



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



*Ministero dello Sviluppo Economico*

## RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Utilizzo della cella a combustibile a carbonati fusi (MCFC)  
nel campo delle tecnologie CCS.

*A. Calabrò*

UTILIZZO DELLA CELLA A COMBUSTIBILE A CARBONATI FUSI (MCFC) NEL CAMPO DELLE  
TECNOLOGIE CCS.

A. Calabrò

Settembre 2010

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione e Fonti Energetiche

Tema: Centrali elettriche per la coproduzione di energia elettrica e idrogeno

Responsabile Tema: Antonio Calabrò, ENEA

Unità <b>UTTEI-COMSO</b>	Classificazione COMSO/2010/017	Distribuzione: LIBERA
Progetto AdP ENEA - MSE		Parole chiave  Cella a combustibile, MCFC, cattura CO2, turbina a gas.
Attività Linea di attività 5.2.5.9 – seconda annualità		

Titolo

**UTILIZZO DELLA CELLA A COMBUSTIBILE A CARBONATI FUSI (MCFC) NEL CAMPO DELLE  
TECNOLOGIE CCS**

Autori:

A. CALABRO'

Sommario

Una delle cause di perdita di efficienza nei sistemi CCS è data dalla necessità di separare la CO<sub>2</sub> in fluidi dove essa risulta diluita in percentuale molto bassa, come succede nei fumi di combustione degli impianti a combustibile fossile ed in particolare allo scoarico delle turbine a gas. In questo caso infatti la concentrazione della CO<sub>2</sub> nei fumi è dell'ordine del 3% in volume. La cella a combustibile a carbonati fusi consente di aumentare tale concentrazione, portandola a circa il 30%, in quanto i fumi di combustione di una turbina a gas alimentata a metano possono essere inviati al catodo della cella, ottenendo allo scarico anodico un fluido concentrato di CO<sub>2</sub> ed allo scarico catodico i fumi stessi con un elevato grado di decarbonatazione. Nella presente nota si effettua una valutazione del processo suddetto mettendo in evidenza gli aspetti critici e i criteri di progettazione di una possibile configurazione di impianto.

4							
3							
2							
1							
0		CALABRO'	19/7/10		CALABRO'	19/7/10	
Rev	Descrizione	Redazione	Data	Convalida	Data	Approvazione	Data

 UTTEI-COMSO	Documento	Data	Pag.	di
	Sigla	Rev.		

## Nota tecnica sull'utilizzo della cella a combustibile a carbonati fusi (MCFC) nel campo delle tecnologie CCS.

### Premessa

E' noto che le tecnologie di cattura della CO<sub>2</sub> denominate post-combustion, ossia applicate sui fumi di combustione degli impianti termoelettrici sia a gas naturale (cicli combinati) sia a carbone (impianti USC), a fronte del vantaggio di essere più facilmente installabili anche negli impianti esistenti e di essere tecnologicamente maturi, hanno il grosso svantaggio di causare una elevata penalizzazione energetica (dell'ordine dei 10 punti percentuali).

Tale penalizzazione è causata soprattutto dai bassi valori di concentrazione della CO<sub>2</sub> nei fumi che, nel caso delle turbine a gas, sono dell'ordine del 3-5% in moli. Ciò comporta elevati valori di portata di fumi da trattare e quindi, nel caso si utilizzino tecnologie basate su solventi amminici (tipicamente MEA in soluzione acquosa del 25%) maggiori portate di soluzione da rigenerare e conseguenti maggiori valori di potenza termica necessaria al rigeneratore.

La possibilità quindi di diminuire le portate da trattare aumentando nel contempo la concentrazione della CO<sub>2</sub> potrebbe di molto ridimensionare gli oneri energetici della cattura oltre che consentire, come si evidenzierà nel seguito, di ampliare la gamma delle metodologie più idonee allo scopo.

