



Ricerca di Sistema elettrico

Simulazione del funzionamento di celle elettrolitiche ad alta e media temperatura e analisi tecnico-economica del processo di elettrolisi del vapore in carbonati fusi

M.A. Murmura, S. Cerbelli, S. Lo Conte, M.C. Annesini

SIMULAZIONE DEL FUNZIONAMENTO DI CELLE ELETTROLITICHE AD ALTA E MEDIA TEMPERATURA E ANALISI TECNICO-ECONOMICA DEL PROCESSO DI ELETTROLISI DEL VAPORE IN CARBONATI FUSI

M.A. Murmura, S. Cerbelli, S. Lo Conte, M.C. Annesini
Università degli Studi di Roma "La Sapienza"

Dicembre 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - III annualità

Obiettivo: Tecnologie

Progetto: 1.2 Sistemi di accumulo, compresi elettrochimico e power to gas, e relative interfacce con le reti

Work package: 3 Power to Gas

Linea di attività: 3.56 Validazione di modelli ed analisi tecnico-economica per i processi di elettrolisi del vapore in carbonati fusi

Responsabile del Progetto: Giulia Monteleone, ENEA

Responsabile del Work package: Luca Turchetti, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "*Validazione di modelli ed analisi tecnico-economica per i processi di elettrolisi del vapore in carbonati fusi*"

Responsabile scientifico ENEA: Ing. Luca Turchetti

Responsabile scientifico UNIROMA1: Prof.ssa Maria Cristina Annesini

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 SVILUPPO DEL MODELLO 2D.....	6
2.1 DESCRIZIONE DEL SISTEMA.....	6
2.2 DESCRIZIONE DEL MODELLO.....	7
2.2.1 <i>Canale del gas</i>	7
2.2.2 <i>Elettrodi</i>	8
2.2.3 <i>Elettrolita</i>	9
3 RISULTATI.....	10
3.1 ELETTROLISI AD ALTA TEMPERATURA.....	10
3.2 ELETTROLISI A MEDIA TEMPERATURA.....	16
4 VALIDAZIONE DEL MODELLO.....	20
5 EFFETTI TERMICI.....	22
6 CONFRONTO DI CONFIGURAZIONI.....	24
7 ANALISI DI PROCESSO.....	26
8 ANALISI ECONOMICA.....	34
8.1 COSTI DI CAPITALE.....	34
8.2 COSTI DI ESERCIZIO.....	35
8.3 COSTI DI PRODUZIONE DELL'IDROGENO.....	36
9 CONCLUSIONI.....	37
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	39
APPENDICE: CURRICULUM VITAE DEGLI AUTORI.....	41

Sommario

In questo rapporto è descritto un modello 2D costruito per descrivere il funzionamento di una MCEC operante sia a temperature di 550-650°C, ovvero le temperature tradizionalmente proposte per il processo, sia a temperature di 450-550°C. Per poter abbassare la temperatura operativa è stato proposto l'uso una miscela eutettica ternaria $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ con composizione molare 43.5/31.5/25 %, la quale ha una temperatura di fusione di 397°C.

I modelli 2D sono stati sviluppati sulla base dei risultati dei modelli 0D e 1D ottenuti nella precedente annualità e validati con nuovi dati sperimentali, ottenuti operando la stessa cella ma variando le portate e le composizioni dei gas alimentati. L'accordo tra dati sperimentali e calcolati è risultato molto buono, nonostante il nuovo modello tenga conto anche delle resistenze legate ai gradienti di concentrazione nei canali del gas e negli elettrodi, confermando quanto concluso nella precedente annualità circa l'importanza delle perdite ohmiche nello strato di elettrolita rispetto agli altri contributi alla sovratensione. Un confronto delle curve tensione-corrente ottenute alimentando i gas in equicorrente e in controcorrente ha evidenziato che la modalità di alimentazione non ha effetti sul comportamento della cella.

Il modello è stato esteso per valutare l'entità degli effetti termici, che si sono rivelati essere importanti e hanno indicato l'utilità di future indagini sul comportamento di celle adiabatiche.

L'analisi del processo ha permesso di evidenziare che è possibile ottenere un'efficienza termochimica intorno al 35%, considerando una conversione nell'elettrolizzatore del 52% dell'acqua alimentata. Il costo di produzione di idrogeno, con il processo proposto, varia tra 5 e 9.5 €/kg, dipendentemente dal costo dell'energia elettrica e dell'elettrolizzatore. Tali valori sono in linea con quelli riportati in letteratura per altri processi elettrochimici.

1 Introduzione

Il funzionamento di una cella a combustibile a base di carbonati fusi di metalli alcalini è stato dimostrato per la prima volta nel 1960 [1]; oggi la tecnologia ha raggiunto un livello di maturità tale da permetterne la commercializzazione in paesi come l'Italia, gli Stati Uniti, il Giappone, la Corea del Sud e la Germania [2]. Viceversa, le celle elettrolitiche a carbonati fusi sono state studiate solo a partire dal 2010 [3] e sempre invertendo la polarizzazione di celle progettate per operare in modalità di cella a combustibile [4-5].

I componenti principali delle celle di elettrolisi a carbonati fusi sono gli elettrodi porosi, una matrice solida porosa in cui viene trattenuto l'elettrolita liquido e due canali del gas, in prossimità degli elettrodi. È possibile realizzare le celle utilizzando diverse configurazioni geometriche; in particolare la geometria planare rettangolare è quella più utilizzata su scala di laboratorio ma l'uso di celle cilindriche è stato proposto per l'applicazione su larga scala.

Una rassegna bibliografica sulle celle elettrolitiche ha evidenziato anche una notevole carenza di modelli 2D, in particolare per celle a carbonati fusi. Sembrano essere completamente assenti modelli 2D per l'elettrolisi in carbonati fusi [6].

Di seguito si riporta un riassunto dei fenomeni descrivibili con i modelli di diversa scala, come discusso in maggior dettaglio nel rapporto della prima annualità [6]

1. I modelli cosiddetti 0D permettono di descrivere la relazione esistente tra tensione applicata e corrente circolante. È possibile distinguere tra i contributi di sovratensione ohmica, di polarizzazione e di attivazione, ma solo attraverso parametri empirici e senza una descrizione di dettaglio degli effetti di condizioni operative e, soprattutto, geometria sul comportamento della cella. Hanno il vantaggio di essere molto semplici e di aiutare nell'individuazione delle resistenze più importanti, ma la possibilità di estrapolare i risultati a celle operanti in condizioni diverse è molto limitata.
2. I modelli 1D permettono di descrivere in maggior dettaglio rispetto ai modelli 0D i diversi contributi di sovratensione, includendo alcune informazioni relative alla geometria della cella. In particolare, è possibile distinguere i processi anodici da quelli catodici. Il limite principale risiede nel fatto che le celle raramente hanno geometrie tali da poter essere descritte adeguatamente da un modello 1D e pertanto non è possibile valutare con precisione i diversi contributi di sovratensione. Inoltre sono limitate le possibili considerazioni sull'effetto della geometria della cella.
3. I modelli 2D permettono di descrivere completamente celle singole, quantificando l'effetto dei parametri operativi e geometrici sul comportamento del sistema. Chiaramente questo vantaggio è controbilanciato dalla maggiore complessità nella messa a punto del modello, dalla necessità di avere a disposizione i valori di un elevato numero di parametri chimico-fisici e dal maggior onere computazionale. È però evidente che, nella fase di messa a punto di un processo, i modelli 2D possono fornire informazioni importanti per accompagnare la progettazione di una cella.

2 Sviluppo del modello 2D

2.1 Descrizione del sistema

Il sistema descritto con il modello 2D è rappresentato schematicamente in Figura 1. Si considera una cella costituita da un catodo in Ni e un anodo in NiO. I gas catodico e anodico vengono alimentati in equicorrente in canali adiacenti, rispettivamente, al catodo e all'anodo. Nel paragrafo 6 è stata considerata anche l'effetto dell'alimentazione dei gas in controcorrente. Il gas catodico è costituito da una miscela di CO₂, H₂O, H₂ e CO, in proporzioni variabili. Il gas anodico è invece costituito da una miscela di CO₂ e O₂ in rapporto molare 2:1. Le dimensioni della cella sono quelle riportate in Figura 1. Gli elettrodi hanno una superficie quadrata di 81 cm² e spessore di 0.35 mm. La matrice porosa in LiAlO₂ nella quale è contenuto l'elettrolita liquido e i canali dei gas hanno tutti uno spessore di 0.7 mm.

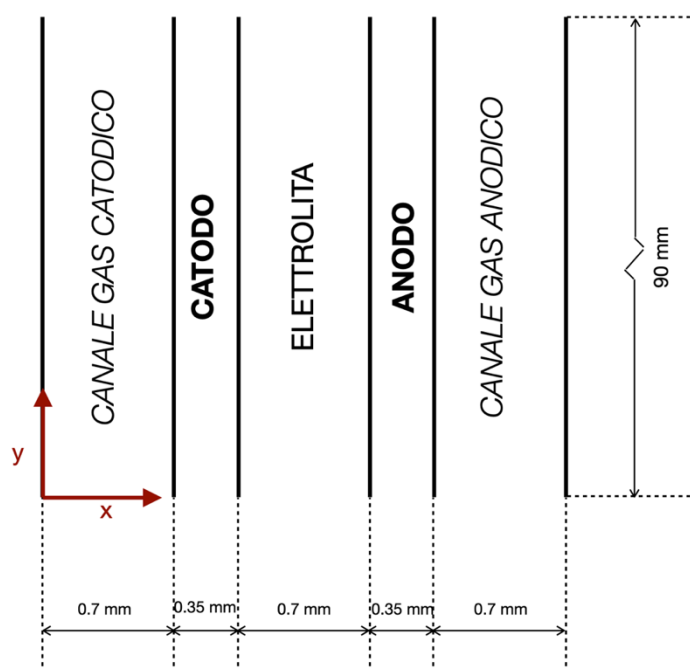


Figura 1. Schema della cella elettrolitica descritta (non in scala)

La semi-reazione di riduzione dell'acqua

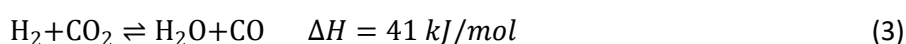


avviene all'interfaccia a tre fasi catodo/elettrolita/gas che si forma a seguito della diffusione di gas ed elettrolita liquido nei pori del catodo. La superficie di reazione si considera uniformemente distribuito all'interno del volume dell'elettrodo. Gli ioni carbonato prodotti al catodo vengono trasportati dall'elettrolita verso l'anodo, dove avviene la loro ossidazione



anch'essa all'interfaccia a tre fasi anodo/elettrolita/gas. Il gas prodotto diffonde verso il canale del gas anodico.

All'interno del canale del gas catodico può avvenire la reazione di reverse-water-gas shift (rWGS)



2.2 Descrizione del modello

Il modello è stato sviluppato considerando la geometria piana riportata schematicamente in Figura 1. I domini descritti sono:

- Canale del gas catodico
- Catodo
- Matrice elettrolitica
- Anodo
- Canale del gas anodico

Nei successivi paragrafi vengono riportate le principali equazioni adottate in ciascun dominio. Inizialmente è stato ipotizzato che la cella operi in condizioni isoterme e pari alla temperatura di ingresso del gas. Gli effetti termici sono stati considerati successivamente.

2.2.1 Canale del gas

All'interno del canale del gas si considerano che siano presenti i seguenti fenomeni:

1. trasporto di materia dei componenti per diffusione e convezione;
2. reazione di reverse-water gas shift (rWGS) nel canale del gas catodico;
3. assenza di reazioni chimiche nel canale del gas anodico;

Per quanto riguarda la reazione di rWGS (Eq. (3)), si considera il raggiungimento di condizioni locali di equilibrio chimico, dati i livelli di temperatura e la presenza di un elettrodo in nichel, materiale in grado di catalizzare la reazione. Più nel dettaglio, la velocità di produzione del CO è stata descritta con una cinetica del primo ordine rispetto ad acqua e CO₂

$$R_i = kp_{H_2O}p_{CO_2}(1 - \eta) \quad (4)$$

dove η indica la distanza dall'equilibrio ed è dato da

$$\eta = \frac{1}{K_{eq}} \frac{p_{CO}p_{H_2O}}{p_{H_2}p_{CO_2}} \quad (5)$$

ed è stato imposto un valore della costante cinetica sufficientemente alto da avere in tutto il canale del gas condizioni locali di equilibrio chimico.

La velocità del gas è stata considerata costante e uniforme ed è stata valutata in base alla portata alimentata e alla sezione di ingresso dei canali.

Il bilancio di materia dei singoli componenti è stato scritto considerando la reazione di rWGS, il trasporto per convezione e la diffusione. Quest'ultima è stata descritta attraverso la legge di Stefan-Maxwell per la diffusione in miscele multicomponente

$$\nabla \cdot \mathbf{j}_i + \rho \mathbf{u} \nabla \omega_i = R_i \quad (6)$$

essendo, per la continuità,

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (7)$$

e dove il flusso diffusivo dell' i -esimo componente, j_i è dato da

$$\mathbf{j}_i = -\rho \omega_i \sum_k D_{ik} \left(\nabla x_k + \frac{1}{P} [(x_k - \omega_k) \nabla P] \right) \quad (8)$$

dove \mathcal{D}_{ik} sono i coefficienti di diffusione binari, x_k è la frazione molare molare del k -esimo componente e ω_i è la frazione ponderale dell' i -esimo componente.

La densità dei gas è stata valutata mediante l'equazione di stato dei gas perfetti.

Le condizioni al contorno per i bilanci di materia sono

$$\left\{ \begin{array}{ll} \omega_i = \omega_i^0 & \text{in } z = 0 \\ \mathbf{j}_i \cdot \mathbf{n}_1 = 0 & \text{in } z = L \\ (\mathbf{j}_i + \rho \mathbf{u} \omega_i) \cdot \mathbf{n}_2 = 0 & \text{sulla parete solida} \\ (\mathbf{j}_i + \rho \mathbf{u} \omega_i) \cdot \mathbf{n}_3|_{s^-} = (\mathbf{j}_i + \rho \mathbf{u} \omega_i) \cdot \mathbf{n}_3|_{s^+} & \text{tra canale del gas ed elettrodo} \end{array} \right. \quad (9)$$

dove \mathbf{n}_1 , \mathbf{n}_2 e \mathbf{n}_3 sono i vettori ortogonali alle superfici sulle quali sono state applicate le condizioni al contorno e L indica la lunghezza del canale.

In Tabella 1 sono riportati i valori dei principali parametri, relativi al canale del gas anodico e catodico. Tali condizioni sono quelle in cui sono state effettuate le prove sperimentali con le quali si intendono confrontare i risultati del modello. Ovviamente, una volta messo a punto, il modello può essere esteso per lo studio del comportamento della cella in condizioni operative diverse.

Tabella 1. Parametri del modello relativo ai canali del gas

Parametro	Catodo	Anodo
u_0 [m/s]	0.3	0.6
P_{out} [atm]	1	1
T [K]	843-923	843-923
$y_{N_2}^0$ [-]	0.25	0.50
$y_{CO_2}^0$ [-]	0.25	0.25
y_{CO}^0 [-]	-	-
$y_{H_2}^0$ [-]	0.25	-
$y_{H_2O}^0$ [-]	0.25	-
$y_{O_2}^0$ [-]	-	0.25
L [mm]	90	90
s [mm]	0.7	0.7

2.2.2 Elettrodi

Come spiegato precedentemente, gli elettrodi sono costituiti da Ni (catodo) o NiO (anodo) porosi. L'elettrolita liquido penetra all'interno dei pori degli elettrodi e il gas diffonde all'interno dell'elettrolita. Nella descrizione degli elettrodi si deve quindi tenere conto di

1. trasporto degli elettroni all'interno del solido;
2. trasporto degli ioni nell'elettrolita;
3. reazione elettrochimica all'interfaccia a tre fasi solido-liquido-gas;
4. diffusione del gas;

La conservazione della carica è espressa dalla relazione

$$\nabla \cdot i_s = -i_{v,TOT} \quad (10)$$

dove i_s è la densità di corrente e $i_{v,TOT}$ rappresenta la generazione degli elettroni per effetto della reazione elettrochimica, espressa tramite l'equazione di Butler-Volmer

$$i = i_{0,ref} (\exp(\alpha_a n F \eta_{ref}) g_a - \exp(-\alpha_c n F \eta_{ref}) g_c) \quad (11)$$

con $\alpha_a = \alpha_c = 0.5$, mentre le funzioni che tengono conto della deviazione della composizione rispetto a quella di riferimento sono data da

$$g_m = \prod_{i=1}^{n_c} \left(\frac{p_i}{p_{i,ref}} \right)^{\nu_i} \quad (12)$$

dove il pedice m viene usato per indicare genericamente un elettrodo e ν_i indica il coefficiente stechiometrico dell' i -esimo componente in ciascuna semi-reazione.

