

# ITALIAN PATENT OFFICE

Document No.

102009901727526A1

Publication Date

20101029

Applicant

ANSALDO FUEL CELLS S.P.A.

Title

SISTEMA E PROCESSO PER SEPARAZIONE DI CO<sub>2</sub> E RECUPERO DI  
COMBUSTIBILE DA GAS ESAUSTI ANODICI DI CELLE A COMBUSTIBILE A  
CARBONATI FUSI

DESCRIZIONE

del brevetto per invenzione industriale dal titolo:

"SISTEMA E PROCESSO PER SEPARAZIONE DI CO<sub>2</sub> E RECUPERO DI  
COMBUSTIBILE DA GAS ESAUSTI ANODICI DI CELLE A COMBUSTIBILE  
A CARBONATI FUSI"

di ANSALDO FUEL CELLS S.P.A.

di nazionalità italiana

con sede: CORSO PERRONE, 25

GENOVA (GE)

Inventori: CAPRILE Luciano, PASSALACQUA Biagio, TORAZZA  
Arturo

\*\*\* \*\*\*\*\* \*\*\*

La presente invenzione è relativa a un sistema e a un  
processo per separare biossido di carbonio (CO<sub>2</sub>) e  
recuperare combustibile da gas esausti anodici di celle a  
combustibile a carbonati fusi (MCFC, "Molten Carbonate Fuel  
Cells").

L'invenzione si applica in particolare a impianti per  
la cattura di CO<sub>2</sub> da fumi di combustione con generazione di  
energia elettrica tramite sistemi MCFC.

La concentrazione di CO<sub>2</sub> tramite sistemi MCFC per  
facilitarne la cattura è idea nota. Per esempio, sono noti  
impianti in cui sistemi MCFC sono usati per concentrare e  
catturare CO<sub>2</sub> da fumi di combustione provenienti da ciclo

combinato o turbogas o da altro processo industriale di combustione.

I sistemi noti per la separazione di CO<sub>2</sub> dai fumi di combustione non sono del tutto soddisfacenti. Anche quelli che incorporano le celle a combustibile a carbonati fusi per estrarre CO<sub>2</sub> dai fumi alimentati al catodo concentrandoli nell'esausto anodico, pur rappresentando un significativo passo avanti dal punto di vista dell'efficienza energetica, hanno ancora dei margini di miglioramento. Segnatamente, con i dispositivi noti per separare CO<sub>2</sub> dagli esausti anodici delle celle MCFC per avviarlo al prelievo, si hanno o perdita di efficienza energetica (se si utilizzano dispositivi a bassa temperatura) o effetti negativi sulla durata del sistema (se si utilizzano dispositivi ad alta temperatura che rendano disponibile per il ricircolo nel sistema un unico flusso contenente sia vapor acqueo che combustibile non utilizzato).

È uno scopo della presente invenzione quello di fornire un sistema e un processo di separazione CO<sub>2</sub> e recupero combustibile da gas esausti anodici di celle a combustibile a carbonati fusi operanti in pressione che siano soddisfacenti dal punto di vista sia dell'efficienza di separazione di CO<sub>2</sub>, sia del rendimento energetico complessivo, sia della durata di vita di celle e turbina.

La presente invenzione è dunque relativa a un sistema e un processo di separazione CO<sub>2</sub> e recupero combustibile da gas esausti anodici di celle a combustibile a carbonati fusi come definiti in termini essenziali nelle annesse rivendicazioni 1 e, rispettivamente, 8, nonché, per i caratteri addizionali preferiti, nelle rivendicazioni dipendenti.

In accordo all'invenzione, per separare CO<sub>2</sub> dai gas esausti anodici di sistemi MCFC si impiega un dispositivo separatore, in particolare un dispositivo separatore bi-stadio e comunque avente almeno due stadi in serie, realizzato con opportune membrane, in particolare membrane ad alta temperatura e/o media temperatura. Esso consente di recuperare in maniera efficiente sia il combustibile residuo che l'entalpia del vapore presente, in modo da massimizzare, insieme alla separazione di CO<sub>2</sub>, anche l'efficienza energetica e la durata delle celle, grazie alla riduzione delle perdite di elettrolita in fase vapore.

Il sistema dell'invenzione trova quindi applicazione, in particolare, nell'ambito della cattura di CO<sub>2</sub> da fumi di combustione, per esempio provenienti da impianti di generazione di energia da combustibili fossili, tramite celle MCFC.

L'applicazione infatti di opportuni dispositivi di separazione bi- o pluri-stadio con membrane ad alta o media

temperatura sull'esausto anodico consente di ottenere CO<sub>2</sub> ad altissima concentrazione e di recuperare, con alti rendimenti energetici, il combustibile residuo da utilizzare nelle celle stesse e/o in altre applicazioni.