In quest'ottica, le celle a combustibile a carbonati fusi (celle MCFC) possono in effetti essere utilizzate come ottimi "concentratori" di CO<sub>2</sub>.

### Cenni sul principio di funzionamento della cella MCFC

La figura seguente mostra lo schema di funzionamento di una generica cella a carbonati fusi, in cui il gas combustibile entrante all'anodo è generalmente idrogeno o, più comunemente, syngas derivante dallo steam reforming del metano e quindi contenente, oltre che H<sub>2</sub>, anche CO, CO<sub>2</sub> e acqua.

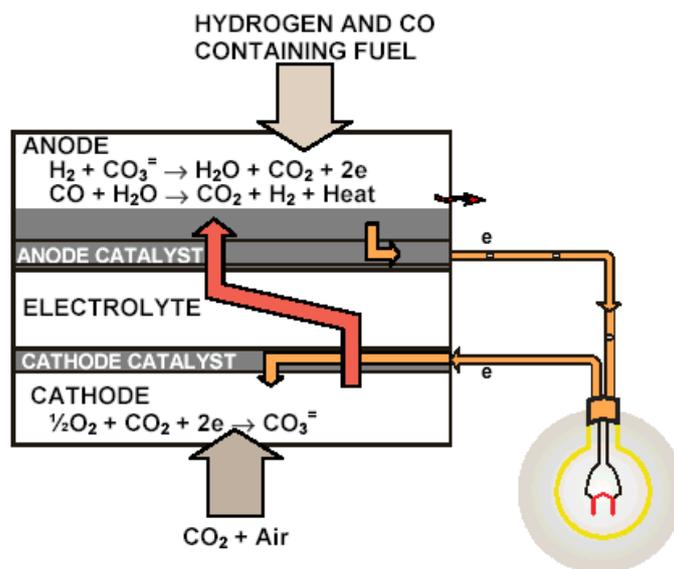


Figura 1-Schema di funzionamento di una generica cella a carbonati fusi.

Il funzionamento delle MCFC richiede la continua formazione al catodo di ioni carbonato ( $CO_3^{2-}$ ), ottenuti facendo entrare nel comparto catodico un congruo quantitativo di anidride carbonica. In definitiva quindi, le reazioni elettrochimiche che avvengono sono dunque le seguenti:

REAZIONE ANODICA:  $\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$

REAZIONE CATODICA:  $\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$

REAZIONE GLOBALE:  $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{CO}_{2,\text{cat}} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_{2,\text{an}}$ .

L'anidride carbonica si può inviare al catodo semplicemente incanalando i gas in uscita dal comparto anodico, ricchi di CO<sub>2</sub>, verso l'ingresso del comparto catodico, facendo quindi ricircolare l'anidride carbonica prodotta all'anodo, oppure effettuando un processo di combustione esterno in modo da generare anidride carbonica, se non si vuole adoperare un ricircolo o se la quantità dovuta al ricircolo stesso non è sufficiente.

Nella Compact Unit Ansaldo gli esausti anodici, contenenti ancora combustibile non reagito, sono bruciati nel combustore catalitico (CB nella figura seguente) con gli esausti catodici, ottenendo così una corrente calda ricca di CO<sub>2</sub> che viene in parte ricircolata al catodo.

