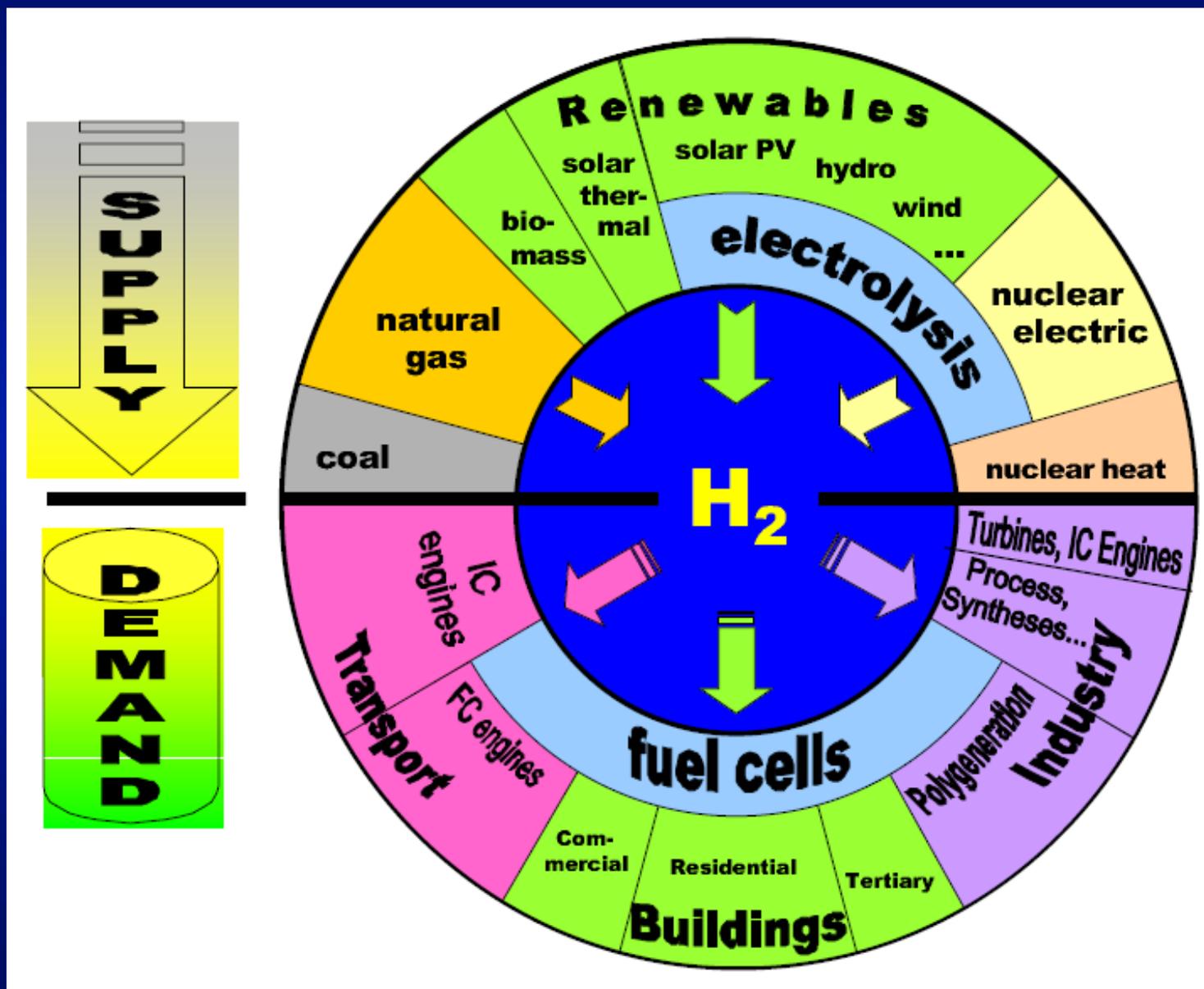
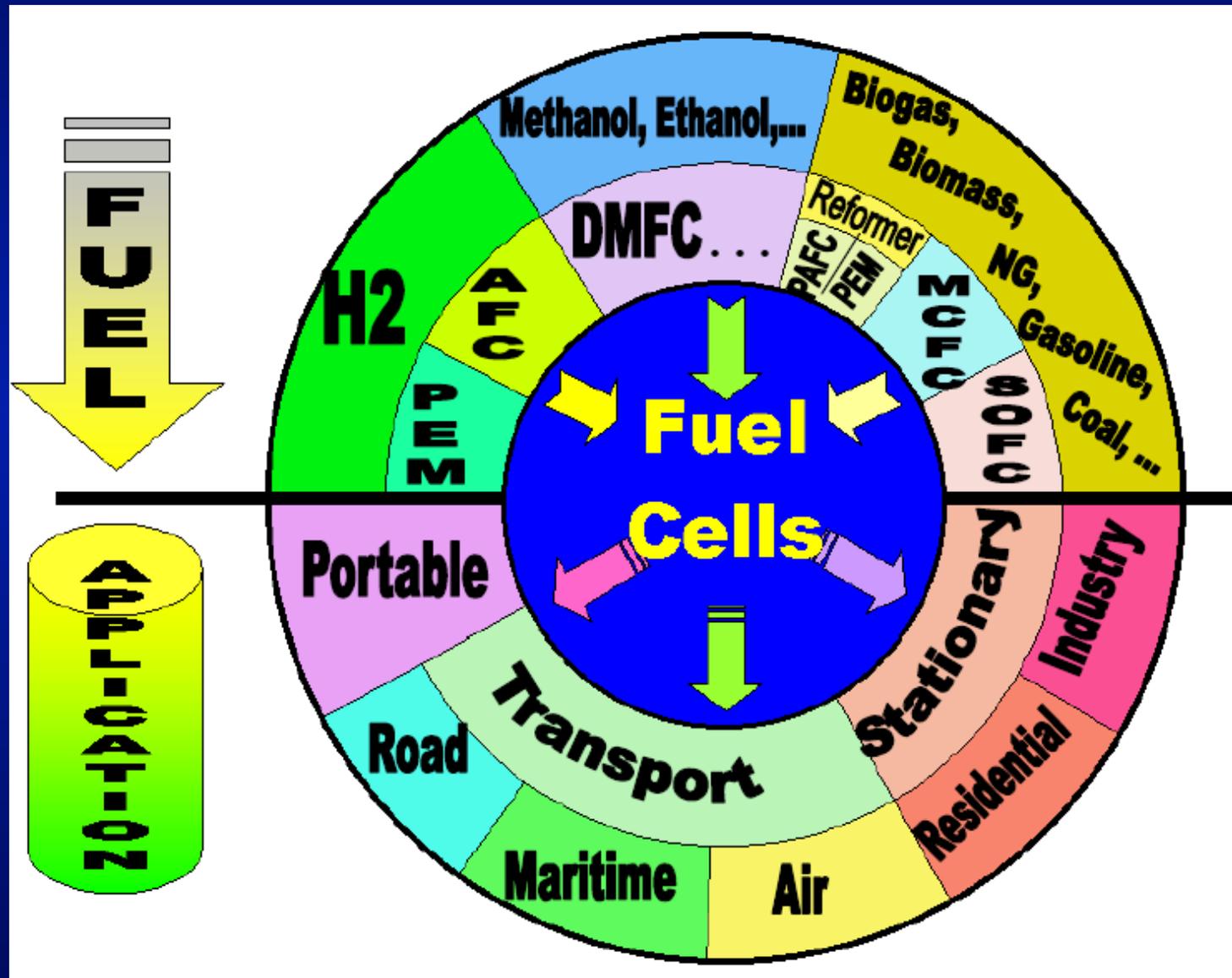


