

DUE TECNOLOGIE INNOVATIVE PER LA GENERAZIONE DISTRIBUITA DELL'ENERGIA: LE CELLE A COMBUSTIBILE E LE POMPE DI CALORE AD ADSORBIMENTO. STATO DELL'ARTE E PROSPETTIVE DI SVILUPPO.

G. Cacciola, A. Freni, A. Sapienza

CNR - Istituto di Tecnologie Avanzate per l'Energia "Nicola Giordano", S. Lucia sopra Contesse 5, 98126 Messina, ITALY.

SOMMARIO

Negli ultimi anni il mercato dell'energia sta cambiando a causa d'importanti e decisivi eventi di carattere tecnico ma anche gestionale e politico: la liberalizzazione del mercato, le urgenti necessità di riduzione dell'inquinamento ambientale, la sicurezza nell'approvvigionamento dell'energia. Nel contempo la ricerca sui nuovi materiali ha raggiunto importanti obiettivi che aprono grandi prospettive per lo sviluppo di tecnologie innovative ad alte prestazioni e a basso impatto ambientale.

Nuovi processi per la produzione di energia elettrica o termica si propongono quindi per la realizzazione di sistemi o "macchine" in grado di soddisfare le esigenze del nuovo mercato, fuori dai tradizionali concetti della combustione e delle macchine dinamiche.

Fra le nuove tecnologie per la produzione di energia elettrica, le celle a combustibile hanno raggiunto uno stadio di ricerca e sviluppo che li rende ormai prossime alla commercializzazione, mentre le pompe di calore ad adsorbimento si affacciano più timidamente al potenziale mercato dei sistemi di produzione d'energia termica (caldo e freddo). Entrambe le tecnologie sono oggetto di ricerca in molti laboratori, sia per verificare le prestazioni dei sistemi in termini di efficienza e affidabilità, sia per sviluppare materiali e componenti innovativi per i sistemi più avanzati.

In questa presentazione si vuol offrire un sintetico quadro dello stato dell'arte della ricerca su queste tecnologie e sulle potenzialità offerte dalla loro interazione in sistemi trigenerativi che troverebbero importanti e utili applicazioni nel mercato energetico.

impianti più piccoli, caratterizzati da brevi tempi di realizzazione, minori capitali di rischio, un più rapido rientro

INTRODUZIONE

Nella seconda metà del ventesimo secolo, la produzione di energia elettrica si è sviluppata principalmente grazie all'utilizzo di sistemi dinamici che basano il loro funzionamento sulla trasformazione, mediante combustione interna o esterna, dell'energia chimica posseduta da un combustibile fossile in energia termica. Questa viene convertita in energia meccanica, mediante l'utilizzo di "macchine" come ad esempio le turbine (a gas o a vapore) ed infine in energia elettrica mediante una macchina elettrica. L'intero processo si svolge, quindi, in tre fasi con un'efficienza complessiva non elevata, principalmente a causa dei limiti termodinamici dei cicli termici. Per motivi analoghi anche l'efficienza dei sistemi per la produzione di caldo e freddo mediante pompe di calore a compressione di vapore risulta bassa. Tuttavia, queste problematiche non limitarono l'ampia diffusione delle macchine dinamiche in campo energetico, anche se soluzioni ad esse alternative, come i sistemi statici per la produzione di energia, fossero conosciuti già prima del ventesimo secolo. Ciò fu dovuto al fatto che i materiali allora disponibili, soddisfacevano bene le esigenze dei dispositivi meccanici, mentre non fornivano adeguate prestazioni ai sistemi elettro-chimici o ad assorbimento che erano alla base dei processi statici. Questi ultimi, infatti, richiedevano materiali dotati di particolari proprietà come: alta conducibilità ionica, alta conducibilità termica, bassa resistenza alla diffusione dei gas. I cambiamenti della politica energetica verificatisi nello scorso decennio, basati sulla liberalizzazione del mercato elettrico e sulla necessità di rispettare l'accordo di Kyoto, hanno influenzato fortemente lo sviluppo di nuove tecnologie indirizzando i produttori verso l'installazione di

dell'investimento e un minore impatto ambientale [1]. Di conseguenza, è prevedibile che nell'immediato futuro una buona percentuale dell'energia elettrica possa essere prodotta preferenzialmente seguendo la strategia della decentralizzazione e quindi si costruiranno impianti con potenze inferiori e più efficienti. In questa prospettiva, i sistemi statici (es. celle a combustibile e pompe di calore ad adsorbimento), che riescono a garantire elevate efficienze anche per piccole potenze, con un basso impatto ambientale sia in termini di inquinamento dell'aria che acustico, trovano grandi opportunità di sviluppo grazie anche ai notevoli passi avanti fatti dalla ricerca nel settore dei materiali avanzati.

