione della quantità x_i di monossido di carbonio trasformata complessivamente nel percorso che va dal centro della cella fino alla circonferenza di raggio r_i .

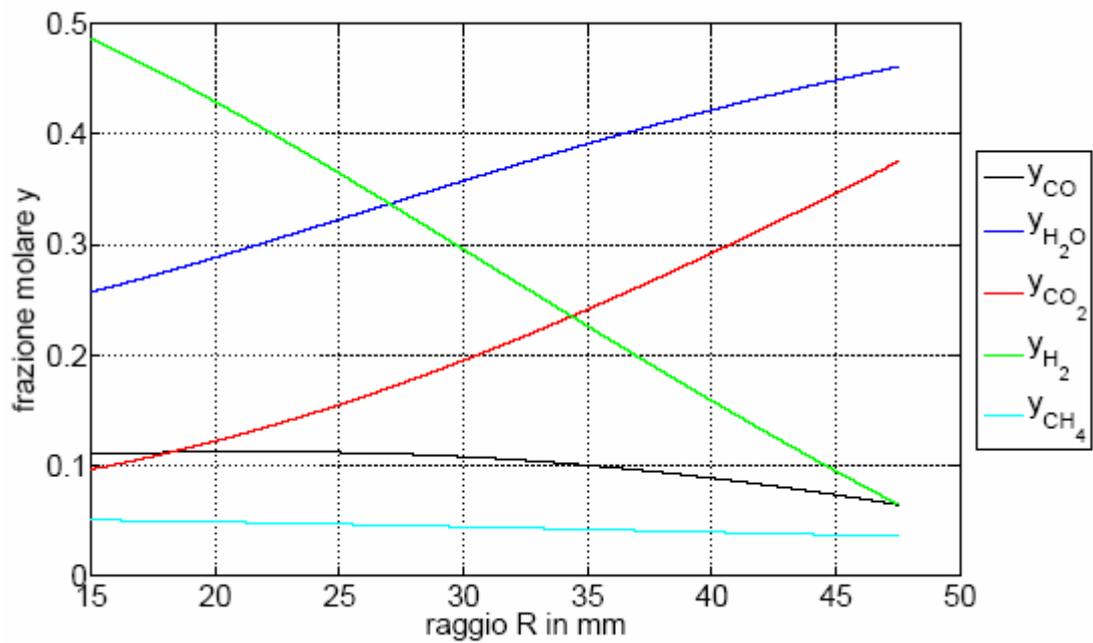
Si è pervenuti ad una equazione che risolta per i 15 valori del raggio r_i ha fornito i risultati cercati; a questo punto è stato individuato un polinomio interpolante per

tali valori, per avere una curva di andamento della concentrazione della CO nel deflusso gassoso.

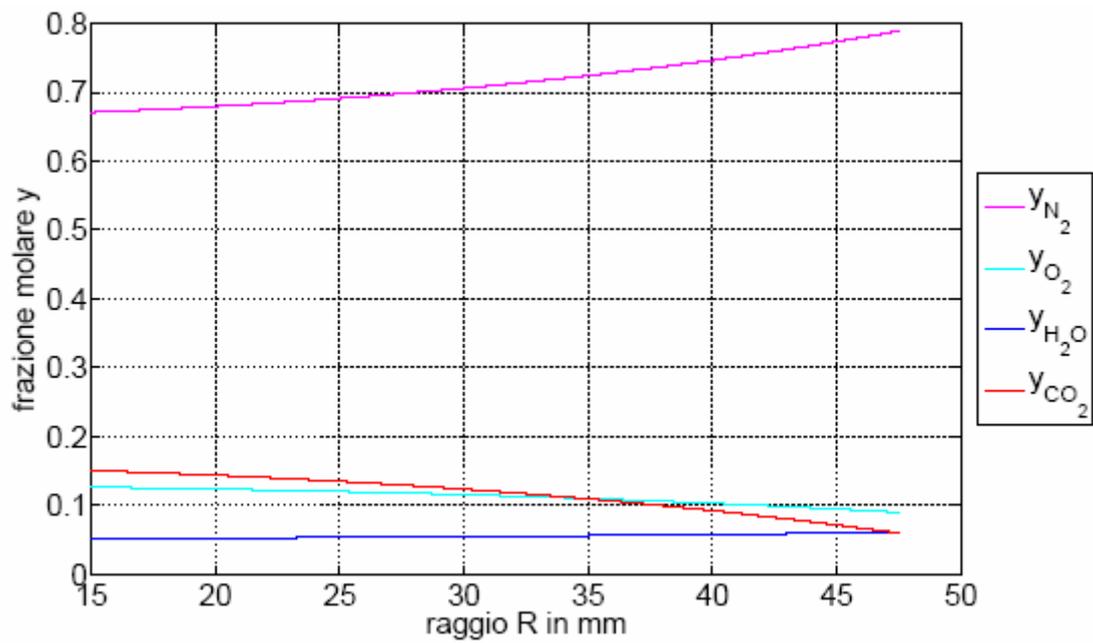


Stima dell'andamento della concentrazione del monossido di carbonio come funzione del raggio della cella.

Le composizioni dei gas anodici sono state ottenute ipotizzando che il metano residuo proveniente dal reformer non prenda parte ad alcuna reazione. Per i gas catodici le composizioni sono state ottenute a partire da quella iniziale ed esprimendo i termini di consumo di ossigeno ed anidride carbonica, dovuti alla semi-reazione di riduzione, in funzione del raggio, rispettivamente. L'andamento delle composizioni molari è riportato nelle figure.



Stima delle concentrazioni dei gas anodici come funzione del raggio della cella.



Stima delle concentrazioni dei gas catodici come funzione del raggio della cella.

5.5 Prestazioni elettriche reali

La tensione operativa di (V) cella con una densità di corrente j può essere espressa come:

$$V = E - j R_{tot}$$

dove

V: potenziale di cella in Volt;

E: potenziale di Nernst in Volt;

R_{tot} : impedenza complessiva dovuta ai fenomeni descritti di seguito, in Ωcm^2 ;

j : densità di corrente in Ampere/cm².

Come già affermato in precedenza, nel caso di reazioni elettrochimiche il processo può essere rallentato fino a condizioni vicine alla reversibilità inserendo nel circuito una resistenza elevata: in questo modo E può essere considerato il valore limite del potenziale di cella ottenibile a circuito aperto.

Quando la corrente comincia a circolare il sistema si allontana dall'equilibrio in seguito all'insorgere di fenomeni di polarizzazione che creano delle sovratensioni tali da abbassare il potenziale di cella dal valore termodinamico E_{rev} . Di conseguenza diminuisce l'energia elettrica fornita mentre aumenta il calore prodotto rispetto ai relativi valori reversibili.

In una cella a combustibile si hanno i seguenti tre tipi di polarizzazione:

Polarizzazione di attivazione: è dovuta alla cinetica delle reazioni elettrodiche ed è collegata allo stadio di reazione più lento che richiede il superamento di una certa energia di attivazione. Tale tipo di polarizzazione è influenzata dal materiale e dalla natura della superficie degli elettrodi, in quanto dipende principalmente da processi che comportano adsorbimento di reagenti, desorbimento di prodotti e trasferimento di elettroni.