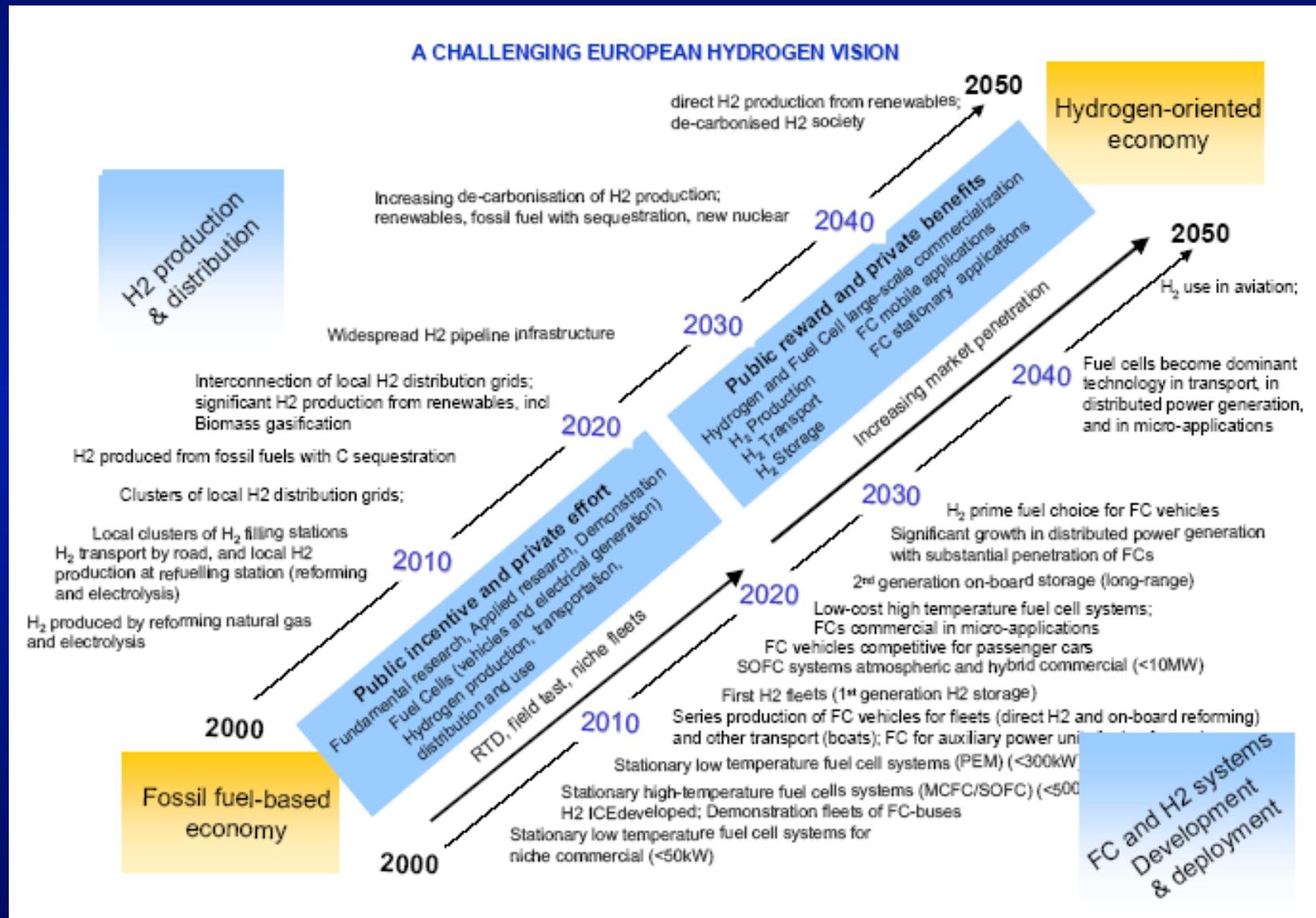
# Dalle fonti energetiche agli utenti



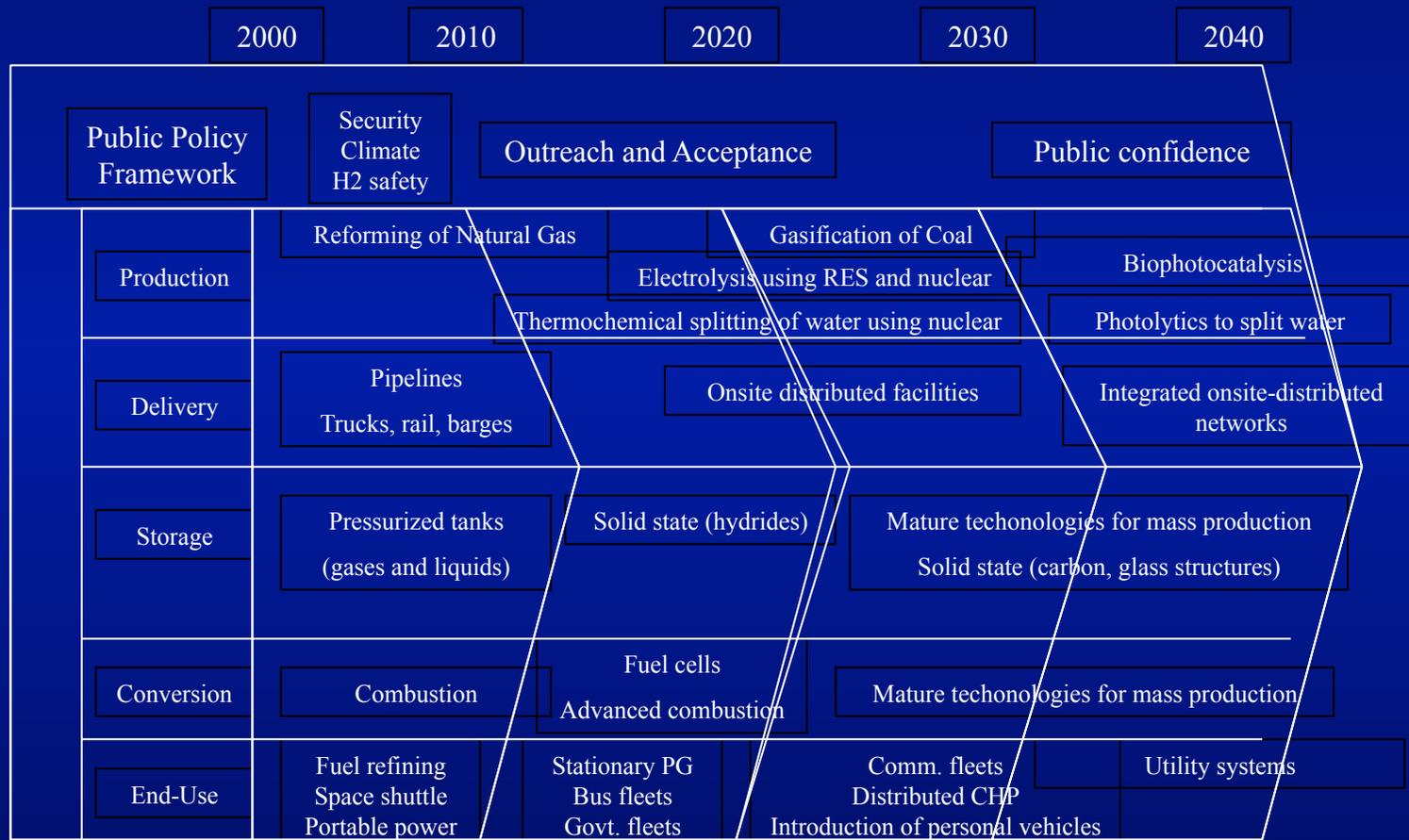
# Dai combustibili alle applicazioni



# La via europea all' idrogeno



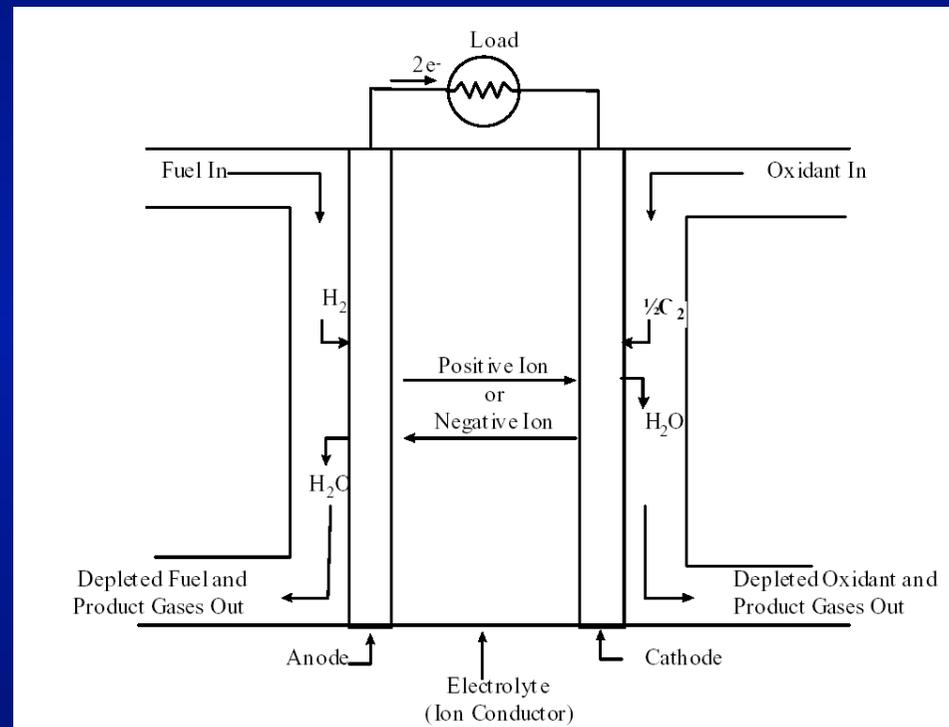
# La via americana all' idrogeno



# *Pile a combustibile*

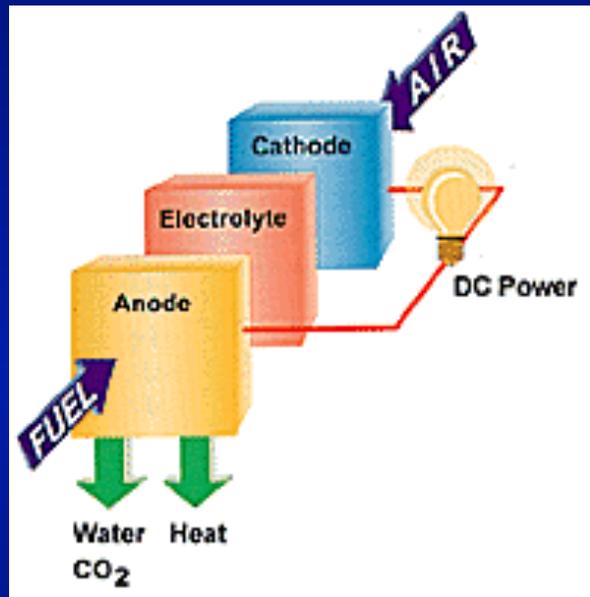
- ✓ *Caratteristiche generali e tipologie*
- ✓ *Impieghi*
- ✓ *Performance*
- ✓ *Sistemi*

Le celle a combustibile sono dispositivi elettrochimici che trasformano direttamente l'energia chimica di una reazione in energia elettrica (e termica)



Il principio di funzionamento è simile alle batterie  
Diversamente da esse richiedono continua alimentazione, non necessitano di ricarica, in teoria garantiscono il funzionamento fino a che è prevista l'alimentazione dei gas

Una FC è costituita da due elettrodi posti a sandwich attorno all' elettrolita



Il combustibile gassoso è alimentato continuamente all' anodo (elettrodo negativo)  
L' ossidante è alimentato continuamente al catodo (elettrodo positivo)

L' idrogeno si divide in un elettrone e un protone

Il protone passa attraverso l' elettrolita

L' elettrone dà luogo ad una corrente che può essere utilizzata prima di ritornare al catodo e riunirsi insieme all' idrogeno e ossigeno per formare acqua