Il trasporto degli elettroni può essere descritto tramite la legge di Ohm

$$i_s = -\sigma_s \nabla \phi_s \quad (13)$$

dove ϕ_s è il potenziale della fase solida e σ_s è la conducibilità elettronica dell'elettrodo (solido). In questa sede, la conducibilità elettronica è stata considerata costante con la temperatura e pari a 10^3 S/m per l'anodo e 10^5 S/m per il catodo.

La diffusione del gas è descritta attraverso la legge di Stefan-Maxwell, come fatto nel canale del gas, correggendo il coefficiente di diffusione attraverso la relazione di Bruggeman, per tener conto della frazione di volume effettivamente occupata dal gas

$$\mathcal{D}_{ik,eff} = \epsilon_g^{1.5} \mathcal{D}_{ik} \quad (14)$$

dove ϵ_g è la frazione volumetrica del gas nell'elettrodo.

2.2.3 Elettrolita

Nell'elettrolita si deve considerare il trasporto delle specie cariche, in questo caso rappresentate dagli ioni carbonati. È importante notare che i bilanci relativi all'elettrolita si applicano sia nello strato della matrice elettrolitica vera e propria, sia all'interno degli elettrodi porosi. La differenza principale risiede nel valore assunto dalla conducibilità ionica effettiva, come spiegato più avanti.

La conservazione della carica può essere espressa tenendo conto che deve essere rispettata la condizione

$$\nabla \cdot i_s + \nabla \cdot i_l = 0 \quad (15)$$

dove i_l rappresenta la densità di corrente nella fase liquida, vale a dire nell'elettrolita. Tenendo conto dell'Eq.(10) si ottiene

$$\nabla \cdot i_l = i_{v,TOT} \quad (16)$$

e il trasporto di specie cariche è correlato ancora una volta al potenziale attraverso la legge di Ohm

$$i_l = -\sigma_l^{eff} \nabla \phi_l \tag{17}$$

dove ϕ_l è il potenziale della fase liquida e σ_l^{eff} è la conducibilità ionica effettiva dell'elettrolita, il cui valore dipende dalla conducibilità ionica intrinseca dell'elettrolita liquido, dalla frazione volumetrica di elettrolita e dalla tortuosità del mezzo. Anche in questo caso è possibile ricorrere a una valutazione della conducibilità effettiva attraverso una relazione tipo Bruggeman o introducendo un fattore correttivo moltiplicativo. I valori di conducibilità ionica effettiva sono riportati nel paragrafo successivo.

3 Risultati

3.1 Elettrolisi ad alta temperatura

Il modello 2D è stato inizialmente risolto nelle condizioni di temperatura alla quale sono state effettuate le prove sperimentali [10] e che sono state precedentemente analizzate utilizzando un modello 1D [6] e con il quale è stato possibile determinare che, nelle condizioni adottate, la velocità di reazione catodica non è controllante ($i_{ref,cat}^0 \rightarrow \infty$). In questa sede sono stati utilizzati gli stessi valori di conducibilità ionica effettiva all'interno di anodo, catodo ed elettrolita e di conducibilità elettronica effettiva negli elettrodi di quelli utilizzati nel precedente modello 1D. Le correnti di scambio di riferimento all'anodo al variare della temperatura sono state fissate pari ai valori ottenuti dalla correlazione dei dati sperimentali effettuata con il modello 1D. In Tabella 2 sono riassunti i valori dei principali parametri. Le conducibilità elettroniche effettive sono state considerate costanti con la temperatura e pari a $10^5 S/m$ al catodo e $10^3 S/m$ all'anodo.

Tabella 2. Conducibilità ioniche effettive e corrente di scambio anionica a diverse temperature

T [K]	$\sigma_{l,eff}^{catodo} [S/m]$	$\sigma_{l,eff}^{anodo} [S/m]$	$\sigma_{l,eff}^{matrice} [S/m]$	$i_{ref,an}^0 [A/m^2]$
843	3.61	1.52	3.96	0.062
863	3.95	1.63	4.35	0.080
883	4.29	1.74	4.75	0.092
903	4.65	1.86	5.13	0.123
923	5.02	1.98	5.53	0.162

In Figura 2 sono riportati gli andamenti tensione-corrente ottenuti nelle condizioni e con i parametri operativi riassunti nelle Tabelle 1 e 2, a confronto con i dati sperimentali. Analogamente a quanto visto con il modello 1D, sviluppato nella precedente annualità [6], si nota una deviazione del potenziale a circuito aperto calcolato rispetto a quello osservato sperimentalmente. D'altra parte, questo comportamento era prevedibile, trattandosi degli stessi dati sperimentali ed essendo la deviazione sufficientemente piccola da poter essere attribuita a imprecisioni nella valutazione delle costanti di equilibrio delle reazioni chimiche ed elettrochimiche o alla presenza di impurezze nell'alimentazione alla cella. Scostamenti dell'ordine di 0.05 V tra il potenziale a circuito aperto calcolato e sperimentali erano anche stati osservati precedentemente in letteratura [9].

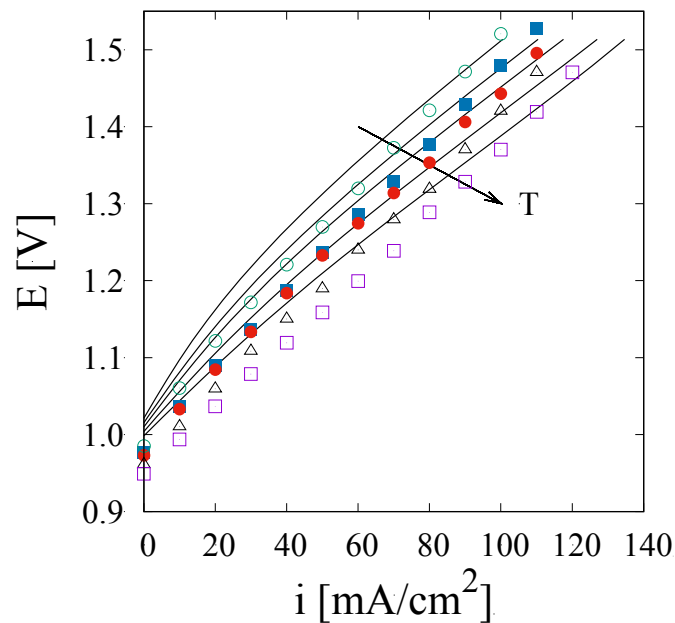


Figura 2. Curve tensione-corrente a temperature comprese tra 843 e 923 valutate nelle condizioni riportate nella Tabelle 1 e 2 e confronto con i dati sperimentali (punti).

In Figura 3 sono riportati gli stessi confronti, ottenuti a seguito della correzione del potenziale a circuito aperto. È interessante notare l'ottimo accordo con i dati sperimentali, soprattutto considerando che tutti i parametri presenti nel modello sono stati ottenuti da letteratura o a partire dalla precedente correlazione dei dati sperimentali con il modello 1D.

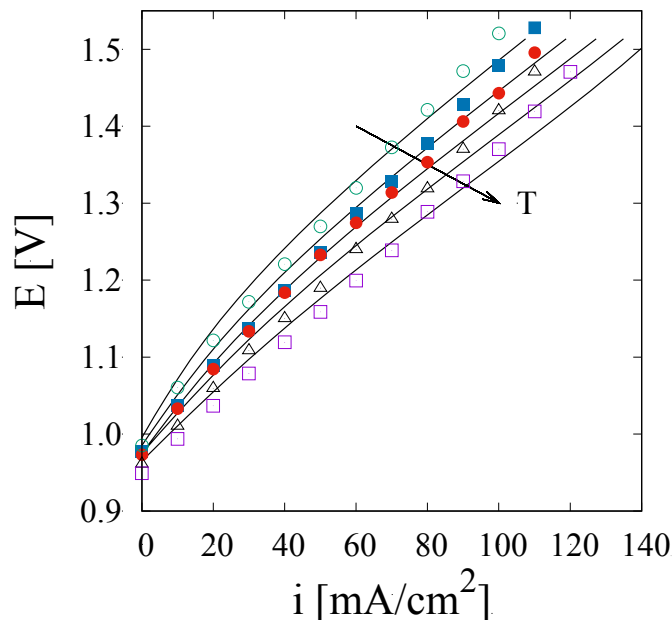


Figura 3. Curve tensione-corrente a temperature comprese tra 843 e 923 valutate nelle condizioni riportate nella Tabelle 1 e 2 con potenziale a circuito aperto corretto e confronto con i dati sperimentali (punti).

Per poter determinare l'avanzamento delle due reazioni, quella di rWGS e quella elettrochimica, sono stati analizzati i profili di concentrazione delle specie gassose che partecipano alle due reazioni per la cella operante a 883 K e con un potenziale applicato di 1.5 V. Si può notare che già a 5 mm dalla sezione di ingresso,

la composizione del gas è nettamente diversa da quella di ingresso a causa della rapida velocità iniziale della reazione di rWGS.

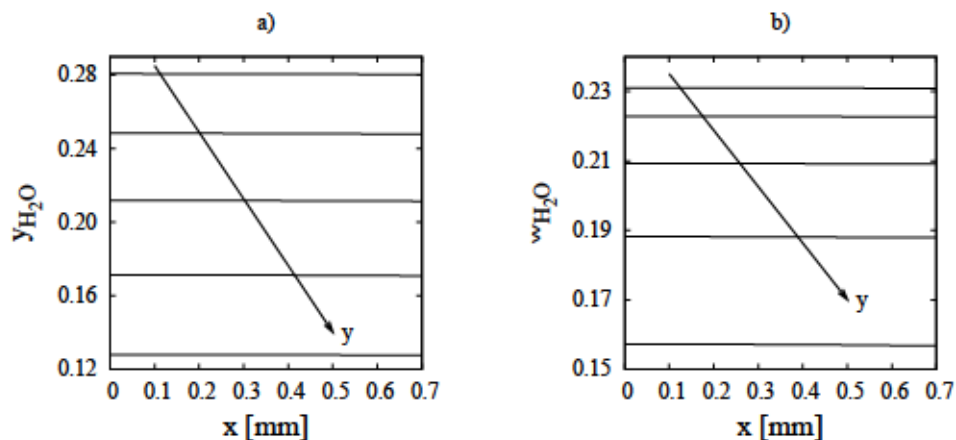


Figura 4. Profili di concentrazione dell’H₂O in termini di frazioni molari (a) e ponderali (b) a distanza dalla sezione di ingresso del gas catodico di 5, 25, 45, 65 e 85 mm a 883 K e E_{app}=1.5 V.

Le Figure 4 e 5 mostrano gli andamenti della concentrazione di acqua e idrogeno lungo il canale del gas catodico. La frazione molare di acqua diminuisce mentre quella di idrogeno aumenta perché prevale l’effetto della reazione di elettrolisi su quello di rWGS. I corrispondenti profili della CO₂ sono riportati in Figura 6, dalla quale si nota una netta riduzione della frazione molare di questa specie, che viene consumata da entrambe le reazioni.

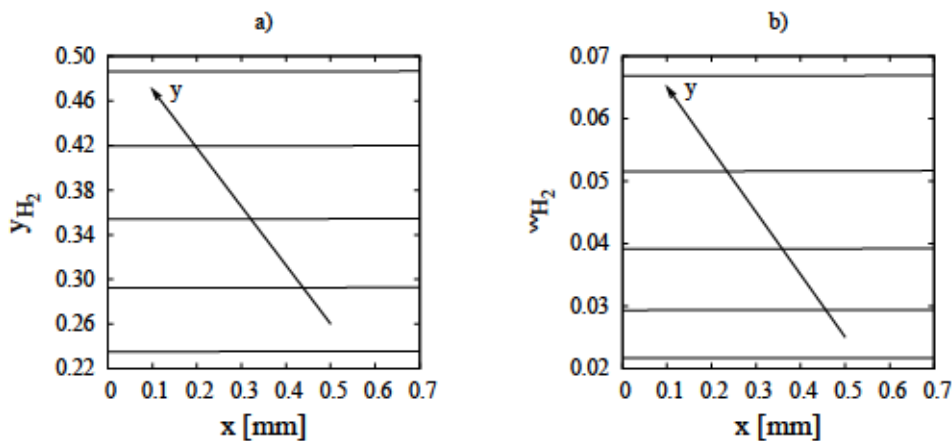


Figura 5. Profili di concentrazione dell’H₂ in termini di frazioni molari (a) e ponderali (b) a distanza dalla sezione di ingresso del gas catodico di 5, 25, 45, 65 e 85 mm a 883 K e E_{app}=1.5 V.

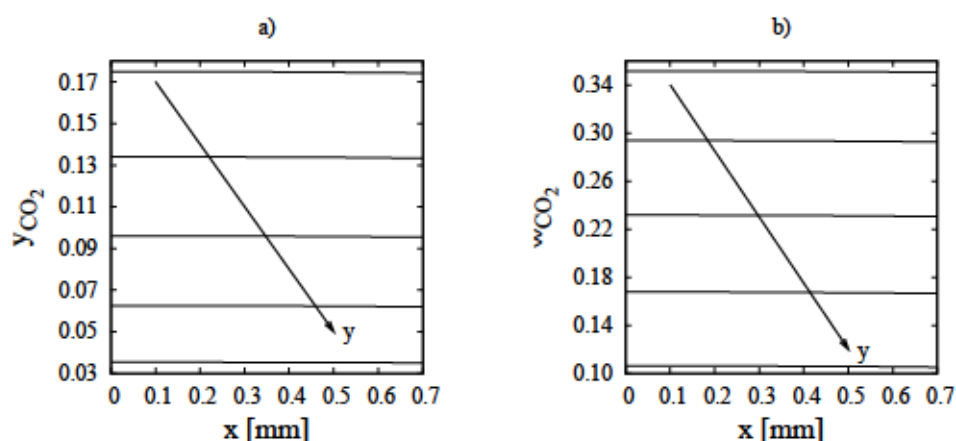


Figura 6. Profili di concentrazione della CO₂ in termini di frazioni molari (a) e ponderali (b) a distanza dalla sezione di ingresso del gas catodico di 5, 25, 45, 65 e 85 mm a 883 K e $E_{app}=1.5$ V.

Il peso della reazione di rWGS può essere determinato in base all'andamento della concentrazione di CO, riportato in Figura 7 in termini di frazioni molari (pannello a) e ponderali (pannello b). Da questa figura emerge chiaramente che nella prima parte del canale si ha un avanzamento della reazione di rWGS, con conseguente aumento della frazione molare di CO. Superata la prima metà del reattore, si ha però un consumo di CO (linee tratteggiate in Figura 7), dovuto al fatto che si inverte il senso in cui avviene la reazione chimica. Questo comportamento è dovuto all'effetto della riduzione della concentrazione CO₂, che prevale rispetto agli effetti di aumento della concentrazione di H₂ e riduzione della concentrazione di H₂O sull'equilibrio del reverse water-gas shift. In effetti, la CO₂ è la specie la cui concentrazione varia in maniera più marcata lungo il canale del gas in quanto viene consumata sia dalla reazione di elettrolisi che da quella di rWGS.

