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

Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA Di SISTEMA ELETTRICO

Celle a Combustibile a Carbonati Fusi per la cattura di CO_2 da gas combusti: prospettive e limiti di applicazione in settori industriali soggetti alla Direttiva EU-ETS

Stefano Frangini

Report RdS/2010/166

CELLE A COMBUSTIBILE A CARBONATI FUSI PER LA CATTURA DI CO2 DA GAS COMBUSTI: PROSPETTIVE E LIMITI DI APPLICAZIONE IN SETTORI INDUSTRIALI SOGGETTI ALLA DIRETTIVA EU-ETS

Stefano Frangini, ENEA

Settembre 2010

Report Ricerca di Sistema Elettrico
Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA
Area: Produzione e Fonti Energetiche
Tema: Sviluppo di tecnologie innovative per le applicazioni stazionarie cogenerative delle celle a combustibile anche con utilizzo di biogas e biomasse

Responsabile Tema: Angelo Moreno, ENEA

INDICE

1. INTRODUZIONE

2. MCFC COME "CONCENTRATORE DI CO_2"
   - 2.1 Principi di funzionamento
   - 2.2 Aspetti cinetici e fattori di dissipazione energetica
   - 2.3 Cattura della CO_2 : capacita' potenziali e dimensionamento impianti
   - 2.4 Problemi di fluidodinamica
   - 2.5 Micro-inquinanti nei gas di combustione
   - 2.6 Separazione della CO_2 mediante elettrolisi

3. CATTURA DI CO_2 CON MCFC: STIMA DEI COSTI

4. EMISSIONI DI GAS AD EFFETTO SERRA: QUADRO DI RIFERIMENTO

5. ANALISI DI SETTORI EU-ETS
   - 5.1 Produzione e trasformazione dei materiali ferrosi
   - 5.2 Industria cementiera
   - 5.3 Industria del vetro
   - 5.4 Industria ceramica
   - 5.5 Impianti di combustione a biomassa

6. CONCLUSIONI

7. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

1. INTRODUZIONE

Il presente rapporto ha come obiettivo generale l' individuazione e l' analisi delle principali problematiche relative all' impiego di dispositivi elettrochimici (nella fattispecie, celle a combustibile) per applicazioni in sistemi di cattura della CO_2 da gas combusti di impianti di potenza e/o industriali altamente inquinanti e come tali sottoposti al sistema di regolamentazione/monitoraggio dalle Direttive Comunitarie EU-ETS (European Union – Emission Trading Systems) 2003/87/CE e successivamente 2008/101/CE [1-2]. In estrema sintesi, l' EU-ETS e' uno strumento legislativo che concentra sulle industrie piu' inquinanti gli obiettivi di riduzione delle emissioni di CO_2 di un intero Paese. L' adozione di tecnologie di separazione e cattura della CO_2 (in seguito si fara' uso del termine inglese *CCS, Carbon Dioxide Capture & Storage*, divenuto ormai di uso comune) e' uno dei modi attualmente piu' studiati per adempiere agli obblighi di controllo delle emissioni nell' ambito delle direttive EU-ETS. Per CCS si intende quel complesso di tecnologie industriali, che seppure in fase ancora sperimentale, dovrebbero permettere in futuro la cattura di CO_2 dalle fonti antropiche, il relativo trasporto ad un sito di iniezione nel sottosuolo e la sua conservazione per tempi geologici in serbatoi naturali profondi (acquiferi profondi, giacimenti esauriti di olio e gas, letti di carbone non estraibile) [3].

Attualmente, vi sono opinioni molto diverse e discordanti sul ruolo da assegnare alle tecnologie CCS nella lotta al controllo delle emissioni di gas ad effetto-serra per via degli alti costi di investimento e della natura altamente energivora dei processi di cattura proposti. Nell' attuale dibattito, si e' recentemente intensificato l' interesse per le celle a combustibile a carbonati fusi (in seguito richiamate con l' acronimo MCFC dall' inglese di "Molten Carbonate Fuel Cell") come sistema a se stante o associato ad altre tecnologie per applicazioni CCS. La ragione alla base di questo accresciuto interesse e' motivata dal "chimismo del processo MCFC" che puo' essere sfruttato oltre che per produrre energia elettrica anche per separare la CO_2 dall' ambiente catodico di cella e trasferirla concentrata a quello anodico.

Un secondo motivo di interesse risiede nel fatto che in generale, la migliore applicazione delle tecniche di separazione convenzionali (lavaggio con solventi chimici, adsorbimento su solidi, membrane e criogenia) si ha in processi di cattura pre-combustione nei quali gli effluenti gassosi sono mediamente ricchi in CO_2 (15-40 %) [3]. Processi di cattura da gas combusti (ovvero cattura post-combustione secondo la terminologia in uso) vengono studiati soprattutto per applicazioni in centrali termoelettriche dove pero' la bassa concentrazione di CO_2 nei gas combusti (3-15 %) implica il trattamento di grandi volumi di gas e proibitivi consumi energetici rendendo molto costosa la separazione. Un gas combusto, se non eccessivamente diluito in CO_2 (cioe' non inferiore al 10%), al contrario rappresenta una composizione molto prossima a quella di una tipica cella MCFC che in tale motivo trova il suo vero punto di forza ovvero nel fatto di presentarsi come una delle poche soluzioni possibili per la cattura da gas diluiti a costi possibilmente meno proibitivi.

Come ulteriore aspetto innovativo, la tecnologia MCFC permetterebbe la realizzazione di quello che viene spesso denominato un sistema “attivo” di cattura intendendo significare con questo termine il fatto che il processo separativo della CO_2 avviene in condizioni di normale funzionamento della cella a combustibile ovvero contamporaneamente alla produzione di energia elettrica. Un siffatto sistema attivo permette in definitiva di concepire una strategia di riduzione delle emissioni attraverso un incremento della potenza elettrica installata.

Il ricorso ad un concentratore MCFC come sistema attivo di rimozione introduce tuttavia delle incognite legate agli alti costi degli impianti MCFC, alla presenza di micro-inquinanti corrosivi nei gas e a prevedibili problemi fluido-dinamici causati dagli alti volumi di gas combusti prodotti da una centrale di potenza, che forse potrebbe richiedere una riprogettazione “ad hoc” della cella/stack MCFC per uso specifico come concentratore. Questi aspetti, finora non molto dibattuti, sono stati in parte esaminati nel presente documento.

I pochi studi effettuati sulle celle MCFC per applicazioni separative, in gran parte di modellistica al computer o sperimentazioni brevi con piccoli prototipi, hanno rivolto la loro attenzione alla cattura di CO_2 da impianti termoelettrici a turbogas (TG) [4-6] ovvero da impianti a combustione di carbone [7-8]. La taglia massima di impianto MCFC attualmente in fase di sviluppo industriale e’ dell’ ordine di 1-2 MW. Una taglia del genere si presta per un abbinamento relativamente agevole con i sistemi di generazione distribuita (emissioni inferiori a < 0.1 Mt annue [9]) ed in particolar modo con gli impianti a turbo-gas in quanto caratterizzati da emissioni “pulite” ovvero prive o quasi di micro-inquinanti acidi, che nella gran parte dei casi hanno un ‘ azione deleteria e corrosiva per i materiali con cui si realizzano le celle MCFC.

Tuttavia il settore della generazione distribuita e’ regolamentato da molti interventi legislativi dai quali non e’ possibile prescindere per una corretta valutazione delle opportunita’ di impiego delle tecnologie a cella a combustibile nel settore CCS. A seguito delle attuali Direttive EU-ETS, va infatti precisato che gli impianti di generazione di potenza calorifica inferiore a 20 MW sono esenti dall’ obbligo di controllo delle emissioni. Inoltre, gli impianti di generazione da fonti rinnovabili sono totalmente esenti dalle direttive EU-ETS con l’ unica eccezione costituita dagli impianti di generazione a biomassa che rientrano nello schema EU-ETS oltre i 20 MW_t di potenza. E’ da notare che, per giuste considerazioni di sostenibilita’ e di impatto ambientale, in Italia sono in forte espansione quasi esclusivamente le cosiddette centrali “a filiera corta”, di taglia media intorno a 20 MW_t , grazie anche ad una politica fortemente incentivante nei loro confronti. La mancanza di obbligo di riduzione delle emissioni per gli impianti di taglia inferiore a 20 MW_t ovviamente rende privo di senso ogni eventuale interesse all’ utilizzo dei costosi sistemi di cattura CCS su impianti di di generazione di piccola taglia.

D’ altro canto, l’ applicazione di un concentratore MCFC ad impianti di potenza di taglia superiore a 20 MW_t ovvero rientranti nel meccanismo EU-ETS non puo’ che essere subordinata al superamento dei vincoli di carattere tecnologico ed economico prima ricordati.

Uno degli scopi della presente ricerca e' stato pertanto quello di identificare la esistenza o meno di nicchie di mercato nell' ambito dello schema EU-ETS con migliori prospettive di impiego per un concentratore MCFC. L' attenzione si e' concentrata soprattutto alle industrie manifatturiere dove si ha rilevante formazione di CO_2 dai processi produttivi di trasformazione oltre che da combustione di combustibili fossili. L' idea e' quella di identificare uno o piu' settori industriali fra quelli attualmente coinvolti nei meccanismi delle Direttive EU-ETS che abbiano flussi di CO_2 piu' concentrati adatti cosi' a garantire le migliori prestazioni possibili al concentratore MCFC. Vengono anche suggerite alcune soluzioni al problema della depurazione dei gas dagli inquinanti corrosivi presenti nelle emissioni di varie sorgenti industriali.

Le tecniche CCS non rappresentano al momento una opzione strategica per l' industria manifatturiera per via degli alti costi di investimento. Per l' industria le migliori tecniche di mitigazione al momento sono rappresentate da uso di biomasse, ossi-combustione, cogenerazione, recupero energetico da pseudo-rifiuti industriali (ad esempio, il black liquor della polpa di legno) [10]. Tuttavia la ricerca sulle tecniche CCS e' attiva anche nel settore industriale nella prospettiva di abbattere i costi a livelli compatibili con le altre strategie di mitigazione (almeno < 50 €/t CO_2) [10].

Infine, il presente documento analizza anche le potenzialita' di uno schema di cattura ibrido con generazione "oxy-fuel", concettualmente realizzabile operando la cella a carbonati fusi come elettrolizzatore di CO_2. La cella MCFC puo' infatti operare facilmente anche in modalita' elettrolisi separando la CO_2 al catodo e decomponendo il carbonato in CO_2 ed O_2 all' anodo con un minimo dispendio di energia elettrica grazie alle alte temperature di esercizio. La miscela CO_2/O_2 (rapporto 2:1) potrebbe essere direttamente impiegata in processi di ossi-combustione agevolando la separazione e lo stoccaggio finale della CO_2. Tale tecnologia, il cui principio di funzionamento e' noto da tempo, non e' mai stata sviluppata a livello di impianto per scarso interesse industriale all' epoca in cui fu studiata (fine anni 80 del secolo scorso). Tuttavia, oggi l' elettrolisi della CO_2 potrebbe trovare una collocazione interessante nell' ambito delle attivita' sulla ossicombustione. Occorrerebbero comunque investimenti per il suo sviluppo tecnologico prima di considerarla una opzione realizzabile.