CELLE A COMBUSTIBILE PER APPLICAZIONI STAZIONARIE

La tecnologia delle celle a combustibile (FC) rappresenta il principale candidato per nuovi impianti di produzione di energia per applicazioni stazionarie. Ciò è dovuto a diverse ragioni come: il basso impatto ambientale, l'elevata efficienza elettrica di conversione (superiore al 50-55% indipendentemente dalle dimensioni), la capacità di produrre calore utilizzabile per i cicli cogenerativi e la flessibilità dei combustibili utilizzabili. Nonostante le loro alte potenzialità, le celle a combustibile non sono pronte per una diffusa commercializzazione a causa del costo elevato e della durata limitata. L'attività di ricerca mira, quindi, a raggiungere un rapporto costo/potenza prodotta di \$400-\$750/kW ed un

tempo di vita di 40000 ore (DOE target per le PEFC per il 2010 [2]). Le prospettive di mercato mostrano, per le FC, differenti opportunità, come piccoli impianti per applicazioni residenziali (inferiori a 10 kW), impianti medio-grandi per usi industriali e commerciali (da 10 kW a 300 kW) e grandi impianti (sopra i 20 MW) per centrali di produzione elettrica o cogenerativi. La più comune classificazione delle FC si basa sul tipo di elettrolita e nel caso di applicazioni stazionarie comprende: 1) celle a combustibile ad elettrolita polimerico (PEFC), 2) celle a combustibile a carbonati fusi (MCFC), 3) celle a combustibile ad ossido solido (SOFC). Le varie tipologie sono elencate in ordine di temperatura di lavoro: circa 80°C per le PEFC, circa 650°C per le MCFC, circa 1000°C per le SOFC. La temperatura di lavoro e la vita utile della cella influenzano le proprietà fisico-chimiche e termomeccaniche richieste ai materiali usati per la realizzazione dei componenti della cella (es., elettrodi, elettrolita, piatti bipolari, sistemi sigillanti, etc.).

SOFC

Per i generatori stazionari SOFC (celle a combustibile ad ossidi solidi) esistono diversi mercati, ognuno dei quali con distinte caratteristiche ed esigenze: residenziale, commerciale, industriale e per il supporto alle reti di distribuzione. L'elevata temperatura di lavoro, attorno ai 1000°C, consente di effettuare il reforming del combustibile internamente al sistema, favorisce rapide cinetiche senza l'utilizzo di catalizzatori a base di metalli preziosi e produce calore ad alta temperatura sfruttabile per la cogenerazione o nei cicli combinati. L'efficienza delle celle SOFC è piuttosto alta (45-65%), con potenze specifiche comprese tra 300 mW/cm² e 1 W/cm² (in relazione alla temperatura di funzionamento).

Le tre configurazioni principali di cella SOFC sono di tipo planare, tubolare e honeycomb. Attualmente la configurazione planare è quella più adottata anche se alcuni sviluppatori di stack, come Siemens, propongono quella tubolare. In alternativa, un nuovo tipo di stack design denominato Integrated Planar-SOFC è stato recentemente proposto da Rolls Royce con l'obiettivo di combinare i vantaggi delle due configurazioni tubolare e planare.

Nella configurazione planare l'anodo di una cella SOFC è generalmente costituito da uno strato ceramico supportante con caratteristiche di conducibilità mista, consistente in un cermet di Nichel e zirconia stabilizzata con ittria (Ni/YSZ). Il catodo è uno strato composito di manganito di lantanio drogato con stronzio e YSZ [3]. L'elettrolita nelle celle tradizionali è generalmente YSZ. A causa dell'alta temperatura operativa, la scelta dei materiali è limitata dalla loro stabilità chimica e meccanica. Un altro problema è la scarsa compatibilità termica tra elettrodi ed elettrolita che dà origine a cracks e delaminazione. Per queste ragioni, la ricerca è oggi concentrata sullo sviluppo di celle operanti a temperature intermedie (IT-SOFC) nel range 500-800°C, consentendo di sostituire gli attuali interconnettori metallici a base di cromo con acciai ferritici a basso costo e con robustezza meccanica significativamente più elevata. Inoltre una minore temperatura operativa ridurrebbe gli stress termici nei componenti ceramici con conseguente aumento della durata del dispositivo. Quanto alla ricerca su nuovi materiali, sono attualmente studiati elettroliti basati su composti di ceria-gadolina [4] e gallato di lantanio (LSGM) drogato con Sr e Mg [5]. Sono stati anche proposti catodi ed anodi basati su nuove perovskiti a base di ferrite e cobaltite [6].