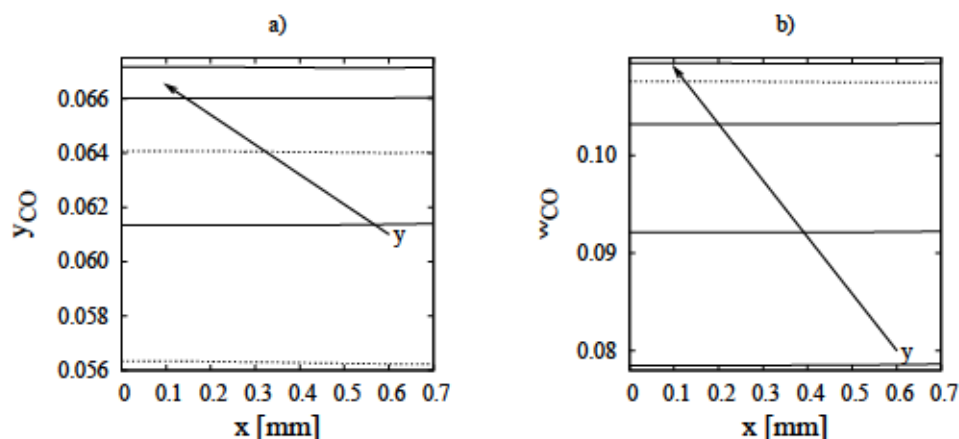


Figura 7. Profili di concentrazione della CO in termini di frazioni molari (a) e ponderali (b) a distanza dalla sezione di ingresso del gas catodico di 5, 25, 45, 65 e 85 mm a 883 K e $E_{app}=1.5$ V.

Nel canale del gas anodico, la concentrazione di CO₂ aumenta, mentre quella dell'O₂ resta pressoché costante. I profili delle frazioni molari e ponderali di CO₂ sono riportati in Figura 8.

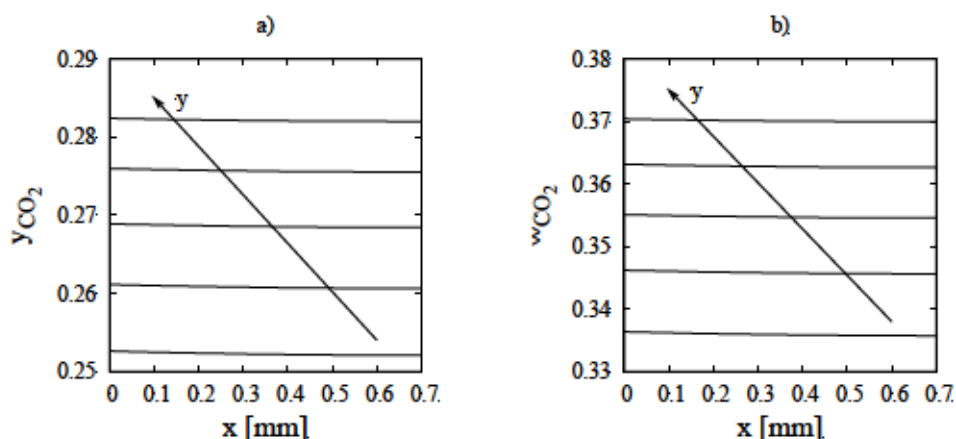


Figura 8. Profili di concentrazione della CO₂ in termini di frazioni molari (a) e ponderali (b) a distanza dalla sezione di ingresso del gas anodico di 5, 25, 45, 65 e 85 mm a 883 K e E_{app}=1.5 V.

Nelle Figure 9-12 sono riportati gli stessi profili nel caso in cui la tensione applicata sia di 1.29 V, quindi quando la reazione di elettrolisi è meno spinta. I profili sono riportati sulla stessa scala rispetto a quelli ottenuti a 1.5 V, per facilitare il confronto. Come visto precedentemente, la temperatura della cella è uniforme e pari a quella di ingresso del gas; il diverso avanzamento della reazione di rWGS, che non cambia mai verso, dipende quindi solo dall'effetto della parallela reazione di elettrolisi. E' evidente che, applicando un potenziale più basso, la composizione del gas varia di meno rispetto alle condizioni di ingresso.

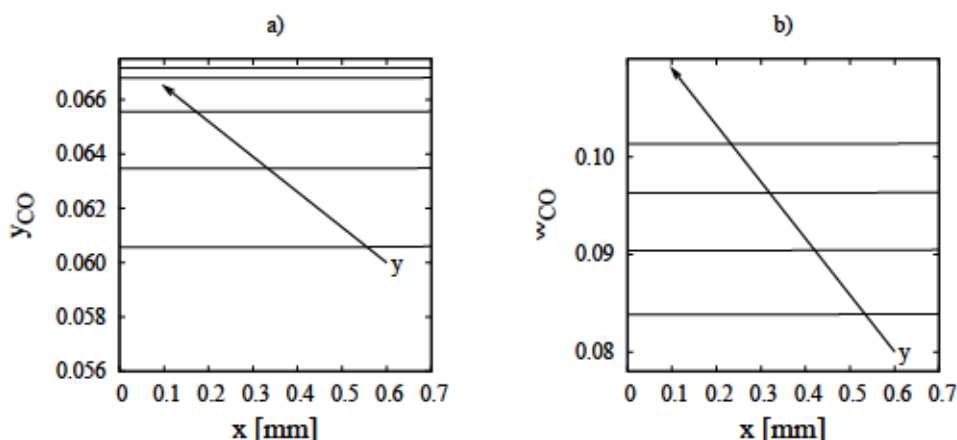


Figura 9. Profili di concentrazione della CO in termini di frazioni molari (a) e ponderali (b) a distanza dalla sezione di ingresso del gas di 5, 25, 45, 65 e 85 mm a 883 K e E_{app}=1.29 V.

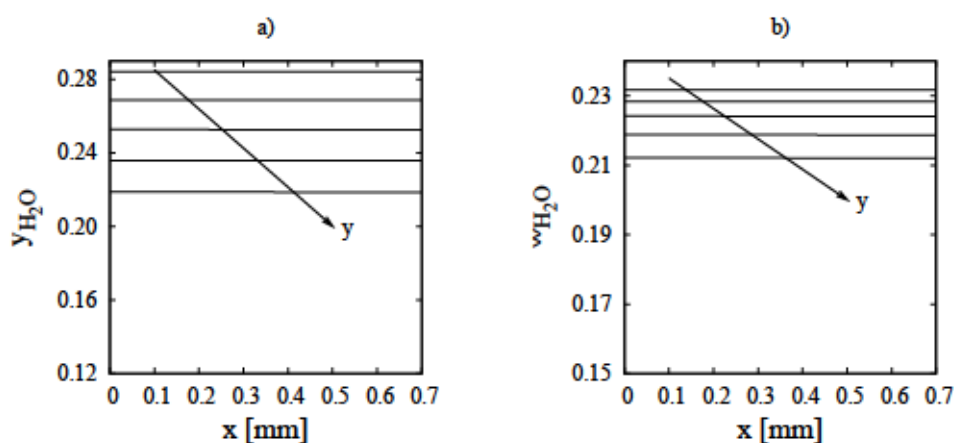


Figura 10. Profili di concentrazione dell'H₂O in termini di frazioni molari (a) e ponderali (b) a distanza dalla sezione di ingresso del gas di 5, 25, 45, 65 e 85 mm a 883 K e $E_{app}=1.29$ V.

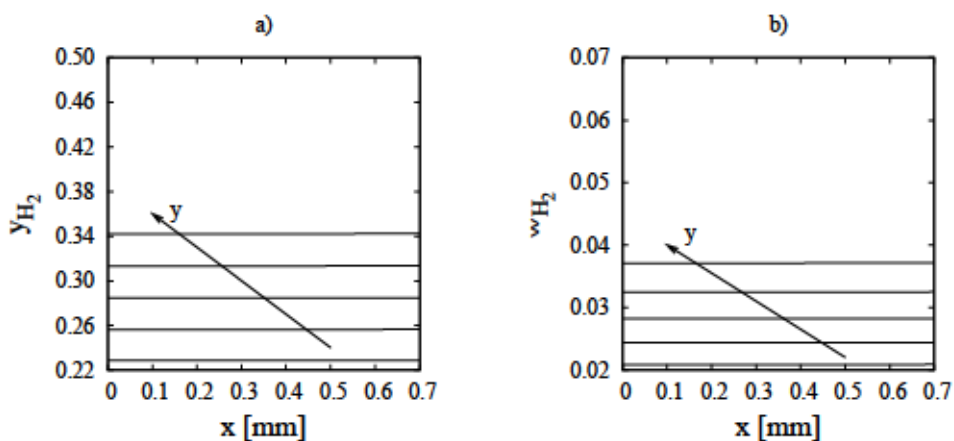


Figura 11. Profili di concentrazione dell'H₂ in termini di frazioni molari (a) e ponderali (b) a distanza dalla sezione di ingresso del gas di 5, 25, 45, 65 e 85 mm a 883 K e $E_{app}=1.29$ V.

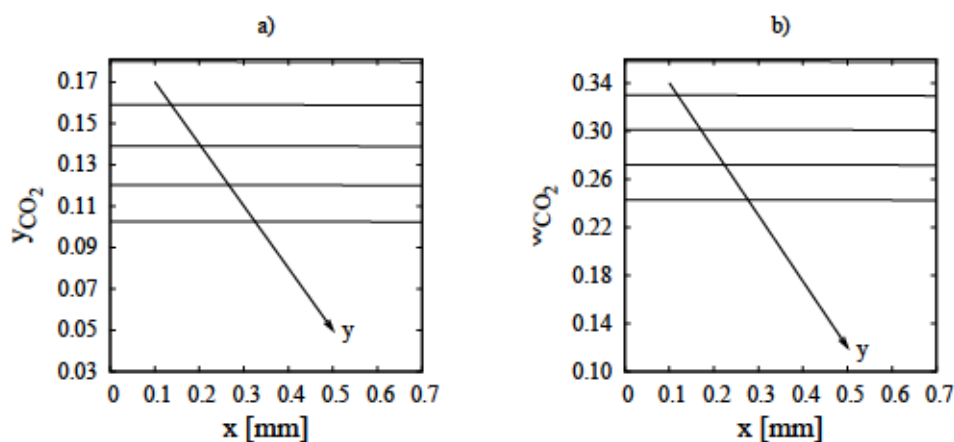


Figura 12. Profili di concentrazione della CO₂ in termini di frazioni molari (a) e ponderali (b) a distanza dalla sezione di ingresso del gas di 5, 25, 45, 65 e 85 mm a 883 K e $E_{app}=1.29$ V.

3.2 Elettrolisi a media temperatura

Come spiegato precedentemente, per poter operare l'elettrolisi a temperature di 500-550°C è necessario utilizzare un elettrolita che abbia una temperatura di fusione non più alta di circa 400°C. Per questo è stato proposto l'elettrolita costituito da una miscela eutettica ternaria $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ con composizione molare 43.5/31.5/25 %, la quale ha una temperatura di fusione di 397°C. La miscela ternaria di carbonati ha diverse caratteristiche chimico-fisiche rispetto alla miscela $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ utilizzata a temperature più alte; in particolare, la sua conducibilità ionica è più alta. Inoltre, per effetto della diversa temperatura operativa, può cambiare il meccanismo della reazione di elettrolisi, come discusso in [6]. Attualmente non sono disponibili dati sperimentali sull'elettrolisi a media temperatura che permettano di ricavare i valori delle correnti di scambio anionica e cationica, mentre la conducibilità ionica della miscela Li/Na/K è stata valutata sperimentalmente in [11]. I parametri principali implementati nel modello 2D in questa sede sono stati valutati come segue:

1. La corrente di scambio di riferimento al catodo è stata fissata a 10 A/cm^2 , un valore molto maggiore rispetto a quella all'anodo, ipotizzando che anche a temperature più basse la sovratensione di attivazione al catodo sia trascurabile;
2. Nella precedente annualità [6], l'analisi dei dati sperimentali effettuata con il modello 0D a media e ad alta temperatura aveva evidenziato che la velocità della reazione elettrochimica, legata alla corrente di scambio all'anodo, varia con continuità al variare della temperatura, indipendentemente dalla composizione dell'elettrolita. Pertanto, la corrente di scambio di riferimento all'anodo è stata valutata estrapolando a media temperatura i valori di $i_{ref,an}^0$ utilizzati nel modello ad alta temperatura;
3. La conducibilità ionica effettiva nella matrice elettrolitica è stata valutata considerando lo stesso rapporto tra conducibilità effettiva e intrinseca dell'elettrolita utilizzato nel modello ad alta temperatura, pari a 0.04;
4. La conducibilità ionica effettiva al catodo e all'anodo è stata valutata considerando lo stesso rapporto tra conducibilità effettiva all'elettrodo e nell'elettrolita, pari a 0.91 al catodo e 0.37 all'anodo.

La correlazione dei valori di corrente di scambio di riferimento all'anodo e temperatura nell'intervallo di temperatura 843-923 K è riportata in Figura 13. L'espressione utilizzata è quella dell'Eq.(18)

$$\ln(i_{ref,an}^0) = 8.025 - 9126 \frac{1}{T} \quad (18)$$

con $i_{ref,an}^0$ in A/m^2 e T in K .

La conducibilità intrinseca dell'elettrolita è stata valutata in funzione della temperatura secondo la relazione proposta da [12] per la stessa miscela eutettica di carbonati considerata qui

$$\sigma(T) [\text{S/cm}] = -2.797 + 4.6115 \times 10^{-3}T - 0.0291 \times 10^{-6}T^2 \quad (19)$$

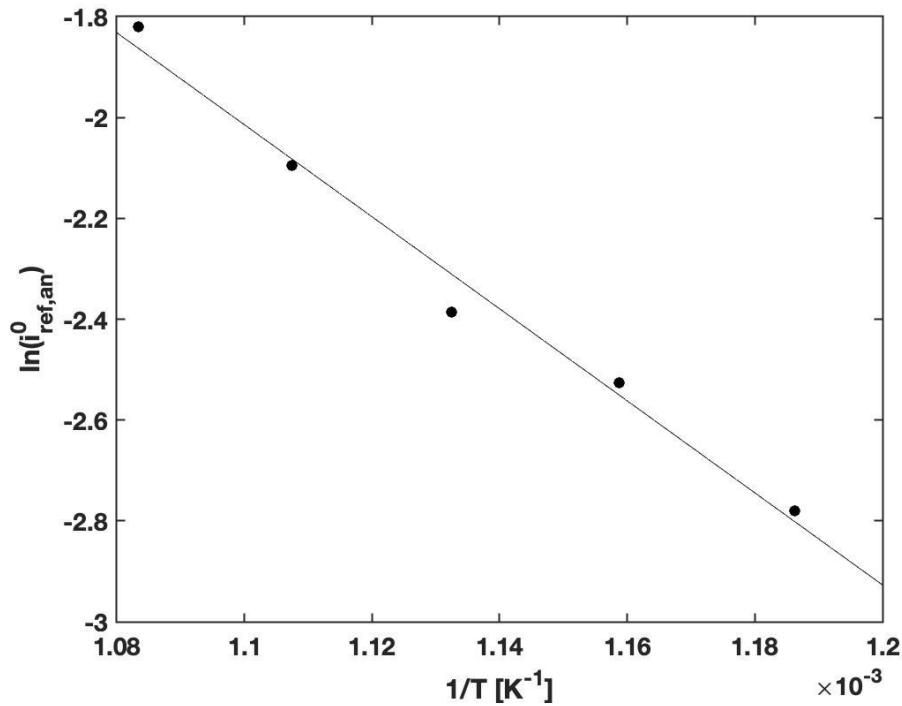


Figura 13. Andamento della corrente di scambio di riferimento all'anodo con la temperatura

In Tabella 3 sono quindi riportati i principali parametri operativi utilizzati a diverse temperature nell'intervallo 763-823 K, mentre in Tabella 4 sono riportati i valori dei principali parametri operativi.

Tabella 3. Conducibilità ioniche effettive e corrente di scambio anionica a diverse temperature

T [K]	$\sigma_{l,eff}^{catodo}$ [S/m]	$\sigma_{l,eff}^{anodo}$ [S/m]	$\sigma_{l,eff}^{matrice}$ [S/m]	$i_{ref,an}^0$ [A/m ²]
763	2.56	1.04	2.82	0.020
783	2.89	1.18	3.18	0.027
803	3.23	1.31	3.55	0.035
823	3.56	1.45	3.91	0.047

Tabella 4. Parametri del modello della cella a media temperatura

Parametro	Catodo	Anodo
u_0 [m/s]	1.5	1.5
P_{out} [atm]	1	1
T_{in} [K]	763-823	763-823
$y_{CO_2}^0$ [-]	0.4	0.67
y_{CO}^0 [-]	-	-
$y_{H_2}^0$ [-]	0.2	-
$y_{H_2O}^0$ [-]	0.4	-
$y_{O_2}^0$ [-]	-	0.33

In Figura 14 sono riportate le curve tensione-corrente ottenute a media temperatura, dalle quali è evidente la riduzione di densità di corrente rispetto alle temperature più elevate, a parità di tensione applicata.