Altro vantaggio dell'invenzione deriva dal modo in cui il dispositivo di separazione è collocato nel sistema. Nel dispositivo bi- o pluri-stadio conforme all'invenzione, solo lo stadio il cui permeato è il CO<sub>2</sub> da avviare al prelievo ha requisiti di selettività alti (peraltro solo nei casi in cui la specifica destinazione finale la richieda). In compenso, però, tale stadio non ha vincoli particolari sul contenimento delle perdite di carico nel passaggio del permeato attraverso la membrana; si può quindi sfruttare l'intera sovra-pressione della cella MCFC rispetto all'ambiente per ottenere la selettività desiderata senza sacrificare la permeabilità. Non c'è invece bisogno di stressare i requisiti di selettività sulle membrane incorporate negli altri stadi del dispositivo, soggetti a vincoli sulle perdite di carico (sia sul flusso permeato che su quello retentato), perché la soluzione adottata lascia margini sulle composizioni dei flussi da ricircolare nel sistema. L'innovazione consente di ottenere una separazione di CO<sub>2</sub> analoga o superiore, nonché una maggiore durata della cella MCFC, rispetto ad un dispositivo a membrane monostadio, senza stressare i

requisiti di selettività delle singole membrane. Ciò agevola il rispetto dei limiti sulle perdite di carico senza sostanziali aggravii delle difficoltà costruttive per le membrane.

L'invenzione consente in particolare recuperi mirati di vapor acqueo e di combustibile, da ricircolare in punti opportuni del sistema MCFC, impossibili con dispositivi monostadio.

In particolare, se il sistema è usato insieme a una unità di conversione o reforming di combustibile primario disposta a monte della cella (per esempio con bruciatore catalitico associato a un reformer) e a un gruppo turbo-compressore, l'invenzione consegue vantaggi energetici sia per l'unità di conversione (combustore catalitico), a cui si indirizza la corrente maggiormente ricca di H<sub>2</sub>, sia per il gruppo turbo-compressore, a cui si indirizza la corrente maggiormente ricca di vapore acqueo.

In altri termini, è possibile ricircolare all'unità di conversione un flusso contenente la maggior parte del combustibile (H<sub>2</sub> e altri gas combustibili residui) mentre il rimanente flusso gassoso, costituito prevalentemente da vapore acqueo, viene inviato alla turbina del gruppo turbo-compressore by-passando la cella.

Un vantaggio chiave che ne consegue è che si abbattano radicalmente le perdite di elettrolita in fase

vapore nella cella senza perdere in turbina il contenuto entalpico presente nel vapore acqueo in uscita dal comparto anodico della cella.

Il dispositivo di separazione può essere realizzato in una prima configurazione usando in sequenza uno stadio con membrane selettive a CO<sub>2</sub> (tali cioè da rimuovere CO<sub>2</sub> da un flusso gassoso che le attraversa), e uno stadio con membrane permeabili a H<sub>2</sub> e altri gas combustibili contenuti nei gas esausti anodici delle celle MCFC, quali CO, CH<sub>4</sub>, eccetera, nonché a CO<sub>2</sub>, ma tendenzialmente impervie al vapore acqueo.

In una seconda configurazione, il secondo stadio può usare membrane permeabili al vapore acqueo ma impervie agli altri gas presenti nell'esausto anodico. In entrambi i casi l'ordine dei due stadi può anche essere invertito. La separazione del vapore acqueo può essere favorita dall'utilizzo, sulla superficie delle membrane, di materiali idrofobi/idrofili, a seconda della configurazione. Sono possibili anche configurazioni diverse, in particolare dispositivi aventi stadi in serie rispetto al permeato.

Inoltre la soluzione descritta è compatibile con l'eventuale aggiunta di stadi, non soggetti a vincoli sui differenziali di pressione, dotati di membrane selettive a contaminanti quali ad esempio H<sub>2</sub>S che possono così essere

rimossi dai ricircoli e avviati a recuperi separati.

Le membrane usate sono membrane a caldo e in particolare membrane ad alta temperatura e/o membrane a media temperatura.

Qui e nel seguito:

- per membrana a caldo si intende una membrana operante (cioè efficace nella funzione di separazione prevista e resistente) a temperature di esercizio genericamente superiori a 250°C;
- per membrana a media temperatura si intende una membrana operante a temperature di esercizio comprese tra circa 250 e circa 450°C;
- per membrana ad alta temperatura si intende una membrana operante a temperature di esercizio comprese tra circa 450 e circa 650°C (preferibilmente tra circa 600 e circa 650°C).

Per esempio, le membrane sono: membrane inorganiche, in particolare realizzate in materiali inorganici quali silice microporosa, ossidi misti microporosi, materiali zeolitici, e loro combinazioni, eventualmente su substrato di supporto inorganico; membrane polimeriche, per esempio in PTFE o materiali similari resistenti alle temperature di esercizio; membrane composite, per esempio a base di materiali inorganici e materiali polimerici sopra citati.

Membrane utilizzabili a seconda dei diversi modi di

attuare l'invenzione sono in particolare:

- come membrane a media temperatura, membrane composite a base di materiali inorganici e materiali polimerici speciali resistenti alle temperature di esercizio; in particolare, membrane a base di PTFE e/o di opportuni ossidi, che utilizzano come supporto materiali inorganici;
- come membrane ad alta temperatura, membrane inorganiche opportunamente funzionalizzate al fine di migliorare il compromesso selettività/permeabilità (legata alla perdita di carico della separazione); in particolare, membrane a base zeolitica o ceramica nelle quali sono depositi strati di materiali che possano svolgere le funzioni di separazione alle temperature di esercizio, per esempio materiali inorganici quali silice microporosa, ossidi misti microporosi, materiali zeolitici, e loro combinazioni.