Polarizzazione ohmica: è causata dalla resistenza al flusso degli ioni e degli elettroni opposta rispettivamente dall'elettrolita e dai materiali di elettrodo; di questi due contributi il primo è nettamente il più significativo e dipende sia dallo spessore della matrice che dalla composizione dell'elettrolita, che ne condiziona la conducibilità ionica.

Polarizzazione di concentrazione: è provocata da fenomeni di trasporto di massa, come la diffusione dei gas attraverso gli elettrodi porosi e la soluzione e dissoluzione di reagenti e prodotti nell'elettrolita.

Le resistenze elettriche totali per irreversibilità, R_{tot} , sono esprimibili come somma di tre termini:

$$R_{tot} = R_{an} + R_{ca} + R_{ir}$$

dove R_{an} ed R_{ca} sono rispettivamente le perdite per irreversibilità per anodo e catodo; R_{ir} è la resistenza interna di cella.

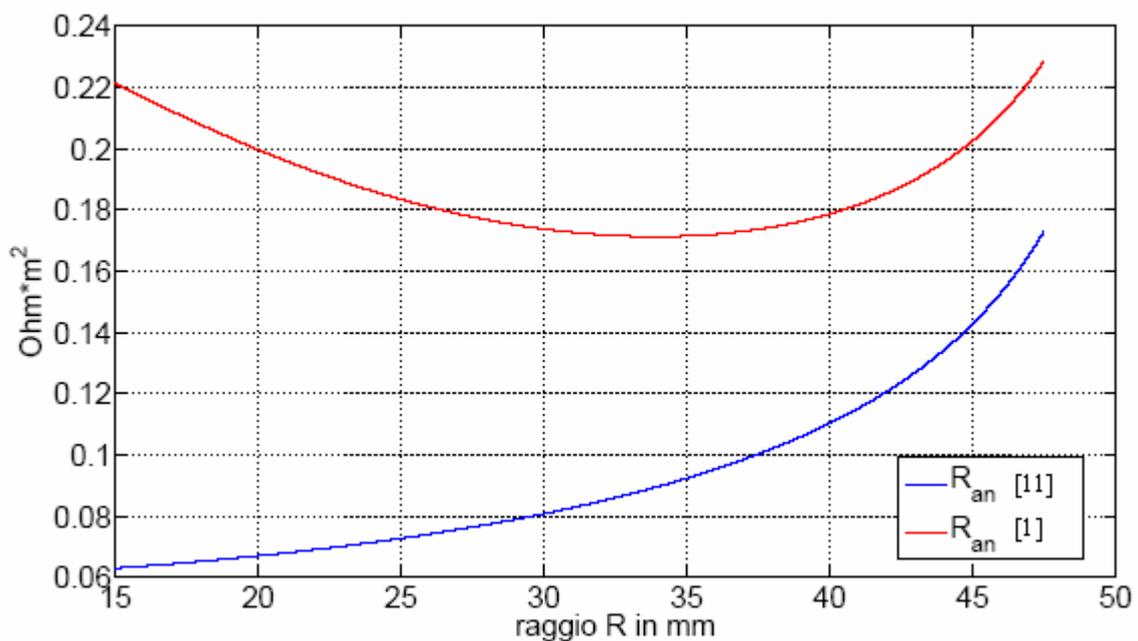
Per stimare le perdite per le MCFC ci si è riferiti ad equazioni ricavate da due fonti differenti individuate in letteratura .

Queste equazioni indicano che le perdite irreversibili agli elettrodi dipendono da temperatura, pressione totale, pressione parziale dei gas, concentrazione delle specie chimiche a contatto e dalle caratteristiche del materiale dell'elettrolita e degli elettrodi. La resistenza interna di cella dipende dalla conducibilità ionica dell'elettrolita e dalla conducibilità elettrica dei piatti. Non trattandosi di prodotti commerciali i processi di produzione dei componenti attivi non sono standardizzati. Per questo motivo le equazioni che descrivono l'andamento delle resistenze interne sono strettamente empiriche, e legate indissolubilmente alla cella a combustibile analizzata.

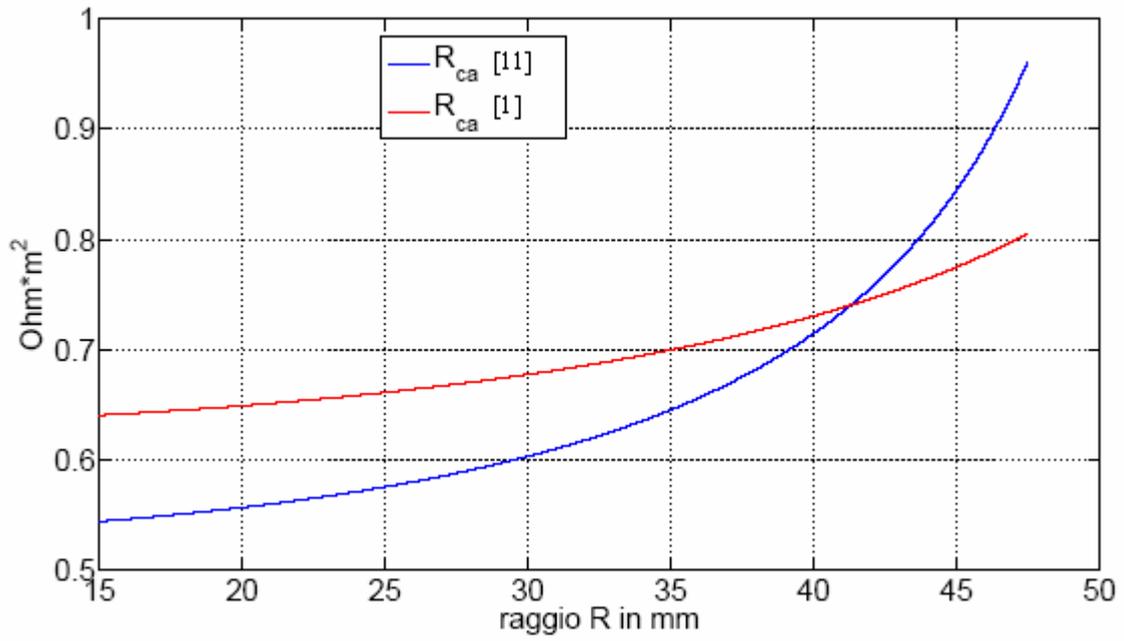
I risultati numerici ottenuti con le due procedure di calcolo sono stati mediati per la successiva ricerca dei parametri elettrici richiesti: questo è evidentemente utile per via del fatto che le correlazioni sono empiriche, quindi legate strettamente alla particolare cella a combustibile sulla quale sono state eseguite le misurazioni. Per una stima più verosimile vengono dunque presi i valori medi puntuali delle funzioni che descrivono l'andamento della resistenza totale R_{tot} .

Con i parametri fisici individuati si è così proceduto alla valutazione della produzione di calore interna agli strati attivi della cella: anodo, catodo e matrice.