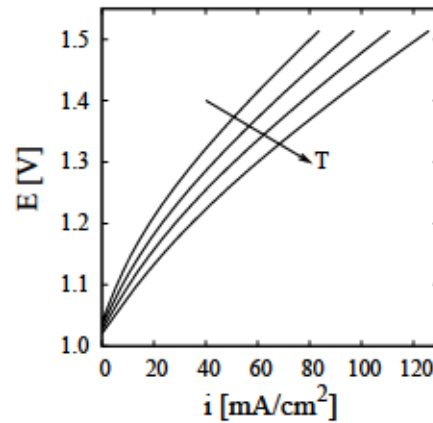


Figura 14. Curve tensione-corrente a temperature comprese tra 763 e 823 K valutate nelle condizioni riportate nella Tabelle 3 e 4

Le Figure 15-18 riportano i profili di concentrazione di H₂O, H₂, CO₂ e CO nelle stesse condizioni. Confrontando i profili di CO₂ e H₂ ottenuti a media temperatura rispetto a quelli ad alta temperatura, si nota un minor avanzamento della reazione di elettrolisi, la quale procede più lentamente. Analogamente, la minor quantità di CO prodotta è legata al fatto che la reazione di rWGS è termodinamicamente, oltre che cineticamente, sfavorita da un abbassamento della temperatura.

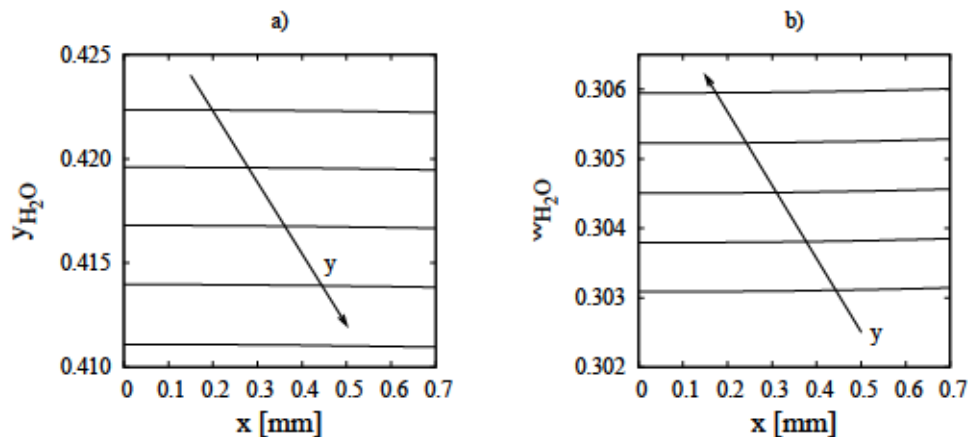


Figura 15. Profili di concentrazione dell'H₂O in termini di frazioni molari (a) e ponderali (b) a distanza dalla sezione di ingresso del gas di 5, 25, 45, 65 e 85 mm a 803 K e E_{app}=1.5 V

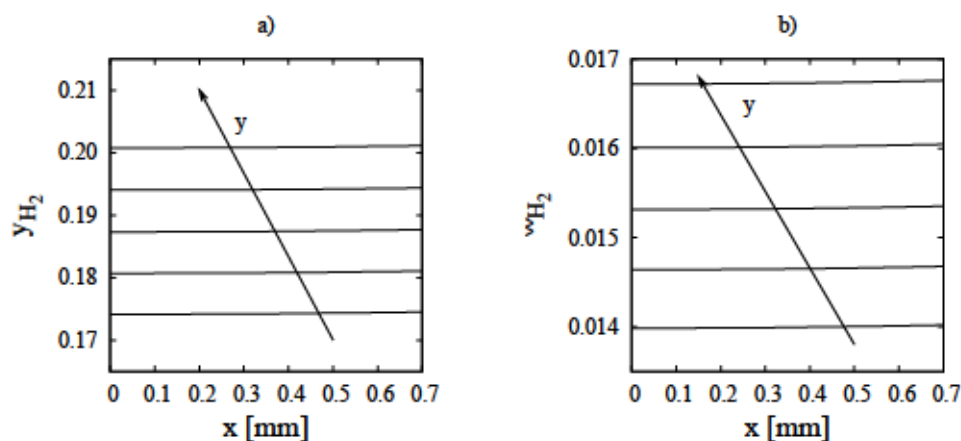


Figura 16. Profili di concentrazione dell'H₂ in termini di frazioni molari (a) e ponderali (b) a distanza dalla sezione di ingresso del gas di 5, 25, 45, 65 e 85 mm a 803 K e $E_{app}=1.5$ V.

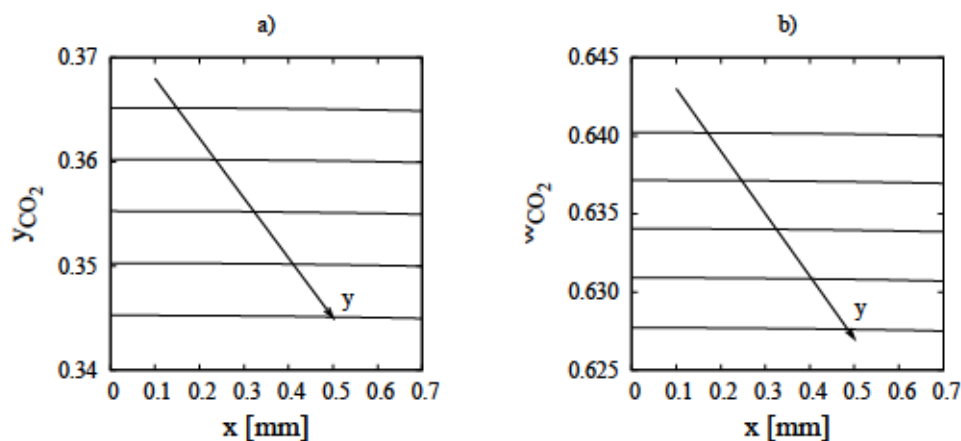


Figura 17. Profili di concentrazione della CO₂ in termini di frazioni molari (a) e ponderali (b) a distanza dalla sezione di ingresso del gas di 5, 25, 45, 65 e 85 mm a 803 K e $E_{app}=1.5$ V.

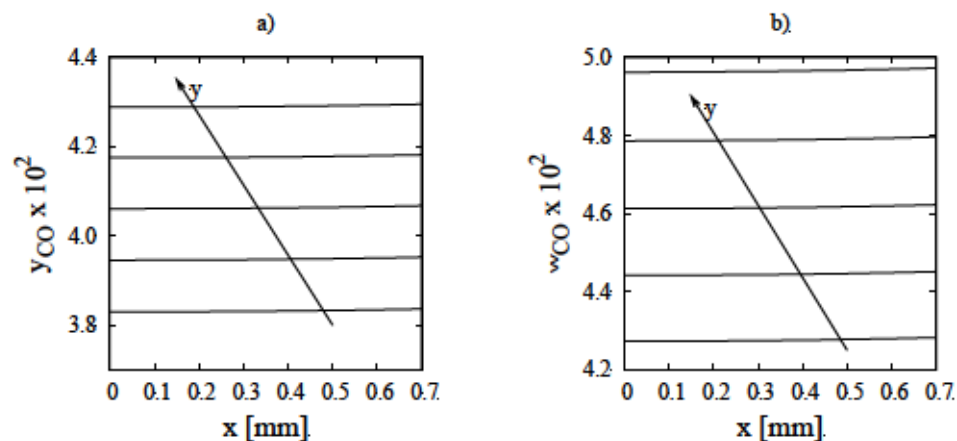


Figura 18. Profili di concentrazione della CO in termini di frazioni molari (a) e ponderali (b) a distanza dalla sezione di ingresso del gas di 5, 25, 45, 65 e 85 mm a 803 K e $E_{app}=1.5$ V.

4 Validazione del modello

Il modello è stato validato sulla base di risultati ottenuti operando la stessa cella in condizioni operative diverse, in particolare sono state variate portate e composizione dei gas alimentati nei due canali. La nuova campagna di prove è stata condotta presso il Centro Ricerche ENEA Casaccia ed è descritta in maggior dettaglio in [13]. La tabella 5 riassume i valori dei parametri operativi

Tabella 5. Condizioni operative per la validazione del modello

Parametro	Catodo	Anodo
u_0 [m/s]	1.5	6
P_{out} [atm]	1	1
T_{in} [K]	883	883
$y_{N_2}^0$ [-]	-	0.75
$y_{CO_2}^0$ [-]	0.475	0.05
y_{CO}^0 [-]	-	-
$y_{H_2}^0$ [-]	0.05	-
$y_{H_2O}^0$ [-]	0.475	-
$y_{O_2}^0$ [-]	-	0.20

In Figura 19 è mostrato il confronto tra la curva tensione-corrente prevista dal modello 2D e i dati ottenuti da due prove sperimentali ripetute nelle stesse condizioni. Anche in questo caso il potenziale a circuito aperto è stato corretto in base al valore osservato sperimentalmente. L'accordo tra i dati sperimentali e quelli calcolati è ottimo, soprattutto per i valori più bassi di corrente. All'aumentare di corrente si ha una sottostima da parte del modello della sovratensione. Questo discostamento può essere dovuto a un errore nella valutazione della sovratensione legata ai gradienti di concentrazione che si stabiliscono all'interno della cella. A questo proposito è doveroso osservare che:

1. nelle prove sperimentali riportate qui è stato analizzato il comportamento della cella per un intervallo di valori più ampio di densità di corrente rispetto alle prove sperimentali utilizzate per mettere a punto il modello;
2. una sottostima della sovratensione ad alta densità di corrente era osservabile, seppure in misura minore, anche nelle prime prove analizzate

Questi risultati suggeriscono che per poter descrivere meglio il comportamento della cella in un intervallo più ampio di condizioni operative sarebbe opportuno migliorare la descrizione delle sovratensioni di polarizzazione. A tal fine sarebbe importante avere informazioni di natura sperimentale sulla composizione del gas uscente e sull'effetto di variazioni di composizione dei gas alimentati sulle prestazioni della cella. D'altra parte, il risultato evidenzia l'importanza di avere a disposizione un modello 2D, che permette di quantificare l'effetto della polarizzazione di concentrazione sul comportamento del sistema.

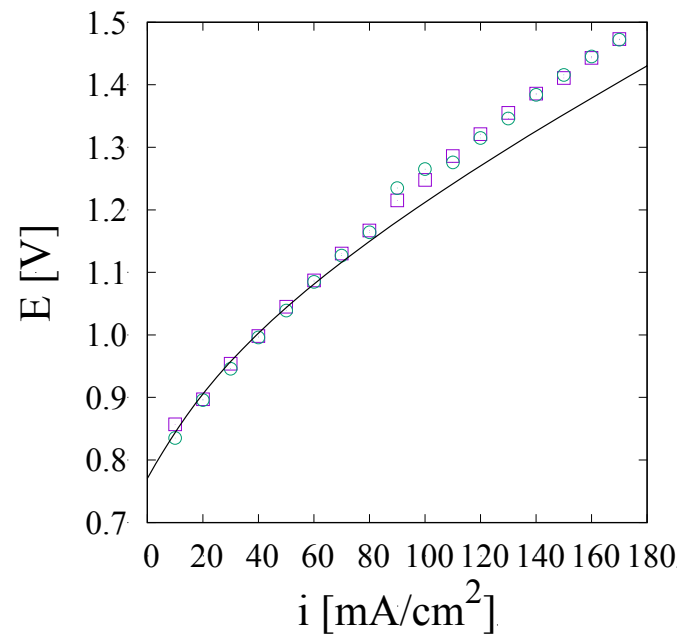


Figura 19. Curva tensione-corrente prevista dal modello (linea continua) a confronto con dati sperimentali ottenuti da due prove ripetute nelle stesse condizioni (punti)

5 Effetti termici

I risultati presentati fin qui si riferiscono a una cella operante in condizioni isoterme. Questa condizione è rispettata per le prove sperimentali analizzati in questa sede, in quanto la cella era mantenuta in un forno a temperatura controllata. Nel caso in cui la cella non fosse termostata, la temperatura al suo interno potrebbe non essere uniforme come conseguenza del diverso peso degli effetti termici legati ai fenomeni chimici ed elettrochimici. In particolare, all'interno della cella di elettrolisi descritta qui si ha

1. Assorbimento di calore legato alla reazione endotermica di rWGS
2. Assorbimento di calore legato alla reazione elettrochimica, anch'essa endotermica, di elettrolisi
3. Rilascio di calore per effetto Joule, associato al passaggio di corrente all'interno degli elettrodi

Per capire quali possano essere i profili di temperatura all'interno di una cella adiabatica, il modello è stato esteso per valutare gli effetti termici. Nello sviluppo del modello si è ipotizzato che la cella sia adiabatica, condizione verosimile soprattutto nel caso in cui essa venga inserita all'interno di uno stack.

Nei canali del gas, il bilancio di energia che tiene conto del trasporto di calore per convezione e per conduzione, oltre che del calore associato alla reazione di rWGS è

$$\rho c_p \mathbf{u} \nabla T + k \nabla^2 T = Q_0 \quad (20)$$

dove Q_0 è il calore generato dalla reazione di rWGS e le condizioni al contorno sono

$$\left\{ \begin{array}{ll} T = T_{in} & \text{in } z = 0 \\ k \nabla T \cdot \mathbf{n}_1 & \text{in } z = L \\ k \nabla T \cdot \mathbf{n}_2 = 0 & \text{sulla parete solida} \\ T|_{s^-} = T|_{s^+} & \text{tra canale del gas ed elettrodo} \end{array} \right. \quad (21)$$

Negli elettrodi il bilancio di energia tiene conto del riscaldamento per effetto Joule e del calore della reazione elettrochimica, pertanto, si ha

$$-k \nabla^2 T = Q_h \quad (22)$$

con

$$Q_h = Q_{JH} + Q_{rxn} \quad (23)$$

dove Q_h , Q_{JH} e Q_{rxn} rappresentano, rispettivamente, il calore sviluppato totale, per effetto Joule e dalla reazione elettrochimica.

All'interno dell'elettrolita vale sempre l'Eq.(22) in cui il termine di calore generato è dovuto solo l'effetto Joule, quindi

$$Q_h = Q_{JH} \quad (24)$$

In Figura 20 sono riportati, a titolo di esempio, i profili di temperatura all'interno della cella in cui il gas viene alimentato a 843 K e operante con un potenziale applicato di 1.5 V. Nel pannello (a) sono riportati i risultati ottenuti in assenza di reazione di rWGS, mentre nel pannello (b) sono stati riportati ottenuti in presenza di una reazione di rWGS. I pannelli (c) e (d) mostrano le mappe da temperatura.