Esempi di membrane che possono essere usate nel sistema dell'invenzione sono descritti in EP1920827-A1 e US2007/068382; chiaramente, sono utilizzabili altre membrane aventi le caratteristiche sopra indicate (essenzialmente, selettività a CO<sub>2</sub>, permeabilità a gas combustibili tipo H<sub>2</sub> o, rispettivamente, a vapore acqueo, operatività alle temperature di esercizio indicate).

L'invenzione è ulteriormente descritta nei seguenti esempi non limitativi di attuazione, con riferimento alle

figure annesse in cui:

- la figura 1 è una vista schematica di un sistema per separazione di CO<sub>2</sub> e recupero di combustibile da gas esausti anodici di celle a combustibile a carbonati fusi in accordo alla presente invenzione, inserito in un impianto per la cattura di CO<sub>2</sub> da fumi di combustione e la generazione di energia elettrica tramite un sistema MCFC;

- le figure da 2 a 5 illustrano una parte del sistema di figura 1, specificamente un dispositivo di separazione, secondo rispettive forme di attuazione non limitative.

Nella figura 1 è indicato nel suo complesso con 1 un sistema per separazione di CO<sub>2</sub> e recupero di combustibile da gas esausti anodici di celle a combustibile a carbonati fusi.

Il sistema 1 è inserito in un impianto 2 per la cattura di CO<sub>2</sub> da fumi di combustione con generazione di energia elettrica tramite sistema MCFC, associato a un impianto primario 3 operante con processi di combustione. Per esempio, ma non necessariamente, l'impianto 2 ha una configurazione generale (mostrata in figura 1) del tipo descritto nella domanda di brevetto PCT/IT2008/000647 del 15/10/2008 e l'impianto primario 3 è un impianto termoelettrico a ciclo combinato turbina a gas - caldaia a recupero - turbina a vapore di cui si vogliono trattare in

tutto o in parte i gas esausti (fumi) allo scopo di abbatterne il contenuto di CO<sub>2</sub> prima del rilascio in atmosfera.

Resta inteso che il sistema dell'invenzione può essere usato per altre applicazioni, per esempio associato a impianti primari di generazione di potenza più tradizionali (per esempio cicli a vapore con caldaie alimentate con combustibili fossili) nonché ad altri impianti in cui siano presenti processi di combustione.

Il sistema 1 comprende: un gruppo MCFC 4 formato da una cella a combustibile o una batteria di celle a combustibile 5 a carbonati fusi e avente un comparto anodico 6 e un comparto catodico 7; e un dispositivo 8 di separazione di CO<sub>2</sub> e recupero del combustibile residuo, collegato ad una uscita del comparto anodico 6 e atto a separare CO<sub>2</sub> e recuperare combustibile residuo da un flusso di gas anodici esausti (nel seguito indicati anche solo come "esausto anodico") provenienti dal comparto anodico 6.

Il sistema 1 è collegato a una unità 9 di conversione di combustibile primario, comprendente per esempio un bruciatore 10 catalitico associato ad un reformer 11 a vapore, e a un gruppo 12 turbo-compressore, comprendente una turbina 13, che aziona un compressore 14 e un generatore 15 elettrico, e opzionalmente un bruciatore 16 ausiliario.

Il gruppo MCFC 4 è di tipo pressurizzato, preferibilmente ma non necessariamente tra i 3 e i 6 bar assoluti, e di configurazione e funzionamento sostanzialmente noti e pertanto non descritti per semplicità. La corrente elettrica generata dalla cella a combustibile o batteria di celle a combustibile 5 è inviata a un sistema 18 di condizionamento della potenza elettrica ("Power Conditioning System" - PCS) che provvede a convertirla nella forma richiesta dall'utilizzatore e al quale viene trasferita anche l'energia elettrica prodotta dal generatore 15.

Il gruppo MCFC 4 è alimentato al lato catodico con gas contenente gas esausti di combustione (fumi) prodotti da un processo di combustione; più precisamente, il gruppo MCFC 4 è alimentato, per esempio tramite una linea 21 di alimentazione ossidante, attraverso cui gas ossidante è alimentato al comparto catodico 7 e in cui confluiscono una linea 22 di alimentazione gas esausti di combustione, che è collegata a uno scarico dell'impianto primario 3 tramite una linea 23 di collegamento per portare gas esausti provenienti dall'impianto primario 3 alla linea 21 di alimentazione ossidante, e una linea 24 di ricircolo catodico, che ricircoli parte dei gas uscenti dal comparto catodico 7.

Il comparto anodico 6 ha una uscita collegata,

tramite una linea 26 di uscita anodo, a un ingresso del dispositivo 8 di separazione; il comparto catodico 7 ha una uscita collegata a una linea 27 di uscita catodo che si divide in un ramo 27a collegato a un ingresso della turbina 13, e in un ramo 27b collegato all'unità 9 di conversione; il ramo 27a porta una frazione di gas esausti uscenti dal comparto catodico 7 alla turbina 13, dove i gas si espandono producendo energia meccanica per l'azionamento del compressore 14 e del generatore 15; il ramo 27b porta una frazione di ricircolo di gas esausti provenienti dal comparto catodico 7 ad alimentare il bruciatore 10 catalitico.