2. MCFC COME "CONCENTRATORE DI CO_2"

Si ritiene utile riassumere in breve alcuni aspetti relativi al funzionamento e alle prestazioni di una cella MCFC in funzione dei principali parametri operativi con particolare attenzione all'ambiente catodico dove si concentrano i maggiori effetti dissipativi di energia durante il funzionamento del concentratore.

2.1 Principi di funzionamento

La possibilita' di usare la tecnologia MCFC non solo per generare elettricita' ma anche per separare la CO_2 risulta piu' facilmente comprensibile facendo riferimento alle seguenti reazioni caratteristiche di cella [11]:

Catodo: $\frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e = CO_3^{2-}$ (1)

Anodo: $H_2 + CO_3^{2-} = H_2O + CO_2 + 2e$ (2)

Reazione complessiva:

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 + CO_2(catodo) = H_2O + CO_2(anodo) \quad (3)$$

La reazione (3) mostra che nel processo si ha, oltre allo svolgimento di vapor acqueo, anche trasferimento di CO_2 dal catodo verso l' anodo nella misura teorica di una mole di CO_2 (44 grammi) ogni due Faraday di elettricita' (ca. 53.6 Ampere-ora). Il trasferimento di CO_2 avviene per trasporto dello ione carbonato nell' elettrolita fuso mediante migrazione elettrica e diffusione per capillarita'. Il trasporto convettivo e' attivo solo in presenza di importanti gradienti di densita' all' interno del sale elettrolitico (create da differenze composizionali) [12].

Tenendo conto del trasferimento della CO_2 tramite gli ioni carbonato, il potenziale elettrochimico della cella in condizioni di corrente nulla (E_{rev}) puo' essere espresso nei termini seguenti [11]:

$$E_{rev} = E^0 + \frac{RT}{2F}\ln\frac{P_{H_2}P_{O_2}^{0.5}}{P_{H_2}O} + \frac{RT}{2F}\ln\frac{P_{CO_2}(catodo)}{P_{CO_2}(anodo)} \quad (4)$$

L' eq. (4) e' anche chiamata equazione di Nernst perche' contiene dei termini logaritmici dipendenti dalle concentrazioni dei gas e dalla temperatura. L' eq. di Nernst indica che il potenziale reversibile di cella (che misura il massimo lavoro elettrico ottenibile) e' funzione, a temperatura costante, della composizione gassosa, del grado di utilizzo dei reagenti e della pressione totale di esercizio. Le componenti logaritmiche (Nernstiane) dell' eq. (4) crescono di

importanza al crescere della temperatura di esercizio della cella divenendo importanti nelle celle di alta temperatura come la MCFC.

2.2 Aspetti cinetici e fattori di dissipazione energetica

In un sistema MCFC utilizzato come concentratore una corrente gassosa contenente CO_2 viene inviata al catodo della cella per la rimozione della stessa. I gas combusti di processi industriali possono avere tenori di CO_2 e di O_2 estremamente differenziati in funzione della natura del ciclo produttivo. In tale ottica applicativa, va sottolineato come l' eq. (4) indichi che il potenziale reversibile dipende sensibilmente dal rapporto delle concentrazioni della CO_2 al catodo e all' anodo (secondo termine logaritmico). Con un rapporto inferiore ad 1, si ha un abbassamento del potenziale reversibile di cella. A titolo di esempio, con un rapporto di 0.5 (cioe', una CO_2 all' anodo doppia rispetto al catodo), il secondo termine contribuisce ad un abbassamento significativo del potenziale reversibile (a 650°C) di circa 92 mV. Al contrario, con un rapporto di 2 si avrebbe un guadagno teorico di 28 mV. Cio' indica che l' efficienza elettrica aumenta con la concentrazione di CO_2 al catodo.

Un altro parametro che influisce sul valore del potenziale reversibile e' il grado di conversione dei reagenti. Il potenziale reversibile diminuisce al crescere di questo parametro. L' abbassamento del potenziale per grado di utilizzo e' stimabile in circa 2.6mV/% [11]. Questo effetto, in genere trattato come una sovratensione, e' noto con il termine di polarizzazione di Nernst (o di concentrazione). Ad esempio, con un grado di utilizzo dei gas al 50%, le perdite di Nernst in una singola cella stimabili ammontano a circa 130 mV [11].

Il passaggio di corrente elettrica nella cella induce una caduta della tensione (ΔV) che risulta essere proporzionale alla intensita' di corrente. In una cella MCFC, la caduta di tensione dipende dai vari contributi dissipativi di energia con diversi tipi di sovratensione in relazione allo stadio che controlla il processo globale quali attivazione (R_{anodo}, R_{catodo}), ohmica (R_{ohm}) e di Nernst (η_{Nernst}):

$$\Delta V = E_{rev} - \eta_{Nernst} - (R_{ohm} + R_{anodo} + R_{catodo})I \qquad (5)$$

A differenza della sovratensione di Nernst, le sovratensioni anodiche e catodiche dipendono in larga misura dalla pressione parziale dei gas presenti nell' eq. (4). Di gran lunga piu' importanti sono le sovratensioni catodiche che possono fornire un piu' corretto indicatore delle prestazioni nel caso specifico di cella funzionante come concentratore di CO_2, dove le composizioni catodiche possono differire anche di parecchio rispetto ai criteri di progetto.

La resistenza catodica (R_{catodo}) e' esprimibile in funzione della temperatura e della concentrazione di O_2 e CO_2[13]:

$$R_{catodo}(T) = c_1(T)P_{O_2}^{-0.75}P_{CO_2}^{0.5} + c_2(T)P_{CO_2}^{-1} \qquad (6)$$

Con l' espressione (6) si assume implicitamente un meccanismo di reazione catodica sotto controllo misto di attivazione e diffusione (specificatamente, dello ione superossido e della CO_2). I parametri c_1 e c_2 corrispondono alla sovratensione catodica dovuta ad O_2 e CO_2, rispettivamente. Elaborando i dati disponibili in [13], abbiamo ricavato i seguenti valori: c_1=0.093 e c_2=0.042 (650°C, 1 atm, elettrolita Li/K).

Con l'aiuto dell' eq. (6) e' stata costruita una mappatura della sovratensione catodica in funzione di varie combinazioni di CO_2 e O_2 divisibile in zone di differente efficienza elettrica (vedi Figura 1). Le densita' di potenza sono state stimate assumendo per semplicita' di calcolo un grado di conversione gas catodico costante al 40% e tutte le altre resistenze elettriche costanti. La densita' di potenza (W=VxI) e' calcolata ponendo I=150 mA/cm^2 e stimando che le cadute di tensione rispetto al valore di riferimento della zona *0* (dove V=849 mV) siano esclusivamente causate da resistenza catodica. La zona *0* rappresenta la condizione di riferimento ottenuta con una alimentazione O_2=0.15 atm e CO_2=0.30 atm, cioe' con un rapporto CO_2/O_2= 2/1 in accordo con l' eq. (1). La densita' di potenza corrispondente e' 1275 W/m^2. La zona *1* individua una zona piu' ampia caratterizzata da combinazioni di gas sufficientemente ricche di CO_2 da ridurre al minimo le perdite di efficienza elettrica (max. del 10%). La identificazione di processi produttivi che abbiano emissioni gassose corrispondenti a questa zona (cioe' CO_2 >10%, O_2 <15%) comporterebbe per la MCFC perdite di efficienza accettabili. La zona *2* corrisponde invece a miscele gassose provenienti da impianti energetici dove le penalizzazioni elettriche possono superare facilmente il 20% a causa del loro basso contenuto di CO_2.

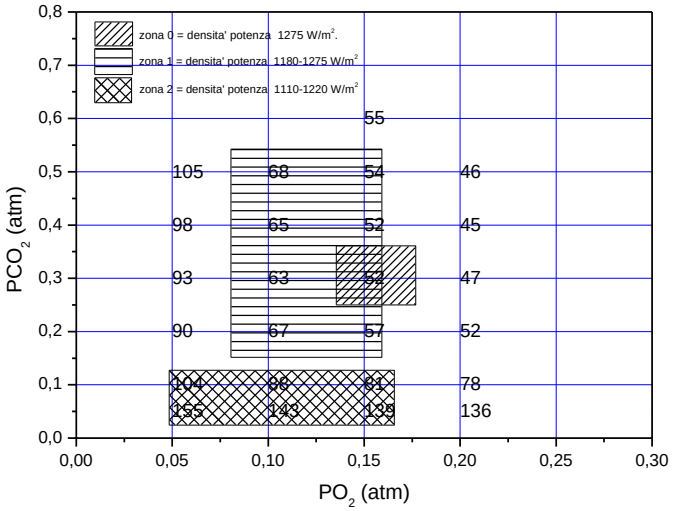

Figura 1 –Mappa delle sovratensioni catodiche (in mV) in funzione delle pressioni parziali di O_2 e CO_2. Calcoli elaborati sulla base dei dati sperimentali riportati nel Rif. [13].

Puo'essere utile osservare anche che in gas molto poveri di CO_2 (« 10%, zona *2*) la sovratensione catodica tende a diminuire leggermente se cresce il rapporto P_{O_2}/P_{CO_2}. Questa osservazione va

posta in relazione con un recente studio giapponese [6], secondo il quale e' possibile far funzionare una cella MCFC anche con gas molto poveri di CO_2 (3-4 %) mantenendo alte rese di separazione di CO_2 (fino al 90%) e con una efficienza elettrica accettabile (760 W/m^2), purche' si mantenga un elevato rapporto P_{O_2}/P_{CO_2} >2 nel gas catodico. Questo risultato, apparentemente contro-intuitivo, si puo' spiegare con il basso grado di conversione dell' O_2 in queste condizioni (praticamente O_2 esce dal catodo alla stessa composizione di ingresso, pur avendo reagito con quasi tutta la CO_2 secondo l' eq. (1)) che tende a compensare le perdite di Nernst dovuta alla quasi completa conversione di CO_2 (2.6mVx90%=234mV in base alla formula prima riportata), limitando nel complesso la penalita' energetica a circa il 40% rispetto alla zona *0*.

La Figura 2 illustra visivamente questo effetto. A concentrazioni di CO_2 inferiori al 10% (zona *2*), si ha un recupero sensibile di efficienza aumentando l' ossigeno nel gas catodico. Nella zona *1* , che e' l' oggetto di indagine di questo studio, si puo' invece esercire una cella MCFC con alte rese elettriche anche con P_{O_2}/P_{CO_2} <1. Ad esempio, con un gas CO_2=20% e O_2=10%, la densita' di potenza risale a circa 1100 W/m^2 (con una penalizzazione del 14% rispetto alla zona *0*).

