

Università degli Studi di Padova – Dipartimento di Ingegneria Industriale
Corso di Laurea in Ingegneria dell'energia

Relazione per la prova finale
«ANALISI EXERGETICA DI UNA CELLA A COMBUSTIBILE»

Tutor universitario: Prof. Stefano Bortolin

Padova, 10/03/2022

Laureando: *Andrea Martini*

- 1) L'**idrogeno** come vettore energetico
- 2) Le **celle a combustibile (FC)** sono dei dispositivi elettrochimici in grado di trasformare l'energia chimica di un combustibile in energia elettrica
- 3) Una **cella a combustibile** è costituita essenzialmente da due **elettrodi** di materiale poroso (**anodo** e **catodo**), tra i quali viene posto un elettrolita. Gli elettrodi sono dei siti catalitici che vengono alimentati dal combustibile (per l'anodo) e dal comburente (per il catodo) gassosi così da produrre **corrente elettrica** e **acqua**

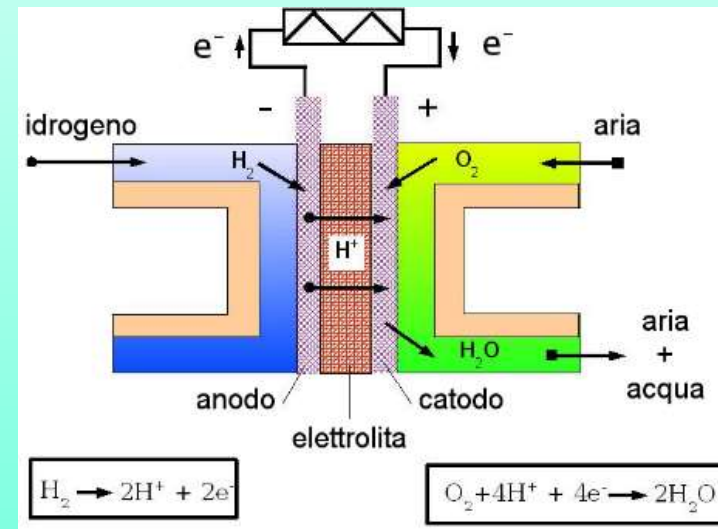
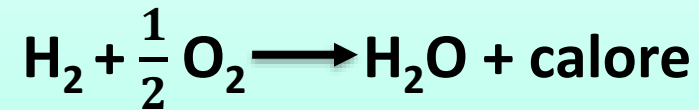


Fig.1. Schema funzionamento di una FC

- 1) L'invenzione della cella a combustibile avvenne nella prima metà del **XIX secolo** ad opera di **Sir William Robert Grove** (1811-1896) che introdusse il concetto di cella a combustibile ad idrogeno
- 2) **Nel 1839** scoprì che insufflando con H_2 e O_2 due elettrodi di platino in una soluzione di acido solforico (H_2SO_4), si generava corrente elettrica
- 3) La tensione di cella ottenuta fu di 0,6 V, ma mettendo poi insieme 50 celle, riuscì ad ottenere una tensione di 25-30 V
- 4) Nel 1932 Thomas Bacon realizzò la prima cella a combustibile
- 5) **Nel 1959** Bacon realizzò una cella a combustibile con 40 moduli, di 5 kW e rendimento del 60%
- 6) Negli anni '60 la **NASA** utilizzò le celle Alcaline negli Space Shuttle

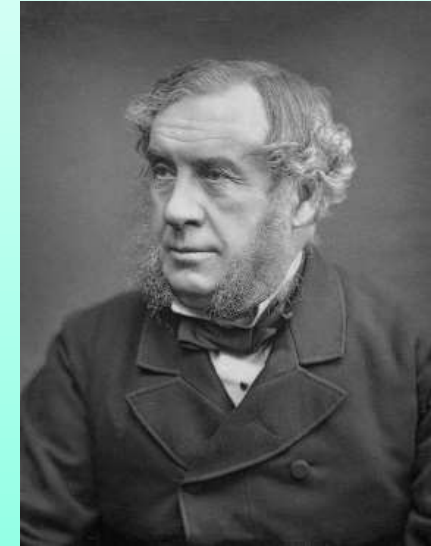


Fig.2. Sir William Robert Grove



Fig.3. Pila di Grove



Fig. 4. Cella AFC usata nello Space Shuttle (NASA)

