

## CELLE A COMBUSTIBILE PER COGENERAZIONE CON L'UTILIZZO DI BIOMASSE

Tema di ricerca 5.2.5.11 - Sviluppo di tecnologie innovative per le applicazioni stazionarie cogenerative delle celle a combustibile anche con l'utilizzo di biogas e biomasse

### Scenario di riferimento

Le celle a combustibile rappresentano una delle tecnologie più promettenti nel medio lungo-termine per la generazione distribuita e la cogenerazione grazie agli elevati rendimenti di conversione, anche per impianti di piccola taglia, e possono dare un contributo importante sia nell'impiego dei combustibili fossili sia nella catena "Waste to Energy", con diminuzione delle emissioni di CO<sub>2</sub>. È però necessario un notevole impegno di ricerca e sviluppo per la messa a punto di sistemi competitivi in termini di prestazioni, costi e durata. Risorse ingenti sono dedicate nei maggiori paesi industrializzati e particolarmente significativo in questo senso è l'intervento della Commissione Europea, che ha previsto una partnership pubblico-privato (Fuel Cell and Hydrogen Joint Undertaking) per la gestione delle attività su questi temi nell'ambito del 7° Programma quadro. L'ENEA opera da tempo su diversi aspetti critici di tali tecnologie, sia direttamente che attraverso società controllate come FN, intervenendo in collaborazione con altre strutture di ricerca e con l'industria in progetti nazionali ed europei.



### Obiettivi

Con particolare riferimento al secondo anno di attività, e sulla base dei risultati del primo anno, gli obiettivi sono:

- sviluppo di processi a basso costo e basso impatto ambientale per la produzione di componenti per celle a carbonati fusi (MCFC), in particolare elettrodi e matrice di supporto elettrolita;
- sviluppo di sistemi con celle MCFC alimentati con biogas derivante da rifiuti e residui agricoli e zootecnici, in particolare messa a punto

di processi di digestione e co-digestione anaerobica e studio dell'accoppiamento con le celle;

- sviluppo di sistemi a celle MCFC alimentati con gas derivante da gassificazione di biomasse, in particolare integrazione delle celle con i sistemi di gassificazione e studio del processo di clean up a caldo del syngas;
- studio di sistemi ibridi celle+turbogas, che consentirebbero di incrementare di alcuni punti in percentuale il già elevato rendimento elettrico dei sistemi a celle, e valutazione delle problematiche connesse con l'impiego delle celle MCFC come concentratori di CO<sub>2</sub>, per la cattura dell'anidride carbonica da gas combusti di grandi impianti emissivi, soggetti alle Direttive anti-inquinamento EU-ETS (European Union-Emission Trading Systems) 2003/87/CE e successivamente 2008/101/CE;
- supporto tecnico-scientifico ai Ministeri MSE e MATTM per la definizione di programmi nel settore dell'idrogeno e delle celle a combustibile e per la partecipazione alle collaborazioni internazionali.

#### **Risultati del primo anno di attività**

Sviluppo di un processo a basso costo e basso impatto ambientale per la produzione dei componenti delle celle a carbonati fusi:

Messa a punto con FN di un processo basato su tecnologie di formatura in plastico per la produzione di matrici senza uso solventi e sviluppata una metodologia di produzione delle polveri di gamma-alluminato di litio come materiale di partenza. Ottenute matrici con caratteristiche adeguate.

Sviluppo di sistemi con celle a carbonati fusi alimentati con gas derivanti da rifiuti e residui agricoli e zootecnici:

Studiati processi di digestione aerobica e individuate le condizioni e la composizione della comunità microbica per la produzione di biogas di elevata qualità (elevata percentuale di metano o di miscele metano/idrogeno) e basso contenuto di impurezze. Studiati sistemi di tipo chimico-fisico per l'abbattimento di composti solforati e alogeni. Condotti esperimenti per lo studio dei meccanismi di avvelenamento delle monocelle MCFC da parte di impurezze a base di zolfo, studiata la possibilità di realizzare anodi più resistenti ai composti solforati.