Un altro aspetto importante da considerare e' la concentrazione di CO_2 all' anodo in uscita dalla cella. Questo dato influenza in maniera decisiva l' uso finale della CO_2 e la scelta della tecnica di trasporto/confinamento piu' adatta. Secondo dati riportati in letteratura, appare possibile concentrare realisticamente la CO_2 all' anodo in valori compresi (dopo eliminazione dei gas condensabili) fra il 30 ed il 70 %, a seconda dello schema di impianto e delle condizioni operative del processo [5]. Concentrazioni del 90-95% in volumi ridotti di gas sono teoricamente raggiungibili solo con schemi di impianto piu' complessi e costosi che includano step separativi convenzionali (es.: lavaggio con ammine) e bruciatori catalitici a valle della MCFC [5].

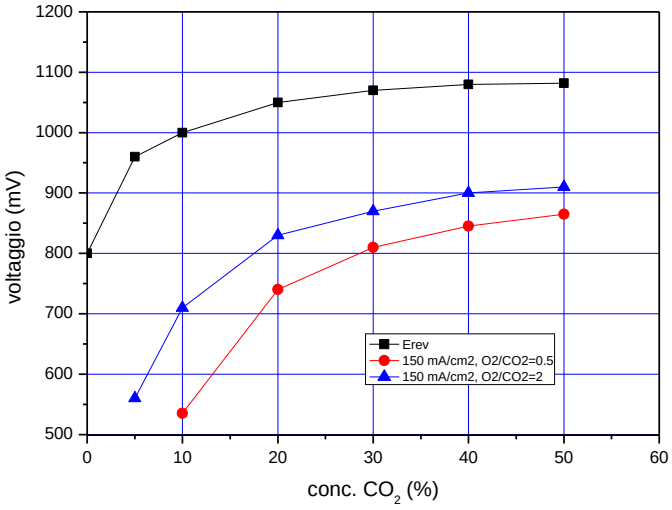

Figura 2 – Effetto della CO_2 sulle prestazioni di cella. Dati rielaborati di una cella di 81 cm^2 [6].

2.3 Cattura di CO_2 : capacita' potenziali e dimensionamento impianti

Come accennato, la capacita' separativa del processo dipende dalla velocita' di trasferimento degli ioni carbonato nell' elettrolita, la quale a sua volta dipende dalla intensita' di corrente che passa nella cella. C' e' quindi un evidente vantaggio nel far funzionare la cella con alte correnti al fine di aumentare la rimozione di CO_2 dalla corrente gassosa catodica.

Cio' appare evidente dall' analisi della Figura 3, che si riferisce alla capacita' di rimozione di CO_2 dal catodo di una monocella di 81 cm^2 [6]. A 150 mA/cm^2, ad esempio, si possono rimuovere circa 90 cc/minuto di CO_2 dal catodo ovvero 5.4 lt/ora, corrispondenti a 0.24 moli di gas ideale ed al passaggio di 12.2 Ampere-ora di carica elettrica. Una mole di CO_2 viene quindi rimossa con 51 Ampere-ora in buon accordo con l' efficienza teorica (53.6 Ampere-ora). Valori simili si ottengono anche in regimi piu' bassi di corrente. In generale, l' efficienza separativa di un processo MCFC nei confronti della CO_2 risulta prossima al 100% in un ampio intervallo di valori di corrente.

La capacita' massima di rimozione di un impianto reale di taglia 1 MW ovvero in condizioni di minima penalita' energetica (zona 0, 150 mA/cm^2 di corrente, grado di conversione CO_2=50%) puo' essere stimata come segue.

Da una singola cella di dimensioni reali (ca. 1m^2) possiamo estrarre 5.4x10000/81=670 lt/ora di CO_2 (0.67 m^3/ora). Uno stack di 1 MW, costituito da circa mille celle, ha quindi una capacita' di rimozione di ca. 670 m^3/ora. Un m^3 di CO_2 (gas ideale, condizioni STP) contiene 44.6 moli, per cui 670 m^3 di CO_2 pesano ca. 670x44.6x44= 1315 Kg ovvero 1,3 t/ora. In un anno la capacita' max. di rimozione di un impianto MCFC da 1 MW in condizioni di lavoro ottimali e' dunque di 1.3x8760= ca. 11.000 tonnellate.

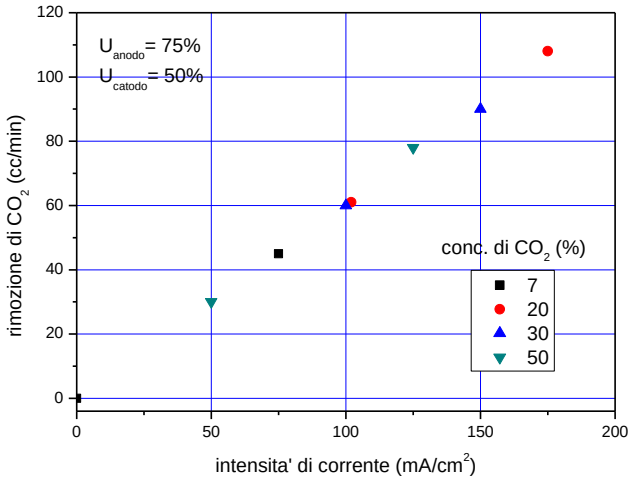

Figura 3 – Capacita' di cattura della CO_2 in funzione della intensita' di corrente e di gas catodici a diverso tenore di CO_2. Dati rielaborati di una cella di 81 cm^2 [6].

Questi dati possono essere di aiuto nella progettazione dimensionale dei sistemi MCFC rispetto alle capacita' emissive del sito produttivo. Ad esempio, e' noto che un impianto di combustione del carbone di 10 MW_t produce reflui gassosi con un tenore di CO_2 del 10% e ad una portata oraria di circa 50 t/h ovvero 5 t /h di CO_2. In un anno, l' impianto emette all' incirca 43.000 t di CO_2. Supponendo di voler catturare l' 80% della CO_2 prodotta, si dovrebbero prevedere in definitiva 3 unita' MCFC da 1 MW_e con un rapporto dimensionale impianto / MCFC pari a 3.

2.4 Problemi di fluidodinamica

E' da sottolineare che il dimensionamento dei sistemi MCFC a scopo CCS pone anche notevoli problemi di fluidodinamica ancora poco chiari, riconducibili tuttavia agli alti volumi di gas da trattare. Riprendendo l' esempio del paragrafo precedente, la portata oraria di 50 t /h dell' impianto di combustione del carbone verrebbe suddivisa in tre flussi parziali per il trattamento con i tre sistemi MCFC da 1 MW ciascuno. Ogni flusso parziale di 15 t / h corrisponderebbe a valori 7-15 volte piu' elevati rispetto alle condizioni di progetto (1-2 t gas/ h) [5].

In uno stack di celle l' alimentazione dei reagenti gassosi avviene in parallelo al fine di inviare ad ogni cella la miscela gassosa con la stessa concentrazione. Costruttivamente, si rende necessario imporre una piccola differenza di pressione fra interno della cella (anodo e catodo) ed esterno (vessel) al fine di compensare le perdite di carico che inevitabilmente si producono per scorrimento viscoso dei gas durante il loro movimento. Per un corretto funzionamento, e' necessario che tale differenza di pressione rimanga inferiore ad una soglia critica (<70 mbar) [14] al fine di contenere fuoriuscite dei reagenti e squilibri nella distribuzione dei gas compromettendo cosi' il buon funzionamento dello stack. Una bassa perdita di carico si realizza imponendo un regime di flusso laminare ai gas caratterizzato da bassi numeri di Reynolds (N_{Re}: 10-200) [15]. Con portate di gas catodico molto alte, come quelle previste negli studi citati in precedenza, il regime di flusso gassoso puo' diventare instabile e turbolento (N_{Re}» 1000), comportando notevoli aumenti della perdita di carico oltre a fenomeni di mescolamento dei gas (cross-over) e anomalie di scambio termico [15]. In condizioni di numeri di Reynolds eccessivamente alti, in definitiva, la perdita di carico puo' diventare un parametro difficilmente gestibile, richiedendo forse una progettazione *ex- novo* della geometria di cella.

2.5 Micro-inquinanti nei gas di combustione

Per micro-inquinanti si intendono quelle sostanze nocive per la salute dell' uomo e dell' ambiente che possono essere presenti in piccolissime concentrazioni nei gas di combustione, di natura sia organica che inorganica. La natura acida della maggior parte dei micro-inquinanti presenti nei gas combusti dei grandi impianti e' causa di gravi problemi di longevita' dei materiali MCFC con relative perdite di rendimento elettrico di cella. Fenomeni di degradazione dell' elettrolita per formazione di solfati e corrosione dei materiali di cella e di stack, in particolare dei collettori di corrente metallici (acciai inossidabili della serie 300) sono i principali effetti dovuti alla presenza di micro-inquinanti acidi nel gas di alimentazione catodica [11].

L' imposizione di severi limiti legislativi alle emissioni di micro-inquinanti da gas di combustione non e' sufficiente per evitare i problemi di degradazione funzionale e corrosione dei materiali MCFC, per cui sistemi di rimozione spinta dei micro-inquinanti devono essere in generale previsti ed adottati per l' uso della cella MCFC come concentratore aumentando cosi' i costi e la complessita' impiantistica del sistema di cattura.

Nella tabella seguente si riportano i piu' comuni micro-inquinanti presenti in alcuni grandi impianti di combustione o in industrie manifatturiere (potenza termica > 50 MW_t) con i relativi limiti di legge, semplificati, e posti a confronto con i limiti di tollerabilita' generalmente ritenuti validi per una moderna cella MCFC [11,16].

Limiti normativi alle emissioni in atmosfera (ppm)								Limiti di tolleranza MCFC (ppm)
inquinante	***Impianto di combustione di gas naturale***	***Impianto a biomassa***	***Impianto di combustione del carbone***	***Cementificio***	***Gas di altoforno***	***Industria del vetro***	***Industria della ceramica***	
Ossidi di solfo	35	200	400	600	200	500-1500	500-1500	<1
NOx	50-100	400	200	1800-3000	200	110-3000	1500	20-50
HX (X=Cl,F)	assenti	10	1	assenti	30	10	35	<1
particolato	assente	50	50	50	10	80-150	75	<100 (> 3um)

Tabella I – Valori limiti di emissione di microinquinanti da gas combusti di grandi impianti e confronto con i limiti di tollerabilita' di un sistema MCFC.

La Tabella I mostra che la concentrazione di micro-inquinanti nei grandi impianti di combustione o nelle industrie manifatturiere soggette alle direttive EU-ETS non e' trascurabile ai fini dell' applicazione di un concentratore MCFC. Il problema principale appare costituito dagli ossidi di solfo, spesso presenti in elevate concentrazioni, che hanno un effetto altamente dannoso nei confronti dell' elettrolita e dei collettori di corrente.

Gli ossidi di azoto non sono invece corrosivi e influenzano solo marginalmente le prestazioni di cella. Anzi, secondo recenti studi, la tecnologia MCFC puo' essere vista come un modo per distruggere gli NO_x trasformandoli in azoto molecolare. Gli effetti comunque non sono stati

studiati in maniera sistematica nei loro aspetti quantitativi. Il limite di tollerabilita' MCFC agli NO_x sembra comunque aumentare all' aumentare del rapporto O_2/CO_2 nel gas di alimentazione [16].

