

POLITECNICO DI TORINO

Facoltà di Ingegneria

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Energetica e Nucleare



Tesi di Laurea Magistrale

Analisi sperimentale di cicli termochimici che utilizzano
ossidi di Cerio ed ossidi di Ferro per la produzione di syngas

Relatore: Ing. Davide PAPURELLO

Correlatore: Prof. Massimo SANTARELLI

Candidato

Mario PALAZZO Matr. 255439

Anno Accademico 2020–2021

Ad una persona veramente speciale...

Ringraziamenti

Indice

Introduzione	1
1 Tecnologia solare a concentrazione	3
1.1 Radiazione solare	3
1.2 Captazione solare	5
1.3 Soluzioni per la concentrazione solare	7
1.3.1 Concentrazione della radiazione	12
1.3.2 Tecnologia solare a disco	12
1.3.3 Classificazione delle perdite	15
1.3.3.1 Limiti termodinamici e ottici sulla concentrazione	17
1.3.3.2 Temperatura massima teorica di assorbimento	21
1.3.3.3 Perdite termiche e ottiche	23
1.4 Tipi di ricevitori solari	26
2 Applicazioni ad alta temperatura per realizzare cicli termochimici	31
2.1 Panoramica generale sulla produzione di syngas e idrogeno	34
2.2 Produzione di syngas e idrogeno per mezzo di cicli termochimici	38
2.2.1 Accoppiamento dei cicli termochimici con impianti a concentrazione solare mediante reattori solari	43
2.2.2 Cicli termochimici basati su ossidi di Cerio	51
2.2.3 Cicli termochimici basati su ossidi di Ferro	74
3 Attività sperimentale	84
3.1 Analisi termogravimetrica (TGA)	84
3.2 Dimostrazione sperimentale:	
procedura e risultati	88
3.2.1 TGA effettuata per l'ossido di Cerio	88
3.2.2 TGA effettuata per l'ossido di Ferro	101
3.2.2.1 Riduzione termica e ciclo di ossidazione a base d'aria	101
3.2.2.2 Riduzione con H_2 e ciclo di ossidazione con CO_2	108
3.2.2.3 Ciclo misto equivalente	114

Conclusioni	117
Bibliografia	123
A Appendice immagini Ossidi di Cerio	124
B Appendice immagini Ossidi di Ferro	127
C Appendice immagini Ossidi di Ferro	129

Elenco delle figure

1.1	Struttura del Sole	4
1.2	Angoli di riferimento in un sistema a concentrazione puntuale e per un impianto con torre solare	6
1.3	Angoli di tracking (in questo caso è mostrato l'allineamento nord-sud)	7
1.4	Tecnologie CSP attualmente disponibili a livello commerciale	9
1.5	Concentratore parabolico lineare	10
1.6	Sistema di concentrazione a torre solare	11
1.7	Concentratore solare a disco parabolico	11
1.8	Traiettoria della radiazione parallela all'asse di uno specchio parabolico	12
1.9	Tipi di dischi solari.	14
1.10	Concentratore solare a disco installato sul tetto dell'Energy Center .	15
1.11	Andamento efficienza totale del sistema $\eta_{sistema}$	17
1.12	Cono di campionamento dei raggi solari, caratterizzato da un semian- golo di apertura $\vartheta_s = 4.65$ mrad	18
1.13	Schema semplificato di un ricevitore, considerato come corpo nero, colpito da un fascio di radiazione inclinato di un generico angolo θ [29]	18
1.14	Schematizzazione accoppiamento ricevitore-paraboloide solare.	20
1.15	Proprietà del punto focale in un riflettore parabolico. [23]	21
1.16	Temperatura massima teorica dell'assorbitore al variare del rapporto di concentrazione C [15]	23
1.17	Schema di un ricevitore tubolare esterno	27
1.18	Schema di un ricevitore a cavità	28
1.19	Ricevitore DIR e ricevitore volumetrico.	29
1.20	Meccanismi di scambi termico in un ricevitore solare tubolare (sini- stra) e un ricevitore solare volumetrico (destra). Si osserva l'anda- mento della temperatura del fluido operativo tra la sezione di ingresso e di uscita del corrispondente ricevitore [13].	30
2.1	Classificazione dei processi termochimici solari. [18]	32
2.2	Elenco delle possibili materie prime e dei metodi di produzione di combustibili sintetici mediante calore di origine solare [17]	33

2.3	Principali rotte per la produzione di combustibili solari termochimici con l'aiuto del CSP [20]	33
2.4	Schema di un <i>chemical looping multi-step</i> (in due fasi) basato su coppie redox di un ossido di metallo [18]	40
2.5	Schema di funzionamento del primo reattore solare progettato per operare mediante schiume ceramiche, contenente un cilindrico monolitico a base di ossido di Cerio [17]	49
2.6	Descrizione generale dell'impianto di produzione di carburanti per aviazione (cherosene) realizzato da SOLAR-JET, costituito dal simulatore solare (High Flux Solar Simulator) e dal reattore a cavità funzionante a schiume ceramiche a base di CeO_2	50
2.7	Simulatore di alto flusso solare (HFSS), German Aerospace Center (DLR)	51
2.8	Fornaci solari	51
2.9	Schema del ciclo di scissione dell'acqua in due fasi basato su $\text{CeO}_2/\text{Ce}_2\text{O}_3$	52
2.10	(a) Struttura cristallina e (b) diagramma di fase di CeO_x ($x=2-\delta$) [19]	54
2.11	Reattori sperimentali usati nel lavoro svolto da Flamant et al.	57
2.12	Cinetica della produzione di idrogeno ed evoluzione della temperatura del gas in funzione del tempo	59
2.13	Schema del reattore aerosol [38]	61
2.14	Esecuzione sperimentale rappresentativa che mostra le risposte temporali dell'ossido di Cerio ($2-\delta$) e la successiva evoluzione di $\text{O}_2(\text{g})$	62
2.15	Non-stechiometria dopo la riduzione in funzione della massa pulsata delle particelle di ceria.	65
2.16	Variazione di δ (misurata) in funzione della variazione della temperatura	66
2.17	Risposte temporali dell'evoluzione della massa di ceria (rosso) e $\text{O}_2(\text{g})$ (nero) durante l'alimentazione continua.	68
2.18	Variazione temporale dell'efficienza termochimica per tre diverse portate massiche di ceria. Condizioni sperimentali per le due curve superiori: $\dot{V}_{Ar}=800$ sccm e $T_f=1823$ K. Condizioni sperimentali per la curva inferiore: $\dot{V}_{Ar}=500$ sccm e $T_f=1818$ K. Per tutti i dati, $D_{v50}=12$ μm	69
2.19	Efficienza termochimica media ed entità di riduzione per tre diverse portate massiche di ceria.	70
2.20	(a) Schema del ricevitore solare che indica i componenti principali e i flussi di materiale. (b) Schema della zona di reazione accanto ai profili qualitativi della riduzione della temperatura delle particelle $T_{reduction}$ e della pressione parziale dell'ossigeno p_{O_2}	71

2.21	(a) Evoluzione temporale delle portate massiche di ceria e corrispondenti estensioni di riduzione (differenza molare δ) per tre prove sperimentali solari. (b) Estensioni medie della riduzione in funzione della portata massica media di ceria. Le barre di errore indicano l'intervallo di confidenza del 95%. [42]	72
2.22	Risultati della TGA eseguita da Furler et al.; sono comparati campioni RPC-0 e RPC-50. La riduzione è condotta a $T=1773K$ e $p_{O_2} < 1,8 \cdot 10^{-4}atm$. L'ossidazione è condotta a $T=1273K$ e $p_{CO_2} = 0,385atm$.	74
2.23	Strumentazione usata da Charvin et al. per condurre la reazione di riduzione [8]	75
2.24	Strumentazione usata da Charvin et al. per condurre la reazione di ossidazione [8]	76
2.25	Composizioni all'equilibrio che coinvolgono gli ossidi di ferro.	77
2.26	Frazione molare di H_2 e temperatura nel tempo, risultanti dal lavoro di Charvin et al.(massa campione: 2g di FeO , taglia particelle $30 < d_p < 50\mu m$, portata volumetrica di argon 220 Nml/min)	78
2.27	Reattore solare utilizzato da Abanades et al. [4] per eseguire la fase di riduzione da ematite verso la w ustite in atmosfera controllata	80
2.28	Risultati sperimentali in termini di conversione chimica rispetto al tempo, riguardante la fase di ossidazione, nel lavoro sperimentale di Abanades et al. [4].	82
3.1	Curva termogravimetrica TG (fenomeni accompagnati da cambiamenti di peso) abbinata all'analisi termica differenziale DTA (comportamento termico in seguito a riscaldamento) in funzione della temperatura.	85
3.2	Termogravimetro NETZSCH STA 2500 Regulus utilizzato per l'analisi TGA.	87
3.3	Specifiche tecniche del termogravimetro NETZSCH STA 2500 Regulus.	87
3.4	Raffigurazione schematica della bilancia differenziale a carico dall'alto dello STA 2500 Regulus.	88
3.5	Esempio di output grafico del test termogravimetrico TGA condotto mediante il NETZSCH STA 2500 Regulus	90
3.6	Curva TGA (per i tre campioni analizzati) e variazione di temperatura durante 3 cicli redox consecutivi	91
3.7	Risultati TGA per il primo ciclo relativi ai tre campioni analizzati nel tempo, insieme all'andamento della temperatura	93
3.8	Risultati TGA per il secondo e terzo ciclo relativi ai tre campioni analizzati nel tempo, insieme all'andamento della temperatura	94
3.9	Produttività e ratei di produzione di O_2 riferiti ai cicli 2 e 3, per i campioni analizzati	95

3.10	Produttività e ratei di produzione di CO riferiti ai cicli 2 e 3, per i campioni analizzati	95
3.11	Volumi standard e portate volumetriche medie di CO e O ₂ risultanti dall'analisi termogravimetrica, riferiti ai cicli 2 e 3, per i campioni analizzati	96
3.12	Non-stechiometria $\Delta\delta$ risultante dall'analisi termogravimetrica, per i cicli 2 e 3, e per i tre campioni analizzati	97
3.13	Efficienze termochimiche derivanti dall'analisi TGA, per i cicli 2 e 3, per i tre campioni analizzati	99
3.14	$\alpha(t)$ per le reazioni di riduzione ed ossidazione	101
3.15	Rappresentazione della variazione della massa dell'ossido	102
3.16	Rappresentazione della variazione della massa percentuale dell'ossido	103
3.17	Rappresentazione dei cicli analizzati	104
3.18	Rappresentazioni dei risultati di O ₂ ottenuti per i 5 cicli studiati.	105
3.19	Funzione di conversione temporale per i cicli analizzati	106
3.20	Ratei di reazione sperimentali per i 5 cicli analizzati, per i primi 5 minuti della durata totale di ogni fase(15 min)	106
3.21	Grafico di parità derivante dal lavoro presente.	107
3.22	Grafico di parità derivante dal lavoro di riferimento [7], per le fasi di riduzione ed ossidazione rispettivamente.	108
3.23	Rappresentazione della variazione della massa dell'ossido	110
3.24	Rappresentazione della variazione della massa percentuale dell'ossido	110
3.25	Rappresentazione dei cicli analizzati, sovrapposti, derivanti dalla presente analisi	111
3.26	Rappresentazioni dei volumi standard e delle portate volumetriche medie	112
3.27	Rappresentazioni delle produttività e ratei di produzione di O ₂ e CO ₂ , per i 4 cicli studiati.	112
3.28	Rappresentazione della velocità di reazione sperimentale $r(t)$ per i 4 cicli studiati.	114
3.29	Grafico di parità per i 4 cicli studiati.	114
A.1	$\alpha(t)$ per le reazioni di riduzione ed ossidazione	125
A.2	Curve relative ai ratei di reazione del campione ossidato, ridotto e vergine: fase di riduzione fig.A.2a, A.2b, A.2c, fase di ossidazione fig.A.2d, A.2e, A.2f.	126
B.1	Curve relative ai ratei di reazione nel dettaglio: le sottofigure per la riduzione (B.1a, B.1b, B.1c) si riferiscono rispettivamente all'istante iniziale, al valore più alto raggiunto e alla parte finale della curva; lo stesso per le sottofigure della fase di ossidazione (B.1d, B.1e, B.1f)	128

C.1	Grafici relativi ai ratei di reazione della fase di riduzione e di ossidazione, dettagliati per i minuti iniziali, per i 4 cicli studiati.	130
-----	--	-----

Elenco delle tabelle

1.1	Valori del fattore di concentrazione massimo teorico e valori del fattore di concentrazione per limite ottico per diversi sistemi a concentrazione solare	20
2.1	Coppie redox comuni per <i>chemical looping</i> a due fasi, categoria redox associata, nome dell'ossido, schema di riduzione	43
2.2	Classificazione dei diversi reattori solari designati per la realizzazione dei cicli termochimici di WS/CDS. [17]	47
2.3	Proprietà degli ossidi di Cerio	53
2.4	Risultati sperimentali derivanti dallo studio di Welte et al. [42].	71
2.5	Risultati sperimentali per lo step di riduzione ad alta temperatura (1700°C), derivanti dal lavoro di Charvin et al.	77
2.6	Risultati sperimentali di Charvin et al. per la fase di ossidazione a bassa temperatura: la wustite solare-ridotta e quella commerciale vengono confrontate in termini di volume di idrogeno prodotto, conversione chimica (basata su FeO stechiometrico) dell'iniziale campione e mole di idrogeno prodotto per grammo di FeO.	79
3.1	Segmenti di programmazione della procedura sperimentale di TGA eseguita su ossidi di Cerio	89
3.2	Tabella riassuntiva per confronto tra risultati estrapolati dalla letteratura e quelli derivanti dal presente lavoro.	97
3.3	Segmenti di programmazione della procedura sperimentale di TGA eseguita su ossidi di Ferro, per il Test #1	102
3.4	Segmenti di programmazione della procedura sperimentale di TGA eseguita su ossidi di Ferro, per il Test #2	109
3.5	Confronto della produttività di CO tra il lavoro di Abanades et al. ed il lavoro presente.	113
3.6	Confronto della produttività di CO tra il lavoro di Farooqui et al. ed il lavoro presente.	113