Sviluppo di sistemi con celle a elettrolita polimerico per applicazioni residenziali:

Progettata una stazione di prova per un impianto cogenerativo da 5 kW e definiti parametri di caratterizzazione impianto. Valutati metodi per la produzione a basso costo di componenti di cella e per il miglioramento dei catalizzatori impiegati nella conversione del combustibile in un gas ricco di idrogeno. Messa a punto di metodologie per produzione di membrane polimeriche catalizzate a base di platino.

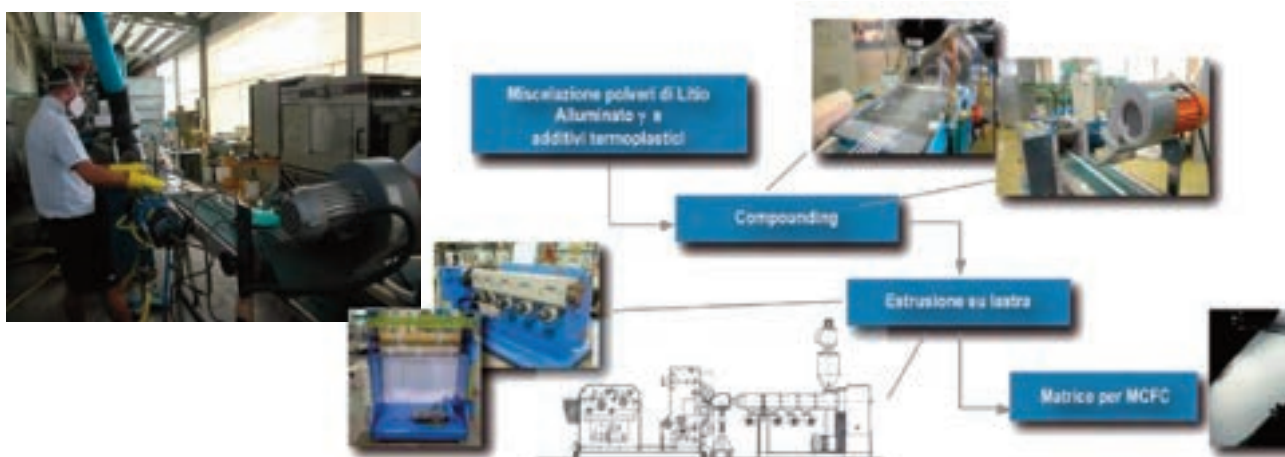
Supporto tecnico-scientifico ai Ministeri e partecipazione alle collaborazioni internazionali:

Analisi di stato e prospettive delle tecnologie per celle a combustibile; contributo alla definizione dei programmi europei su celle a combustibile e idrogeno; partecipazione ai lavori della International Partnership for Hydrogen Economy e agli Implementing Agreements dell'Agenzia Internazionale dell'Energia su Advanced Fuel Cells, Production and Utilisation of Hydrogen e Hybrid and Electric Vehicles.

## Risultati

**Lo sviluppo dei processi per la produzione di elettrodi e matrice di supporto elettrolita** per celle MCFC ha riguardato principalmente la produzione di matrici in  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> di dimensioni fino al m<sup>2</sup>. È stata individuata la miscela più interessante dal punto di vista della manipolabilità a parità di altre caratteristiche. Sono state ottimizzate le diverse fasi del processo per gli aspetti riguardanti la produttività. Presso FN ed ENEA sono stati effettuati test funzionali sulle matrici. In particolare presso FN è stato eseguito un test in stack da dieci celle, con dispositivo sviluppato nella stessa FN; le matrici hanno mostrato buona funzionalità. Il processo di formatura in plastico di matrici si conferma migliorativo dal punto di vista della produttività e della eco-compatibilità rispetto a quello tradizionale di colatura su nastro.

È stata valutata la possibilità di estendere il processo di formatura in plastico anche agli elettrodi per celle MCFC. Le prove hanno permesso di verificare la fattibilità del processo e di raccogliere informazioni utili per la sua ottimizzazione.