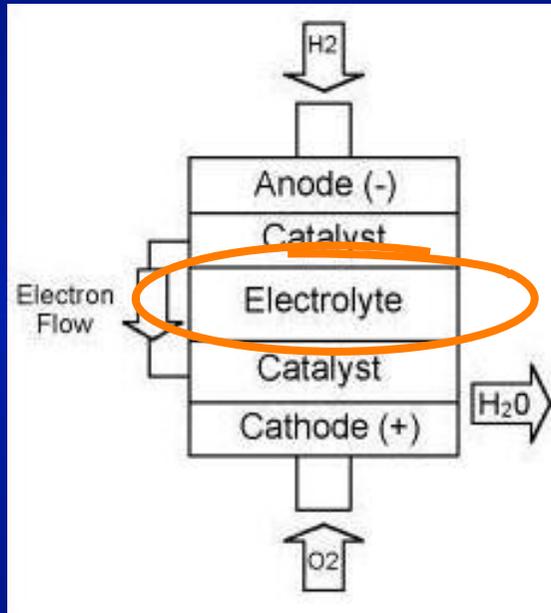
Il combustibile più utilizzato nelle fuel cell è  
**idrogeno gassoso**

- ✓ Alta reattività
- ✓ Possibilità di produzione da idrocarburi
- ✓ Alta densità di energia

L' **ossigeno** è l' ossidante più utilizzato

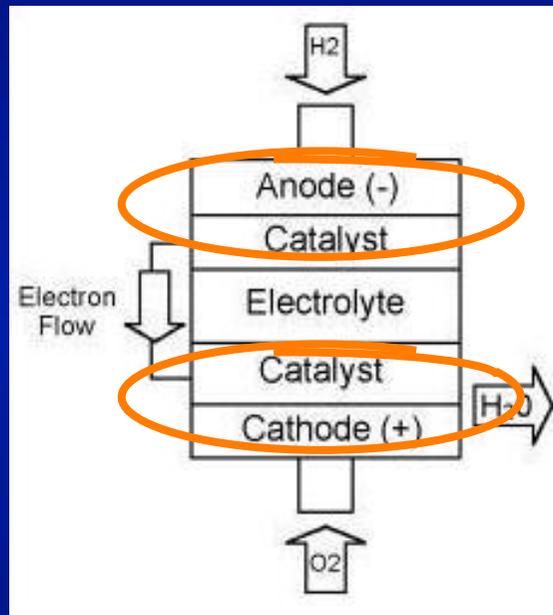
- ✓ Facile disponibilità (dall' aria)
- ✓ Facilità di stoccaggio

## Elettrolita



- Permette il trasporto della carica ionica tra i due elettrodi chiudendo il circuito elettrico
- Costituisce una barriera fisica per evitare il mescolamento tra il gas combustibile e ossidante (cross-over)
- Facilita la diffusione dei gas reagenti attraverso l'elettrodo

## Elettrodo poroso

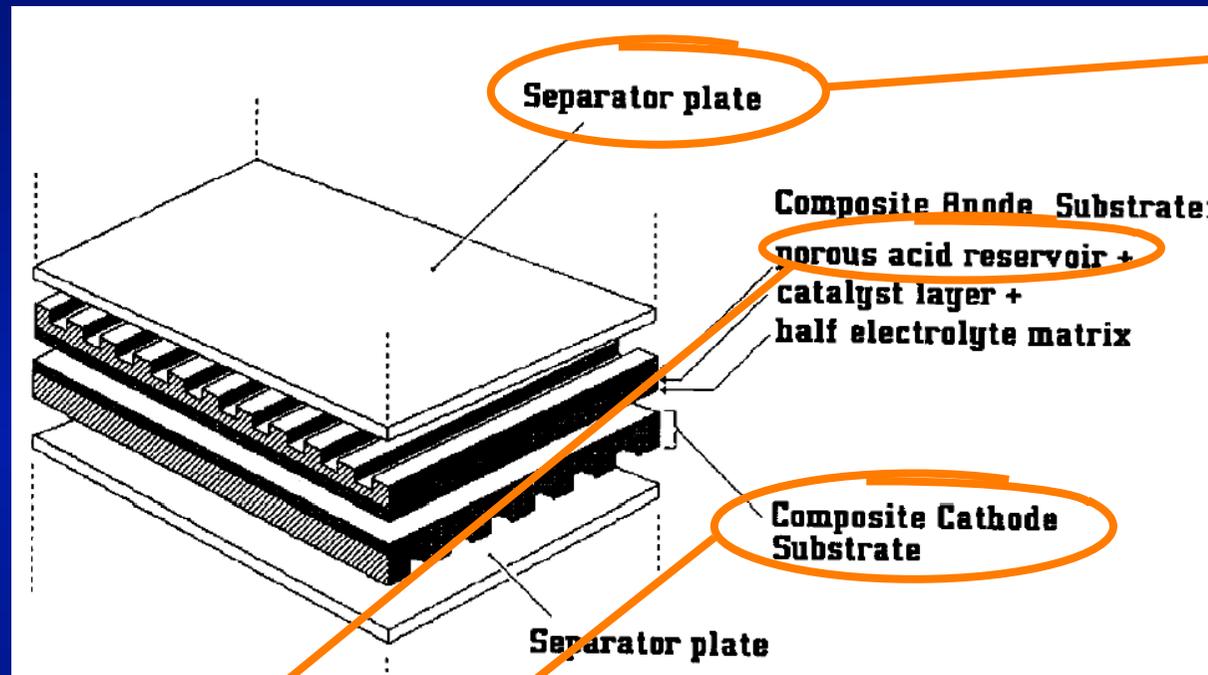


- Costituisce la superficie attiva dove avviene la reazione elettrochimica

- Permette la conduzione degli ioni formati nella reazione elettrochimica

- Costituisce una barriera fisica tra il gas e l'elettrolita

## Una cella a combustibile presenta componenti aggiuntivi

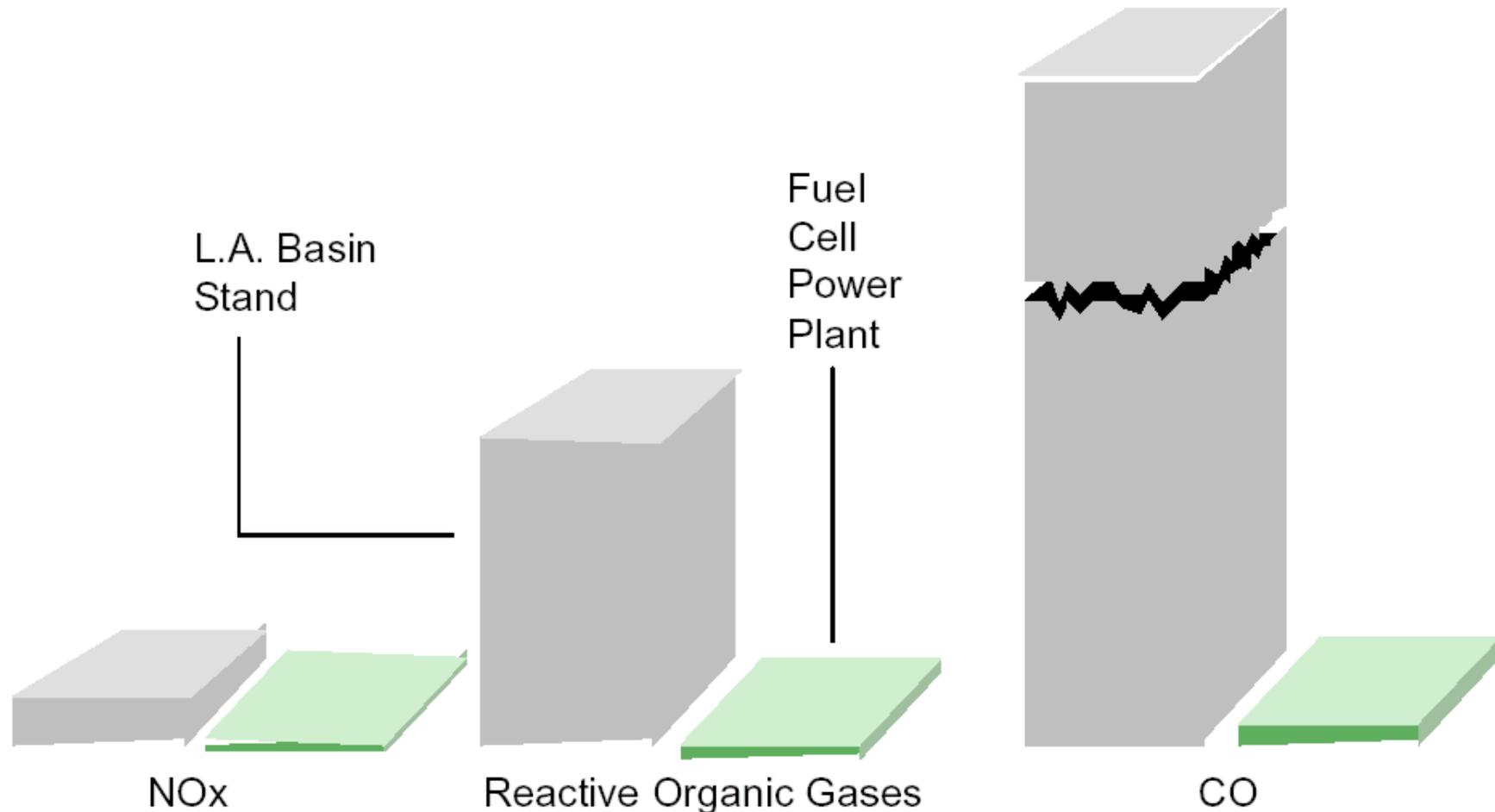


### • Piastre separatrici

- ✓ Garantire la connessione elettrica in serie tra celle adiacenti
- ✓ Prevenire il passaggio di combustibile o ossidante tra celle adiacenti

- Struttura per la distribuzione dei gas e per il supporto meccanico
- Riserva di elettrolita per il refill durante la vita della cella
- Collettori per la corrente

# Caratteristiche principali



Confronto delle emissioni inquinanti di un impianto PAFC vs i limiti del bacino di Los Angeles (più stringenti in USA)

## **Esistono diverse tipologie di celle a combustibile**

La classificazione più comune si basa sulla natura dell' elettrolita.