3.7	Tabella riassuntiva dei risultati ottenuti in termini di resa di O ₂ e CO per gli ossidi di Cerio e di Ferro.	113
3.8	Programma termico per un ciclo misto equivalente basato sul Test#1 e Test#2 con la stessa struttura dei cicli basati sugli ossidi di cerio. .	116
3.9	Efficienze termochimiche ottenute dall'analisi dell'attività sperimentale presente, attraverso formule e ipotesi proposte.	116

Introduzione

AL giorno d'oggi è sempre più evidente la connessione tra l'utilizzo di fonti fossili ed il cambiamento climatico. L'incremento della temperatura di mari e oceani, con il conseguente surriscaldamento globale insieme ad altre questioni quali approvvigionamenti energetici e la disponibilità limitata nel tempo delle fonti fossili, ha fatto sì che le fonti di energia rinnovabile acquistassero importanza sempre maggiore. Tra le fonti rinnovabili particolare attenzione è posta sull'energia solare, che oltre ad essere ben distribuita sulla terra, possiede caratteristiche ecologiche ed illimitate nel tempo. Questo per garantire almeno da un punto di vista ideale un "impatto zero" per quanto riguarda le emissioni di anidride carbonica nell'atmosfera. La società attuale ha acquisito consapevolezza sulla ricerca di processi sempre più sostenibili, il che ha di sicuro a che fare con il perseguire un percorso di decarbonizzazione, al fine di ridurre quanto più possibile l'impatto ambientale causato dalle attività dell'uomo. La CO_2 è tra i gas ad effetto serra che contribuisce maggiormente al riscaldamento del pianeta oltre che ad avere pesanti effetti: questo non perché colpisce le proprietà radioattive dell'atmosfera ma perché una volta emesso resterà in essa per secoli, considerando anche che dal punto di vista chimico è molto stabile. Nel tempo sono state diverse le iniziative intraprese da enti internazionali per la gestione e risoluzione del problema; prima la Convenzione quadro delle Nazioni Unite sui cambiamenti climatici (UNFCCC), poi il Protocollo di Kyoto in materia ambientale riguardante il surriscaldamento globale e più recentemente, nel 2015, l'Accordo di Parigi che stabilisce un quadro globale per evitare pericolosi cambiamenti climatici limitando il riscaldamento sotto i 2°C , proseguendo per limitarlo a $1,5^\circ\text{C}$. Essendo la nostra società ancora profondamente ancorata ai combustibili fossili, il passaggio ad una visione completamente low-carbon richiederà ancora anni. I cicli termochimici potrebbero rappresentare una soluzione perseguibile per mitigare gli effetti derivanti dall'uso di molecole contenenti carbonio impiegate nelle attività antropiche, senza sostituire necessariamente le strutture esistenti poiché questo richiederebbe tempi di realizzazione molto lunghi. L'obiettivo della presente analisi è dimostrare la fattibilità pratica di tali processi termochimici. Questo percorso mira a produrre idrogeno o gas di sintesi, a partire da acqua o da una miscela di H_2O

e CO_2 . Il processo termochimico sfrutta sistemi a concentrazione solare (CSP) e ossidi di metallo. Come materiali redox di riferimento per la realizzazione dei cicli termochimici e per la generazione di combustibili sostenibili (CO e H_2) sono stati utilizzati ossidi di cerio e ossidi di ferro, ampiamente utilizzati finora per applicazioni di cicli termochimici, protagonisti in letteratura per precedenti lavori che verranno menzionati nella presente tesi per confronto e completezza. La produzione di *solar fuel* per via termochimica è una delle soluzioni più attraenti del panorama energetico mondiale. L'idrogeno gassoso molecolare pur essendo un combustibile pulito e dall'alto contenuto energetico per unità di massa se confrontato ad altri combustibili, non è una risorsa primaria come i combustibili fossili estratti da giacimenti naturali. Ne consegue che per generare H_2 tramite processi elettrochimici a partire da acqua è richiesto un dispendio di energia. Tramite lo stesso processo chimico sarà possibile ottenere anche carbonio. A rivestire un ruolo primario nella produzione di syngas sono le fonti impiegate. Utilizzare come combustibile un gas sintetico che deriva da sostanze contenenti carbonio non comporta vantaggi in termini di impatto ambientale, poiché il processo genererebbe la stessa quantità di CO_2 che si otterrebbe bruciando idrocarburi. Ecco perché è necessaria una fonte di energia rinnovabile, abbondante e non inquinante come quella solare. Il presente lavoro di tesi è stato realizzato in collaborazione con il polo di ricerca Energy Center di Torino dove è installato un sistema CSP. Dal punto di vista sperimentale è stata condotta un'analisi termogravimetrica (TGA) con un'alimentazione di CO_2 su ossidi di cerio e ferro per caratterizzarne sperimentalmente comportamento e prestazioni nelle condizioni di lavoro date, e valutare quali risultano maggiormente idonei per un ciclo effettuato da un impianto CSP, al fine di comprenderne l'effettiva efficacia e fattibilità. Pertanto, lo studio si focalizza sui dispositivi solari, necessari a fornire calore a temperature elevate per il processo sopramenzionato e sulle attività di conversione dell'energia solare in combustibili di alta qualità.

Capitolo 1

Tecnologia solare a concentrazione

Negli ultimi anni il crescente interesse nell' utilizzo dell'energia solare come fonte per processi ad alta temperatura ha portato allo sviluppo di numerosi prototipi di reattori solari. In essi l'energia solare concentrata viene assorbita e trasmessa ad un fluido di lavoro in vista di una conversione termica oppure termochimica. Per rendere l'energia solare un'alternativa economicamente competitiva ai combustibili fossili o all'energia nucleare è necessario sviluppare sistemi di conversione energetica (e di conseguenza reattori) ad alta efficienza. La configurazione di un reattore dipende fortemente da numerosi parametri relativi allo specifico processo termico/termochimico in esame: basti pensare che oltre alle temperature e alle pressioni di esercizio, le caratteristiche termodinamiche e cinetiche delle reazioni chimiche di interesse impongono restrizioni notevoli nella scelta della forma e delle dimensioni del reattore, nei materiali utilizzabili e nelle modalità di funzionamento. Inoltre, nel caso di reattori solari, è necessario considerare che lo sviluppo di un apparato efficiente dipende fortemente dalle caratteristiche del sistema di captazione e concentrazione solare con il quale deve essere accoppiato. Pertanto risulta di fondamentale importanza evidenziare anche tutte quelle grandezze che, pur essendo di competenza del sistema di captazione e concentrazione, comportano vincoli, spesso rilevanti, nella progettazione del ricevitore. In quest'ottica viene di seguito riportata una breve introduzione riguardante le caratteristiche della radiazione solare e gli aspetti fondamentali delle metodologie di captazione e concentrazione oltre a un'analisi bibliografica volta a riassumere lo stato dell'arte relativo ai ricevitori/reattori solari sviluppati per operare ad elevate temperature.

1.1 Radiazione solare

Il Sole è una stella al centro del nostro sistema solare ed ha un diametro di circa 1392000 Km (approssimativamente il diametro di 109 pianeti Terra) ed una massa di circa $2 \times 10^{30} \text{ Kg}$ (330000 volte la massa della Terra). Il Sole è composto da una

massa gassosa di elementi e presenta una struttura a strati come riportato in figura. Il centro del Sole (“Core”) si estende per un valore pari allo 0,23 del raggio solare

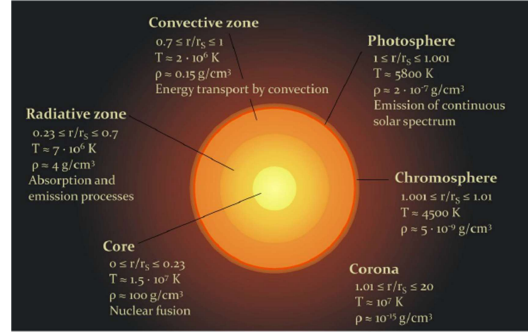
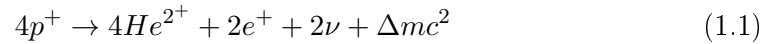


Figura 1.1: Struttura del Sole

ed è caratterizzato da densità, pressione e temperatura (circa 15000000 K) molto elevati. Nel core abbiamo il processo di fusione nucleare: in questo processo i nuclei di idrogeno si fondono producendo nuclei di Elio. Il processo di fusione dell'idrogeno in elio caratterizza la fase iniziale della vita di una stella. Il Sole, essendosi formato oltre quattro miliardi e mezzo di anni fa, si trova in tale fase e vi permarrà per qualche miliardo di anni ancora. Tale prospettiva temporale fa sì che l'energia del Sole possa considerarsi inesauribile e quindi rinnovabile. La composizione percentuale in peso è la seguente: 75% Idrogeno, 23% Elio ed il 2% di altri elementi.

I protoni (nuclei di Idrogeno, $4p^+$) reagiscono formando Elio ($4He^{2+}$), rilasciando positroni ($2e^+$) e neutrini (ν). Il processo avviene in difetto di massa e quindi conseguentemente viene rilasciata una quantità di energia pari a 26,7 MeV per reazione:



Lo strato adiacente è la zona radioattiva, che va dallo 0,23 allo 0,7 del raggio solare, con una temperatura media di 7000000 K. Anche per quanto riguarda pressione e densità si hanno valori nettamente inferiori rispetto al core. L'energia generata viene trasmessa per irraggiamento. Nella zona convettiva il plasma solare ha una densità molto bassa (circa 0.15 g/m³) ed una temperatura di circa 2 milioni di Kelvin. L'energia viene trasmessa tramite fenomeni convettivi. La superficie visibile del Sole viene detta Fotosfera. Ha uno spessore che va dal centinaio al migliaio di chilometri con una densità molto ridotta ed una temperatura di circa 5800 K. Poi vi è la cromosfera e la sua corona, che è visibile solamente durante l'eclissi solare e rappresenta l'atmosfera solare.

I diversi fenomeni di estinzione fanno sì che non tutta la radiazione raggiunga la superficie terrestre. Lo scattering provoca inoltre che parte della radiazione solare non raggiunga il suolo come radiazione diretta ma come radiazione riflessa (che non

ha una direzione ben definita). La radiazione diretta raggiunge la superficie terrestre seguendo una traiettoria rettilinea. L'irradianza globale sarà quindi il contributo di radiazione diretta, diffusa e riflessa (che dipende principalmente dalla riflettività del terreno). Un CSP può sfruttare solamente la radiazione diretta essendo caratterizzata da una direzione ben definita. La radiazione diffusa non può quindi essere usata in 13 questi sistemi, poiché, al fine di poter concentrare la radiazione solare, è necessario conoscere la direzione dei raggi solari e quindi la posizione apparente del Sole rispetto ad un osservatore. La posizione del Sole rispetto ad un osservatore terrestre dipende dai seguenti aspetti: la posizione dell'osservatore sulla Terra, la geometria Sole-Terra, fenomeni di rifrazione nell'atmosfera ed infine le condizioni meteorologiche. Il calcolo della posizione apparente del Sole è abbastanza complesso. Per determinare la direzione dei raggi sono disponibili diversi algoritmi come il Michalsky algorithm oppure il NREL algorithm

1.2 Captazione solare

Tutti i sistemi per la concentrazione solare necessitano di un sistema di tracking per garantire un funzionamento continuo. Infatti la direzione della radiazione diretta cambia continuamente in relazione ad un sistema ottico che risulta essere fisso sulla superficie terrestre. La radiazione deve colpire il ricevitore solare con una determinata direzione, quindi un sistema di tracking risulta essere necessario al fine di mantenere gli specchi in linea con la radiazione incidente. Ci sono due tipi di sistemi: sistemi a concentrazione puntuale (dischi solari ed impianti a torre) che necessitano di un sistema di tracking a due assi, mentre i sistemi a concentrazione lineare (parabolic trough e sistemi Fresnel) richiedono un sistema ad un asse. Per il primo tipo di sistema la determinazione degli angoli di tracking è abbastanza rapida. Vengono determinati i seguenti angoli:

- angolo di zenit del collettore s , che indica l'inclinazione del concentratore rispetto alla verticale (corrisponde all'angolo di zenit solare ϑ_z)

$$\cos(s) = \cos(\vartheta_z) = \cos\varphi \cdot \cos\delta \cdot \cos\omega + \sin\varphi \cdot \sin\delta \quad (1.2)$$

- L'angolo di azimut del concentratore γ che coincide con l'angolo di azimut solare γ_s è calcolato nel seguente modo:

$$\gamma_s = \text{sign}(\omega) \left| \cos^{-1} \left(\frac{\sin\theta \cdot \cos\theta z - \sin\delta}{\cos\phi \cdot \sin\theta z} \right) \right| \quad (1.3)$$

dove la funzione $\text{sign}(\omega)$ sarà uguale a $+1$ se ω è positivo, oppure -1 se ω è negativo.