Il dispositivo 8 di separazione è collegato all'uscita del comparto anodico 6 tramite la linea 26 di uscita anodo ed è configurato in modo tale da separare CO<sub>2</sub> da un flusso di gas esausti anodici provenienti dal comparto anodico 6.

Il dispositivo 8 di separazione comprende almeno due stadi 31, 32 di separazione a membrane in serie, provvisti di rispettive membrane a caldo, in uno stadio selettive a CO<sub>2</sub>, ed è atto a rimuovere CO<sub>2</sub> dal flusso gassoso che le attraversa e specificamente a separare CO<sub>2</sub> da vapore acqueo e H<sub>2</sub> e altri gas combustibili presenti, quali CO, CH<sub>4</sub>, eccetera.

Nello schema mostrato a titolo esemplificativo in

figura 1, il dispositivo 8 di separazione è un dispositivo di separazione bi-stadio, avente due stadi 31, 32 di separazione a membrane in serie; ciascuno dei due stadi 31, 32 produce un retentato e un permeato.

Le membrane hanno le caratteristiche indicate in precedenza e sono pertanto membrane ad alta temperatura, operanti preferibilmente alla temperatura di esercizio del gruppo MCFC 4 (cioè operanti a circa  $450^{\circ}\text{C}$ ÷ $650^{\circ}\text{C}$  e preferibilmente a circa  $600$ ÷ $650^{\circ}\text{C}$ ), e/o membrane a media temperatura (operanti a circa  $250$ ÷ $450^{\circ}\text{C}$ ). I due stadi 31, 32 possono essere provvisti di membrane simili oppure di diversa tipologia.

Con riferimento anche alle figure 2-5, le membrane sono configurate in modo tale che il dispositivo 8 di separazione produca almeno:

- un flusso F1 ad elevato contenuto di  $\text{CO}_2$ , che può essere il permeato del secondo stadio 32 (esempi di figure 2 e 4) o il permeato del primo stadio 31 (esempio di figure 3 e 5) e contiene la porzione maggiore, indicativamente almeno oltre la metà e preferibilmente oltre il 60%, del  $\text{CO}_2$  inizialmente presente nei gas esausti anodici trattati, oltre a tracce di  $\text{H}_2$  e altri gas combustibili quali  $\text{CO}$  e  $\text{CH}_4$  e di vapore acqueo;
- un flusso F2 contenente la maggior parte dell' $\text{H}_2$  presente nell'esausto anodico oltre a tracce di altri gas

combustibili quali CO e CH<sub>4</sub> e di vapore acqueo e all'altra porzione di CO<sub>2</sub> (cioè quella indicativamente inferiore alla metà) del CO<sub>2</sub> inizialmente presente nei gas esausti anodici trattati;

- un flusso F3 ad elevato contenuto di vapore acqueo.

Nella forma di attuazione mostrata nelle figure 1 e 2, il primo stadio 31 è alimentato con gas esausti anodici provenienti dal comparto anodico 7 e produce un primo retentato che alimenta il secondo stadio 32 e un primo permeato P2 che è il flusso F2 contenente la maggior parte di H<sub>2</sub> presente nell'esausto anodico; il secondo stadio 32, alimentato con il retentato del primo stadio 31, produce un secondo permeato P1 che costituisce il flusso F1 ad elevato contenuto di CO<sub>2</sub>, e un retentato R finale che costituisce il flusso F3 ad elevato contenuto di vapore acqueo.

Nella forma di attuazione di figura 3, il primo stadio 31 produce un primo retentato che alimenta il secondo stadio 32, e un primo permeato P1 che costituisce il flusso F1 ad elevato contenuto di CO<sub>2</sub>; il secondo stadio 32, alimentato sempre con il retentato del primo stadio 31, produce ancora il retentato R finale che costituisce il flusso F3 ad elevato contenuto di vapore acqueo e un secondo permeato P2 che costituisce il flusso F2 contenente la maggior parte di H<sub>2</sub> presente nell'esausto anodico.

Nella forma di attuazione di figura 4, i due stadi

31, 32 sono in serie rispetto al permeato (anziché rispetto al retentato); il primo stadio 31 produce un permeato che alimenta il secondo stadio 32 e un primo retentato R1 che costituisce il flusso F3 ad elevato contenuto di vapore acqueo; il secondo stadio 32, alimentato con il permeato del primo stadio 31, produce un secondo retentato R2 che costituisce il flusso F2 contenente la maggior parte di H<sub>2</sub> presente nell'esausto anodico, e un secondo permeato P1 che costituisce il flusso F1 ad elevato contenuto di CO<sub>2</sub>.