Ad ogni tipologia corrisponde una diversa temperatura di esercizio

- |   |               |
|---|---------------|
| ➤ <b>Polymer Electrolyte Fuel Cell (PEFC)</b> | <b>80°C</b>   |
| ➤ <b>Alkaline Fuel Cell (AFC)</b>             | <b>100°C</b>  |
| ➤ <b>Phosphoric Acid Fuel Cell (PAFC)</b>     | <b>200°C</b>  |
| ➤ <b>Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC)</b>    | <b>800°C</b>  |
| ➤ <b>Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)</b>         | <b>1000°C</b> |

## **La temperatura di esercizio comporta diverse possibilità di utilizzo del combustibile**

Le celle a bassa temperatura sono limitate al solo utilizzo di idrogeno.

Quelle ad alta temperatura possono essere alimentate anche con CO e CH<sub>4</sub>

**Una importante classificazione per le celle ad alta temperatura si basa sul metodo usato per produrre idrogeno da un idrocarburo attraverso la reazione di reforming**



➤ Reforming interno

➤ Reforming esterno

## Maggiori differenze tra le tipologie di celle a combustibile

	<b>PEFC</b>	<b>AFC</b>	<b>PAFC</b>	<b>MCFC</b>	<b>ITSOFC</b>	<b>TSOFC</b>
Electrolyte	Ion Exchange Membranes	Mobilized or Immobilized Potassium Hydroxide	Immobilized Liquid Phosphoric Acid	Immobilized Liquid Molten Carbonate	Ceramic	Ceramic
Operating Temperature	80°C	65°C - 220°C	205°C	650°	600-800°C	800-1000°C
Charge Carrier	H <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>=</sup>	O <sup>=</sup>	O <sup>=</sup>
External Reformer for CH <sub>4</sub> (below)	Yes	Yes	Yes	No	No	No
Prime Cell Components	Carbon-based	Carbon-based	Graphite-based	Stainless-based	Ceramic	Ceramic
Catalyst	Platinum	Platinum	Platinum	Nickel	Perovskites	Perovskites
Product Water Management	Evaporative	Evaporative	Evaporative	Gaseous Product	Gaseous Product	Gaseous Product
Product Heat Management	Process Gas + Independent Cooling Medium	Process Gas + Electrolyte Calculation	Process Gas + Independent Cooling Medium	Internal Reforming + Process Gas	Internal Reforming + Process Gas	Internal Reforming + Process Gas

## PEFC

L' elettrolita è una membrana polimerica che permette lo scambio protonico

- La temperatura è limitata al di sotto di 120 °C
- Il combustibile è un gas ricco di idrogeno
- Il CO avvelena la cella (< 50 ppm)
- All' anodo e al catodo è richiesto un catalizzatore
  - L' elettrolita solido offre un' elevata resistenza al cross-over
  - La cella raggiunge velocemente le condizioni di esercizio
  - Il calore residuo non può essere utilizzato per scopi cogenerativi o per produrre ulteriore energia elettrica

## AFC

L' elettrolita è una soluzione di KOH (85% in peso per temperature d' esercizio di 250°C; 35-50 % in peso per temperature inferiori a 120 °C)

L' applicazione delle AFC è in graduale diminuzione per la necessità di idrogeno puro

Le prime ad essere utilizzate all' inizio degli anni ' 60 nel progetto apollo



Elevate complicazioni impiantistiche, costosi elementi separatori

# PAFC

L' elettrolita è acido fosforico concentrato al 100%  
trattenuto in una matrice di silicon carbide

- La temperatura di esercizio varia tra 150 e 220 °C
- Il CO avvelena la cella
- All' anodo e al catodo è richiesto un catalizzatore (Pt)
- Il calore refluo può essere utilizzato per riscaldare aria o acqua
  - Sono state le prime a subire uno sviluppo (anche commerciale) per la possibilità di alimentare la cella con gas contenenti CO<sub>2</sub>
  - Efficienze del 37-42%
  - Il combustibile è riformato esternamente ed è necessaria una reazione di shift per limitare il CO al di sotto del 3-5 % all' ingresso anodo

# MCFC

L' elettrolita è costituito da una combinazione di carbonati alcalini trattenuti in una matrice ceramica

- La temperatura di esercizio è compresa nel range 600-700 °C
- Il combustibile è un gas ricco di idrogeno
- Gli ioni carbonati permettono la conduzione attraverso l' elettrolita
- Non sono richiesti metalli nobili come catalizzatore (Nickel all' anodo e ossidi di nickel al catodo)
  - È possibile avere reforming interno con opportuni catalizzatori
  - CO può essere usato direttamente come combustibile
  - Al catodo è richiesta  $\text{CO}_2$ , all' anodo è ben tollerata (bio-fuel)
  - Calore refluo utilizzabile per cicli bottomer o a scopi cogenerativi
  - Problemi di corrosione e stabilità meccanica per le alte temperature

# SOFC

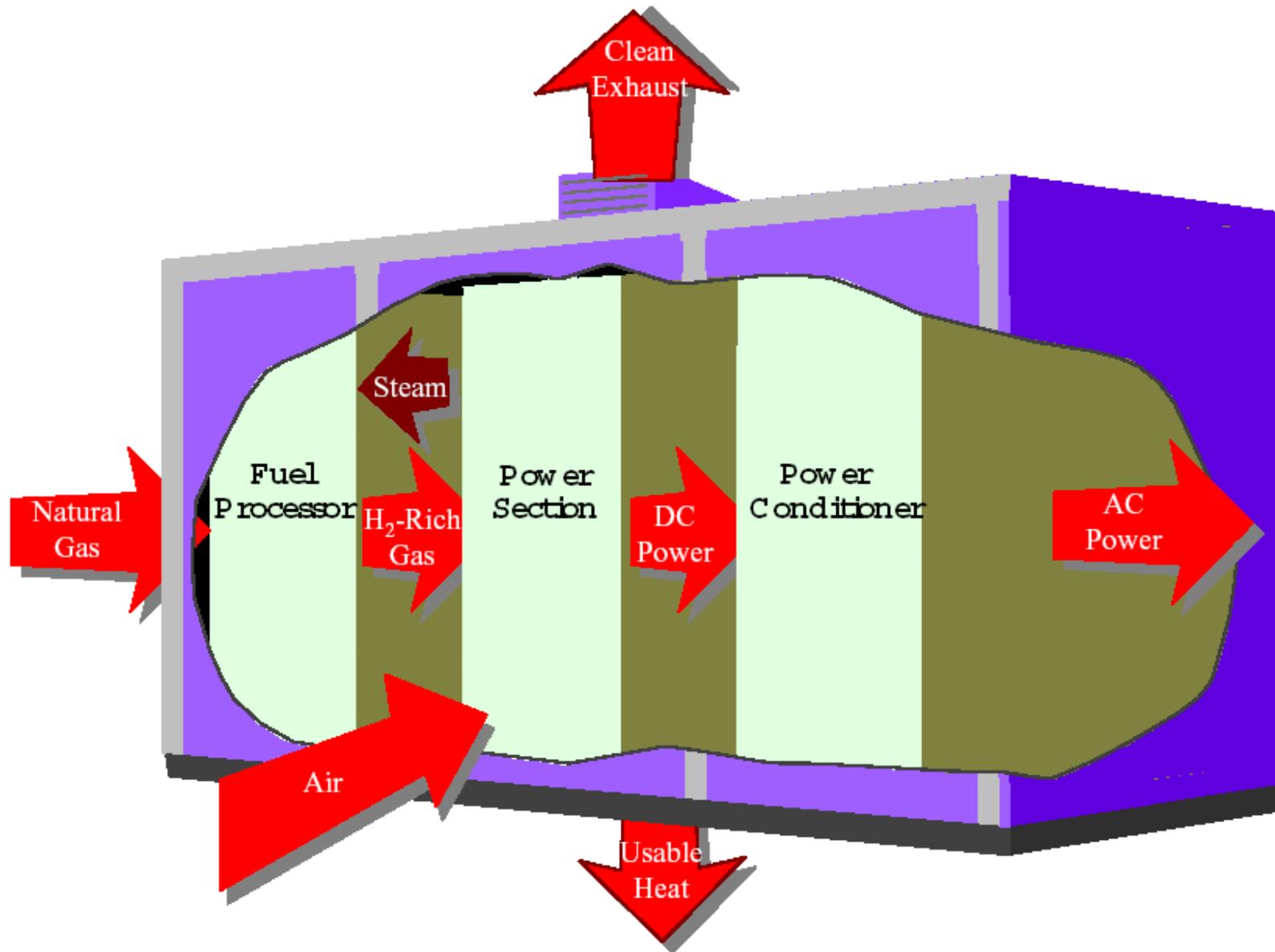
L' elettrolita è costituito da un ossido di metallo solido non poroso

- La temperatura di esercizio varia tra 650 e 1000 °C
- La conduzione attraverso l' elettrolita avviene per mezzo degli ioni di ossigeno
  - CO può essere usato direttamente come combustibile
  - L' elettrolita solido riduce i problemi di cross-over
  - Il CO è direttamente utilizzabile come combustibile
  - Problemi meccanici e di tenuta per le dilatazioni termiche

ITSOFC  
(intermediate temperature ...)  
600-800 °C

TSOFC  
(tubular solid ...)  
1000 °C

# Fuel cell plant



# Impieghi

**Le caratteristiche peculiari , i relativi vantaggi e svantaggi delle diverse tipologie di celle a combustibile, le rendono applicabili in differenti settori**