Attualmente diverse organizzazioni stanno proponendo le SOFC per un'ampia gamma di possibili applicazioni. La NETL (National Energy Technology Laboratory) del DOE promuove un programma che mira, nel breve periodo, alla commercializzazione di impianti SOFC ad un costo di 1000/1500 \$/kW ed efficienza da 50 a 60%. L'obiettivo di lungo termine è quello di raggiungere, entro il 2015, un'efficienza dell'80%, zero emissioni inquinanti, 40000 ore di life-time ad un prezzo di 400 \$/kW [7]. Altri sviluppatori di queste tecnologie sono: Zteck (1-25 kW), Sulzer Hexis (1-5, 200 kW), Mitsubishi Heavy (5-10, 25 kW), Fuji Electric (1 kW) e SOFCo (1-4, 10-50 kW). Alcune case costruttrici di automobili (BMW, Toshiba, Renault-Nissan) stanno sviluppando sistemi IT-SOFC per la realizzazione di unità di potenza ausiliarie (APU) per veicoli in grado di integrare un reformer di gasolio allo stack SOFC.

L'ITAE promuove in ambito nazionale lo sviluppo di sistemi SOFC basati su tecnologia italiana attraverso il coordinamento di due progetti Nazionali che raccolgono alcuni tra i gruppi industriali e accademici più attivi in questo settore ed hanno come obiettivi la realizzazione di stack SOFC (circa 500 W) operanti a temperature intermedie e il testing di stack commerciali da 5 kW

In Fig. 1 è mostrato uno stack SOFC compatto realizzato dall'ITAE, operante a temperature intermedie e basato su interconnettori metallici.

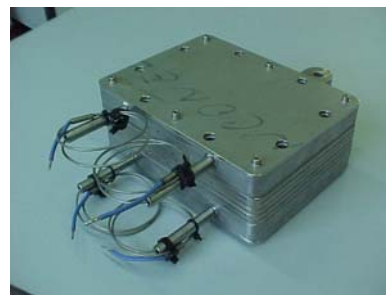


Fig. 1 Stack IT-SOFC basato su interconnettori metallici sviluppato presso l'ITAE.

MCFC

Le celle a combustibile a carbonati fusi sono state sviluppate per centrali basate su gas naturale o carbone sia per utility industriali o elettriche ma anche per applicazioni militari. Questo tipo di cella opera approssimativamente a 650°C, con alta efficienza (45-55%), potenza specifica di 120 mW/cm² e grande flessibilità nella scelta del combustibile [11]. Negli anni passati, gli anodi sono stati fatti con una lega di Ni-Cr o Ni-Al; i catodi sono stati fatti con NiO prelitato, che aveva un'accettabile conduttività e resistenza strutturale [12]. L'elettrolita era costituito da Li₂CO₃-K₂CO₃ su una matrice di alluminato di litio. I principali problemi tecnici incontrati sono stati la dissoluzione del catodo nella soluzione elettrolitica, la corrosione degli hardware, le perdite elettrolitiche e la bassa compattezza dell'impianto [13]. Con questi materiali è stato raggiunto l'obiettivo massimo di 40000 ore di durata in condizioni operative di pressione atmosferica ma esso scende a 5000-10000 ore per pressioni più elevate [11]. Per superare questi problemi, attualmente la ricerca si concentra sull'uso di materiali innovativi per gli elettrodi (es. usando strutture composite a base di ferriti di magnesio o sistemi ternari con ferriti di litio e cobaltiti di litio [14,15]) e

per la matrice elettrolitica (sostituzione del carbonato di potassio con carbonato di sodio [16] con aggiunta di carbonati di Ca e Ba [17]). La ricerca di nuovi materiali coinvolge altri aspetti tecnologici importanti quale quello che riguarda l'ottimizzazione della distribuzione dell'elettrolita nella struttura porosa dei componenti della cella. Infatti, da questo meccanismo possono dipendere diversi processi (es. innesco di reazioni di corrosione, correnti di dispersione della matrice, vaporizzazione dell'elettrolita) che peggiorano l'efficienza e la durata del sistema [18,19]. Quanto agli impianti esistenti, la Chube Electric Power Company ha installato nel 1996 un impianto da 1MW in Kawagoe e nello stesso anno la ERC (Energy Research Corporation) ha realizzato un impianto dimostrativo da 2 MW a Santa Clara. Oggi i produttori sono orientati verso la costruzione di impianti basati sullo sviluppo di singoli moduli compatti di alcune centinaia di kW. FCE e MTU hanno sviluppato un innovativo concetto "Hot Module" dove lo stack di cella a combustibile è impacchettato insieme ai sottosistemi dell'impianto. In Giappone la NEDO ha promosso lo sviluppo di moduli da 250 kW. La commercializzazione delle MCFC è stata pianificata in USA, Giappone e in Europa, con programmi strategici rivolti ad ottenere maggiori prestazioni e durata; i principali sviluppatori di MCFC sono: FCE/MTU (250-10000 kW), Ansaldo (500 kW), Hitachi (250 kW) e I.H.I (250 kW). L'attività dell' ITAE sulla tecnologia delle MCFC concerne lo sviluppo di elettroliti a bassa solubilità al NiO e di processori multifuel [20,21]. La figura 2 mostra un impianto sperimentale per l'effettuazione di misure elettrochimiche in semicella da 3 cm².