Nella forma di attuazione di figura 5, il primo stadio 31 produce un primo retentato che alimenta il secondo stadio 32, e un primo permeato P1 che costituisce il flusso F1 ad elevato contenuto di CO<sub>2</sub>; il secondo stadio 32, alimentato sempre con il retentato del primo stadio 31, produce ancora un secondo permeato P2 che costituisce il flusso F3 ad elevato contenuto di vapore acqueo e il retentato R finale che costituisce il flusso F2 contenente la maggior parte di H<sub>2</sub> presente nell'esausto anodico.

In ogni caso, il flusso F2 contenente la maggior parte dell'H<sub>2</sub> presente nell'esausto anodico viene alimentato, tramite una linea 33 di recupero combustibile, all'unità 9 di conversione e specificamente al bruciatore 10 catalitico; il flusso F3 ad elevato contenuto di vapore acqueo è invece inviato, tramite una linea 34 di recupero vapore, alla turbina 13 by-passando il gruppo MCFC 4.

Il gruppo 12 turbo-compressore è di struttura tradizionale.

Il compressore 14 è disposto a monte della linea 22 di alimentazione gas esausti per comprimere i gas esausti (fumi) dalla pressione atmosferica propria dello scarico dall'impianto primario 3 alla pressione di esercizio del gruppo MCFC 4 (preferibilmente circa 3÷6 bar assoluti).

La turbina 13 ha un ingresso collegato al ramo 27a, sul quale si innesta la linea 34 di recupero vapore acqueo, ed è quindi alimentata con una frazione di gas catodici uscenti dal comparto catodico 7 e con il flusso 34 ad elevato contenuto di vapore acqueo uscente dal dispositivo 8 di separazione.

I gas espansi nella turbina 13 sono inviati a uno scambiatore di calore 35, per esempio uno scambiatore di calore a recupero gas/gas, attraverso una linea 36 di trasferimento esausti di turbina, per riscaldare i gas esausti compressi nel compressore 14 prima che questi siano alimentati al comparto catodico 7.

Lo scambiatore di calore 35 ha un'uscita gas esausti 37 ripartita in un primo ramo 37a (facente parte della linea 22 di alimentazione gas esausti) che porta i gas esausti riscaldati al comparto catodico 7 attraverso la linea 21 di alimentazione ossidante; e in un secondo ramo 37b, attivabile in particolari transitori, che trasferisce

una frazione dei gas esausti riscaldati in uscita dallo scambiatore di calore 35 al bruciatore 16 ausiliario del gruppo turbo-compressore 12. Il bruciatore 16, che serve all'avviamento del gruppo 12 turbo-compressore e interviene con compiti stabilizzanti in presenza di particolari transitori, è alimentato con un combustibile (per esempio metano o gas naturale) e ha una uscita collegata tramite una linea 38 di trasferimento esausti alla turbina 13.

L'unità 9 di conversione è collegata, tramite il ramo 27b, all'uscita del comparto catodico 7 e, tramite la linea 33 di recupero combustibile, ad una uscita combustibile residuo 40 del dispositivo 8 di separazione, che può essere una uscita del primo stadio 31 (figura 2) o del secondo stadio 32 (figure 3, 4 e 5).

Il bruciatore 10 fornisce calore per trattare il combustibile primario che può essere metano oppure gas naturale, biogas, syngas, idrogeno, eccetera. Nel caso di combustibili contenenti metano, tale calore è utilizzato per sostenere la reazione di conversione o riforma del combustibile primario, immesso nel reformer 11 attraverso una linea 41 di alimentazione primaria in miscela, tipicamente, con vapore generato in un generatore di vapore 42. Il reformer 11 converte il combustibile primario in un combustibile gassoso idoneo all'alimentazione del comparto anodico 6, al quale il reformer 11 è collegato tramite una

linea 43 di alimentazione anodica.

Il generatore di vapore 42 produce vapore acqueo da miscelare con il combustibile primario (metano) a partire da acqua demineralizzata, utilizzando il calore ancora presente nei gas provenienti dal comparto catodico 7 e uniti al flusso 34 proveniente dal dispositivo 8 di separazione; questi gas, dopo essere transitati nella turbina 13 e nello scambiatore di calore 35, sono inviati al generatore di vapore 42 tramite una linea 44 di trasferimento che collega lo scambiatore di calore 35 al generatore di vapore 42 e, dopo avere ceduto calore nel generatore di vapore 42, sono infine scaricati, per esempio tramite un camino (per esempio, lo stesso camino dell'impianto primario 3).

Resta inteso che l'unità 9 di conversione può comprendere apparecchi diversi da quelli descritti, anche in funzione del tipo di combustibile primario impiegato come descritto, per esempio uno scambiatore o altro dispositivo atto a fornire una idonea alimentazione al comparto anodico 6.

L'unità 9 ha uno scarico esausti collegato al comparto catodico 7 tramite la linea 24 di ricircolo catodico provvista di una soffiante 45 e che si unisce alla linea 22 di alimentazione gas esausti per trasferire, attraverso la linea 21 di alimentazione ossidante, gas

ossidante al comparto catodico 7 previa miscelazione con i gas esausti provenienti dallo scambiatore di calore 35.

Il metodo dell'invenzione, attuato tramite il sistema 1 appena descritto, comprende dunque essenzialmente le fasi di prelevare un flusso di gas esausti anodici dal comparto anodico 6; e separare CO<sub>2</sub> dai gas esausti anodici, in almeno due fasi di separazione in successione, condotte tramite gli stadi 31, 32 del dispositivo 8 di separazione a membrane.