**Le applicazioni più importanti sono le seguenti**

- Produzione stazionaria di energia
- autotrazione
- Sorgente di energia per veicoli spaziali
- Applicazioni derivate

# Produzione stazionaria di energia

L'efficienza delle FC è quasi indipendente dalla taglia dell'impianto

Ciò permette lo sviluppo di impianti efficienti senza il condizionamento della costruzione di grandi complessi la cui esposizione finanziaria risulterebbe troppo elevata

Gli impianti pilota sono realizzati per potenze dell'ordine dei centinaia, fino alle migliaia di kW

## ➤ Piccoli impianti (qualche kW → 2 MW )

Situati presso l'utenza e adatti per scopi cogenerativi.  
Alimentati a gas naturale

## ➤ Grandi impianti (1 → 10 MW)

Realizzati in luoghi distanti dall'utenza ed alimentati da gas naturale o carbone gassificato

# Prodotti commerciale

PC-25  
200 kW  
PAFC  
On-Site Plant

Produttore  
*International  
Fuel Cells  
Corporation  
(IFC)*

Partner  
europeo  
*Ansaldo spa*



L' impianto si rivela superiore rispetto alle tecnologie convenzionali in affidabilità, efficienza, impatto ambientale, facilità di installazione

Le caratteristiche della PC-25 ne consentono un' utilizzazione in:

- Ospedali
- Hotels
- Fabbriche
- Impianti di trattamento rifiuti
- Centri dirigenziali

## Caratteristiche della PC-25

<b>Power Capacity</b>	<i>0 to 200 kW with natural gas fuel (-30 to 45 °C, up to 1500 m)</i>
<b>Voltage and Phasing</b>	<i>480/277 volts at 60 Hz ; 400/230 volts at 50 Hz</i>
<b>Thermal Energy</b>	<i>740,000 kJ/hour at 60 C</i>
<b>(Cogeneration)</b>	<i>369,000 kJ/hour at 120 C and 369,000 kJ/hour at 60 C</i>
<b>Electric Connection</b>	<i>Grid-connected for on-line service and grid-independent for on-site premium service</i>
<b>Power Factor</b>	<i>Adjustable between 0.85 to 1.0</i>
<b>Transient Overload</b>	<i>None</i>
<b>Grid Voltage Unbalance</b>	<i>1%</i>
<b>Grid Frequency Range</b>	<i>+/-3%</i>
<b>Voltage Harmonic Limits</b>	<i>&lt;3%</i>
<b>Plant Dimensions</b>	<i>3 m wide by 3 m high by 5.5 m long, not including a small fan cooling module</i>
<b>Plant Weight</b>	<i>17,230 kg</i>

Nel settore delle PEFC **Ballard** ha realizzato un prodotto con le seguenti caratteristiche:

<b>Power Capacity</b>	250 kW with natural gas fuel
<b>Electric Efficiency</b>	40% LHV
<b>Thermal Energy</b>	854,600 kJ/hour at 74 C
<b>Plant Dimensions</b>	2.4 m wide by 2.4 m high by 5.7 m long
<b>Plant Weight</b>	12,100 kg

Nel settore delle MCFC, **FCE** è la società con la tecnologia più avanzata.

Impianti da 250 kW sono stati testati per più di 10000 ore.

L'obiettivo è la commercializzazione di impianti da 300 kW, 1,5 MW, 3 MW

**Le caratteristiche della soluzione 3 MW sono:**

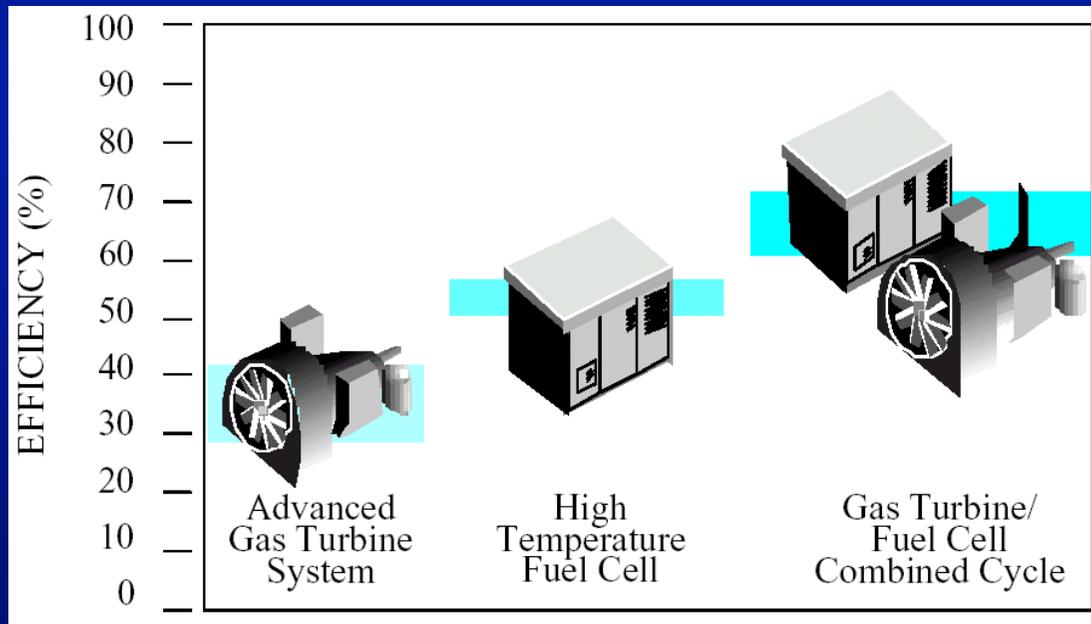
- **Power Capacity** 3.0 MW net AC
- **Electric efficiency** 57% (LHV) on natural gas
- **Voltage and Phasing** Site dependent, 3 phase 60 Hz
- **Thermal energy** ~4.2 million kJ/hour
- **Availability** 95%

**In Europa il leader nella tecnologia MCFC è ANSALDO**

**Siemens Westinghouse** è leader nel settore delle celle con tecnologia ad ossidi solidi

**In questo settore, l'obiettivo è la commercializzazione di impianti ibridi FC - ciclo turbina a gas**

In un impianto ibrido, il modulo cella a combustibile sostituisce la camera di combustione



Il primo impianto commerciale dovrebbe raggiungere rendimenti del 60%

**A Milano è in progetto un impianto ibrido da 300 kW in collaborazione con EDISON**

# Prestazioni

## Prestazioni ideali

Dipendono dalla reazione chimica che ha luogo e dai differenti gas che alimentano la cella

Sono influenzate dai parametri d' esercizio

**Pressione**

**Temperatura**

**Composizione dei gas**

**Il comportamento ideale di una FC è regolato dalla legge di Nerst**

La legge di Nerst lega la ddp  $E_0$  in condizioni standard con il potenziale di equilibrio  $E$  alle differenti temperature e pressioni dei gas reagenti

**Table 2-1 Electrochemical Reactions in Fuel Cells**

Fuel Cell	Anode Reaction	Cathode Reaction
Proton Exchange Membrane and Phosphoric Acid	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
Alkaline	$H_2 + 2(OH)^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$\frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2(OH)^-$
Molten Carbonate	$H_2 + CO_3^= \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$ $CO + CO_3^= \rightarrow 2CO_2 + 2e^-$	$\frac{1}{2} O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^=$
Solid Oxide	$H_2 + O^= \rightarrow H_2O + 2e^-$ $CO + O^= \rightarrow CO_2 + 2e^-$ $CH_4 + 4O^= \rightarrow 2H_2O + CO_2 + 8e^-$	$\frac{1}{2} O_2 + 2e^- \rightarrow O^=$

CO - carbon monoxide

CO<sub>2</sub> - carbon dioxide

CO<sub>3</sub><sup>=</sup> - carbonate ion

e<sup>-</sup> - electron

H<sup>+</sup> - hydrogen ion

H<sub>2</sub> - hydrogen

H<sub>2</sub>O - water

O<sub>2</sub> - oxygen

OH<sup>-</sup> - hydroxyl ion

In corrispondenza delle singole reazioni che hanno luogo agli elettrodi, è possibile determinare la reazione globale in base alla quale calcolare il potenziale di Nerst  $E_0$

**Table 2-2 Fuel Cell Reactions and the Corresponding Nernst Equations**

Cell Reactions <sup>a</sup>	Nernst Equation
$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$E = E^\circ + (RT/2F) \ln [P_{\text{H}_2} / P_{\text{H}_2\text{O}}] + (RT/2F) \ln [P_{\text{O}_2}^{1/2}]$
$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{CO}_{2(c)} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_{2(a)}$	$E = E^\circ + (RT/2F) \ln [P_{\text{H}_2} / P_{\text{H}_2\text{O}} (P_{\text{CO}_2})_{(a)}] + (RT/2F) \ln [P_{\text{O}_2}^{1/2} (P_{\text{CO}_2})_{(c)}]$
$\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	$E = E^\circ + (RT/2F) \ln [P_{\text{CO}} / P_{\text{CO}_2}] + (RT/2F) \ln [P_{\text{O}_2}^{1/2}]$
$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	$E = E^\circ + (RT/8F) \ln [P_{\text{CH}_4} / P_{\text{H}_2\text{O}}^2 P_{\text{CO}_2}] + (RT/8F) \ln [P_{\text{O}_2}^2]$

(a) - anode                      P - gas pressure  
(c) - cathode                    R - universal gas constant  
E - equilibrium potential    T - temperature (absolute)

a - The cell reactions are obtained from the anode and cathode reactions listed in Table2-1.

