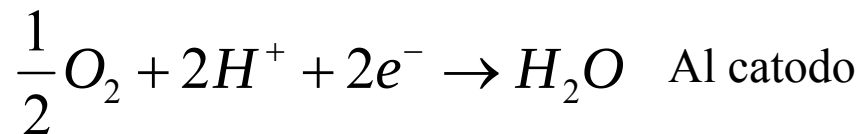
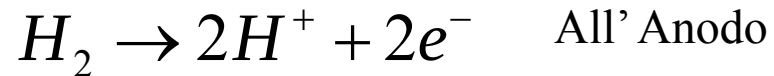


Le Celle a Combustibile

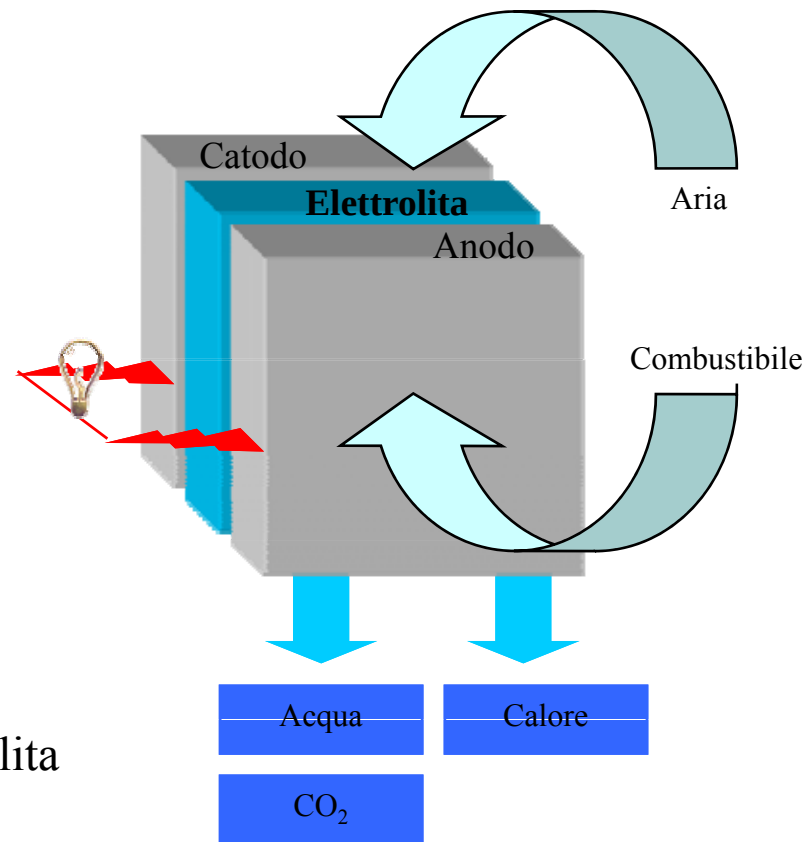
- La cella a combustibile è un dispositivo che trasforma direttamente l'energia chimica dei reagenti in energia elettrica e calore
- Nel 1839 il giudice gallese William Grove immerse due elettrodi di platino in una soluzione di acido fosforico e li alimentò il primo con ossigeno ed il secondo con idrogeno: osservò che questi si consumavano e che il sistema produceva energia elettrica

Funzionamento

- Il combustibile è inviato all'anodo, l'ossidante al catodo
- Le semireazioni variano con la tipologia della cella a combustibile
- In generale, per celle alimentate ad idrogeno



- All'anodo l'idrogeno si scinde producendo protoni ed elettroni
- I protoni passano attraverso l'elettrolita
- Gli elettroni sono indirizzati nel circuito esterno
- Produzione di acqua e di energia termica

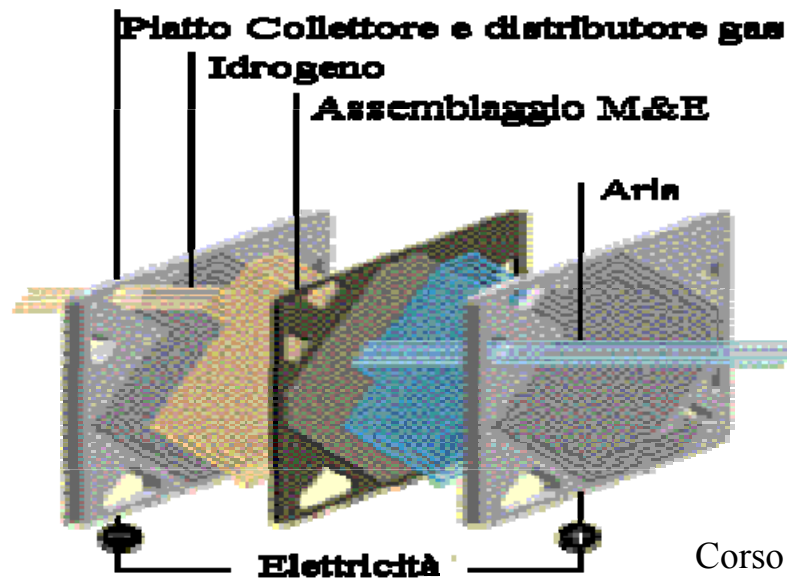


Funzionamento

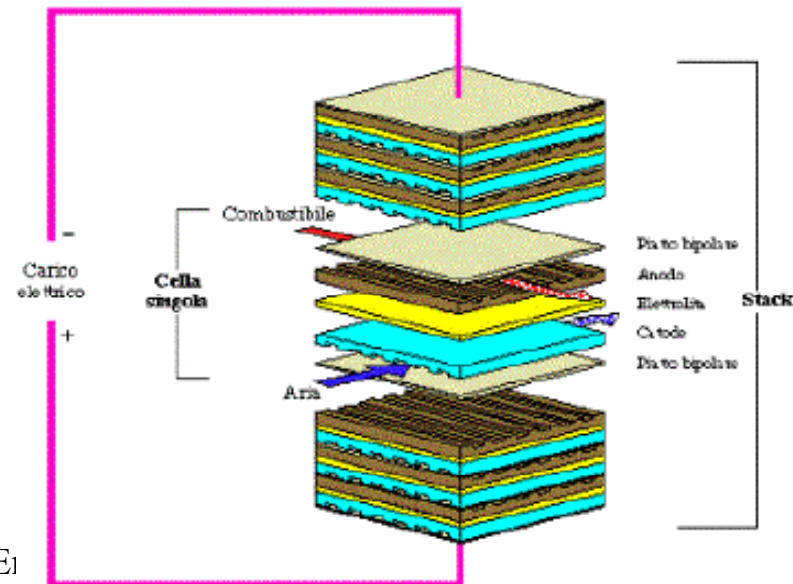
- La reazione complessiva è in generale molto lenta
- Per migliorare l'efficienza della cella a combustibile occorre “catalizzare” la reazione:
 - ✓ aumentando la temperatura di esercizio
 - ✓ Aumentando la pressione di esercizio
 - ✓ Aumentano la superficie degli elettrodi
 - ✓ Utilizzando catalizzatori

Manifolding

Sistema Ballard



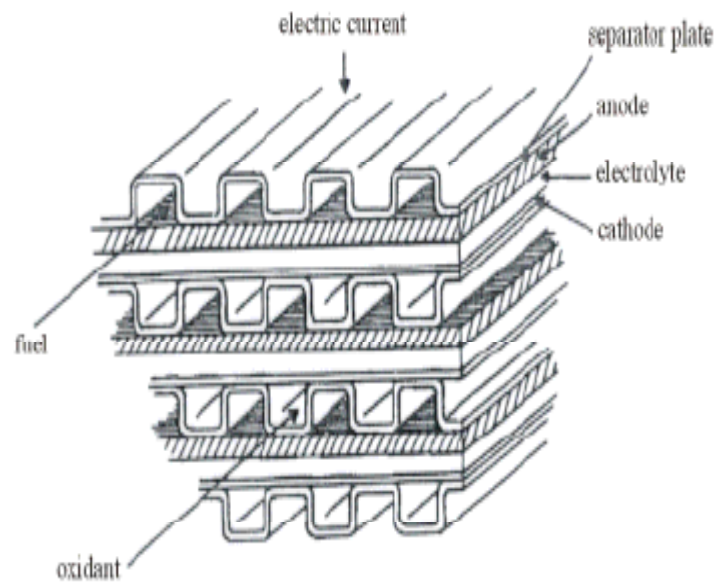
Piatti bipolari



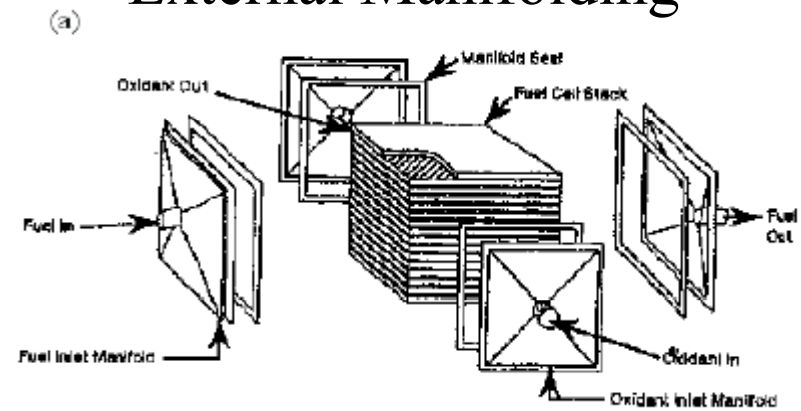
Corso di E

Manifolding

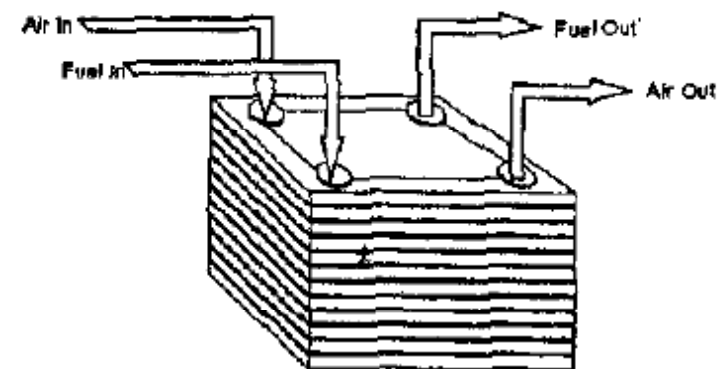
Piatto Bipolare



External Manifolding



Internal Manifolding



Tipologie di Celle a combustibile

- PEM: cella a combustibile ad elettrolita polimerico
- PAFC: cella a combustibile ed acido fosforico
- MCFC: cella a combustibile a carbonati fusi
- SOFC: cella a combustibile ad ossidi solidi
- AFC: cella a combustibile alcalina

Caratteristiche delle celle a combustibile - Vantaggi-

- Rendimento elettrico molto elevato (fino al 55 %)
- Possibilità di utilizzo con un'ampia gamma di combustibili (metano, gas naturale, biogas, syngas, idrocarburi in genere, etanolo, CO, idrogeno)
- Modularità
- Efficienza poco sensibile alla variazione del carico
- Ridotto impatto ambientale
- Silenziosità
- Affidabilità
- Importanza strategica

Caratteristiche delle celle a combustibile - problematiche-

- Costo elevatissimo: l'obiettivo è di 1000-1500 \$/kW, ma siamo ancora lontani di qualche ordine di grandezza
- Necessità di sistemi di sicurezza in caso di alimentazione ad idrogeno
- Densità di potenza troppo basse
- Sviluppo tecnologico ancora da completare

Applicazioni

- Impianti per potenza elettrica stazionaria
- Cogenerazione industriale
- Microcogenerazione
- Apparecchi portatili
- Autotrazione

Applicazioni

Segmenti di mercato delle diverse tecnologie di cella

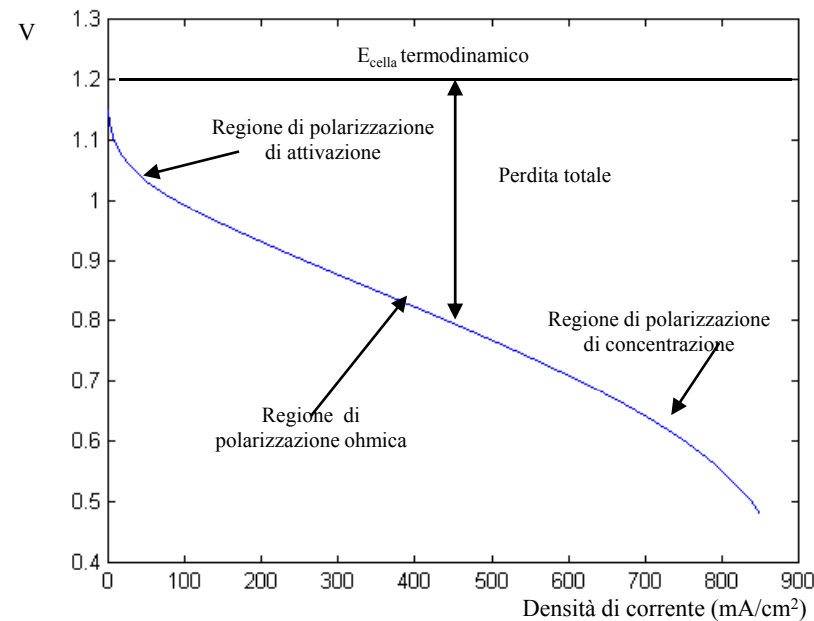
	POTENZA	TIPO DI CELLA
Applicazioni isolate	0,5-10 kW	PEFC, SOFC
Potenza residenziale	1-10 kW	PEFC, SOFC
Cogenerazione commerciale e residenziale	50-250 kW	PEFC, PAFC
Cogenerazione industriale	200 kW-2 MW	MCFC, SOFC
Potenza distribuita	2-20 MW	PAFC, MCFC, SOFC
Generazione centralizzata	< 50 MW	MCFC, SOFC
Trasporto	5-200 kW	PEFC, SOFC