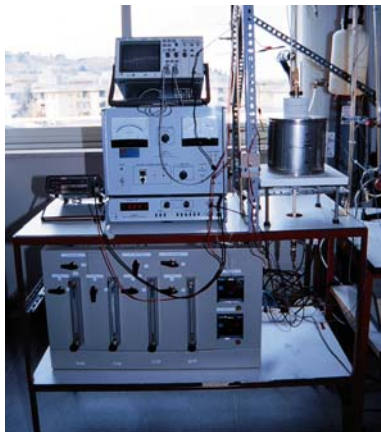


Fig.2 Impianto per la misure delle polarizzazioni elettrochimiche installato al CNR-ITAE

PEFC

Le PEFC, lavorando a bassa temperatura sono i sistemi più adatti all'applicazione in piccoli impianti stazionari, nei veicoli e nel portatile [22,23,24]. Generalmente le temperature di lavoro per la generazione di potenza sono comprese tra i 70 e i 90°C, potenza specifica di 250-900 mW/cm², mentre per il portatile si lavora tra i 10 ed i 50 °C, con potenze specifiche nell'ordine di 30-100 mW/cm². L'efficienza è normalmente del 40-60%. Questo tipo di cella ha una vita media di 3-5 anni e lavora con idrogeno puro o da processo di reforming (con tracce di ossido di CO). In una prospettiva di commercializzazione bisogna distinguere le diverse destinazioni d'uso. Per uso domestico e centri commerciali i

costi di installazione dovrebbero essere 1000-2000 \$/kW [25], mentre per l'autotrazione è necessaria un'ulteriore riduzione. I costi di produzione previsti per la commercializzazione sono di 10-20 centesimi di dollaro per kWh prodotto [25]. Nel portatile esse divengono competitive ad un costo inferiore a tre volte il prezzo di una normale pila Li-ione di pari energia. [24] La cella consiste in una membrana a conduzione protonica racchiusa tra due elettrodi porosi. La parte posteriore degli elettrodi è rivestita da un composto idrofobo che consente al gas di diffondere verso il catalizzatore. L'elettrolita attualmente più usato è un fluoroelastomero derivato dal Teflon (Nafion) [26]. Piatti di grafite, composito grafite-resina o metallo sono usati per la distribuzione dei gas e per la gestione termica, anche se la soluzione metallo è poco utilizzata perché troppo soggetta a corrosione, con conseguente riduzione della vita media. La bassa temperatura di lavoro risulta vantaggiosa perché comporta brevi tempi di avviamento. Il completo sviluppo delle PEFC è ostacolato dall'elevato costo dei componenti, principalmente dei catalizzatori (a base di platino) e delle membrane polimeriche (basate su fluoro-elastomeri). Inoltre, l'avvelenamento del catalizzatore anodico a causa dell'ossido di carbonio presente in caso di alimentazione con idrogeno da reforming, induce un aumento dei costi per gli ausiliari.

Le principali strategie di R&D in questo campo sono la riduzione dei costi mediante sviluppo di nuovi materiali per i componenti delle celle (in particolare lo sviluppo di membrane più economiche) e l'incremento della temperatura operativa sino a 150°C [27,28].

Oggi diversi produttori sono impegnati in programmi per la commercializzazione delle PEFC. Tra gli altri, Nuvera Fuel Cell sta proponendo alcuni prodotti quali moduli da 1kW alimentati ad idrogeno e propano e un modulo da 5 kW per applicazioni residenziali alimentato a gas naturale.

La AVISTA Labs ha sviluppato un sistema modulare per usi residenziali con sub moduli sostituibili in fase di funzionamento e singolo modulo di potenza tra 1 e 5 kW. Ballard G.S. produce impianti basati su stack sino a 250 kW alimentati con gas naturale. Inoltre Ballard ha realizzato il modulo Nexa (1.2 kW), progettato per un'integrazione con diversi sistemi di generazione di potenza sia stazionari che portatili. Altre società, tra le quali Toshiba, UTC, Vaillant, stanno sviluppando una classe di sistemi cogenerativi con potenze minori 2-30 kW per piccole utenze.

L'attività di ricerca al CNR-ITAE è principalmente indirizzata verso lo sviluppo di materiali e componenti per le PEFC: elettrocatalizzatori, supporti conduttivi, elettroliti e assemblaggi (elettrodi/membrane) [29,30,31]. A questa negli ultimi anni si è affiancata un'attività di sviluppo stack (figure 3 e 4) che comprende, la progettazione, la modellistica ed i test di durata [32]. Sono in corso anche diversi progetti per la realizzazione di prototipi di PEFC con potenza superiore a 1kW [33,34].

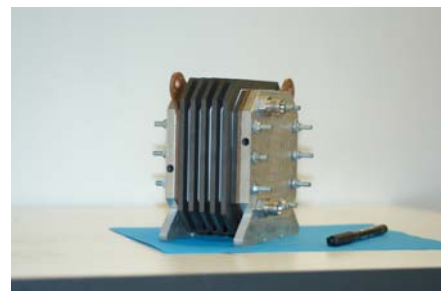


Fig. 3: Stack PEFC da 125 W a 10 celle realizzato dal CNR-ITAE.