La legge di Nerst lega il potenziale in condizioni standard  $E_0$  con il potenziale di equilibrio  $E$  a differenti temperature e pressioni parziali dei gas

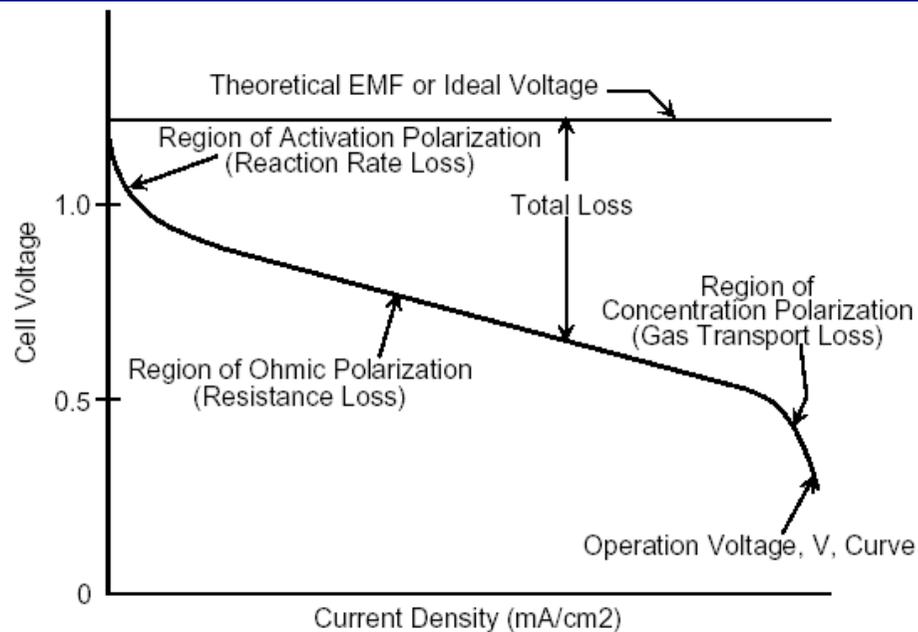
Il potenziale standard  $E_0$  di una reazione  $H_2/O_2$  è 1,229 V (ricavabile da tabelle di chimica) e diminuisce al crescere della temperatura

**Table 2-3 Ideal Voltage as A Function of Cell Temperature**

Temperature	25°C (298K)	80°C (353K)	100°C (273K)	205°C (478K)	650°C (923K)	800°C (1073K)	1100°C (1373K)
Cell Type		PEFC	AFC	PAFC	MCFC	ITSOFC	SOFC
Ideal Voltage	1.18	1.17		1.14	1.03		0.91

Il potenziale può essere espresso, dal punto di vista termodinamico, anche come variazione dell'energia libera di Gibbs della reazione

Le prestazioni ideali di una FC diminuiscono rispetto al valore ideale quando la cella è attraversata da corrente a causa di perdite irreversibili ( $\eta$ , polarization or overpotential or overvoltage)



Le perdite hanno tre principali cause

- Per attivazione
- Omiche
- Per concentrazione

Figure 2-2 Ideal and Actual Fuel Cell Voltage/Current Characteristic

Le perdite per attivazione ( $\eta_{act}$ ) sono causate dalla cinetica lenta della reazione elettrolitica

Le perdite per omiche ( $\eta_{ohm}$ ) sono causate dalla resistenza interna della cella al passaggio di corrente ( $\eta_{ohm} = iR$ )

Le perdite per concentrazione ( $\eta_{conc}$ ) sono causate dalla diminuzione di concentrazione del reagente via via che esso è consumato in prossimità dell' elettrodo

$$\eta_{anode} = \eta_{act,a} + \eta_{conc,a}$$

$$V_{anode} = E_a + |\eta_a|$$

$$\eta_{cathode} = \eta_{act,c} + \eta_{conc,c}$$

$$V_{cathode} = E_c - |\eta_c|$$

$$V_{cell} = V_{cathode} - V_{anode} - iR$$

## Variabili che influenzano le prestazioni di una FC

- Temperatura
- Pressione
- Utilizzazione dei reagenti
- Densità di corrente
- Impurità/contaminanti
- vita

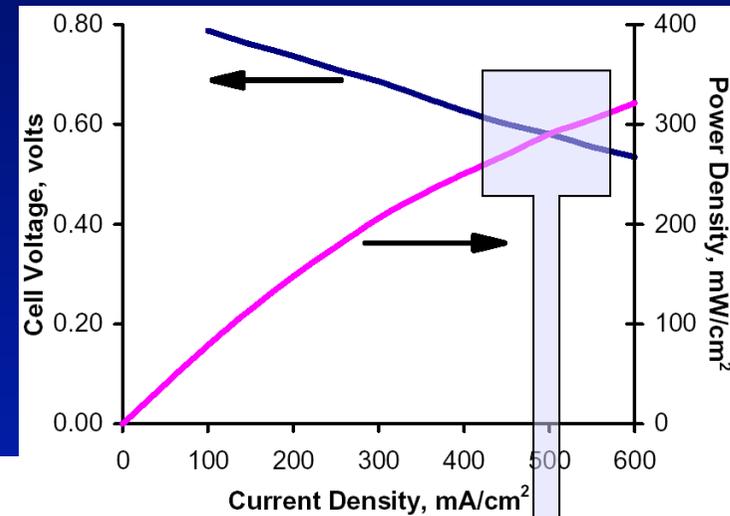


Figure 2-5 Voltage/Power Relationship

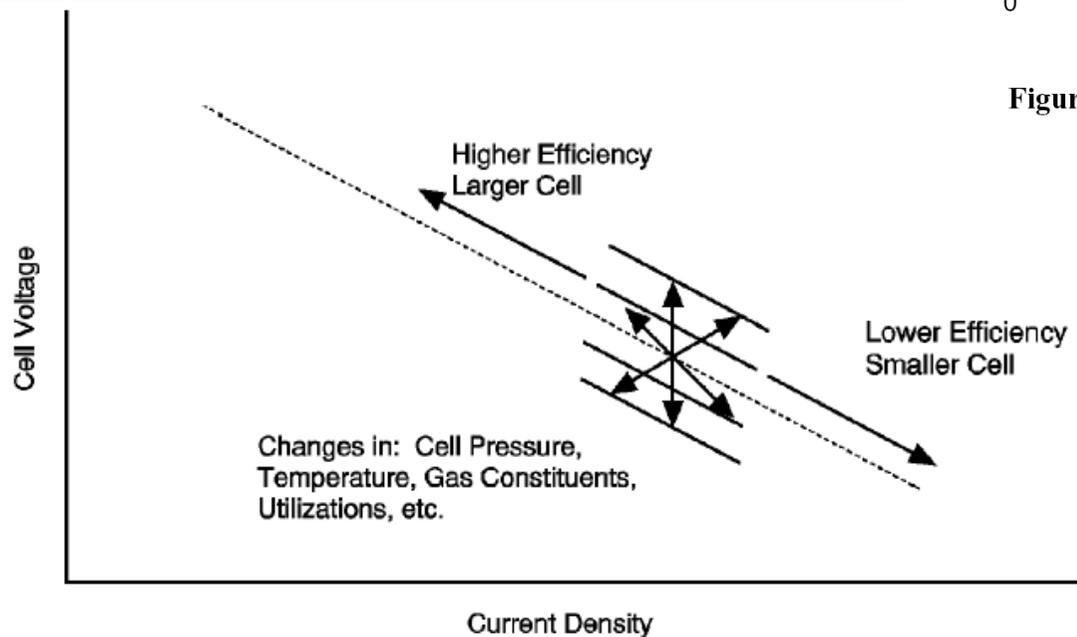


Figure 2-4 Flexibility of Operating Points According to Cell Parameters

Le condizioni di funzionamento sono un compromesso tra costi di esercizio e costi di capitale

## Temperatura e pressione

L'effetto della temperatura e pressione può essere analizzato determinando la variazione dell'energia libera di Gibbs

$$\left(\frac{\delta E}{\delta T}\right)_P = \frac{\Delta S}{nF}$$

$$\left(\frac{\delta E}{\delta P}\right)_T = \frac{-\Delta V}{nF}$$

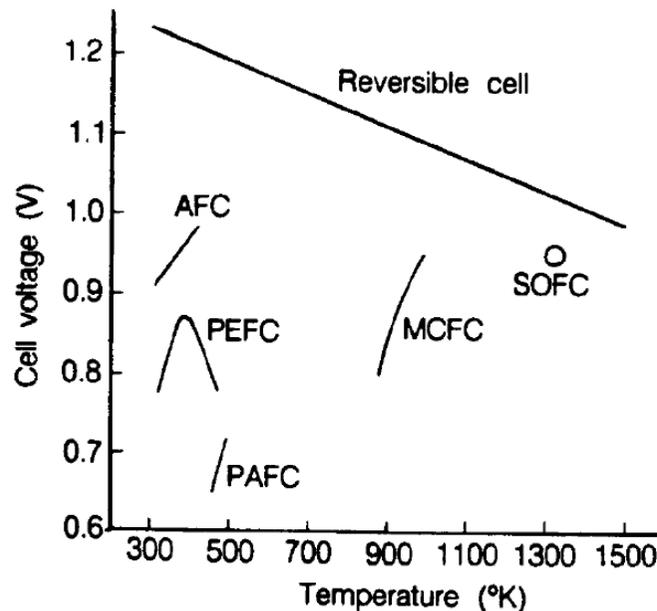


Figure 2-6 Dependence of the Initial Operating Cell Voltage of Typical Fuel Cells on Temperature (1)

Il potenziale reversibile diminuisce con l'aumentare della temperatura ed aumenta con l'aumentare della pressione

L'aumento della temperatura comporta parallelamente una diminuzione delle perdite e, complessivamente, un guadagno nelle prestazioni

## Coefficiente di utilizzazione e composizione dei gas

Dall' eq. Di Nerst si deduce che la cella genera una ddp più elevata se è più alta la pressione parziale dei gas (combustibile ed ossidante) che partecipano alla reazione elettrochimica

Il coefficiente di utilizzazione esprime la frazione del combustibile/ossidante che reagisce elettrochimicamente rispetto al totale introdotto agli elettrodi