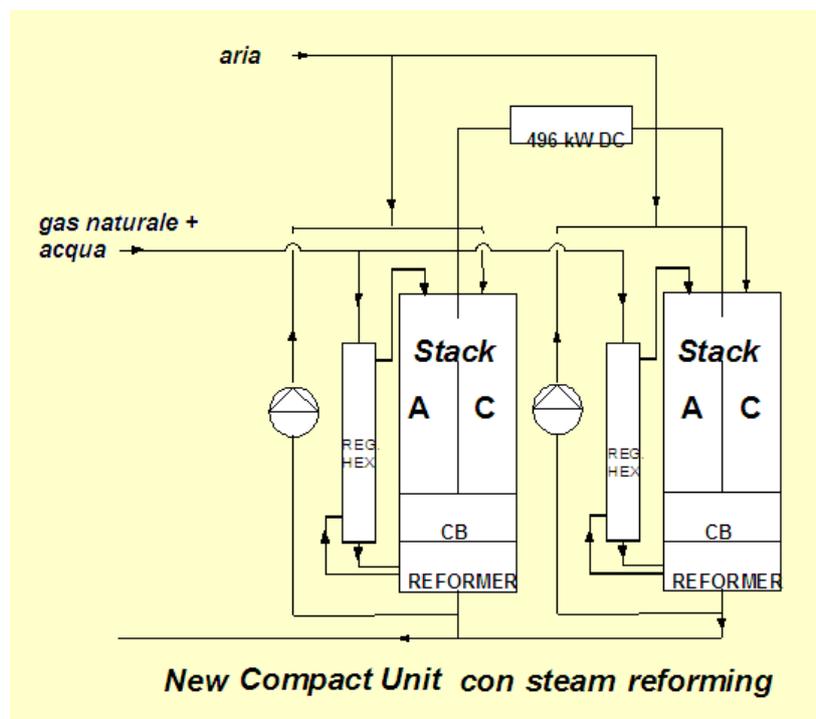


Figura 2: schema della Nuova Compact Unit Ansaldo,

Una interessante alternativa è data dalla possibilità di utilizzare, come sorgente di CO<sub>2</sub>, i gas di combustione di un impianto a combustibili fossili ed in particolare i gas di scarico di una turbina a gas.

Quest'ultimi si presentano particolarmente adatti per due motivi: perché hanno un alto grado di pulizia rispetto ai fumi di combustione di altri combustibili, soprattutto per quanto riguarda presenze di contaminanti quali composti dello zolfo, del cloro e particolati, ai quali le celle risultano particolarmente intolleranti; perché, essendo in questo caso la CO<sub>2</sub> molto più diluita, come già anticipato, ne deriva un vantaggio energetico molto più elevato, considerando che si passa da valori di concentrazioni dell'ordine del 4% a valori dell'ordine del 30% ed oltre.

#### Utilizzo della cella MCFC come concentratore della CO<sub>2</sub>

Sulla base delle considerazioni sopra effettuate, è stata effettuata la simulazione di una configurazione impiantistica che realizza, mediante l'inserimento di una cella MCFC a valle di un

impianto turbogas, la possibilità di ottenere da una parte una corrente con elevata concentrazione di CO<sub>2</sub> e dall'altra l'emissione al camino di fumi con una concentrazione molto inferiore di CO<sub>2</sub>.

La simulazione è stata effettuata considerando una microturbina da 500 kW<sub>e</sub> di tipo rigenerativo, accoppiata opportunamente con un modulo di cella MCFC da 500 kW<sub>e</sub>.

Con riferimento allo schema riportato in figura 3, lo scambiatore rigenerativo SR1 è stato inserito in modo da recuperare non più il calore di scarico della turbina, bensì il calore dello scarico catodico, che è costituito sostanzialmente dai fumi "puliti".

Viceversa, è importante poter agire sulla temperatura dello scarico della turbina, tramite un post-combustore, per avere la possibilità di regolare opportunamente la temperatura di ingresso catodico della cella.