L'eliostato per torre solare invece richiede un sistema di tracking a due assi. La situazione risulta essere più complessa rispetto al caso precedente in quanto bisogna tener conto non solo della posizione del Sole e della posizione geografica, ma anche della posizione della torre solare.

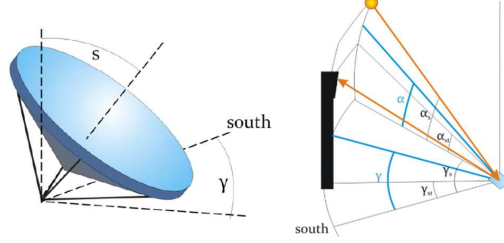


Figura 1.2: Angoli di riferimento in un sistema a concentrazione puntuale e per un impianto con torre solare

Valgono quindi le seguenti espressioni:

$$\gamma_{hs} = \frac{\gamma_{st} + \gamma_s}{2} \quad (1.4)$$

$$\alpha_{hs} = \frac{\alpha_{st} + \alpha_s}{2} \quad (1.5)$$

Questi due angoli vengono determinati per uno specifico campo solare e per una specifica torre solare. Un sistema a concentrazione lineare richiede un sistema di tracciamento ad un asse. Teoricamente l'asse di tracking può essere orientato in qualunque direzione, ma gli allineamenti est-ovest (consente un numero di regolazioni inferiori durante l'arco della giornata) ed il nord-sud sono i preferiti. Per il primo tipo di configurazione abbiamo quindi il vantaggio di avere a mezzogiorno che l'intera apertura è sempre rivolta verso il Sole, mentre a causa degli elevati angoli di incidenza avremo performances ridotte durante le prime e le ultime ore del giorno. L'allineamento nord-sud ha il vantaggio di avere delle performance del collettore più equilibrate durante il giorno, ma presenta anche una differenza di prestazioni tra estate e inverno che risulta essere maggiore. Tra le due configurazioni la seconda risulta essere la preferita a livello commerciale, grazie alla maggiore resa energetica e alle già menzionate inferiori variazioni di potenza. L'orientamento può essere descritto dall'angolo di zenit del collettore s , che è l'angolo compreso tra il piano ottico e la linea verticale verso lo zenit, e l'angolo di azimut γ , che indica l'orientamento dell'apertura dello specchio rispetto all'orizzonte (dove: sud=0° ed ovest=90°).

$$\tan s = \tan \theta_z |\cos(\gamma - \gamma_s)| \quad (1.6)$$

dove θ_z è l'angolo di zenit solare, γ_s è l'angolo di azimut, mentre $\gamma = -90^\circ$ se $\gamma_s < 0^\circ$ oppure $\gamma = 90^\circ$ se $\gamma_s > 0^\circ$, il che vuol dire che l'apertura è orientata verso est al mattino, ad ovest nel pomeriggio.

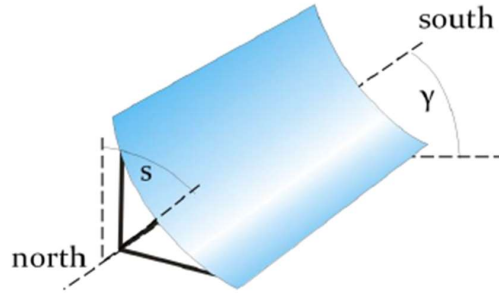


Figura 1.3: Angoli di tracking (in questo caso è mostrato l'allineamento nord-sud)

Nel caso di allineamento est-ovest la formula risulta essere leggermente diversa:

$$\tan s = \tan \theta_z |\cos \gamma_s| \quad (1.7)$$

In questo caso $\gamma = 0^\circ$ se $|\gamma_s| < 90^\circ$ oppure $\gamma = 180^\circ$ se $|\gamma_s| > 90^\circ$. L'angolo di incidenza sui dischi solari è sempre pari a 0° in quanto abbiamo un sistema di tracking a due assi. Per quanto riguarda invece i sistemi di concentrazione solare in linea, l'angolo di incidenza dipende dalla posizione del Sole e dall'allineamento del collettore. Per l'allineamento nord-sud l'angolo di incidenza viene calcolato nel seguente modo:

$$\cos \theta = \sqrt{\cos^2 \theta_z + \cos^2 \delta \cdot \sin^2 \omega} \quad (1.8)$$

dove ω è l'angolo orario. Per l'allineamento est-ovest vale invece:

$$\cos \theta = \sqrt{1 - \cos^2 \delta \cdot \sin^2 \omega} \quad (1.9)$$

1.3 Soluzioni per la concentrazione solare

Poiché la fonte solare è attualmente considerata una delle fonti rinnovabili più promettenti sotto una prospettiva di decarbonizzazione imminente, è utile riportare qui alcuni accenni su questo tipo di impianti. Un impianto solare a concentrazione (*CSP - Concentrating solar power*) è un sistema in grado di catturare la radiazione solare, di concentrarla e fornire calore ad alta temperatura a un'applicazione a valle. L'interesse per CSP in questi ultimi anni sta crescendo a causa del ruolo potenziale rilevante della fonte di energia solare nel quadro di uno sviluppo globale totalmente sostenibile e di una ricercata fornitura di energia sempre più rinnovabile, conseguenza di ciò è il percorso di decarbonizzazione necessario per fronteggiare i cambiamenti climatici e riscaldamento globale. Dopo una prima fase di sviluppo commerciale intorno agli anni '80 e '90, non si è registrato alcun ulteriore forte interesse fino al 2005 [3,30], quando i cambiamenti climatici sono diventati una realtà più concreta e compresa, e la risorsa solare è iniziata essere considerato un attore importante

in questo contesto tra le numerose alternative rinnovabili. Oltre all'applicazione più utilizzata oggi per la produzione di elettricità, la CSP può essere una soluzione anche in altri campi, ad esempio come fonte di calore di processo per diversi settori industriali, come input di potenza termica per processi di produzione dei combustibili solari, con tutti i benefici ambientali che derivano dal non utilizzare i combustibili fossili come fonte energetica primaria. È stato stimato che un metro quadrato di concentratore per la produzione di elettricità può portare a una riduzione da 200 a 300 chilogrammi di anidride carbonica ogni anno [3]. Sebbene l'interesse per il presente lavoro risieda nello sfruttamento della risorsa solare per la produzione di combustibili solari attraverso cicli termochimici, poiché l'importanza di tali sistemi è di interesse oggi, come già detto, anche per la produzione di energia elettrica (anzi, CSP viene talvolta indicato anche come solare elettricità termica, STE). Le posizioni più adatte per un'installazione CSP si trovano nel nastro tra il 40 ° di latitudine nord o sud, come i paesi mediterranei europei, a causa di una maggiore disponibilità e intensità solare. A titolo di confronto, un impianto CSP situato in un'area adatta potrebbe produrre più di 100 GWh di elettricità solare all'anno, equivalente all'energia prodotta da una centrale convenzionale da 50 MW a carbone o gas [3]. Sebbene una struttura CSP possa essere accoppiata con diverse applicazioni a valle, il nucleo del sistema legato al solare rimane lo stesso.

I sistemi CSP raccolgono la cosiddetta *Direct Normal Irradiation (DNI)*, o *beam radiation* (cioè, la componente del fascio diretto della radiazione solare, definita come la radiazione diretta proveniente dal sole e misurata su a al piano normale ai raggi del sole [30]), cioè la porzione del solare la radiazione riesce a raggiungere la superficie terrestre senza essere deviata dalle nuvole o dall'atmosfera. Il principio generale di funzionamento di un sistema CSP è il seguente: l'energia solare radiante è prima concentrata attraverso specchi riflettenti, chiamati concentratori (a volte chiamati altrimenti *collettori* o *eliostati*), e poi riflesso/reindirizzato verso un ricevitore (o *assorbitore*), finalizzato all'assorbimento della potenza radiante e al trasferimento a un mezzo di trasferimento di calore che la attraversa. In generale, una soluzione comune è quella di utilizzare un fluido intermedio di trasferimento del calore (*HTF - heat transfer fluid*) per raccogliere la potenza termica nel campo solare e trasportarla al blocco di alimentazione. Il fluido del ciclo di alimentazione è tipicamente vapore, utilizzato a valle per la produzione di energia elettrica attraverso soluzioni convenzionali implementando turbine a vapore, con la possibilità di accumulo termico intermedio con mezzi solidi, come il cemento, sali fusi o materiali a cambio di fase (*PCM - phase change material*) [30]. In alternativa, alcune configurazioni possono implementare direttamente la generazione di vapore, senza fluidi intermedi. La possibilità di stoccaggio non è affatto un'opzione trascurabile, poiché anche durante la notte la turbina può essere messa in funzione in caso di esigenze di corrispondenza della domanda. Questo tipo di impianti sono quindi adatti ad esempio in tutti quei paesi in cui la

domanda di raffrescamento estivo è rilevante, come la Spagna o la California. A fine 2018 quasi 17 GWh di energia termica di stoccaggio (*TES - thermal energy storage*) era operativa a livello globale [25]. L'opportunità di accumulo termico ha come conseguenza la dislocabilità di tali impianti, che è sicuramente un ulteriore valore aggiunto rispetto per esempio all'eolico o al solare fotovoltaico, un *capacity factor* più elevato e una fonte di flessibilità della rete. Attualmente, le tecnologie CSP disponibili a livello commerciale sono quelle di tipo cilindro parabolico, a torre centrale, riflettori Fresnel lineari e sistemi paraboloidali a disco (vedi Figura 1.4 [5]). I cilindri parabolici e i riflettori Fresnel lineari appartengono ai concentratori a fuoco lineare, essendo la radiazione concentrata secondo una geometria lineare, mentre le torri centrali e i dischi paraboloidali appartengono ai concentratori puntiformi, essendo la radiazione concentrata, idealmente, in un unico punto. La concentrazione della radiazione può raggiungere fattori da 50 a 100 per i sistemi di messa a fuoco lineare e anche diverse centinaia o migliaia per i sistemi di messa a fuoco puntiforme [30].

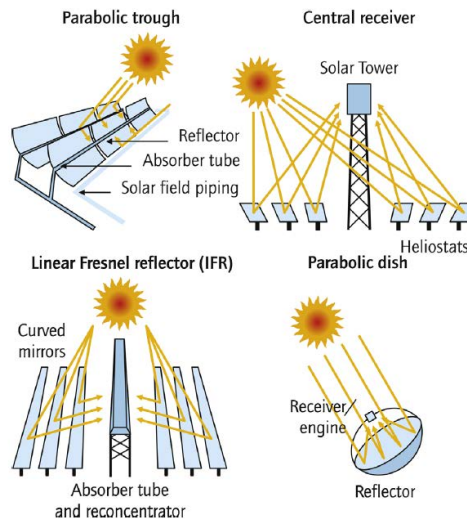


Figura 1.4: Tecnologie CSP attualmente disponibili a livello commerciale

Un sistema a concentrazione solare, consente lo sfruttamento della radiazione solare come fonte primaria di energia. Si tratta quindi di una fonte energetica alternativa e rinnovabile, differentemente dalle tecnologie produttive basate sui combustibili fossili e nucleari. Nonostante l'abbondanza della fonte energetica solare, il fatto che essa risulti dispersa ed ampiamente distribuita implica la necessità di concentrare la radiazione, una volta captata, al fine di renderne conveniente l'impiego industriale. Mediante opportune tecniche di concentrazione, la radiazione può essere convertita in calore attraverso un concentratore, formato da superfici riflettenti, che focalizza i raggi solari su di un ricevitore. L'impiego dell'energia termica varia a seconda delle temperature operative: l'utilizzo principale del calore a media ed alta temperatura (superiore a 450 °C) avviene per la generazione di elettricità, mentre a temperature

maggiori di 1500 °C (ottenibili grazie a riflettori parabolici) il calore di origine solare viene sfruttato per realizzare processi di “chemical looping” e scindere così molecole quali CO₂ e H₂O con conseguente produzione di gas sintetico. Rispetto ai tradizionali collettori solari piani, in un sistema a concentrazione solare si riscontrano benefici di carattere energetico legati ad un maggior rendimento di conversione dell’energia solare in energia termica, poiché le perdite radiative e convettive sono direttamente proporzionali all’area del ricevitore, decisamente minore della superficie riflettente. D’altro canto, però, un sistema CSP richiede una quantità significativa di radiazione solare diretta, diversamente dai pannelli fotovoltaici, in grado di sfruttare anche la radiazione diffusa per produrre elettricità. Questo si traduce in una produzione minore di energia durante le giornate nuvolose. Tralasciando i collettori solari piani, i sistemi a concentrazione per impiego industriale captano esclusivamente la componente diretta della radiazione e possono essere così classificati secondo la geometria, la disposizione del concentratore rispetto al ricevitore e le temperature raggiungibili. Si distinguono pertanto i seguenti sistemi CSP:

- Concentratori parabolici lineari (*Parabolic trough*): sono dispositivi in cui il fluido termovettore raggiunge temperature operative comprese fra i 150 °C e i 400 °C. Presentano una superficie riflettente che concentra i raggi solari su una linea focale dove, in generale, è collocato un ricevitore tubulare. Tali dispositivi risultano attualmente impiegati per impianti con potenze inferiori a 100 MWe.