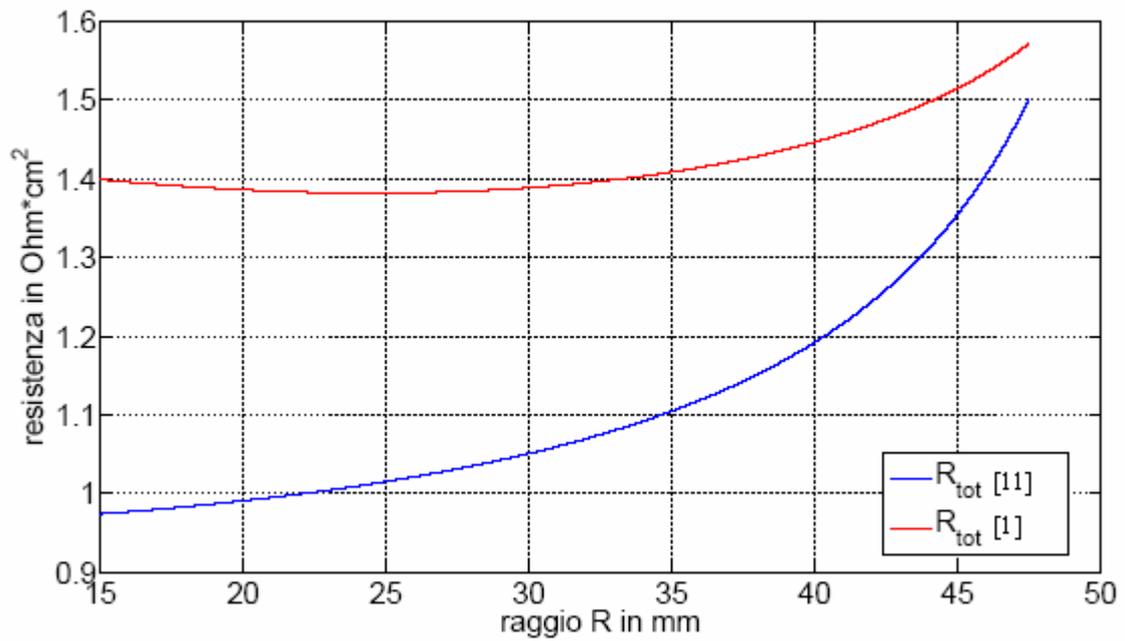
Calcolando la potenza elettrica volumica locale secondo l'equazione in funzione del raggio, si ottiene il valore del calore rilasciato dalla reazione elettrochimica per ogni mole di idrogeno ossidata. Occorre però riferire questo valore ad una unità di misura utilizzabile nell'impostazione delle equazioni per il modello numerico. E' stata dunque determinata la velocità locale di consumo dell'idrogeno riferita alla circonferenza di raggio r_i generico (moli/secondo/millimetro).



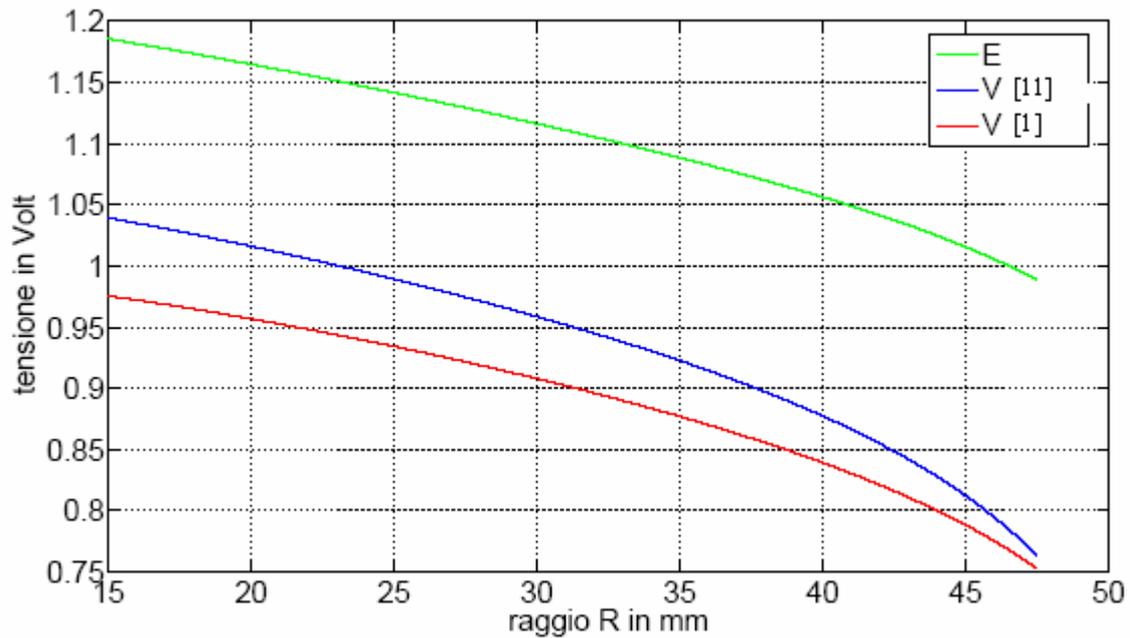
Andamento della resistenza anodica in funzione del raggio della cella.



Andamento della resistenza catodica in funzione del raggio della cella.



Andamento della resistenza totale in funzione del raggio della cella.



Andamento del potenziale di Nernst e della tensione reale stimata con i due modelli, in funzione del raggio della cella.

E' interessante valutare la produzione globale di potenza elettrica e termica da parte di una singola cella che lavora in queste condizioni. A tal fine si è provveduto ad integrare opportunamente gli andamenti delle grandezze w_{el} e q_{el} che rappresentano la produzione di energia elettrica e termica locale per mole di idrogeno che viene ossidato (Joule/mole). Ricordando dunque l'ipotesi di densità di corrente costante, si ha che $j/2F$ rappresenta la velocità di ossidazione per unità di superficie di elettrodo (moli/secondo/millimetro²); risulta quindi evidente che l'integrazione debba avvenire pesando la funzione sulla generica superficie circonferenziale infinitesima ed in maniera analoga per la funzione q_{el} . Il calcolo dell'integrale è stato implementato mediante algoritmo numerico dei trapezi, che esegue l'integrazione del vettore contenente i valori delle funzioni, ed ha fornito i seguenti risultati:

Produzione di lavoro elettrico: 8.555 W/cella;
 produzione di potenza termica: 3.726 W/cella.