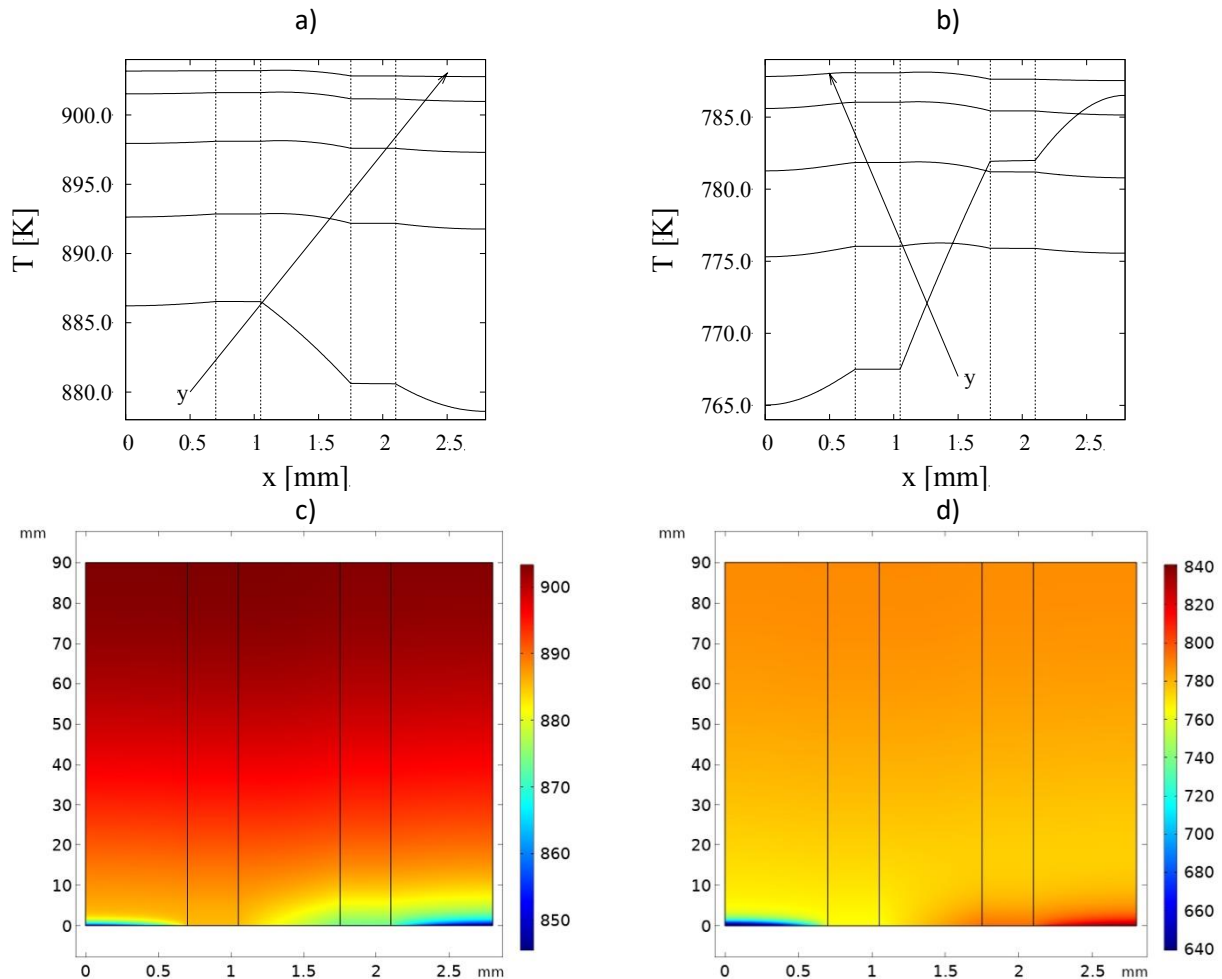


Figura 20. Profili di temperatura nella cella alimentata da gas a 843 K e operata con un potenziale applicato di 1.5 V ottenuti in assenza di rWGS (a,c) e in presenza di rWGS (b,d). Nei pannelli (a) e (b), i profili sono riportati a y di 5, 25, 45, 65 e 85 mm dalla sezione di ingresso e le linee tratteggiate indicano i limiti tra i diversi domini (da sinistra verso destra: canale gas catodico, catodo, elettrolita, anodo, canale gas anodico).

Dall'analisi dei risultati illustrati in Figura 21(a) è possibile notare che la temperatura tende ad aumentare allontanandosi dalla sezione di alimentazione del gas, indicando che il calore rilasciato per effetto Joule nei due elettrodi supera il calore assorbito dalla reazione endotermica di elettrolisi. Il trasferimento di calore dagli elettrodi ai canali del gas è evidente dalla graduale riduzione di temperatura, osservabile a mano a mano che ci si allontana dagli elettrodi. E' inoltre possibile notare che la temperatura lato anodo è più bassa rispetto a quella lato catodo, come conseguenza del fatto che la portata di gas alimentato nel canale del gas anodico è doppia rispetto a quella del canale del gas catodico. Effettivamente la differenza è particolarmente pronunciata in prossimità della sezione di ingresso. L'andamento della temperatura all'interno dello strato di elettrolita dipende chiaramente dal bilanciamento tra i fenomeni di scambio di calore lato catodo e lato anodo.

I risultati riportati in Figura 21(b) mostrano il forte effetto della reazione endotermica di rWGS. Il profilo di temperatura in prossimità della sezione di ingresso risente molto di questa reazione, la quale ha inizialmente luogo con una velocità molto elevata dovuta al fatto che è stato imposto il raggiungimento locale di condizioni di equilibrio chimico. La temperatura nel canale del gas catodico diminuisce quindi in maniera molto

pronunciata, comportando un conseguente raffreddamento dell'intera cella. Allontanandosi dalla sezione di ingresso si osserva di nuovo un aumento di temperatura in quanto la reazione di rWGS procede più lentamente e gli effetti termici ad essa legata sono più che compensati dal calore sviluppato per effetto Joule. Si deve tener presente che in questa fase gli effetti termici sono stati aggiunti al modello dopo aver fissato i valori dei principali parametri, tra cui le correnti di scambio e le conducibilità ioniche. In futuro il modello dovrà essere migliorato per tener conto della dipendenza di questi parametri dalla temperatura.

6 Confronto di configurazioni

L'alimentazione dei gas nelle celle elettrochimiche può avvenire in equicorrente, in controcorrente, o a correnti incrociati. Per poter ottenere informazioni sull'effetto della modalità di alimentazione sulle prestazioni della cella sono state effettuate delle simulazioni in cui si è ipotizzato di alimentare il gas anodico in controcorrente rispetto a quello catodico. Le portate e composizione dei due gas sono state mantenute invariate. Non avendo a disposizione dati sperimentali, il potenziale a circuito aperto non è stato modificato. A titolo di esempio, in Figura 21, si riportano le curve tensione-corrente valutate a 883 K con l'alimentazione in contro-corrente e in equi-corrente. Le due curve sono perfettamente sovrapposte, indicando che la modalità di invio dei gas non ha un effetto sul comportamento della cella. D'altra parte, l'elettrolita liquido contiene un eccesso di ioni carbonato, che permette di svincolare, a livello locale, la velocità di consumo di CO₂ al catodo da quella della sua produzione all'anodo.

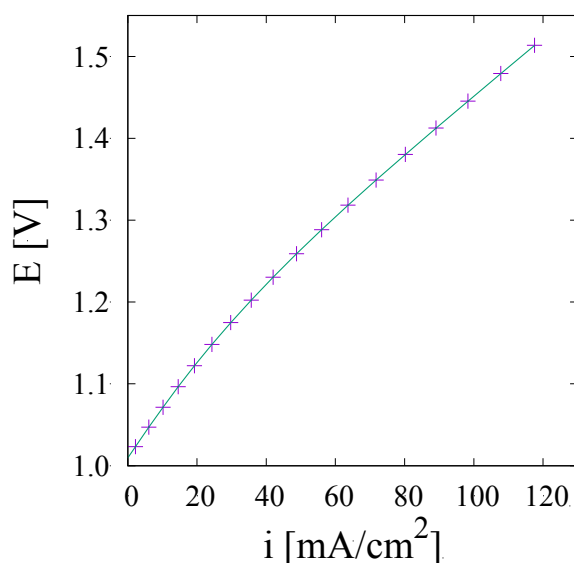


Figura 21. Curve tensione-corrente ottenute a 883 K con celle in cui l'alimentazione del gas è in equicorrente (curva continua) e controcorrente (punti) in caso di cella isoterma.

In Figura 22 vengono riportati gli andamenti della temperatura ottenuti alimentando gas a 883 K e con un potenziale applicato di 1.5 V. I risultati sono riportati sulla stessa scala per facilitare il confronto. Dagli andamenti riportati si nota che la temperatura media è maggiore nel caso di alimentazione in controcorrente (caso b) rispetto all'equicorrente (caso a). I diversi effetti termici ottenuti operando la cella in controcorrente saranno importanti nello sviluppo futuro del modello, in cui si terrà conto della dipendenza dei parametri operativi dalla temperatura. Una modifica in tal senso del modello potrebbe rivelare un effetto sulle prestazioni della cella della modalità di alimentazione dei gas.

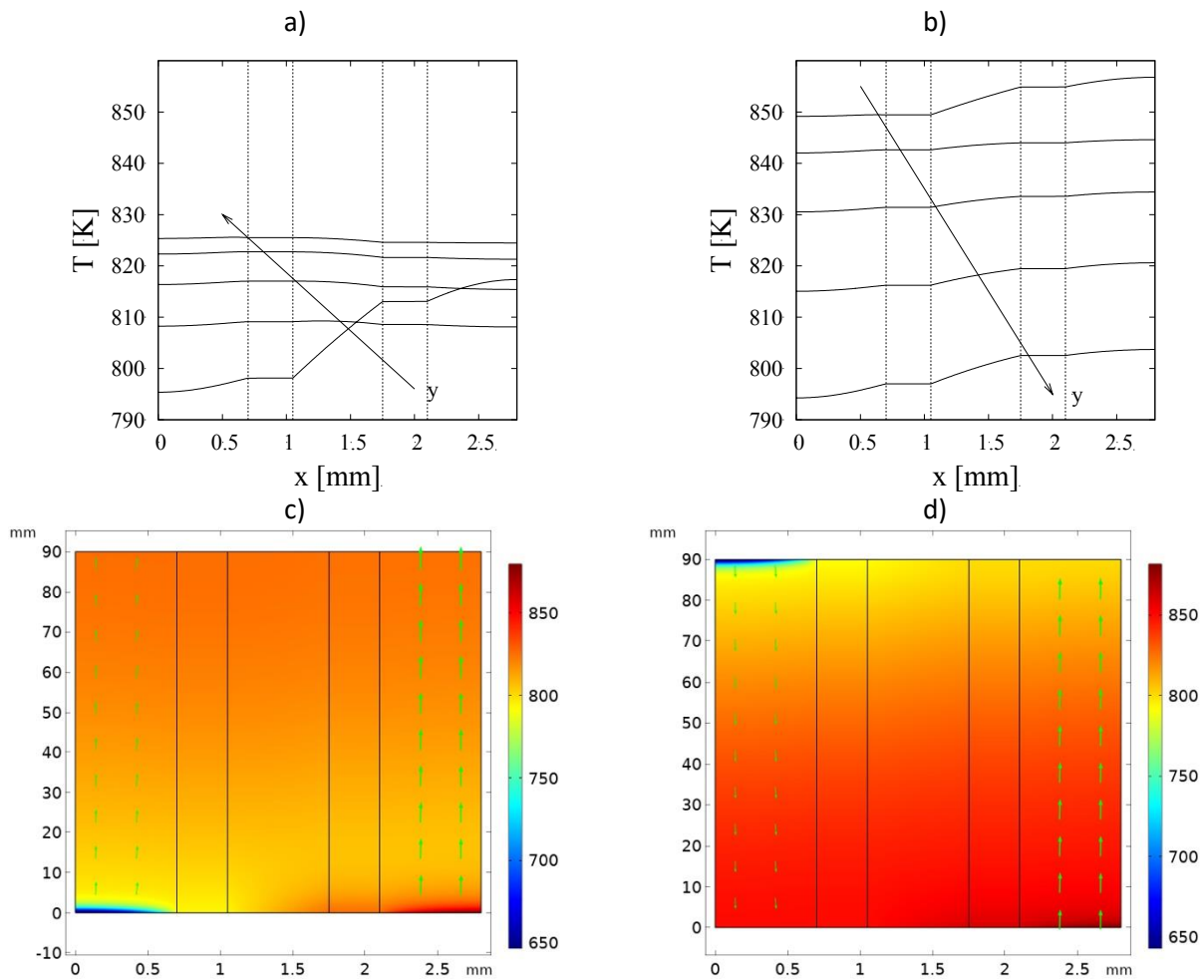


Figura 22. Profili di temperatura nella cella alimentata da gas a 883 K e operata con un potenziale applicato di 1.5 V ottenuti con alimentazione dei gas in equicorrente (a,c) e in controcorrente (b,c). Nei pannelli (a) e (b), i profili sono riportati a y di 5, 25, 45, 65 e 85 mm dalla sezione di ingresso e le linee tratteggiate indicano i limiti tra i diversi domini (da sinistra verso destra: canale gas catodico, catodo, elettrolita, anodo, canale gas anodico). Nei pannelli (c) e (d), le frecce verdi indicano il verso di percorrenza dei gas.

7 Analisi di processo

In questa sezione si riporta l'analisi preliminare di un possibile schema d'impianto che integri il processo di elettrolisi con la separazione del gas catodico, al fine di ottenere idrogeno puro, e il riciclo di una parte del gas anodico. Per semplificare i processi di separazione a valle dell'elettrolisi, si è ipotizzato di alimentare alla cella dei gas privi di azoto, essendo stata precedentemente verificata per via sperimentale la possibilità di lavorare in assenza di inerte [5]. L'alimentazione all'anodo è costituita da una miscela di ossigeno e anidride carbonica in rapporto molare 1:2, pari a quello con il quale vengono prodotti nella semi-reazione anodica. In Tabella 6 sono riassunte le condizioni in cui si è ipotizzato di far operare la cella di elettrolisi e le caratteristiche delle correnti gassose uscenti, ottenute dalla simulazione della cella.

Tabella 6. Condizioni operative della cella di elettrolisi

Parametro	Ingresso catodo	Ingresso anodo	Uscita catodo	Uscita anodo
P [atm]	1			
T_{in} [K]	863			
E_{app} [V]	1.5			
$y_{CO_2}^0$ [-]	0.4	0.67	0.17	0.67
y_{CO}^0 [-]	0.01	-	0.08	-
$y_{H_2}^0$ [-]	0.19	-	0.43	-
$y_{H_2O}^0$ [-]	0.4	-	0.32	-
$y_{O_2}^0$ [-]	-	0.33	-	0.33
F_{in} [kmol/h]	500	1000	400	1150

Il processo ipotizzato consiste nell'inviare il gas catodico uscente dalla cella a un reattore di water-gas shift a membrana (WGS-MR) per convertire il CO presente nel gas catodico in CO₂. Il funzionamento dei reattori a membrana è basato sulla rimozione selettiva di uno dei prodotti al procedere della reazione in modo da ottenere uno spostamento dell'equilibrio chimico verso destra. Generalmente, questi reattori vengono realizzati utilizzando membrane a base palladio, le quali presentano un'elevata permeabilità e selettività pressoché infinita nei confronti dell'idrogeno [14-18]. Si ha così l'ulteriore vantaggio di ottenere idrogeno puro a valle della membrana. La corrente uscente dal reattore di shift può quindi essere inviata nuovamente all'elettrolisi dopo essere stata riportata alla temperatura desiderata e avendo integrato la CO₂ e l'acqua. La portata di gas uscente dal canale anodico, invece, può essere divisa in due correnti: la prima da ricircolare alla cella di elettrolisi e la seconda da inviare a un processo di ossi-combustione. Nel diagramma a blocchi (Figura 23) sono riportati i principali step del processo.

Il flowsheet del processo è stato sviluppato utilizzando il simulatore AVEVA PRO/II al fine di individuare le condizioni operative idonee a ottenere una produzione di idrogeno puro, minimizzando la richiesta di calore dall'esterno. In Figura 24 è riportata la porzione dello schema di processo legata all'elettrolizzatore, il quale è stato simulato come un reattore a conversione in cui è stata fissata la conversione dell'acqua

$$X_{el} = \frac{F_{H_2O}^{in} - F_{H_2O}^{out}}{F_{H_2O}^{in}} \quad (25)$$

al valore di 0.52, in base ai risultati ottenuti dalle simulazioni su COMSOL e riportati in Tabella 6.