Le FC presentano diverse applicazioni nei sistemi di potenza in funzione del **range di potenza** che forniscono sulla base della **modularità** (che permette di incrementare la potenza installata in base alla richiesta elettrica);

- 1) **1-10 kW**: telefoni cellulari, computer, dispositivi elettronici portatili.
- 2) **1-100 kW**: automobili, trasporti pubblici e in generale trazione elettrica.
- 3) **1-2 MW**: generazione e cogenerazione in applicazioni stazionarie.

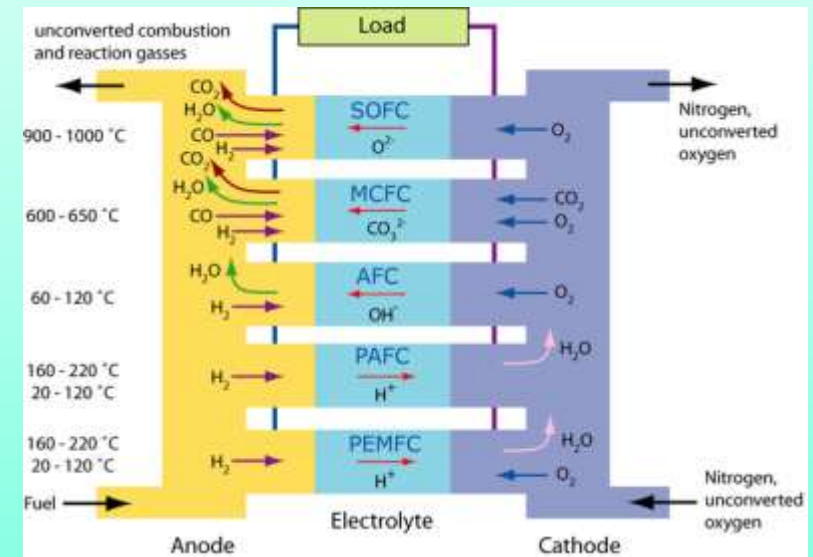


Fig. 5. Tipologie di FC con temperature e semi-reazioni



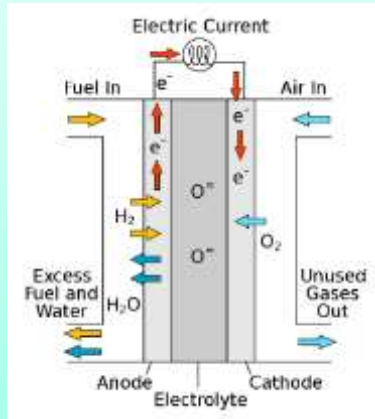


Fig.6. Rappresentazione di una SOFC



Fig.7. Stack di 12 celle di una DMFC

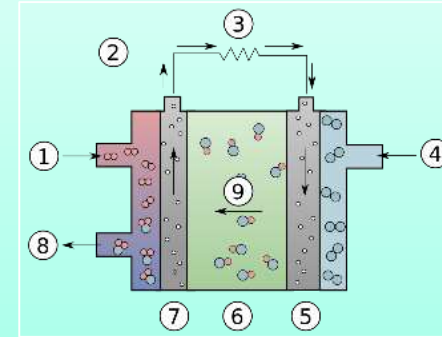


Fig. 8. Diagramma di una pila a combustibile alcalina: (1) Idrogeno (2) Flusso degli elettroni (3) Carico (4) Ossigeno (5) Catodo (6) Elettrolita (7) Anodo (8) Acqua (9) Ioni idrossido