CAPITOLO 6. MODELLO NUMERICO DELLO STACK

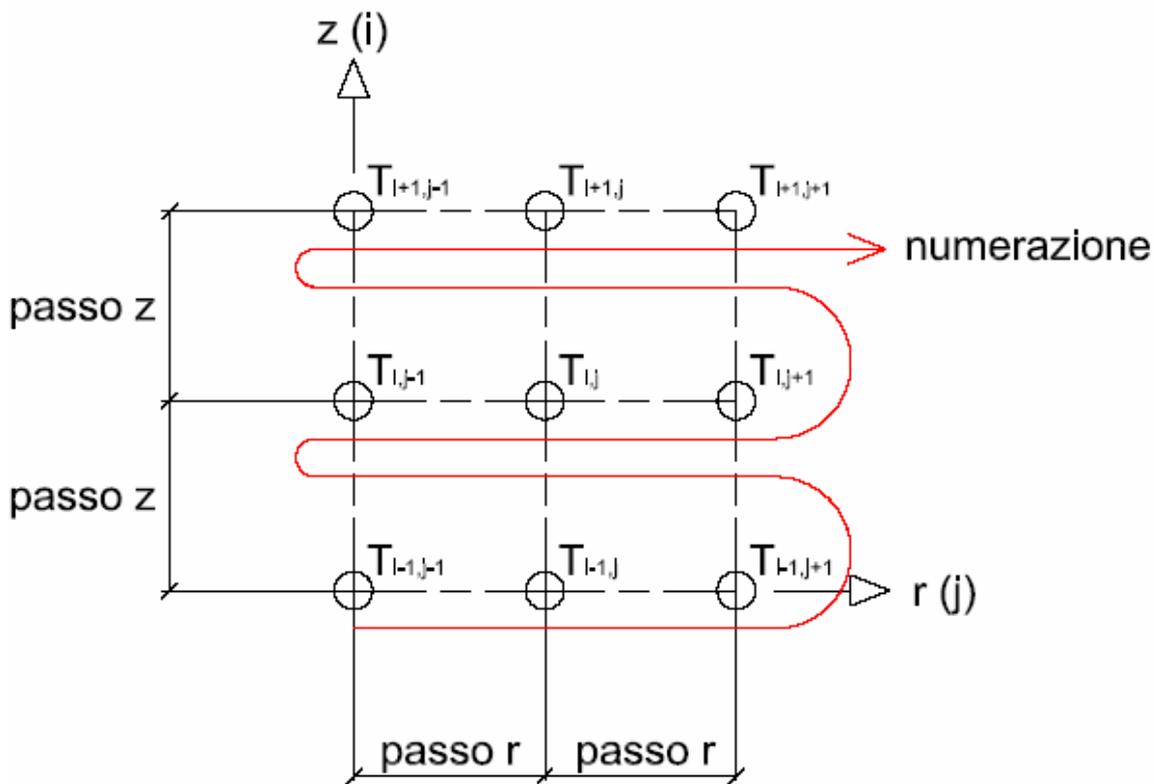
6.1 Premesse

I problemi termofluidodinamici per i quali è possibile ottenere una soluzione analitica sono in un numero molto limitato e riguardano il caso in cui sia il dominio che le condizioni al contorno risultino particolarmente semplice. In generale però le equazioni differenziali che si incontrano non sono risolubili analiticamente, bisogna quindi ricorrere a metodi approssimati di tipo numerico. Tuttavia mentre la soluzione analitica consente di calcolare esattamente l'incognita in ogni punto del dominio, con l'applicazione di un metodo numerico ci si deve accontentare di una soluzione approssimata in un numero finito di punti detti nodi, individuati con criteri diversi a seconda del metodo scelto.

Il processo mediante il quale si individuano i nodi nel dominio e le equazioni che consentono di ottenere la soluzione approssimata è detto discretizzazione. Esistono diverse categorie di metodi numerici; il metodo impiegato in questo lavoro è quello delle differenze finite, che consente di modellare geometrie semplici. L'essenza del metodo alle differenze finite consiste nel sostituire alle equazioni differenziali e relative condizioni al contorno, un sistema di equazioni algebriche nelle temperature incognite dei nodi individuati nel dominio di soluzione, risolvendo il quale si ottengono i valori approssimati dell'incognita locale.

Il sistema di riferimento scelto ed il criterio di numerazione dei nodi, necessario per costruire il vettore delle incognite per il sistema di equazioni lineari, è molto intuitivo e rappresentato in figura.

Ci si è soffermati in particolare sull'equazione dell'energia in forma differenziale ed in coordinate cilindriche, applicata con differenti semplificazioni ai diversi strati della cella, in relazione alle loro proprietà.



Reticolo nodale definito in geometria bidimensionale.

6.2 Ipotesi di lavoro adottate nella definizione del modello

La complessità dei fenomeni che avvengono all'interno di uno stack di celle a combustibile a carbonati fusi ha reso indispensabile introdurre una serie di ipotesi di lavoro semplificative per la definizione del modello matematico.

Le semplificazioni si potrebbero in parte far cadere cambiando la natura del programma di calcolo e passando ad una struttura iterativa, ma si perderebbe la qualità fondamentale legata alla rapidità nel fornire una stima dell'andamento del risultato.

Inoltre per questa tipologia di analisi è senza dubbio meglio ricorrere a differenti metodi numerici, più efficienti ed adattabili a questo tipo di simulazioni, come il metodo dei volumi finiti.

6.3 Definizione del dominio di calcolo

E' importante definire la logica seguita per individuare il dominio di calcolo del modello. Vista la geometria cilindrica con condotti di alimentazione e scarico diametrali, e considerando le limitate possibilità geometriche di applicazione del metodo numerico alle differenze finite, si è assunto di poter sezionare lo stack con un piano appartenente al fascio di piani individuato dal suo asse di simmetria. Questa procedura fornisce risultati soddisfacenti se la variazione di temperatura è contenuta con il variare dell'angolo del piano di sezione. In caso contrario la

soluzione fornita dal modello è da considerarsi rappresentativa di alcuni particolari sezioni della stessa, non facilmente individuabili senza un confronto con modelli numerici più complessi, che tengano conto di tutte le caratteristiche geometriche del sistema.

E' stata scelta per il dominio di applicazione del modello numerico una geometria con riportati gli spessori dei diversi strati che costituiscono ogni cella componente lo stack. Sono individuate inoltre le zone ove è stato considerato un campo di moto non nullo dei gas di processo, corrispondenti ai vani anodici e catodici di alimentazione e scarico.

6.4 Proprietà dei materiali

Per i gas di processo è stata definita un'unica miscela comprendente tutte le specie chimiche presenti nel sistema. Le proprietà dei gas che interessano per la simulazione sono la conducibilità termica k_f , il calore specifico a pressione costante c_p e la densità ρ . Non disponendo di formulazioni che ne forniscano l'andamento per le specie chimiche coinvolte in funzione della temperatura, e constatando la limitata variazione nell'intervallo di temperatura di funzionamento della cella, sono stati assunti dei valori costanti relativi alla temperatura di 625°C forniti dalle librerie del programma Engineering Equation Solver (EES). I valori di densità e calore specifico del gas variano con il variare delle frazioni in massa lungo la direzione radiale della cella, poiché i gas coinvolti presentano valori piuttosto differenti fra loro. Essi presentano invece valori della conducibilità termica simili, per cui non è stato ritenuto opportuno tener in considerazione la variazione di questa proprietà, poiché molto limitata nonostante la variazione le frazioni molari dei gas siano tutt'altro che costanti; il valore medio stimato considera la composizione molare dei gas in ingresso alla cella.

