

POLITECNICO DI MILANO

Facoltà di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea in
Ingegneria Energetica



Generazione di O₂ mediante processi basati su sistemi SOFC-SOEC

Relatore: Prof. Paolo CHIESA

Co-relatore: Ing. Paolo IORA

Tesi di Laurea di:

Massimo VERGA Matr. 750169

Anno Accademico 2010 – 2011

Alla mia famiglia

Sommario

Elenco delle figure	6
Elenco delle Tabelle	8
Sommario	9
Abstract	9
1 Processi per la produzione di O₂	10
1.1 Separazione dell'aria.....	10
1.1.1 Adsorbimento	10
1.1.2 Assorbimento	11
1.1.3 Membrane Polimeriche	12
1.1.4 Ion transport membrane (ITM).....	14
1.1.5 Processi criogenici.....	15
1.2 Elettrolisi dell'acqua	16
1.2.1 Voltmetro di Hofmann	17
1.2.2 Elettrolisi ad alta pressione	19
1.2.3 Elettrolisi ad alta temperatura.....	19
2 Sistema SOFC-SOEC	21
2.1 Impianto di riferimento.....	21
2.2 Descrizione	21
2.3 Reforming	23
2.4 Reforming come combustibile per le fuel cell	24
2.4.1 Vantaggi	24
2.4.2 Svantaggi.....	24
2.4.3 Principali problemi	24
2.5 fuel cell	25
2.5.1 SOFC	25

2.5.2	SOEC	27
2.5.3	SOFC-SOEC	28
3	Modellizzazione del sistema di base	29
3.1	Modello di calcolo	29
3.1.1	SOEC	30
3.1.2	SOFC	31
3.1.3	Componenti ausiliari.....	32
3.1.4	Sequenza di calcolo	33
3.2	Assunzioni.....	34
3.3	Risultati	35
3.4	Analisi termodinamica	36
4	Sistemi alternativi	39
4.1	Riferimento	39
4.1.1	Impianto integrato.....	39
4.1.2	Impianto ibrido.....	39
4.2	Modifiche all'impianto.....	39
4.2.1	Impianto integrato.....	39
4.2.2	Impianto ibrido.....	40
4.3	Modifiche al modello di calcolo.....	42
4.3.1	Impianto integrato.....	42
4.3.2	Impianto ibrido.....	42
4.4	Assunzioni.....	44
4.5	Risultati	44
4.6	Analisi comparativa.....	45
5	Conclusioni	49
5.1	Soluzioni impiantistiche.....	49
5.2	Consumi	49

5.3	Possibili utilizzi	51
5.4	Problemi	52
5.5	Possibili modifiche	52
Bibliografia		54

Elenco delle figure

Figura 1.1 Adsorption-based air separation process.....	11
Figura 1.2. Chemical air separation process.	12
Figura 1.3 Polymeric membrane air separation process.	13
Figura 1.4 Ion transport membrane air separation process.	15
Figura 1.5 Schema di funzionamento del voltmetro di Hofmann.....	18
Figura 1.6 variazione in base alla temperatura dell'apporto energetico.....	20
Figura 2.1 Conceptual scheme of the process for oxygen production via electrolysis.....	21
Figura 2.2 schema di base dell'impianto	22
Figura 2.3 SOFC	26
Figura 2.4 SOEC.....	27
Figura 3.1 modello dell'impianto in Aspen Plus.....	29
Figura 3.2 sezione per la simulazione del SOEC.....	30
Figura 3.3 sezione per la simulazione della SOFC.....	32
Figura 3.4 Diagramma T-Q dello scambiatore principale nell'impianto con $I=1000A/m^2$	35
Figura 3.5 grafico dei $\Delta\eta$ per l'impianto di base	36
Figura 3.6 diagramma T-Q dello scambiatore principale dell'impianto base.....	37
Figura 4.1 schema dell'impianto integrato.	40
Figura 4.2 schema dell'impianto ibrido.	41
Figura 4.4 modello dell'impianto integrato in Aspen Plus.....	42
Figura 5.1 modello dell'impianto ibrido in Aspen Plus.....	43
Figura 5.2 comparazione tra i $\Delta\eta$ delle tre soluzioni impiantistiche.	46
Figura 4.6 diagramma T-Q dello scambiatore principale dell'impianto integrato ..	47
Figura 5.3 diagramma T-Q dello scambiatore principale dell'impianto ibrido.	48

Figura 6.1 grafico dei consumi in funzione della variazione del rendimento di riferimento51

Elenco delle Tabelle

Tabella 1 composizione e caratteristiche del gas naturale	34
Tabella 2 composizione dell'aria	35
Tabella 3 consumi degli impianti modificati.	45
Tabella 4 consumi di riferimento degli impianti con rendimento di riferimento 55%	50

Sommario

La produzione di ossigeno in impianti industriali si avvale di processi particolarmente energivori, le attuali tecnologie basate sull'adsorbimento o sulla separazione criogenica permettono la produzione di ossigeno quasi puro a dispetto di consumi elevati. Il presente elaborato propone lo studio di un sistema basato sulle celle a combustibile ad ossidi solidi in grado di produrre ossigeno puro al 100% con consumi inferiori alle tecnologie concorrenti, questo grazie all'elevata efficienza dei componenti e all'assenza di economie di scala, presenti invece nei sistemi tradizionali. Lo studio conferma l'efficienza di un sistema ibrido fuel cell turbina a gas, alimentato a metano e vapore in grado di produrre ossigeno puro ed elettricità, per le piccole taglie invece un sistema con la sola alimentazione a metano ed acqua è in grado di competere con i principali sistemi concorrenti.

Parole chiave: Produzione di ossigeno, Celle a combustibile ad ossidi solidi, Elettrolizzatore ad ossidi solidi, Alimentazione a metano, Sistema ibrido, Sistema integrato

Abstract

Oxygen production in industrial plants is made by process that require a great amount of energy, current technologies are based on adsorption and cryogenic separation of air and allows the production of nearly pure oxygen in exchange to a great energy consumption. The purpose of this work is the study of a solid oxide fuel cell based system capable of deliver 100% pure oxygen with lower energy consumption, this thanks to the high efficiency of the components. This study will confirm the efficiency of a fuel cell gas turbine hybrid system, supplied with natural gas and steam capable of the combined production of oxygen and electricity; for small scales a system supplied with only water and natural gas consume less energy if compared to traditional systems thanks to the lack of scale factor.

Key words: Oxygen production, Solid oxide fuel cell, Solid oxide electrolizer, Natural gas, Hybrid system, embedded system.

1 Processi per la produzione di O₂

L'utilizzo di gas industriali ricavati dall'aria come azoto e ossigeno incide sull'economia di svariati processi legati sia alle produzioni chimiche che elettriche senza tralasciare l'utilizzo in campo medicale.

1.1 Separazione dell'aria

1.1.1 Adsorbimento

I processi di adsorbimento sono basati sulla capacità di alcuni materiali, naturali o sintetici, di adsorbire selettivamente i gas presenti nell'aria.

Le molecole di carbonio hanno pori dello stesso ordine di grandezza delle molecole d'aria; siccome le molecole di ossigeno sono di dimensioni minori, diffondono più velocemente nelle cavità del materiale adsorbente essendo selettive per l'ossigeno.

Nel caso delle zeoliti, esistono campi elettrici non uniformi nello spazio vuoto del materiale, provocando un adsorbimento preferenziale di molecole dotate di un elevato momento elettrostatico quadripolare; tra le molecole componenti l'aria quella di azoto è la più soggetta ad adsorbimento al passaggio nel letto di zeoliti rispetto ad ossigeno ed argon. Le Zeoliti sono usate tipicamente nei processi di adsorbimento per la produzione di ossigeno, un esempio è fornito in figura 0-1; l'aria pressurizzata entra nel reattore contenente il materiale adsorbente, l'azoto è catturato mentre viene prodotta una corrente ricca in ossigeno fino a quando il letto adsorbente viene saturato. A questo punto è necessario rigenerare il letto adsorbente.

La rigenerazione può essere portata a termine tramite diversi sistemi: riscaldamento (temperature swing adsorption TSA); riduzione di pressione (pressure swing adsorption PSA) o facendo il vuoto nel reattore (vacuum swing adsorption VSA) il sistema di rigenerazione è scelto in base al livello di purezza richiesto, per purezze particolarmente spinte si utilizza una combinazione di TSA e PSA.

La purezza raggiunta per l'ossigeno è in genere del 93-95%; a causa della natura ciclica del processo la dimensione del letto è il fattore controllante per quanto

riguarda i costi d'impianto, dal momento che la capacità produttiva è direttamente correlata al volume del letto i costi crescono molto rapidamente.

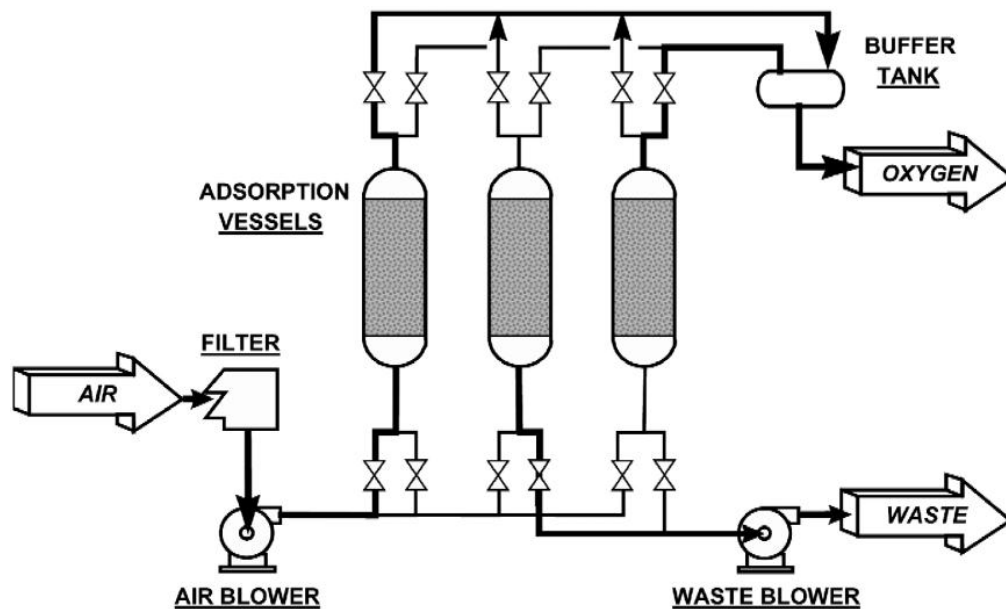


Figura 1.1 Adsorption-based air separation process

1.1.2 Assorbimento

Alcuni materiali sono in grado di assorbire l'ossigeno in determinate condizioni termodinamiche e di desorbirlo quando queste sono variate. Un processo in grado di produrre ossigeno con questo sistema è denominato MOLTOX™, consiste in un sistema a Sali fusi come quello mostrato in figura 1.2.

Il processo si basa sull'assorbimento di ossigeno nel flusso di Sali seguito dal loro desorbimento mediante una riduzione di calore e pressione; l'aria è compressa da 1,38 a 12,76 bar e trattata per la rimozione di acqua e anidride carbonica, nocivi per i Sali utilizzati nel passaggio successivo; in un letto PSA; l'aria pulita e deidratata è riscaldata tra 480 e 650°C in uno scambiatore di calore per poi fluire nell'assorbitore dove viene in contatto con i Sali fusi; l'ossigeno dell'aria reagisce chimicamente con i Sali separandosi dall'azoto e uscendo dal desorbitor insieme ai Sali, la corrente arricchita in ossigeno è riscaldata prima di essere espansa e nel desorbitor dove l'ossigeno è rilasciato e inviato ad un compressore mentre i Sali vengono ripompati nell'assorbitore.

Il processo richiede una fonte esterna di calore e raggiunge una purezza del 99.9%, sono sorti però dei problemi di corrosione nella zona in cui fluisce la miscela ricca di ossigeno il che costituisce un problema nei costi dell'impianto.

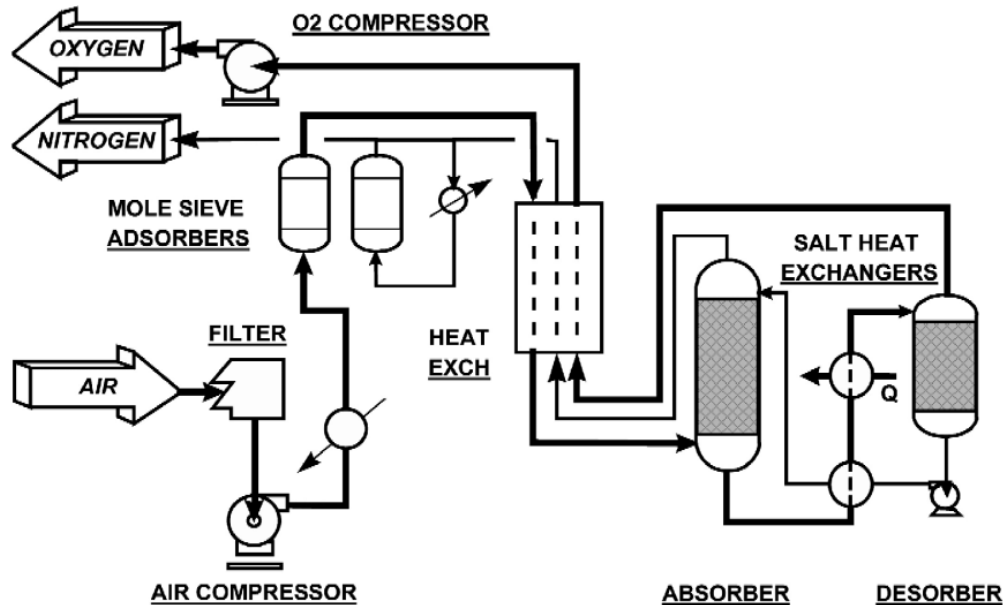


Figura 1.2. Chemical air separation process.