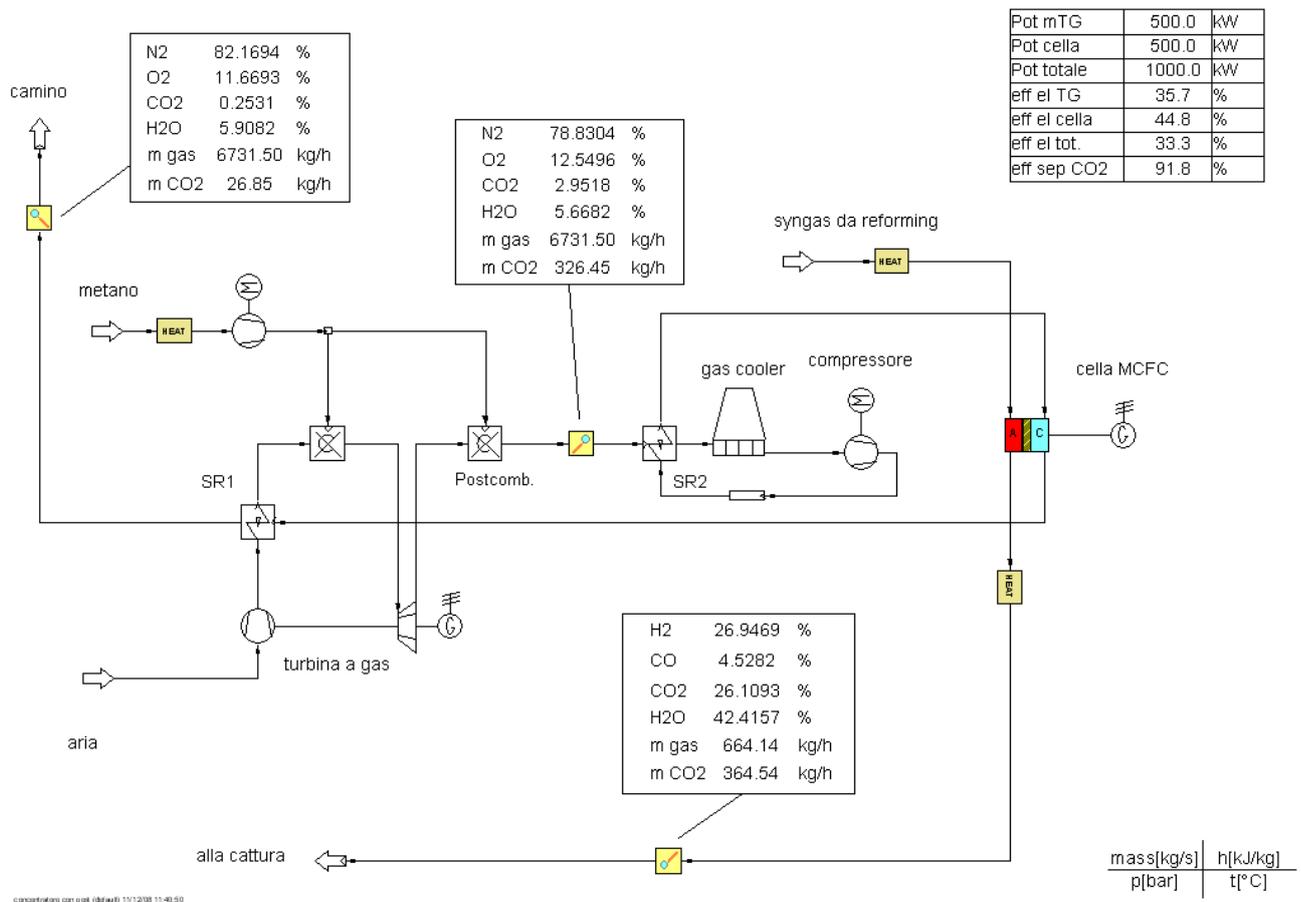


Figura 3: schema di processo turbina a gas con concentratore a cella MCFC

Naturalmente, è possibile considerare configurazioni con turbine di potenza più elevata, utilizzando più celle in parallelo. Per esempio, una turbina a gas da 2 MWe può essere accoppiata con 4 moduli da 500 kW<sub>e</sub>.

Un altro parametro importante per la scelta della configurazione impiantistica più idonea è la pressione di funzionamento della cella, alla luce del fatto che lo scarico della turbina a gas avviene generalmente ad una pressione vicina a quella atmosferica mentre la cella lavora comunemente in pressione.