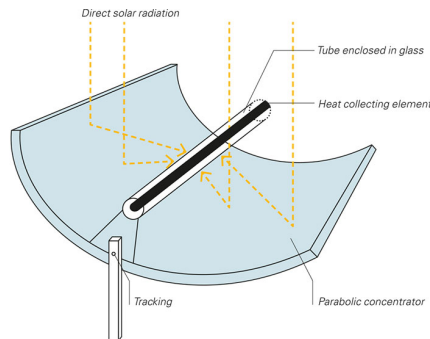


Figura 1.5: Concentratore parabolico lineare

- Torri solari (Solar tower): il campo di una centrale elettrica a torre solare è chiamato campo ad eliostati ed è costituito da specchi piani individuali, dotati di un sistema di inseguimento solare a doppio asse, che riflettono e focalizzano l’irradiazione solare diretta su un’area di assorbimento ad alta concentrazione, definita ricevitore, situata in cima ad una torre (fig. 1.18). Si tratta di sistemi caratterizzati da temperature operative del fluido termovettore generalmente comprese fra i 500°C e i 1000°C e da elevati valori del rapporto di concentrazione. Gli impianti attualmente esistenti e operativi presentano potenze inferiori a 200 MWe.

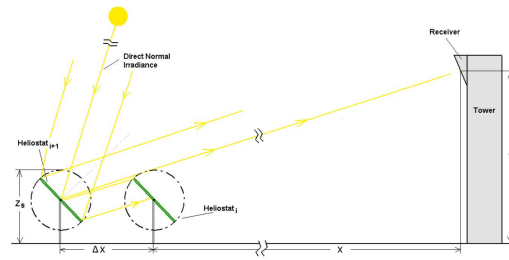


Figura 1.6: Sistema di concentrazione a torre solare

- Riflettore a disco parabolico o concentratore parabolico puntuale (Solar dish, Point focusing system): sono dispositivi caratterizzati da temperature operative del fluido termovettore comprese fra 300°C e circa 1800°C . Consistono in un riflettore parabolico che converge la radiazione solare nel fuoco, dove è posto il ricevitore. Generalmente sono dotati di sistema di inseguimento solare su due assi. Le potenze tuttora installate sono inferiori a 150 kWt per unità.

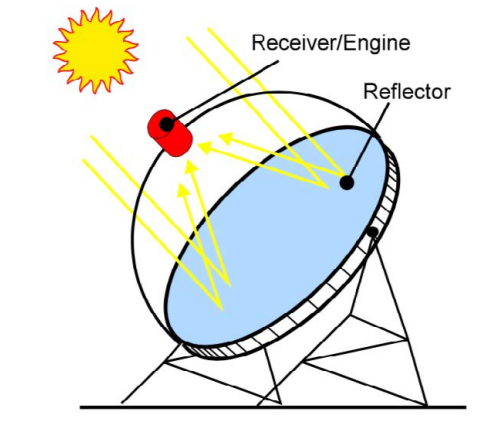


Figura 1.7: Concentratore solare a disco parabolico

I concentratori solari a disco parabolico sono i sistemi con la più alta efficienza di conversione di calore in elettricità (fino al 30%) [1]. Generalmente l'energia solare viene fornita sotto forma di calore per alimentare un motore termico di tipo Stirling, che opera trasmettendo un flusso di calore da una sorgente calda ad una fredda. La produzione di lavoro è poi convertita in energia elettrica tramite un generatore. Un disco con diametro di 2.2 metri, superficie di raccolta di 4 m^2 e distanza focale di 0.75 metri, dotato di sistema di inseguimento, permette al centro del ricevitore di raggiungere una temperatura di quasi 400°C nel giro di una ventina di minuti [1].

1.3.1 Concentrazione della radiazione

Gli specchi parabolici possono avere un punto di concentrazione (dischi solari) oppure una linea focale (*parabolic trough*). Sfruttando le proprietà geometriche della parabola è possibile ridurre il problema della concentrazione ad un caso bidimensionale. La parabola ha un punto focale, il che vuol dire che la radiazione che arriva parallela al suo asse viene riflessa in modo tale da passare per tale fuoco. Considerando Fig. 1.8, dove la parabola ha funzione $y=px^2$, le linee rosse rappresentano la radiazione solare entrante (parallela all'asse della parabola) e che riflesse, attraverseranno il fuoco F, qualunque sia il punto in cui essa colpisce lo specchio. La lunghezza focale sarà $f=\frac{1}{4p}$ e quindi possiamo esprimere la funzione della parabola come:

$$y = \frac{1}{4f}x^2 \quad (1.10)$$

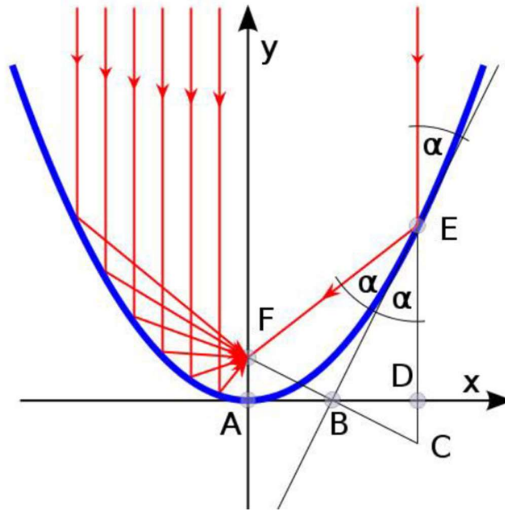


Figura 1.8: Traiettoria della radiazione parallela all'asse di uno specchio parabolico

Estendendo il tutto ad un discorso tridimensionale possiamo ad esempio allungare la parabola nella dimensione z (ottenendo un *parabolic trough*) oppure farla ruotare intorno al proprio asse ottenendo un paraboloide. Nel primo caso avremo quindi un esempio di concentrazione lineare, mentre nel secondo sarà caratterizzata da una concentrazione puntuale.

1.3.2 Tecnologia solare a disco

I concentratori solari a disco sono tra le tecnologie più piccole (in termini di dimensioni), se confrontate con gli altri CSP. Le taglie tipiche sono comprese tra i 5 KWe ed i 25 KWe, ma possiamo avere sistemi di dimensioni ancora più ridotte per utilizzo domestico, che consentono anche un funzionamento decentralizzato e off-grid. Essendo un sistema modulare sono possibili anche applicazioni su larga scala. Un

esempio è l'impianto realizzato in Georgia nel 1980, costituito da 114 concentratori a disco con una potenza totale di 450 KWe. L'impianto ha funzionato fino al 1990 ed era anche in grado di fornire potenza termica (sotto forma di calore a 173 °C) ad una fabbrica. Quella dei dischi solari è una tecnologia piuttosto antica. Delle proprietà geometriche ed in particolare delle proprietà ottiche di un paraboloide se ne parlava già nel 200 a.C., in Grecia, con Diocle. Le applicazioni nel campo moderno comprendono: antenne satellitari, telescopi riflettenti, riscaldatori solari. Anche la fiamma olimpica viene accesa sfruttando l'energia solare che viene concentrata tramite un disco parabolico.

In generale un concentratore solare a disco è equipaggiato con un motore Stirling oppure con una microturbina a gas. Il motore Stirling è un motore alternativo a combustione esterna inventato nel 1816 da Robert Stirling e la sua prima applicazione solare risale al 1872 grazie a John Ericsson. Un sistema solare a disco è quindi un'unità di conversione di potenza che, così come ogni altro sistema CSP, sfrutta la radiazione solare diretta per ottenere un altro tipo di energia. La caratteristica che contraddistingue questo tipo di tecnologia dalle altre è che il motore termico è connesso direttamente al ricevitore, che è collocato nel punto focale. I principali componenti sono: il collettore parabolico, un ricevitore, un motore termico ed un generatore. Il ricevitore, il motore termico ed il generatore costituiscono l'unità di conversione di potenza, che è fissata al collettore in modo tale da mantenere fissa la distanza e la loro posizione relativa. Componenti aggiuntivi sono l'unità di controllo, il sistema di inseguimento e la struttura portante. Una parabola solare è in grado di concentrare solo la radiazione diretta parallela all'asse del sistema, quindi il disco deve essere sempre orientato verso il Sole. Il sistema di tracking a due assi consente di ottenere un rapporto di concentrazione molto elevato e di conseguenza temperature maggiori di 800 °C. L'efficienza di conversione termicameccanica, grazie a queste temperature, è molto alta, così come l'efficienza di conversione solare-elettrico (valori medi compresi tra il 16 ed il 25 %, con un picco superiore al 30%).

Il collettore può essere costituito da un'estesa superficie continua oppure da un insieme di riflettori più piccoli chiamati facet, non connessi direttamente, che sono fissati sulla struttura di supporto. Nel secondo tipo di configurazione, ogni facet ha una propria curvatura e un orientamento caratteristico che dipendono dalla sua posizione specifica rispetto all'intero sistema. Ogni porzione di specchio può essere allineata individualmente, quindi l'intero sistema richiede un solo asse ottico. Il vantaggio di questa tecnologia è che non bisogna costruire un unico grande paraboloide, che presenta problemi legati al costo ed alla difficoltà di costruzione. I dischi solari che consistono in un'unica grande superficie parabolica sono caratterizzati da un unico pezzo oppure da più segmenti assemblati insieme.

Nel caso di collettori solari molto grandi, solitamente non avremo un'unica superficie a specchio a causa delle difficoltà tecniche che si incontrano al momento

della costruzione e del successivo trasporto. Nelle applicazioni astronomiche, dove risulta essere fondamentale una elevata qualità geometrica, si preferisce utilizzare un singolo specchio. Nel mondo abbiamo però che solo poche aziende sono in grado di produrre tale tecnologia. Nel caso di un CSP, la qualità richiesta non è così elevata e consente comunque di ottenere elevati valori del rapporto di concentrazione. Si preferisce quindi una struttura “multi-facet” oppure segmentata. In questo caso la forma parabolica è ottenuta dalla disposizione delle facet sulla struttura portante e non dalla curvatura degli specchi. La produzione di questi specchi con forma sferica è meno cara e più semplice rispetto alla fabbricazione di specchi più grandi [26].



(a) Configurazione collettore solare con membrana unica



(b) Disco solare multi-facet

Figure 1.9: Tipi di dischi solari.

Il prototipo installato sul tetto dell’Energy Center di Torino, prodotto dalla società El.Ma. Srl, è un paraboloide in alluminio rivestito internamente di un film polimerico caratterizzato da riflettività ad elevata efficienza ottica. L’impianto dispone di un sistema di inseguimento solare automatico a due assi indipendenti (azimut ed elevazione) che consente di orientare la parabola in modo tale da ottimizzare l’angolo di incidenza della radiazione grazie al calcolo delle coordinate solari in funzione di ora, data, longitudine e latitudine. Il concentratore a disco ha un diametro di 1,80 m con un peso complessivo di 550 Kg ed un’altezza totale di 3 m. Il sistema di tracking è dotato di due motori 24 VDC con una potenza massima superiore a 200 W l’uno. Con una superficie captante di $4,5 \text{ m}^2$, con un rendimento ottico dell’80% ed una radiazione diretta media pari a 800 W/m^2 , la potenza concentrata, in condizioni ottimali, risulta pari a circa 2,8 kW. Nel punto di fuoco si possono raggiungere temperature superiori a 1800°C . [37]



Figura 1.10: Concentratore solare a disco installato sul tetto dell'Energy Center

1.3.3 Classificazione delle perdite

Si definisce l'efficienza di conversione da energia solare a quella elettrica per un sistema CSP, il prodotto di più efficienze in relazione a singoli blocchi di conservioni intermedie considerati [30].

Questa definizione (eq.1.11) può essere valutato sia in un preciso istante di tempo che come media nel tempo, e si riferisce a un impianto STE (Solar Thermal Electricity). alcune perdite caratterizzano tutti gli step della catena di conversione, a partire da quelle ottiche, poi le perdite che si verificano a livello del concentratore o quelle strettamente termiche, ed infine le perdite che prevalgono a livello del ricevitore. Per comprendere al meglio le valutazioni relative alle prestazioni di un sistema CSP saranno riportate alcune considerazioni più approfondite.

$$\eta_{\text{система}} = \eta_{\text{ottico}} * \eta_{\text{ricevitore}} * \eta_{\text{trasporto}} * \eta_{\text{storage}} * \eta_{\text{conversione}} \quad (1.11)$$

Per semplicità definiremo da ora in poi G come irradianza di riferimento pari a 1000 W/m^2 (o «1 sole»), A_c come area di apertura del concentratore (o collettore) e A_r come area di apertura del ricevitore, sul quale il collettore reindirizza la luce solare concentrata. L'area di apertura è definita come l'area «vista» dalla radiazione in arrivo lungo la direzione del suo percorso. Si considera il caso in cui il collettore ha un'ottica perfetta, cioè la radiazione è otticamente e perfettamente riproiettata sul ricevitore, senza errori relativi alla riflessione o alla pendenza. Inoltre, $C_g \equiv C = \frac{A_c}{A_r}$ è il rapporto di concentrazione geometrica caratterizzante il sistema. Allora

il bilancio energetico del ricevitore può essere scritto come nell'equazione 1.12. [15], dove il flusso di energia in uscita è dato dalla differenza tra il flusso di assorbimento in entrata e il flusso ri-emesso in uscita:

$$\dot{Q}_{net}'' = \alpha GC - \epsilon \sigma T^4 \quad (1.12)$$

T è la temperatura di equilibrio del ricevitore, α l'assorbimento del ricevitore e ϵ l'emissività del ricevitore. È stata utilizzata la costante di Stefan-Boltzmann con il valore noto di $\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8} \frac{W}{m^2 K^4}$. L'efficienza termica di un sistema di questo tipo può essere valutata attraverso l'equazione 1.13 come rapporto tra il flusso di energia in output e l'energia totale radiante in input. Considerando il ricevitore come una cavità dal corpo nero, allora $\alpha = \epsilon = 1$ e l'espressione diventa come mostrato nell'eq.1.14. Se l'efficienza termica è moltiplicata per l'efficienza di un motore di Carnot che idealmente opera tra la temperatura T (alla quale il calore è fornito dal ricevitore) e la temperatura di riferimento $T_0=300$ K, l'efficienza complessiva del sistema può essere definita come riportato nella Formula seguente 1.15:

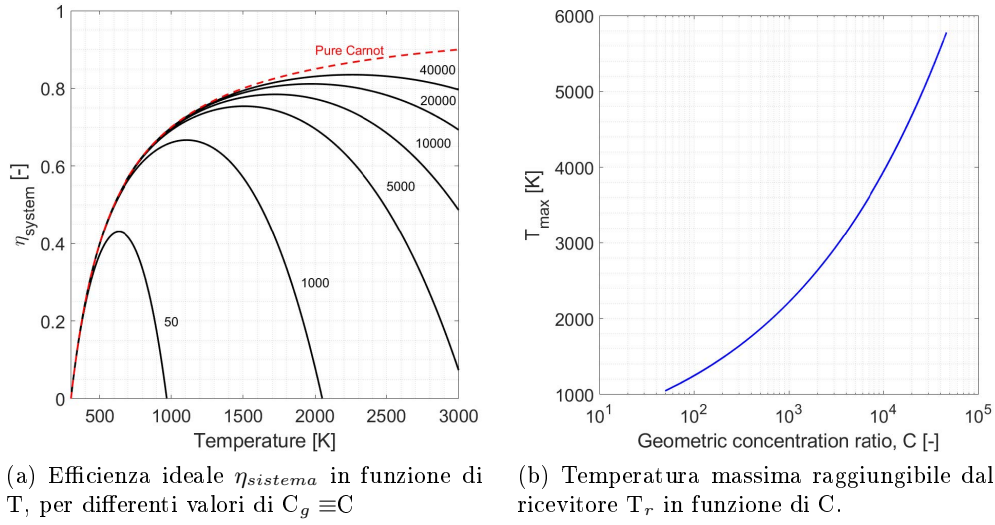
$$\eta_{th} = \frac{\dot{Q}_{net}'' A_r}{GC A_r} = \alpha - \epsilon \frac{\sigma T^4}{GC} \quad (1.13)$$

$$\eta_{th} = 1 - \frac{\sigma T^4}{GC} \quad (1.14)$$

$$\eta = \eta_c * \eta_{th} = (1 - \frac{T_0}{T})(1 - \frac{\sigma T^4}{GC}) \quad (1.15)$$

L'andamento dell'efficienza in funzione di T e per valori differenti di rapporto di concentrazione C (riportato in prossimità sulle curve corrispondenti) è mostrato in figura 1.11.

Esiste un valore di temperatura ottimale teorico, per un dato rapporto di concentrazione, che massimizza l'efficienza; così come un maggiore rapporto di concentrazione corrisponde a una maggiore efficienza per una data temperatura. L'efficienza ha un valore zero per $T=T_0$ e per $T=T_r = \sqrt[4]{\frac{GC}{\sigma}}$ indicata come *Temperatura di ristagno*, alla quale il sistema raggiunge l'equilibrio termico con la fonte di calore e perciò la massima temperatura teorica. L'efficienza massima e la corrispondente temperatura per un dato C può essere trovata numericamente risolvendo l'equazione $\frac{d\eta}{dT} = 0$. Un passo ulteriore in avanti può essere la ricerca per il comportamento esplicito della temperatura massima raggiungibile, T_r , come funzione del rapporto di concentrazione C, come mostrato in figura 1.11b. quest'ultima immagine si riferisce in realtà a un valore di $G = G_{const} = 1367$ W/m², indicata come la *costante solare* e corrispondente all'irraggiamento solare che raggiunge l'atmosfera esterna. La ragione di questa scelta è che nel seguente paragrafo, si otterrà lo stesso risultato attraverso un diverso approccio e utilizzando il valore G_{const} , ragione per cui saranno

Figure 1.11: Andamento efficienza totale del sistema $\eta_{sistema}$.

riportati ulteriori commenti a riguardo. Nonostante sia auspicabile un alto rapporto di concentrazione, la massima concentrazione raggiungibile in un sistema CSP reale è circoscritta sia da limiti termodinamici che ottici. Maggiori informazioni saranno riportate nei seguenti paragrafi.

1.3.3.1 Limiti termodinamici e ottici sulla concentrazione

I collettori parabolici concentrano la radiazione incidente, parallela all'asse di simmetria, in un punto o in una linea focale. Il fattore di concentrazione solare, C , è definito come il rapporto tra il flusso radiante dopo la concentrazione, ovvero l'intensità della radiazione nella zona focale, e il flusso prima della concentrazione. In molti casi, tale relazione può essere approssimata come il rapporto tra la superficie di apertura del sistema ottico, cioè l'area della superficie captante, e l'area minima sulla quale incide la radiazione riflessa, nonché la superficie del ricevitore. [29] Supponendo che la superficie dell'assorbitore copra solo l'immagine del Sole, il rapporto teorico di concentrazione avrà la seguente forma, già eplicata in precedenza:

$$C = \frac{\text{area dell'apertura}}{\text{area assorbitore}} = \frac{A_c}{A_r} \quad (1.16)$$

Nel nostro caso, dobbiamo considerare l'immagine del Sole nel punto focale del sistema ottico. Ora, tenendo conto del fatto che sia possibile dimostrare l'esistenza, almeno in uno specchio parabolico perfetto, di un punto focale privo di dimensioni (e non un'area focale estesa), si potrebbe supporre che sia ammissibile raggiungere qualsiasi rapporto di concentrazione. Tuttavia, anche con un riflettore perfetto, è impossibile che l'immagine del Sole coincida con un punto adimensionale, perché la

radiazione solare non arriva con raggi perfettamente paralleli e, quindi, l'immagine solare tende ad occupare una certa area attorno al punto focale.

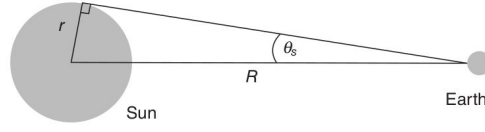


Figura 1.12: Cono di campionamento dei raggi solari, caratterizzato da un semiangolo di apertura $\vartheta_s = 4.65$ mrad

Sebbene l'obiettivo principale sia quello di ottenere rapporti di concentrazione e temperature quanto più elevati possibili, vi sono comunque dei limiti termodinamici nella concentrazione della radiazione. L'irradianza solare che giunge alla Terra, considerando la disposizione geometrica illustrata in figura 1.12, si calcola come [29]:

$$G = G_0 \left(\frac{r^2}{R^2} \right) = G_0 \left(\frac{(R \sin \theta_s)^2}{R^2} \right) = G_0 \sin^2 \theta_s = \sigma T_s^4 \sin^2 \theta_s \quad (1.17)$$

Supponendo che la radiazione solare incidente sia concentrata senza perdite sulla superficie molto contenuta di un ricevitore, A_r , avente le caratteristiche ideali di un corpo nero a temperatura T_r , come schematizzato in figura 1.13.

Ponendo in uguaglianza l'espressione dell'irradianza G precedentemente ottenuta con la potenza assorbita dal ricevitore, ipotizzato essere un corpo nero ideale, si ottiene:

$$G = \sigma T_s^4 \sin^2 \theta_s = P_R = \sigma T_r^4 A_r \quad (1.18)$$

Nelle condizioni di equilibrio, la temperatura T_r del ricevitore non potrà essere maggiore della temperatura del Sole T_s , in accordo con la seconda legge della termodinamica: $T_r \leq T_s$.

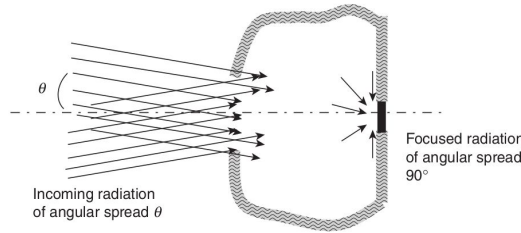


Figura 1.13: Schema semplificato di un ricevitore, considerato come corpo nero, colpito da un fascio di radiazione inclinato di un generico angolo θ [29]

Ne consegue che il rapporto di concentrazione geometrico per un dispositivo di concentrazione puntuale nelle condizioni di perfetto equilibrio, con $T_r = T_s$, avrà un limite massimo raggiungibile. Considerando il rapporto di concentrazione precedentemente descritto, il massimo valore di concentrazione teorica raggiungibile, valido

per un sistema tridimensionale ideale che concentra la radiazione incidente in un punto [43], è:

$$C_{g,punt} = \left(\frac{A_{apertura}}{A_{assorbitore}} \right)_{max} = \frac{A_c}{A_r} \leq \frac{1}{\sin^2 \theta_s} \cong 46200 \quad (1.19)$$

dove $\theta_s = 4.65$ mrad rappresenta il semiangolo di apertura del cono di campionamento dei raggi solari (fig. 1.12). La temperatura teorica corrispondente al fattore massimo teorico di concentrazione è di 5500 °C. L'efficienza teorica massima di un motore termico aumenta all'aumentare della temperatura massima, sebbene oltre un certo limite diventi complicato selezionare dei materiali adeguati all'uso pratico. Nel caso reale vi sono però dei limiti ottici che impongono valori decisamente minori del fattore geometrico di concentrazione a seconda della configurazione adottata per il sistema di concentrazione puntuale [10]. Per un disco solare paraboloidale di tipo "flat" (fig. 1.14a) sia il collettore che il ricevitore hanno una forma circolare, pertanto contano le seguenti relazioni:

$$C_{g,flat} = \frac{\pi R^2}{\pi t^2} \approx \frac{\sin^2 2\phi_r}{4\sin^2 \theta_s} \quad (1.20)$$

imponendo la derivata uguale a zero al fine di trovare il valore massimo, si ottiene:

$$\frac{dC_{g,flat}}{d\phi_r} = \frac{4\sin 2\phi_r \cos 2\phi_r}{4\sin^2 \theta_s} = 0 \quad (1.21)$$

$$\phi_{r,max} = \frac{\pi}{4} = 45^\circ \rightarrow C_{g,flat,max} = \frac{1}{4\sin^2 \theta_s} = \frac{1}{4} C_{g,punt} \quad (1.22)$$

Per un disco solare paraboloidale con ricevitore di tipo sferico (fig. 1.14b) il collettore ha una forma circolare, mentre il ricevitore è dotato di superficie sferica, pertanto valgono le seguenti relazioni:

$$C_{g,sferic} = \frac{\pi R^2}{4\pi t^2} \approx \frac{\sin^2 2\phi_r}{4\sin^2 \theta_s} \quad (1.23)$$

imponendo la derivata uguale a zero al fine di trovare il valore massimo, si ottiene:

$$\frac{dC_{g,sferic}}{d\phi_r} = \frac{2\sin \phi_r \cos \phi_r}{4\sin^2 \theta_s} = \frac{\sin 2\phi_r}{4\sin^2 \theta_s} = 0 \quad (1.24)$$

$$\phi_{r,max} = \frac{\pi}{4} = 45^\circ \rightarrow C_{g,sferic,max} = \frac{1}{4\sin^2 \theta_s} = \frac{1}{4} C_{g,punt} \quad (1.25)$$

Per i casi esaminati con riflettore ideale, privo di imperfezioni ottiche e geometriche, e ricevitore supposto essere un corpo nero, i limiti ottici descritti dai fattori geometrici di concentrazione reali risultano complessivamente molto inferiori ai limiti termodinamici dati dal massimo valore di concentrazione teorica raggiungibile relativo a ciascuna tipologia di CSP [29]:

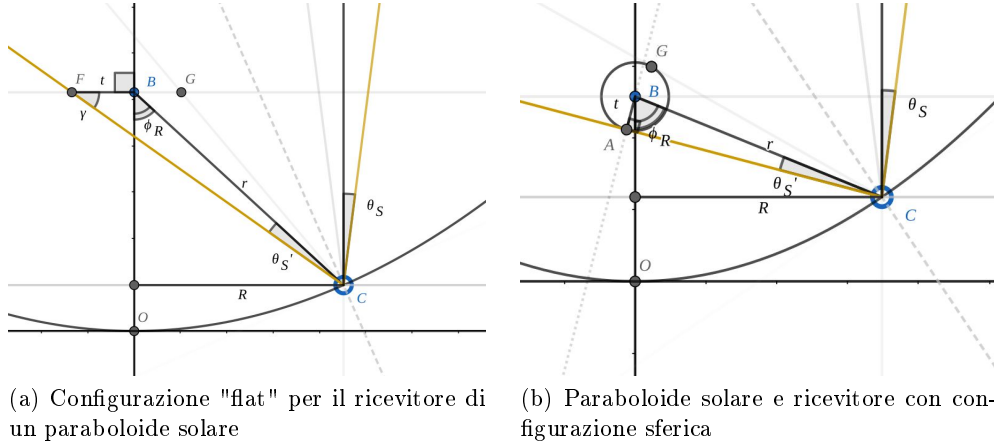


Figure 1.14: Schematizzazione accoppiamento ricevitore-paraboloide solare.