1.1.3 Membrane Polimeriche

Le Membrane polimeriche sfruttano la differenza di diffusività tra le molecole di ossigeno e azoto; le proprietà fondamentali, che determinano i costi d'impianto sono la selettività e il flusso, entrambe sono caratteristiche proprie del materiale; il flusso determina l'area superficiale della membrana ed è funzione della differenza di pressione divisa lo spessore della membrana. La caratteristica propria di ogni tipo di membrana è la permeabilità, questa indica la quota parte di elementi permeati. La selettività è definita come la quantità separata del gas desiderato; a causa della dimensione ridotta delle molecole di ossigeno gran parte delle membrane lasciano passare quest'ultimo in luogo dell'azoto.

I sistemi a membrana sono utilizzati principalmente per la produzione di aria arricchita in ossigeno (25-50%).

Membrane a trasporto attivo o facilitato incorporano un agente (o complesso a base di ossigeno) in grado di aumentare la selettività sono un potenziale mezzo per incrementare la purezza dell'ossigeno prodotto

Il beneficio maggiore nell'utilizzo di un sistema a membrane consiste nella semplicità del processo che è operato a pressione vicina a quella ambiente; un ventilatore fornisce il salto di pressione necessario a superare filtri, membrane e tubazioni. Le membrane sono solitamente costruite in forma tubolare e connesse insieme per ottenere la capacità di produzione necessaria. L'ossigeno permea attraverso le membrane, una pompa a vuoto mantiene la differenza di pressione necessaria al funzionamento e fornisce la prevalenza necessaria all'ossigeno innalzando la pressione al livello desiderato. L'anidride carbonica e l'umidità in genere hanno una selettività superiore all'ossigeno perciò si ritrovano nel flusso di prodotto; per questo è necessario un sistema di rimozione apposito in caso di applicazioni che ne richiedono l'assenza.

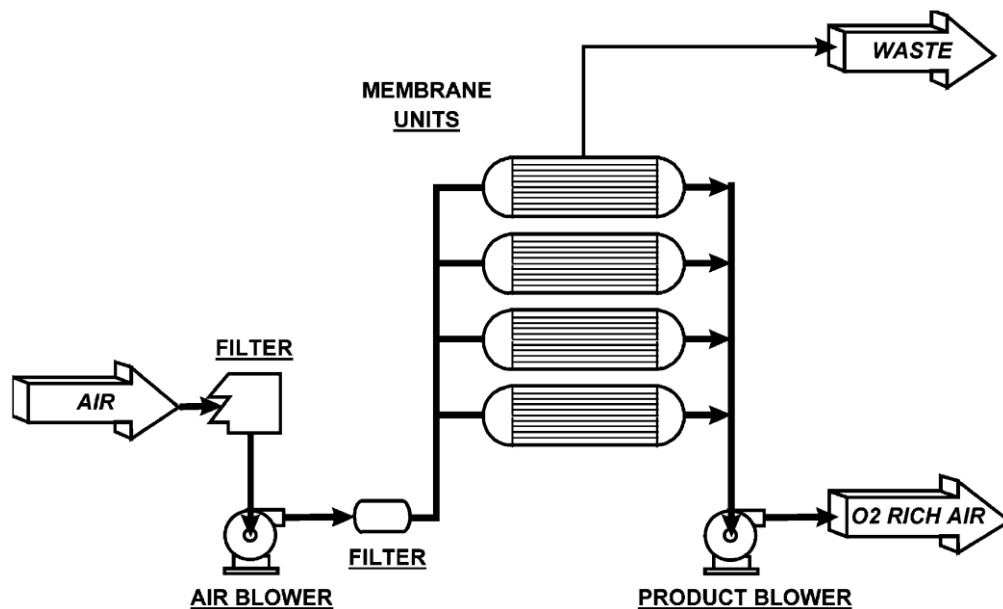


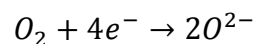
Figura 1.3 Polymeric membrane air separation process.

Come per i sistemi ad assorbimento il costo d'impianto è una funzione lineare della capacità produttiva; tipicamente sistemi simili sono utilizzati per flussi fino a 20 ton/giorno. È una tecnologia recente dunque sono prevedibili miglioramenti nei materiali che ne potrebbero aumentare la produttività, inoltre i ridotti tempi di start-up dovuti principalmente alla pressione vicina a quella ambiente rendono questi impianti un'ottima soluzione come sistemi di back-up.

1.1.4 Ion transport membrane (ITM)

Le ITM sfruttano un processo elettrochimico che consente di produrre ossigeno compresso ad elevata purezza (>99.9%). Utilizzano un elettrolita con elevata conduttività ionica come il Gadolinio dopato al cerio (CGD) miscelato con elettrodi che consentono la costruzione della cella elettrochimica. Per ottenere portate consistenti di ossigeno, gli elettrodi devono avere una cinetica molto veloce come quelli basati su $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ e $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+x}$. Le proprietà dei materiali utilizzati negli elettrodi sono valutate mediante misure potenziostatiche e potenziodinamiche e con una spettroscopia sull'impedenza alla corrente alternata; per verificare l'assenza di perdite il flusso di ossigeno in uscita è controllato tramite gas cromatografia. Gli elettrodi hanno una resistenza alla polarizzazione molto bassa come risultato di una cinetica di reazione molto veloce ad alte temperature (600-800°C).

In una membrana per la separazione di ossigeno, la riduzione di quest'ultimo avviene nel catodo secondo la reazione:



Mentre la reazione inversa avviene nell'anodo. Il flusso di ioni ossigeno può essere calcolato dalla corrente presente nel circuito esterno:

$$j_{\text{O}_2} = i / (4FA)$$

Dove j_{O_2} (in moli per centimetro quadrato) è il flusso di ossigeno, i (in Ampere) è la corrente, A è l'area dell'elettrodo (in centimetri quadrati) e F è la costante di Faraday. In condizioni di circuito aperto la cella opera come un concentratore di ossigeno. Il potenziale può essere calcolato mediante l'equazione di Nerst:

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{P_{\text{O}_2}^1}{P_{\text{O}_2}^2} \right)$$

Con P_{O_2} , pressione parziale dell'ossigeno nelle 2 sezioni della cella

Nelle applicazioni sperimentali viene utilizzato un voltaggio elettrico come sistema di trasporto, è stato dimostrato (Jacobson, 2011) che la produzione di ossigeno è in relazione lineare con il potenziale applicato

Per applicazioni su larga scala il sistema di trasporto utilizzato è la differenza di pressione, le membrane che utilizzano questo metodo sono definite come conduttive perché permettono il flusso sia di ioni sia di elettroni. Gli ioni ossigeno

attraversano le ITM con un elevato flow rate e producono ossigeno praticamente puro dal lato opposto.

Uno schema semplificato di un impianto basato su ITM è mostrato in figura 4; l'aria è compressa e riscaldata alla temperatura operativa mediante uno scambiatore rigenerativo e successivamente da un riscaldatore esterno che può essere alimentato mediante diversi sistemi a seconda dell'utilizzo finale dell'ossigeno prodotto; successivamente l'aria viene inviata alle membrane dove viene separata, l'ossigeno e il flusso di scarto sono fatti passare nello scambiatore rigenerativo e successivamente ricompressi.

Il sistema ITM è tra i più adatti all'integrazione con cicli di Potenza e impianti di conversione che richiedono ossigeno.

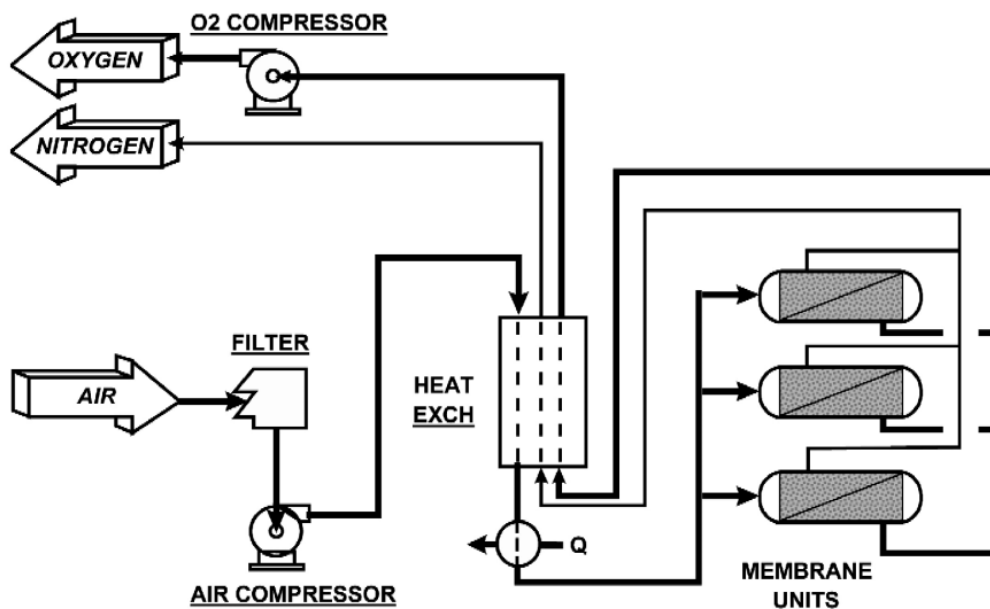


Figura 1.4 Ion transport membrane air separation process.

1.1.5 Processi criogenici

La separazione dell'aria nei suoi componenti con un'elevata purezza richiede un processo di distillazione criogenica. Per raggiungere le temperature di distillazione una moderna unità di separazione dell'aria richiede un ciclo frigorifero, la parte fredda dell'impianto (comunemente chiamata "cold box") deve essere isolata termicamente dal resto dell'impianto per evitare rientrate termiche che causerebbero un aumento del consumo per il ciclo frigorifero. Il raffreddamento

dei gas richiede una grande quantità di energia per azionare un compressore d'aria e per far funzionare il ciclo frigorifero. L'aria deve anche essere pulita prima di entrare nel cold box, in quanto l'acqua, anidride carbonica e altri costituenti minori dell'aria possono congelare nelle apparecchiature criogeniche.

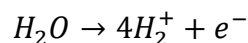
Il processo parte da una Compressione; l'aria atmosferica è pre-filtrata (per rimuovere la polvere), e compressa ad una pressione di solito tra 5 e 10 bar. Dal momento che il compressore riscalda l'aria, questa è di nuovo raffreddata in uno scambiatore di calore a temperatura ambiente. Questo può anche ottenere la rimozione di una certa umidità ambientale. Successivamente si passa alla purificazione, l'aria di processo in genere passa attraverso un setaccio molecolare (letto composto da zeoliti e allumina), che elimina ogni residuo vapore acqueo, così come l'anidride carbonica, che sarebbe congelata nelle apparecchiature criogeniche. Il setaccio molecolare è spesso progettato per rimuovere qualsiasi idrocarburo gassoso dall'aria, dal momento che questi può essere un problema per la distillazione successiva. Superata la zona di purificazione si passa al raffreddamento e distillazione, l'aria di processo viene fatta passare attraverso un sistema integrato di scambiatori di calore e raffreddata con i flussi prodotti. L'aria viene raffreddata sufficientemente per essere distillata in una colonna di distillazione. La formazione di aria liquida nelle apparecchiature criogeniche richiede un ciclo refrigerante con un'espansione dell'aria attraverso una valvola o tramite un Expander, (un compressore inverso). L'aria è distillata in una colonna completa formata da due colonne una ad alta ed una a bassa pressione, per evitare un consumo eccessivo di energia.

1.2 Elettrolisi dell'acqua

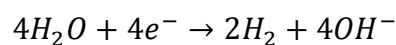
L'elettrolisi dell'acqua è un processo elettrolitico nel quale il passaggio di corrente elettrica causa la decomposizione dell'acqua in ossigeno ed idrogeno gassosi.

La decomposizione dell'acqua in idrogeno ed ossigeno in condizioni standard è una reazione sfavorita in termini termodinamici, poiché entrambe le semi-reazioni che intervengono hanno potenziali negativi.

Anodo (ossidazione): $E_{ox} = +1,23 \text{ V}$



Catodo (riduzione): $E_{ox}^0 = -0,83 \text{ V}$



Utilizzando l'equazione $\Delta G = -nFE$, l'energia libera di Gibbs per il processo in condizioni standard vale 474,4 kJ, il che traduce la non spontaneità della reazione.

Queste considerazioni rendono il processo "impossibile" senza l'aggiunta di un elettrolita nella soluzione e la somministrazione di energia dall'esterno con l'applicazione di un potenziale elettrico agli elettrodi.

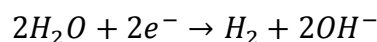
1.2.1 Voltmetro di Hofmann

Nel 1866 August Wilhelm von Hofmann inventa il voltmetro di Hofmann, un'apparecchiatura per lo svolgimento dell'elettrolisi dell'acqua che permette anche la misurazione della quantità di ossigeno e idrogeno sviluppati durante il processo. Dalla misurazione della quantità di gas prodotti è possibile risalire alla quantità di elettricità circolata nella cella elettrolitica (sfruttando le leggi di Faraday sull'elettrolisi).

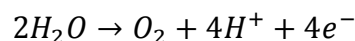
La cella elettrolitica è in genere composta da due elettrodi di un metallo inerte, (ad esempio platino) immersi in una soluzione elettrolitica e connessi ad una sorgente di corrente (ad esempio una batteria da 6 volt).

La corrente elettrica dissocia la molecola d'acqua negli ioni OH^- e H_3O^+ (e da una bassissima percentuale di protoni liberi H^+ , i quali tendono a reagire con le molecole di acqua per dare ioni H_3O^+).

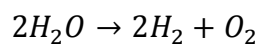
Al catodo gli ioni idrogeno (H_3O^+) acquistano elettroni in una reazione di riduzione che porta alla formazione d' idrogeno gassoso:



All'anodo, gli ioni idrossido (OH^-) subiscono ossidazione, cedendo elettroni:



Dalla somma delle due semi-reazioni precedenti si ottiene la seguente reazione completa:



Si formerà quindi un volume di idrogeno quasi doppio del volume di ossigeno (in quanto secondo la legge dei gas perfetti il numero di moli e il volume sono in proporzionalità diretta), quindi l'idrogeno avendo il doppio delle moli e il volume molare dell'idrogeno è di $11,42 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$, mentre per l'ossigeno è di $17,36 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$, quindi per l'idrogeno si ha quasi il doppio del volume dell'ossigeno.