La curva di polarizzazione

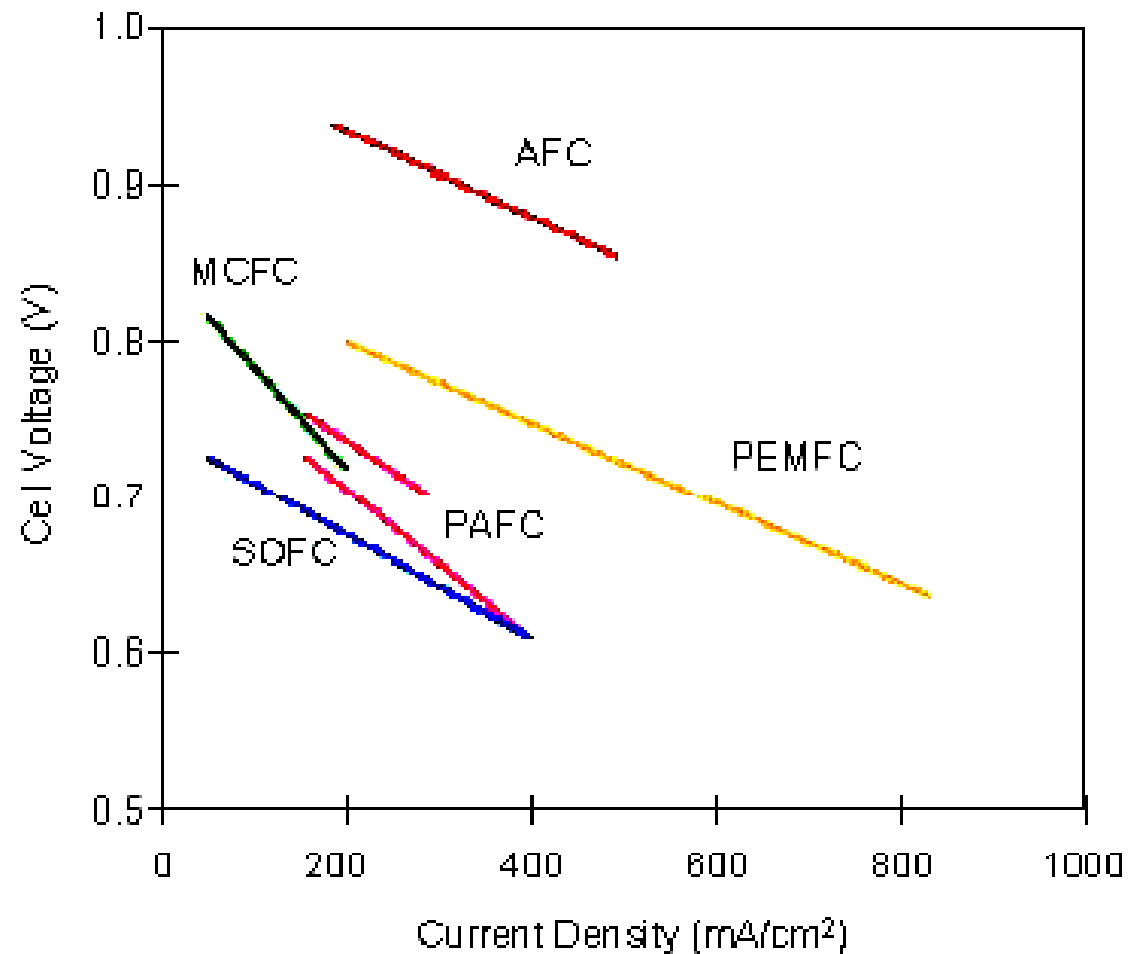
- La curva caratteristica della cella a combustibile è del tipo V, i
- V è la tensione di cella e rappresenta il potenziale
- i è la densità di corrente (corrente/superficie attiva) e rappresenta il flusso

Curva di polarizzazione

- ☐ Attivazione
- ☐ Trasporto di massa e concentrazione
- ☐ Resistenze ohmiche
- ☐ Crossover combustibile e densità di corrente



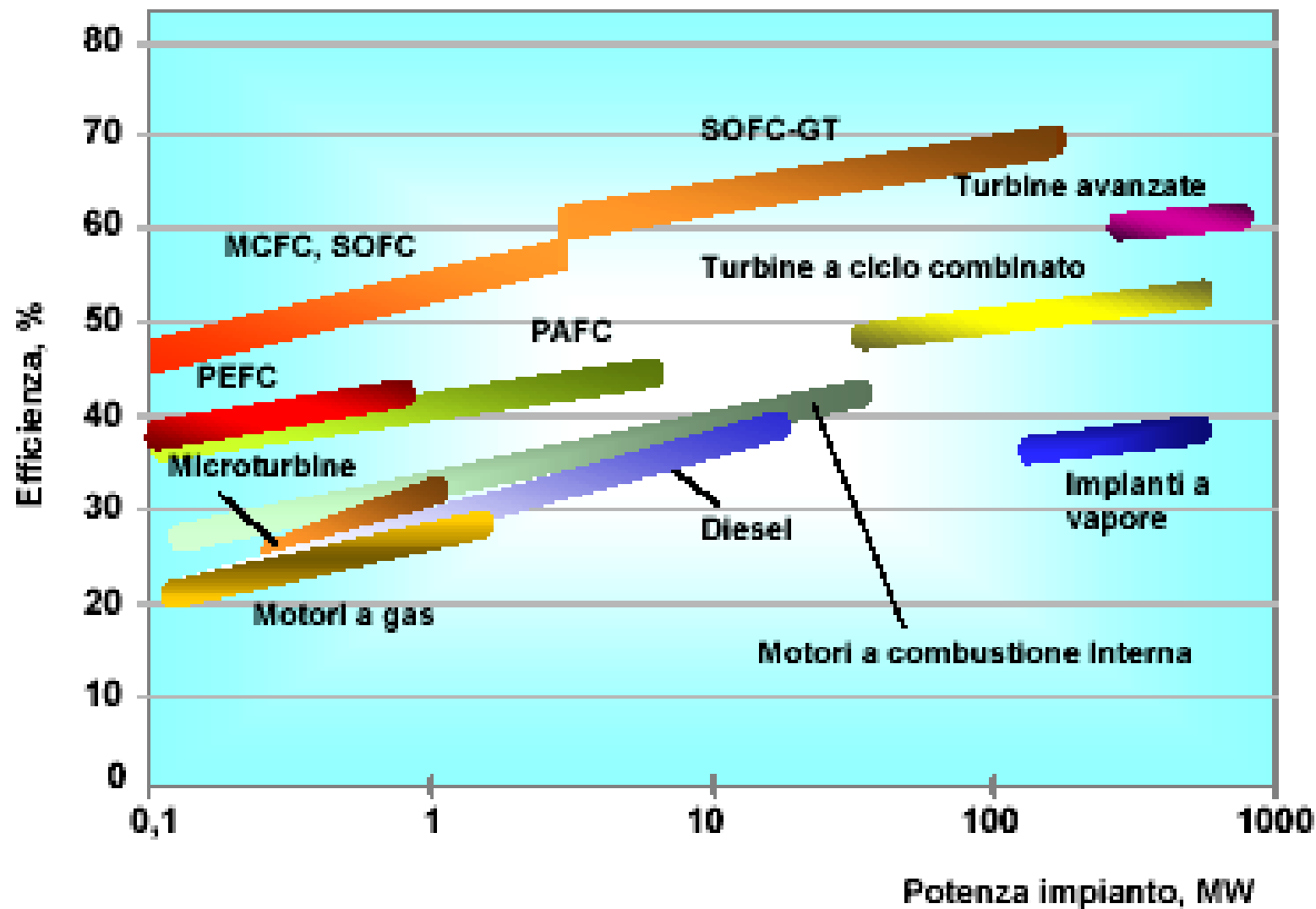
Curve di polarizzazione per i diversi tipi di celle



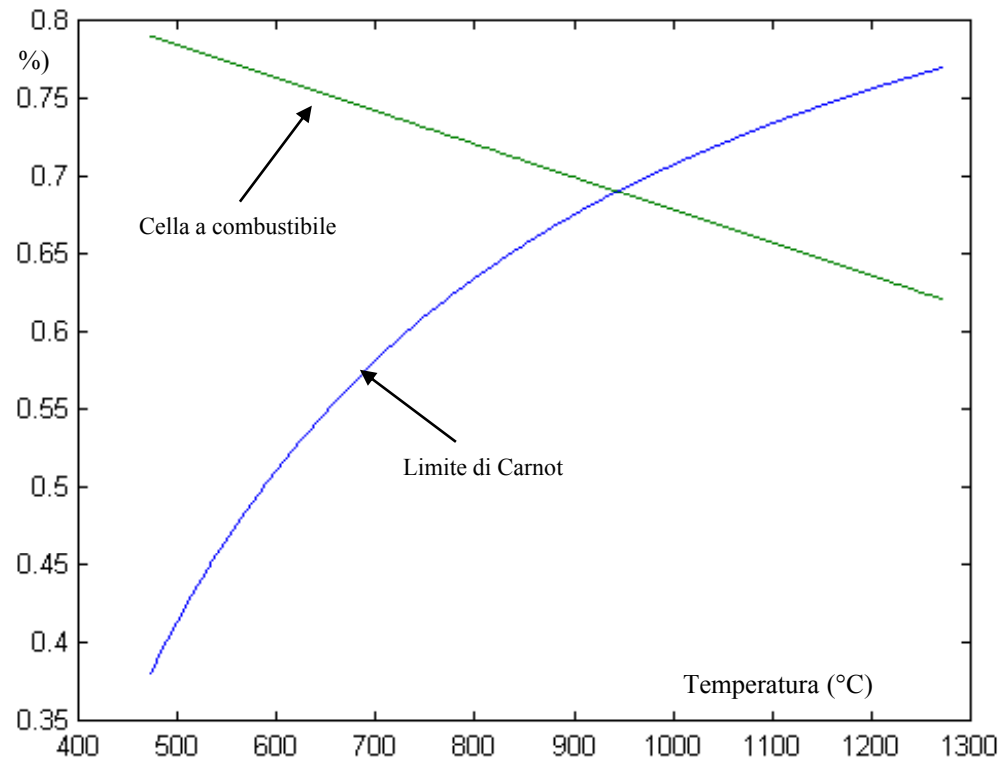
Sommario Prestazioni

	Celle a bassa temperatura		Celle ad alta temperatura		
	AFC	PEFC	PAFC	MCFC	SOFC
Temperatura(°C)	60-120	70-100	160-220	600-650	800-1000
Pressione (bar)	-	1.5-4	-	-	-
Elettrodi	PFTE e metalli nobili	Grafite	PFTE	Nichel	Manganite di lantanio, Ni, ZnO _x
Elettrolita	Iidrossido di potassio	Membrana polimerica	Acido fosforico	Carbonati di metalli alcalini	Ossido di zirconio drogato
Catalizzatore	Pt,Pd,Ag;Ni	Pt	Pt	Ni	-
Portatore di carica	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Efficienza elettrica (PEC) (%)	60	40-60	40-50	45-55	45-60
Densità di potenza (mW/cm ²)	300-500	300-900	150-300	150	150-270
Materiali costruttivi	Plastica, grafite, incoel	Materiali grafiteici, metalli	Materiali grafiteici	Nichel, acciaio inossidabili	Materiali ceramici, metalli
Stato tecnologia	Impianti di piccola potenza	Stack in avanzata fase di sperimentazione	Impianti dimostrativi fino a 11 MW	Impianti dimostrativi fino a 2 MW	Singole celle e piccoli stack da laboratorio
Applicazioni	Trazione, spazio, militari,	Generatori portatili, impianti di potenza, trazione	cogenerazione, potenza distribuita	Impianti di potenza, cogenerazione	Impianti di potenza, cogenerazione
Vantaggi	Densità di potenza elevata	Densità di potenza elevata, elettrolit a non volatile, bassi tempi di avviamento	Alta efficienza globale in applicazioni cogenerative, tecnologia matura	Disponibilità di calore ad alta temperatura, rendimento elevato, possibilità di reforming interno	Disponibilità di calore ad alta temperatura, rendimento elevato, non necessario uso di catalizzatori
Svantaggi	Nessuna resistenza a CO ₂ , estrema purezza del gas di alimentazione	Bassa tolleranza a CO ₂ , problemi di gestione dell'acqua	Bassa tolleranza a CO	Problemi di vita e stabilità dei materiali, richiesto un riciccolodi anidride carbonica	Sollecitazioni termiche elevate, alto tempo di avviamento
Disponibilità commerciale	Applicazioni speciali	2003-05	1995-2000	>2003	>2005