Fig. 4: Stazione di prova per PEFC fino a 10kW realizzata dal CNR-ITAE.

Infine si stanno sviluppando progetti per l'integrazione dello stack con gli ausiliari e successiva installazione a bordo di veicoli.

POMPE DI CALORE AD ADSORBIMENTO

Le pompe di calore ad adsorbimento (AHP) sono considerate, nel campo della produzione di caldo e/o freddo, una possibile alternativa ai tradizionali sistemi a compressione di vapore grazie alle loro interessanti peculiarità. In particolare, tali sistemi utilizzano refrigeranti non inquinanti (es. acqua invece che clorofluorocarburi - CFC), non utilizzano compressori e richiedono energia termica come sorgente primaria. Quest'ultima caratteristica evidenzia l'ideale campo applicativo delle pompe di calore ad adsorbimento: l'utilizzo di calore, proveniente oltre che da fonti tradizionali (combustione in caldaie a gas), anche da fonti rinnovabili (geotermia, solare termico) oppure recuperato (da processi industriali, da cascami termici,...), per la climatizzazione. Il cuore di una pompa di calore ad adsorbimento consiste in uno o più "letti adsorbenti" costituiti da materiale solido poroso in grado di assorbire reversibilmente vapore refrigerante (acqua) e scambiarlo con un condensatore ed un evaporatore. L'energia asportata a bassa temperatura (5-10°C) durante il processo di evaporazione rappresenta l'effetto utile durante il funzionamento come refrigeratore, il calore di condensazione e quello prodotto durante l'assorbimento rappresentano l'effetto utile a media temperatura (50-60°C) durante il funzionamento come pompa di calore. A dispetto delle interessanti caratteristiche, questa tecnologia non ha ancora una piena maturità soprattutto a causa delle basse prestazioni e la bassa potenza specifica dei prototipi realizzati fino ad ora. Alcuni studi hanno dimostrato come realizzando AHP con cicli avanzati con recupero di massa e/o calore, sia possibile migliorare la bassa efficienza del ciclo elementare, ma le performance complessive di questa macchina sono ancora lontane dai valori tipici delle macchine ad assorbimento di liquido (HP). Per queste ragioni la ricerca sulle pompe di calore ad adsorbimento è principalmente indirizzata verso lo sviluppo di nuovi materiali adsorbenti e la progettazione di nuovi letti adsorbenti, con lo scopo di migliorare le prestazioni termodinamiche della macchina ed intensificare il trasferimento termico all'interno del letto adsorbente (e conseguentemente ridurre il tempo di ciclo). La ricerca è

indirizzata verso la sintesi di materiali adsorbenti innovativi che consentano un aumento della capacità di adsorbimento e l'abbassamento della temperatura di utilizzo, rispetto alle zeoliti e gel di silice commerciali usualmente considerate per la specifica applicazione [35, 36]. In questa ottica, il CNR-ITAE, insieme con il Boreskov Institute of catalysis (Russia), ha sviluppato una nuova classe di adsorbenti compositi chiamati "Selective Water Sorbents" (SWSs) particolarmente promettente per applicazioni in AHP [37]. Si tratta di materiali bicomponenti; una matrice porosa ed un sale igroscopico all'interno dei suoi pori (cloruro di calcio, bromuro di litio etc.). l'adsorbente risultante ha un'alta attitudine ad adsorbire acqua (superiore ai 0.7 g di acqua per grammo di adsorbente). Inoltre, la maggior parte dell'acqua adsorbita può essere rimossa a temperature comprese tra 50 e 70°C. Gli studi sugli SWS sono ormai in fase avanzata, e non è lontana una loro applicazione in prototipi di AHP ad elevata efficienza [38]. Per quanto riguarda il miglioramento delle proprietà di scambio termico dei letti adsorbenti sono in corso vari studi indirizzati principalmente verso due direzioni: 1) materiali consolidati con elevata conducibilità termica, 2) scambiatori di calore rivestiti con un sottile strato di materiale assorbente. Nel primo caso, in letteratura sono riportate diverse proposte, generalmente basate sull'utilizzo di additivi ad alta conducibilità come grafite o di fibre metalliche o di strutture a nido d'ape [39-43]. Tali proposte consentono di migliorare la conducibilità termica del letto adsorbente da 0.1 W/mK (valore tipico per un letto granulare) fino ad anche 30 W/mK, con un corrispondente notevole accorciamento del tempo di ciclo. Tuttavia, le elevate densità e gli elevati spessori di questi letti penalizzano il trasferimento di vapore attraverso il letto adsorbente, limitando il processo di assorbimento/desorbimento. In alternativa a questa prima soluzione, alcuni gruppi di ricerca [44,45,46,47] hanno invece sviluppato scambiatori di calore rivestiti con zeolite direttamente sintetizzata sul metallo (per uno spessore di circa 5 µm). Il vantaggio di questa tecnologia è l'incremento del coefficiente di scambio termico alla parete dovuto ad un contatto estremamente intimo che si crea tra fluido termovettore e adsorbente mentre l'inconveniente è quello di avere una massa di metallo eccessiva in rapporto alla massa di adsorbente con conseguente decremento delle prestazioni. Un'altra soluzione largamente studiata [48,49,50,51,52] consiste nella preparazione di uno slurry fluido costituito da polvere di materiale adsorbente ed un certo tenore di legante inorganico. Tale slurry è in seguito depositato sulla superficie dello scambiatore di calore e trattato termicamente fino ad ottenere un uniforme rivestimento consolidato. Anche in questo caso il miglioramento dello scambio termico è dovuto all'intimo contatto tra adsorbente e il metallo piuttosto che alla conducibilità termica dello strato adsorbente. Inoltre, gli spessori realizzabili per il rivestimento (3-6 mm) permettono di trovare un buon compromesso tra proprietà di scambio termico e di massa e rapporto massa di metallo-massa di adsorbente. La figura 5 mostra un letto adsorbente realizzato presso il CNR-ITAE tramite la preparativa precedente descritta.