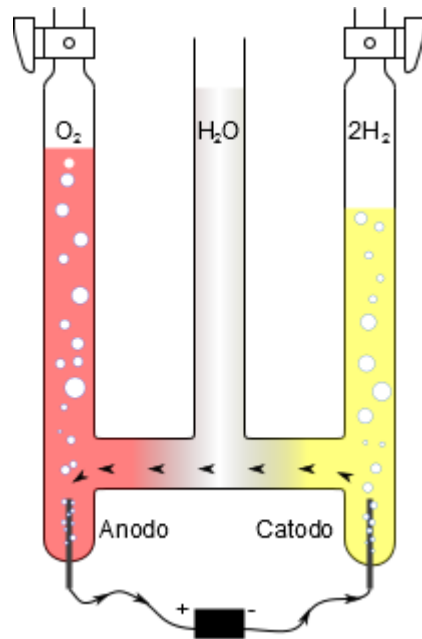


Figura 1.5 Schema di funzionamento del voltmetro di Hofmann

La corrente esce dall'alimentatore e riesce a fluire nei due cilindri grazie al liquido presente nel voltmetro di Hoffman (soluzione elettrolitica). Come conseguenza del passaggio di corrente, si nota un fenomeno di effervescenza, cioè il formarsi di bolle di gas alla base dei due cilindri, in corrispondenza degli elettrodi: l'acqua si scinde nei due gas costituenti, idrogeno ed ossigeno. L'idrogeno appare al catodo (l'elettrodo caricato negativamente da cui gli elettroni vengono immessi nell'acqua), mentre all'anodo (l'elettrodo caricato positivamente, in cui vengono assorbiti gli elettroni provenienti dall'acqua) si sviluppa ossigeno. Essendo leggeri, i gas si accumulano nella parte superiore dei rispettivi cilindri, all'aumentare dell'energia potenziale (agendo sulla manopola dell'alimentatore) si nota un corrispondente aumento della quantità di gas sviluppati. In condizioni ideali, si può notare che la quantità d'idrogeno è approssimativamente doppia di quella dell'ossigeno, poiché il livello del liquido nei cilindri si abbassa a causa della pressione del gas contenuto nella parte superiore. Per verificare che il gas sviluppatosi al catodo sia proprio l'idrogeno (estremamente infiammabile), bisogna avvicinare un fiammifero acceso al rubinetto aperto del cilindro catodico e si osserva effettivamente una fiamma.

1.2.2 Elettrolisi ad alta pressione

La differenza introdotta in questo sistema è la pressurizzazione della cella, l'output di idrogeno è ad una pressione di 120-200 bar e ad una temperatura di 70°C. pressurizzando il sistema si elimina la necessità di un compressore di idrogeno all'uscita riducendo il consumo, il consumo medio è circa del 3%, siccome il lavoro richiesto per la compressione dell'acqua è inferiore a quello per l'idrogeno la cella può essere operata utilizzando l'approccio delle differenze di pressione.

Se si passa a sistemi ad altissima pressione (5000-10000 psi) la solubilità dell'acqua e la permeabilità delle membrane possono compromettere la purezza dell'idrogeno, per ridurre questo effetto vengono utilizzate membrane polimeriche modificate in modo da ridurre la permeabilità dell'acqua stessa

1.2.3 Elettrolisi ad alta temperatura

Elettrolisi ad alta temperatura è economicamente e termodinamicamente più efficiente rispetto ai tradizionali sistemi a temperatura ambiente; questo perché una parte dell'energia è fornita sotto forma di calore che è più conveniente di energia elettrica, e perché la reazione di elettrolisi è più efficiente a temperature più elevate. In realtà, a 2500°C, ingresso elettrico è inutile perché l'acqua si rompe in idrogeno e ossigeno attraverso la termolisi. Tali temperature sono impraticabili, sistemi operano tra 100°C e 850°C.

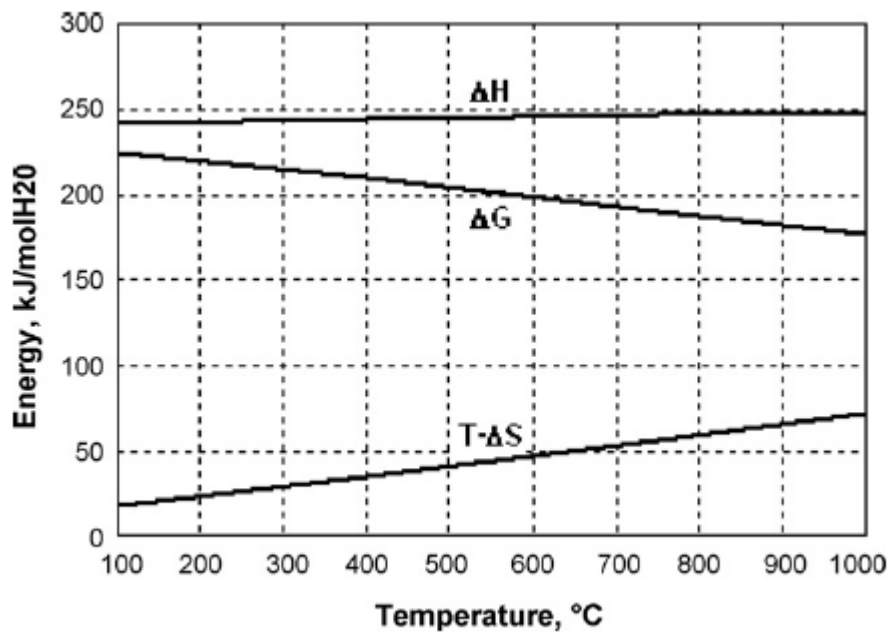


Figura 1.6 variazione in base alla temperatura dell'apporto energetico.

Com'è possibile vedere nel grafico in figura per ottenere una riduzione significativa dell'energia meccanica(elettrica) richiesta dall'elettrolisi è necessario portarsi a temperature elevate; a 750°C il ΔG scende fino a 190 kJ/kmol. Questo fenomeno può essere sfruttato per aumentare l'efficienza di un elettrolizzatore riducendone il consumo elettrico.

Anche con l'utilizzo dell'idrogeno prodotto per l'alimentazione del sistema l'apporto esterno d'energia richiesto è molto elevato, tanto da rendere questa applicazione antieconomica; tuttavia è provato che con l'aumento della temperatura nell'elettrolizzatore la richiesta energetica cambia; è dimostrato infatti che passando dalla fase liquida alla fase vapore a temperature ambiente il ΔH_0 di reazione passa da 237 kJ/kmol a 228 kJ/kmol.

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

L'equazione indicata definisce l'entalpia di reazione come somma tra il potenziale di Gibbs (che è riferibile all'energia meccanica) e il termine $T\Delta S$ (il calore fornito); com'è intuibile dal termine temperatura è possibile far variare l'apporto di energia meccanica aumentando la temperatura del sistema e fornendo parte dell'energia richiesta sotto forma di calore.

2 Sistema SOFC-SOEC

2.1 Impianto di riferimento

L'impianto di base cui farò riferimento può essere schematizzato mediante un elettrolizzatore alimentato da un motore che a sua volta è alimentato da metano e idrogeno proveniente dall'elettrolizzatore stesso.

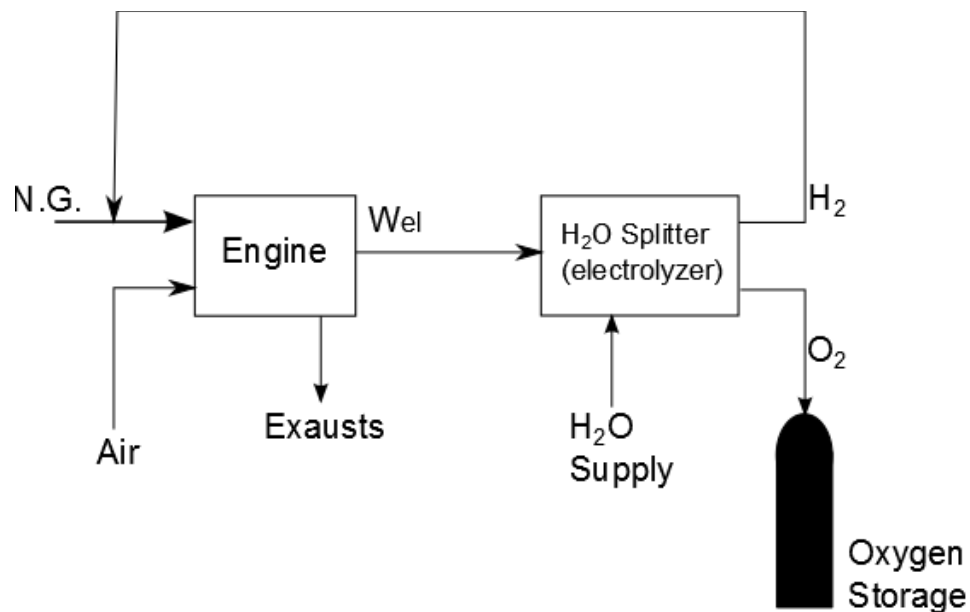


Figura 2.1 Conceptual scheme of the process for oxygen production via electrolysis

2.2 Descrizione

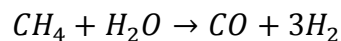
Nel caso in esame il motore è sostituito dalla SOFC la quale è alimentata da una miscela di idrogeno, metano ed acqua.

2.3 Reforming

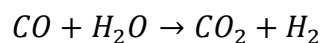
La reazione di reforming è una reazione d'interesse industriale per la produzione di idrogeno o syngas. L'apparato utilizzato per il processo è chiamato reformer, al suo interno vengono fatti reagire vapore d'acqua ad elevata temperatura e combustibili fossili. Basati sulla stessa tecnologia, sono in via di sviluppo unità di piccola taglia per l'alimentazione delle fuel cell, in genere comportano il reforming di metanolo o gas naturale ma sono allo studio parecchi altri combustibili come propano GPL benzine etanolo e gasoli.

Durante la conversione dei combustibili fossili in idrogeno, il carbonio è rilasciato in atmosfera in genere come anidride carbonica. Come risultato un sistema di celle a combustibile che utilizza un'alimentazione da reforming immette in atmosfera una quantità considerevole di CO₂, perciò non contribuirebbe alla riduzione delle emissioni di gas serra.

Lo steam reforming del gas naturale o reforming di metano con vapore (SMR) è il metodo più comune ed economico per la produzione di idrogeno per l'uso diretto o la produzione di ammoniaca. Ad elevate temperature (700 – 1000°C) ed in presenza di un catalizzatore metallico (nichel), il vapore reagisce con il metano per produrre monossido di carbonio e idrogeno, queste reazioni sono reversibili in natura:



È poi possibile ottenere altro idrogeno con una reazione di gas-shift a bassa temperatura la reazione può essere riassunta come:



La prima reazione è fortemente endotermica (consuma calore) ed è perciò favorita ad alta temperatura mentre la seconda (gas-shift) è debolmente esotermica e perciò favorita alle basse temperature. L'efficienza del processo è approssimativamente tra il 65 e il 75%

2.4 Reforming come combustibile per le fuel cell

2.4.1 Vantaggi

Lo steam reforming di vari tipi di idrocarburi è visto come una potenziale via di approvvigionamento per le fuel cell; l'idea di base è il reforming "on-board" ad esempio un serbatoio di metanolo e un unità di steam reforming potrebbero rimpiazzare i contenitori pressurizzati di idrogeno che sarebbero altrimenti necessari. Questo potrebbe ridurre i problemi di distribuzione associati ai veicoli ad idrogeno, comunque non sono stati accennati tentativi in questo senso perché ritenuti poco pratici.

2.4.2 Svantaggi

Il sistema reformer-fuel cell è argomento di ricerca ma solo nel breve periodo, il sistema continuerebbe a dipendere dai combustibili odierni come gas naturale, benzina o diesel. Tuttavia esiste un dibattito sulla effettiva utilità nell'utilizzo di combustibili fossili per la produzione di idrogeno; il reforming non elimina la CO₂ rilasciata in atmosfera, piuttosto ne riduce la quantità grazie alla maggiore efficienza delle fuel cell se comparate con i sistemi tradizionali; tuttavia in ottica di riduzione delle emissioni è più facile ed economico catturare la CO₂ in una grossa centrale elettrica rispetto alle piccole installazioni sui veicoli.

2.4.3 Principali problemi

Esistono diversi problemi associati con questa tecnologia:

- Le reazioni avvengono ad alta temperatura, rendendo il sistema costoso e lento da avviare
- I composti di zolfo presenti nei combustibili possono avvelenare i catalizzatori richiedendone di speciali
- Le fuel cell basate su membrane polimeriche non sono in grado di operare in presenza di monossido di carbonio rendendo necessari complessi sistemi di rimozione, altre famiglie di celle basate su ossidi solidi o carbonati fusi non anno questo problema ma richiedono elevate temperature
- L'efficienza termodinamica del processo è tra il 70 e l' 85% (sul PCI) a seconda della purezza dell'idrogeno prodotto

- Il problema maggiore per i sistemi a reformer rimane la fuel cell stessa in termini di costo e durabilità; il catalizzatore usato è soggetto ad avvelenamento e al degrado delle performance nel tempo.
- Il catalizzatore nelle celle a bassa temperatura è a base platino ed è estremamente costoso, uno stack per l'autotrazione (100kW) contiene intorno ai 20-30g di platino sotto forma di nano particelle disperse su una base di carbonio

2.5 fuel cell

Le fuel cell o celle a combustibile sono reattori elettrochimici in grado di ossidare un combustibile come idrogeno o metanolo in modo controllato e senza sviluppare vere e proprie reazioni di combustione; sfruttano membrane simili alle ITM per trasferire ioni di idrogeno, ossigeno o carbonati tra l'anodo e il catodo, in questi si sviluppano delle reazioni che comportano la produzione di ioni e elettroni, questi ultimi vengono convogliati dal materiale da cui sono composti gli elettrodi verso dei contatti dove danno luogo a una differenza di potenziale che può essere sfruttata; il voltaggio disponibile è comunque molto limitato (nell'ordine di 1.4V) e decresce con il carico richiesto, per questo è necessario utilizzare diverse celle poste in parallelo per ottenere il voltaggio necessario all'applicazione voluta.