Rendimenti elettrici

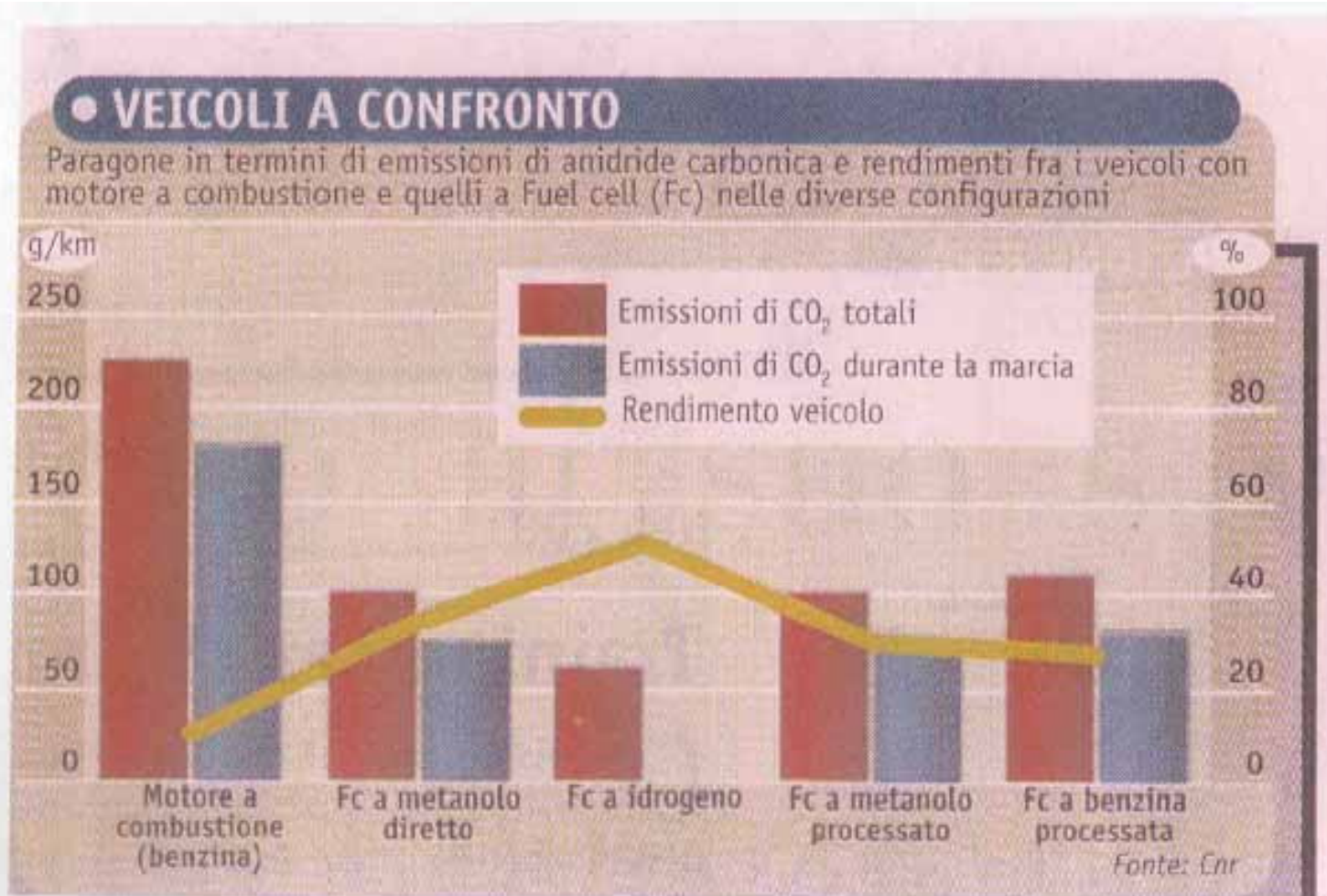


Rendimenti massimi ciclo di Carnot e cella a combustibile



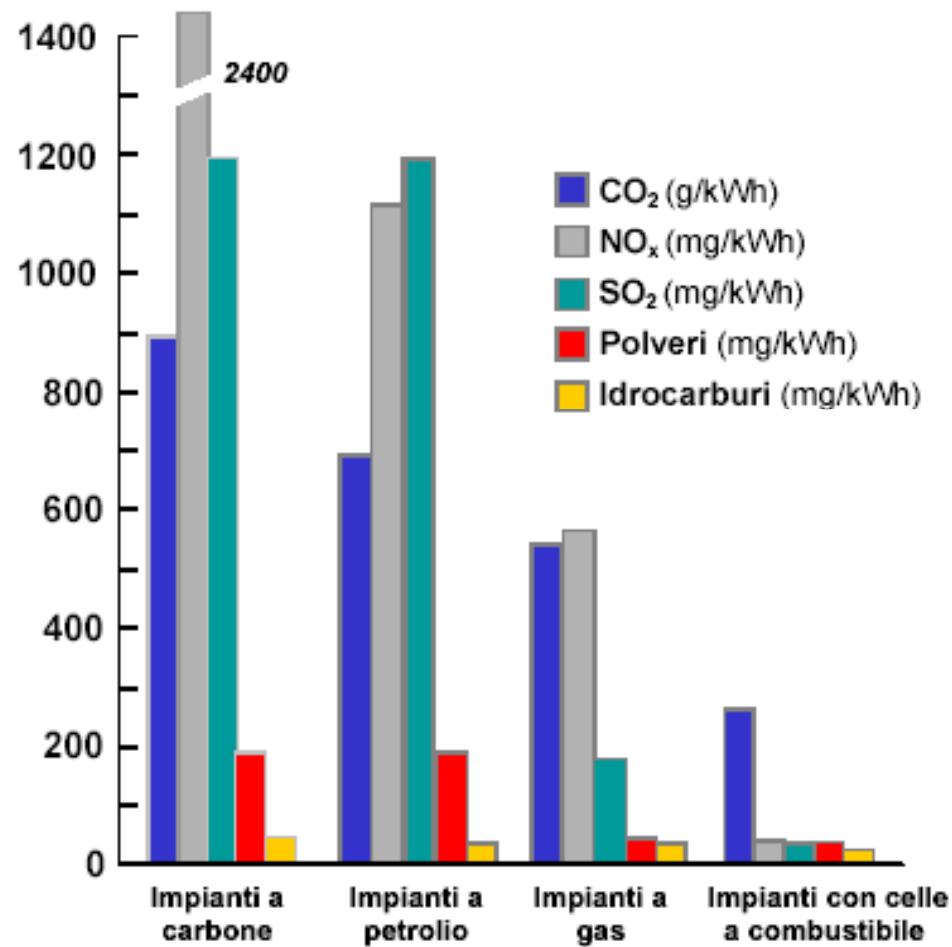
- Il rendimento ideale di una cella a combustibile non è vincolato dal limite di Carnot
- Il rendimento ideale di una cella a combustibile decresce con la temperatura
- In generale lo stesso andamento non è valido per il rendimento reale in quanto le perdite a circuito chiuso diminuiscono all'aumentare della temperatura

Prestazioni: Veicoli



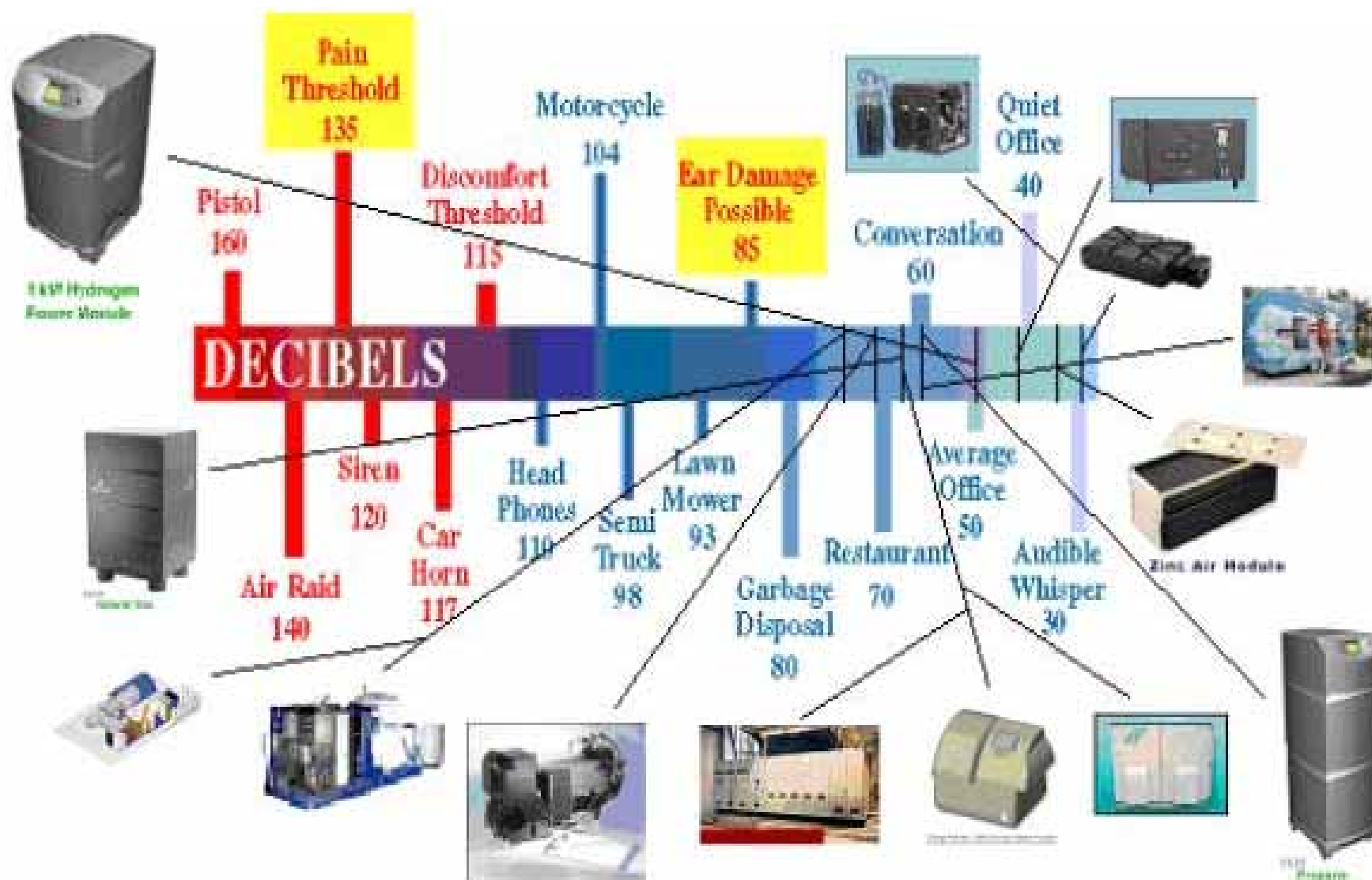
Fonte: Il sole 24 ore – 7 febbraio 2003

Emissioni inquinanti

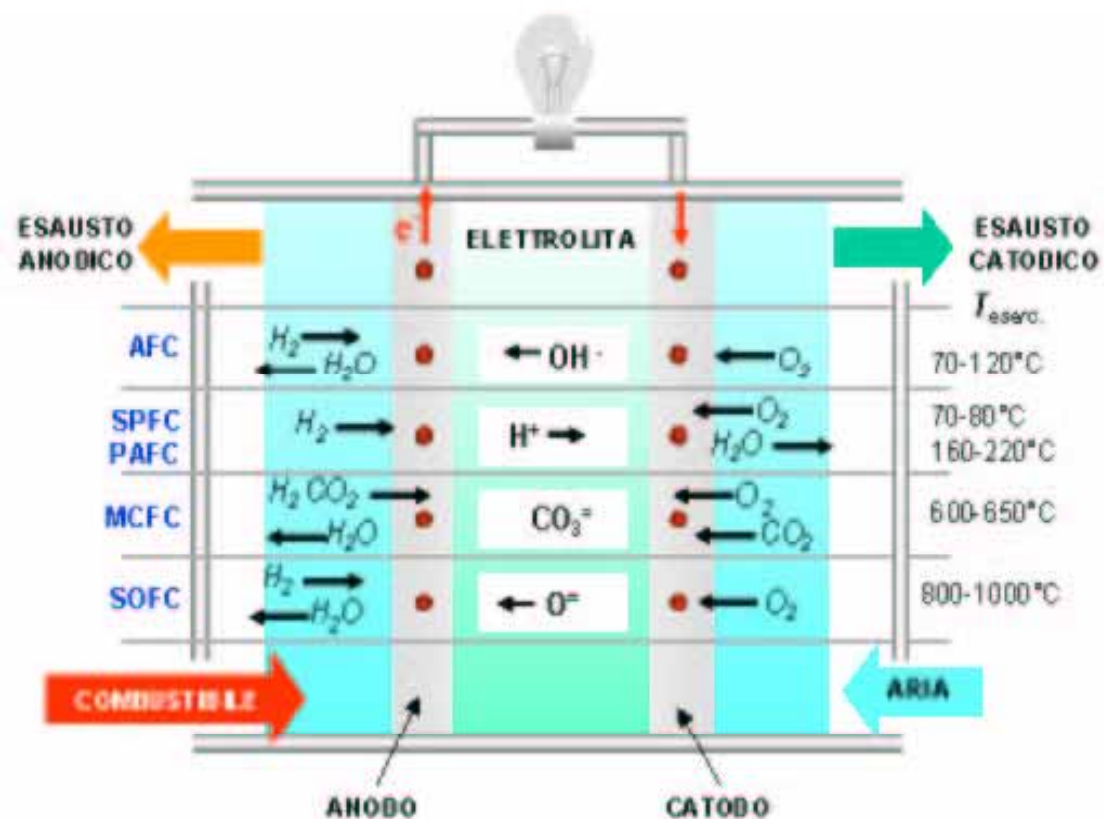


*Confronto delle emissioni di impianti a celle a combustibile con
impianti di generazione di potenza tradizionali*