Tabella 1.1: Valori del fattore di concentrazione massimo teorico e valori del fattore di concentrazione per limite ottico per diversi sistemi a concentrazione solare

	Limite Termodinamico	Limite Ottico
$C_{g,flat,dish}$	46200	11550
$C_{g,sferic,dish}$	46200	11550
$C_{g,flat,trough}$	215	108
$C_{g,sferic,trough}$	215	68.5

Adottando un approccio diverso, si determina ora il rapporto di concentrazione massima teorica nel punto focale dei sistemi parabolici reali, considerando piani i ricevitori nella zona focale (il che è realistico per i riflettori parabolici) [23]. Poiché il dispositivo utilizzato per la ricerca è un paraboloide solare, la descrizione che segue verterà su questo tipo di tecnologia. L'immagine del Sole nel piano focale è un punto la cui forma e dimensione totali dipendono dall'apertura dello specchio e dall'ampiezza del cosiddetto "rim angle ψ ", ovvero l'angolo compreso tra l'asse ottico e la linea congiungente il punto focale con il bordo esterno del riflettore. Tale angolo ha come peculiarità principale quella di determinare, da solo, la forma della sezione trasversale di uno specchio parabolico. L'immagine totale è composta dalle singole immagini provenienti da ciascun punto P sulla superficie del riflettore, ciascuna delle quali è un'ellisse la cui forma e dimensione dipende dall'angolo ψ come mostrato in figura 1.15.

Tenendo conto del fatto che le immagini del Sole da tutti gli altri punti con una distanza dal fuoco minore di r_r sono situate proprio all'interno di tale zona tondeggiante, è possibile affermare che tale cerchio rappresenta proprio la dimensione totale dell'immagine del Sole dell'intero paraboloide. Calcolando l'area della super-

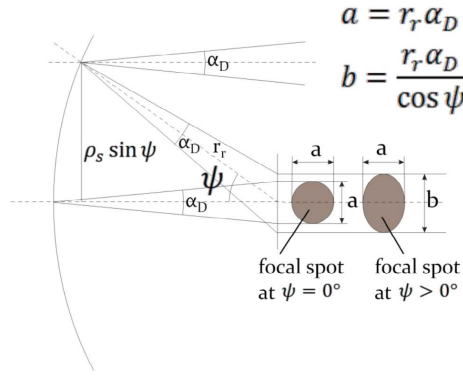


Figura 1.15: Proprietà del punto focale in un riflettore parabolico. [23]

ficie di apertura del disco parabolico, l'area dell'immagine del Sole e riprendendo la formula del rapporto di concentrazione C , si perviene al massimo rapporto teorico di concentrazione per sistemi parabolici, raggiunto per $\psi = 45^\circ$:

$$A_{im} = \frac{\pi (r_r^2 \alpha_D^2)}{4 \cos^2 \psi} \quad A_{ap} = \pi r_r^2 \sin^2 \psi \quad (1.26)$$

$$C_{max} = \frac{A_{ap}}{A_{im}} = 46200 \sin^2 \psi \cos^2 \psi = 46200 * 0.5 * 0.5 = 11550 \quad (1.27)$$

Questo valore è inferiore al rapporto di concentrazione teorica pari a 46200. La differenza consiste nel fatto che l'equazione 1.19 si riferisce al massimo puntuale, mentre il valore ottenuto sopra è legato alla concentrazione della radiazione mediata sull'intera immagine del Sole. I valori calcolati sono validi solo per specchi ideali e per la geometria specificata. I sistemi reali con paraboloidi solari, non trascurando tutte le possibili perdite ottiche e geometriche, raggiungono fattori di concentrazione di circa 2000-6000, mentre i collettori parabolici lineari reali hanno un rapporto di concentrazione medio di 82. Come accennato in precedenza, l'irradiazione sul punto focale non è omogenea. Nel caso della geometria relativa alla concentrazione mediante un paraboloide, il centro del punto focale percepisce un'irradianza molto più elevata rispetto alle zone periferiche. Più precisamente, l'irradiazione presenta una distribuzione gaussiana, relativa al piano focale di un sistema sperimentale. [23]

1.3.3.2 Temperatura massima teorica di assorbimento

La temperatura massima che può essere raggiunta sull'assorbitore dipende dal rapporto di concentrazione. Secondo la legge di Stefan-Boltzmann, l'emissione radiante della superficie di un corpo nero, in funzione della superficie e della temperatura, è calcolata come segue:

$$P = A\sigma T^4 \quad (1.28)$$

la potenza emessa dal Sole ammonterà approssimativamente a:

$$P_s = 4\pi r_s^2 * \sigma * T = 4\pi(6.965 * 10^8)^2 * 5.67 * 10^{-8} * 5777^4 = 3.85 * 10^{26} W \quad (1.29)$$

valore utilizzato per il calcolo della costante solare :

$$G_{SC} = \frac{P_s}{4\pi r_{TS}^2} = 3.85 * \frac{10^{26}}{4\pi(1.496 * 10^{11})^2} = 1367 \frac{W}{m^2} \quad (1.30)$$

la potenza ricevuta dalla superficie di apertura del collettore, trascurando i fattori di influenza atmosferica, sarà:

$$\dot{Q}_{ap} = \frac{A_{ap} * P_s}{4\pi r_{TS}^2} = \frac{A_{ap}(4\pi r_s^2 * \sigma * T_s^4)}{4\pi r_{TS}^2} = A_{ap}\sigma T_s^4 \frac{r_s^2}{r_{TS}^2} \quad (1.31)$$

la potenza radiativa all'assorbitore, considerato un corpo nero di superficie A_{ab} e temperatura T_{ab} , si ricava come:

$$P_{ab} = A_{ab}\sigma T_{ab}^4 \quad (1.32)$$

La temperatura massima dell'assorbitore viene raggiunta quando la potenza dell'assorbitore uguaglia la potenza ricevuta dall'apertura del collettore, cioè quando il bilancio di radiazioni all'assorbitore è nullo:

$$P_{ab} = \dot{Q}_{ap} \rightarrow A_{ab}\sigma T_{ab}^4 = A_{ap}\sigma T_s^4 \frac{r_s^2}{r_{TS}^2} \quad (1.33)$$

Ricorrendo ad una serie di approssimazioni, si introduce il fattore di concentrazione massima:

$$\frac{r_s^2}{r_{TS}^2} = \frac{1}{C_{max}} \rightarrow A_{ab}T_{ab}^4 = A_{ap}T_s^4 * \frac{1}{C_{max}} \quad (1.34)$$

Ricordando inoltre che il massimo rapporto teorico di concentrazione dipende dall'area dell'apertura e da quella di assorbimento (formula 1.19), si giunge finalmente all'espressione della temperatura dell'assorbitore in funzione del rapporto di concentrazione:

$$T_{ab} = T_s * \left(\frac{C}{C_{max}} \right)^{\frac{1}{4}} = 5777 \left(\frac{C}{46200} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (1.35)$$

Tanto maggiore è il rapporto di concentrazione, quanto più elevata sarà la temperatura dell'assorbitore. Tuttavia, l'equazione ricavata sopra è puramente teorica.

Innanzitutto, sia il Sole sia l'assorbitore vengono considerati corpi neri, sebbene sappiamo che nessun oggetto reale sia un corpo nero. I rivestimenti selettivi sugli assorbitori nei sistemi solari termici, in particolare, possono ridurre l'emissività e garantire, quindi, temperature più elevate dell'assorbitore. In secondo luogo, gli assorbitori possono essere protetti da coperture, ad esempio realizzate con tubi di vetro, che riflettono, assorbono e riemettono una parte della radiazione diffusa dall'assorbitore stesso e che consentono, quindi, temperature di assorbimento più elevate. Terzo, vengono analizzate solo le radiazioni. Altri processi di scambio termico non sono presi in considerazione. Tuttavia, nel caso di un ambiente freddo, la conduzione del calore e la convezione possono essere tali per cui la temperatura massima non venga mai raggiunta. Infine, le influenze atmosferiche non sono state considerate. Come abbiamo visto, i fattori di estinzione riducono l'irradiazione solare, portando di conseguenza la temperatura dell'assorbitore a valori inferiori. [32]

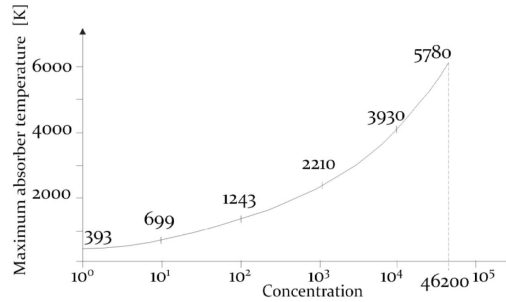


Figura 1.16: Temperatura massima teorica dell'assorbitore al variare del rapporto di concentrazione C [15]

1.3.3.3 Perdite termiche e ottiche

Le perdite ottiche, come previsto, sono di principale interesse quando si tratta di concentratori che fanno parte della prima fase nella catena di conversione dell'energia, cioè la cattura e concentrazione della radiazione solare. Le perdite termiche risulta d'interesse esaminarle principalmente al livello del ricevitore, dove l'energia radiante è convertita in calore e il sistema raggiunge alte temperature. Una esaustiva classificazione delle possibili perdite ottiche può essere raggiunta tenendo presente un sistema a torre centrale CSP [15]:

- Perdite dovute all'effetto coseno quando l'eliostato non è perfettamente orientato nella direzione normale rispetto al sole. Questo implica che la radiazione solare vede una piccola area riflettente e la luce solare complessiva che viene effettivamente riflessa si riduce. L'elemento di errore riguardante queste perdite è dato da un tracciamento errato, ad esempio lo specchio ha un orientamento sbagliato rispetto a quello ideale;

- Le perdite di blocco si verificano quando la radiazione riflessa è bloccata da un altro specchio e non può raggiungere il ricevitore;
- Perdite per ombreggiamento si verificano quando una frazione dell'eliostato viene ombreggiata da un altro eliostato;
- Perdite di riflessione si riferiscono alla riflettività imperfetta degli specchi. Questo elemento di perdite ottiche è sia a causa di errori di pendenza negli specchi, cioè ondulazione locale con lunghezza caratteristica di circa 1 cm per 1 m, e errori di specularità, cioè effetti di “rugosità” locali di scala di lunghezza molto più piccola a causa del processo di produzione dello specchio;
- Perdite di fuoriuscita si verificano quando la radiazione riflettente non colpisce il ricevitore, come conseguenza degli errori di tracciamento, pendenza e speculari citati sopra.
- Perdite di attenuazione atmosferica sono dovute a fenomeni di dispersione atmosferica nel percorso dallo specchio al ricevitore;
- Perdite di riflessione del ricevitore, relative non agli eliostati ma all'imperfetta assorbimento della superficie del ricevitore.

Non tutti questi elementi di perdite sono utili nel trattare un sistema CSP a piatto solare, come quello che verrà utilizzato nell'attività sperimentale, ma è stato stilato un elenco abbastanza completo per avere un'idea relativamente completa sull'argomento. Per quanto riguarda le perdite termiche si pone attenzione sul ricevitore, dove la luce solare concentrata è assorbita e rilasciata ad un vettore di trasferimento del calore (heat transfer medium - HTM). Allo stato stazionario la radiazione in arrivo sul ricevitore sarà bilanciata dall'aumento dell'entalpia del HTM e da diversi elementi di perdita, ossia perdite conduttive, convettive e radiative, oltre le suddette perdite riflessive. Il bilancio energetico sarà espresso come di seguito:

$$\dot{Q}_{utile} = \dot{Q}_{conc} - \dot{Q}_{spil} - \dot{Q}_{refl} - \dot{Q}_{cond} - \dot{Q}_{conv} - \dot{Q}_{rad} \quad (1.36)$$

$\dot{Q}_{utile}$ è l'energia utile recuperata dal HTM, $\dot{Q}_{conc} - \dot{Q}_{spil} \equiv \dot{Q}_{utile}$ è il flusso di radiazione netto che colpisce il ricevitore (differenza tra radiazione concentrata e radiazione relativa alla fuoriuscita) e gli altri termini hanno il significato di perdita già spiegato. I quattro elementi di perdita possono essere sommati e racchiusi nel termine $\dot{Q}_{loss}$. L'efficienza del ricevitore sarà data da:

$$\eta_{ricevitore} = \frac{\dot{Q}_{utile}}{\dot{Q}_{input}} = \frac{\dot{Q}_{input} - \dot{Q}_{loss}}{\dot{Q}_{input}} \quad (1.37)$$

Il termine $\dot{Q}_{utile}$ può essere l'aumento di entalpia di un HTF o ad esempio l'energia chimica immagazzinata nel flusso in output, come nel caso della produzione

di combustibili solari attraverso cicli termodinamici (che è la situazione di interesse). Se non funziona il processo di conversione, l'efficienza del ricevitore sarà zero coerentemente con l'assenza di un effetto utile all'output. La temperatura di equilibrio che raggiungerà il ricevitore è stata già menzionata *temperatura di ristagno*, T_r , alla quale l'energia in input sarà bilanciata dalle perdite. Per sistemi ad alta concentrazione T_r è probabile che sia troppo alta per essere misurata direttamente prima della rovina del ricevitore stesso. Per valutare analiticamente gli elementi di perdita termica, è opportuno definire il rapporto di concentrazione ottica, C_{opt} , che risulta essere più preciso rispetto a quello puramente geometrico perché prende in considerazione le reali radiazioni che colpiscono il ricevitore e tutti gli effetti ottici. nelle due equazioni seguenti sono riportate le formule riguardanti C_{opt} e $\bar{C}_{opt}$ mediato sulla superficie:

$$C_{opt} = \frac{I}{I_{solar}} \quad (1.38)$$

$$\bar{C}_{opt} = \frac{\int I dA_r}{A_r I_{solar}} \quad (1.39)$$

A_r è l'area di apertura del ricevitore, I è l'irraggiamento locale sul ricevitore e I_{solar} è l'irraggiamento solare. Osservando ora la somma data da $\dot{Q}_{conc} - \dot{Q}_{spil} - \dot{Q}_{refl}$ corrisponde alla radiazione assorbita (che sarà convertita in effetto utile più le perdite), allora $\dot{Q}_{abs}$ può essere definito prendendoli in considerazione. La radiazione assorbita sarà data da:

$$\dot{Q}_{abs} = \alpha_{eff} \bar{C}_{opt} G A_r \quad (1.40)$$

α_{eff} è l'*assorbimento effettivo* del ricevitore che corrisponderà all'assorbimento del materiale solo in caso di superficie piatta, mentre sarà diverso nel caso di *cavity receiver*, per il quale saranno presi in considerazione le riflessioni multiple interne e l'assorbimento. [15] Un ragionamento simile porta alla definizione di *emissività effettiva* ϵ_{eff} che sarà diversa dall'emissività del materiale nel caso di *cavity receiver*. Se T_{amb} è la temperatura ambiente e $\bar{T}_{ext}$ è la temperatura media esterna della superficie del ricevitore, A_{ext} la superficie esterna del ricevitore, h è il coefficiente medio convettivo di trasferimento del calore sia naturale che forzato, e R_{cond} è definito come la resistenza conduttiva del ricevitore, allora il bilancio energetico sarà dato dall'equazione 1.36 che può essere riscritta come segue:

$$\dot{Q}_{utile} = \alpha_{eff} \bar{C}_{opt} G A_r - A_{ext} \frac{\bar{T}_{ext} - T_{amb}}{R_{cond}} - h A_{ext} (\bar{T}_{ext} - T_{amb}) - \sigma \epsilon_{eff} A_r (\bar{T}_{ext}^4 - T_{amb}^4) \quad (1.41)$$

$\dot{Q}_{refl}$ sarà espresso in modo coerente con la natura dell'effetto utile all'output.