Grazie alla natura del loro funzionamento le fuel cell sono in grado di raggiungere efficienze elevate già alle potenze limitate, di contro necessitano di un combustibile pregiato e particolarmente privo di impurezze (per evitare l'avvelenamento del catalizzatore); a seconda del tipo di cella è possibile impiegare idrogeno, metanolo o nel caso di celle ad alta temperatura metano, questo grazie alle elevate temperature subisce un reforming generando idrogeno che è poi ossidato.

2.5.1 SOFC

Alcune famiglie di celle a combustibile possono invertire il funzionamento, quelle di cui mi occuperò sono le SOFC solid oxide fuel cell o celle a combustibile a ossidi solidi, queste utilizzano una membrana composta appunto da ossidi che ad elevata temperatura (intorno ai 500°C) sono in grado di trasferire ioni O^{2-} tra il catodo e l'anodo queste possono essere alimentate con metano sfruttando l'elevata temperatura per attivare le reazioni di reforming all'interno dell'anodo grazie

anche alla produzione di acqua, infatti questa cella è alimentata al catodo dall'aria che fornisce l'ossigeno e viene rilasciata senza ulteriori composti, mentre all'anodo viene alimentato il combustibile sia esso metano o idrogeno e rilasciato un mix di acqua combustibile non utilizzato e prodotti derivati dal reforming nel caso di alimentazione da metano.

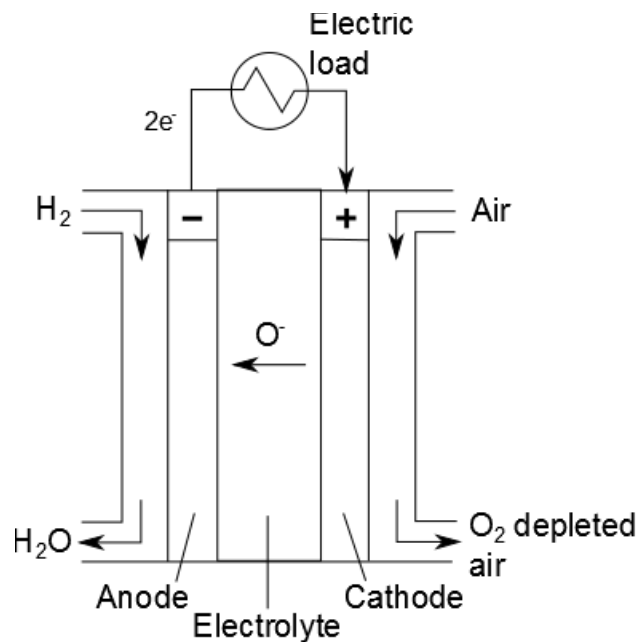


Figura 2.3 SOFC

Il voltaggio della cella è determinato da numerosi fattori quali temperatura, composizione del combustibile in ingresso, densità di corrente e pressione operativa; tutti questi parametri, ad esclusione della densità di corrente, possono essere riassunti nell'equazione di Nerst dove R è la costante universale dei gas perfetti pari a 8.413 kJ/kmolK e F è la costante di Faraday pari a 96487 C/mol ovvero la carica elettrica degli elettroni contenuti in una mole, essendoci 2 moli di elettroni in movimento nelle reazioni in questione questa costante è moltiplicata per 2

$$V_{rev} = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{x_{H_2} \sqrt{P_{O_2}}}{x_{H_2O}} \right)$$

Nella quale la dipendenza della temperatura è contenuta anche nel termine E^0 che rappresenta il potenziale reversibile di cella alla temperatura operativa, la variazione è di $-0,000283458 \text{ V/K}$ con un voltaggio di $1,19415 \text{ V}$ a 0°C . la

variazione di voltaggio con la densità di corrente è di $-7 \cdot 10^{-5}$ V/A. il voltaggio così ottenuto è detto voltaggio reale ed è un primo indicatore sull'efficienza della cella stessa infatti il rapporto V/V_{rev} è definito come rendimento elettrico della cella; il rendimento completo di una cella è però è definito dal prodotto tra il rapporto delle tensioni e il fattore di utilizzo del combustibile che per una cella non può essere pari a 1 in quanto si andrebbe incontro ad un blocco dovuto alla concentrazione di idrogeno pari a 0 all'uscita

2.5.2 SOEC

E' possibile invertire il funzionamento di una SOFC trasformandola in un elettrolizzatore ad ossidi solidi o SOEC, questo è alimentato da acqua (sotto forma di vapore viste le alte temperature) al catodo mentre all'anodo non è presente un alimentazione, infatti fornendo lavoro elettrico alla cella l'acqua presente al catodo si scinde trasferendo ioni ossigeno all'anodo dove vengono riassemblati sotto forma di ossigeno molecolare e rilasciati, dal catodo esce poi una corrente d'idrogeno e di acqua. Questo sistema è in grado di produrre ossigeno e idrogeno puri(per l'idrogeno è necessaria una disidratazione) con un dispendio di energia elettrica inferiore ad un elettrolizzatore standard.

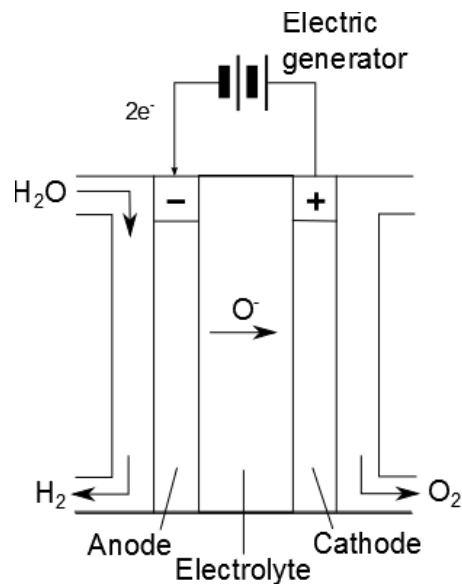


Figura 2.4 SOEC

Il voltaggio è governato dagli stessi parametri della SOFC quindi da temperatura, concentrazioni dei reagenti, pressione e densità di corrente; sempre inglobati nell'equazione di Nerst:

$$V_{rev} = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{x_{H_2} \sqrt{P_{O_2}}}{x_{H_2O}} \right)$$

A differenza della SOFC, dove la pressione operativa è vincolata alla pressione parziale dell'aria, nel SOEC la pressione di produzione dell'ossigeno è un parametro fondamentale: un aumento di questa porta ad un sensibile aumento del consumo ed è perciò molto importante la sua ottimizzazione.

2.5.3 SOFC-SOEC

Integrando i due sistemi è possibile ottenere un impianto per la produzione di idrogeno e/o ossigeno che sfrutta i pregi di entrambi i sistemi; è inoltre possibile utilizzare i prodotti del SOEC come alimentazione per il SOFC, questo ovviamente nel caso di produzione di ossigeno permette il ricircolo dell'idrogeno prodotto riducendo l'energia necessaria al processo.

L'impianto può essere configurato in diversi aspetti in base al tipo di alimentazione che può essere puramente elettrica, da idrogeno, da gas naturale oppure una combinazione delle 3. Per quanto riguarda l'alimentazione solo elettrica si può far riferimento all'impianto sviluppato dal dipartimento di energia del politecnico di Milano (P. Iora, 19 (2009)); il vantaggio relativo dell'impianto comparato con le alternative commerciali è evidente soprattutto per applicazioni fino alle taglie medio-grandi. La seconda possibilità è l'utilizzo d'idrogeno, per le proprietà dell'idrogeno stesso questo sistema permette un volume trasportato inferiore 0.222 Nm^3 al posto di 1, è da tenere però in considerazione che la produzione di idrogeno deve essere effettuata mediante elettrolisi o reforming con un dispendio di energia elevato. L'ultima alternativa è l'utilizzo di metano come fonte di energia, grazie al reforming interno è possibile alimentarlo direttamente nella SOFC, questo permette di ridurre le perdite di trasmissione dell'energia elettrica senza perdite di efficienza nella conversione grazie all'elevato rendimento delle fuel cell.

3 Modellizzazione del sistema di base

3.1 Modello di calcolo

Per effettuare le simulazioni di funzionamento dell'impianto è stato impiegato un software per la simulazione di processi denominato Aspen Plus, questo è in grado, tramite modelli chimico fisici, di simulare il comportamento delle specie chimiche all'interno di componenti quali reattori, scambiatori di calore, ventilatori e pompe; non sono tuttavia presenti modelli per la simulazione di componenti complessi come le fuel cell; il software è in grado di modellizzare le reazioni chimiche tra le varie sostanze ma queste sono fatte sviluppare solo su esplicita richiesta dell'utente, non esiste perciò la possibilità che una miscela in grado di reagire modifichi la sua composizione se non all'interno di un reattore dove è specificato lo stato termodinamico in cui la reazione deve avere luogo.

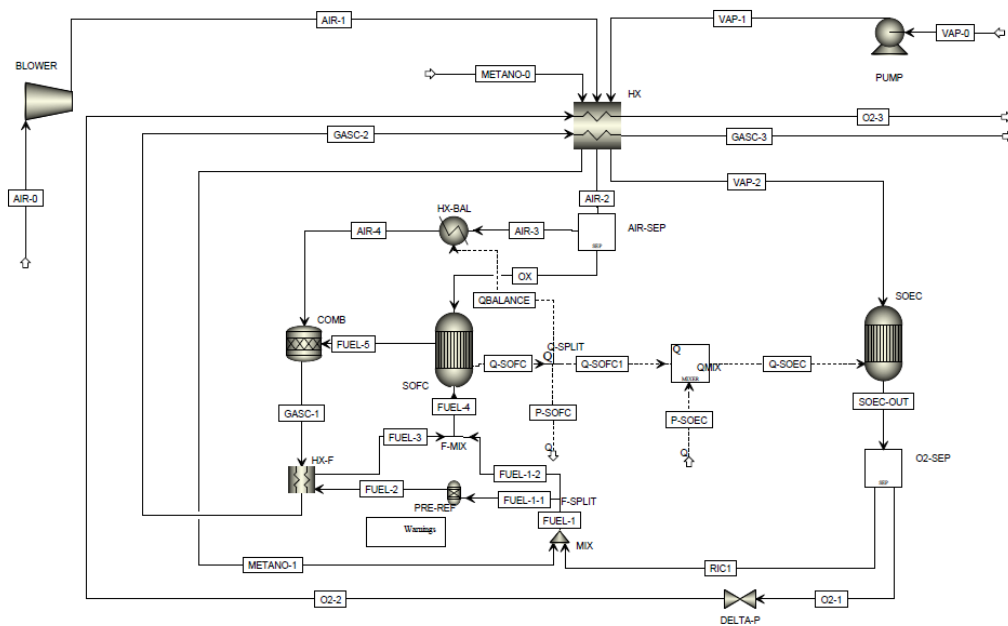


Figura 3.1 modello dell'impianto in Aspen Plus

3.1.1 SOEC

Per modellizzare il SOEC è necessario ricorrere all'unione di diversi blocchi in quanto come detto in precedenza non è presente un modello completo nel software. I blocchi utilizzati ruotano attorno ad un reattore in cui si sviluppa la reazione di riduzione dell'acqua, la resa della reazione è imposta direttamente così come la pressione all'interno del reattore, l'alimentazione è composta dal vapor d'acqua e dal calore necessario al completamento della reazione mentre l'uscita è composta da una miscela di acqua ossigeno e idrogeno. Siccome il calore in ingresso è in realtà composto da potenziale elettrico e calore vero e proprio si utilizza un mixer in grado di combinare i due flussi di potenza e di inviarli al reattore, entrambe le potenze derivano dalla SOFC ma sono divise per poter tener traccia dei valori ma anche per controllare la temperatura di uscita che deve rimanere fissa al variare dei parametri d'impianto. L'uscita del reattore è inviata in un separatore che divide i flussi di uscita da anodo e catodo del SOEC che, fino a questo punto, non erano separati; ora si avranno 2 flussi il primo composto da ossigeno puro che verrà alimentato ad una valvola per poter definire il livello di pressione all'anodo; il secondo flusso in uscita è una miscela di acqua ed idrogeno che verrà poi sfruttata in un altro blocco.

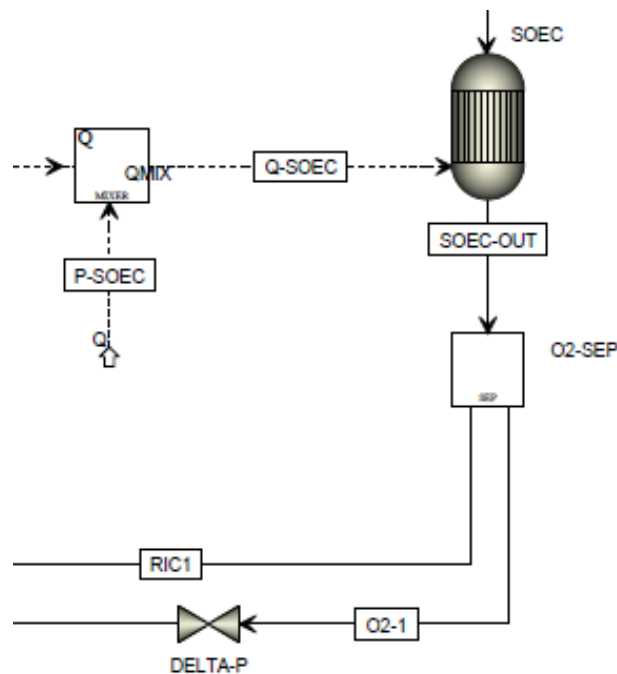


Figura 3.2 sezione per la simulazione del SOEC

Per simulare correttamente il comportamento del SOEC è stato necessario utilizzare un foglio di calcolo dove vengono importati i valori di pressione e portata in uscita dell'ossigeno, composizione in ingresso ed in uscita al catodo (acqua in ingresso, acqua ed idrogeno in uscita) e la temperatura del reattore che corrisponde a quella della cella; in questo foglio di calcolo vengono calcolati i valori relativi a voltaggio, corrente e potenza elettrica necessaria al SOEC mediante le equazioni di nerst già descritte, la potenza elettrica necessaria è poi utilizzata in ingresso al mixer di calore e potenza e come input alla SOFC.