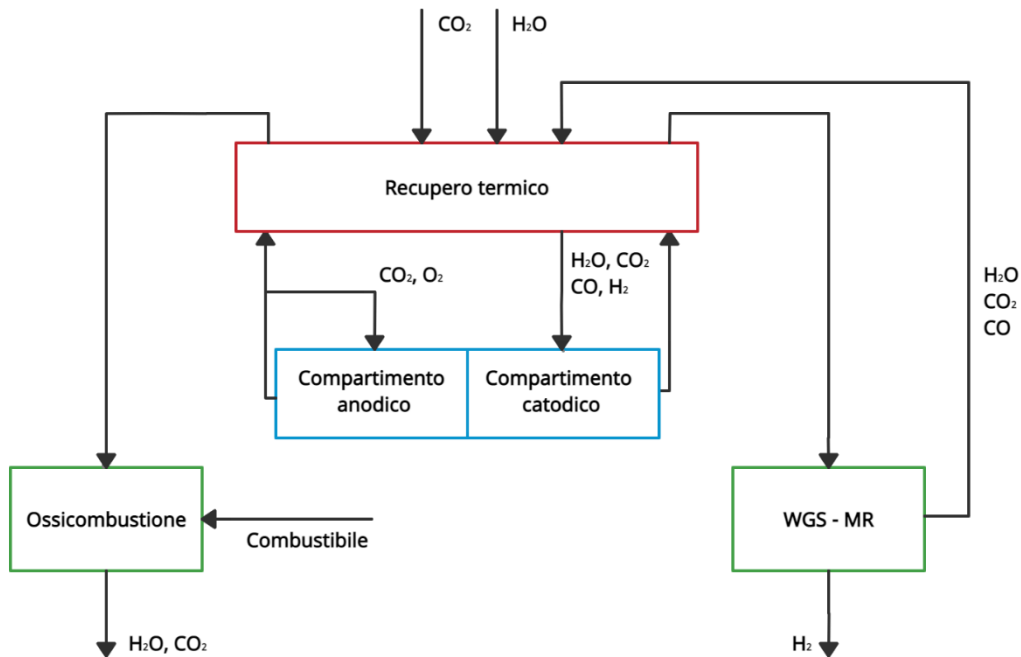


Figura 23. Schema a blocchi del processo analizzato per la produzione di idrogeno puro tramite elettrolisi

Lo *stream calculator* SC1 svolge il compito del setto poroso che, all'interno dell'elettrolizzatore, mantiene il gas anodico (ANGAS, in figura) separato da quello catodico (CATGAS). Inoltre, il calcolatore stabilisce la portata di ossigeno e di anidride carbonica costituenti il gas anodico sulla base della portata d'acqua alimentata al reattore e del grado di conversione impostato, in base alle seguenti relazioni:

$$F_{\text{CO}_2}^a = F_{\text{CO}_2}^{a,in} + X_{el} \cdot F_{\text{H}_2\text{O}}^{c,in} \quad (26)$$

$$F_{\text{O}_2}^a = F_{\text{O}_2}^{a,in} + \frac{X_{el}}{2} \cdot F_{\text{H}_2\text{O}}^{c,in} \quad (27)$$

Come spiegato inizialmente, una parte del gas anodico viene ricircolato al compartimento anodico dell'elettrolizzatore, mentre la restante parte viene sottoposta al recupero termico. L'altra corrente uscente da SC1, rappresentativa del gas catodico, viene inviata a un reattore di Gibbs (RWGS) avente il compito di simulare la reazione di reverse-water-gas shift che, nella realtà, avviene nel canale del gas catodico dell'elettrolizzatore, come spiegato nella Sezione 2. La corrente CATGAS così ottenuta costituisce quindi il gas catodico in uscita e la cui composizione può essere determinata dai seguenti bilanci di materia:

$$F_{\text{CO}_2}^c = F_{\text{CO}_2}^{c,in} - X_{el} \cdot F_{\text{H}_2\text{O}}^{c,in} - X_{RWGS} \cdot F_{\text{CO}_2}^{c,in} \quad (28)$$

$$F_{\text{H}_2}^c = F_{\text{H}_2}^{c,in} + X_{el} \cdot F_{\text{H}_2\text{O}}^{c,in} - X_{RWGS} \cdot F_{\text{CO}_2}^{c,in} \quad (29)$$

$$F_{\text{H}_2\text{O}}^c = F_{\text{H}_2\text{O}}^{c,in} - X_{el} \cdot F_{\text{H}_2\text{O}}^{c,in} + X_{RWGS} \cdot F_{\text{CO}_2}^{c,in} \quad (30)$$

$$F_{\text{CO}}^c = F_{\text{CO}}^{c,in} + X_{RWGS} \cdot F_{\text{CO}_2}^{c,in} \quad (31)$$

dove X_{RWGS} rappresenta il contributo della reazione di RWGS

$$X_{RWGS} = \frac{F_{CO}^{c,out} - F_{CO}^{c,in}}{F_{CO_2}^{c,in}} \tag{32}$$

In figura è indicato anche uno scambiatore di calore, E1, per il preriscaldamento dell'alimentazione al catodo, la quale non può essere riportata alla temperatura operativa dell'elettrolisi con i soli recuperi termici.

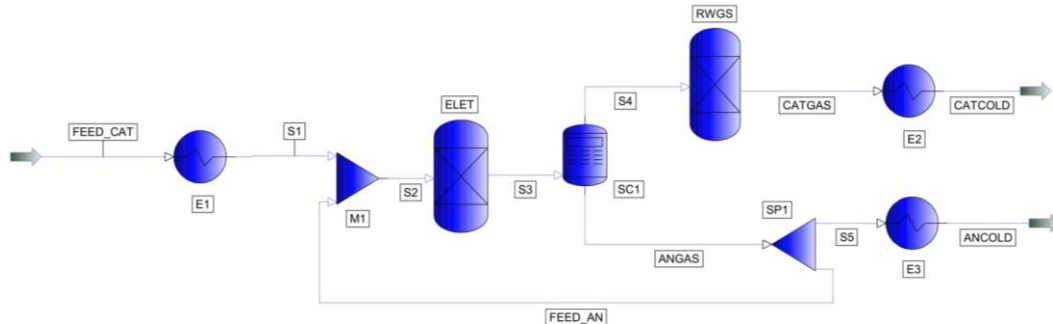


Figura 24. Simulazione della reazione di elettrolisi e di RWGS in PRO/II

La figura 25 riporta la sezione relativa al WGS-MR, al quale viene alimentato il gas catodico dopo esser stato raffreddato. Il blocco WGS è un reattore di Gibbs isoterma, operante a 350°C e a pressione atmosferica; mentre, il calcolatore SC2 svolge il compito della membrana di separare l'idrogeno dal resto della miscela. Il controllore C1 stabilisce la portata di idrogeno da rimuovere (la corrente H2 nello schema) in modo che, all'equilibrio, venga convertita tutta la CO precedentemente prodotta nell'elettrolizzatore. In questo modo è possibile ricircolare la corrente uscente dal reattore di shift (OUT_WGS) al catodo dell'elettrolizzatore senza ridurne le prestazioni per effetto della presenza di CO. La portata di idrogeno puro che si riesce complessivamente a produrre è quindi pari a

$$F_{H_2} = X_{el} \cdot F_{H_2O}^{c,in} \tag{33}$$

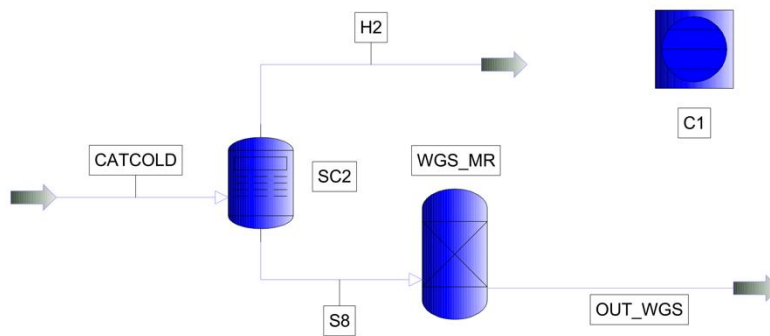


Figura 25. Simulazione della sezione del WGS-MR in PRO/II

Si è ipotizzato di utilizzare vapor d'acqua come gas di sweep poichè può essere facilmente separato dall'idrogeno tramite condensazione. Per semplicità il ciclo del gas di sweep è stato implementato separatamente in PRO/II (vedi fig. 26) al fine di valutare la fattibilità di eventuali recuperi termici e l'entità del reintegro necessario per il vapore. La corrente OUT_MR, contenente l'idrogeno permeato attraverso la membrana e il gas di sweep, viene raffreddata fino a condensare l'acqua. A questo punto, l'acqua viene separata dall'idrogeno attraverso un flash e, previo un piccolo reintegro, viene vaporizzata e ricircolata al WGS-MR. Il controllore CN3 stabilisce la temperatura della corrente alimentata al flash e di conseguenza calcola la portata d'acqua che è necessario reintegrare (H2O_2R).

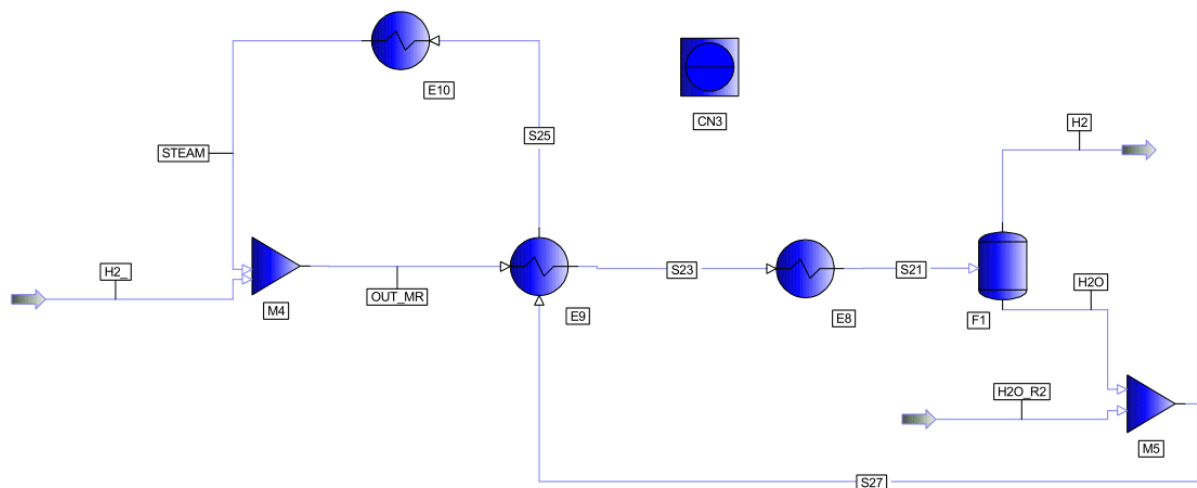


Figura 26. Simulazione in PRO/II del ciclo del vapor d'acqua utilizzato come gas di sweep nel WGS-MR

Nella Figura 27 è riportato l'intero schema del processo, comprensivo delle due sezioni descritte precedentemente, dei recuperi termici e dei reintegri di acqua e anidride carbonica (nella figura H2OR e CO2R). La Figura 28 mostra invece uno schema compatto dell'intero processo e le caratteristiche delle correnti che vi compaiono sono riportate in Tabella 8. Gli scambiatori indicati in blu sono quelli per i quali è necessario fornire calore dall'esterno; i relativi carichi termici sono riportati in Tabella 7.

Per la simulazione si è ipotizzato di alimentare 1000 kmol/h di gas al compartimento anodico e 500 kmol/h al compartimento catodico, di avere disponibili sia acqua che anidride carbonica a 25°C e a 1 atm. Si noti che nel compartimento anodico si produce ossigeno e anidride carbonica nel rapporto 1:2 e che, pertanto, alimentando all'elettrolizzatore una miscela con la medesima composizione si ha il vantaggio di poter riciclare direttamente una parte della corrente uscente.

Per quanto riguarda i recuperi termici, si è dimostrato di poter preriscaldare i reintegri e vaporizzare parzialmente l'acqua a spese del gas catodico caldo, che deve essere raffreddato prima di essere inviato al WGS-MR, e del gas anodico, che deve essere inviato a ossi-combustione. Riferendoci agli schemi delle Figure 26-28, si evidenzia, quindi, che le apparecchiature E1, RIB2 e E10 costituiscano gli unici contributi di calore che è necessario fornire dall'esterno: il primo compensa il calore che non può essere fornito all'alimentazione catodica dai recuperi termici, mentre gli altri due hanno il compito di completare la vaporizzazione dell'acqua, uno è necessario per il reintegro destinato all'elettrolizzatore, l'altro per generare il vapore utilizzato come gas di sweep nel WGS-MR. È opportuno precisare, inoltre, che per il riscaldamento dell'alimentazione fino a 590°C (svolto dall'apparecchiatura E1 nello schema di figura 24), sarà necessario adottare un forno, uno scambiatore elettrico oppure accoppiare il processo ad un CSP. Nella Tabella 7 sono riportati i valori del calore fornito da tutte e tre le apparecchiature riferito alla quantità di idrogeno prodotta e la loro somma dai rappresenta il calore da fornire dall'esterno.

Dai valori riportati nelle Tabelle 7 e 8 è possibile valutare l'efficienza bruta del processo

$$\eta = \frac{F_{H_2} HHV}{Q + E_{el}} \quad (34)$$

Analogamente è possibile valutare un'efficienza termochimica, per tener conto del maggior pregio dell'energia elettrica rispetto a quella termica

$$\eta_{tc} = \frac{F_{H_2} HHV}{Q + \frac{E_{el}}{\eta_{te}}} \quad (35)$$

Considerando un HHV dell'idrogeno di 283.4 MJ/kmol e un rendimento elettrico, η_{te} del 40%, in accordo con l'efficienza media di produzione di energia elettrica, si ottengono un'efficienza bruta e un'efficienza termochimica rispettivamente del 70% e del 35%.

Tabella 7. Duty degli scambiatori riportati negli schemi di fig. 26 e 27. La loro somma è la quantità di calore che è necessario fornire dall'esterno per una produzione di idrogeno di 0.2 kmol/h.

	E1	RIB2	E10	Elettrolizzatore
Q [kW/(kmol _{H2} /h)]	9.2	5.2	23	75
Q_{TOT} [kW/(kmol _{H2} /h)]	112.4			

Tabella 8. Valori di temperatura, pressione, portata e composizione delle principali correnti del processo che compaiono nel flowsheet di Figura 28.

Corrente	Temperatura	Pressione	Portata	Composizione molare				
	°C	bar	kmol/h	CO	CO ₂	H ₂ O	H ₂	O ₂
FEED_CAT	425	1.6	500	0.01	0.4	0.4	0.19	-
S1	590	1.5	500	0.01	0.4	0.4	0.19	-
CATGAS	590	1.5	400	0.08	0.17	0.32	0.43	-
S6	475	1.4	400	0.08	0.17	0.32	0.43	-
CATCOLD	350	1.3	400	0.08	0.17	0.32	0.43	-
OUT_WGS	350	1.3	300	0.02	0.33	0.33	0.32	-
S9	496	1.3	300	0.02	0.33	0.33	0.32	-
OUT_MR	182	1.3	300	-	-	0.67	0.33	-
STEAM	120	1.4	200	-	-	1	-	-
S21	40	1.3	300	-	-	0.67	0.33	-
H2O	40	1.3	200	-	-	1	-	-
H2	40	1.3	100	-	-	-	1	-
H2O IN	25	2	100	-	-	1	-	-
S13	125	1.9	100	-	-	1	-	-
CO2	25	1	100	-	1	-	-	-
S7	110	2.5	100	-	1	-	-	-
S14	117	2.2	200	-	0.5	0.5	-	-
S15	333	2.1	200	-	0.5	0.5	-	-
FEED_AN	590	1.5	1000	-	0.67	-	-	0.33
ANGAS	590	1.5	1150	-	0.67	-	-	0.33
S5	590	1.5	150	-	0.67	-	-	0.33
ANCOLD	330	1.4	150	-	0.67	-	-	0.33
O2 CO2	127	1.3	150	-	0.67	-	-	0.33