Vale la pena sottolineare che le perdite conduttive e convettive aumentano all'aumentare della superficie esterna A_{ext} , mentre le perdite di emissioni radiative aumentano all'aumentare della area di apertura, A_r , caratterizzata da un fattore di vista più elevato verso l'ambiente esterno. Per la diminuzione delle aree di apertura, diminuiscono le perdite radiative, ma si osserva anche un aumento delle perdite di fuoriuscita ottiche. Le perdite radiative possono essere perciò ridotte o minimizzate usando (i) un *cavity receiver* invece che uno esterno, e assicurando che la regione a temperatura più bassa sia la più vicina all'apertura esterna e che la temperatura più alta sia la più lontana dall'apertura esterna, o (ii) utilizzando superfici selettive con un elevato peso d'assorbimento solare (ossia, lunghezze d'onda più basse) ma bassa emissività termica (ossia lunghezze d'onda più alte). Le perdite convettive invece possono essere ridotte o minimizzate o (i) confinando la superficie del ricevitore con una finestra trasparente o (ii) attraverso una barriera d'aria attiva per trattenere le correnti d'aria calda all'interno del ricevitore (in caso di *cavity receiver*).

1.4 Tipi di ricevitori solari

Come già accennato, il ricevitore in una struttura CSP è il punto di connessione tra i concentratori, che raccolgono e concentrano la radiazione solare, e il resto dell'impianto. Le due principali le funzioni di un ricevitore, già citate sopra, sono quelle di assorbire la radiazione concentrata, che sarà convertita in potenza termica, e trasferirla ad un appropriato mezzo di trasferimento del calore. Essendo il ricevitore l'*hot spot* dell'impianto, poiché qui si raggiungono le temperature più alte, di conseguenza questa componente sarà sicuramente la più interessata per quanto riguarda le perdite termiche verso l'ambiente.

Un ricevitore può consistere in un'unità di scambio termico puro, finalizzata a trasferire potenza termica a valle, o in un cosiddetto reattore solare (o *receiver-reactor*), in cui viene utilizzata energia termica derivata dal sole per termocatalizzare reazioni chimiche endotermiche, come accade negli impianti di produzione di combustibili solari e in generale nei processi termochimici assistiti dal sole. I ricevitori possono essere ampiamente classificati in base a diversi criteri e in diversi modi, riportati di seguito [17].

scegliere la tipologia di reattore più adatta alle specifiche richieste, o per poterne definire una sua nuova configurazione, è necessario un'analisi preliminare orientata alla descrizione di uno stato dell'arte che sia il più completo ed esaustivo possibile. Pertanto, viene di seguito proposta un'indagine bibliografica estesa anche a ricevitori e reattori solari operanti a elevate temperature e progettati per applicazioni differenti da quella di interesse. Esistono vari tipi di ricevitori solari, la cui classificazione dipende da vari fattori, tra cui i materiali, il tipo di fluido termovettore impiegato e i meccanismi di scambio termico coinvolti. Sostanzialmente i ricevitori solari

si possono dividere in due tipologie: i ricevitori esterni e i ricevitori a cavità. Nei ricevitori esterni la radiazione solare concentrata incide sulla superficie esterna del sistema. Generalmente consistono in superfici assorbenti esposte alla radiazione solare concentrata, attraverso le cui pareti il calore viene trasferito al fluido termico. I ricevitori tubolari convenzionali rappresentano la tipologia più diffusa e di semplice realizzazione, in quanto costituiti da tubi all'interno dei quali il fluido termovettore (ad esempio un gas o un sale fuso) si muove in direzione perpendicolare rispetto a quella della radiazione solare incidente. Uno dei problemi principali degli impianti a concentrazione con sali fusi come fluido termovettore è l'affidabilità e la stima della durata dei ricevitori centrali. I ricevitori devono resistere a temperature operative assai elevate, corrosione e importanti transitori di flusso solare che portano a stress termici e affaticamento. Pertanto, è necessario ottimizzare il design e studiare con attenzione il comportamento termico. Generalmente, un ricevitore esterno cilindrico tubolare del tipo rappresentato in figura 1.17 è composto da diversi pannelli disposti verticalmente e formati da tubi paralleli attraverso i quali fluisce il fluido termico (HTF). La superficie esterna è rivestita da un materiale ad alta assorbività e ogni pannello include un collettore di ingresso ed i relativi ugelli di immissione, i tubi, gli ugelli e il collettore di uscita [36].

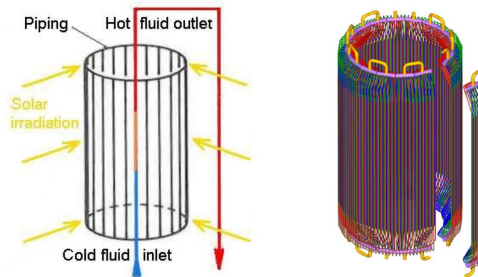


Figura 1.17: Schema di un ricevitore tubolare esterno

Modificando la configurazione geometrica, esiste un'ulteriore opzione di progettazione rispetto ai ricevitori esterni: i ricevitori a cavità. In un ricevitore a cavità la radiazione solare concentrata viene introdotta in una piccola apertura circondata da un involucro ben isolato e spesso dotato di una finestrella di vetro o di qualche altro materiale trasparente. Le pareti interne della cavità corrispondono all'assorbitore tubolare formato da pannelli costituiti da tubi verticali attraversati dal fluido termovettore. I ricevitori a cavità possono operare con gli stessi fluidi di lavoro dei ricevitori a tubi esterno, ma funzionano anche con sostanze gassose. L'idea alla base dei ricevitori a cavità è quella di ridurre al minimo le perdite radiative: della radiazione che entra nell'apertura di ingresso, solo quantità minime vengono riflesse in atmosfera dall'area di apertura frontale. Deve comunque essere raggiunto un compromesso tra la massima energia che può essere assorbita e l'energia che viene

irradiata attraverso l'apertura: un'apertura più ampia fornisce più luce nel ricevitore ma aumenta anche le perdite radiative. La perdita energetica per radiazione termica può essere minimizzata da questa tecnologia riducendo l'apertura di ingresso nella cavità. Le cavità rispettano precisi vincoli geometrici ed angolari a differenza dei ricevitori esterni che di solito sono di forma cilindrica. Un esempio schematico di ricevitore a cavità è mostrato in fig. 1.18:

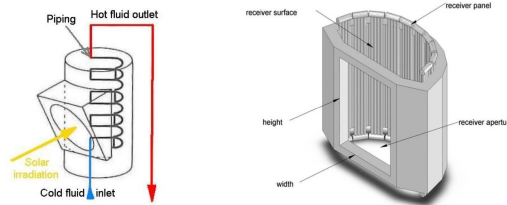


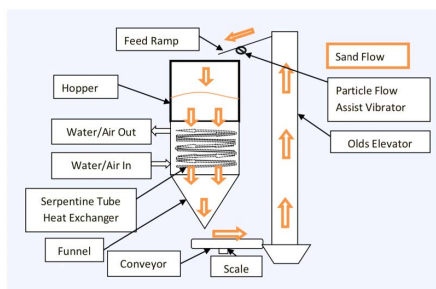
Figura 1.18: Schema di un ricevitore a cavità

In accordo con quanto detto fin ora, i ricevitori precedentemente elencati si possono classificare come ricevitori indirettamente irradiati IIRs (*Indirectly Irradiated Receivers*).

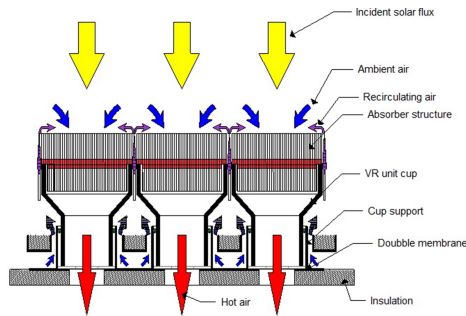
In alternativa, i ricevitori a irraggiamento diretto DIRs (*Directly Irradiated Receivers*) utilizzano fluidi o particelle solide direttamente esposte alla radiazione solare concentrata; sono anche chiamati ricevitori "volumetrici" poiché consentono alla radiazione solare concentrata di penetrare e di essere assorbita nell'intero volume dell'assorbitore [21]. In base al modello considerato, l'assorbitore può essere una matrice stazionaria (griglia, rete metallica, struttura a nido d'ape, ecc.) o un insieme di particelle solide in movimento. I ricevitori a caduta di particelle solide rientrano nella categoria dei ricevitori ad assorbimento diretto, che si basa sulla diretta esposizione del mezzo di trasferimento di calore all'irradiazione solare concentrata. Questa configurazione rappresenta un'opzione molto interessante e promettente in quanto le polveri utilizzate hanno la capacità di gestire temperature elevate fino a 2000 °C e flussi termici di picco pari a 2 MW/m² [24]. Inoltre, non sono necessari pareti assorbenti, ma solo una struttura di contenimento. Il design con polveri come mezzo di trasferimento del calore offre il vantaggio che le particelle hanno un comportamento selettivo e l'energia solare viene assorbita direttamente. Le tecnologie convenzionali, con ricevitore centrale funzionante a sali fusi, funzionano con temperature limitate pari a circa 600 °C, oltre le quali le sostanze saline diventano chimicamente instabili. Al contrario, i ricevitori ad assorbimento diretto, che utilizzano particelle solide rilasciate attraverso un fascio di radiazione concentrata, hanno il potenziale di assorbire il calore aumentando la temperatura massima operativa oltre i 1.000 °C. Una volta riscaldate, le particelle possono essere immagazzinate in un serbatoio isolato o utilizzate per riscaldare un fluido di lavoro secondario (ad esempio vapore, anidride carbonica, aria). Un esempio di base di un ricevitore a particelle è raffigurato in

fig.1.19a .

La tecnologia su cui si basano i ricevitori volumetrici prevede l'impiego di un materiale poroso che assorbe la radiazione concentrata che penetra all'interno del volume della struttura e trasferisce il calore a un fluido, in genere aeriforme, il quale viene fatto passare forzatamente attraverso i pori del materiale. Ciò consente l'uso di aria come mezzo di trasferimento del calore nonostante il suo basso coefficiente di trasferimento termico. Con la tecnica di ricezione volumetrica tutti gli effetti che in generale sono fenomeni di superficie in questo caso possono essere considerati volumetrici: la deposizione di calore avviene nell'intera struttura tridimensionale. Tra i principali vantaggi emerge di sicuro la buona deposizione termica pur mantenendo la superficie direttamente esposta all'ambiente a temperature relativamente basse. L'effetto volumetrico consente inoltre di raggiungere una temperatura più alta dell'aria di uscita rispetto a quella delle pareti del ricevitore [24], poiché il contatto diretto tra la superficie dell'assorbitore e il fluido di lavoro permette un trasferimento di calore molto efficiente. Un ricevitore volumetrico di tipo aperto, riportato in fig. 1.19b, opera direttamente a pressione atmosferica.



(a) Ricevitore ad assorbimento diretto (DIR) in cui il mezzo di trasferimento del calore è un flusso di polveri (particelle solide)



(b) Ricevitore volumetrico ad aria

Figure 1.19: Ricevitore DIR e ricevitore volumetrico.