3.1.2 SOFC

Come per il SOEC anche la SOFC deve essere modellizzata mediante vari blocchi, anche in questo caso viene utilizzato un reattore in cui si sviluppano le reazioni di ossidazione della miscela combustibile alimentata insieme alla quantità di ossigeno calcolata mediante un secondo foglio di calcolo; questo riceve in ingresso la composizione e la portata della miscela combustibile, la quantità di idrogeno in uscita al SOEC, la pressione dell'ossigeno all'ingresso (pressione parziale dell'ossigeno in aria), la potenza necessaria al SOEC e le potenze di pompa e ventilatore; in uscita il foglio impone la portata di ossigeno necessaria al funzionamento della fuel cell, la potenza prodotta dalla SOFC e la portata di gas naturale necessaria tenendo conto del fattore di utilizzazione del combustibile che viene fatto rispettare mediante la portata di ossigeno separata dallo splitter di aria; sempre nel foglio sono calcolati voltaggio e corrente presenti nella cella mediante le equazioni di nerst.

Gli altri componenti sono uno splitter di aria che separa la quantità di ossigeno calcolata, uno splitter di calore che divide la potenza elettrica prodotta da quella termica e un riscaldatore che porta la temperatura dell'aria che non passa dal reattore al valore esatto di uscita; questa operazione è effettuata mediante un design spec che modula la portata d'aria in ingresso al sistema mantenendo così il bilancio termico della SOFC.

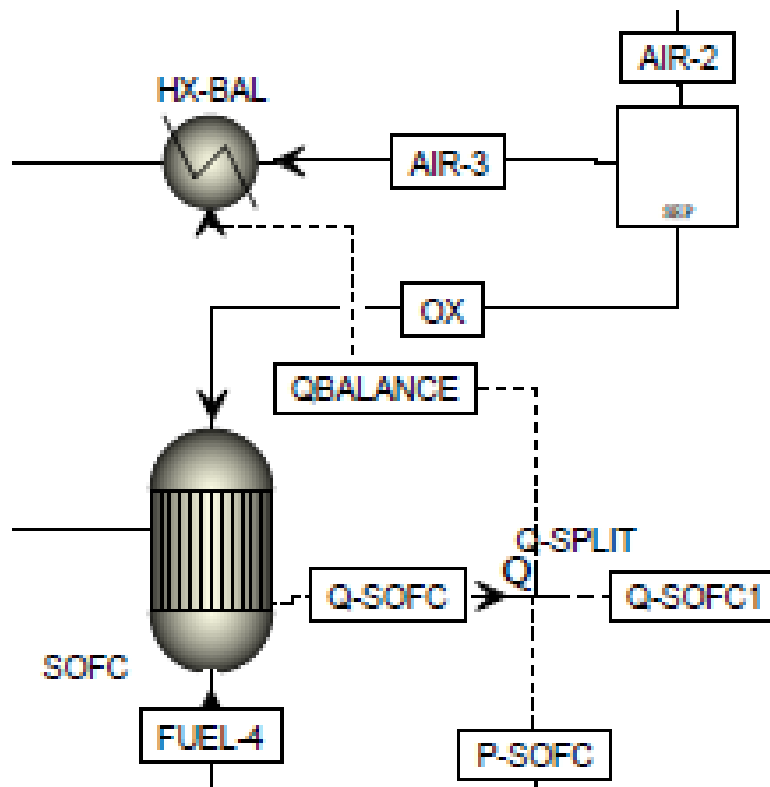


Figura 3.3 sezione per la simulazione della SOFC

3.1.3 Componenti ausiliari

La sezione di preparazione del combustibile è stata inserita per sfruttare la portata in uscita dal SOEC come mezzo per lo steam reforming del gas naturale; le portate metano e di ricircolo vengono miscelate e poi immesse in un reattore di reforming dove la quasi totalità degli idrocarburi più pesanti del metano e buona parte del metano stesso sono convertiti in idrogeno, monossido di carbonio e anidride carbonica secondo le reazioni di reforming già citate. La temperatura all'uscita del reattore risulta bassa a causa della natura endotermica delle reazioni sviluppate, perciò il combustibile ottenuto viene fatto passare in uno scambiatore di calore dove viene riscaldato da una corrente di gas caldi ottenuta dalla combustione dei residui di combustibile della cella con l'aria residua riscaldata dalla cella.

L'ultimo gruppo di componenti del sistema è composto dalla sezione di recupero termico dove le portate in ingresso vengono portate alla temperatura richiesta mediante lo scambio termico con la portata di ossigeno proveniente dall'anodo del SOEC e con la portata di gas combusti in uscita dalla sezione di preparazione del

combustibile, allo scambiatore vanno aggiunti il ventilatore e la pompa che forniscono la prevalenza necessaria ad aria ed acqua in ingresso.

3.1.4 Sequenza di calcolo

La sequenza di calcolo adottata è la seguente: viene prima effettuato il calcolo della pompa per l'acqua e dello scambio di calore sempre del flusso d'acqua che ne comprende anche l'evaporazione; successivamente si passa in un ciclo iterativo che permette il calcolo della portata di gas naturale, comincia con il calcolo dello scambio termico della portata di metano di primo tentativo, successivamente viene calcolato il reattore del SOEC, il separatore ossigeno-acqua ed idrogeno, passando poi alla valvola che controlla la pressione dell'ossigeno in uscita, il miscelatore tra gas naturale e ricircolo, il reattore di pre-reforming, lo scambio termico della miscela di combustibile ed infine il foglio di calcolo del SOEC. A questo punto si instaura un secondo ciclo annidato al primo che permette di calcolare la portata di aria, viene calcolato il blocco del ventilatore dell'aria, lo scambio termico della corrente d'aria, il separatore che invia l'ossigeno al reattore SOFC, il reattore stesso, il separatore di calore e potenza del SOFC ed il riscaldatore che mantiene il bilancio termico nella cella; a questo punto è possibile iterare il ciclo annidato per ottenere una portata di aria sufficiente a raffreddare la fuel cell con il calore residuo prodotto dal reattore SOFC. Proseguendo con il ciclo principale viene calcolato il miscelatore di calore del SOEC e il foglio di calcolo del SOFC; questo conclude il ciclo principale. Come ultimi blocchi vengono calcolati il combustore e i valori residui degli scambiatori.

La scelta di questa sequenza è dovuta alle caratteristiche del software che richiede il calcolo delle variabili d'import prima dell'esecuzione dei fogli di calcolo per questo, i due calcolatori aggiuntivi sono eseguiti in coda ai cicli così da poter utilizzare i risultati di prima approssimazione; nella sequenza manca anche il calcolo della giusta quantità di calore trasferita al SOEC, introducendo questo vincolo la risposta del sistema diventa non lineare con seri problemi di convergenza, per risolvere si è scelto di eseguire questa operazione manualmente utilizzando 2 prove con valori che sicuramente porteranno a livelli di temperatura uno maggiore e l'altro inferiore a quello desiderato (750°C) per poi ricavare il valore esatto mediante regressione lineare.

3.2 Assunzioni

L'analisi dei dati raccolti sarà effettuata in comparazione con la tecnologia di punta per la produzione di ossigeno: la distillazione criogenica. I sistemi che la utilizzano sono in grado di ottenere un consumo di energia pari a 0,2601 kWel/kgO₂ con una purezza pari al 95% ed un rendimento exergetico di poco superiore al 13% (a causa del basso contenuto exergetico della corrente di ossigeno prodotta).

Le simulazioni d'impianto sono state effettuate partendo da valori ricavati dagli articoli scientifici che trattano di impianti simili (P. Iora, 19 (2009)); per il sistema in esame si è scelto di alimentare il SOEC con una corrente di acqua pura così da massimizzare l'efficienza dell'elettrolizzatore; la temperatura scelta per entrambi i componenti principali è di 750°C in accordo con l'idea di un utilizzo a media temperatura della fuel cell, le temperature di alimentazione dei flussi alle celle sono perciò fissate a 750°C per il SOEC e 700°C per la SOFC vista la tendenza ad aumentare la temperatura di quest'ultima. I parametri operativi sono poi stati fissati a 1000 A/m² per la densità di corrente, 0,9 come fattore di utilizzo combustibile della SOFC (Usofc) e 0,5 per la SOEC (Usoec), le pressioni operative sono quelle ambiente per la SOFC e il catodo della SOEC mentre per l'anodo si è scelto di produrre ossigeno a 1,01 bar di pressione mentre è stata introdotta una perdita di carico di 0,02 bar controbilanciata da pompa e ventilatore. Come ultimo parametro si è scelto di scaldare il gas naturale sino a 350°C per evitare la crackizzazione.

Il gas alimentato sarà un esempio di gas naturale commercial le cui caratteristiche e composizione sono evidenziate nella tabella:

Tabella 1 composizione e caratteristiche del gas naturale

MJ/kg		specie chimiche	
			fraz molari
HHV	50,702	CH4	0,846
LHV	45,858	C2H6	0,083
exergia	47,633	C3H8	0,019
Lrev	46,654	C4H10	0,008
		H2	0
		CO	0

Allo stesso modo l'aria alimentata è considerata come standard con temperatura e pressione pari a 25°C e 1,01325 bar, la composizione sarà:

Tabella 2 composizione dell'aria

specie chimiche	fraz molari
AR	0,01
H2	0
H2O	0,01
N2	0,773
O2	0,207

3.3 Risultati

Le simulazioni effettuate hanno evidenziato che i parametri iniziali scelti non sono in grado di portare ad un sistema operabile; i problemi sono concentrati quasi esclusivamente sullo scambiatore principale che mostra un incrocio dei flussi dovuto al ridotto flusso termico introdotto dai gas combusti. Portando l'utilizzazione del combustibile nella SOFC all'80% il problema sullo scambiatore torna sotto controllo come si vede dal diagramma T-Q:

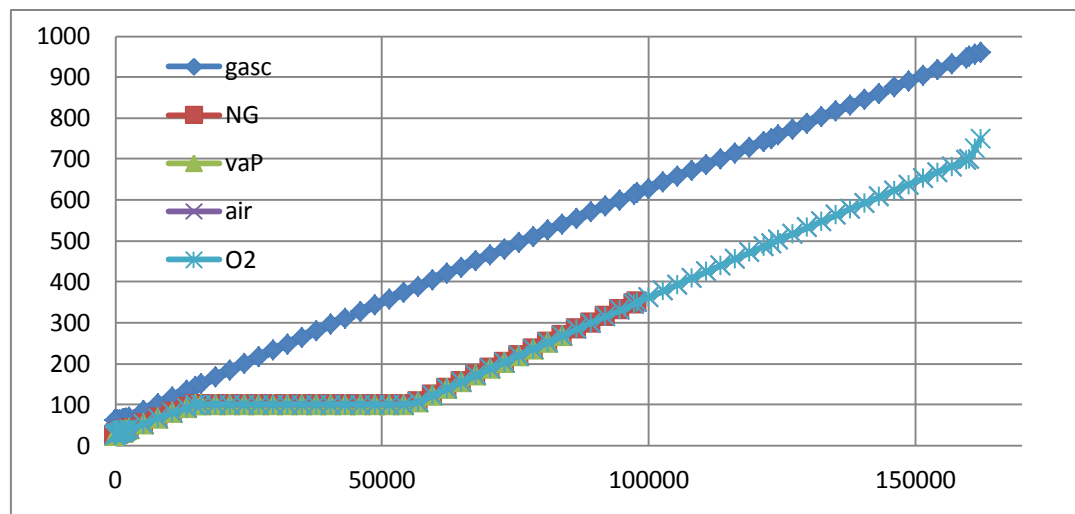


Figura 3.4 Diagramma T-Q dello scambiatore principale nell'impianto con $I=1000A/m^2$

Un ulteriore modifica dei parametri è costituita dal passaggio dell'intensità di corrente da 1000 a 500 A/m^2 ; questo consente un miglioramento delle prestazioni per le celle.

Questi accorgimenti tuttavia portano ad un consumo pari a 5,4288732 MJ/kg_{O2} che comparato con quello della distillazione criogenica si traduce in un aumento del 320%.