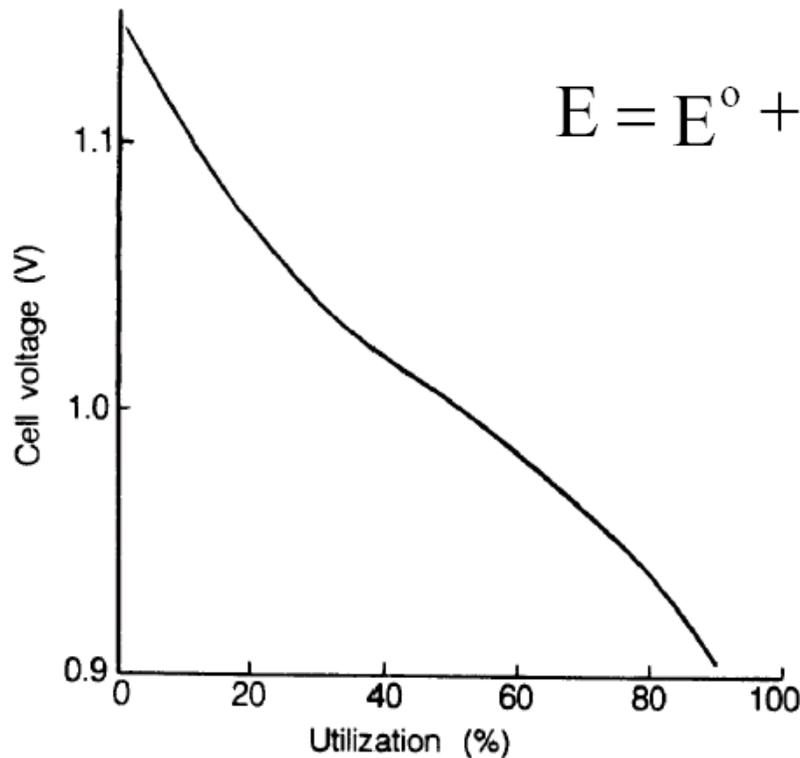
$$U_f = \frac{H_{2,in} - H_{2,out}}{H_{2,in}} = \frac{H_{2,cons}}{H_{2,in}}$$

Per le celle in cui anche il CO è combustibile (alta temperatura)

$$U_f = \frac{H_{2,cons}}{H_{2,in} + CO_{in}}$$

La composizione dei gas varia tra l'ingresso e l'uscita di una cella in conseguenza della reazione elettrochimica

In accordo con l'equazione di Nerst, il voltaggio diminuisce verso l'uscita dell'elettrodo



$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{X_{\text{H}_2} X_{\text{O}_2}^{1/2} X_{\text{CO}_2, \text{cathode}} P^{1/2}}{X_{\text{H}_2\text{O}, \text{anode}} X_{\text{CO}_2, \text{anode}}}$$

**Ciò comporta una diminuzione di potenziale fornito dalla cella poiché esso si stabilisce sul valore minimo (locale)**

Figure 2-7 The Variation in the Reversible Cell Voltage as a Function of Reactant Utilization

## Complementi di termodinamica

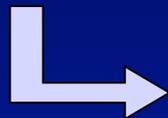
Nel caso ideale di un convertitore elettrochimico la variazione di energia libera  $\Delta G$  della reazione elettrochimica corrisponde all'energia elettrica disponibile

$$W_{el} = \Delta G = -nFE$$
$$\Delta G_0 = -nFE_0$$

**Il rendimento di una cella a combustibile è dato dal rapporto tra il lavoro elettrico fornito e la variazione di entalpia subita dal combustibile in ingresso**

$$\eta = \Delta G / \Delta H$$

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



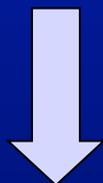
$$\left( \frac{\delta E}{\delta T} \right)_P = \frac{\Delta S}{nF}$$

$$\left( \frac{\delta E}{\delta T} \right)_T = \frac{-\Delta V}{nF}$$

Per una generica reazione

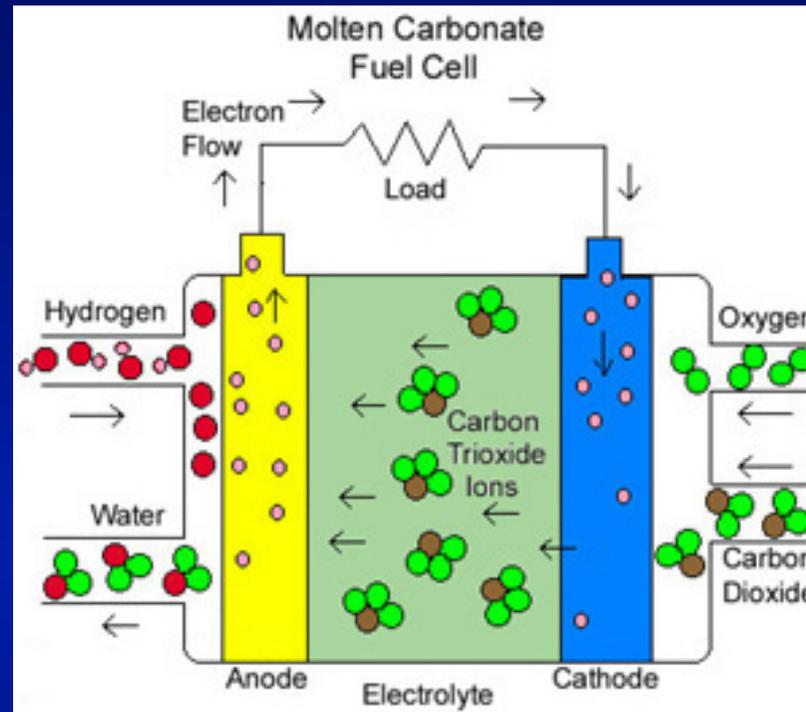


$$\Delta G = \Delta G_0 + RT \ln \frac{[C]^\chi [D]^\delta}{[A]^\alpha [B]^\beta}$$



$$\Delta E = \Delta E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^\chi [D]^\delta}{[A]^\alpha [B]^\beta}$$

# Molten Carbonate Fuel Cell



Anodo



Catodo



**Reazione globale**



Si verifica un trasferimento di CO<sub>2</sub> dal catodo all' anodo

Possibilità di utilizzare la cella come separatore di anidride carbonica

La MCFC può essere alimentata con CH<sub>4</sub> e CO

Reazione di reforming (anche esterna)  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}$

Reazione diretta del CO  $\text{CO} + \text{CO}_3^{--} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{e}^-$

Reazione di shift del CO  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$



# Fuel Cell System

Le celle a combustibile utilizzano combustibile trattato e producono energia elettrica in corrente continua

È necessario perciò un sistema di supporto per permettere

- Utilizzo di combustibili tradizionali
- Connessione alla rete elettrica
- Utilizzo del calore refluo per scopi cogenerativi o in sistemi ibridi