Per i componenti metallici si è considerato l'acciaio AISI 304, per il quale è stato assunta una conducibilità termica costante pari a 21.8 W/m/K, relativo ad una temperatura di 600°C.

Gli elementi porosi attivi sono costituiti da materiali molto differenti fra loro.

La matrice non è permeabile ai gas di processo, per cui è stato assunto un valore di conducibilità costante indicato in letteratura e pari a 9 W/m/K. Anodo e catodo sono invece permeabili alle specie chimiche gassose che le lambiscono a causa della porosità: per questo il valore di conducibilità termica che compete all'anodo è ottenuto mediando opportunamente quella del Nichel ($k_{Ni} = 59$ W/m/K) e la k media dei gas anodici per l'anodo, considerando il valore di porosità aperta $\square_{Ni} = 50\%$. In modo analogo è determinata per il catodo, costituito da ossido di Nichel ($k_{NiO} = 15$ W/m/K), la cui proprietà è da mediare con quella dei gas catodici considerando una porosità aperta $\square_{NiO} = 70\%$.

6.5 Manipolazione dell'equazione di conservazione dell'energia

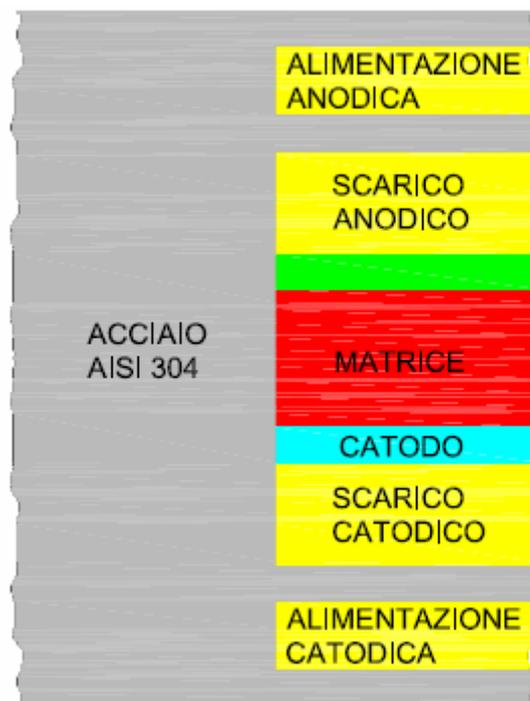
E' stata trattata l'equazione differenziale di conservazione dell'energia, partendo dalla forma più generale, decurtata del termine radiativo al fine di introdurre opportune semplificazioni.

$$\rho \frac{DU}{Dt} = -p\nabla V + \nabla(K\nabla T) + \mu\phi + \dot{q}_v$$

La geometria è cilindrica e le condizioni del sistema sono stazionarie; si considera altresì che la distribuzione di temperatura presenti geometria assiale e che non vi sia dunque dipendenza della soluzione dall'angolo θ

Occorre però tener conto che i gas di processo si muovono all'interno di un mezzo poroso e le proprietà vanno di conseguenza adeguatamente mediate (nel caso in esame è stata scelta la media aritmetica delle conducibilità del solido e del gas), giungendo così all'espressione:

$$(\rho c_p)_f \mathbf{v} \nabla T = k_m \Delta_2 T.$$



Suddivisione del dominio di definizione nelle zone con diverse caratteristiche e modellate mediante diversa forma dell'equazione dell'energia.

Le zone colorate in grigio corrispondono agli strati in acciaio, che in condizioni stazionarie sono modellati con l'equazione in forma

$$\Delta_2 T = 0$$

che non presenta il termine sorgente. La medesima formulazione, ma dotata di fonte termica volumetrica, è stata impiegata anche per gli strati colorati in verde (anodo) e azzurro (catodo). Si tratta di componenti porosi, ove il campo di moto

della fase fluida è difficoltoso e poco apprezzabile; per questa motivazione è stata discretizzata l'equazione nella forma

$$\Delta_2 T = -\frac{\dot{q}_v}{k_m}$$

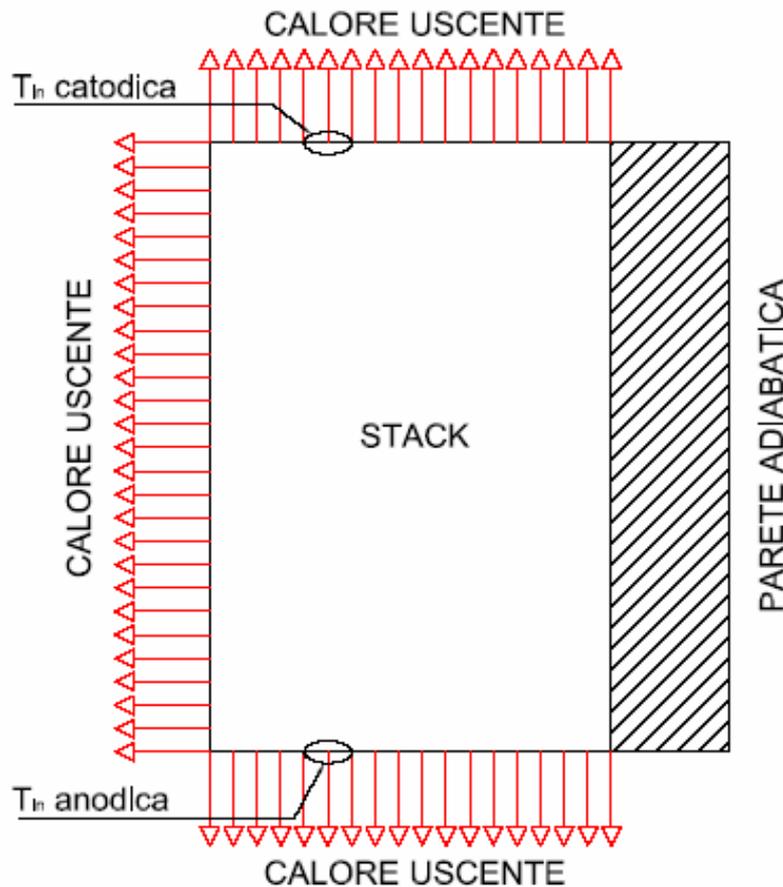
ove k_m è il valore di conducibilità termica mediata per il mezzo poroso, che è comunque permeato dai gas di processo. Anche la matrice (strato in rosso) è un mezzo poroso, ma essendo solamente permeabile alle specie ioniche possiede un proprio valore di k_m , ricavato dalla letteratura.

Si tenga conto che i nodi di interfaccia fra i diversi strati della cella sono da trattare in maniera differente, poiché rappresentano punti ove lo scambio termico avviene in maniera differente con i nodi adiacenti. Per essi occorre dunque impostare il bilancio termico, valutando mediante adeguato coefficiente di scambio termico il flusso scambiato per convezione e discretizzando la trasmissione di calore per conduzione

6.6 Condizioni al contorno

Per il dominio rettangolare definito, è stata considerata una sola superficie di contorno adiabatica e ciò è adatto per simulare una condizione di simmetria geometrica e termica. Le pareti laterali, superiore ed inferiori sono ben coibentate, ma il modello tiene in conto un valore di dispersione termica proporzionale alla differenza di temperatura locale fra parete ed ambiente esterno, ricorrendo ad un coefficiente di scambio termico equivalente, di valore comunque modesto vista l'entità dell'isolamento e le condizioni di quiete dell'aria circostante il sistema.