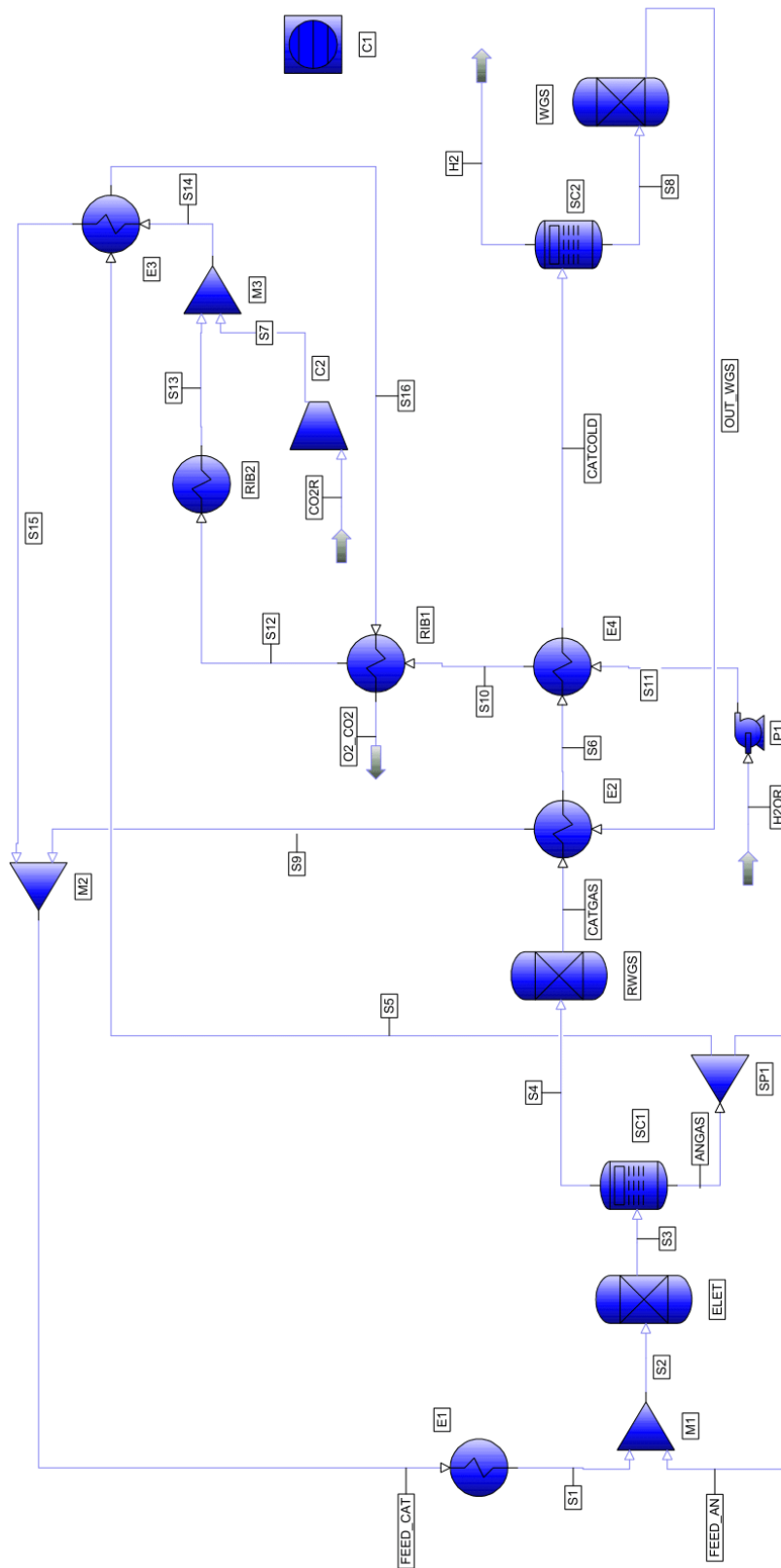


Figura 27. Flowsheet implementato in PRO/II per la produzione di idrogeno puro mediante elettrolisi in carbonati fusi (per semplicità non è stato incluso il ciclo del gas di sweep del WGS-MR, riportato in figura 26)

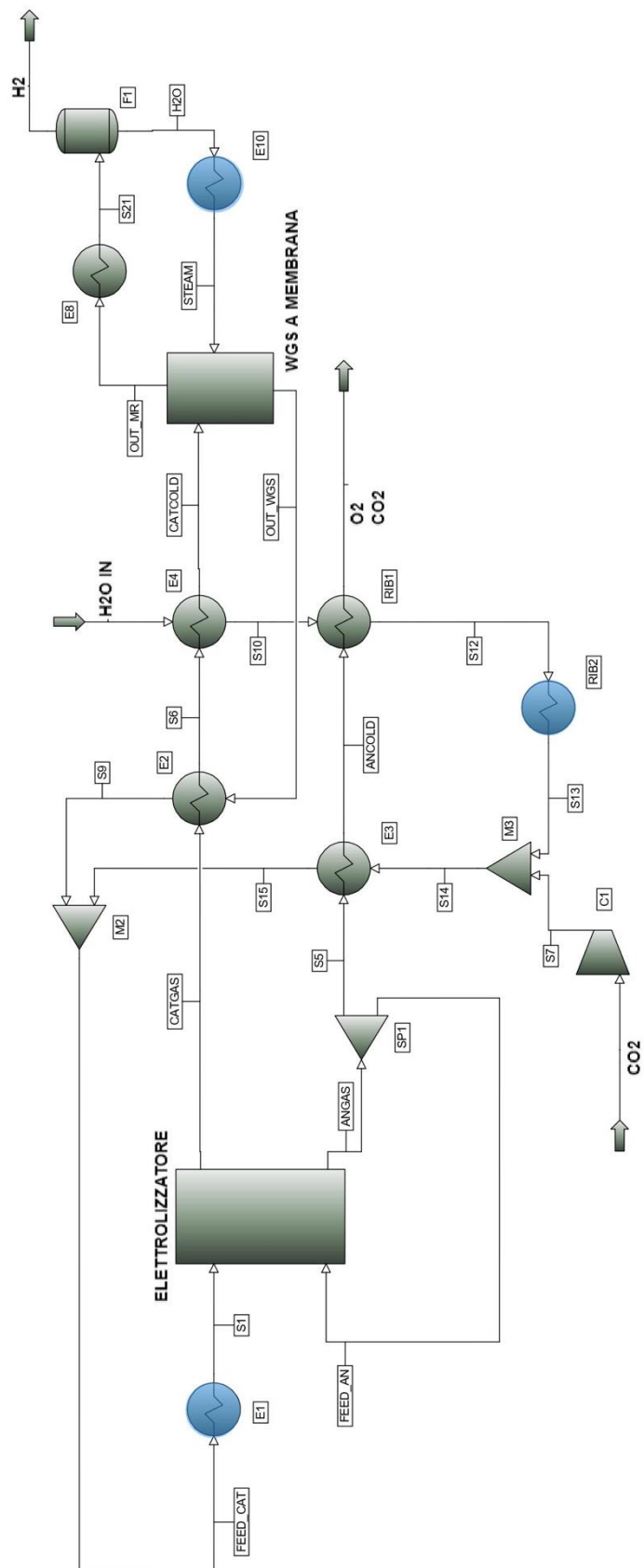


Figura 28. Flowsheet semplificato del processo. Gli scambiatori indicati in blu sono quelli che richiedono l'immissione di calore dall'esterno (si veda la Tabella 7)

8 Analisi economica

È ben noto che la tecnologia delle celle elettrolitiche in carbonati fusi non ha ancora raggiunto un livello tale da poterne permettere la commercializzazione. Di conseguenza, ad oggi non sono disponibili dati che ne consentano un dimensionamento affidabile e che permettano di individuare le condizioni operative ottimali. A ogni modo, qualsiasi considerazione sulla fattibilità di un processo innovativo, come può essere quello di produzione di idrogeno tramite MCEC, non può prescindere da una analisi economica. In questa sezione è stata effettuata, quindi, una valutazione di primissima approssimazione dei costi di capitale e di esercizio dello schema d'impianto descritto nel paragrafo precedente. È evidente che il senso di quanto in seguito riportato è solo quello di fornire un ordine di grandezza del costo dell'idrogeno e di individuare i fattori che influiscono maggiormente sul costo capitale e sui costi di esercizio.

8.1 Costi di capitale

La valutazione dei costi di capitale per l'impianto di produzione di idrogeno puro tramite MCEC è stata eseguita mediante la metodologia di definizione dei costi per modulo, frequentemente utilizzata nella valutazione dei costi relativi ad impianti chimici di nuova costruzione.

In sintesi, partendo da una stima del costo d'acquisto (FOB), basata generalmente su un parametro dimensionale selezionato per la specifica apparecchiatura considerata, è possibile valutare il costo bare module (BM), che include i costi diretti (costo dell'apparecchiatura, del materiale e della mano d'opera per l'installazione) e indiretti (ingegneria, trasporto, assicurazioni, contractors). Il costo totale dell'impianto viene valutato come somma dei bare module cost, moltiplicato per un fattore correttivo per tener conto di imprevisti, tariffe/onorari etc. È chiaro che una procedura di questo tipo può fornire solo un'indicazione di larga massima del costo di capitale dell'impianto ($\pm 30\%$), anche se l'affidabilità della valutazione può essere meglio valutata con un'analisi di sensitività del costo complessivo ad alcune scelte progettuali (e.g. materiale da costruzione, membrana per il WGS-MR, geometria della cella).

Per la valutazione del costo capitale si è proceduto quindi ad un dimensionamento di massima delle principali apparecchiature. In particolare:

- La potenza dell'elettrolizzatore, parametro che incide notevolmente sul costo complessivo dell'impianto, è stata definita sulla base della corrente elettrica necessaria per produrre 100 kmol/h di idrogeno nelle condizioni operative riportate in Tabella 6.
- Per il WGS-MR si è proceduto ad un dimensionamento di massima per determinare la superficie della membrana e il volume di catalizzatore necessari. Per stimare la superficie della membrana, è stata calcolata una permeanza della membrana sulla base dei dati presenti in letteratura [18], ed è stato fissato uno spessore della membrana pari a 6 μm e una pressione di idrogeno a valle della membrana pari a 0.33 bar. Per valutare il volume del catalizzatore è stata fissata una GHSV pari a 1500 h^{-1} sulla base delle indicazioni di letteratura [19,20]
- Il forno, necessario per preriscaldare l'alimentazione all'elettrolizzatore, è stato scelto sulla base del calore da fornire.
- Per le apparecchiature di scambio termico è stato effettuato un dimensionamento di massima per determinare la superficie di scambio necessaria. A questo fine, il coefficiente di trasferimento di calore globale necessario per il calcolo è stato fissato sulla base delle caratteristiche di ciascuno degli apparecchi riportati nelle figure 26 e 27 e sulla base delle indicazioni di letteratura [21].
- Il compressore è stato scelto sulla base della portata e della potenza richiesta.

Nella Tabella 9 sono riportati i risultati della valutazione del costo di capitale per l'impianto descritto precedentemente. Per quanto riguarda la procedura di calcolo del costo di forno, scambiatori e compressori, sono state adottate le relazioni riportate in [22]. Il costo del WGS-MR è stato valutato sulla base del costo della membrana al Pd e del catalizzatore [19]. Infine, per l'elettrolizzatore si è fissato un costo per potenza specifica

pari a 2000 €/kW sulla base delle indicazioni di letteratura [23-25]. Tale valore è riportato come costo comprensivo del Balance of Plant (BoP), tuttavia è molto complicato definire i limiti di batteria di un elettrolizzatore e quindi la strumentazione e le apparecchiature incluse nel costo citato. Infatti, secondo un rapporto IRENA del 2020 [23] nel BoP di un elettrolizzatore andrebbero incluse apparecchiature e strumentazioni per il raffreddamento e la purificazione dell'idrogeno prodotto, per la purificazione dell'alimentazione, ma anche per la fornitura di energia elettrica, come i trasformatori. Nell'analisi effettuata in questa sede, si è tenuto conto del costo di alcune di queste apparecchiature in maniera esplicita e in aggiunta a quello dell'elettrolizzatore. Considerando che il BoP pesa generalmente per il 50-65% del costo totale dell'elettrolizzatore, l'analisi è stata ripetuta ipotizzando un costo totale dell'elettrolizzatore di 1000 €/kW, ottenendo i risultati riportati nella colonna B della Tabella 10.

Tabella 9. Costi di capitale (in k€) per lo schema di processo riportato in Figura 27 per la produzione di 100 kmol/h di idrogeno puro mediante elettrolisi in carbonati fusi

Elettrolizzatore	15000
Reattore di WGS a membrana	1500
Forno	208
Scambiatori	1250
Compressore	83
Costi capitale	18041

8.2 Costi di esercizio

I costi di esercizio sono stati valutati come somma dei costi fissi (manutenzione, spese generali, overheads, etc.), considerati proporzionali al costo di capitale, e costi diretti, dovuti al costo delle materie prime e delle utilities. In particolare:

- i costi fissi annui sono stati valutati come $0.18 \times (\text{costo capitale})$
- i costi diretti sono stati determinati come costo dell'energia elettrica (valutata a 50 €/MWh), C_{UT} , legato all'esercizio dell'elettrolizzatore e del compressore; dei fluidi di servizio (biocombustibile per il forno e vapore a bassa pressione per i ribollitori), C_S , e delle materie prime, C_{RM} ; in quest'ultima voce, oltre all'acqua da alimentare all'elettrolizzatore, è compreso il costo di sostituzione della membrana del WGS-MR (vita media 3 anni [26,27]), del catalizzatore del WGS (vita media 1 anno [19]), e dell'elettrolizzatore (vita media 7 anni [23,28]). Si osserva che il costo dell'energia elettrica è stato fissato coerentemente con quanto riportato nel report IRENA [23] che valuta i costi di produzione dell'idrogeno da processi di elettrolisi partendo da un costo dell'energia elettrica nel 2020 di 53 \$/MWh.

Il costo operativo è quindi ottenuto come

$$COM_d = 0.18 \times (\text{costo capitale}) + 1.23 \times (C_{UT} + C_S + C_{RM}) \quad (36)$$

I risultati relativi ai costi di esercizio sono riportati in Tabella 10. Le colonne A e B differiscono per il costo dell'elettrolizzatore, considerato rispettivamente pari a 2000 €/kW e 1000 €/kW.

Tabella 10. Costi di esercizio (in k€/anno) per la produzione di idrogeno puro secondo lo schema di processo riportato in Figura 27

		Caso A	Caso B
Costi fissi	0.18 × (costo capitale)	3247	1897
Energia elettrica	C_{UT}	2960	2960
Fluidi di servizio	C_S	500	500
Materie prime	C_{RM}	1670	1135
Membrana		300	300
Catalizzatore WGS		300	300
Materiali elettrolizzatore		1070	535
Materiali e utilities	1.23(C_{UT} + C_S + C_{RM})	6310	5652
Costi d'esercizio (COM_d)		9557	7549

8.3 Costi di produzione dell'idrogeno

Il costo di produzione dell'idrogeno, riportato nella Tabella 11, è stato valutato sulla base dei costi di capitale e di produzione per i due casi considerati precedentemente, assumendo un tasso di operatività del 90%. Il valore ottenuto è compreso tra 5 e 7 €/kg. Si evidenzia che questo costo dipende principalmente dal consumo di energia elettrica legato all'elettrolisi stessa (per una percentuale compresa tra il 25 e il 35%). Considerando un costo dell'energia elettrica di 100 €/MWh o di 20 €/MWh i costi di produzione passano, rispettivamente, a 9.44 e 5.73 €/kg. I risultati ottenuti sono in linea con il costo medio dell'idrogeno prodotto tramite altri tipi di celle elettrolitiche. In effetti, i costi di produzione riportati in letteratura per le tecnologie elettrochimiche sono molto variabili proprio per effetto della variabilità dei costi considerati per l'energia elettrica e l'elettrolizzatore. Naturalmente per quest'ultimo pesa molto il livello di maturità della tecnologia, mentre il costo considerato per l'energia elettrica è fortemente dipendente dall'anno nel quale esso è stato valutato. A titolo di esempio, il costo stimato per la produzione di idrogeno da celle a membrana era di circa 15 €/kg nel 2017 [27] e 6 €/kg nel 2020 [29]. Per la produzione da celle a ossidi è stato calcolato, nel 2016, un costo di 6 €/kg [28], mentre nel 2020 viene riportato un valore variabile tra 5.5 e 7.2 €/kg [30].

In sintesi, la stima dei costi ottenuta qui permette di includere la produzione di idrogeno da elettrolisi in carbonati fusi tra le possibili tecnologie per la produzione di idrogeno verde, soprattutto considerando i benefici economici che possono derivare da un ulteriore sviluppo di questa tecnologia, attualmente ancora poco matura. Per esempio, sempre nel citato report IRENA [23], si ipotizza entro il 2050 una riduzione di 10 volte dei costi degli elettrolizzatori a ossidi solidi, che sotto alcuni aspetti possono essere considerati simili ai MCEC. Infine, è da notare che non è stato considerato il ritorno, né economico né energetico, dell'ossi-combustione della corrente di ossigeno e anidride carbonica prodotta all'anodo, come discusso in maggior dettaglio nel paragrafo successivo.