La prima fase di separazione è condotta alimentando il primo stadio 31 con gas esausti anodici provenienti dal comparto anodico 6; le fasi di separazione producono rispettivi permeati e retentati e possono essere condotte in serie rispetto ai retentati o ai permeati.

Il flusso F2 contenente la maggior parte dell'H<sub>2</sub> presente nell'esausto anodico è alimentato al bruciatore 10 dell'unità 9 di conversione, nella quale avviene una fase di conversione o riforma del combustibile primario in cui il combustibile primario è convertito in combustibile gassoso idoneo all'alimentazione del comparto anodico 6 con l'ausilio del flusso F2 contenente la maggior parte dell'H<sub>2</sub> presente nell'esausto anodico (in particolare, il flusso F2 fornisce calore nel bruciatore 10 per sostenere la reazione di conversione del combustibile primario).

Il flusso F3 ad elevato contenuto di vapore acqueo è

invece alimentato alla turbina 13.

È chiaro comunque che il processo oggetto della presente invenzione, descritto per semplicità facendo riferimento a un sistema costituito da una batteria di celle, un dispositivo di separazione, una unità di conversione e un gruppo turbocompressore, è realizzabile anche con un sistema in cui tali componenti non sono necessariamente tutti in numero uguale tra loro.

Resta infine inteso che al sistema e al processo qui descritti ed illustrati possono essere apportate ulteriori modifiche e varianti che non escono dall'ambito delle annesse rivendicazioni.

## RIVENDICAZIONI

1. Sistema (1) per separazione di CO<sub>2</sub> e recupero di combustibile da gas esausti anodici di celle a combustibile a carbonati fusi, comprendente almeno una cella a combustibile (5) a carbonati fusi e almeno un dispositivo (8) di separazione di CO<sub>2</sub>, il quale è alimentato con esausto anodico proveniente dalla cella a combustibile e comprende almeno due stadi (31, 32) di separazione a membrane in serie, provvisti di rispettive membrane a caldo; in cui almeno uno di detti stadi (31, 32) ha membrane selettive a CO<sub>2</sub>, atte a rimuovere CO<sub>2</sub> da un flusso gassoso che le attraversa, in modo da avere un permeato ad elevato contenuto di CO<sub>2</sub>; e almeno un altro di detti stadi (31, 32) ha membrane dotate di selettività diverse per H<sub>2</sub> e vapore acqueo.

2. Sistema secondo la rivendicazione 1, in cui almeno uno di detti stadi (31, 32) ha membrane selettive a CO<sub>2</sub>; e almeno un altro di detti stadi (31, 32) ha membrane permeabili a H<sub>2</sub> e altri gas combustibili contenuti nell'esausto anodico, quali CO, CH<sub>4</sub>, eccetera, e a CO<sub>2</sub>, ma tendenzialmente impervie al vapore acqueo; oppure membrane permeabili al vapore acqueo ma tendenzialmente impervie agli altri gas presenti nell'esausto anodico.

3. Sistema secondo la rivendicazione 1 o 2, in cui il dispositivo (8) di separazione comprende membrane ad

alta temperatura, operanti a temperature di circa 450°C÷650°C, e/o membrane a media temperatura, operanti a temperature di circa 250÷450°C.

4. Sistema secondo una delle rivendicazioni precedenti, in cui le membrane degli stadi (31, 32) di separazione sono configurate in modo tale che il dispositivo (8) di separazione nel suo assieme produca almeno, come flussi distinti: un flusso (F1) ad elevato contenuto di CO<sub>2</sub> che contiene la porzione maggiore del CO<sub>2</sub> inizialmente presente nell'esausto anodico; un flusso (F2) contenente la maggior parte dell'H<sub>2</sub> presente nell'esausto anodico; un flusso (F3) ad elevato contenuto di vapore acqueo.

5. Sistema secondo la rivendicazione 4, comprendente una unità (9) di conversione di combustibile primario, la quale è collegata a un comparto catodico (7) della cella a combustibile (5) tramite una linea (24) di ricircolo catodico, in cui il dispositivo (8) di separazione è collegato a un bruciatore (10) dell'unità (9) di conversione in modo tale da alimentare detto bruciatore (10) con il flusso (F2) prodotto dal dispositivo (8) di separazione contenente la maggior parte dell'H<sub>2</sub> presente nell'esausto anodico.

6. Sistema secondo la rivendicazione 4 o 5, in cui il dispositivo (8) di separazione è collegato a una turbina

(13) in modo tale da alimentare la turbina (13) con il flusso (F3) ad elevato contenuto di vapor acqueo prodotto dal dispositivo (8) di separazione.

7. Sistema secondo una delle rivendicazioni precedenti, in cui il dispositivo (8) di separazione è un dispositivo di separazione bi-stadio, avente due stadi (31, 32) di separazione a membrane operanti in serie rispetto al retentato o al permeato.