Ciò che fornisce l'informazione fondamentale al modello riguardante le temperature di lavoro sono le condizioni di ingresso dei gas anodico e catodico nel sistema: per tenerne conto sono state imposte queste temperature su alcuni nodi dei confini superiore ed inferiore, in corrispondenza della posizione geometrica dei condotti di alimentazione. Le due temperature sono piuttosto differenti per via della configurazione del sistema di alimentazione, che prevede un processo di combustione catalitica per i gas anodici di scarico; essi verranno reimmessi nel circuito di alimentazione catodica, ma ad una temperatura decisamente più elevata. Non conoscendo le temperature dei gas in tali punti è stato però necessario assumere valori approssimati, dedotti dalle temperature rilevate da FN nelle celle estreme dello stack.



Rappresentazione delle condizioni al contorno adottate nel modello.

Una condizione particolare è stata attribuita invece ai nodi posizionati sul lato ritenuto adiabatico ed appartenenti ai condotti anodici e catodici.

L'equazione dell'energia

$$\nabla \nabla T = 0$$

è stata discretizzata con gli schemi delle differenze finite forward e backward per la direzione radiale per impossibilità di impiegare lo schema centrato.

6.7 Obiettivi della simulazione

Con il ricorso all'analisi numerica ci si è proposti di ottenere indicazioni sul comportamento termico dell'unità elementare costituita dalla singola cella a combustibile, ma soprattutto dallo stack completo costituito da un numero di celle pari a quello impiegato nelle prove sperimentali realizzate da FN. Dalla determinazione del campo termico, si è voluto verificare la capacità del sistema nel limitare le differenze di temperatura fra i diversi punti della cella, requisito che consente di evitare la concentrazione dei fenomeni di degrado delle zone più calde, che altrimenti provocherebbe una riduzione della vita dello stack. Ciò è particolarmente importante per la matrice, l'elemento più delicato del sistema, la cui integrità fisica deve essere garantita per consentire la reazione elettrochimica ed evitare il miscelamento dei gas presenti nei due vani ad essa affacciati.

Un altro obiettivo della modellazione è quella di ricavare la configurazione delle temperature di ingresso dei gas di processo che consenta di minimizzare, negli elettrodi e nella matrice, gli scostamenti del campo termico dal valore di funzionamento ottimale di 650°C. Si ricorda che tale valore di temperatura rappresenta un adeguato compromesso tra le esigenze delle reazioni elettrochimiche, la cui cinetica è favorita da alte temperature, e la necessità di limitare i picchi locali, per contenere i fenomeni di degradazione che rappresentano un punto critico per la durata delle celle a carbonati fusi.

6.8 Flow chart del programma

E' qui di seguito data breve descrizione del programma *diretto 12*, che rappresenta l'algoritmo di calcolo della soluzione per il problema numerico, e per le funzioni accessorie.

diretto 12: è il programma che gestisce e smista i dati forniti dalle funzioni accessorie, genera e costruisce i vettori e le matrici che andranno a costituire il sistema di equazioni lineari da risolvere.

f geometry: richiede all'utente le dimensioni radiali della cella ed il numero di celle componenti lo stack. In esso sono contenuti i dati relativi agli spessori dei diversi strati che compongono l'unità elementare.

f grid: richiede le informazioni relative al mesh desiderato per la costruzione della griglia nodale, le temperature di ingresso dei gas anodico e catodico e la temperatura dell'ambiente esterno.

f mediums: costruisce un vettore di identificazione di ogni stato componente lo stack, necessario per applicare la giusta formulazione dell'equazione dell'energia nella costruzione della matrice dei coefficienti.

f rows: costruisce un vettore che contiene il numero di righe nodali attribuite a ciascuno strato ed il relativo valore di passo della griglia lungo la direzione z.

f coeff: gestisce al suo interno altre due sottofunzioni (f composition ed f properties), che gli forniscono le proprietà dei materiali, la velocità e la composizione locale dei gas, e tutti quei dati necessari per il calcolo dei coefficienti richiesti nel costruire la matrice sparsa del sistema lineare, relativo alla singola cella.

f composition: richiede le condizioni operative di lavoro come p, T, grado di utilizzazione di alcuni gas, densità di corrente. E' indispensabile per la determinazione di tutto ciò che riguarda il comportamento dei gas e della reazione elettrochimica che avviene nella cella (portate, composizione molare e proprietà della miscela, calore e potenza elettrica prodotti, irreversibilità elettriche...).

f properties: provvede alla determinazione della conducibilità termica e del coefficiente di scambio termico fra parete e fluido che defluisce nella maglia metallica dei vani.

f CC: provvede ad attribuire le condizioni al contorno al modello ad esclusione delle temperature di ingresso dei gas, agendo sui nodi di confine del dominio.

f fixT: è la funzione che si occupa di fornire l'informazione relativa alle condizioni di ingresso dei gas allo stack al modello numerico, mediante imposizione delle temperature ad alcuni nodi del contorno.

f solve: provvede a costruire la matrice sparsa dei coefficienti con i vettori di dati a disposizione ed a risolvere il sistema lineare di equazioni.