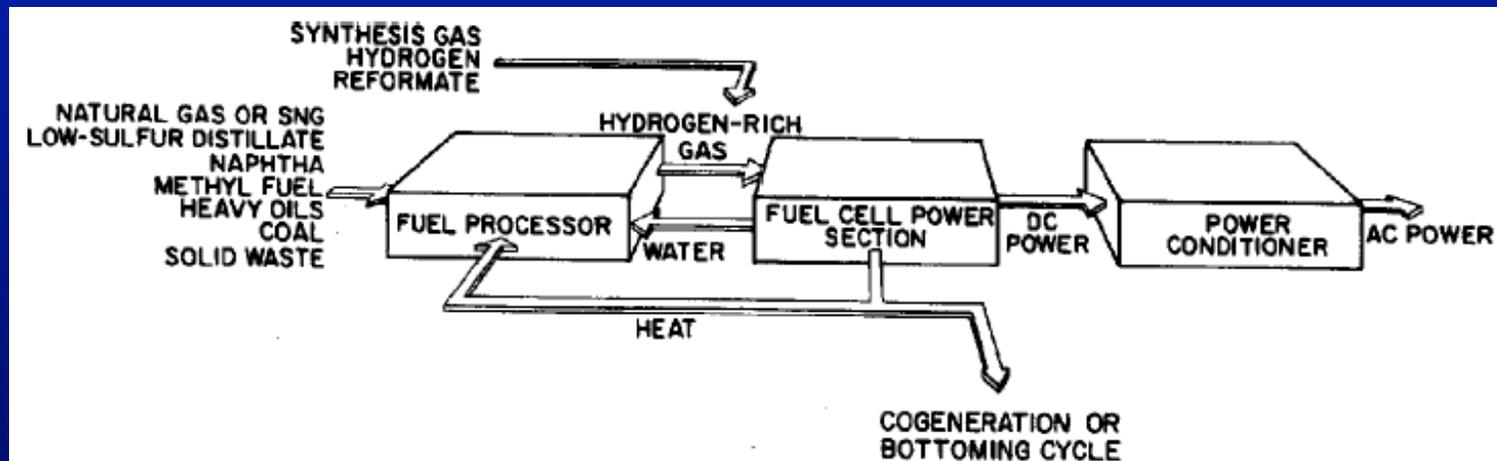


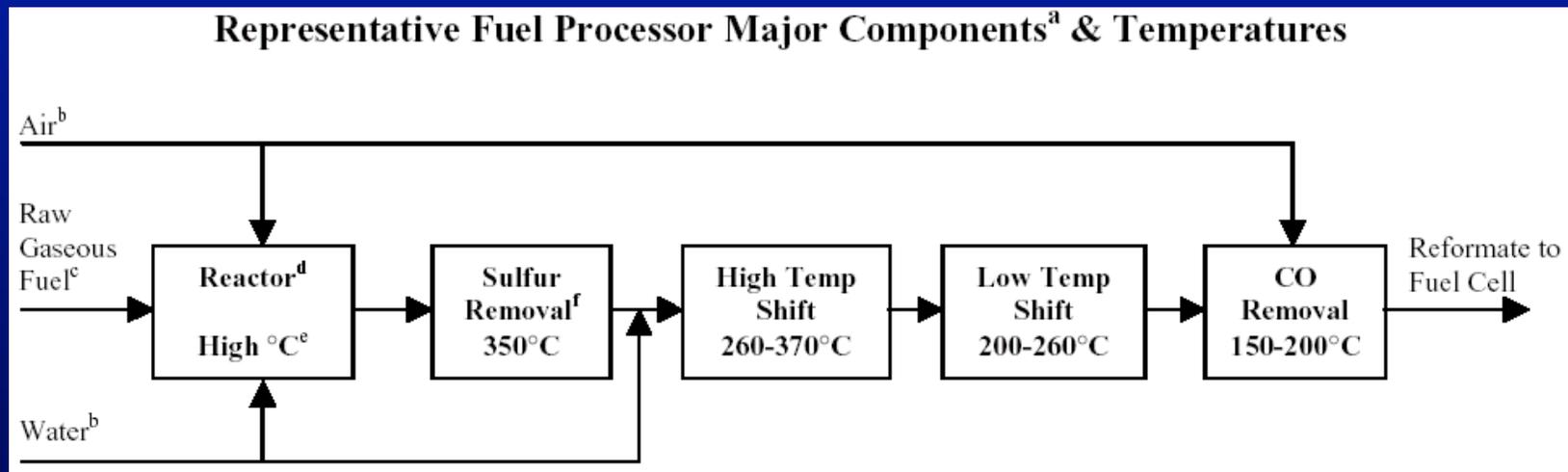
Figure 9-1 A Rudimentary Fuel Cell Power System Schematic

# Fuel processing

Permette la conversione di un combustibile gassoso, liquido o solido, disponibile commercialmente, in un gas adatto alla reazione anodica

È possibile distinguere tre fasi

- Clean-up del combustibile *rimozione delle sostanze contaminanti*
- Trasformazione *conversione dell'idrocarburo in un gas ricco di  $H_2$*
- Reazione di shift *conversione del  $CO (+ H_2O)$  in  $H_2 (+ CO_2)$*



## Effetto degli inquinanti

### Tolleranza allo zolfo

Tipo	Tolleranza	Conseguenze
PEFC	1 ppm	Permanente
PAFC	20 ppm	reversibile
MCFC	0,5 ppm	reversibile
SOFC	1 pm	reversibile

### Tolleranza al CO

Tipo	Tolleranza	Conseguenze
PEFC	30 ppm	Permanente
PAFC	1 %	Permanente
MCFC	100 %	utilizzato
SOFC	100 %	utilizzato

### Depositi carboniosi

La formazione di carbonio solido ( $2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ ) può essere evitata fornendo all'anodo vapore in eccesso

## Effetto degli inquinanti sulle MCFC

**Table 6-3 Qualitative Tolerance Levels for Individual Contaminants in Isothermal Bench-Scale Carbonate Fuel Cells (46, 47, and 48)**

(Only 4 out of the 10 contaminants studied appear to have a significant effect)

CONTAMINANTS (typical ppm in raw coal gas)	REACTION MECHANISM	QUALITATIVE TOLERANCES	CONCLUSIONS
NO NOTICEABLE EFFECTS			
NH <sub>3</sub> (10,000) Cd (5) Hg (1) Sn (3)	$2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ $\text{Cd} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CdO(s)} + \text{H}_2$ (Hg Vapor Not Reactive) (Sn(l) Not Volatile)	~1 vol% NH <sub>3</sub> ~30 ppm Cd 35 ppm Hg No Vapor @ 650°C	No Effects No Cell Deposits No TGA Effects No Cell Deposits
MINOR EFFECTS			
Zn (100) Pb (15)	$\text{Zn} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnO(s)} + \text{H}_2$ $\text{Pb} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PbS(s)} + \text{H}_2$	<15 ppm Zn 1.0 ppm Pb sat'd vapor	No Cell Deposits at 75% Utilization Cell Deposits Possible in Presence of High H <sub>2</sub> Se
SIGNIFICANT EFFECTS			
H <sub>2</sub> S (15,000) HCl (500) H <sub>2</sub> Se (5) As (10)	$x\text{H}_2\text{S} + \text{Ni} \rightarrow \text{NiS}_x + x\text{H}_2$ $2\text{HCl} + \text{K}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{KCl(v)} + \text{H}_2\text{O/CO}_2$ $x\text{H}_2\text{Se} + \text{Ni} \rightarrow \text{NiSe}_x + x\text{H}_2$ $\text{AsH}_3 + \text{Ni} \rightarrow \text{NiAs(s)} + 3/2\text{H}_2$	<0.5 ppm H <sub>2</sub> S <0.1 ppm HCl <0.2 ppm H <sub>2</sub> Se <0.1 ppm As	Recoverable Effect Long Term Effects Possible Recoverable Effect Cumulative Long Term Effect

# Reforming

È il processo di conversione di un combustibile gassoso o liquido in un gas ricco di idrogeno e CO

Esistono diversi processi

- A vapore

*il vapore, insieme al combustibile vaporizzato, è iniettato in un reattore in rapporti di circa 2,5:1.*

*La reazione è catalizzata con Nickel*

*La reazione è favorita da alte temperature (760-980 °C)*

*Può essere utilizzato il calore di combustione dei gas anodici*

- Ossidazione parziale



*Sistema veloce, realizzato con aria sub-stechiometrica, adatto per combustibili liquidi*

*Produce meno idrogeno rispetto allo steam reforming*

## Dispositivo di reformer interno

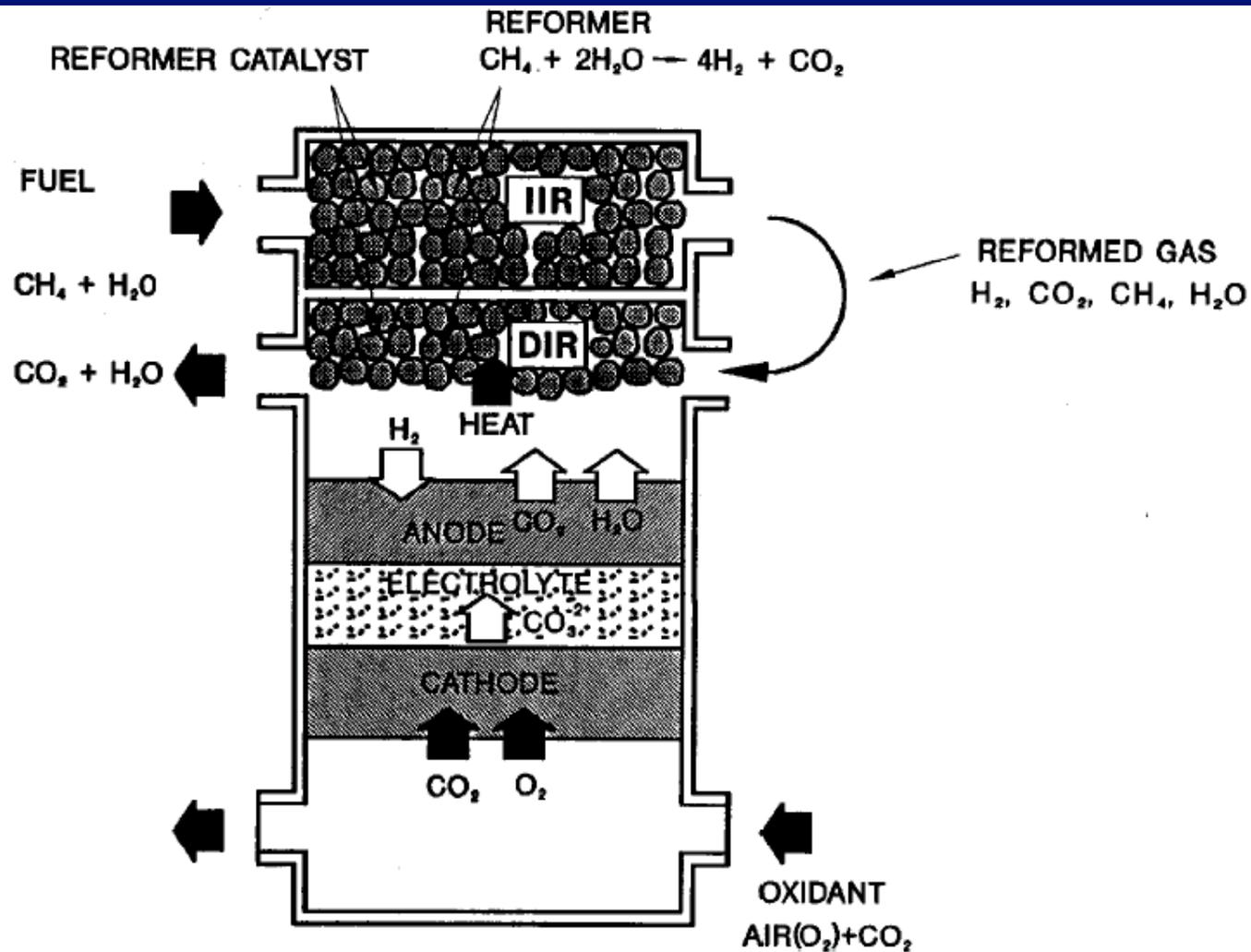


Figure 6-11 IIR/DIR Operating Concept, Molten Carbonate Fuel Cell Design (42)

## Utilizzo del calore refluo

Il calore refluo può essere utilizzato per generare acqua calda, vapore o elettricità aggiuntiva

L' utilizzo del calore è funzione sia delle esigenze dell' utilizzatore che delle specifiche del processo

Le celle ad alta temperatura sono in grado di produrre vapore surriscaldato utilizzabile in un ciclo a vapore

Se la cella è pressurizzata, i gas possono espandere in una turbina prima del recupero termico per la generazione di vapore

Altri utilizzi del calore sono possibili negli impianti ausiliari per le operazioni di fuel processing