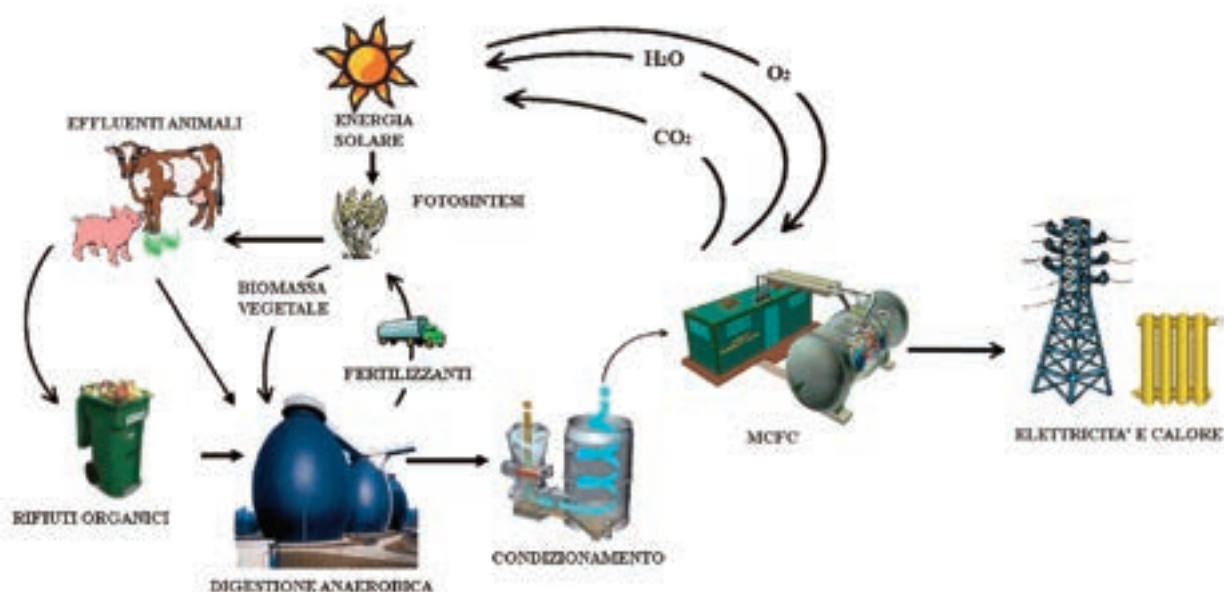


### *Processo di formatura in plastico sviluppato da FN*

**La messa a punto di processi di digestione e co-digestione anaerobica di rifiuti e residui agricoli e zootecnici** per la produzione di biogas, e lo studio dell'accoppiamento di tali processi con le celle a carbonati fusi, ha riguardato, con attività svolte in collaborazione con diverse Università:

- Lo studio dei processi di co-digestione anaerobica della miscela reflui suini e FORSU, e della miscela fanghi da depurazione delle acque reflue civili e FORSU, per ottimizzare la produzione combinata di bio-idrogeno e bio-metano, e migliorare la qualità del gas in relazione al tenore di inquinanti (principalmente a base di zolfo). Al fine di valutare la produzione di idrogeno da letame suinicolo sono stati avviati numerosi test ma le rese ottenute mostrano che spingere la digestione anaerobica di liquami suinicoli verso la produzione di idrogeno non sembra economicamente vantaggioso.

In questo ambito è proseguito lo sviluppo di uno strumento in grado di fornire informazioni sui potenziali produttivi del settore biomasse per ambiti territoriali e evidenziare possibilità di recupero energetico da biomasse/rifiuti di origine antropica, colturale, industriale ed agroalimentare. È stato sviluppato un modello di calcolo per scenari energetici basati su sistemi di produzione di biocombustibili (biogas, syngas) da biomasse/rifiuti, accoppiati con sistemi di produzione di elettricità e calore, sia convenzionali (motori a combustione interna e turbine a gas) sia innovativi, come le celle a combustibile, ad alta efficienza e basso impatto ambientale.