Tabella 11. Costi di produzione di idrogeno puro secondo lo schema di processo riportato in figura 27

		Caso A	Caso B
Costi d'esercizio	k€/anno	9557	7549
Ammortamento ^a	k€/anno	902	527
Interessi ^b	k€/anno	722	422
Costi totali	k€/anno	11181	8498
Idrogeno prodotto	kg/anno	1570	1570
Costo idrogeno	€/kg H₂	7.12	5.41

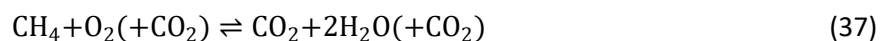
^a tempo di ammortamento 20 anni

^b capitale di debito 80%, tasso d'interesse 5%

8.4 Considerazioni sul processo

L'analisi del processo e le relative considerazioni di natura economica riportate in questa sede sono, ovviamente, legate alla scelta di inviare la corrente uscente dal catodo dell'elettrolizzatore in un reattore di water-gas shift a membrana per recuperare e purificare l'idrogeno prodotto. È comunque possibile accoppiare l'elettrolisi ad altri processi per la purificazione dei prodotti. Per esempio, in [31-32] sono stati analizzati quattro diversi processi che prevedevano (i) purificazione dei gas catodico e anodico per ottenere idrogeno e ossigeno puri; (ii) purificazione del gas anodico per ottenere ossigeno puro e metanazione del gas catodico; (iii) purificazione del gas catodico per ottenere idrogeno puro e utilizzo del gas anodico come comburente per ossi-combustione; (iv) metanazione del gas catodico e ossi-combustione del gas anodico. Di questi, il più conveniente in termini di efficienza termochimica si è rivelato essere quello che combina la produzione di idrogeno puro con l'utilizzo della corrente di CO₂ e O₂ uscente dall'anodo come comburente per l'ossi-combustione.

Anche alla luce di queste osservazioni, è importante considerare i benefici che possono derivare dall'utilizzo della corrente di gas uscente dall'anodo. La presenza di CO₂ nel comburente permette di ridurre la temperatura di fiamma, facilitando il controllo della reazione e permettendo l'uso di materiali meno resistenti e quindi meno costosi. In aggiunta, la combustione in assenza di azoto impedisce la formazione di NO_x e permette di ottenere una corrente di CO₂ pura, che può essere inviata direttamente al sequestro. Ipotizzando di utilizzare la corrente di CO₂ e O₂ uscente dal processo (indicata come O2_CO2 negli schemi delle Figure 27 e 28) per la combustione del metano secondo la reazione



dove la CO₂ indicata tra parentesi rappresenta quella alimentata insieme all'ossigeno e che non partecipa alla reazione, si otterrebbe una corrente contenente circa il 30% di H₂O e il 70% di CO₂. L'acqua e una parte dell'anidride carbonica prodotte possono essere riciclate al processo, eliminando completamente (in linea teorica) la necessità di reintegri di CO₂ e dimezzando il reintegro di acqua richiesto, che passerebbe da 100 a circa 45 kmol/h. Dalla reazione riportata nell'Eq.(37) verrebbero prodotti circa 1000 kg/h di CO₂. Se questa CO₂ fosse correttamente sequestrata, il processo nel suo insieme sarebbe caratterizzato da emissioni nulle di CO₂. Un ulteriore beneficio si avrebbe se il combustibile derivasse da biomasse; in questo caso, le emissioni del processo arriverebbero a essere negative. Inoltre, la reazione (37) rilascerebbe una quantità di energia pari a 6 MW, valutata considerando il potere calorifico superiore del metano.

9 Conclusioni

Nel presente rapporto è stato sviluppato un modello 2D per la descrizione di una cella planare a carbonati fusi. Il confronto tra dati sperimentali e numerici ha confermato che, per la configurazione analizzata, il contributo più significativo alla sovratensione è quello legato alle perdite ohmiche attraverso lo strato di elettrolita. Di contro, l'uso di uno strato spesso di elettrolita comporta la presenza di un eccesso di ioni carbonato, che permette di svincolare la velocità locale di consumo della CO_2 catodica da quella della produzione della CO_2 anodica. Questo fa sì che le prestazioni della cella non dipendano dalla modalità con cui vengono inviati i gas.

L'analisi degli effetti termici ha mostrato che l'ipotesi di cella isoterma non è accurata. Pertanto, il modello andrà ulteriormente migliorato per tener conto della dipendenza delle principali variabili operative dalla temperatura.

L'analisi tecnica del processo di elettrolisi accoppiato a un water-gas shift a membrana ha evidenziato la possibilità di rimuovere il CO prodotto dalla reazione di rWGS che può aver luogo all'interno dell'elettrolizzatore. È da notare, che il processo è stato analizzato ipotizzando che la reazione di rWGS nell'elettrolizzatore raggiunga le condizioni di equilibrio. Questa ipotesi è tale da garantire un'operazione in sicurezza del processo, in quanto la quantità di CO da rimuovere non può superare quella considerata. Dall'analisi economica è emerso che i costi totali per la produzione di H_2 secondo il processo ipotizzato si aggirano tra 5 e 9.5 €/kg, di cui una percentuale compresa tra il 25 e il 35% del costo totale è legata al costo dell'energia elettrica necessaria per il funzionamento dell'elettrolizzatore. Il costo di produzione dell'idrogeno è quindi in linea con i valori riportati per altre tecnologie elettrochimiche ed è verosimile ipotizzare che il suo valore diminuirà nei prossimi anni quando la tecnologia diventerà più matura.

Riferimenti bibliografici

1. A.L. Dicks, Molten carbonate fuel cells, *Current Opinion in Solid State Materials Science*, 8(5):379-383, 2004.
2. A. Moreno, S. McPhail, R. Bove, International status of molten carbonate fuel cell (MCFC) technology, disponibile su <http://dualibra.com/wp-content/uploads/2011/06/fuelcellmfc.pdf>, p.5, 2008.
3. V. Kaplan, E. Wachtel, K. Gartsman, Y. Feldman, I. Lubomirsky, Conversion of CO₂ to CO by electrolysis of molten lithium carbonate, *Journal of Electrochemical Society*, 157:B552-B556, 2010.
4. L. Hu, I. Rexed, G. Lindbergh, C. Lagergren, Electrochemical performance of reversible molten carbonate fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(23):12323-12329, 2014.
5. J.P. Pérez-Trujillo, F. Elizalde-Blancas, S.J. McPhail, M. Della Pietra, B. Bosio, Preliminary theoretical and experimental analysis of a molten carbonate fuel cell operating in reversible mode, *Applied Energy*, 263:114630, 2020.
6. M.A. Murmura, S.Cerbelli, S. Lo Conte, M.C. Annesini, Modelli per la simulazione e la progettazione di celle di elettrolisi a carbonati fusi operanti ad alta e media temperatura, *RdS/PTR2021/299*, 2021.
7. S.H. White, U.M. Twardoch, The electrochemical behavior of solutions of molten ternary alkali carbonate mixture equilibrated with carbon dioxide-water mixtures at 460°C, *Electrochimica Acta*, 29:349-359, 1984.
8. S.H. White, U.M. Twardoch, The behavior of water in molten salts, *Journal of Electrochemical Society*, 134:1080-1087, 1987.
9. H. Meskine, E. Gurbuz, V. Albin, A. Meléndez-Ceballos, M. Cassir, A. Ringuedé, V. Lair, CO₂ electrolysis in a reversible molten carbonate fuel cell: online chromatographic detection of CO, *International Journal of Hydrogen Energy*, 46:14913-14921, 2021.
10. J.P. Perez-Trujillo, F. Elizalde-Blancas, M. Della Pietra, S.J. McPhail, A numerical and experimental comparison of a single reversible molten carbonate cell operating in fuel cell mode and electrolysis mode, *Applied Energy*, 226:1037-1055, 2018.
11. T. Kojima, Y. Miyakazi, K. Nomura, K. Tanimoto, Density, surface tension, and electrical conductivity of ternary molten carbonate system Li₂CO₃/Na₂CO₃/K₂CO₃ and methods for their estimation, *Journal of the Electrochemical Society*, 2008
12. T. Kojima, Y. Miyakazi, K. Nomura, K. Tanimoto, Density, surface tension, and electrical conductivity of ternary molten carbonate system Li₂CO₃/Na₂CO₃/K₂CO₃ and methods for their estimation, *Journal of the Electrochemical Society*, 2008.
13. M. Della Pietra, L. Della Seta, S. Frangini, C. Paoletti, J.P. Pérez-Trujillo, F. Santoni, Stabilità di celle a carbonati fusi operate in modalità elettrolisi, *Rds/PTR2020/_04*, 2022.
14. D. Mendes et al., The water-gas shift reaction: from conventional catalytic systems to Pd-based membrane reactors – a review, *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2010
15. A. Brunetti et al., Simulation study of water gas shift reaction in a membrane reactor, *Journal of Membrane Science* 306, 2007
16. J. Zhang et al., High-purity CO_x-free H₂ generation from NH₃ via the ultra-permeable and highly selective Pd membranes, *Journal of Membrane Science*, 277:85-93, 2006.
17. F.R. García-García et al., Catalytic hollow fiber membrane micro-reactor: High purity H₂ production by WGS reaction, *Catalysis Today*, 281-289, 2011.
18. M.A. Rahman et al., Development of a catalytic hollow fibre membrane micro-reactor for high purity H₂ production, *Journal of Membrane Science*, 2011.
19. J. Torkelson, N. Ye, Z. Li, D. Coutinho, and M. Fokema, Robust Low-Cost Water-Gas Shift Membrane Reactor For High-Purity Hydrogen Production from Coal-Derived Syngas, 2008.
20. L. Cornaglia, J. Múnera, and E. Lombardo, Recent advances in catalysts, palladium alloys and high temperature WGS membrane reactors: A review, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(8):3423–3437, 2015.
21. J. R. Couper, W. R. Penney, and J. R. Fair, "Chemical Process Equipment," *Chemical Process Equipment*, 2012, doi: 10.1016/C2011-0-08248-0.

22. R. Turton and R. C. Bailie, *Analysis, synthesis and design of chemical processes*, 5th ed. Pearson Education, 2008.
23. IRENA, “Green hydrogen cost reduction: Scaling up electrolyzers to meet the 1.5°C climate goal”, International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi.
24. D. Monzer, R. Rivera-Tinoco, and C. Bouallou, Investigation of the Techno-Economical Feasibility of the Power-to-Methane Process Based on Molten Carbonate Electrolyzer, *Frontiers in Energy Research*, 9, 2021.
25. A. Nicita, G. Maggio, A. P. F. Andaloro, and G. Squadrito, Green hydrogen as feedstock: Financial analysis of a photovoltaic-powered electrolysis plant, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(20): 11395–11408, 2020.
26. A. Crisculi, A. Basile, and E. Drioli, An analysis of the performance of membrane reactors for the water–gas shift reaction using gas feed mixtures, *Catalysis Today*, 56, 1–3:53–64, 2000.
27. L. C. Ma, B. Castro-Dominguez, N. K. Kazantzis, and Y. H. Ma, Integration of membrane technology into hydrogen production plants with CO₂ capture: An economic performance assessment study, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 42:424–438, 2015.
- D.V. Esposito, Membraneless Electrolyzers for Low-Cost Hydrogen Production in a Renewable Energy Future, *Joule*, 1(4):651–658, 2017.
28. https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/16014_h2_production_cost_solid_oxide_electrolysis.pdf
29. https://www.hydrogen.energy.gov/program_records.html
30. <https://www.gov.uk/government/publications/hydrogen-production-costs-2021>
31. M. Liciani, Analisi del processo di produzione di idrogeno mediante elettrolisi del vapore in carbonati fusi alimentata da energia solare, Tesi di Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica, Università di Roma “La Sapienza”, 2015/2016.
32. A. Tiberi, Analisi del processo di produzione di idrogeno mediante elettrolisi del vapore in carbonati fusi e del suo accoppiamento con un impianto solare termico a concentrazione, Tesi di Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica, Università di Roma “La Sapienza”, 2016/2017.

Appendice: Curriculum Vitae degli Autori

Maria Cristina Annesini è dal 2001 Professore Ordinario di Principi di Ingegneria Chimica presso il Dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali Ambiente dell'Università di Roma "La Sapienza".

Ingegneria dell'Università di Roma "La Sapienza" dove attualmente insegna "Fenomeni di Trasporto" per il Corso di Laurea e di "Reattori Chimici" per il Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica. Fa parte del Collegio Docenti del corso di Dottorato di Ricerca in Processi Chimici Per L'industria E Per L'ambiente e in questo ambito è stata relatore di numerosi tesi di dottorato.

Fa parte della Commissione per l'Abilitazione Scientifica Nazionale per il biennio 2018-2020, relativamente al Settore Concorsuale "09/D2 - Sistemi, Metodi E Tecnologie Dell'ingegneria Chimica E Di Processo".

Ha partecipato numerosi progetti di ricerca; in particolare, ha partecipato a due progetti progetto FISR relativi a processi per la produzione di idrogeno mediante reforming a conversione totale e mediante cicli termochimici alimentati a energia solare e al progetto Metisol (Ministero dell'Ambiente) sulla produzione di miscele metano-idrogeno per autotrazione mediante energia solare (coordinatore del progetto leader Centro Ricerche Fiat). Nell'ambito del progetto europeo COMETHY Compact Multifuel-Energy To Hydrogen converter (EC-7FP Collaborative Project co-funded by the Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking (FCH JU) è stata responsabile dell'unità operativa dell'Università di Roma "La Sapienza".

L'ampia attività di ricerca è documentata da oltre 150 pubblicazioni e comunicazioni a congressi, con 120 lavori recensiti su Scopus. Attualmente le principali linee di studio sono relative allo studio di processi per la produzione di idrogeno utilizzando fonti energetiche rinnovabili, alla modellazione del funzionamento di reattori a membrana e allo studio di processi biologici a due fasi per la rimozione di composti bioresistenti.

In collaborazione con ENEA (Accordo di Programma con il Ministero dello Sviluppo Economico per le attività di ricerca e sviluppo di interesse generale per il sistema elettrico nazionale), nell'ambito dello sviluppo di processi per l'upgrading del biogas, ha studiato la separazione della CO₂ mediante pressure swing adsorption, formazione di idrati e assorbimento con ammine in solventi organici. non acquosi.

Stefano Cerbelli, PhD in Chemical and Biochemical Engineering alla Rutgers, The State University of New Jersey - USA (2000), dal 2015 è professore associato presso il Dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali Ambiente dell'Università di Roma "La Sapienza".

È co-autore di 90 pubblicazioni su riviste internazionali (SCOPUS).

I settori di ricerca di principale interesse sono il trasporto di materia in flussi laminari con applicazione alla separazione di particelle e colloidali su scala micro- e nanometrica, i modelli di dispersione in flussi monofase e multifase, l'applicazione delle tecniche della teoria dei sistemi dinamici alla caratterizzazione del mescolamento in flussi mono- e multifase, le reazioni catalitiche eterogenee. In particolare, nell'ambito della modellazione di processi sostenibili o basati su fonti di energie rinnovabili, ha studiato reattori a membrana per la produzione di idrogeno da reforming o da cracking di metano.

Maria Anna Murmura ha conseguito il dottorato nel 2015 con tesi dal titolo "Sustainable hydrogen production by low-temperature thermochemical cycles". Ha partecipato al progetto europeo COMETHY Compact Multifuel-Energy To Hydrogen converter (FP-7, FCH-JU); ha svolto due periodi di ricerca presso il Technion- Israel Institute of Technology nel 2014 come Visiting Student e nel 2017 come Postdoctoral Fellow Dal 2018 è ricercatore del settore disciplinare Principi di Ingegneria Chimica presso il Dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali e Ambiente dell'Università di Roma "Sapienza", dove è attualmente docente del corso di Termodinamica per l'Ingegneria Chimica II. La sua attività di ricerca, documentata da oltre 30 pubblicazioni e comunicazioni a congressi, riguarda principalmente la modellizzazione di reattori chimici, con particolare riferimento ai processi di produzione di idrogeno con cicli termochimici a ferriti miste o per reforming in reattori a membrana. In collaborazione con ENEA ha pubblicato alcuni studi sulla modellizzazione di reattori per la produzione di idrogeno.

Silvia Lo Conte, dottoranda presso il Dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali e Ambiente dell'Università di Roma "Sapienza", ha conseguito la laurea magistrale in Ingegneria Chimica nel 2021 con uno studio su un sistema di accumulo termochimico dell'energia presso l'Università di Roma "Sapienza". Nel 2021 ha vinto una borsa di ricerca del Dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali e Ambiente dell'Università di Roma "Sapienza" per l'implementazione di modelli per unità di accumulo termochimico di energia. Attualmente è al primo anno del Dottorato di Ricerca in Processi Chimici per l'Industria e per l'Ambiente e svolgerà una tesi sulla produzione di idrogeno tramite elettrolisi in carbonati fusi.