Per quello che riguarda gli effetti del particolato sul funzionamento della cella MCFC mancano informazioni precise. Secondo uno scarno accenno riportato in [11], il limite di tollerabilita' sembrerebbe posto a circa 100 ppm, per un particolato carbonioso di dimensioni superiori a 3 µm.

2.6 Separazione della CO_2 mediante elettrolisi

E' concettualmente possibile utilizzare una cella MCFC come una elettromembrana selettiva atta alla separazione di CO_2 (vedi Figura 4). In pratica, si tratterebbe di utilizzare una cella MCFC in modalita' elettrolisi (MCEC) ovvero con funzionamento inverso al normale. Un certo interesse per l' applicazione di separatori di CO_2 mediante elettrolisi di carbonati fusi e' tornato alla ribalta solo recentemente [6] dopo una lunga pausa seguita ai lavori pionieristici di Winnick nei primi anni '80 [17-19]. In una cella di elettrolisi dei carbonati fusi vanno considerate le seguenti reazioni di semicella:

Catodo: $\frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e = CO_3^{2-}$ (7)

Anodo: $CO_3^{2-} = \frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e$ (8)

La reazione (8) e' la reazione di decomposizione elettrochimica dello ione carbonato con sviluppo di prodotti gassosi (CO_2 e O_2). Anche in questo caso il trasferimento di CO_2 all' anodo avviene nella misura di una mole di gas ogni 53.6 Ampere-ora di carica elettrica. Una cella con queste caratteristiche non e' altro che una cella costituita da due semicelle simili che differiscono solo per la concentrazione dei reagenti (cella a concentrazione o mescolamento).

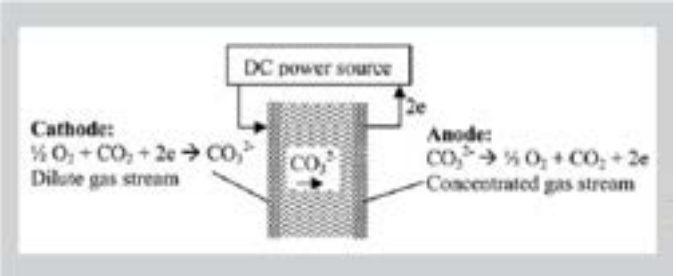

Figura 4 – Schema di funzionamento di una cella di elettrolisi a carbonati fusi con produzione di miscele O_2/CO_2 all' anodo

In tal caso, la differenza di potenziale teorica (d.d.p.) e' data dalla seguente formula:

d.d.p. = $(\frac{RT}{2F})\ln\left\{\frac{PCO_{2,a}PO_{2,a}^{0,5}}{PO_{2,c}^{0,5}PCO_{2,c}}\right\}$ (9)

dove *a* e *c* indicano l' anodo e il catodo, rispettivamente. Poiche' in una cella a concentrazione la entalpia di reazione, ΔH, e' per definizione uguale a zero, si ha che l' energia libera corrispondente, ΔG, che misura anche la d.d.p. teorica e' semplicemente dato dal termine entropico (ΔS) della reazione ovvero ΔG=-TΔS. Tradotto in termini pratici, cio' sta a significare che la separazione elettrochimica di CO_2 non richiede applicazione di notevoli differenze di potenziale. A titolo di esempio, si puo' osservare come dall' eq. (9) risulti possibile ottenere un fattore di concentrazione di CO_2 all' anodo pari a 10 con una d.d.p. di soli 90 mV, a 650°C, qualora la concentrazione di O_2 sia la stessa ai due lati della membrana.

Tuttavia, analogamente al caso di una fuel cell, il passaggio della corrente di elettrolisi implica l' applicazione di una sovratensione (ΔV) che si deve aggiungere al valore della forza elettromotrice data dal d.d.p. teorico. Per cui:

$$\Delta V = d.d.p^{'}. + (R_{ohm} + R_{anodo} + R_{catodo})I \quad (10)$$

dove R_{ohm}, R_{anodo} e R_{catodo} hanno i consueti significati gia' visti in precedenza. Il termine d.d.p' include un contributo dissipativo dovuto alla sovratensione di Nernst. Utilizzando i risultati del lavoro di Winnick [17] si ottiene ad esempio che per concentrare un gas con CO_2=8.5 % e O_2= 3.8% ad una corrente di 165 mA/cm^2, il potenziale da applicare e':

ΔV= 0.149+0.050+0.032+0.328=0.559 Volt (11)

Risulta interessante osservare che un elettrolizzatore a carbonati fusi mostra un elevata efficienza separativa anche nel trattamento di gas poveri di CO_2 [18]. Cio' risulterebbe confermato anche da un recente studio [20], secondo il quale la differenza di potenziale da applicare per la separazione di CO_2 a 150 mA/cm^2 di un gas contenente CO_2=0.5 % e O_2=20 %, sarebbe inferiore a 400 mV. Pertanto, con una elettromembrana a carbonati fusi si potrebbe realizzare un efficace sistema di cattura di CO_2 da impianti termo-elettrici anche caratterizzati da effluenti poveri di CO_2 (tipicamente, gas combusti di impianti a Turbo-Gas).

Dal punto del comportamento termico occorre considerare che una cella a concentrazione non scambia energia termica con l' ambiente in quanto in un processo di mescolamento ideale si ha come gia' detto in precedenza un effetto entalpico nullo. Tuttavia, vanno anche esaminati i singoli effetti termo-elettrici ai due elettrodi che non sono nulli (effetto Peltier). La reazione (7), essendo la tipica reazione catodica MCFC e' stata studiata in dettaglio [21] al contrario della reazione (8). L' effetto Peltier della (7) e' esotermico con sviluppo di circa 127 mW/cm^2 di calore (con corrente di 100 mA/cm^2). L' effetto Peltier della reazione (8), essendo semplicemente l' inverso della (7) sara' pertanto endotermico nella stessa misura. L' effetto endotermico all' anodo sara' inoltre

accentuato dal calore trasportato via dai gas in uscita e non compensato da alcun gas di ingresso (anodo in configurazione dead-end). Pertanto, va previsto un sistema di bilanciamento termico per mantenere costante la temperatura sull' intera cella.

Rispetto al modo normale di funzionamento, possibili vantaggi di una MCEC sono:

1. non utilizzo di combustibili fossili (cioe', di metano riformato);
2. semplificazione impiantistica: maggiore competitivita' economica.
3. Composizione del gas anodico in uscita indipendente dal grado di conversione dei gas;
4. Elevata concentrazione di CO_2 all' anodo (67 %);
5. ossigeno puro come sottoprodotto (che potrebbe essere impiegato in processi di combustione oxy-fuel).

Alcuni fra gli svantaggi da considerare sono:

1. consumo di elettricita'
2. endotermicita' della reazione anodica
3. problemi di corrosione all' anodo
4. tecnologia poco nota.

Considerando che l' ossigeno e' un prodotto molto piu' pregiato dell' elettricita', ci si puo' soffermare sulla convenienza economica di uno schema di processo il cui risultato finale sia la separazione di CO_2 con l' elettrolisi e la produzione di correnti gassose ricche di ossigeno al posto della energia elettrica. L' ossigeno prodotto potrebbe essere utilizzato in-situ per processi di combustione oxy-fuel. In altri termini, si tratterebbe di realizzare un processo di cattura di CO_2 combinando metodologie post-combustione e combustione oxy-fuel.

Consideriamo allora un impianto termo-elettrico a TurboGas di 5 MW_t, il quale emetta 3 t/h di CO_2 per un totale di circa 25,000 t/anno [4]. La composizione tipica dei gas combusti e' la seguente: N_2= 75%; O_2=14 %, H_2O=4-7 %; CO_2=3-4 %. Inserendo questi dati nell' eq. (9) si ottiene che la d.d.p minima da applicare per la separazione di CO_2 con elettrolisi e' di circa 141 mV. Utilizzando i dati forniti in [20] e' ragionevole supporre che un potenziale applicato di 400 mV possa sostenere una corrente di separazione di 150 mA/cm^2, ovvero ottenere la separazione di 1 cm^3/min di CO_2 per ogni cm^2 di superficie elettrodica. Con semplici calcoli, si ottiene che per la cattura di 10.000 t/anno di CO_2 da un impianto di elettrolisi occorrerebbero 1000 celle di 1 m^2 ciascuna con una potenza assorbita di 600 W/m^2, ovvero un impianto di taglia 600 kW.

Con un tale impianto da 600 kW si potrebbero separare in definitiva 10.000 t CO_2 / anno e al contempo produrre ossigeno in quantita' pari a circa 5.000 t O_2/ anno. Il costo dell' ossigeno dipende da molti fattori fra cui principalmente il grado di purezza. Ad un livello di purezza del 90-95% (ossigeno per uso tecnico), il valore economico dell' ossigeno approvvigionato in bombole si aggira intorno 35-40 c€/ kg [22], ovvero in un anno il valore economico complessivo dell' ossigeno prodotto con elettrolisi sarebbe di circa 1.75 M€.

Al contrario, lo stesso impianto funzionante in modalita' cella a combustibile avrebbe una taglia nominale di 1 MW e produrrebbe al massimo 1.000x8.760= 8.760.000 kWh / anno. Alla borsa elettrica il kWh vale ca. 5 c€ (con riferimento ai prezzi del luglio 2009 [23]), per cui il ricavo ottenibile dalla vendita' di elettricita' sarebbe inferiore alle 500k€ /anno. Da questa semplice analisi, forzatamente preliminare, si intravede comunque una migliore efficienza separativa ed una convenienza economica ad utilizzare un elettrolizzatore a carbonati fusi con il quale realizzare uno schema di cattura ibrido.

3. CATTURA DI CO_2 CON MCFC: STIMA DEI COSTI

La Tabella sottostante riporta alcuni processi di interesse pratico soprattutto per la cattura di CO_2 da impianti di generazione di potenza [24].

Separation technology	**Capture method**		
	Post-combustion decarbonisation	Pre-combustion decarbonisation	Oxy-fuel conversion
	(O_2/N_2-separation)	(CO_2/H_2-separation)	(O_2/N_2-separation)
Liquid phase absorption	• Mono Ethanol Amine (MEA) absorber	• Selexol CO_2 absorber	
Solid sorption	• Flue gas CO_2 adsorption • Pressure Swing Absoprtion (PSA) or • Temperature Swing Adsorption (TSA)	• Sorption enhanced reforming • Sorption enhanced shift • In situ CO_2 separation • PSA for CO_2 separation	• Chemical Looping Combustion (CLC)
Membranes	• Membrane assisted absorption	• Membrane reformer • Shift membrane reactor	• OCM combustor (AZEP) • SOFC (GT) with afterburner • Boiler with integrated OCM • Membrane oxygen production
Cryogenic			• Oxyfuel conversion with CO_2 re-cycle • Oxy fuel boiler • Matiant cycle • Water cycle

Tabella II – Metodi proposti per la cattura di CO_2 da impianti di generazione di potenza

In base allo schema della Tabella II e' possibile inserire concettualmente un concentratore MCFC nella categoria delle tecnologie di membrana in quanto nella cella la separazione della CO_2 si attua grazie all' esistenza di una differenza di potenziale elettrico attraverso lo strato di elettrolita che in definitiva si comporta come una membrana liquida selettiva.