Fig. 5 Letto adsorbente avanzato realizzato presso il CNR-ITAE.

Esso è costituito da uno scambiatore di calore a fascio tubiero in alluminio, con i tubi alettati rivestiti da uno strato consolidato di zeolite. Prove sperimentali effettuate sullo scambiatore hanno dimostrato come tale configurazione consenta un aumento della potenza specifica della macchina di un ordine di grandezza rispetto ai valori ottenuti utilizzando letti adsorbenti granulari [53].

ACCOPPIAMENTO FC E AHP: LA “TRIGENERAZIONE”

Nei sistemi a celle a combustibile, in genere, le quantità di elettricità prodotta e di calore sviluppato sono simili. Ciò rende questi generatori adatti ad essere usati come sistemi cogenerativi in grado, quindi, di fornire all'utente sia energia elettrica che termica. Inoltre, tale calore può essere sfruttato per l'alimentazione di AHP per la produzione di freddo. I sistemi così composti vengono indicati come “sistemi trigenerativi” per la loro capacità di generare simultaneamente calore, freddo ed elettricità e rappresentano un efficiente metodo per ottimizzare la gestione dell'energia. Si noti, infatti, come una singola sorgente energetica (il combustibile) venga convertita in tre diversi prodotti energetici.

Lo schema generale di un impianto di trigenerazione è mostrato in Figura 6; la FC produce l'elettricità necessaria ad un utente, mentre il calore generato viene utilizzato per alimentare una AHP. L'elettricità prodotta in eccesso può essere, inoltre, venduta alla rete di distribuzione.

Gli impianti trigenerativi godono di affidabilità e flessibilità in quanto le proporzioni con cui vengono prodotte le tre diverse tipologie energetiche possono essere variate in modo da adattarsi alle esigenze dell'utente.

Dal punto di vista socio-economico, la trigenerazione si presta bene alla decentralizzazione della produzione di energia, rappresentando un importante veicolo per la promozione della liberalizzazione del mercato energetico.

Un altro vantaggio è il basso impatto ambientale, in quanto le emissioni inquinanti sono ridotte rispetto ai sistemi tradizionali. In base a ciò, l'utilizzo dell'idrogeno (dal metano) come unico combustibile per la trigenerazione può garantire l'energia necessaria a diverse applicazioni con emissioni prossime allo zero.

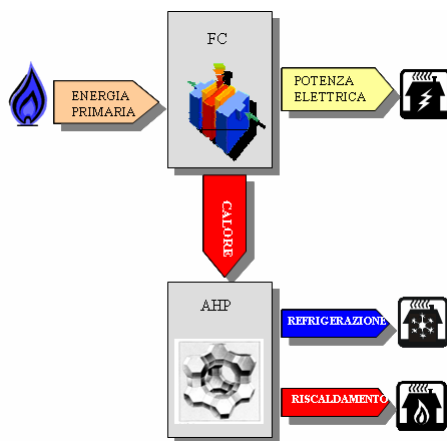


Fig. 6 Sistema trigenerativo per la produzione combinata di elettricità, calore, freddo.

BIBLIOGRAFIA

[1] D. Hart, A Bauen, Fuel Cell Seminar Abstracts, Oct. 30-Nov. 2, Portland, Oregon, 17 (2000)

[2] U.S. Department Of Energy, Multi-year research, development and demonstration plan: planned program activities for 2003-2010 (2003)

[3] P.A. Algarabel, B. Garcia-Landa, L. Morellon, M.R. Ibarra, M. Ramanathan, A. Maignan, C. Martin, M. Hervieu, B. Raveau, Phys. Rev. B, 65, 104 (2002).