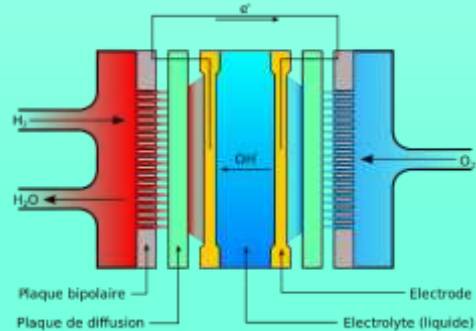


Fig. 9. Rappresentazione di una PAFC

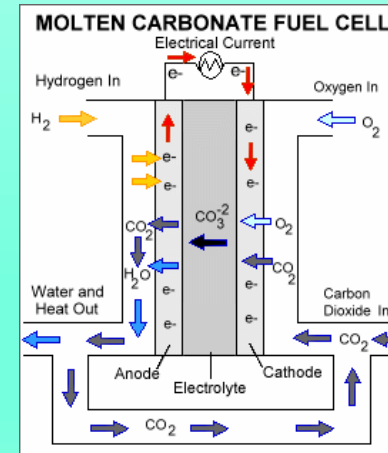


Fig. 10. Rappresentazione di una MCFC

CELLE AD ELETTROLITA POLIMERICO

Le **celle con membrana a scambio protonico (PEMFC)** presentano come elettrolita una **membrana polimerica** a scambio protonico. Il materiale più utilizzato per la membrana è il **Nafion**, che venne prodotto dalla **Du Pont** a partire dagli anni '60 sulla base del Teflon. La **tensione massima** termodinamicamente ottenibile da una **singola cella** è **1.229**. Le **temperature massime** ammissibili sono di **80-90 °C** e questo perché, temperature superiori potrebbero danneggiare il Nafion. La **pressione interna** è di **0.3 MPa**, mentre le **potenze** vanno dai **50 W ai 75 kW**.

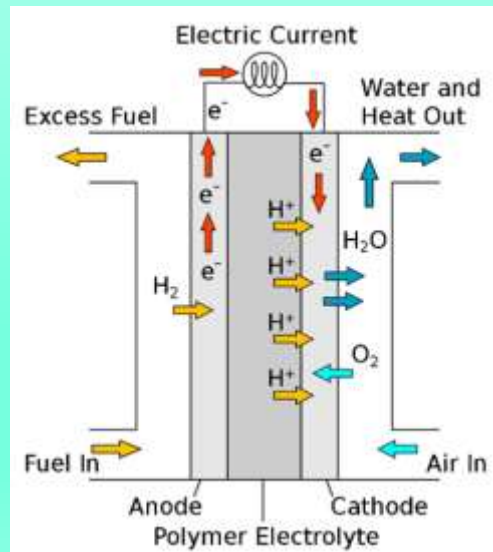
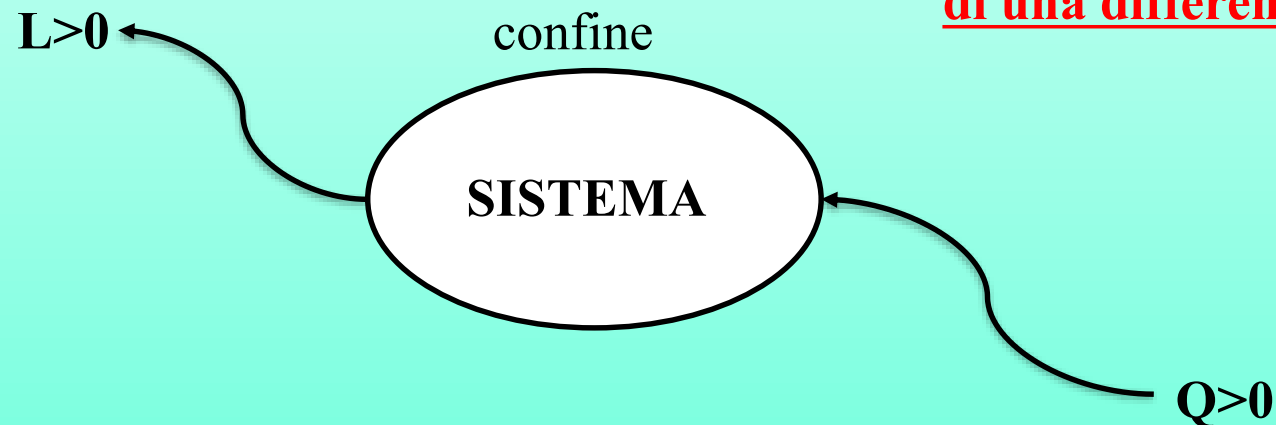