Il costo di cattura della CO_2 da parte di un impianto MCFC e' stato stimato in due diversi scenari di riferimento che si differenziano sostanzialmente per il tenore di CO_2 nei gas combusti: 1) cattura da impianto di potenza a turbogas; 2) cattura da una generica sorgente emissiva industriale ricca

in CO_2. Per semplicita' di calcolo, si supporra' che in entrambi i casi non sia necessario depurare il gas di combustione.

Il costo verra' stimato come costo della cattura di CO_2 secondo la seguente formula (fonte IPCC [3]):

$$Costo = \frac{COE_{cattura} - COE_{rif}}{\frac{CO_{2,catturata}}{kWh}} \qquad (12)$$

Il COE (Cost of Electricity) e' espresso come €/kWh; $CO_{2,\ catturata}$ e' la quantita' di CO_2 catturata (in tonnellate) su base oraria; kWh e' la quantita' netta di energia consumata o non prodotta nella stessa ora per la cattura di CO_2.

Nel 2008 un impianto MCFC da 250 kW della FCE e' stato venduto a 1.401.718 $ (impianto) + 1.555.378 (installazione) ad un totale di circa 3 milioni di dollari USA [25]. Cio' corrisponde ad un costo medio di produzione elettrica di 35 c$/kWh (assumendo un tempo di vita ottimistico di impianto=10 anni). Nel seguito si assumera' per semplicita' di calcolo un cambio $/€=1.

1° scenario: bassa concentrazione di CO_2 (<4%): si consideri il caso illustrato in Rif. [5], cioe' impianto turbo-gas (TG) di 5 MW_t con separazione mediante impianto MCFC 2 MW_e nominali. Il rendimento medio di una TG si aggira sul 40 %, per cui i 5 MW_t corrispondono a 2 MW_e. Abbiamo a disposizione i seguenti dati:

- costo di produzione del kWh da MCFC =35 c€ [24]
- costo di produzione del kWh da TurboGas = COE (rif) = 5 c€ [26]
- penalita' energetica dell' impianto MCFC= 30 % [5] ovvero 600 KWh da un impianto 2 MW
- potenza elettrica aggiuntiva 1.4 per un totale di 3.4 MW effettivi (nominale 7 MW)
- COE (con separazione)= (35x0.4 +5x0.6)= 17c€
- velocita' di separazione=1 t CO_2 /ora

In base a questi dati, il costo della sola separazione risulterebbe pari a:

Costo cattura = $\frac{(0.17 - 0.05)}{\frac{1}{600}}$ = 72 €.

2° scenario: alta concentrazione di CO_2 (>10%): si consideri un generico processo industriale che necessiti di una potenza elettrica complessiva di 4 MW e che ricavi circa meta' del suo fabbisogno elettrico dalla rete elettrica (al costo di 5c€ / kWh) e l' altra meta' da un impianto di separazione MCFC 2 MW_e nominali. Per via della composizione del gas combusto, si assuma una penalita' energetica dell' impianto MCFC non superiore al 10%. I dati a disposizione sono i seguenti:

- 1800 kWh vengono forniti con MCFC
- Velocita' di cattura= 2 t CO_2 /ora
- COE (rif)=0.05 c€ [22]
- COE (cattura)= (35x0.45+5x0.55)=18.5 c€

Costo cattura = $\frac{(0.185 - 0.05)}{\frac{1}{200}}$ = 27 €

Secondo linee-guida internazionali, un sistema di cattura CO_2 dovrebbe essere in grado di processare almeno 0.1 Mt CO_2/anno ad un costo variabile fra 5-55 €/t CO_2 se catturata da gas reformato, ammoniaca e 25-115 €/t CO_2 se catturata da gas combusti [3]. Va anche considerato che questi costi si riferiscono ad un sistema di cattura completo il quale si compone di tre voci principali: la separazione, il trasporto e il confinamento geologico. I relativi costi vanno in genere cosi' suddivisi: 85 % separazione, 10 % trasporto e 5% confinamento.

La stima complessiva dei costi di cattura pertanto risulta come segue:

tipo di scenario	Costo complessivo (€ / t CO2)
Impianto di potenza	85
Impianto manifatturiero	32

Sulla base di queste stime, forzatamente approssimative, l' abbinamento di un concentratore MCFC con impianto manifatturiero sembrerebbe molto piu' promettente.

4. EMISSIONI DI GAS AD EFFETTO SERRA: QUADRO DI RIFERIMENTO

Il Protocollo di Kyoto è stato adottato nel dicembre 1997 dalla Conferenza dei Paesi firmatari della Convenzione delle Nazioni Unite sui cambiamenti climatici ed è entrato in vigore il 16 febbraio 2005, a seguito della sua ratifica da parte dei 55 paesi responsabili del 55% delle emissioni di biossido di carbonio (emissioni quantificate in base ai dati relativi al 1990). Esso mira alla riduzione delle emissioni di sei gas ad effetto serra (anidride carbonica, protossido di azoto, metano, idrofluorocarburi, perfluorocarburi e esafluoruro di solfo) considerati la causa principale del cambiamento climatico e promuove, sempre con lo stesso fine, la protezione e l'espansione forestale ai fini dell'assorbimento dell'anidride carbonica.

Per raggiungere gli obiettivi prestabiliti, sono state previste delle misure da attuare nell'ambito dei singoli paesi e misure da realizzare attraverso i cosiddetti meccanismi flessibili. Questi ultimi sono il commercio delle emissioni tra paesi industrializzati ("*Cap and Trade*") e la possibilità di attuare programmi in cooperazione tra più paesi cioè progetti di Joint Implementation e Clean Development Mechanism.

La Direttiva Europea 2003/87/CE regolamenta il sistema per lo scambio di quote di emissioni. Dal 1° gennaio 2005 il mercato delle emissioni di anidride carbonica (EU-ETS) è entrato formalmente in vigore coinvolgendo i settori produttivi ad alto tenore di emissione di CO_2 (valori soglia di 0.1 Mt CO_2/anno, corrispondenti a cioe' a potenze calorifiche di 20 - 50 MW da singolo complesso industriale). Le imprese europee rientranti nei settori indicati dalla direttiva devono limitare le loro emissioni secondo quanto indicato nei piani nazionali di allocazione definiti per due periodi di riferimento: 2005-2007 e 2008-2012. I settori produttivi attualmente regolamentati sono i seguenti ed interessa grosso modo 12.000 impianti responsabili di circa il 40 per cento delle emissioni di CO_2 a livello europeo:

1. Attivita' energetiche (soglia 20-50 MW)
    - Impianti di combustione con potenza calorifica di almeno 20 MW con esclusione di impianti per rifiuti urbani e pericolosi
    - Raffinerie di petrolio (50 MW)
    - Cokerie (50 MW)
2. Produzione e trasformazione dei metalli ferrosi (soglia 50 MW)
    - Impianti arrostimento /sinterizzazione minerali metallici compresi i minerali solforati
    - Impianti produzione ghisa ed acciaio con colata continua di capacita' superiore a 2.5 t/ora

3. Industria dei prodotti minerali (soglia 50 MW)
    - Impianti per la produzione del clinker in forni rotativi la cui capacita' di produzione superi le 500 t/giorno oppure di calce viva in forni rotativi la cui capacita' superi le 50 t /giorno
    - Impianti per la fabbricazione del vetro con capacita' di fusione di oltre 20 t /giorno
4. Fabbricazione prodotti ceramici (soglia 50 MW)
    - Impianti per la fabbricazione di prodotti ceramici mediante cottura, in particolare tegole, mattoni, mattoni refrattari, piastrelle, gres, porcellane con una capacita' di produzione di oltre 75 t/giorno
5. Fabbricazione della carta (soglia 50 MW)
    - Impianti per la fabbricazione di pasta per carta a partire dal legno o da altre materie fibrose; produzione di carte e cartoni con capacita' produttiva superiore a 20 t/giorno.

La Commissione ha pianificato a partire dal 2013 l' estensione della portata anche ad altre industrie, quali quelle dell'alluminio, ammoniaca e petrolchimici e ad altri gas (protossido di azoto e idrocarburi perfluorati).

5. ANALISI DI SETTORI EU-ETS

L' analisi condotta in questo paragrafo ha per scopo l' acquisizione di dati utili sulle emissioni di alcuni processi industriali soggetti alla direttiva EU-ETS. Verranno presi in considerazioni solo quei processi industriali caratterizzati da flussi gassosi sufficientemente ricchi di CO_2 (≥ 10%) e di O_2 (≥5%) e temperature sufficientemente compatibili con le condizioni operative di un impianto MCFC (almeno 300/400°C) e quindi con qualche prospettiva di efficienza e di costi della cattura di CO_2 confrontabili con altre tecnologie concorrenti.

5.1 Produzione e trasformazione dei metalli ferrosi

Il settore siderurgico contribuisce all' emissione di gas-serra per un 6% a livello mondiale. In Italia, il settore siderurgico ha prodotto nel 2008 15.5 milioni di tonnellate /anno di CO_2 a fronte di quote assegnate pari a 18.8.

Un moderno stabilimento siderurgico a ciclo integrato e' costituito nelle sue linee essenziali da un impianto di agglomerazione, dalla cokeria, dall' altoforno e da un convertitore della ghisa in acciaio. Nell' altoforno viene prodotto il metallo ferroso allo stato liquido partendo dai materiali solidi e sfruttando l' energia del carbon coke. Per i processi di altoforno e' necessaria l' iniezione di aria calda (vento caldo). La generazione del vento caldo avviene attraverso un processo di combustione all' interno dei cosiddetti "Cowpers" (indicati con il nome di Hot Air Stoves, nella Figura 5). Sono grandi torri di circa 25-30 m. di altezza e 5-6 m. di diametro, divise in due parti da una parete verticale. Nel vano minore, chiamato camera del fuoco, si immettono i gas combustibili, provenienti dall'altoforno (eventualmente arricchito con gas di cokeria o gas metano) assieme ad aria; i prodotti della combustione (avvenuta nella camera del fuoco) passano, cedendo il loro calore, nel secondo vano, formato di mattoni refrattari forati in modo da avere una grande superficie di contatto. Quando la massa del refrattario ha raggiunto la temperatura di circa 950° C, (1400°C negli impianti piu' moderni) si toglie l'accesso dei gas e vi si fa circolare l'aria che così riscalda e che verrà poi insufflata nell'altoforno. Quando la temperatura del refrattario è scesa di 50-70° C, si torna a scaldare immettendo altro gas di altoforno e così via. Per ovviare all'intermittenza nella produzione di aria calda da mandare nell'altoforno, si usano più torri, generalmente tre, due delle quali in esercizio e una di riserva o in pulitura, con i cicli di funzionamento alternati in modo da dare con continuità aria calda. Le principali emissioni in atmosfera che si manifestano, in normali condizioni, durante la fase di generazione del vento caldo sono quelle dei prodotti di combustione del gas di altoforno, eventualmente arricchito con gas di cokeria o con gas metano; in particolare gli NO_x, per via delle alte temperature.