[4] B.C.H.Steele Current status of Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells (IT-SOFC) European fuel cell, vol. 7, 1, (2000).

[5] U. Guntow, A.C. Müller, A. Weber, G. Müller, E. Ivers-Tiffée Development of cathode supported SOFC's with mod thin film electrolytes, <http://www.iwe.uni-karlsruhe.de/plainhtml/team/weber/paper/HTMC%20IUPAC%202000%20MOD%20electrolyte.pdf>

[6] P.H. Middleton, Solid Oxide Fuel CellsIII vol. 93-94 542-551 (1993).

[7] J. Hirschenhofer, D. Stauffer, R. Engleman, Fuel Cells Handbook, 5th Edition, U.S. Department of Energy, Morgantown, PA, (2000).

[8] Antonino S. Arico', Laura R. Gullo, Daniela La Rosa, Vincenzo Antonucci, Agusti Sin and Yuri Dubitsky. Intermediate-Temperature Direct Electrochemical Oxidation of Methane at Oxide Based Anodes. 6th European Solid Oxide Fuel Cell Forum Proceedings Vol. 1 (2004) p.1396-1404C 95

[9] Massimiliano Lo Faro, Roberto Bonfiglio, Daniela La Rosa, Laura R. Gullo, Vincenzo Antonucci and Antonio S. Aricò. Analysis of Methane-Fed SOFC Devices Based on Scandia-Doped Zirconia Electrolyte for Intermediate Temperature Operation. 6th European Solid Oxide Fuel Cell Forum Proceedings Vol. 1 (2004) p. 105-109

[10] A. Sin, E. Kopnin, Y. Dubitsky, A. Zaopo, A. S. Aricò, L. R. Gullo, D. La Rosa, V. Antonucci “Stabilisation of composite LSCFO perovskite-ceria based anodes for methane oxidation in solid oxide fuel cells” J. Power Sources, 2005, In press.

[11] "Development of Improved Molten Carbonate Fuel Cell Technology," Final Report prepared by United Technologies Corp. for the Electric Power Research Institute, Palo Alto, July (1983).

[12] N. Minh, Chemtech, 21, 1, 32-37, (1991).

[13] S. Takashima, K. Ohtsuka, T. Kara, M. Takeuchi, Y. Fukui, H. Fujimura, Hitachi, The International Fuel Cell Conference Proceedings, Tokyo, Japan, 265-268, (1992).

[14] H.Okawa, J-H. Lee, S. Ohara, S. Takahashi, T. Shibahashi, Y. Yamamasu, Performance of NiO/MgFe₂O₄ composite cathode for a molten carbonate fuel cell, 2003

[15] A.Wijayasingle, B. Bergman, C.Lagergren, Astudy on LiCoO₂-rich cathode materials for the MCFC based on the LiCoO₂-LiFeO₂-NiO ternary system, 2004.

[16] H.Morita, M.Komoda, Y.Mugikura, Y.Izaki, T.Watanabe, Y.Masuda, T.Matsuyama, Performance analysis of molten carbonate fuel cell using a Li/Na electroyte, 2002.

[17] K.Tanimoto, T. Kojima, M.Yanagida, K. Nomura, Y. Miyazaki, Optimization of the electrolyte composition in a (Li_{0.52}Na_{0.48})_{2-2x}AE_xCO₃ (AE=Ca and Ba) molten carbonate fuel cell, 2003.

[18] H.C. Maru, A. Pigeaud, R. Chamberlin, G. Wilemski, Proceedings of the Symposium on Electrochemical Modeling of Battery, Fuel Cell, and Photoenergy Conversion Systems, Pennington, NJ, 398, (1986).