Fig. 11. Rappresentazione di una PEMFC

RICHIAMI DI TERMODINAMICA

Primo principio: $Q - L = \Delta E_{\text{tot}} = \Delta U + \Delta E_c + \Delta E_p$

$$(\Delta E_{\text{tot}})_{\text{система}} + (\Delta E_{\text{tot}})_{\text{esterno}} = 0 \implies (\Delta E_{\text{tot}})_{\text{isolato}} = 0$$



Il **calore** è energia termica che si trasmette, si trasferisce e si propaga da un sistema ad un altro **per il solo effetto di una differenza di temperatura.**

Il **lavoro** è l'energia scambiata al confine di un sistema (e scambiata tra due sistemi) quando si verifica uno spostamento attraverso l'azione della forza, che ha componente non nulla in direzione dello spostamento ($dL = F \cdot ds$). Quindi è in sostanza il **prodotto della forza per lo spostamento.**

La sua definizione generale è la capacità di sollevare un peso

- 1) L'**exergia** esprime la **qualità dell'energia scambiata** ai confini del sistema
- 2) **ENUNCIATO KELVIN**: <<è impossibile realizzare una trasformazione il cui risultato sia solamente quello di convertire in lavoro meccanico il calore prelevato da un'unica sorgente>>

$$(\Delta S)_{\text{isolato}} \geq 0$$

$$(\Delta S)_{\text{sistema}} + (\Delta S)_{\text{esterno}} \geq 0$$

L'entropia esprime il grado di disordine di un sistema

CONSERVAZIONE MASSA

$$\sum_i m_i - \sum_u m_u = \Delta m$$

EQUAZIONI PRIMO PRINCIPIO TERMODINAMICA

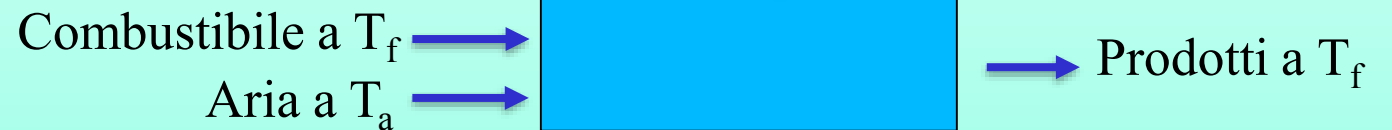
$$\sum_i (e + pv)_i m_i - \sum_u (e + pv)_u m_u + (Q)_{1,2} - (L)_{1,2} = \Delta E$$

$$e = u + \frac{1}{2} w^2 + gz$$

CONSIDERANDO IL FLUSSO MOLARE E L'ENTALPIA MOLARE

$$\bar{G} \sum_i \bar{h}_i m_i - \bar{G} \sum_u \bar{h}_u m_u + (Q)_{1,2} - (L)_{1,2} = \Delta E$$

$$\bar{h} = \bar{h}_f^\circ + [\bar{h}(T_p) - \bar{h}(T_{ref})]$$



SECONDO PRINCIPIO TERMODINAMICA

$$\sum_i s_i m_i - \sum_u s_u m_u + \left(\frac{Q}{T}\right)_{1,2} + S_{g,1,2} = \Delta S$$

$$\sum_i ex_i m_i - \sum_u ex_u m_u + (Ex_Q)_{1,2} - (Ex_L)_{1,2} - (L_{netto})_{1,2} - \Pi_{1,2} = \Delta Ex$$

$$(Ex_Q)_{1,2} = \int_{t_1}^{t_2} \left[\phi \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) dA \right] dt$$

$$\Pi_{1,2} = T_0 S_{g,1,2}$$

$$Ex_Q = \int_{t_2}^{t_2} \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \delta Q$$

$$\tau = \left(1 - \frac{T_0}{T} \right)$$

EXERGIA DI UN SISTEMA CON DEFLUSSO

$$Ex_{con\ deflusso} = Ex_{senza\ deflusso} + (p - p_0)V$$

$$Ex_{con\ deflusso} = Ex_p + Ex_k + Ex_{ch} + Ex_{ph} = m(ex_p + ex_k + ex_{ch} + ex_{ph})$$