8. Processo per separare CO<sub>2</sub> e recuperare combustibile da gas esausti anodici di celle a combustibile a carbonati fusi, comprendente le fasi di:

- prelevare un flusso di esausto anodico da un comparto anodico (6) di una cella a combustibile (5) a carbonati fusi;
- separare la porzione maggiore di CO<sub>2</sub> dall'esausto anodico;
- recuperare in flussi distinti da un lato vapore acqueo e dall'altro la maggior parte di H<sub>2</sub> insieme ad altri gas combustibili contenuti nell'esausto anodico, quali CO, CH<sub>4</sub>, eccetera, e a una porzione residua di CO<sub>2</sub>;

in cui il processo comprende almeno due fasi di separazione in successione, condotte tramite rispettivi stadi (31, 32) di separazione a membrane provvisti di rispettive membrane a caldo.

9. Processo secondo la rivendicazione 8, in cui la

prima fase di separazione è condotta alimentando il primo stadio (31) con esausto anodico proveniente dal comparto anodico (6); e le fasi di separazione producono rispettivi permeati e retentati e sono condotte in serie rispetto ai retentati o ai permeati.

10. Processo secondo la rivendicazione 8 o 9, in cui le fasi di separazione producono almeno, come flussi distinti: un flusso (F1) ad elevato contenuto di CO<sub>2</sub> che contiene la porzione maggiore del CO<sub>2</sub> inizialmente presente nell'esausto anodico; un flusso (F2) contenente la maggior parte dell'H<sub>2</sub> presente nell'esausto anodico; un flusso (F3) ad elevato contenuto di vapore acqueo.

11. Processo secondo la rivendicazione 10, comprendente una fase di alimentare il flusso (F2) contenente la maggior parte dell'H<sub>2</sub> presente nell'esausto anodico ad una unità (9) di conversione di combustibile primario, e una fase di conversione o riforma di combustibile primario in combustibile gassoso idoneo all'alimentazione del comparto anodico (6) con l'ausilio di detto flusso (F2) contenente la maggior parte dell'H<sub>2</sub> presente nell'esausto anodico.

12. Processo secondo la rivendicazione 11, in cui nella fase di conversione il flusso (F2) contenente la maggior parte dell'H<sub>2</sub> presente nell'esausto anodico fornisce calore per sostenere una reazione di conversione o

riforma del combustibile primario.

13. Processo secondo una delle rivendicazioni da 10 a 12, comprendente una fase di alimentare il flusso (F3) ad elevato contenuto di vapore acqueo a una turbina (13).

14. Processo secondo una delle rivendicazioni da 8 a 13, in cui le membrane sono membrane ad alta temperatura, operanti a temperature di circa 450°C÷650°C, e/o membrane a media temperatura, operanti a temperature di circa 250÷450°C.

p.i.: **ANSALDO FUEL CELLS S.P.A.**  
**Daniele CERNUZZI**

## CLAIMS

1. A system (1) for CO<sub>2</sub> separation and fuel recovery from anodic exhaust gas of molten carbonate fuel cells, comprising at least one molten carbonate fuel cell (5) and at least one CO<sub>2</sub> separation device (8), that is fed with anodic exhaust coming from the fuel cell and comprises at least two membrane separation stages (31, 32) in series, provided with respective hot membranes; wherein at least one of said stages (31, 32) has CO<sub>2</sub>-selective membranes, apt to remove CO<sub>2</sub> from a gas flow flowing through the membranes, so as to obtain a CO<sub>2</sub> high content permeate; and at least another one of said stages (31, 32) has membranes having different selectivity for H<sub>2</sub> and water vapour.

2. A system according to claim 1, wherein at least one of said stages (31, 32) has CO<sub>2</sub>-selective membranes; and at least another one of said stages (31, 32) has membranes permeable to H<sub>2</sub> and to other fuel gases contained in the anodic exhaust, such as CO, CH<sub>4</sub>, etc., and to CO<sub>2</sub>, but basically impermeable to water vapour; or membranes permeable to water vapour but basically impermeable to other gases contained in the anodic exhaust.

3. A system according to claim 1 or 2, wherein the separation device (8) comprises high temperature membranes, operative at temperatures of about 450°C÷650°C, and/or medium temperature membranes, operative at temperatures of

about 250÷450°C.

4. A system according to one of the preceding claims, wherein the membranes of the separation stages (31, 32) are so designed that the separation device (8) as a whole produces at least, as distinct flows: a CO<sub>2</sub> high content flow (F1) that contains the larger portion of CO<sub>2</sub> initially present in the anodic exhaust; a flow (F2) containing the larger part of H<sub>2</sub> present in the anodic exhaust; a water vapour high content flow (F3).

5. A system according to claim 4, comprising a primary fuel conversion unit (9), that is connected to a cathodic compartment (7) of the fuel cell (5) by a cathodic-recirculation line (24), wherein the separation device (8) is connected to a burner (10) of the conversion unit (9) in such a way to feed said burner (10) with the flow (F2) produced by the separation device (8) and containing the larger part of H<sub>2</sub> present in the anodic exhaust.

6. A system according to claim 4 or 5, wherein the separation device (8) is connected to a turbine (13) in such a way to feed the turbine (13) with the water vapour high content flow (F3) produced by the separation device (8).