3.4 Analisi termodinamica

I motivi di questo consumo così spropositato sono da ricercare nelle perdite di rendimento dei vari componenti:

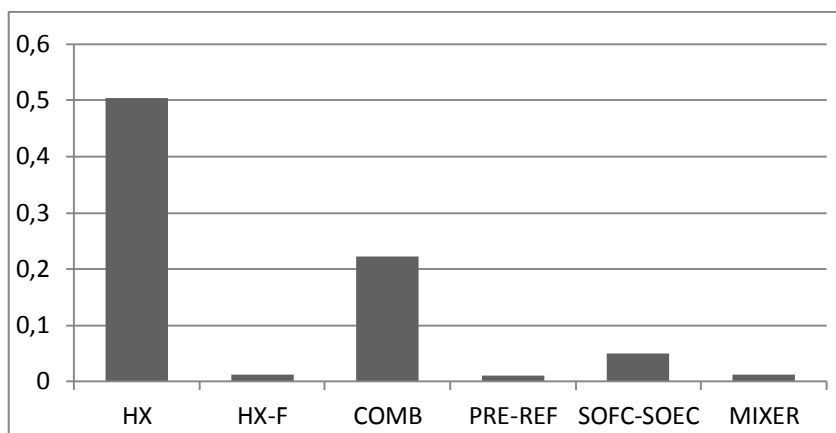


Figura 3.5 grafico dei $\Delta\eta$ per l'impianto di base

il grafico mostra le perdite calcolate secondo la formula:

$$\Delta\eta = \frac{T_0 \Delta S}{ex_{fuel} \dot{m}_{fuel}}$$

Dove l'exergia del combustibile è calcolata mediante il programma GASPRO. Com'è evidente il componente più critico è lo scambiatore di calore principale nel quale sono presenti salti di temperatura elevati come mostra il diagramma T-Q:

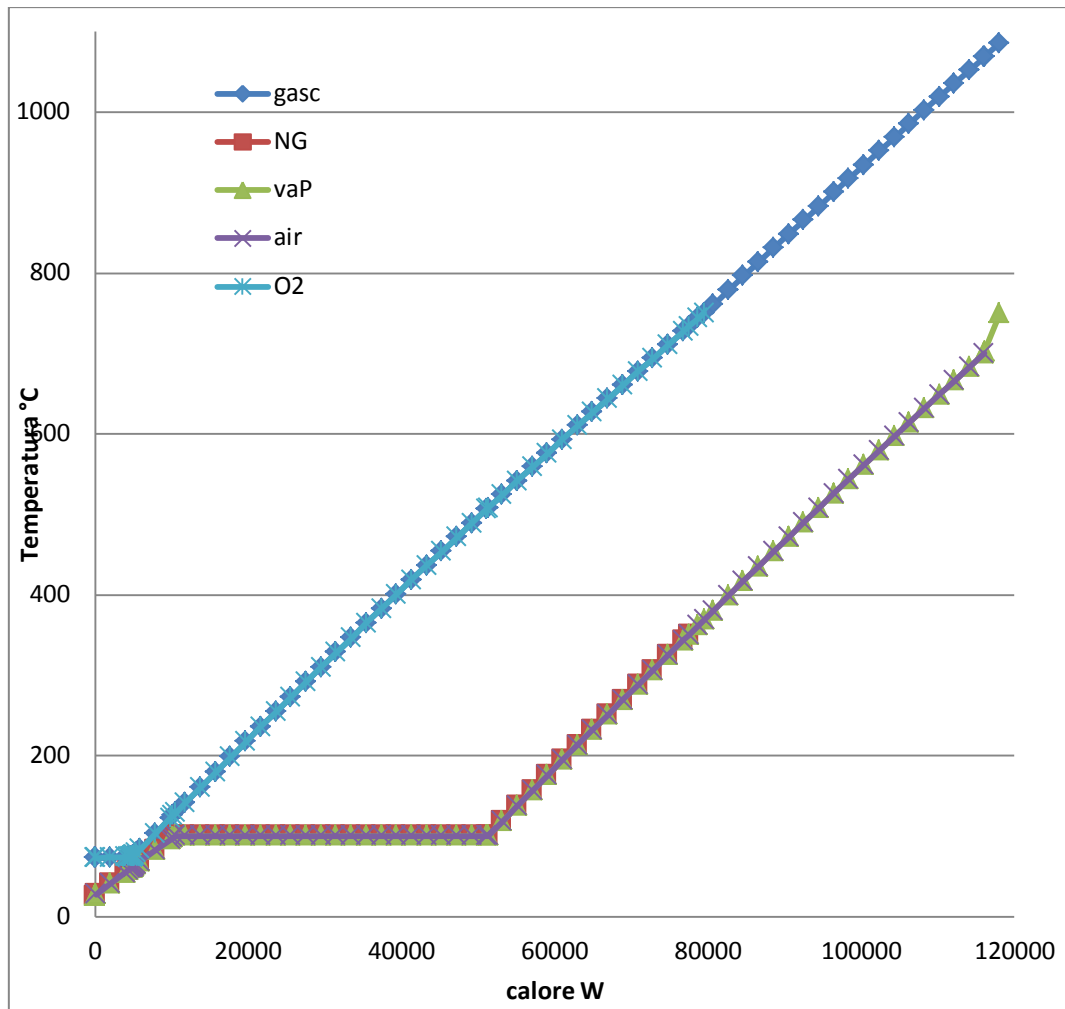


Figura 3.6 diagramma T-Q dello scambiatore principale dell'impianto base

Il diagramma mostra come a fronte di un ΔT di pinch point ridotto si ha una differenza di oltre 400K tra l'ingresso dei gas combustibili e l'uscita del vapore, questa situazione come si evidenzia è causata dall'evaporazione del vapore stesso; la situazione che si viene a creare porta alla necessità di un grande apporto termico allo scambiatore che viene fornito dall'ossidazione del combustibile residuo della fuel cell, quest'ultima deve essere operata con un fattore di utilizzo del combustibile ridotto così da ottenere l'apporto termico necessario. Il secondo punto dove si ha una perdita di rendimento consistente è il combustore dove si ossida il combustibile residuo, questo è dovuto alla natura intrinseca del processo di combustione che agisce da limite anche nei cicli di potenza più avanzati.

Ulteriori modifiche ai parametri operativi non hanno portato a risultati accettabili: si è provato a ridurre la richiesta di aria di raffreddamento della SOFC riducendo la percentuale di combustibile al reformer così da sfruttare il calore in eccesso prodotto dalla cella per far progredire le reazioni endotermiche, tuttavia questo porta a una carenza di calore disponibile al funzionamento del SOEC già con una percentuale di pre-reforming pari al 95%; altre possibili modifiche quali la variazione dei fattori di utilizzo delle celle (0,8 per la SOFC e 0,5 per il SOEC) si sono rivelati altrettanto inattuabili, un aumento del fattore di utilizzo della SOFC conduce ad una carenza di calore allo scambiatore principale mentre per quanto riguarda il SOEC non si hanno riduzioni nel consumo all'aumento del fattore di utilizzo in quanto sarebbe necessario aumentare anche il combustibile "di scarto" alla SOFC

4 Sistemi alternativi

4.1 Riferimento

In base alle inefficienze del sistema base sono state ipotizzate delle modifiche all'impianto così da ridurre i consumi.

4.1.1 Impianto integrato

Guardando al tipo di produzione effettuata ci si accorge che in genere l'ossigeno prodotto è utilizzato in situ per applicazioni quali IGCC, acciaierie e sistemi ad ossicombustione; tutti questi impianti hanno linee vapore e in diversi modi, possono utilizzare il combustibile residuo in uscita dalla SOFC (co-combustione o alimento in reattori ATR).

4.1.2 Impianto ibrido

Facendo sempre riferimento all'impianto base si può notare come è presente una corrente di gas caldi a temperature simili a quelle presenti all'ingresso delle turbine a gas; è dunque ipotizzabile l'introduzione di una turbina che permetta di sfruttare questa corrente di gas recuperando parte dell'energia disponibile. L'impianto sarà comunque operato in modo integrato come per il precedente così da mantenere l'alimentazione a vapore e sfruttare l'energia in surplus prodotta dalla turbina.

4.2 Modifiche all'impianto

4.2.1 Impianto integrato

L'impianto è perciò modificato per eliminare la sezione di combustione e limitare il ΔT nello scambiatore, per fare ciò si alimenta vapore preso da una linea dell'impianto "madre" mentre il combustibile residuo deve essere riutilizzato a parte.

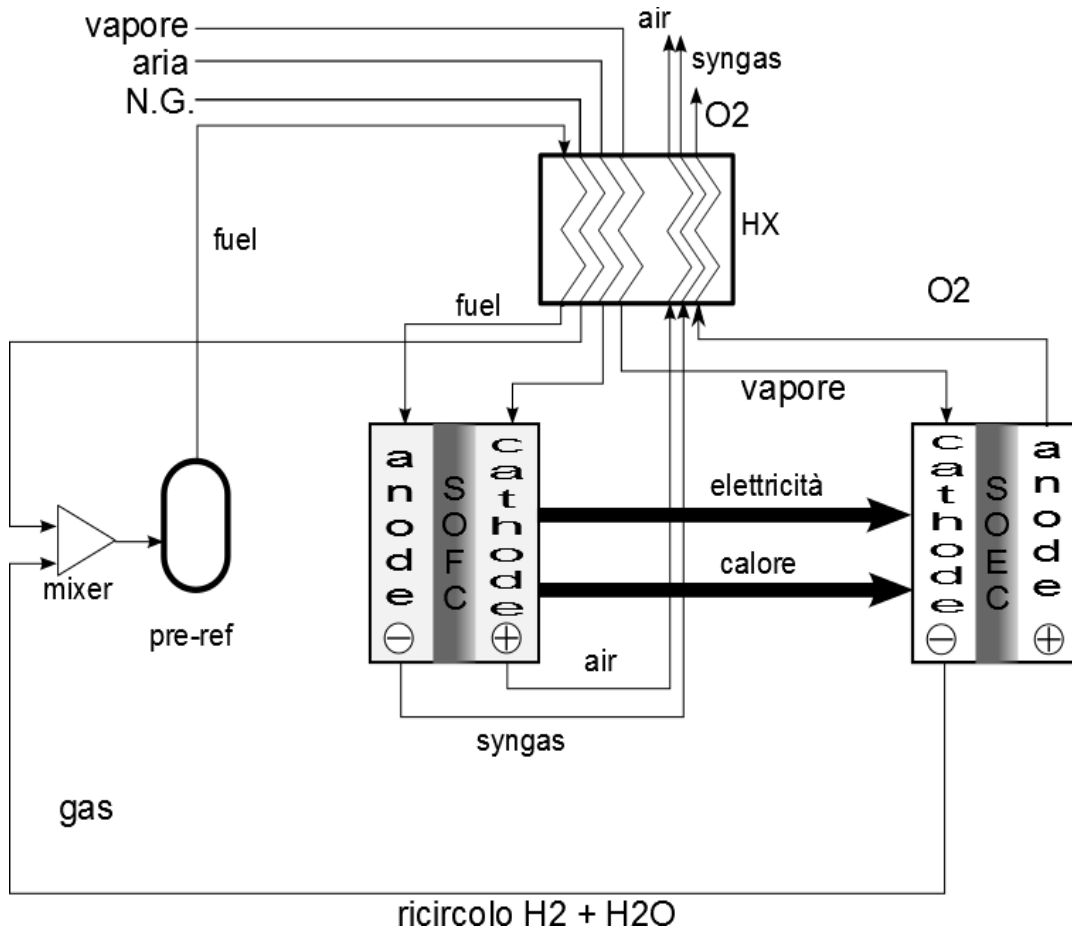


Figura 4.1 schema dell'impianto integrato.

Le modifiche coinvolgono il combustibile in uscita dal pre-reformer, che ora è portato in temperatura dallo scambiatore principale, e le uscite della SOFC che ora sono alimentate direttamente allo scambiatore; nello schema non sono presenti pompe di alimento o compressori giacché il carico di questi ausiliari è accreditato all'impianto "madre" non incidendo sul funzionamento di base.

4.2.2 Impianto ibrido

L'introduzione di una turbina nell'impianto comporta delle variazioni alla struttura degli scambiatori, in particolare il combustibile in uscita dal pre reforming viene mandato allo scambiatore principale che diviene così l'unico del sistema; per mantenere operativo lo scambiatore è necessario che la temperatura di scarico della turbina sia superiore a quella di ingresso del SOEC, per ottenere ciò è

4.3 Modifiche al modello di calcolo

4.3.1 Impianto integrato

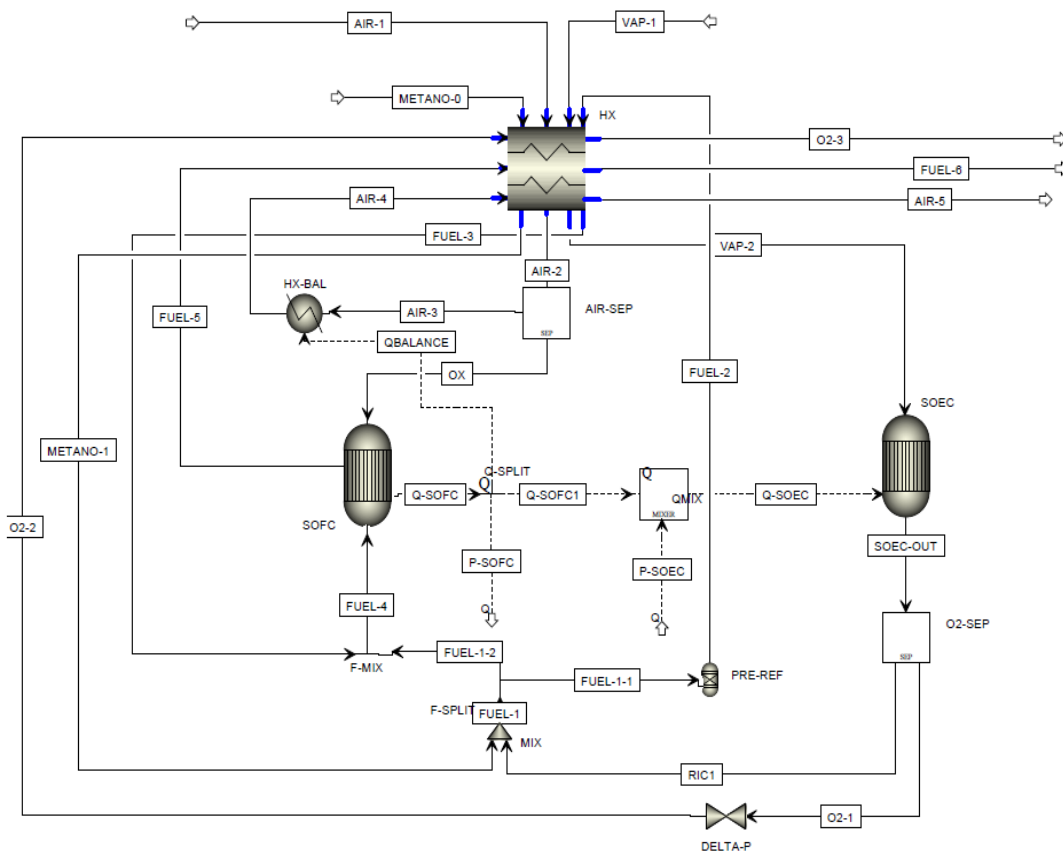


Figura 4.3 modello dell'impianto integrato in Aspen Plus

Per quanto riguarda le modifiche al modello in Aspen plus non sono presenti ulteriori variazioni rispetto a quanto già detto in precedenza; vanno reindirizzati i flussi nello scambiatore principale ed eliminati combustore e scambiatore gas/fuel. La sezione composta dagli split (F-SPLIT e F-MIX) sarà utilizzata per la regolazione della percentuale di combustibile al reformer.