Se consideriamo impianti altoforno sottoposti a EU-ETS, cioe' con produzione di ghisa > 2.5 t/h, la quantita' di gas d' altoforno prodotta nello stesso lasso di tempo e' almeno di circa 2000 Nm^3 x2.5 =5000, ossia circa 5 t/h. [27]. Il gas di altoforno contiene circa un 30 % di gas combustibile (CO, H_2). Nell' ipotesi di combustione con aria secondo la reazione: $CO+1/2O_2=CO_2$, la torre di Cowpers dovrebbe emettere al camino aria combusta almeno pari a 10 t/h.

Si riassumono alcune caratteristiche (per altro indicative) delle emissioni gassose da una torre di Cowper facente parte di un altoforno che produca ghisa ca. 2.5 t/h e tenendo presente il fattore di conversione t CO_2 / t ghisa =2) [27]:

- Tenore CO_2: 15-25 %
- Tenore O_2: 2-8 % (dipende dalla quantita' di aria in eccesso usata per la combustione)
- Portata dei gas (t/h): 10
- Temperatura di camino: 200-400°C
- NO_x: 30-200 ppm
- SO_x: <200 ppm

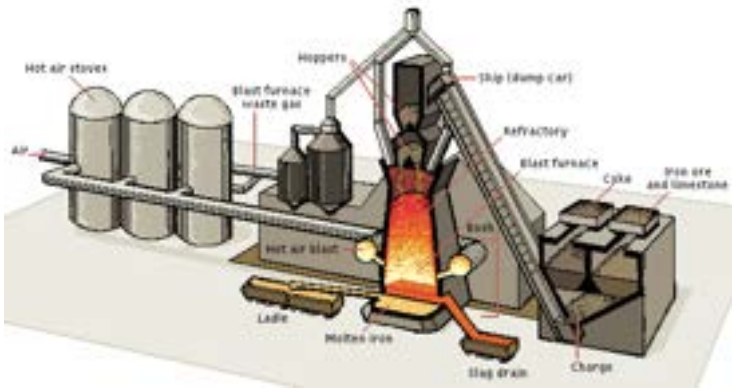

Figura 5 – schema di impianto di un altoforno con tre torri di Cowper

Da questi dati risulta evidente che la composizione media del gas di "Cowper" dipende molto dalle condizioni scelte per la combustione e dal gas usato come combustibile. Nei casi in cui il gas di camino possegga un contenuto di O_2 > 5%, le emissioni da una torre Cowper potrebbero essere prese in considerazione come sorgente di CO_2 concentrabile con la tecnologia MCFC, purche' il combustibile utilizzato nella torre non contenga pero' gas di cokeria (in questo caso si hanno notevoli emissioni di SOx, gas molto corrosivo per i componenti della cella MCFC). Da un altoforno di queste dimensioni si emettono circa 40.000 t / a di CO_2, per la cui cattura occorrerebbero 4 unita' MCFC da 1 MW. La portata oraria in ingresso in ciascuna unita' sarebbe di 2.5 t/h, valore compatibile con gli attuali criteri di progetto.

5.2 Industria cementiera

E' notorio che la produzione di cemento nel mondo e' tra i settori maggiormente inquinanti essendo responsabile del 5-7 % delle emissioni totali di CO_2 nell' atmosfera a causa delle grandi quantita' di energia consumate per la produzione del cemento. Si stima che tale quantita' possa raddoppiare entro il 2030. Da considerare che l' industria cementiera ha prodotto 28.7 Mt di CO_2 nell' anno 2008 con un credito di 2.4 Mt rispetto alle quote assegnate al settore. Se ne deduce che il settore non sembrerebbe avere necessita' di predisporre ed attuare piani di riduzione delle emissioni e quindi potrebbe non essere interessato a sviluppare costose tecnologie di cattura della CO_2 a meno di obblighi normativi o incentivi.

Il cemento viene attualmente prodotto a partire da farina di calcare, argilla e polvere di pirite che devono essere riscaldate in un forno rotativo ad altissima temperatura (fino a 1400-1500°C). Uno schema del processo produttivo e del forno rotativo (kiln) costituito da un lungo cilindro disposto con l' asse leggermente inclinato verso lo scarico e' riportato nella Figura 6.

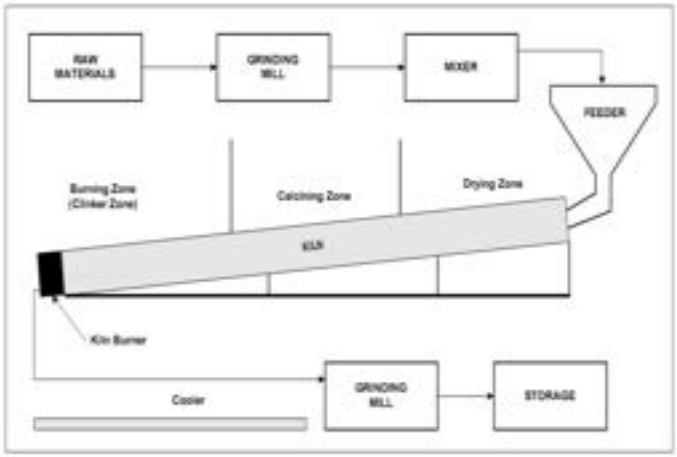

Figura 6 – schema di processo relativo alla produzione di clinker

Nel processo produttivo si formano grandi quantita' di CO_2 sia nella zona di riscaldamento del forno (per combustione) sia nella zona di cottura dove si realizza la trasformazione della farina in clinker (decarbonizzazione della farina). Per ottenere un kilogrammo di clinker mediamente si emettono 856 g CO_2 (dato relativo alle aziende italiane nel 2005) di cui circa il 60% (ovvero 500 g) proviene dalla decarbonizzazione del calcare e il resto dal combustibile. Da tener presente che il cemento Portland quando viene mescolato con acqua in betoniera, riassorbe circa 400 g CO_2 per ogni Kg clinker, rendendo l' emissione complessiva meno negativa di quella appena indicata.

I principali effluenti gassosi emessi da un forno da cemento sono (% vol): azoto (45-65%); CO_2 (15-30 %); acqua dal processo di combustione e dalle materie prime (10-40 %); ossigeno in eccesso (4-12 %). Inquinanti minori sono: NO_x, SO_2, CO, acidi alogenidrici (HCl, HF) e composti volatili che costituiscono meno dello 0.1 %. Gli effluenti contengono anche metalli pesanti e polveri (pm_{10}, $pm_{2.5}$), che vengono ridotte al minimo grazie all' uso di appositi impianti di filtrazione obbligatori per legge (filtri elettrostatici, filtri a manica). La composizione tipica del gas di combustione di un forno da cemento riportata qui appresso (% vol) e' simile a quella di un impianto di potenza a carbone [28]:

- CO_2: 18.9
- O_2: 7.7
- H_2O: 12.8
- N_2: 60.6
- 10-100 ppm SO_2

A titolo di esempio, si riportano i dati di emissione del cementificio di Salerno del gruppo Italcementi relativi all' anno 2006:

- Produzione clinker : 0.433 Mt
- Emissione CO_2: 0.35 Mt
- Portata dei gas (t/h): 150-200
- Fattore di conversione (gCO_2/kg clinker): 876
- Polveri (g/t clinker): 5.4
- NOx (g/t clinker): 2066
- SO_2 (g/t clinker): 30

In termini di CO_2 e O_2, le caratteristiche emissive di un forno da cemento appaiono interessanti per uso come gas di alimentazione catodico di un concentratore MCFC in condizioni di bassa penalita' energetica (vedi Fig. 1). Andrebbero pero' approfonditi gli aspetti di compatibilita' legati alla presenza di particolato e di SO_2, che notoriamente e' un gas acido molto aggressivo nei confronti dei materiali dello stack MCFC. La quantita' di SO_2 nei gas di combustione varia molto da forno a forno e dipende in parte dal tipo di materie prime usate ed in parte dal tipo di combustibile (carbone bituminoso, rifiuti solidi urbani e copertoni di auto contengono in genere molto zolfo).

Il problema della rimozione SO_2 potrebbe essere alleviato con processi di desolforazione a caldo mediante sorbenti costituiti da ceneri di cemento CKD (Clinker Kiln Dust) prodotti in grande quantita' nei forni kiln [28]. I CKD sono polveri captate dai depolveratori e costituite essenzialmente da ossidi di potassio, calcio e magnesio che si formano per decomposizione del calcare ad alta temperatura. Non trovano normalmente impieghi applicativi. Sono capaci di

assorbire fino al 90-95 % della SO_2 presente nei gas di combustione. Studi recenti hanno dimostrato che e' possibile ridurre il tenore di SO_2 a meno di 1 ppm con sorbenti misti CaO/gesso e quindi probabilmente cio' dovrebbe essere possibile anche con sorbenti CKD/gesso [28].

Anche la produzione industriale di calce avviene in forni simili a quelli usati per il clinker. Le materie prime sono carbonati di calcio, carbonati di calcio e magnesio per la produzione di calce viva con aggiunte di calcari silicei o argillosi contenenti ferro per la produzione di calce idraulica. Nella produzione di calce viva la temperatura del forno raggiunge i 900°C, mentre la calcinazione deve essere spinta a temperature piu' elevate (circa 950-1250°C) per assicurare la combinazione degli elementi argillosi con la calce (calce idraulica).

Le emissioni di CO_2 dovute al processo sono stimate a circa 750 g /Kg CaO e quelle della combustione a circa 300-450 g /kg CaO, per un complessivo 1.1-1.2 kg CO_2 / Kg CaO. Nei forni a calce le emissioni di CO_2 sono mediamente piu' alte che nei forni a clinker. I gas di emissione pertanto contengono percentuali piu' alte di CO_2 (20-22 %) a fronte di un minor tenore di O_2 (6-7 %).

Un forno rotante per rientrare nello schema EU-ETS deve produrre almeno 50 t /giorno di calce ovvero circa 60 t/giorno di CO_2 emessi in un volume complessivo di gas dell' ordine di 300 t /giorno (cioe' 12-13 t /ora). Considerando 300 giornate lavorative all' anno, la quantita' totale di CO_2 emessa da un forno a calce di 50 MW e' di circa 18.000 t CO_2 / anno. Seppure un forno a calce di 50 MW rappresenta una sorgente emissiva di media intensita' (<0.1 Mt annue di CO_2) e' comunque soggetta alla Direttiva EU-ETS.

Le emissioni in atmosfera sono essenzialmente polveri di calcare e di calce e CO_2. In misura minore comprendono ossidi di azoto, NOx, ossidi di solfo SO_2, ossidi di carbonio CO. Le emissioni dipendono dal tipo di forno, dal tipo di calce (viva o idraulica), dalle condizioni operative, dal combustibile utilizzato, dalla qualita' del calcare. Tipiche concentrazioni rilevate in forni rotanti per la produzione di calce idrata sono: NOx (400-1800 ppm); SO_2 (< 800 ppm); polveri di calcare (20-200 ppm); CO (1-12 ppm).
Anche in questo caso bisognerebbe considerare un processo di desolforazione a caldo con sorbenti CKD/gesso prima di inviare il gas alla cella MCFC. E' probabile che un forno a calce viva emetta una minor quantita' di micro-inquinanti , ma non sono stati trovati dati precisi a riguardo.