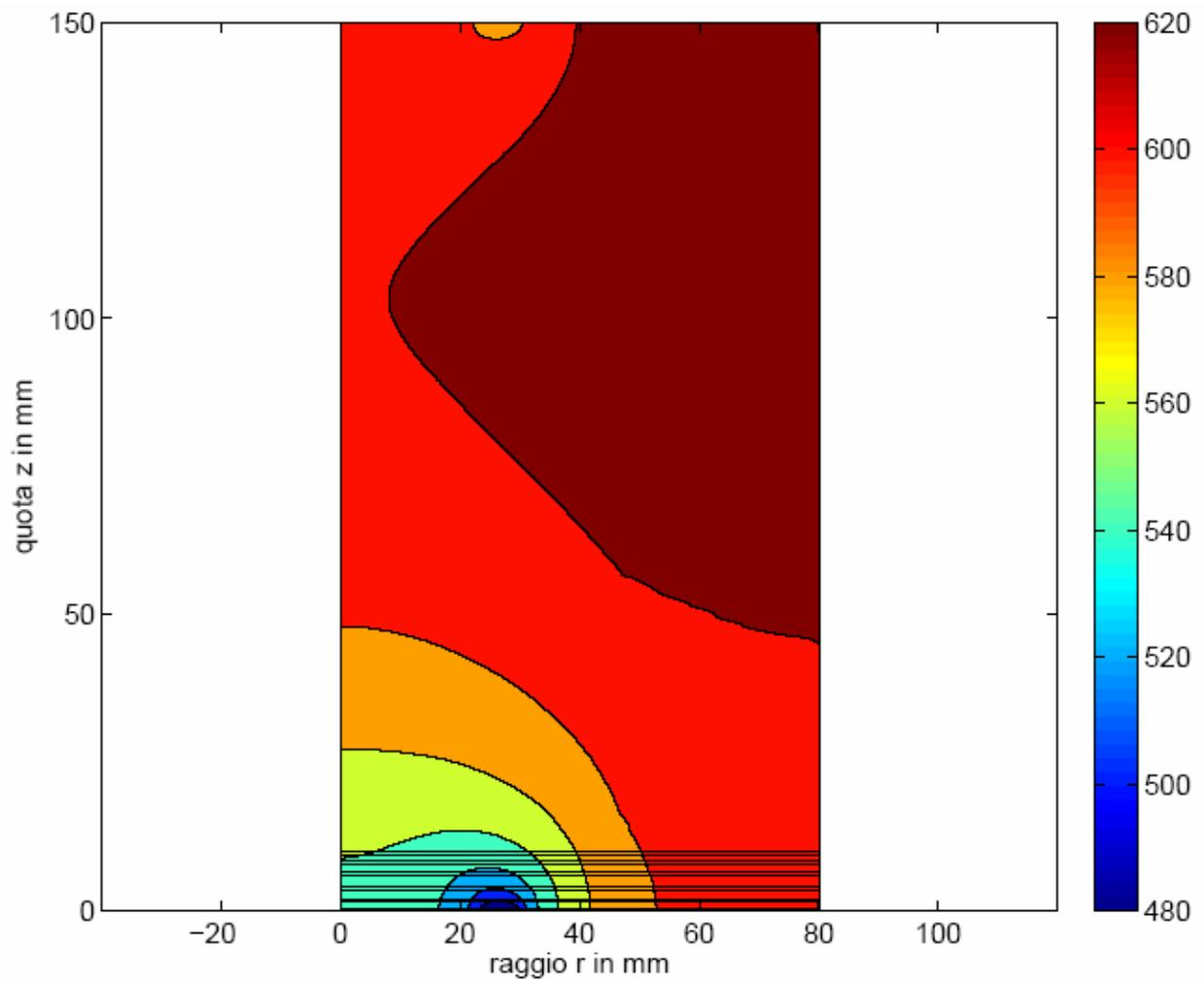
f plot: stampa in un formato grafico facilmente comprensibile i risultati della simulazione numerica.

f confrontoT: permette di visualizzare il confronto fra le temperature interne di cella valutate dal programma e quelle misurate in FN durante delle prove sperimentali su stack di 15 celle.

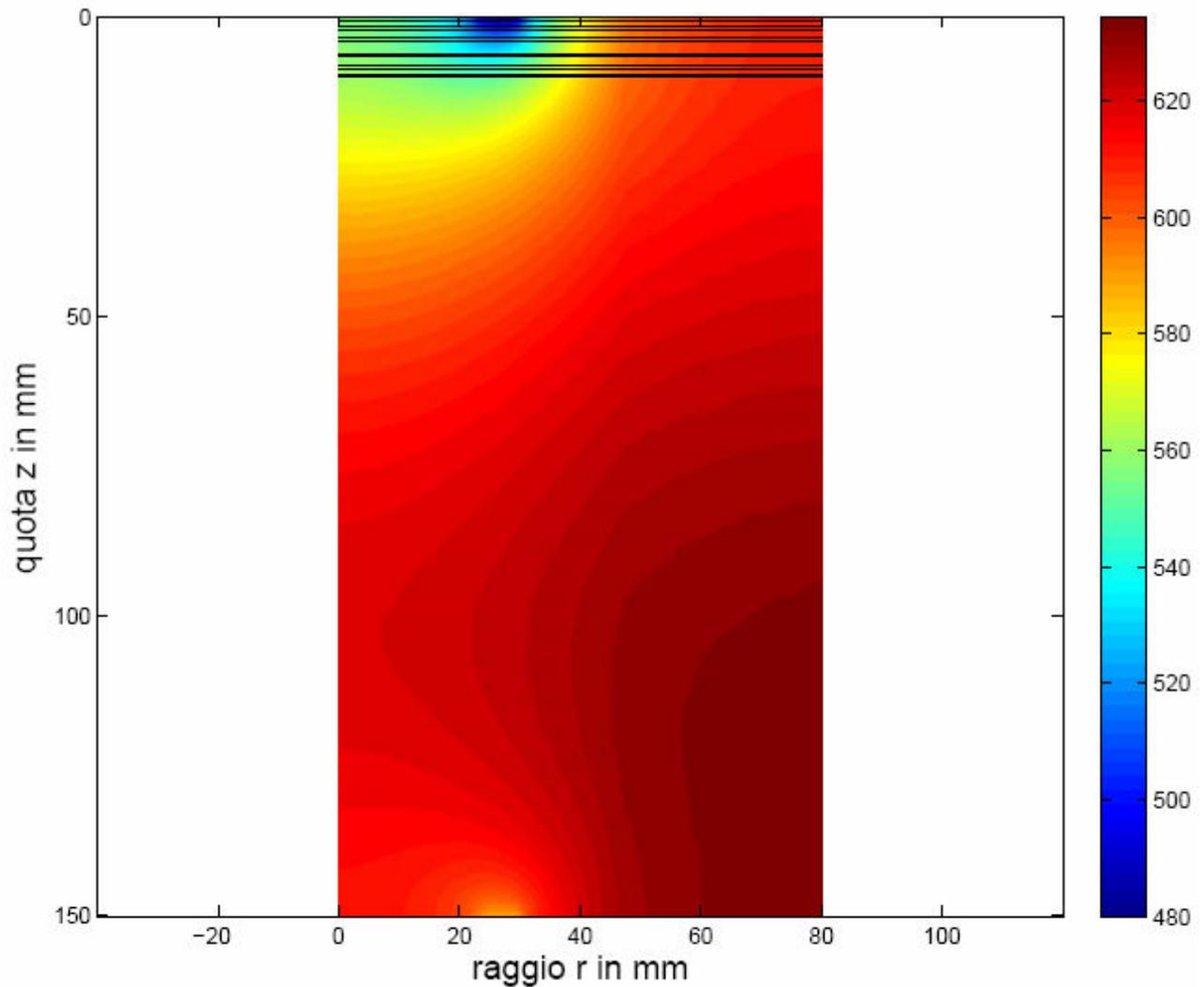
6.9 Risultati

Vengono qui di seguito riportate le mappe delle temperature valutate nello stack di 15 celle dal modello numerico. Occorre precisare quali sono i parametri che possono essere variati nel modello per simulare differenti condizioni di funzionamento.

L'immagine consente di visualizzare chiaramente la distribuzione della temperatura con un'ampia varietà di colorazioni: si nota immediatamente che le condizioni più estreme si hanno al centro della cella nella parte alta (la funzione di stampa immagine di MATLAB inverte la visualizzazione verticale, quindi le tonalità più intense del rosso sono riportate in basso a destra). Ciò era prevedibile, dal momento che la generazione di calore avviene negli strati attivi centrali, la parte metallica esterna non presenta sorgenti. La temperatura è decisamente inferiore dal lato di ingresso dei gas anodici, che fungono da fluido refrigerante abbassando le temperature di lavoro delle prime cinque celle al di sotto dei valori ottimali, penalizzandone le prestazioni. I valori massimi di temperatura raggiunti nello stack sono superiori ai 630°C.