Emissioni sonore

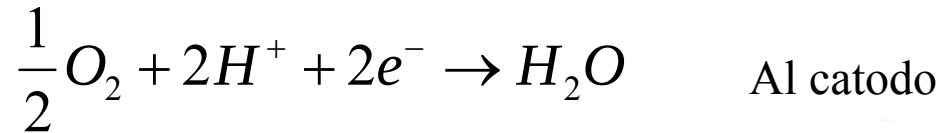


Reazioni elettrochimiche



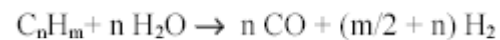
PEM

- Reazioni: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ All' Anodo

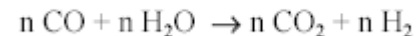


- Diffuse per applicazione nel settore dei trasporti.
- Alte densità di potenze, maggiore compattezza
- Bassi tempi di avviamento
- Elevata vita utile (15 anni)
- Rendimento elettrico tra 40 e 60 %
- Utilizzo di costosi catalizzatori al platino
- Difficoltà nella gestione del contenuto d'acqua
- Temperatura di esercizio di circa 80 °C; necessità di raffreddare lo stack
- Esercita tipicamente a pressione atmosferica
- Alimentabile con idrogeno puro oppure con metano pervio trattamento di:

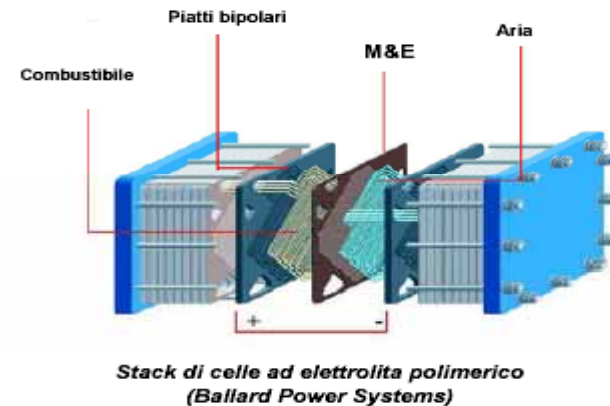
o steam reforming



o Reazione di shift



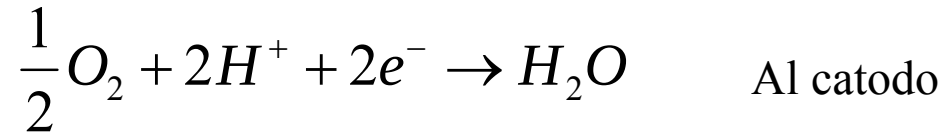
- Intolleranti alle impurezze del combustibile ed al monossido di carbonio
- Possibilità di utilizzo in microcogenerazione
- Taglie da 0,1 a 250 kW
- In stato di pre- commercializzazione Corso di Energetica



Unità da 1 kW a idrogeno

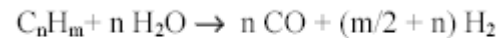
PAFC

- Reazioni: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ All' Anodo

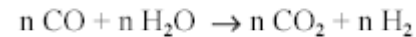


- Tecnologia con la maggiore maturità, sul mercato da quasi 10 anni con impianto da 200 kW
- Elettrolita a base di una soluzione di acido fosforico
- Rendimento elettrico tra il 40 ed il 50 %
- Elevata vita utile
- Utilizzo di costosi catalizzatori al platino
- Tempi di avviamento di qualche ora
- Temperatura di esercizio di circa 150 - 300 °C; necessità di raffreddare lo stack
- Esercita tipicamente a pressione atmosferica
- Alimentabile con idrogeno puro oppure con metano pervio trattamento di:

o steam reforming



o Reazione di shift



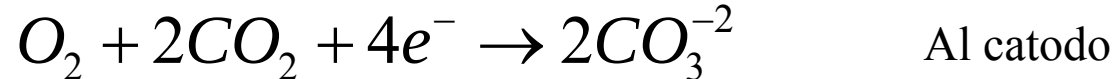
- Intolleranti alle impurezze del combustibile ed al monossido di carbonio
- Possibilità di utilizzo in cogenerazione
- Taglie fino a 1100 kW
- Possibilità di utilizzo in ciclo combinato
- Costi ancora troppo elevati, nonostante la tecnologia sia arrivata ad una piena maturazione: l'impianto da 200 kW è attualmente venduto a 900000 \$



Impianto da PC25 della ONSI

MCFC

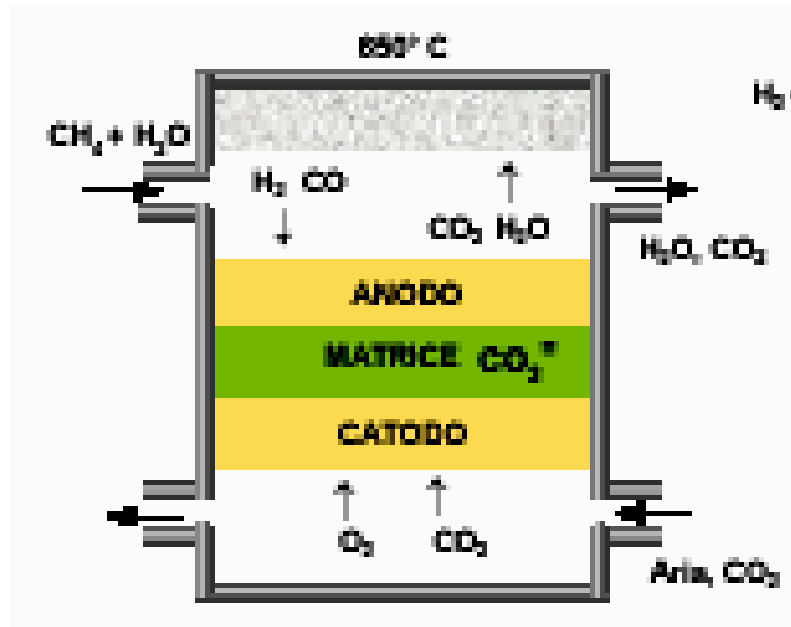
- Reazioni: $2H_2 + 2CO_3^{-2} \rightarrow 2H_2O + 2CO_2 + 4e^-$ All' Anodo



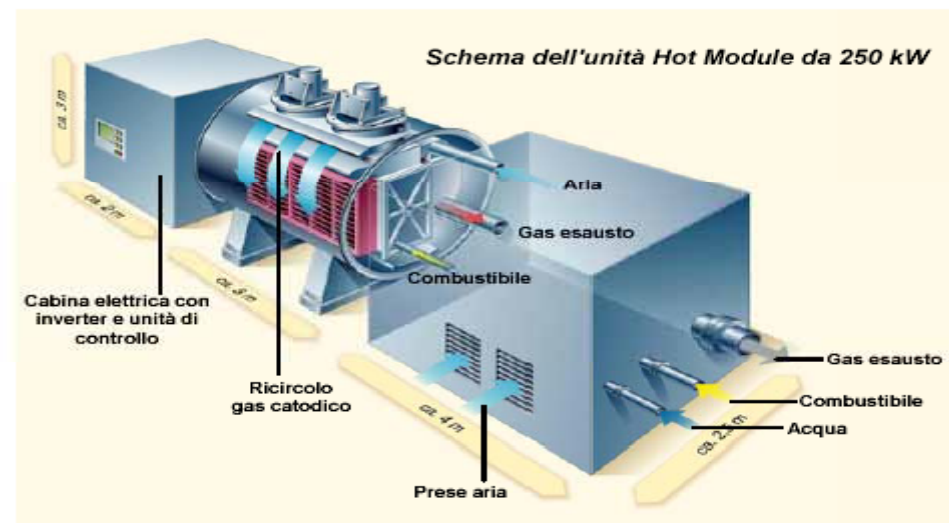
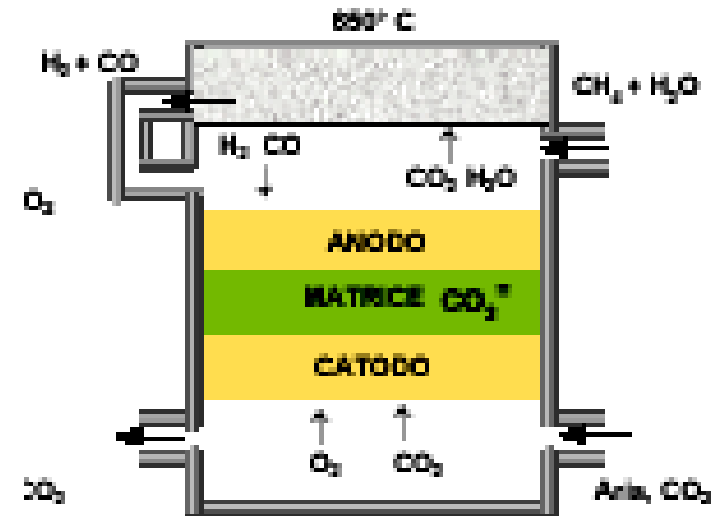
- Temperatura di esercizio di circa 650 °C
- Le elevate temperature consentono di alimentare la cella direttamente a metano realizzando il reforming internamente secondo gli schemi:
 - DIR: il combustibile è inviato direttamente al comparto anodico dotato di catalizzatori che sostengono il reforming
 - IIR: il combustibile è inviato in un comparto, dotato di catalizzatori, adiacente all'anodo in modo da sfruttarne il calore prodotto per sostenere la reazione di reforming
- Maggiore complessità impiantistica in virtù della necessità di ricircolare l'anidride carbonica prodotta all'anodo verso il catodo
- È in grado di ossidare elettrochimicamente anche il monossido di carbonio
- Elettrolita a matrice ceramica, poco resistente alla differenza di pressione
- Rendimento elettrico tra il 45 ed il 55 %
- Bassa vita utile (10000 h); problemi di stabilità materiali
- Utilizzo di più economici catalizzatori al nikel
- Tempi di avviamento di qualche ora
- Esercita tipicamente da 1 a 12 bar
- Alimentabile anche con combustibili alternativi quali biogas o syngas, previo trattamento
- Possibilità di utilizzo in cogenerazione ed in cicli combinati
- Taglie fino a 2000 kW

MCFC

MCFC-DIR



MCFC-IIR



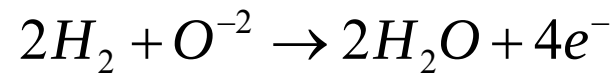
MCFC



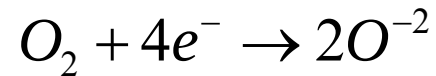
***Moduli per impianto MCFC da 100 kW
(laboratori Ansaldo Ricerche)***

SOFC

- Reazioni:

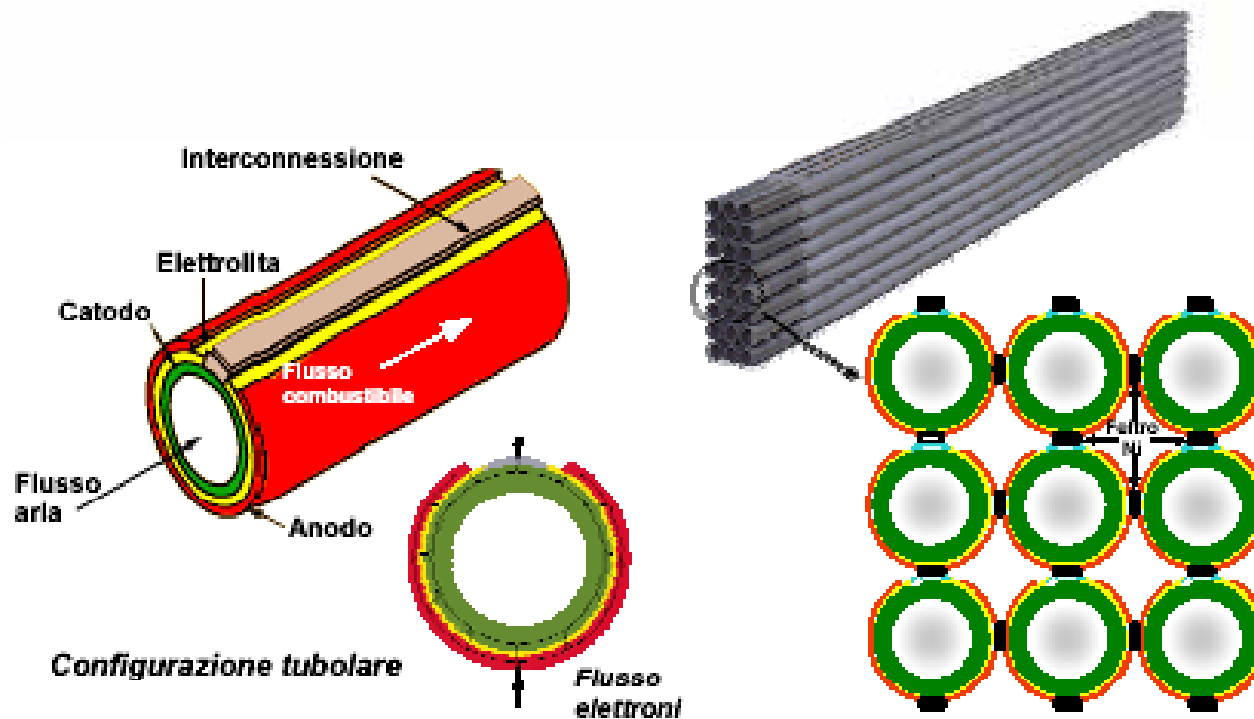


All' Anodo



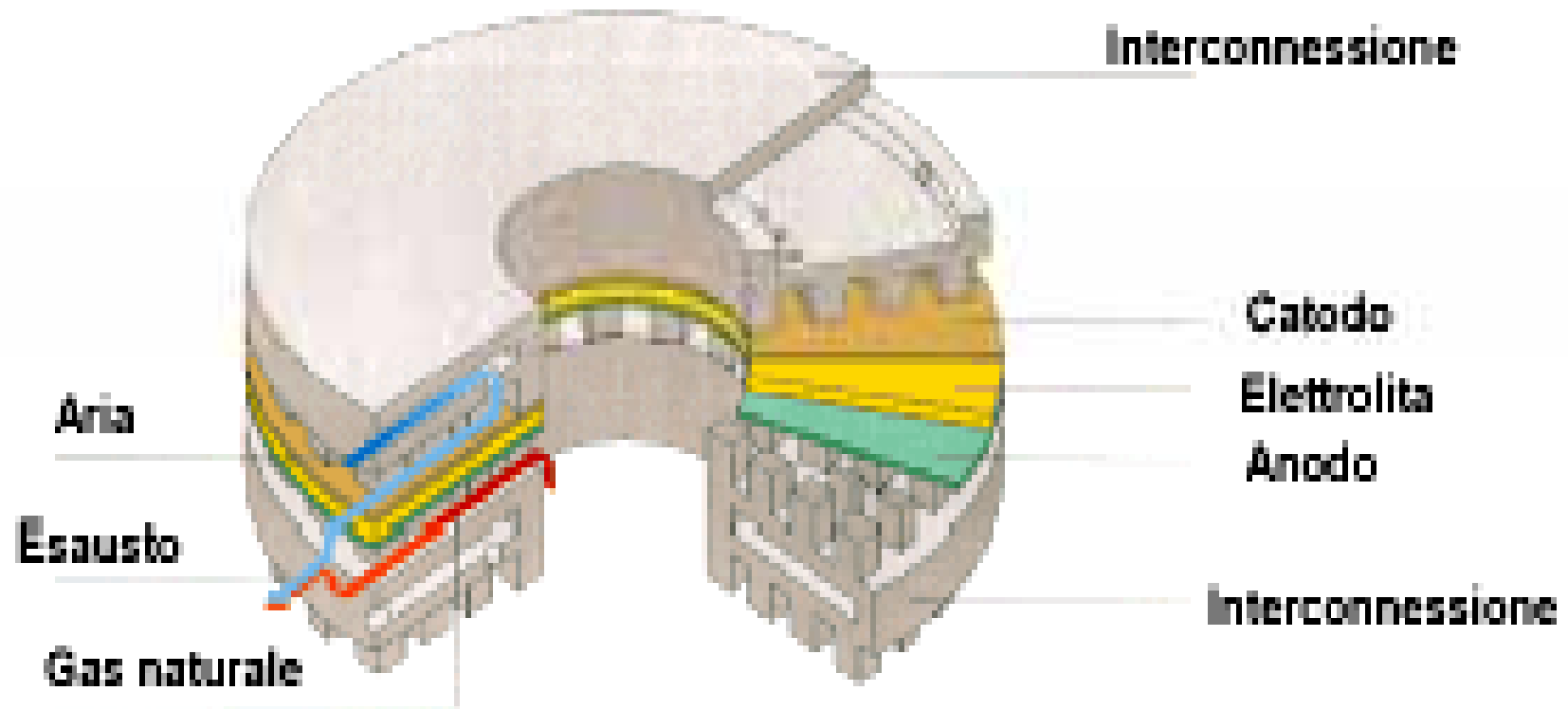
Al catodo

- Costruita con tecnologia tubolare sviluppata già dagli anni '70 dalla Siemens Westinghouse:



SOFC

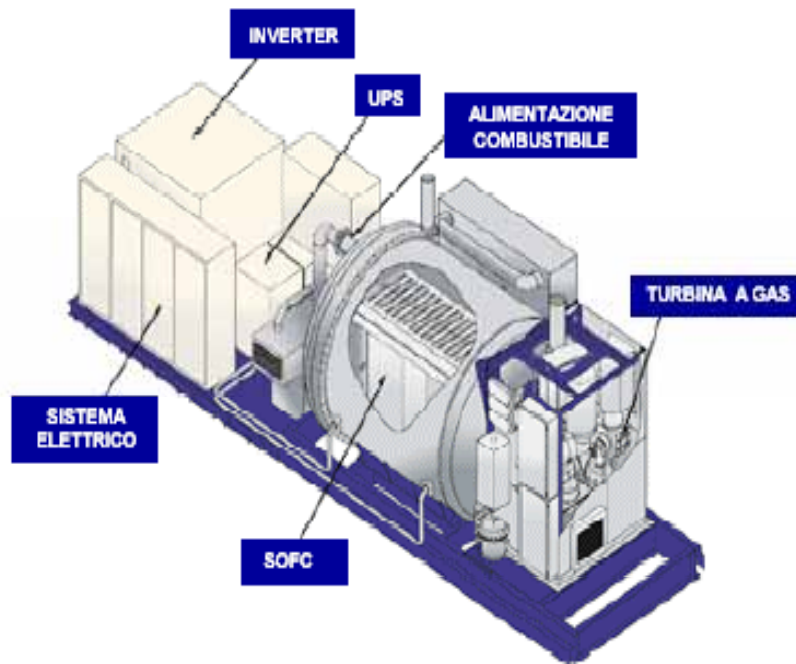
- Recentemente si sta sviluppando anche la tecnologia planare allo scopo di ridurre la temperatura di esercizio:



SOFC

- Temperatura di esercizio di circa 850 °C (tecnologia planare) e 1000 °C (tecnologia tubolare)
- Rendimenti elettrici fino a al 60 %
- Elevata flessibilità nell'uso del combustibile: è possibile alimentarli con idrogeno, metano, gas naturale, syngas, etc;
- Può ossidare elettrochimicamente il CO
- Le elevate temperature non richiedono l'utilizzo di catalizzatori
- È possibile sostenere la reazione di reforming all' interno del comparto anodico della cella semplificandone l'impiantistica
- Le elevate temperature richiedono materiali molto costosi
- Elevate sollecitazioni termiche
- Esistono ancora problemi nel “sealing”
- Le pressioni di esercizio superano i 15 bar
- Elevata vita utile: oltre 60000 ore
- Elettrolita solido, evita i problemi di gestione del liquido
- Tempi di avviamento di qualche ora
- Ottime prospettive per utilizzi in cogenerazione ed in cicli combinati: le alte temperature dei gas in uscita sono ideali per l'accoppiamento con turbine a gas
- Taglie fino a 2000 kW
- Ancora lontane da un vero stadio di commercializzazione

SOFC



*Schema impianto PSOFC/MTG da 300 kW
(Siemens Westinghouse)*

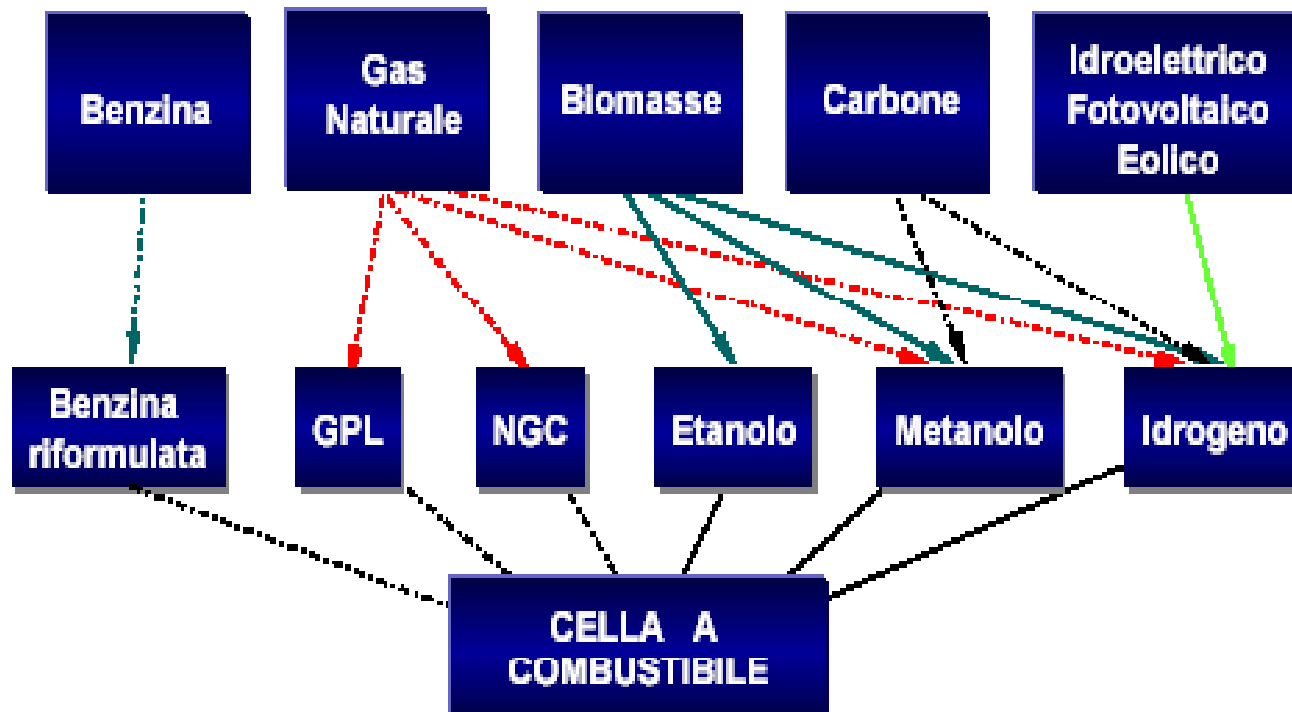


*HXS 1000 Premiere
1 kWe - Sulzer Hexis*



Impianto FCT da 5 kW

Combustibili per fuel cells



Combustibili utilizzabili in impianti con celle a combustibile

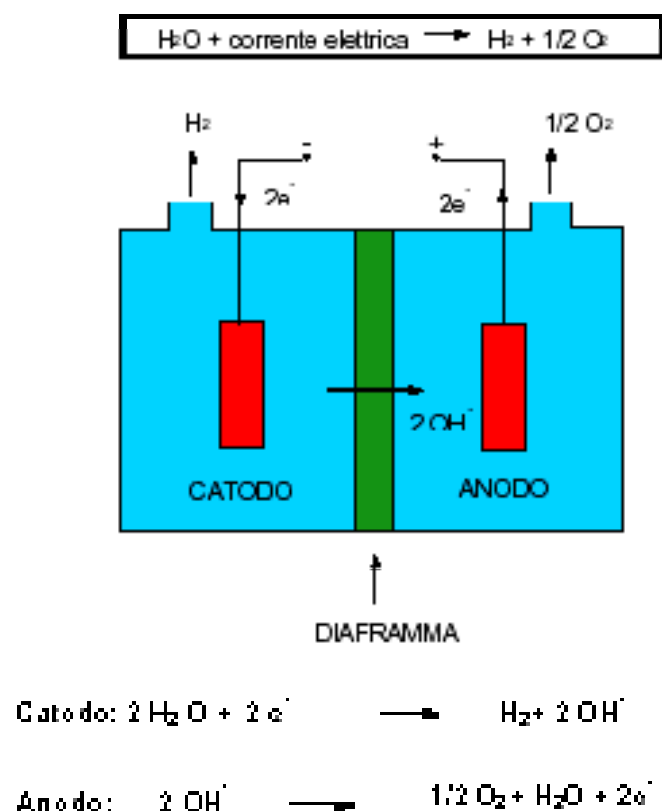
Combustibili per fuel cells

- Tutte le più comuni tipologie di celle a combustibile utilizzano idrogeno
- L'idrogeno è l'elemento più abbondante presente nell'universo, ma si trova principalmente allo stato combinato
- Esistono solo pochissimi processi naturali che producono H_2 : emanazioni vulcaniche, attività di alcuni di batteri
- È necessario ricavare idrogeno da altre fonti quali combustibili tradizionale e biocombustibili