Per le nostre considerazioni faremo sempre riferimento a $T_0 = 25\text{ °C}$ e $p_0 = 1\text{ atm.}$

EXERGIA FISICA

$$Ex_{ph} = (h_1 - T_0s_1) - (h_2 - T_0s_2)$$

EXERGIA CHIMICA

$$Ex_{ch} = RT_0 \ln \frac{p_0}{p_{00}}$$

$$Ex_{ch,miscela} = \sum_i x_i Ex_{ch,i} + RT_0 \sum_i x_i \ln x_i$$

$$\eta = \frac{\text{Energia in uscita}}{\text{Energia in ingresso}} = 1 - \frac{\text{Perdite}}{\text{Energia in ingresso}} = \frac{\text{Energia ottenuta}}{\text{Energia spesa}}$$

$$\psi = \frac{\text{Exergia in uscita}}{\text{Exergia in entrata}} = \frac{\sum_{out} Ex_{out}}{\sum_{in} Ex_{in}} = 1 - \frac{\Pi}{\sum_{in} Ex_{in}} = \frac{\text{Exergia ottenuta}}{\text{Exergia spesa}}$$

$$\delta = 1 - \psi = \frac{\Pi}{\sum_{in} Ex_{in}}$$

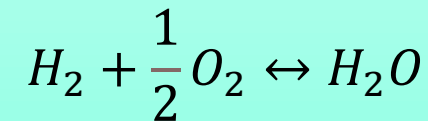
TERMODINAMICA CELLA A COMBUSTIBILE

I PRINCIPIO

$$Q - P_{el} = \sum_{prodotti} n_e (\dot{h})_e - \sum_{reagenti} n_i (\dot{h})_i$$

II PRINCIPIO

$$S_{irr} = \sum_{prodotti} n_e s_e - \sum_{reagenti} n_i s_i - \frac{Q}{T}$$



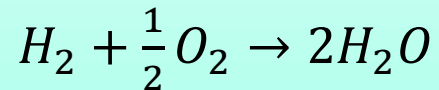
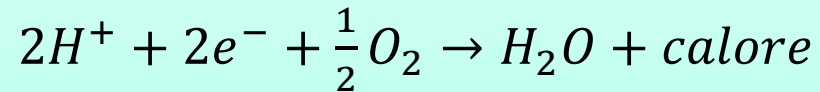
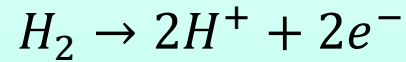
$$K_p = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} p_{O_2}^{\frac{1}{2}}}$$

$$\Delta H_{298}^0 = -285\,825 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}}$$

$$\Delta G_{298}^0 = -237\,190 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}}$$

$$L_{max} = -\Delta g_f^0 = 117654 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}_{H_2}}$$





anodo (A)

catodo (C)

reazione complessiva

L'energia totale della PEMFC è definita da:

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

$$\eta_{en,PEMFC} = \frac{HHV_{H_2} \times \dot{n}_{H_2}}{Q_{elec} + Q_{heat,PEMFC} + Q_{heat,H_2O}}$$

$$Q_{elec} = P_{PEMFC,stack} = V_{PEMFC,stack} \times j$$

$$Q_{heat,H_2O} = \frac{j}{2F} (H_{H_2O}^T - H_{H_2O}^{T_0})$$

$$Q_{heat,PEMFC} = [T\Delta S - S_g] \dot{n}_{H_2O,reattiva}$$

$$= \frac{j}{2F} [T\Delta S - S_g]$$

L'**exergia** totale della PEMFC risulta quindi:

$$Ex_{in} = Ex_{out} + Ex_{loss}$$

Il **rendimento exergetico** è dato da:

$$\eta_{ex,PEMFC} = \frac{Ex_{out}}{Ex_{H_2} \times \dot{n}_{H_2}}$$

$$= \frac{Ex_{out}}{Ex_{elec} + Ex_{heat,PEMFC} + Ex_{heat,H_2O}}$$

L'exergia dell'idrogeno può essere espressa come:

$$Ex_{H_2} = (Ex_{ch} + Ex_{ph})_{H_2}$$

$$Ex_{ph,H_2} = C_p T_0 \left[\frac{T_{H_2}}{T_0} - 1 - \ln \left(\frac{T_{H_2}}{T_0} \right) + \left(\frac{p_{H_2}}{p_0} \right)^{\kappa-1/\kappa} \right]$$

$$Ex_{ch,H_2} = \sum \chi_{H_2} Ex_{0,ch,H_2} + R_{H_2} T_0 \sum \chi_{H_2} \ln \chi_{H_2}$$

- 1) L'elaborato dimostra come arrivare all'**exergia** di una **PEMFC** attraverso l'analisi delle equazioni termodinamiche, dei principi fondamentali, dei sistemi con **deflusso** e **senza deflusso**, per poi giungere alle reazioni chimiche di interesse.
- 2) L'analisi ha previsto anche lo studio delle diverse forme di exergia (**fisica**, **chimica**...)
- 3) È stata data anche una particolare attenzione iniziale all'**idrogeno**, sia per le sue proprietà fisiche di reagente che termodinamiche (ΔG).

- Fig.1. *A fuel cell with captions in Italian*, by *fr:Utilisateur:Romary*, wikipedia
- Fig.2. *Sir William Robert Grove (1811-1896)*, by *Lock & Whitfield*, **{{PD-US}}**, wikipedia
- Fig.3. *Galvanisches Element nach William Grove*, by *Scan von Journey234*, **{{PD-US}}**, wikipedia
- Fig.4. *Alkaline Fuel Cell*, by *NASA*, **{{PD-US}}**, wikipedia
- Fig.5. *Types of fuel cells*, by *Univerdity of Cambridge*
- Fig.6. *Diagram of a solid oxide fuel cell*, by *Sakurambo*, wikipedia
- Fig.7. *Pila a combustibile dimostrativa costituita da dodici celle*, by *NASA*, **{{PD-US}}**, wikipedia
- Fig.8. *Alkaline Fuell Cell*, by *Darryl Ring*, wikipdia
- Fig.9. *Schema di una cella a combustibile alcalina*, by *NACropotame*, *French Wikipedia*, *FAL*
- Fig.10. *Schema di una cella combustibile a carbonati fusi*, **{{PD-US}}**, wikipedia
- Fig.11. *Schema di una Pila a combustibile con membrana a scambio protonico*, by *Albris*, wikipedia
- Fig.12. *Caratteristica tensione-densità di corrente*, by *ENEA*

- 1) *Thermal Science and Engineering Progress* 9 (2019) 308-321. *Energy and exergy analysis of fuel cells: A review by Adeel Arshad, Hafiz Muhammad, Arslan Habib, Muhammad Anser Bashir, Mark Jabbal, Yuying Yan.*
- 2) *Renewable and Sustainable Energy Review* 13 (2009) 2309-2322. *Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries by J.M. Andújar, F. Segura.*
- 3) *Energy* 143 (2018) 284-294. *Energy and exergy analyze of PEMFC fuel cell: A case study of modeling and simulations by Tolga Taner.*
- 4) *INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY* 43 (2018) 17993-18000. *A review: Exergy analysis of PEM and PEM fuel cell based CHP systems by Tayfun Özgür, Ali Cem Yakaryilmaz.*
- 5) *Enciclopedia della Scienza e della Tecnica* (2008). *Celle a combustibile di Maria Assunta Navarra, Bruno Scrosati.*
- 6) *Contributori di Wikipedia, 'Pila a combustibile', Wikipedia, L'enciclopedia libera.*
- 7) *Contributori di Wikipedia, 'Pila a combustibile con membrana a scambio protonico'. Wikipedia, L'enciclopedia libera*