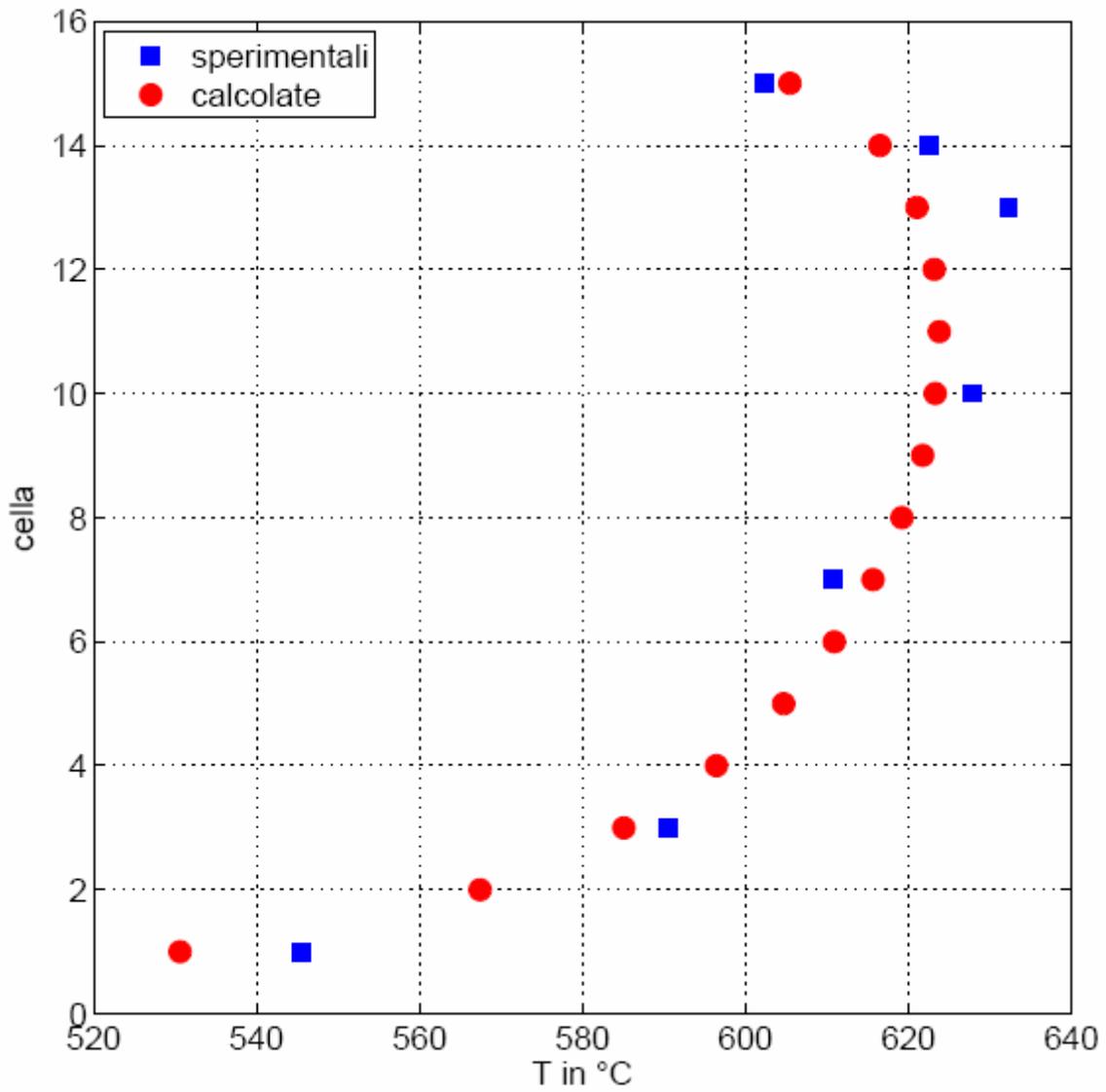
Distribuzione di temperatura all'interno dello stack, rappresentazione 1.



Distribuzione di temperatura all'interno dello stack, rappresentazione 2.

La validazione dei risultati è stata fatta confrontando le temperature calcolate con i dati forniti dal personale di FN, relativo alle misurazioni in condizioni di prova con uno stack da 15 celle. L'andamento che si ottiene è piuttosto buono, ricalca con un errore inferiore ai 15°C quella che è la distribuzione di temperatura reale nello stack, come si può notare dalla figura, che riporta entrambi i dati relativamente alla numerazione delle celle. Lo scostamento relativo alle celle poste in alto, in particolare la 13 e la 14, si pensa possa essere attribuito a squilibri nella ripartizione delle portate dei gas di alimentazione. Si ricorda infatti che il modello simula una condizione ideale, nella quale le portate sono ripartite uniformemente fra le celle.

Ulteriori validazioni potranno essere ricercate mediante confronto con ulteriori dati sperimentali relativi a differenti configurazioni di funzionamento, oppure dal paragone con l'andamento del campo di temperatura individuato da modelli numerici più completi.



Confronto fra le temperature del modello e quelle ottenute da rilevazioni sperimentali.

CONCLUSIONI

Il modello di calcolo elaborato in questo programma di ricerca consente di studiare in modo accurato il comportamento di singole celle a combustibile del tipo a carbonati fusi e stack costituiti da un numero elevato di celle a combustibile. In letteratura non sono disponibili modelli quali quello messo a punto in questa ricerca, che combinano una dettagliata analisi dei fenomeni che hanno luogo a livello di singola cella, con quelli che caratterizzano il funzionamento dello stack.

L'importante conclusione alla quale si è giunti dall'analisi dei risultati relativi al funzionamento di una singola cella è costituita da una sostanziale disomogeneità nella distribuzione della concentrazione principalmente dell'idrogeno sulla superficie attiva della cella. Questo determina una bassa densità di corrente nella zona periferica della cella. Per ovviare a questa problematica si può procedere con una differente distribuzione dei gas, realizzando canali a sviluppo prevalentemente radiale da ricavarsi nella parte del piatto metallico di distribuzione rivolta verso la superficie attiva dell'anodo.

Il gruppo di ricerca sta provvedendo alla realizzazione di uno strumento di calcolo basato su un modello di distribuzione a rete per lo studio del sistema di alimentazione nella cella e la sua ottimizzazione. Si ritiene che questo tema possa costituire un importante sviluppo del presente progetto di ricerca.

La geometria circolare delle celle è ritenuta la più idonea in quanto consente di ottimizzare il sistema di distribuzione dei fluidi allo stack.

Per quanto riguarda la modellazione dello stack, il modello alle differenze finite realizzato in questo programma di ricerca ha consentito di simulare in modo accurato il comportamento termico di un sistema costituito da 15 celle a carbonati fusi. Il confronto dei risultati con i dati sperimentali forniti da FN ha evidenziato un ottimo accordo del profilo di temperatura assiale, pertanto il modello può essere utilmente impiegato per lo studio di stack di celle a carbonati fusi.