Infatti, la pressione di funzionamento della cella è dell'ordine di qualche bar (per la MCFC Ansaldo è 3.5 bar); questo comporta la necessità di raffreddare e comprimere il gas alla pressione di funzionamento della cella; è possibile in questo caso recuperare almeno in parte il calore di raffreddamento, restituendolo al gas stesso dopo la compressione mediante un secondo scambiatore rigenerativo (scambiatore SR2 di figura 3).

La compressione del gas a 3.5 bar comporta una notevole perdita energetica e rappresenta sicuramente un punto critico del sistema, come discusso nel paragrafo successivo.

Il gas uscente dallo scambiatore SR2 può, a questo punto, alimentare il catodo della cella.

La tabella seguente riassume le composizioni dei vari gas entranti ed uscenti dalla cella nella configurazione studiata.

		<b>scarico TG</b>	<b>ingresso anodo</b>	<b>uscita catodo</b>	<b>uscita anodo</b>
Portata gas	kg/h	6732	256	6732	664
Portata CO2	kg/h	326	82	27	364
Composizione molare					
H2	%	0,0	61,4	0,0	26,8
CO	%	0,0	5,9	0,0	4,6
CO2	%	3,0	5,8	0,2	26,0
N2	%	78,8	0,0	82,2	0,0
O2	%	12,5	0,0	11,7	0,0
H2O	%	5,7	25,0	5,9	41,1
CH4	%	0,0	1,9	0,0	1,5

Tabella 1: condizioni di ingresso e uscita dei gas nella cella

Come si vede, la cella elimina quasi del tutto la CO2 dai gas di scarico della turbina a gas (ingresso catodo), concentrandola all'uscita anodica, in un flusso gassoso di portata 10 volte inferiore di quella uscente dalla turbina. Tale flusso peraltro, trattandosi del syngas in parte sfruttato all'interno della cella, contiene idrogeno ed una più piccola parte di CO ed ha quindi un certo potere calorifico che può essere recuperato per ottimizzare il sistema.

#### Possibili attività di indagine per lo studio della configurazione ottimale di funzionamento

La configurazione sopra descritta rappresenta uno schema di principio, a scopo puramente esemplificativo, del possibile utilizzo della cella a combustibile a carbonati fusi all'interno di un processo CCS. Tale configurazione è riconducibile, a tutti gli effetti, ad un sistema ibrido turbina/cella di tipo "bottoming", ossia con la turbina a monte della cella e quest'ultima che cede calore all'aria compressa della TG.

Le tematiche da affrontare, per giungere ad una soluzione impiantistica ottimizzata dal punto di vista sia ingegneristico che energetico, sono legate essenzialmente ai seguenti punti:

- pressione di funzionamento della cella
- accoppiamento ideale TG/cella, dal punto di vista sia delle potenze che delle temperature, ai fini di ottimizzare il funzionamento della cella;
- l'utilizzo della corrente di scarico anodico, che contiene sia la CO2 concentrata che l'H2 non reagito nella cella, ai fini sia della separazione della CO2 che dello sfruttamento ottimale del suo potere calorifico.

Le tematiche suddette sono tra loro fortemente interdipendenti.

Infatti, la necessità di lavorare con una pressione di cella di 3,5 bar comporta l'esigenza di ricomprimere il gas di scarico della turbine e questo comporta perdite energetiche troppo elevate, abbassando il rendimento del sistema complessivo a valori inferiori di quello dei singoli componenti.