5.3 Industria del vetro

L' industria del vetro in Italia e' responsabile della emissione di 2.9 Mt di CO_2 (anno 2008) sostanzialmente in linea con le quote assegnate.

Il vetro si ottiene per fusione in forni ad alta temperatura di una miscela omogenea di minerali (miscela vetrificabile) costituita da silice purissima, materiali fondenti come il carbonato di sodio o di potassio, ossidi stabilizzanti (MgO, CaO, PbO, BaO, B_2O_3), sostanze affinanti (solfati, loppa di altoforno, carbone), decoloranti (MnO_2), ed infine, nella produzione di vetri colorati, sostanze coloranti (CoO, CuO, zolfo-cadmio, selenio, etc.).

I forni fusori del vetro sono essenzialmente riconducibili a due tipi: a crogiolo (processo discontinuo) e a bacino (processo in continuo). I forni a crogiolo sono utilizzati per produzioni limitate (10-100 Kg di vetro/giorno). I forni con capacita' superiori a 20 t/giorno (rientranti nello schema EU-ETS) sono quelli a bacino (vedi Figura 7).

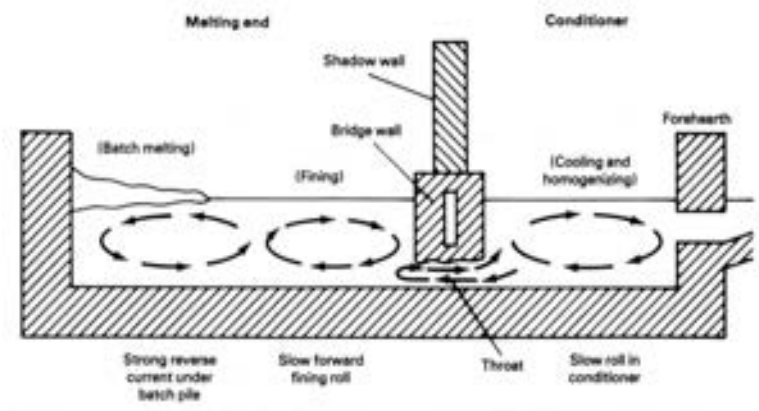

Figura 7 – Forno fusorio a bacino utilizzato in processi produttivi in continuo nell' industria del vetro.

Nel forno a bacino le materie prime dopo aver subito la fase di fusione e affinazione vengono convogliate attraverso una "gola" nella zona di omogeneizzazione e raffreddamento. Tale passaggio in "gola" permette la separazione della fase vetrosa pesante (esente da bolle) da quella piu' leggera (ricca di bolle) che non riesce a passare. Il riscaldamento del forno e' garantito da bruciatori (per irraggiamento) e da elettrodi sommersi (effetto Joule). Tali elettrodi sono in genere di grafite o di molibdeno. La temperatura nel forno a bacino varia a seconda della posizione degli

elettrodi e dei bruciatori. Nei forni a vetro sodico-calcico la temperatura massima e' intorno a 1500°C in corrispondenza dei bruciatori e scende a 900-1000°C nella zona di estrazione del vetro.

L' energia richiesta per fondere 1 kg di vetro da una miscela contenente 50 % rottame di vetro e' pari a 1050 kcal (pari a 1.22 kWh, considerando che 1 kWh=860 kcal). Il mix energetico italiano emette circa 0.53 kg CO_2/kWh, percio' si puo' ragionevolmente affermare che 1 kg di vetro produce circa 0.6 kg di CO_2 (con riciclo del rottame al 50%).

I fumi di camino di un forno fusorio del vetro hanno la seguente tipica composizione (vol %) [29]: CO_2=12; H_2O= 16.0; N_2=69; O_2=2.4; SO_2=300 ppm; NO_x=1500 ppm. Pertanto, un impianto di produzione del vetro della capacita' di 20 t/giorno emette mediamente 12 t di CO_2 in un volume di gas totale di circa 100 t (portata 4 t/h).

A causa della bassa concentrazione di ossigeno e della presenza di notevoli quantita' di micro-inquinanti corrosivi la tecnologia MCFC non appare uno strumento idoneo per la cattura post-combustione di CO_2 da questo settore industriale.

5.4 Industria ceramica

L' industria italiana della ceramica ha emesso circa 0.5 Mt di CO_2 nell' anno 2008 al di sotto del limite fissato a 0.8 Mt.

La Figura 8 visualizza una descrizione schematica delle varie fasi costituenti un generico processo di produzione di manufatti ceramici.

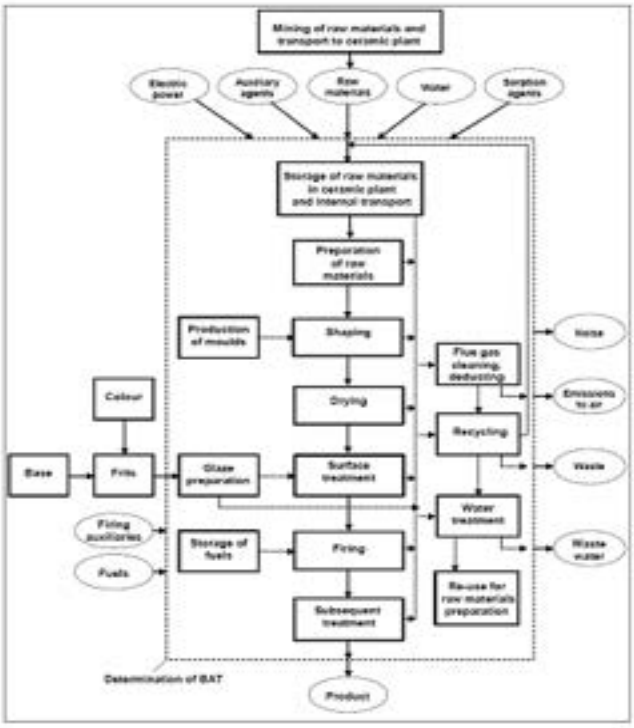

Figura 8 – Schema delle varie fasi di produzione dell' industria ceramica [30]

Circa il 70-80 % delle emissioni in atmosfera si producono nella fase di cottura dei materiali di partenza. L'anidride carbonica viene emessa sia per combustione che come risultato della decarbonatazione del calcare, una delle materie prime della pasta ceramica. La fase di cottura avviene in forni lunghi da 80 a 140 metri dove con appositi bruciatori si raggiungono temperature fino a 1200°C che trasformano la pasta nel manufatto ceramico finale.

Data la molteplicita' dei prodotti ceramici industriali (tegole, mattoni, mattoni refrattari, piastrelle, gres, porcellane) le emissioni di CO_2 possono variare anche di parecchio a seconda del tipo di impianto e di manufatto. Alcuni valori indicativi per diverse tipologie di prodotto sono indicati nella Tabella II. Tali valori di benchmark sono stati ricavati considerando la media delle emissioni dei dieci migliori impianti europei per ogni categoria di prodotto ceramico [30].

Product	Benchmark value (t CO_2/t-product)
Bricks and roof tiles	
- Low-density clay blocks	0.114
- High-density clay blocks	0.114
- Facing bricks	0.133
- Pavers	0.133
- Roof tiles	0.151
Wall and floor tiles	
- Wall tiles	0.300
- Floor tiles	0.300
- Spray dried powder	0.055
Refractory products	
- High-heat resistant products	0.335
- Low-heat resistant products	0.225

Tabella III – Valori di riferimento relativi a emissioni di CO_2 per tonnellata di prodotto ceramico suddiviso per categorie [29]

Tenendo conto del notevole eccesso di aria normalmente impiegato nel processo di cottura dei ceramici (20-60 %), la concentrazione di CO_2 al camino e' stimabile mediamente intorno all' 8-9% e quella dell' O_2 intorno al 5 %. Va pero' considerato che le emissioni in atmosfera contengono generalmente, oltre a polveri, notevoli quantita' di composti del fluoro, dello zolfo e del cloro. I rispettivi limiti di emissione in Italia sono (in mg/Nm^3): HF (5); SO2 (500); HCl(30) [31]. Nel caso dell' industria delle piastrelle si ha anche presenza di piombo (additivo degli smalti). Considerando che il volume di gas prodotto per tonnellata di prodotto varia fra 2 e 5 Nm^3 [32], un impianto che produce giornalmente 75 tonnellate di materiale ceramico emette ca. 150-400 tonnellate di emissioni in atmosfera.

Anche in questo settore la notevole presenza di microinquinanti corrosivi rende poco attraente l' industria del vetro come possibile sorgente di CO_2 concentrabile con la tecnologia MCFC.

5.5 Impianti a combustione a biomassa

Sulla spinta dell' attualita' delle questioni legate alle fonti di energia rinnovabile, ci si e' soffermati a considerare la possibilita' di abbinare un concentratore MCFC ad impianti di combustione a biomassa in quanto rientranti anch' essi nelle direttive EU-ETS per potenze installate superiori a 20 MW_t.

Biomassa e' un termine che include diverse tipologie di materiale organico anche molto diversi fra loro (ad esempio, legno, scarti della lavorazione e trasformazione del legno, scarti zootecnici, scarti agricoli e residui solidi urbani). L' uso energetico delle biomasse sta conoscendo una forte espansione in tutto il mondo a causa dei piu' bassi costi delle biomasse rispetto ai combustibili fossili ed alla loro (piu' che altro mal interpretata) capacita' di "impatto zero" sulle emissioni di gas ad effetto-serra. Grazie ad ingenti incentivi fiscali in Italia c'e' un crescente interesse per la produzione di energia elettrica mediante combustione di biomassa nelle cosiddette mini-centrali "a filiera corta" dove cioe' si utilizzano solo biomasse di scarto provenienti da zone limitrofe all' impianto (in un raggio non superiore a 20 Km). Le dimensioni medie di tali impianti sia aggirano sui 20 MW di potenza termica il che comunque significa dover trasportare all' impianto ogni anno con migliaia di camion una quantita' di biomassa equivalente al potere termico di circa 30.000 tonnellate di legna secca e dover prevedere l' abbattimento e poi lo smaltimento delle notevoli quantita' di ceneri prodotte nel processo di combustione.

Nonostante le centrali a biomassa siano incluse fra le fonti energetiche rinnovabili essendo considerate ad effetto neutro sulla emissione di CO_2, in realta' tali centrali emettono notevoli quantita' di inquinanti in atmosfera come polveri sottili (pm_{10}) e ultra-sottili ($pm_{2.5}$), spesso contenenti anche metalli pesanti tossici, ossidi di azoto, ossidi di solfo, idrocarburi aromatici, diossine, ecc. prodotte sia direttamente in centrale che per effetto delle operazioni di raccolta e trasporto. Normalmente un gas combusto da biomassa contiene una percentuale di CO_2 intorno al 10-12 % ed ossigeno al 5-7 %, calcolato su base secca. Questa composizione rientra nella zona 2 di funzionamento del concentratore MCFC (vedi Fig. 1) ovvero di operativita' in condizioni di alta penalita' energetica (> 20 %). Utilizzando dati di letteratura relativi ad un impianto di 64 MW_t [33], la portata oraria di gas combusti risulta essere di circa 120 t / h corrispondenti a circa 120.000 t /a di emissioni di CO_2 da camino. Occorrebbero in definitiva 10 unita' MCFC da 2 MW ciascuna per la cattura dell' 80 % della CO_2 emessa annualmente con costi di separazione molto alti simili a quello dello scenario 1 del cap. 3.