7. A system according to one of the preceding claims, wherein the separation device (8) is a two-stage

separation device, having two membrane separation stages (31, 32) operating in series with respect to the retentate or to the permeate.

8. A process for separating CO<sub>2</sub> and recovering fuel from anodic exhaust gas of molten carbonate fuel cells, comprising the steps of:

- taking a flow of anodic exhaust from an anodic compartment (6) of a molten carbonate fuel cell (5);
- separating the larger portion of CO<sub>2</sub> from the anodic exhaust;
- recovering in distinct flows, on one side water vapour and on the other side the larger part of H<sub>2</sub> together with other fuel gas contained in the anodic exhaust, such as CO, CH<sub>4</sub>, etc., and to a residual portion of CO<sub>2</sub>;

wherein the process comprises at least two separation steps in series, performed by respective membrane separation stages (31, 32) provided with respective hot membranes.

9. A process according to claim 8, wherein the first separation step is performed by feeding the first separation stage (31) with anodic exhaust coming from the anodic compartment (6); and the separation steps produce respective permeates and retentates and are performed in series with respect to the retentates or to the permeates.

10. A process according to claim 8 or 9, wherein the separation steps produce at last, as distinct flows: a CO<sub>2</sub>

high content flow (F1) that contains the larger portion of CO<sub>2</sub> initially present in the anodic exhaust; a flow (F2) containing the larger part of H<sub>2</sub> present in the anodic exhaust; a water vapour high content flow (F3).

11. A process according to claim 10, comprising a step of feeding the flow (F2) containing the larger part of H<sub>2</sub> present in the anodic exhaust to a primary fuel conversion unit (9), and a step of converting or reforming primary fuel into a gas fuel suitable for feeding the anodic compartment (6) by using said flow (F2) containing the larger part of H<sub>2</sub> present in the anodic exhaust.

12. A process according to claim 11, wherein in the conversion step the flow (F2) containing the larger part of H<sub>2</sub> present in the anodic exhaust provides heat for sustaining a conversion or reforming reaction of the primary fuel.

13. A process according to one of claims 10 to 12, comprising a step of feeding the water vapour high content flow (F3) to a turbine (13).

14. A process according to one of claims 8 to 13, wherein the membranes are high temperature membranes, operating at temperatures of about 450°C÷650°C, and/or medium temperature membranes, operating at temperatures of about 250÷450°C.



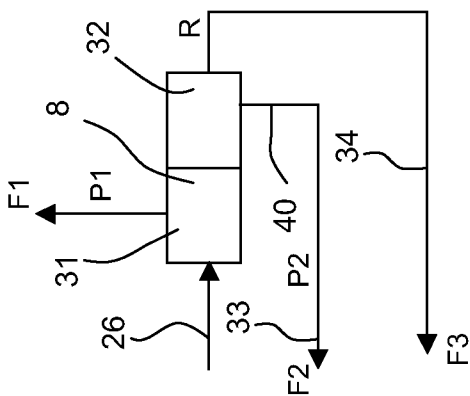


Fig. 3

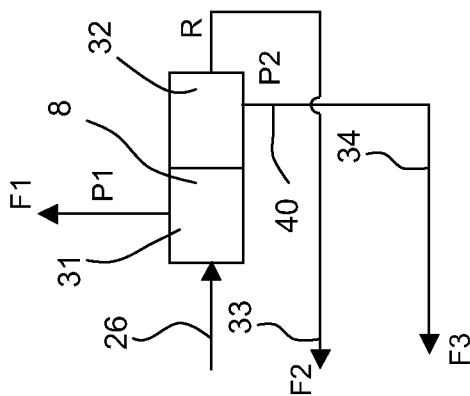


Fig. 5

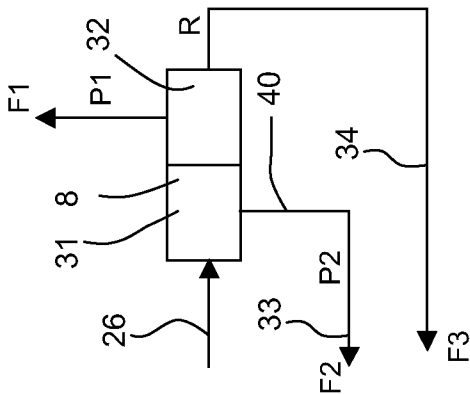


Fig. 2

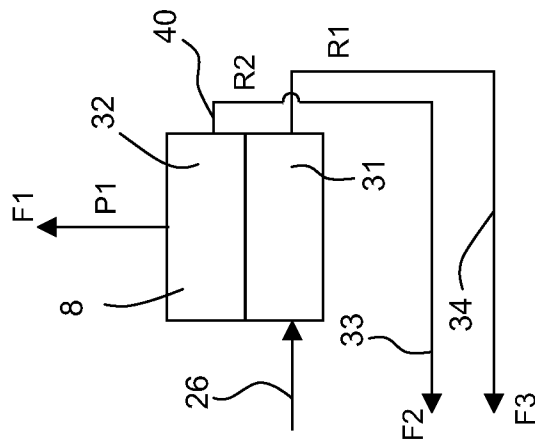


Fig. 4