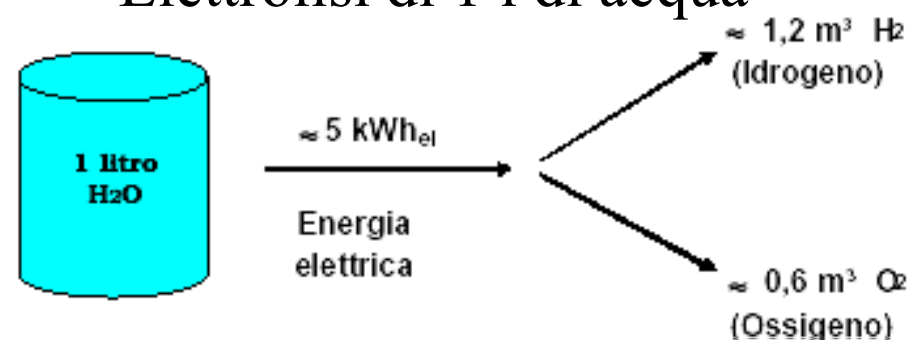
Idrogeno: produzione

- Le principali metodologie per la produzione di idrogeno sono:

➤ elettrolisi dell'acqua:



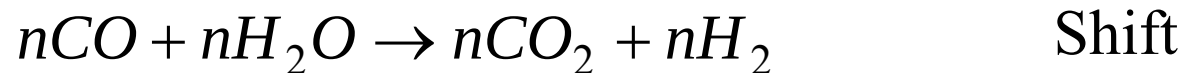
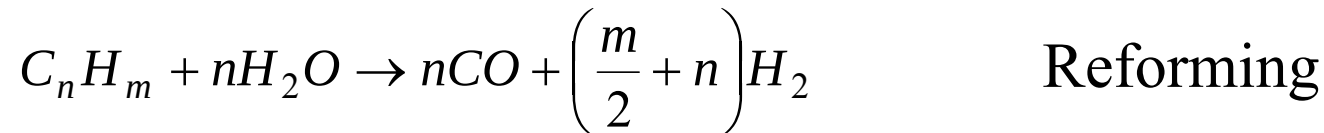
Elettrolisi di 1 l di acqua



- Solo il 4% dell'idrogeno mondiale è prodotto con questo metodo
- Costi molto elevati a causa dell'impiego di elettricità
- È allo sviluppo un nuovo sistema di elettrolisi del vapore che mostra efficienze molto più elevate

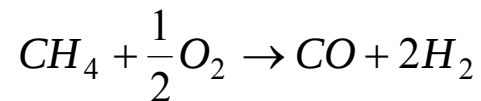
Idrogeno: produzione

➤ Steam reforming



- È il processo più utilizzato per la produzione di idrogeno (48% del totale)
- Si svolge a 800 °C e 2,5 MPa, la reazione nel suo complesso è fortemente endotermica
- Il costo di produzione è riconducibile quasi totalmente (50 –70 %) al costo del combustibile da riformare; è largamente più economico dell' elettrolisi
- Ridotto impatto ambientale

➤ Ossidazione parziale non catalitica di idrocarburi



- Si svolge a 1300 °C –1500°C,
- Efficienza minore dello SMR, necessita di ossigeno puro
- Costi molto elevati

Idrogeno: produzione

➤ Gasificazione e pirolisi biomasse

- Si ottiene riscaldando la sostanza a 900 –1000 °C in assenza di ossigeno provocando la decomposizione delle molecole complesse
- Tra i vari gas prodotti vi è anche idrogeno
- Costi molto elevati

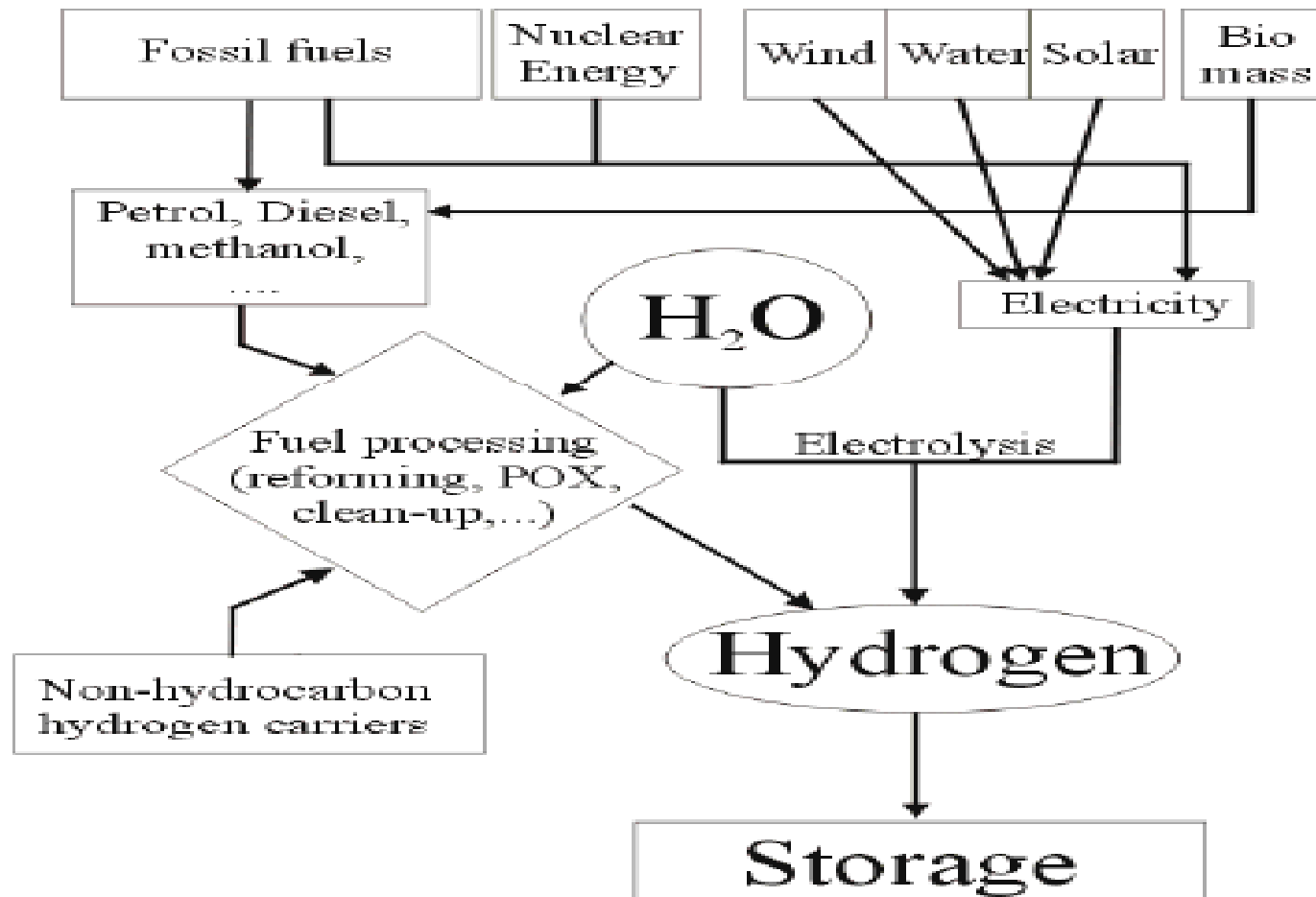
➤ Gasificazione carbone

- Consiste nell'ossidazione parziale non catalitica
- Esistono numerose applicazioni ma è competitiva con lo SMR solo quando il costo del gas naturale è molto alto

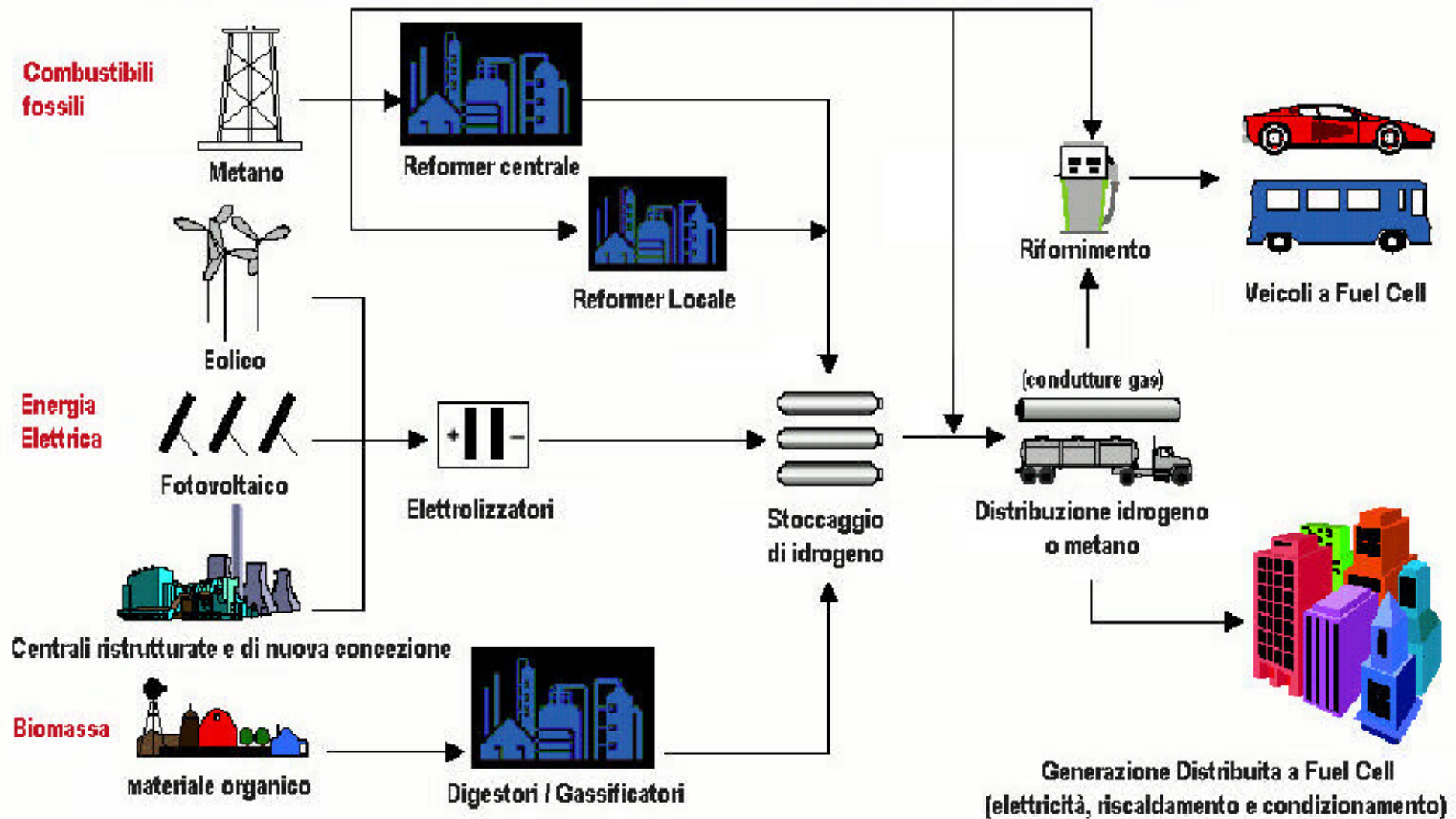
➤ Altro:

- Fotoconversione: l'assorbimento dell'energia solare mediante catalizzatori determina la scissione dell'acqua
- Fotovoltaico + elettrolisi
- Idroelettrico + elettrolisi
- Eolico+elettrolisi
- Conversione enzimatica glucosio e zuccheri
- Radiolisi: collisione con particelle prodotte in reattori nucleari

Idrogeno: produzione



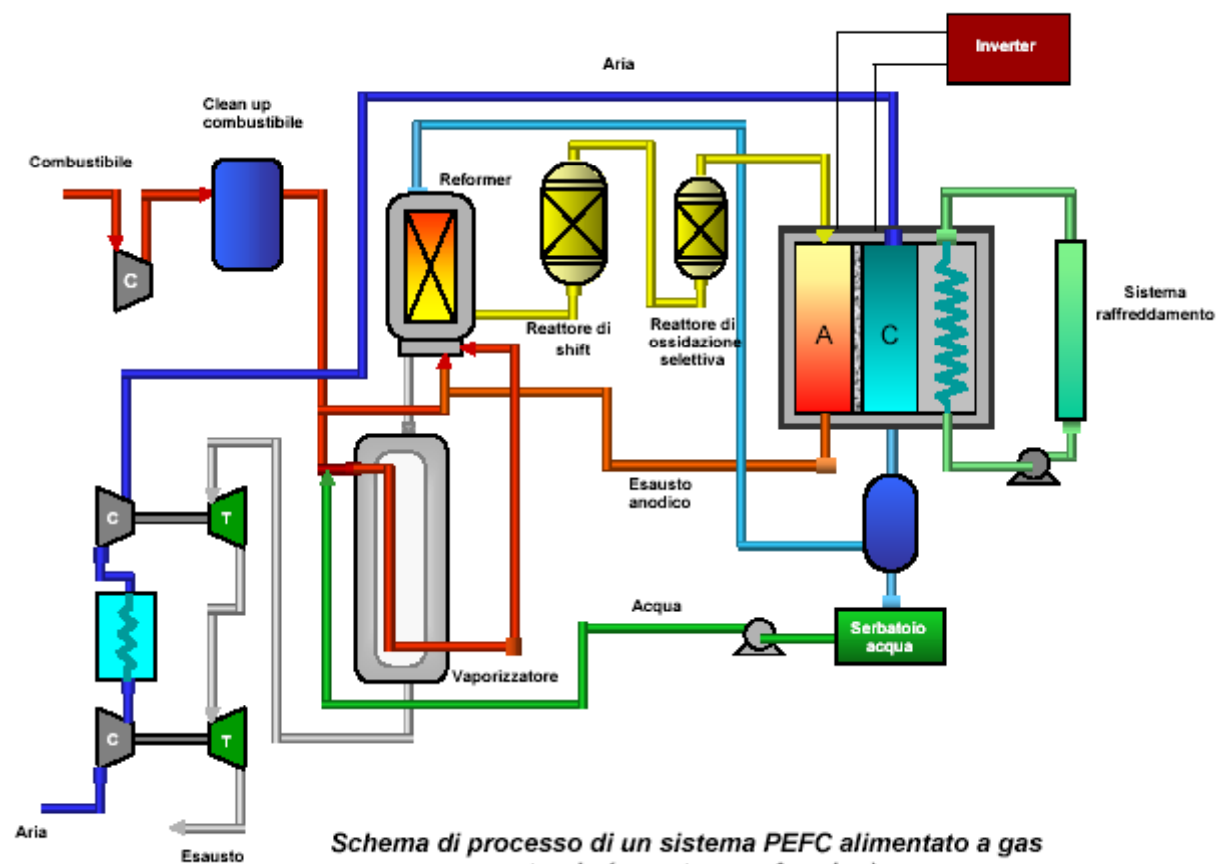
Il ciclo dell'idrogeno



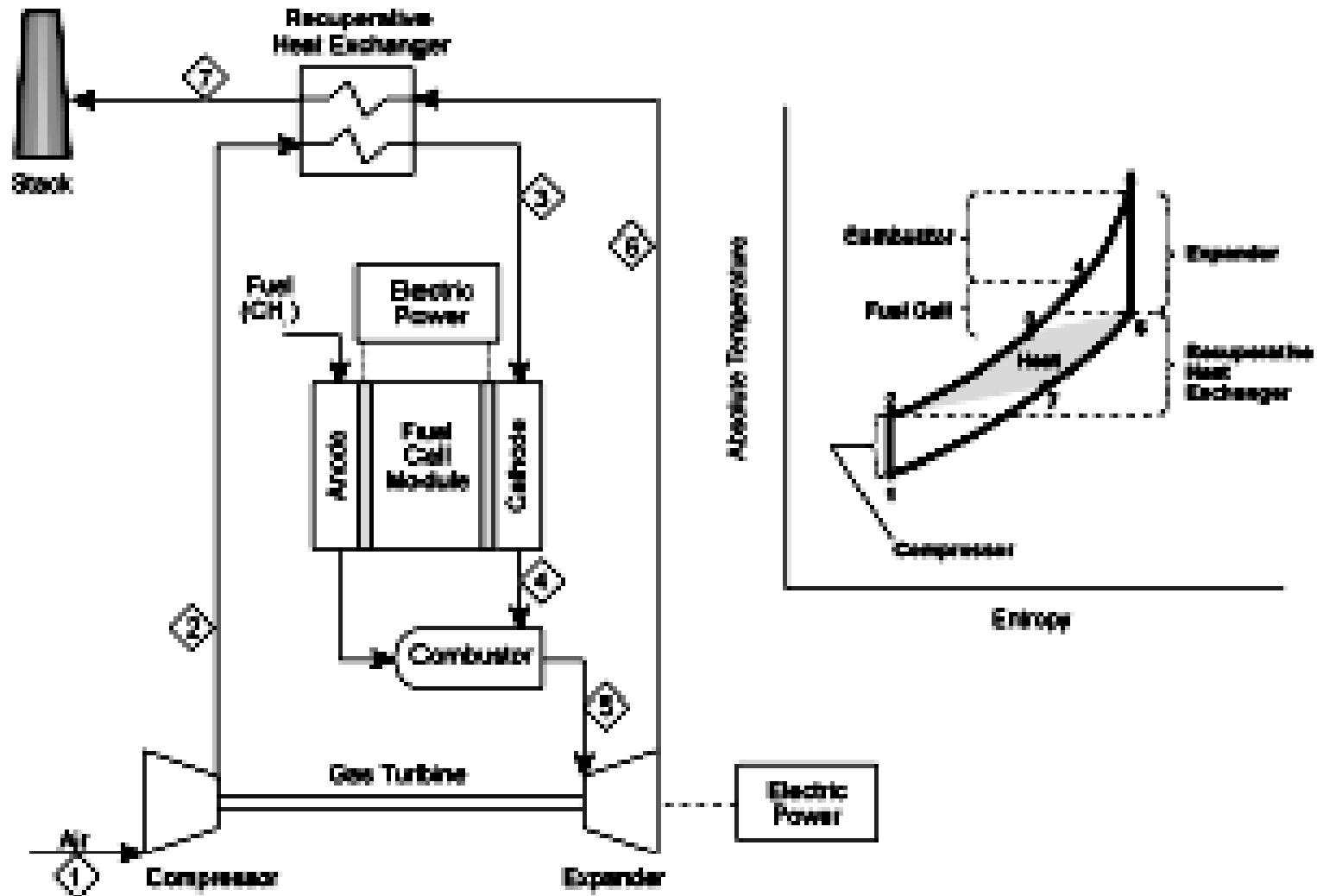
Cicli combinati con celle a combustibile

- MCFC – turbina a vapore
- MCFC – turbina a gas
- MCFC – ciclo STIG
- SOFC – turbina a vapore
- SOFC – turbina a gas
- SOFC – ciclo STIG