4.3.2 Impianto ibrido

Il modello di calcolo andrà modificato per l'aggiunta della turbina, come per l'impianto integrato il riscaldamento del fuel in uscita del pre-reformer è effettuato

4.4 Assunzioni

Rispetto al sistema di base è possibile, in entrambi i sistemi proposti, modificare i parametri di funzionamento; la mancanza dell'evaporazione permette di utilizzare una percentuale maggiore di combustibile nella SOFC che sarà quindi portata al 90%, questo è considerato il limite massimo siccome un ulteriore aumento della percentuale di utilizzazione porterebbe ad un degrado delle prestazioni della cella che come già detto non può funzionare con un'utilizzazione del 100%. Anche il fattore di utilizzo del SOEC e la percentuale di combustibile al reformer possono essere modificati, ma come primo tentativo si è deciso di mantenerli ai valori standard rispettivamente 50% e 100%. Un'ultima modifica è necessaria causa della temperatura di uscita dalla SOFC, è fondamentale ridurre la temperatura di alimento al SOEC del vapore che passa da 750 a 730°C se non fosse effettuata questa modifica, il sistema non potrebbe operare a causa del ΔT nullo nello scambiatore principale. La temperatura di scarico della turbina è fissata agendo sul salto di pressione, non potendo regolare il livello di pressione allo scarico si è scelto di regolare la pressione a monte della turbina regolandola in modo di avere un ΔT rispetto alla temperatura di ingresso al SOEC di 20-30K. L'alimentazione a vapore sarà regolata alla pressione voluta mantenendo il titolo di vapore pari a 1 ovvero in fase di vapore saturo secco.

4.5 Risultati

Le simulazioni hanno mostrato come l'alimentazione a vapore permetta di migliorare le prestazioni dell'impianto; in particolare è possibile come già accennato aumentare il fattore di utilizzo del combustibile della SOFC migliorandone così l'efficienza, inoltre è stato possibile aumentare anche il fattore di utilizzo del SOEC portandolo dal 50 al 60% nell'impianto integrato e al 55% nell'impianto ibrido, aumentando così la produzione di ossigeno a pari ingresso di acqua, questa variazione consente anche di ottenere una miscela più ricca in idrogeno all'ingresso della SOFC.

Un'ulteriore modifica consiste nella diminuzione della percentuale di combustibile al pre-reformer, questo riduce il flusso di aria di raffreddamento con ovvi vantaggi su tutto l'impianto; questa operazione è però possibile solo sull'impianto integrato in quanto quello dotato di turbina entra in crisi a causa della riduzione del calore disponibile.

I consumi come riportato in tabella subiscono una riduzione consistente ma ancora insufficiente a competere con i sistemi commerciali; inoltre nel computo è assente la contabilizzazione del vapore in ingresso e delle uscite diverse dall'ossigeno che saranno introdotte successivamente.

Tabella 3 consumi degli impianti modificati.

	consumo MJ/kgO₂	Variazione su target
base	5,4288732	320%
integrato	3,1429934	185%
turbina integrato	3,1436378	185%

Si può comunque asserire che attualmente il sistema così modificato permette un notevole miglioramento delle prestazioni rispetto all'impianto base nonostante si sia passati dalla sola produzione di ossigeno alla produzione congiunta di ossigeno e syngas/potenza elettrica.

4.6 Analisi comparativa

Per determinare la bontà delle soluzioni impiantistiche proposte si procede ad un'analisi termodinamica come effettuato per l'impianto di base; come primo obiettivo era necessario ridurre le irreversibilità nello scambiatore principale che, nei nuovi impianti è l'unico presente nel sistema; il secondo punto è la verifica del funzionamento dei componenti del sistema alla variazione dei parametri operativi quali temperature e pressioni di SOFC e SOEC oltre che naturalmente i fattori di utilizzo del combustibile.

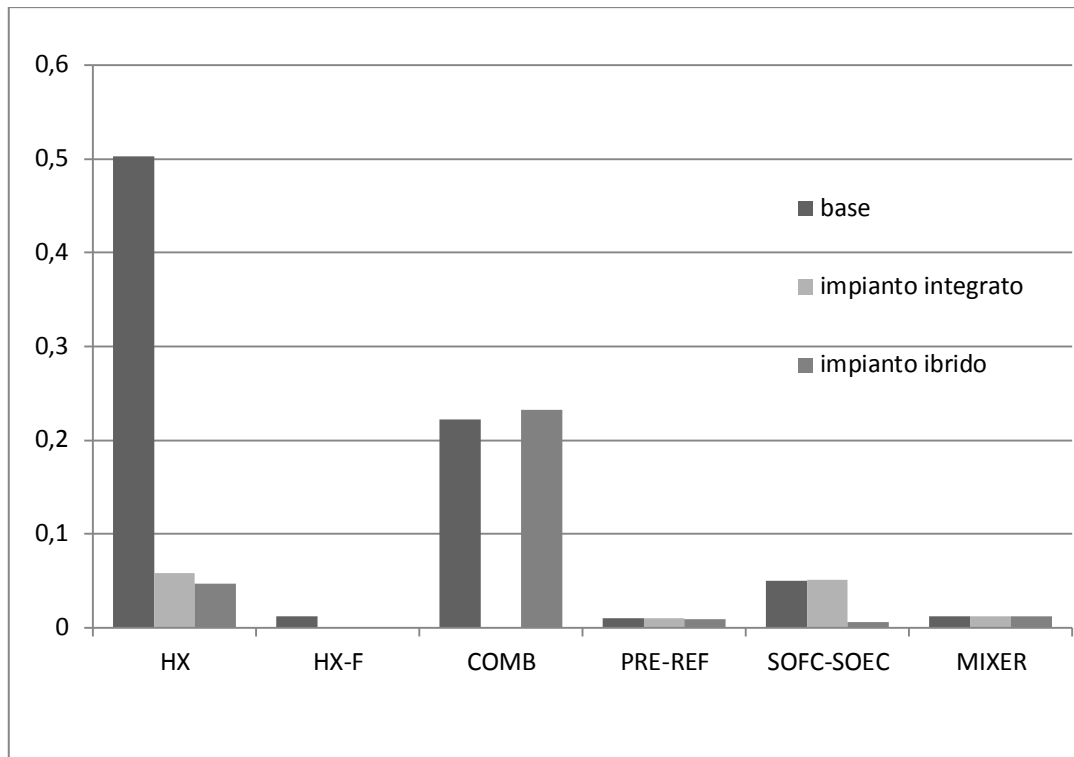


Figura 4.5 comparazione tra i $\Delta\eta$ delle tre soluzioni impiantistiche.

Come si vede dal grafico dei $\Delta\eta$ d'impianto i componenti prima ritenuti critici ovvero lo scambiatore principale HX e il combustore COMB, non sono più causa di irreversibilità eccessive che portano a perdite di rendimento superiori alla media, in particolare la riduzione nello scambiatore è di un intero ordine di grandezza per entrambi i sistemi, la riduzione per l'impianto ibrido è maggiore grazie anche alla portata inferiore di aria necessaria. La perdita relativa alla combustione è completamente assente nell'impianto integrato a causa dell'eliminazione del componente, mentre nel caso dell'impianto ibrido si osserva un leggero aumento dovuto all'azione congiunta dell'aumento di pressione e della diminuzione della portata di aria che insieme causano un aumento della temperatura dei gas di scarico. La reintroduzione della combustione comporta comunque una perdita di rendimento che sarà in parte controbilanciata dalla turbina stessa; la pressurizzazione a cui è sottoposto il sistema inoltre migliora in modo evidente la resa del complesso SOFC-SOEC che trae vantaggio dalla riduzione relativa della pressione dell'ossigeno in uscita dal sistema. Continuando con l'analisi delle irreversibilità si può notare che si hanno delle piccole variazioni per quanto

riguarda il sistema SOFC-SOEC dell'impianto integrato questo è dovuto all'alterazione dei fattori di utilizzazione del combustibile i quali comportano un effetto sulla composizione delle portate in uscita e quindi sul rendimento stesso delle celle che ora lavorano su concentrazioni all'uscita più sfavorevoli. L'ultimo elemento che mostra una variazione di efficienza è il pre-reformer, nel caso dell'impianto ibrido è presente una riduzione delle irreversibilità dovuta principalmente all'aumento della pressione.

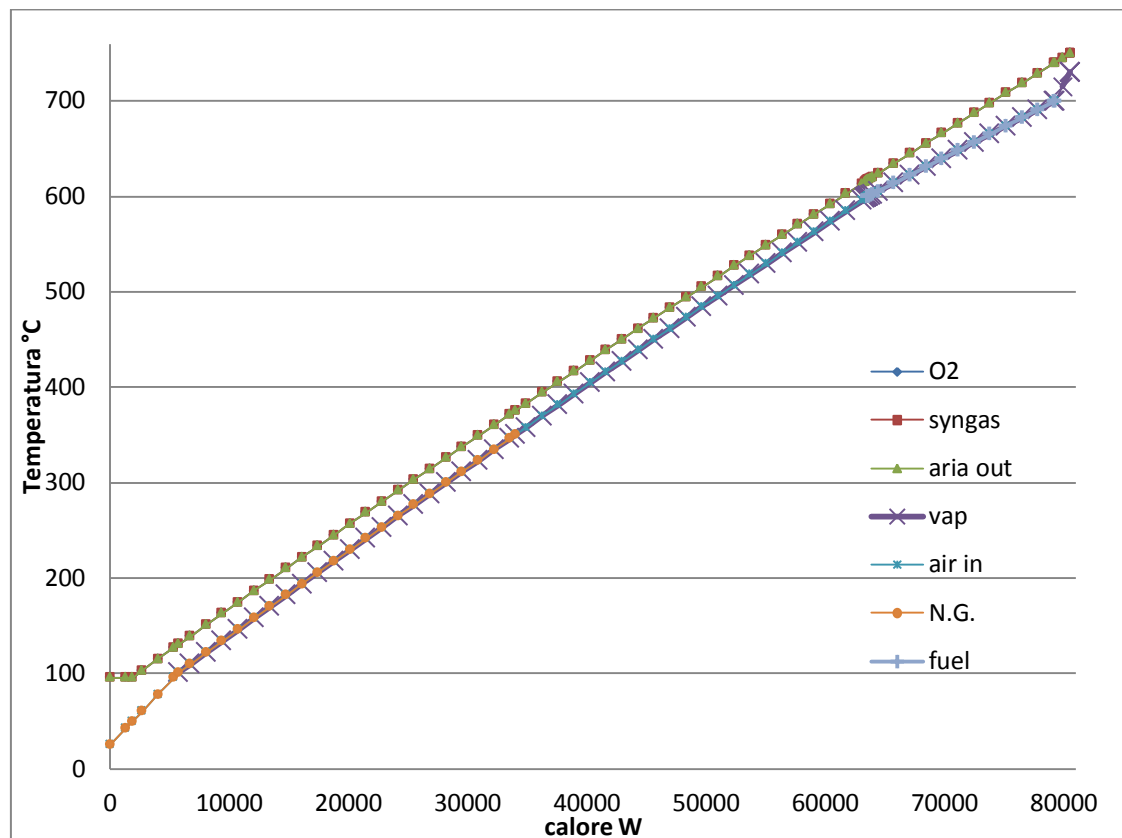


Figura 4.6 diagramma T-Q dello scambiatore principale dell'impianto integrato

Il diagramma T-Q dell'impianto integrato mostra come la modifica dell'alimentazione e l'eliminazione della combustione portano ad avere dei ΔT di gran lunga inferiori al caso base, in particolare si ha una differenza minima di 20K mentre quella massima si attesta a valori inferiori a 50K; rispetto al caso base dove questa era di oltre 300K il miglioramento risulta evidente. La temperatura di ingresso del vapore comporta una riduzione drastica della capacità termica al di

sotto dei 100°C il che giustifica il tratto iniziale del diagramma dove i gas caldi non subiscono variazioni consistenti.

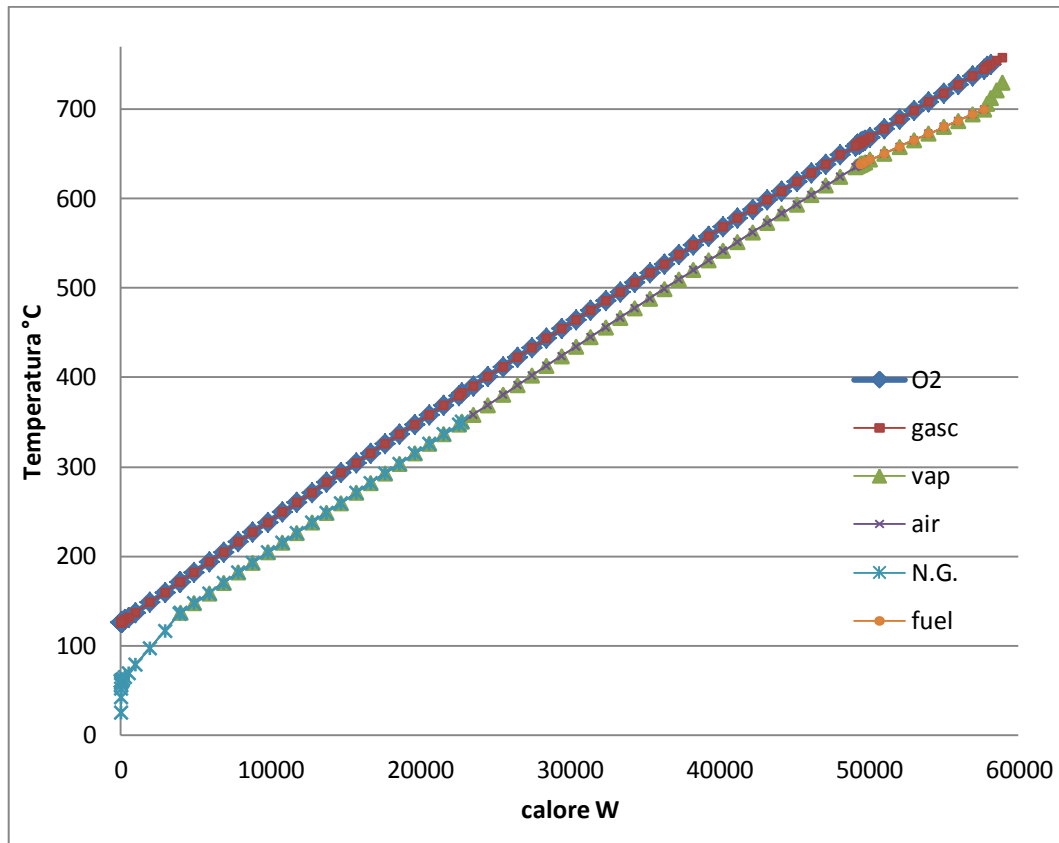


Figura 4.7 diagramma T-Q dello scambiatore principale dell'impianto ibrido.