- ^[19] H.R. Kunz, *J. Electrochem. Soc.*, 134, 105, (1987).
- ^[20] G. Maggio, S. Freni, S. Cavallaro., *J. of Power Sources*, 74, 17-13, (1998).
- ^[21] S. Freni, S. Cavallaro, M. Aquino, D. Ravidà and N. Giordano, *Int. Journal of Hydrogen*, 19, 4, 337-341, (1994).
- ^[22] A.J. Appleby, E.B. Yeager, *Energy*, 11, 137, (1986).
- ^[23] S. Gottesfeld, T. Zawodzinski, *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, Volume 5, edited by R. Alkire, H. Gerischer, D. Kolb, C. Tobias, 197-301, (1998).
- ^[24] R. Hockaday, *Advance in R&D for the commercialization of small fuel cells*, 2^o edition, edited by The Knowledge Press, Inc., 95-118 (2001)
- ^[25] S. Millett, K. Mahadevan, 2004 Fuel Cell Seminar, November 1-5, 2004, San Antonio (Texas) USA, book of abstracts 152.
- ^[26] S. Gottesfeld, T. Zawodzinski, *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, Volume 5, edited by R. Alkire, H. Gerischer, D. Kolb, C. Tobias, pp. 197-301, (1998).
- ^[27] F.N. Buchi, B. Gupta, M. Rouilly, P.C. Hauser, A. Chapiro, G.G. Scherer, 27th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference Proceedings, Volume 3, San Diego, CA, August 3-7, 419, (1992).
- ^[28] T. Ralph, *Platinum Metals Review*, 41, 102-113, (1997).
- ^[29] F. Lufrano, I. Gatto, P. Staiti, V. Antonucci, E. Passalacqua. *Solid State Ionics* 145, 47-51 (2001).
- ^[30] E. Passalacqua, G. Squadrito, F. Lufrano, A. Patti and L. Giorgi. *J. of Appl. Electrochemistry* 31 449-454, (2001).
- ^[31] F. Lufrano, E. Passalacqua, G. Squadrito, A. Patti and L. Giorgi. *J. of Appl. Electrochemistry* 29, 445-448, (1999).
- ^[32] G. Squadrito, O. Barbera, I. Gatto, G. Giacoppo, F. Urbani, E. Passalacqua, 2004 Fuel Cell Seminar, November 1-5, 2004 San Antonio Texas (USA)
- ^[33] G. Squadrito, E. Passalacqua, I. Gatto and A. Patti, *Proceedings of Hypothesis IV*, 511-516. Stralsund-Germany, (2001).
- ^[34] E. Passalacqua, F. Matera, V. Recupero, I. Gatto, *European fuel cell news*, 9, 2, 12-16, (2002).
- ^[35] R. Dunne, S.M. Taqvi, *Fundamentals of Adsorption*, Elsevier Science, Amsterdam, 1101-1106, (1998).
- ^[36] L.L. Vasiliev, A.A. Antuh, A.S. Zhuravlyov, M.N. Novikov, L.L. Vasiliev Jr. *Proceedings of IV Seminar on "heat pipes, heat pumps, refrigerators"*, Minsk, Belarus, 176-184, (2000).
- ^[37] Yu. I. Aristov, G. Cacciola, G. Restuccia, V.N. Parmon, *Applied thermal Engineering*, 22, 2, 191-204, (2002).
- ^[38] D. Chwieduk, W. Pomierny, R.E. Critoph, G. Restuccia, A. Freni, R. De Boer, S.F. Smeding, C. Malvicino *Trigeneration in tertiary sector: Market potential in some European countries*, Technical solutions and Demonstration Project, CREC_2004 - Colorado Renewable Energy Conference, Denver, USA, June 25-27, accepted, 2004
- ^[39] F. Poyelle, J.J. Guilleminot, F. Meunier, *Fundamentals of Adsorption*, Elsevier Science, Amsterdam, 1125-1130, (1998).
- ^[40] J. J. Guilleminot, J. B. Chafren and A. Choisie, *Proceedings of the International Absorption Heat Pump Conference*, AES, 31, 401-406. New Orleans, (1994).
- ^[41] R. E. Critoph, 2nd International Heat Powered Cycles Conference, 5-7 September, Paris France, 1, 131-137, (2001).
- ^[42] J.N. Kim, T.H. Eun, H.K. Song, J.H. Han, K.H. Lee, *International Journal of Refrigeration* 23 64-73, (2000).
- ^[43] T. Lang, T. Westerfeld, A. Gerlich, K.F. Knoche, *Adsorption*, 2, 121-132, (1996).
- ^[44] R. Dunne. US Patent 5503222, (1996).
- ^[45] G. Cacciola, G. Restuccia, A. Mulder, J.C. Jansen, H. van Bekkum, *International ab-sorption heat pump conference*. Montreal, Quebec – Canada. September 17-20, 609-616 (1996).
- ^[46] L. Krosse, C. Machielsen, 20 Int. congress of Refrigeration, Vol. III paper 408, Sydney, (1999).q
- ^[47] M. Tatlier, B. Tantekin-Ersolmaz and A. Erdem-Senatalar, *Microporous and Mesoporous Materials* 27, 1-10 (1999).
- ^[48] E.J. Hu, D.S. Zhu, X.Y. Sang, L. Wang, Y.K. Tan, *Journal of Heat Transfer*, Vol 119/627 (1997).
- ^[49] S. Waszkiewicz, H Saidani-Scott, M. Tierney, 1st International Conference on Heat Transfer, Fluid Mechanics, and Thermodynamics, Kruger park, South Africa, 8-10 April (2002).
- ^[50] L.Wang, D. Zhu, Y. Tan, *Adsorption* 5, 279-286 (1999).
- ^[51] P. G. Gray, US Patent 6,155,073, (2000).
- ^[52] A. Freni, A. Vita, G. Restuccia. *EUROMAT 2001 – 7th Conference on Advanced Materials and Processes*, Rimini – Italy, 10-14 June (2001).
- ^[53] G. Restuccia, A. Freni, F. Russo, S. Vasta, *Experimental investigation of a solid adsorption chiller based on a heat exchanger coated with hydrophobic zeolite*, *Applied Thermal Engineering*, accettato, 2005.