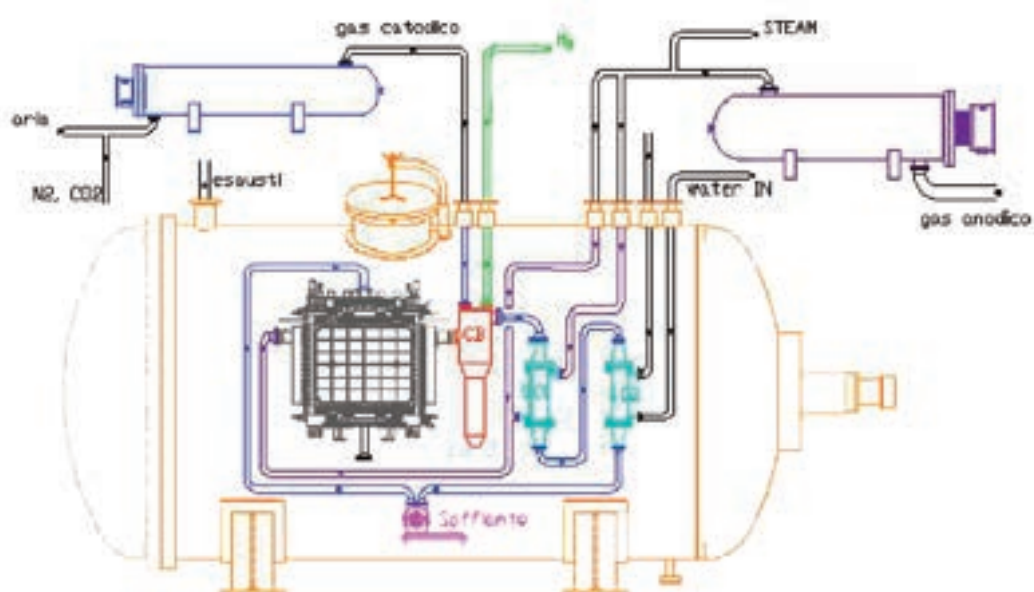


*Schema generale del sistema a biomasse*

- Lo studio dei processi di clean up per selezionare e studiare sperimentalmente due processi per la rimozione dell' $\text{H}_2\text{S}$  da correnti di biogas e per caratterizzare diversi materiali, adsorbenti e/o catalizzatori, sia commerciali sia sintetizzati ad hoc. Sono stati selezionati alcuni materiali ritenuti migliori in termini di capacità di rimozione dell' $\text{H}_2\text{S}$ , sono state proposte delle configurazioni per un sistema completo di purificazione e redatto un progetto di massima in scala laboratorio del sistema di clean up da accoppiare con un digestore di taglia adeguata ad alimentare uno stack MCFC da 0,5 – 1,0 kW.
- La caratterizzazione elettrochimica di monocelle MCFC con gas simulati a diverso tenore di inquinanti, al fine di verificare i limiti di tollerabilità, elaborare procedure di rigenerazione e modellare il fenomeno dell'avvelenamento delle celle. È stato definito il principale meccanismo di avvelenamento da zolfo nelle condizioni operative di una MCFC, quantificato l'effetto delle densità di corrente, della concentrazione dell'idrogeno e dell'acido solfidrico sull'avvelenamento e identificata l'interazione tra questi fenomeni. L'analisi sperimentale ha riguardato anche gli effetti del monossido di carbonio, presente in