E' dunque opportuno, tra le varie possibilità, analizzare quella di fare lavorare la cella a pressioni inferiori (vedi grafici di figura 1 e 2)

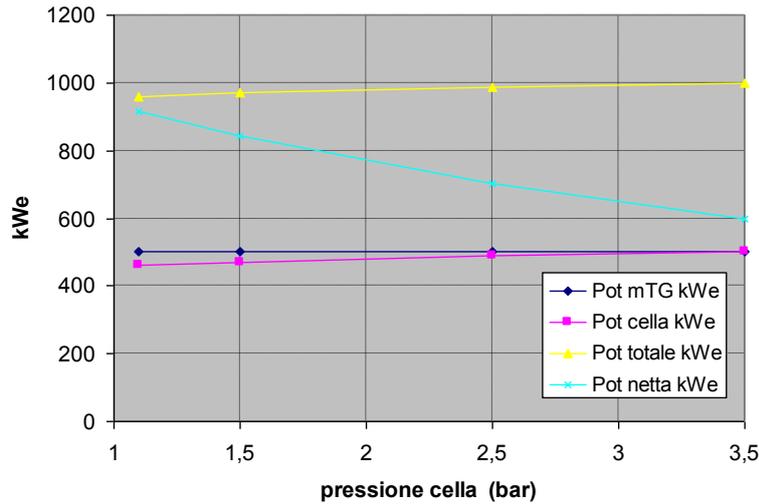


Figura 1: andamento delle potenze elettriche sviluppate dal sistema simulato in funzione della pressione di cella

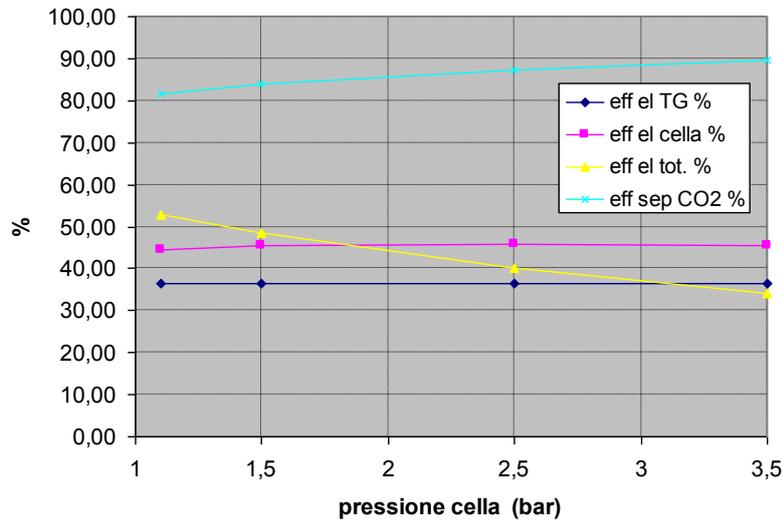


Figura 2: andamento dei rendimenti elettrici del sistema simulato in funzione della pressione di cella

Altra possibilità è quella di recuperare l'energia spesa nella compressione del gas utilizzando in modo opportuno l'energia residua dei gas anodici; nel caso simulato a titolo di esempio in questa nota, la potenza elettrica del compressore è pari a 150 kW, mentre la potenza termica contenuta nei gas anodici ammonta a circa 670 kWt. Si potrebbe quindi ipotizzare di recuperare il quantitativo necessario di potenza elettrica, bruciando con ossigeno i gas ricchi di idrogeno dello scarico anodico ed espandendo successivamente i gas combustibili.

In tal modo peraltro si otterrebbe in uscita un gas composto esclusivamente da CO<sub>2</sub> e acqua, e quindi sarebbe già realizzata la separazione della CO<sub>2</sub>.

Infine, lo studio della corretta integrazione tra la turbina a gas e la cella è necessario in quanto le caratteristiche operative di quest'ultima (quali voltaggio, fattore di utilizzo del combustibile e dell'ossidante ecc.) variano con le caratteristiche di portata, composizione e temperatura dei gas di scarico della turbina. Occorre quindi determinare sia il giusto rapporto tra le potenze della TG e della cella sia le caratteristiche operative della turbina (presenza o meno della post-combustione, rigenerazione, pressione di funzionamento ecc.) che più si adattano al processo.