Il diagramma T-Q dell'impianto ibrido mostra come la configurazione permetta ΔT ridotti; da notare come l'alimentazione del vapore e dell'aria in pressione porti ad un ingresso di queste correnti ad una temperatura superiore rilasciando i gas combustibili a temperature più elevate rispetto a quanto accade nell'impianto integrato. Anche in questo caso la capacità termica ridotta all'uscita dei gas caldi comporta una variazione repentina della corrente in ingresso (N.G.); in questo caso non è solo il vapore a causare questo fenomeno ma anche l'aria che essendo stata compressa è ad una temperatura elevata.

5 Conclusioni

5.1 Soluzioni impiantistiche

I vari modelli d'impianto testati hanno rivelato la flessibilità del componente SOFC-SOEC per quanto riguarda la produzione di ossigeno; l'analisi dei $\Delta\eta$ ha permesso di individuare i componenti più critici e di sperimentare diverse soluzioni atte alla riduzione delle irreversibilità generate; tuttavia alcuni accorgimenti sono risultati più efficaci di altri nel ridurre le criticità come ad esempio l'alimentazione a vapore; quest'ultima infatti permette come visto una riduzione dei ΔT nello scambiatore principale che, come si è visto, risulta la principale fonte di problemi. La seconda causa d'irreversibilità ovvero la combustione del carburante residuo può essere eliminata oppure sfruttata nella turbina, quest'ultima soluzione risulta la peggiore dal punto di vista exergetico e del consumo di combustibile, tuttavia va considerata la produzione congiunta di elettricità ed ossigeno ai fini del computo dei consumi generali.

5.2 Consumi

I consumi dell'impianto vanno valutati tenendo in considerazione tutti i flussi riguardanti il sistema, nel caso dell'impianto "base" l'unico ingresso è rappresentato dal gas naturale, tuttavia nel caso dei sistemi integrati sono presenti anche la portata di vapore, il syngas in uscita e lo scambio di potenza elettrica; tutti questi flussi vanno contabilizzati per ottenere dei valori congruenti.

Per ottenere un confronto omogeneo occorre definire un riferimento a cui riportare tutti i flussi, per comodità si è scelto di utilizzare l'energia primaria rappresentata dal potere calorifico del gas naturale e del syngas prodotto dall'impianto integrato; la portata di vapore dovrà quindi essere riportata ad una energia primaria, l'idea iniziale sarebbe quella di utilizzare il consumo di energia primaria per l'ottenimento del vapore stesso; questo però non sarebbe congruente con le ipotesi fatte in precedenza, infatti il vapore utilizzato dall'impianto non è prodotto appositamente per lo scopo ma è sottratto al sistema "madre" dove è prodotto; con questa premessa il valore del vapore fornito può essere definito come il lavoro ricavabile dall'espansione del vapore stesso. Il parametro a cui si farà riferimento sarà perciò la pressione di fine espansione fissata a 0,05bar; questo lavoro

reversibile non è ancora congruente con l'energia primaria scelta in quanto è un'energia meccanica, per riportarlo all'energia primaria è necessario rapportarlo ad un rendimento di produzione di riferimento. Lo scambio di energia elettrica deve essere anch'esso convertito in energia primaria, come per il lavoro reversibile deve essere rapportato ad un rendimento di riferimento.

Con queste dovute premesse è ora possibile definire un'equazione dell'energia equivalente in ingresso al sistema:

$$\dot{E} = \dot{m}_{N.G.} LHV_{N.G.} - \dot{m}_{syn} LHV_{syn} + \frac{\dot{L}_{rev vap}}{\eta} - \frac{\dot{W}_{el}}{\eta}$$

La potenza in ingresso al sistema deve ora essere rapportata alla produzione di ossigeno così da ottenere un consumo di energia primaria per unità di ossigeno prodotta:

$$Consumi \left[\frac{MJ}{kg_{O_2}} \right] = \frac{\dot{E} [MW]}{\dot{m}_{O_2} \left[\frac{kg}{s} \right]}$$

I consumi così ottenuti vanno rapportati con quelli delle principali tecnologie concorrenti: i sistemi criogenici o ASU per le grandi taglie e i sistemi ad adsorbimento PSA/VSA per le taglie medio piccole; di questi sistemi sono dati i consumi di energia elettrica che perciò andranno riportati all'energia primaria come fatto per il vapore.

Il rendimento di riferimento necessita di essere definito in modo univoco, siccome si tratta di un sistema alimentato a metano risulta logico utilizzare il rendimento di conversione della tecnologia di riferimento, ovvero il 55% di un ciclo combinato. Tuttavia non è un valore che può essere utilizzato senza riflettere in quanto in un sistema reale sono presenti diverse cause che portano a perdite di rendimento.

Tabella 4 consumi di riferimento degli impianti con rendimento di riferimento 55%

	consumo MJ/kgO₂
ASU	1,70247273
PSA/VSA	4,58181818
base	5,42887319
integrato	3,1148987
ibrido	1,50068945

Come si può vedere dal confronto il solo impianto ibrido è in grado di competere con il sistema di riferimento (ASU); gli altri sistemi sono in evidente svantaggio se si mantiene lo stesso rendimento di riferimento.

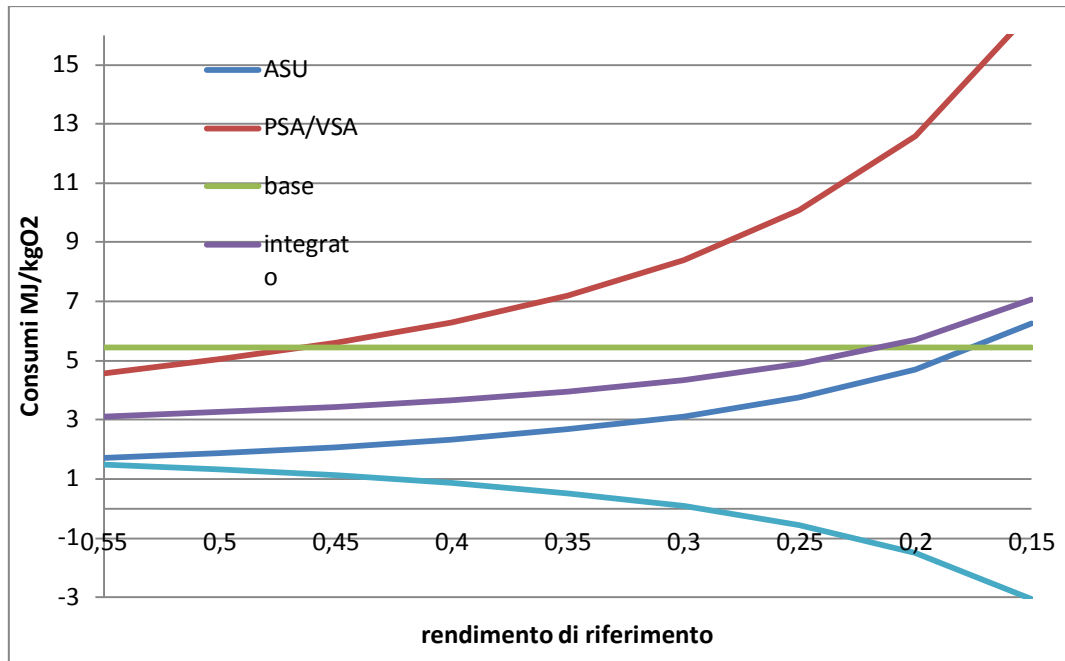


Figura 5.1 grafico dei consumi in funzione della variazione del rendimento di riferimento

Allargando lo studio a rendimenti inferiori si può vedere come l'impianto base pur mantenendo un consumo elevato è in grado di competere con le soluzioni PSA/VSA, questo lo rende appetibile per piccole installazioni lontane da centrali di produzione elettrica. L'impianto integrato invece non è in grado di competere con le ASU neanche al diminuire del rendimento.

5.3 Possibili utilizzi

Analizzati i consumi del sistema è possibile definire un range di applicazioni.

L'impianto base per la sua configurazione stand-alone o off-grid è un possibile rimpiazzo per i sistemi di produzione di ossigeno di piccola taglia; in genere questi sono basati sulla tecnologia PSA/VSA, i consumi come visto nel sotto capitolo precedente sono tali da rendere l'impianto SOFC-SOEC conveniente nel caso di

rendimento elettrici inferiori al 45%, questa situazione si verifica facilmente in caso di piccole produzioni collegate alla rete di bassa tensione oppure per sistemi isolati dove l'energia deve essere prodotta sul posto; inoltre la caratteristica modulare delle fuel cell permette di mantenere rendimenti costanti al variare della taglia e costi lineari; al contrario i sistemi PSA i costi aumentano più che linearmente con la taglia.

L'impianto integrato non ha caratteristiche di consumo che portano ad ipotizzare un suo impiego in applicazioni industriali di grande taglia, tuttavia la possibilità di sfruttare il syngas prodotto potrebbe essere appetibile in impianti come le acciaierie dove non serve una portata molto grande di ossigeno e perciò non sono installate unità ASU ma unità PSA; altri impianti che beneficerebbero di un impianto simile sono i sistemi ATR per il reforming autotermico del metano, questi possono sfruttare parte della portata di metano in ingresso per l'alimentazione del SOFC-SOEC e sfruttare il syngas nel reattore stesso introducendo così una quantità di vapore in grado di far sviluppare le reazioni dei steam reforming.

L'impianto ibrido è in grado di sostituire una ASU ed ha quindi le stesse applicazioni con il vantaggio di poter operare anche a portate ridotte per via dell'efficienza dei sistemi a celle a combustibile.

5.4 Problemi

I principali problemi relativi all'impianto, qualunque sia la sua configurazione, sono riconducibili alla produzione dei componenti, SOFC e SOEC, ma anche gli scambiatori ad alta temperatura presentano problemi di produzione, per quanto riguarda l'impianto ibrido è necessaria una turbina in grado di operare alle alte temperature intorno ai 1030°C; dal punto di vista operativo il sistema deve essere operato ad alta temperatura il che porta a start-up lunghi ed a fatica termica, questi sono in parte gli stessi problemi riscontrati nelle ASU anche se in quel caso si tratta di temperature molto basse.

5.5 Possibili modifiche

Per il sistema non sono possibili ulteriori cambiamenti per quanto riguarda il funzionamento, il principale problema è costituito dallo scambiatore principale che reagisce alle variazioni del sistema riducendo eccessivamente i ΔT di pinch point

fino ad annullarli o in alcuni casi fino a renderli negativi rendendo di fatto impossibile il funzionamento.

Una modifica all'impianto in grado di migliorarne il comportamento in configurazione off-grid consisterebbe nell'adozione di un sistema di evaporazione dell'acqua diverso dallo scambiatore utilizzato, sono state effettuate prove con un evaporatore composto da compressori di vapore che portano il vapore evaporato a bassissima pressione (0.02bar) fino alla pressione desiderata; tuttavia questo sistema si è rivelato inefficiente a causa della richiesta energetica dei compressori stessi, un loro utilizzo in un impianto ibrido porterebbe alla necessità di utilizzare la SOFC per fornire l'energia mancante compromettendo il consumo del sistema; in alternativa sarebbe possibile utilizzare un sistema di pannelli solari termici o altri sistemi ad energie rinnovabili per l'evaporazione stessa con un conseguente aumento delle complicazioni impiantistiche.

Il principale cambiamento effettuabile è la variazione del combustibile con cui il sistema viene alimentato; a seconda della disponibilità si può pensare di utilizzare altri tipi di combustibili gassosi come gas di raffineria, GPL o syngas proveniente da processi di gassificazione; questo cambio non dovrebbe comportare modifiche sostanziali all'impianto stesso, saranno comunque necessarie alcune regolazioni per adeguarsi al cambio di potere calorifico.

Bibliografia

- A. R. Smith, J. K. (2001). A review of air separation technologies and their integration with energy conversion processes. *Fuel Processing Technology*, 115–134.
- A. R. Smith, J. K. (s.d.). A review of air separation technologies and their integration with energy conversion processes.
- A.R. Smith, J. K. (April 1997). Next-generation integration concepts for air separation units and gas turbines. *J. Eng. Gas Turbines Power*, 298–304.
- B.R. Dunbobbin, W. B. (September 1987). Air separation by a high temperature molten salt process. *Gas Sep. Purif*, 23–29.
- D.L. Bennett, P. D. (18–20 March, 1998). Ionic transport membrane technology for gas-to-liquids processing. San Antonio, TX.
- Jacobson, M. Y. (2011). Electrically driven oxygen separation through gadolinia-doped ceria using $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ and $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ electrodes. *J Solid State Electrochem*, 15:293–301.
- P. Iora, P. C. (19 (2009)). high efficiency process for the production of pure oxygen based on solid oxide fuel cell-solid oxide electrolyzer technology. *journal of power sources*, 408-416.