In aggiunta a quanto detto, andrebbero poi previsti dei sistemi di depurazione gas per l' abbattimento dei molti micro-inquinanti corrosivi. Va detto che al momento esistono diverse tecnologie messe a punto e utilizzate per la depurazione dei gas di combustione di biomassa da polveri e da micro-inquinanti gassosi [33] che permettono il rispetto degli attuali limiti di emissione. Interessante in particolare, il processo Neutrec™ messo a punto da Solvay accreditata come capace di abbattere efficacemente la maggior parte degli micro-inquinanti acidi gassosi (SO_2, HF, HCl) mediante semplici reazioni chimiche con un additivo basico quale il bicarbonato di sodio iniettato nel gas combusto a temperature superiori ai 130° [33]. Comunque, una tipica composizione di gas combusto trattato con il processo Neutrec™ indica che il livello di micro-inquinanti corrosivi (es: HCl 5 ppm; SO_2 10 ppm; HF 2ppm) rimane troppo alto per un uso dei gas di combustione da biomassa per alimentare il catodo di un concentratore MCFC, per cui

bisognerebbe prevedere sistemi aggiuntivi di depurazione dei gas, con ulteriore lievitazione dei costi della cattura.

6. CONCLUSIONI

A conclusione di questo studio si riassumono nella seguente tabella i principali punti di forza e di debolezza della tecnologia MCFC applicata alla separazione di CO_2 da impianti di potenza:

Punti di forza	Punti deboli
Chimismo del processo	Costi elevati di investimento e di cattura
Produzione aggiuntiva di elettricita'	Bassa capacita' di cattura
Basso impatto ambientale	Sensibilita' alle condizioni operative
Tecnologia sviluppata e pronta per la produzione seriale	Bassa tollerabilita' ai micro-inquinanti
	Durata non soddisfacente degli impianti MCFC
	Riprogettazione impianti per uso ottimizzato come concentratore

Tabella IV – Concentratore MCFC per la separazione di CO_2 da impianti di potenza: punti di forza e di debolezza

In definitiva, sulla base delle analisi svolte si puo' concludere che:

- Il costo complessivo di un sistema di cattura con concentratore a carbonati fusi in abbinamento ad impianto di potenza dovrebbe attestarsi intorno a 85 € /t CO_2, ponendosi nella parte alta della forchetta dei valori ammissibili, seondo le linee-guida internazionali.

- Gli alti volumi di gas emessi da un impianto di potenza richiede studi approfonditi delle condizioni fluidodinamiche interne alla cella MCFC e probabile riprogettazione della cella / stack.

- In considerazione degli alti costi di investimento un sistema separativo basato su tecnologia MCFC ha senso solo se applicato a grandi impianti emissivi soggetti alle direttive EU-ETS

per il processamento di almeno 0.1 Mt CO_2 /anno, il che significa dover considerare filiere di unita' MCFC di taglia complessiva fra 10 e 20 MW.

- Vi e' infine da rilevare che allo stato attuale della tecnologia i costi di un concentratore MCFC sono in realta' molto piu' alti di quelli sopra indicati se teniamo conto che la vita utile di un impianto MCFC non e' superiore ai tre anni anche considerando la miglior tecnologia oggi disponibile (e non dieci come ottimisticamente assunto nei calcoli).

- Il costo della cattura da sorgente emissiva concentrata in CO_2 (ovvero da impianto manifatturiero dove si ha produzione di CO_2 da processi chimici di trasformazione oltre che da combustione) dovrebbe attestarsi intorno ai 32 € / t CO_2, cioe' nella parte bassa della forchetta dei valori ammissibili.

- Applicazioni potenzialmente interessanti per un sistema di concentrazione MCFC nell' industria manifatturiera soggetta alle direttive EU-ETS sono state individuate nella cattura di CO_2 da gas di altoforno e da cementifici per via del loro alto contenuto di CO_2 e volumi di gas da trattare maggiormente compatibili con le caratteristiche di funzionamento di una cella MCFC.

- In particolare, nei cementifici il processo di rimozione degli ossidi solfo dai gas di processo contenenti CO_2 potrebbe sfruttare la disponibilita' in abbondanza dei cosiddetti CKD (Clinker Kiln Dust) ovvero scarti della lavorazione del clinker e che sono costituiti da polveri fini di ossidi basici (es., K_2O, CaO) caratterizzati da elevatissime capacita' di assorbimento di tutti i micro-inquinanti acidi, compresi gli ossidi di solfo.

- Da ultimo, si richiama l' attenzione sul fatto che l' elettrolisi della CO_2 in carbonati fusi, se fosse realizzabile su scala industriale, introdurrebbe un concetto nuovo di utilizzo della tecnologia a carbonati fusi nell' ambito delle applicazioni CCS. Elettrolizzatori MCFC potrebbero essere proposti come innovativo sistema ibrido di cattura combinando metodologie di cattura post-combustione e ossi-combustione, a costi prevedibilmente minori rispetto all' uso originariamente proposto delle celle MCFC come concentratori.

7. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

[1] Gazzetta Ufficiale dell' Unione Europea, L 275 del 25 ottobre 2003;

[2] Gazzetta Ufficiale dell' Unione Europea, L 8 del 13 gennaio 2009;

[3] IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, Capitolo Terzo "Capture of CO_2", (B. Metz, O. Davidson e altri, eds.), Cambridge University Press, New York, (2005);

[4] A. Amorelli, M. B. Wilkinson, P. Bedont e altri, "*An experimental investigation into the use of molten carbonate fuel cells to capture CO_2 from gas turbine exhaust gases*", Energy 29 (2004), 1279-1284;

[5] M. Lusardi, B. Bosio, E. Arato, "*An example of innovative application in fuel cell system development: CO_2 segregation using Molten Carbonate Fuel Cells*", Journal of Power Sources 131 (2004), 351-360;

[6] K. Sugiura, K. Takei, K. Tanimoto, Y. Miyazaki, "*The carbon dioxide concentrator by using MCFC*", Journal of Power Sources 118 (2003), 218-227;

[7] M. Toyota, "*Development of CO_2 capture system with MCFC*", Fuel Cell Seminar, 27-30 Ottobre 2008, Phoenix, Arizona;

[8] Brevetto USA N°. US7,396,603 B2 "*Integrated high efficiency fossil fuel power plant /fuel cell system with CO_2 emissions abatement*", rilasciato in data 8 luglio 2008;

[9] IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, Capitolo Secondo "Sources of CO_2", (B. Metz, O. Davidson e altri, eds.), Cambridge University Press, New York, (2005);

[10] IPCC Working Group III Report on Climate Change 2007-Mitigation of Climate Change, (B. Metz, O. Davidson e altri, eds.), Cambridge University Press, New York, (2007);

[11] Fuel Cell Handbook, 7^a edizione, edito da DOE-NETL, novembre 2004;

[12] D.A. Shores, J.R. Selman, E.T. Ong, "*Cathode degradation*" Final Report, DOE-METC, dicembre 1989;

[13] H. Morita, M. Komoda e altri, "*Performance analysis of molten carbonate fuel cell using a Li/Na electrolyte"* , Journal of Power Sources 112 (2002) 509-518;

[14] F. Yoshiba, H. Morita e altri, "*Improvement of electricity generating performance and life expectancy of MCFC stack by applying Li/Na carbonate electrolyte. Test results and analysis of 0.44 m^2/14 cell/10kW and 1.03m^2/10 cell/10 kW-class stack*", Journal of Power Sources 128 (2004) 152-164;

[15] D. Marra, B. Bosio, E. Arato, "*Fluido-dynamic characterization of MCFC gas distributors*", Chemical Engineering and Processing: Process Intensification 48 (2009) 797-807;

[16] M. Kawase, Y. Mugikura, T. Watanabe, Y. Hiraga, T. Ujihara, "*Effects of NH_3 and NO_x on the performance of MCFCs*", Journal of Power Sources 104, (2002) 265-271;

[17] L. Walke, K. Atkinson, D. Clark, D. Scardaville, J. Winnick, *"Recovery of CO_2 from flue gas using an electrochemical membrane"*, Gas. Sep. Purif., 2, (1988) 72-76;

[18] J. Winnick, "*Electrochemical Membrane gas separation*" Chem. Eng. Prog., (1990) 41-46;

[19] J. Weaver, J. Winnick, "*The molten carbonate carbon dioxide concentrator: cathode performance at high CO_2 utilization*", Journal of Electrochemical Society, 130 (1) (1983) 20-28;

[20] H. Kasai, "*CO_2 electrochemical separation by molten carbonate technology*", Fuel Chemistry Division Preprints, 47 (1) (2002) 69-70;

[21] T.Jacobsen, G.H.J. Broers, "*Single electrode heat effects*" , Journal of Electrochemical Society, 124 (2) (1977) 207-214;
[22] C.E. Bauker jr. "*Oxygen Enhanced Combustion*" , CRC Press, Boca Raton, Florida, (1998);
[23] sito Internet del Gestore Mercato Elettrico: www.mercatoelettrico.org;
[24] C. Hendriks, E. de Visser, D. Jansen, M. Carbo, G. Ruijg, J. Davison, "*Capture of CO_2 from medium-scale emission sources*", Energy Procedia, 1 (2009) 1497-1504.
[25] Y. Ma, G.G. Karady e altri, "*Economic feasibility prediction of the commercial fuel cells*", Energy Conversion and Management 50 (2009) 422-430;
[26] G. Moncada Lo Giudice, F. Asdrubali, F. Rossi, "*Energia e cambiamenti climatici – La sfida del XXI secolo- parte prima* ", La Termotecnica (2007), Anno LXI, 36-41;
[27] G. Pulieri, "*Il reattore ibrido: la siderurgia del futuro?",* Tesi di fine corso STEELMASTER 2000, Terni , gennaio 2001;
[28] Pubblicazione DOE/NETL: "*Cement kiln flue gas recovery scrubber project: a DOE assessment*", DOE-NETL-2002-1163, novembre 2001, Morgantown, WV, USA;
[29] Brevetto USA N° 3,880,639 (31 dicembre 1972); titolo: "*Sulfur recovery from glass melting and refining*".
[30] Rapporto tecnico Ecofys: "Sector Report for the ceramics industry", novembre 2009, contratto EU N°070307/2008/51577/0/ETU/C2.
[31] C. Prieur, *"Riduzione dei rifiuti inquinanti nell' ambiente delle fabbriche di ceramica in Europa"*, Ceramica Int. 334 (1994) 3441.
[32] R. Bouscaren, "Atmospheric pollution in brick and tile production", Tile & Brick Int., 9 (6) (1993), 364367.
[33] M. Giavazzi, "La riduzione dell' impatto ambientale da combustione di biomassa solida attraverso le tecnologie di depurazione fumi", Atti del Convegno ATI (Associazione Termotecnica Italiana)- Fondazione Megalia, 20 maggio 2010, Milano.