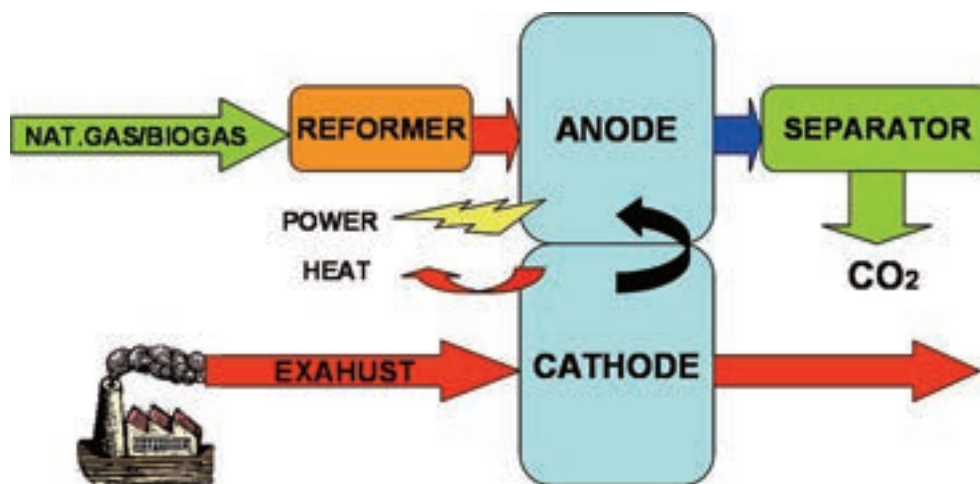
quantità elevate nel biogas di alimentazione, e delle interazioni acido solfidrico–monossido di carbonio. Infine per migliorare le prestazioni dell’anodo in termini di tolleranza allo zolfo, è stata progettata una modifica delle sue caratteristiche superficiali ricoprendolo con un sottile strato di ossido di cerio e, in alternativa, con un ossido misto ceria/zirconia.

Riguardo **l’integrazione delle celle a carbonati fusi con i sistemi di gassificazione di biomasse e lo studio del processo di clean up a caldo del syngas**, sono state analizzate diverse tecnologie, è stato implementato un modello termodinamico del sistema gassificatore–celle, e progettato il collegamento tra un gassificatore a letto fluido riciccolante, di tecnologia nazionale, ed uno stack MCFC da 125 kW, entrambi disponibili presso il Centro ENEA della Trisaia.



*Schema impianto MCFC*

Riguardo **lo studio di sistemi ibridi celle+turbogas e la valutazione delle problematiche connesse con l’impiego delle celle a carbonati fusi come concentratori di CO<sub>2</sub>** sono stati considerati gli impianti di potenza, caratterizzati da grandi volumi di emissioni gassose con concentrazioni in CO<sub>2</sub> inferiori al 15%, e i grandi impianti manifatturieri con produzione di CO<sub>2</sub> da processi di trasformazione, caratterizzati da minor volumi emissivi ma con concentrazioni in CO<sub>2</sub> superiori al 15% e alta presenza di microinquinanti corrosivi. La capacità massima stimata di rimozione della CO<sub>2</sub> da un impianto MCFC da 1 MW è stimabile in circa 11.000 tonnellate annue, in condizioni di alto rendimento elettrico. Applicazioni interessanti di cattura dei gas combustibili nel settore manifatturiero sono su gas di altoforno e soprattutto su gas di cemeniteria per via del loro alto contenuto in CO<sub>2</sub> e dei bassi volumi emissivi, maggiormente compatibili con le caratteristiche di funzionamento delle celle MCFC.



*Schema di MCFC come retrofitting per la concentrazione di CO<sub>2</sub> dai fumi di una centrale*

Riguardo **il supporto tecnico-scientifico ai Ministeri MSE e MATTM** per la partecipazione a progetti internazionali e per la definizione di programmi nazionali, l'ENEA ha:

- svolto, e pubblicato, analisi dello stato attuale e delle prospettive di sviluppo delle celle a combustibile e dell'idrogeno;
- partecipato ai lavori della International Partnership for Hydrogen Economy (IPHE) e alle riunioni del Implementation and Liaison Committee della stessa Partnership, rivestendo l'incarico di Vice-chair per la Strategic Priority 4 "Technology monitoring";
- partecipato alla definizione dei programmi europei, sia nell'associazione delle strutture di ricerca europee del settore (N.ERGHY) che coordina la partecipazione ai programmi 2007-2013 gestiti dalla partnership pubblico-privata Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking, sia nell'EERA (European Energy Research Alliance);
- rappresentato l'Italia negli Implementing Agreements dell'Agenzia Internazionale dell'Energia (IEA) su Advanced Fuel Cells, Production and Utilization of Hydrogen e Hybrid and Electric Vehicles, coordinando i contributi delle altre strutture nazionali interessate.

### Documentazione disponibile

I documenti tecnici che riportano i risultati delle attività e delle ricerche sono consultabili sul sito [www.enea.it](http://www.enea.it).