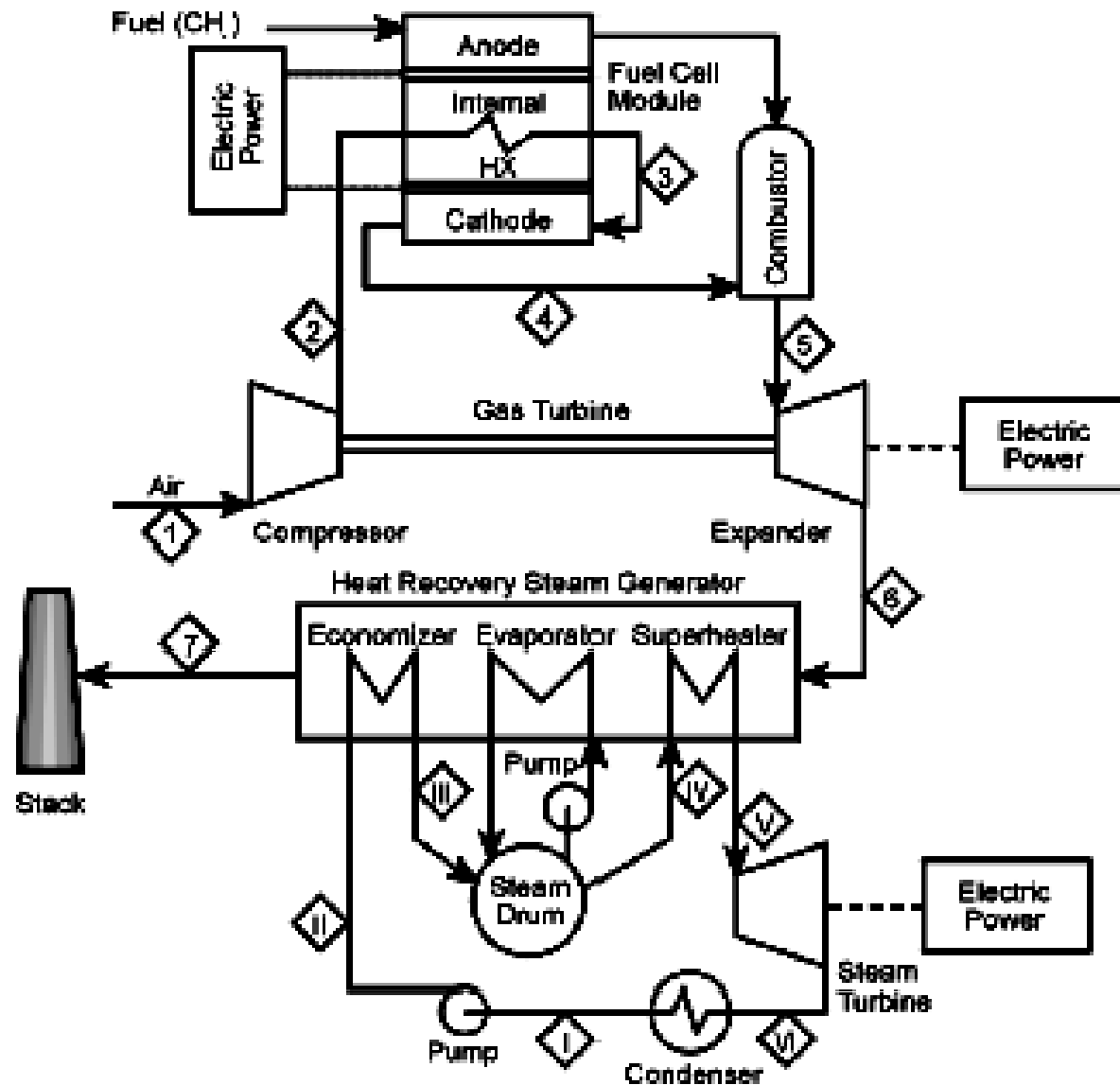
PEM a gas naturale



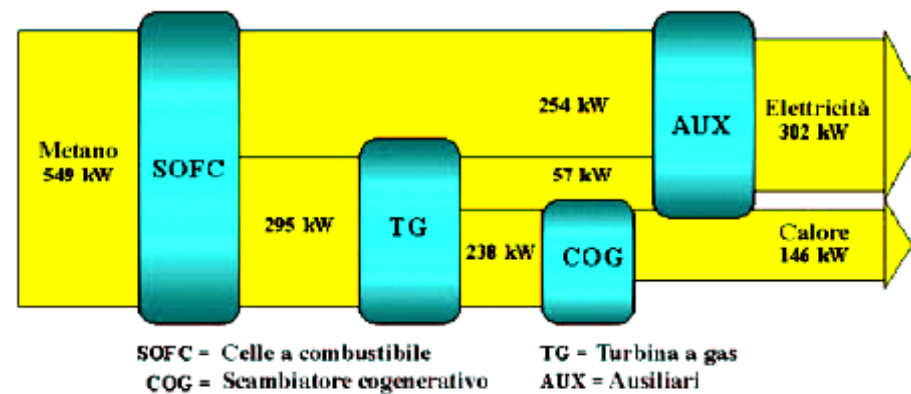
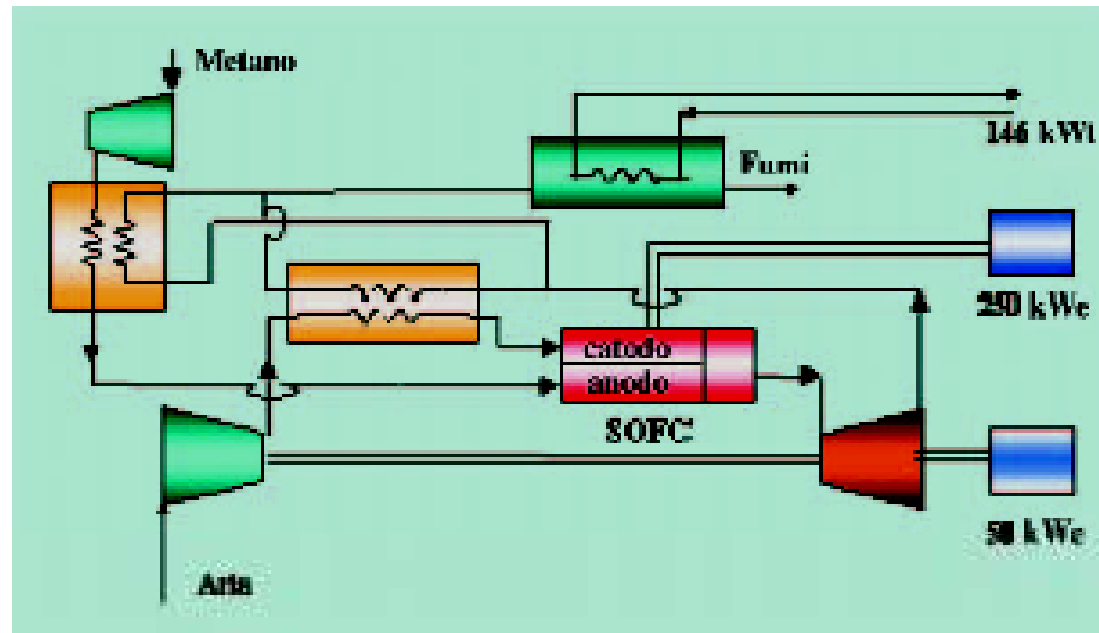
Cicli Bryton-Fuel Cell



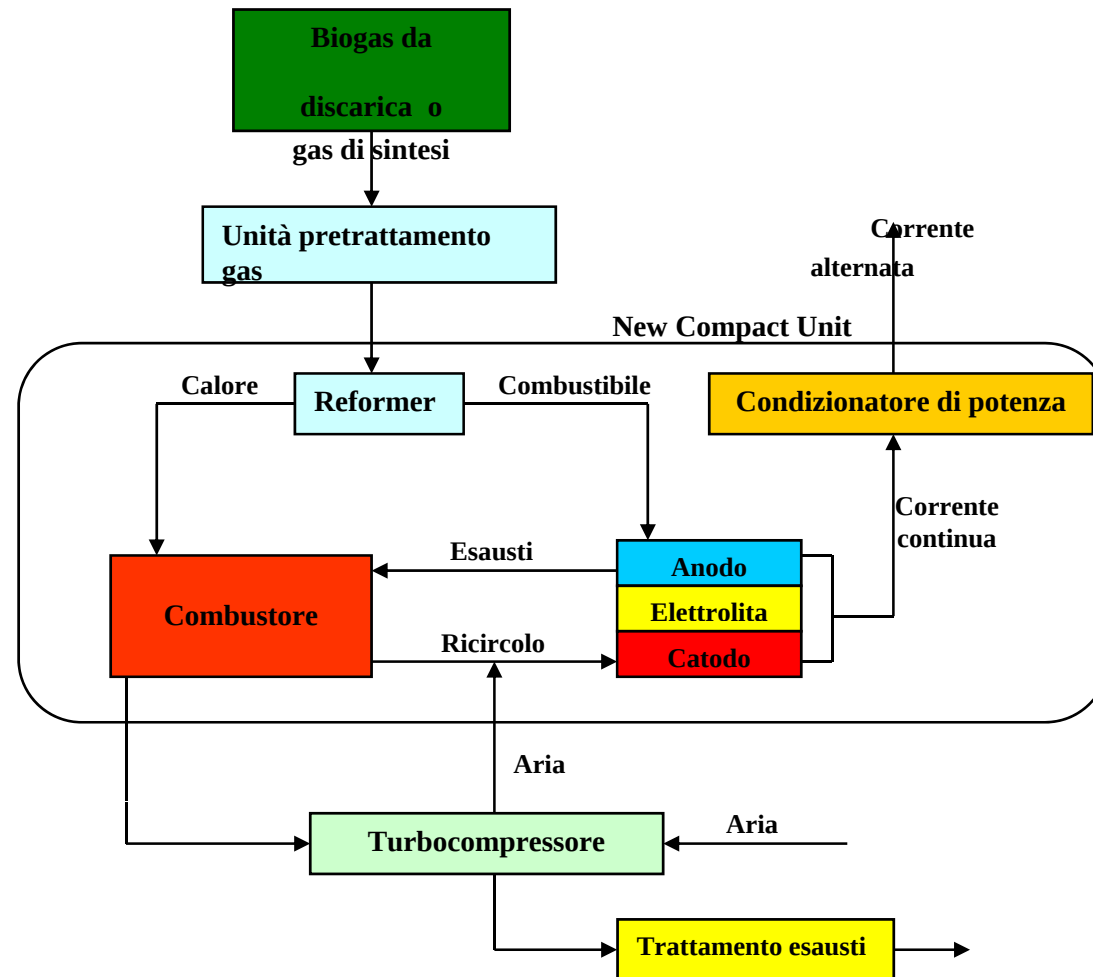
Cicli Bryton-Rankine Fuel Cell



Ciclo ibrido SOFG GT



Celle a combustibile alimentate a biogas

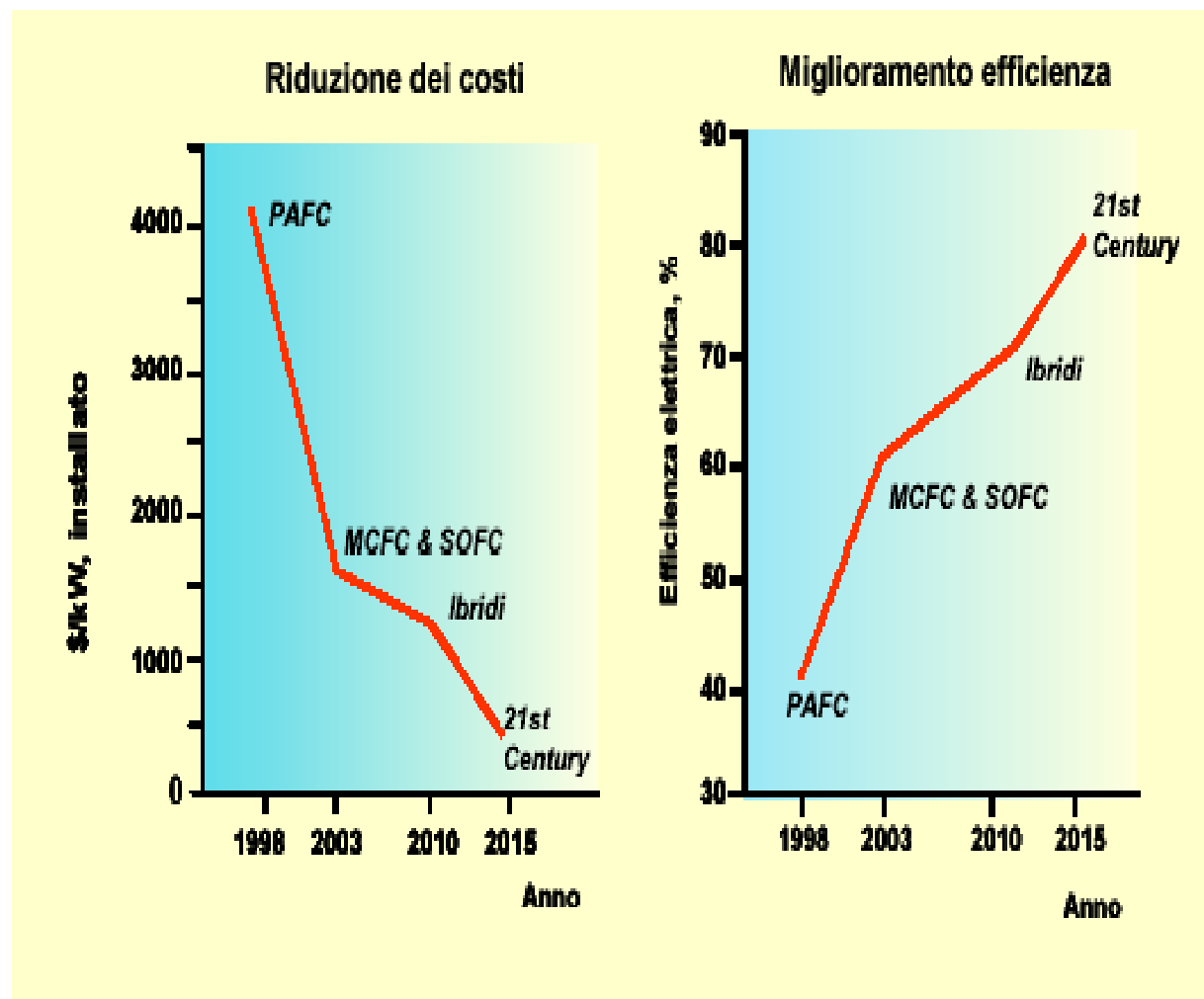


Prestazioni a confronto

Tipologia impianto

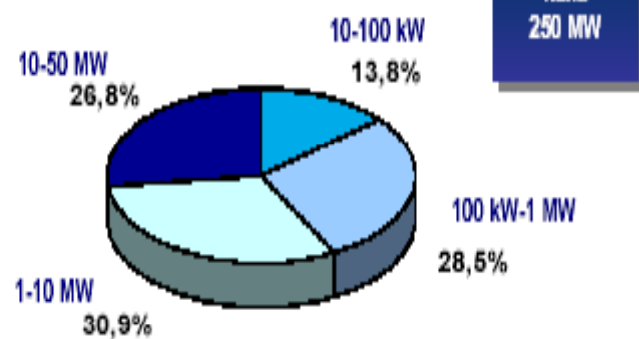
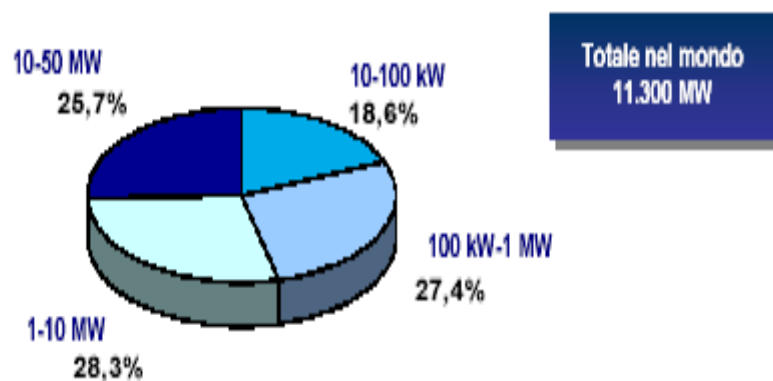
	SOFC/TG	Biogas	MCFC/TV
P_{Impianto}	300 KW	31.33 MW	5 MW
P_{Cella}	250 KW	31.33 MW	4.3 MW
η_{Impianto}	60 %	70 %	62 %
η_{Cella}	49.5 %	33 %	54 %

Obiettivi di costo e durata



Obiettivi di costo e durata al 2005		
Costo (Euro/kW)	PEFC	1000 (sistema)
	PAFC	< 300 (stack) 1000 (sistema)
	MCFC	500 (stack) 1000-1500 (sistema)
	SOFC	500 (stack) 1000-1500 (sistema)
Durata (ore)	> 40.000	

Mercato fuel cell: Stime



*Stime al 2020 della distribuzione del mercato mondiale ed italiano delle celle a combustibile per taglia d'impianto
(Fonte: EscoVale Consultancy Services)*

Previsioni di mercato al 2020

	POTENZA TOTALE INSTALLATA (GW)	CELLE A COMBUSTIBILE (MW)	QUOTA CELLE (%)
Applicazioni isolate	16,9	540	3,1
Cogenerazione	23,4	4100	17,5
Generaz. distribuita	45,3	5980	13,2
Altre applicazioni	31,9	710	2,2
Totale	117,9	11.300	

Previsioni relative al mercato delle celle a combustibile,
MW/anno (generazione stazionaria)

	2005	2010	2015	2020
Italia	5	40	80	250
Europa	80	300	1500	3500
Potenza installata nel mondo	300	1000	5000	11300