Il calore viene quindi trasferito all'aria ambiente, aspirata attraverso la struttura porosa dell'assorbitore. La temperatura media è regolata variando la portata massica totale di fluido in modo tale da mantenere una temperatura costante di circa 680 °C nei condotti a valle del ricevitore. Dopo aver superato il generatore o il sistema di accumulo, l'aria calda viene fatta passare intorno a ciascun modulo dell'assorbitore fornendo il necessario raffreddamento esterno alla struttura. In secondo luogo, la temperatura dell'aria sarà superiore a quella ambientale prima di entrare nuovamente nell'assorbitore. Un ricevitore volumetrico aperto è progettato in modo tale da offrire un'area di assorbimento molto elevata grazie alla porosità della struttura (i canali attraverso i quali viene aspirata l'aria). I raggi solari che entrano nell'assorbitore sono riflessi e assorbiti ulteriormente all'interno della struttura. La superficie este-

sa di trasferimento termico compensa il trasferimento di calore relativamente scarso tra il fluido (aria) e il materiale assorbente poroso. La grande differenza di temperatura all'ingresso dell'assorbitore abbassa le temperature del materiale costituente l'assorbitore volumetrico. Nei ricevitori volumetrici si verifica, durante lo scambio termico, un fenomeno noto come effetto volumetrico, dovuto al fatto che il gas che esce dal ricevitore ha una temperatura maggiore di quella della parete esterna di quest'ultimo [21]. La figura seguente 1.20 mostra lo scambio termico per i due tipi di ricevitori. Per quanto riguarda i ricevitori solari a cavità impiegati nei collettori a disco parabolico, essi possono essere divisi in due tipi diversi, a seconda del metodo di trasferimento del calore utilizzato: i ricevitori di tipo diretto e quelli di tipo indiretto. Nei ricevitori del primo tipo il fluido che trasporta il calore derivante dalla radiazione solare è lo stesso gas che compie il ciclo di Stirling all'interno del motore, solitamente idrogeno o aria ad alta pressione, mentre nei ricevitori del secondo tipo è presente un fluido diverso che funge da mediatore tra il ricevitore e il motore. [32]

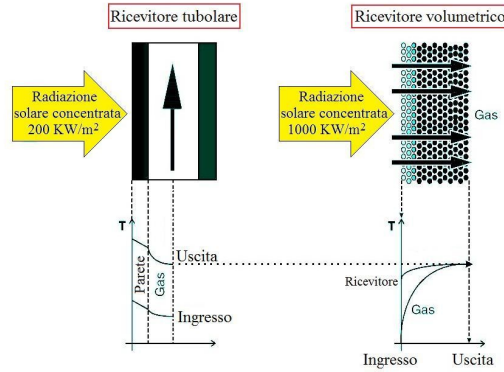


Figura 1.20: Meccanismi di scambi termico in un ricevitore solare tubolare (sinistra) e un ricevitore solare volumetrico (destra). Si osserva l'andamento della temperatura del fluido operativo tra la sezione di ingresso e di uscita del corrispondente ricevitore [13].

Capitolo 2

Applicazioni ad alta temperatura per realizzare cicli termochimici

GLI idrocarburi liquidi per mezzo della propria elevata densità energetica, facilità di trasporto e di stoccaggio, continueranno a coprire gran parte dei crescenti fabbisogni energetici mondiali nel prossimo futuro; ciò deriva anche molti anni di sviluppo di tecnologie innovative per motori a combustione. I problemi dell'esaurimento dei combustibili fossili e del cambiamento climatico hanno portato allo sviluppo di soluzioni di processo industriale dipendenti dall'energia solare. Pertanto, i sistemi che utilizzano fonti energetiche rinnovabili per produrre idrocarburi liquidi, a partire da H_2O e CO_2 rivestono un'importanza cruciale.

L'energia solare concentrata (CSP) offre la possibilità di convertire l'energia solare in altre forme termiche, elettriche e chimiche; risulta quindi l'unica fonte energetica rinnovabile che può essere impiegata per la produzione di idrogeno dall'acqua sia indirettamente, ad es. fornendo l'elettricità per elettrolisi, sia direttamente fornendo il calore necessario per la produzione termochimica dell'idrogeno. La tecnologia solare convenzionalmente concentrata viene utilizzata per il calore di processo o per applicazioni di generazione di energia, anche se il suo utilizzo per guidare le reazioni chimiche acquista sempre più un carattere interessante.

L'uso diretto di carburanti sintetici di origine non fossile ritrae un'alternativa allettante ed intensamente perseguibile.

I processi che utilizzano il calore solare per guidare reazioni chimiche endotermiche ad alta temperatura sono noti come processi termochimici solari. [18]

Una breve classificazione di questa tipologia di processi termochimici è mostrata in Fig.2.1. Questi possono essere ripartiti come processi per la produzione di combustibili, come idrogeno e gas di sintesi (syngas), e materie prime industriali. I combustibili solari come l'idrogeno possono essere prodotti dalla termolisi solare o in un ciclo termochimico, mentre il syngas può essere ottenuto migliorando l'alimentazione carboniosa o dalla scissione dell'anidride carbonica e dell'acqua in un ciclo

termochimico. La termolisi solare comporta la dissociazione diretta dell'acqua a una temperatura elevata di 1900–4000 K utilizzando il calore di processo. L'energia solare può anche essere utilizzata per il reforming e la gassificazione di sostanze carboniose come carbone, metano e biomassa, che si traduce in energia solare netta incorporata nei gas di prodotto. I cicli termochimici sono una serie di reazioni chimiche che scindono l'acqua e l'anidride carbonica per produrre rispettivamente idrogeno e carbonio / monossido di carbonio. Il syngas può essere ottenuto anche in un ciclo termochimico con immissione netta di una miscela acqua-anidride carbonica. Rispetto alla termolisi solare, le reazioni nei cicli termochimici avvengono a temperature inferiori (800–2100 K). I cicli termochimici sono classificati come cicli termochimici a più fasi e cicli basati su coppie redox di ossidi metallici. Queste sostanze chimiche subiscono una serie di reazioni per scindere l'acqua per la produzione di idrogeno e ossigeno in diversi stadi della reazione. I cicli a più fasi sono ulteriormente classificati come cicli termici puri o ibridi a seconda dell'assenza o della richiesta di una fase di elettrolitica. Nei cicli in cui è coinvolto un ossido di metallo, si hanno reazioni di riduzione e ossidazione cicliche per produrre rispettivamente ossigeno e idrogeno. Questi ultimi sono ulteriormente suddivisi in cicli volatili e non volatili a seconda del materiale utilizzato nella reazione di ossidoriduzione.

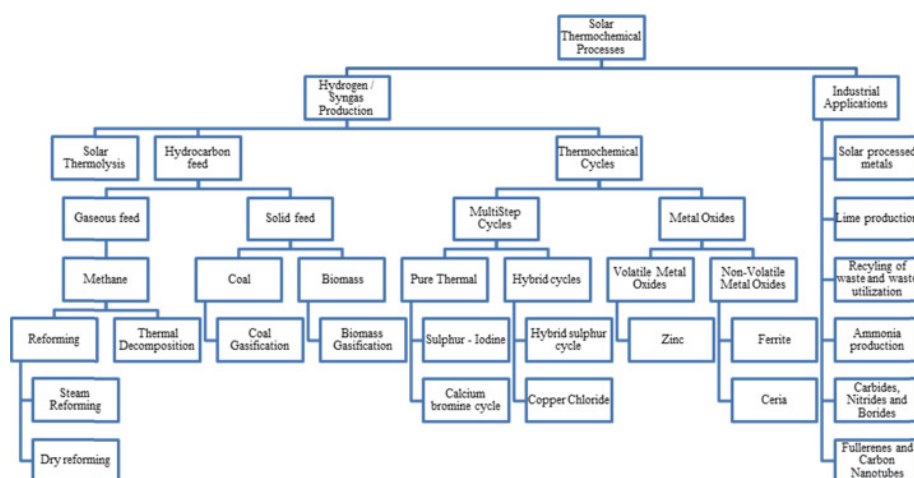


Figura 2.1: Classificazione dei processi termochimici solari. [18]

Come si può osservare nell'immagine precedente Figura 2.1, gran parte dello schema è coperto da processi di produzione di idrogeno/syngas (i.e. combustibili solari).

Tra i vari cicli termochimici (chemical looping) testati in abbinamento ai CSP, quelli basati su reazioni di ossido-riduzione sono direttamente adattabili alla scissione dell'anidride carbonica o alla scissione combinata di CO_2 / H_2O per la produzione di CO o syngas rispettivamente. Troviamo anche il reforming del gas naturale con vapore, la gassificazione di materiali carboniosi solidi, come carbone o le biomasse,

e il Water Splitting (WS) in idrogeno e ossigeno. Inoltre, i sistemi CSP possono essere impiegati come alternativa al fotovoltaico per fornire l'elettricità destinata al processo di elettrolisi ad alta temperatura del vapore o delle miscele vapore / CO_2 . Dalla sintesi indiretta per via elettrochimica, si ricava quindi il gas sintetico.

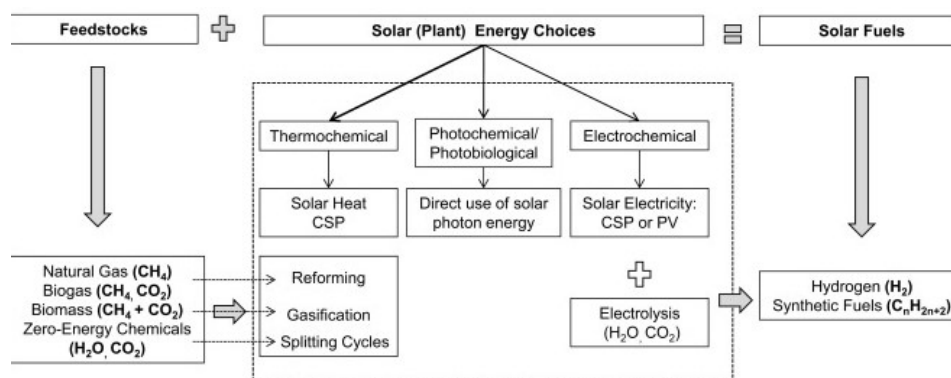


Figura 2.2: Elenco delle possibili materie prime e dei metodi di produzione di combustibili sintetici mediante calore di origine solare [17]

Considerando questo sottoinsieme di procedure, un altro interessante l'immagine è riportata nella Figura 2.3, in cui vengono mostrati i principali modi per produrre combustibili solari termochimici con l'ausilio di impianti CSP. I percorsi mostrati sono sostanzialmente gli stessi delle precedenti Figure 2.12.2: termolisi, cicli termochimici, reforming, cracking e la gassificazione che appaiono infatti come i cinque percorsi maggiormente fattibili. Per le ultime tre alternative, essendo queste a derivanti da combustibili fossili, nasce la possibilità di cattura e utilizzo dell'anidride carbonica o di stoccaggio per quest'ultima. Notiamo che la CO_2 è indicata come punto di partenza nella parte alta dell'immagine ed, in linea di principio, potrebbe ovviamente derivare dalla presenza di impianti di cattura del carbonio.

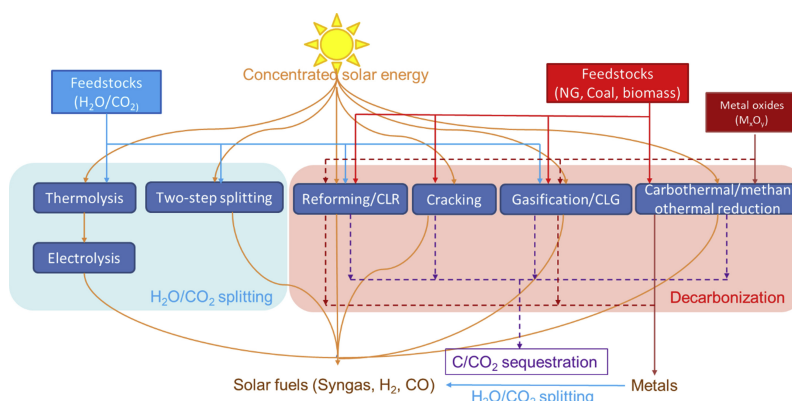


Figura 2.3: Principali rotte per la produzione di combustibili solari termochimici con l'aiuto del CSP [20]

2.1 Panoramica generale sulla produzione di syngas e idrogeno

Attualmente, il termine "combustibile sintetico (synfuel)" si riferisce a un combustibile liquido o gassoso prodotto su scala commerciale da fonti carboniose a basso contenuto energetico, come carbone, gas naturale e altre biomasse, che vengono valorizzate a spese di ulteriore energia. Il risultato consiste in una miscela gassosa sintetica (anche detta syngas), contenente quantità variabili di idrogeno e monossido di carbonio. Tali procedure diventano sicuramente più sostenibili e rispettose dell'ambiente se combinate con una fonte di energia rinnovabile, come l'energia solare. Esistono sostanzialmente tre metodi per produrre syngas mediante l'utilizzo dell'energia solare: fotochimico/fotobiologico, termochimico ed elettrochimico [17].

Il primo procedimento si realizza a bassa temperatura e utilizza direttamente l'energia dei fotoni solari per i processi fotochimici e fotobiologici. Il percorso termochimico utilizza invece il calore solare ad alta temperatura fornito dai sistemi a concentrazione (CSP) per eseguire molteplici reazioni termochimiche in grado di produrre syngas direttamente dalla trasformazione di combustibili fossili e non fossili.

Come si può osservare in Figura 2.3, per tutti i principali modi di produzione di combustibili solari, l'energia immessa nel sistema deriva dalla radiazione sotto forma di calore ad alta temperatura attraverso un sistema CSP, mentre gli input di massa sono H_2O per la termolisi, H_2O e CO_2 per i cicli termochimici, H_2O , CO_2 , idrocarburi come CH_4 o altri sostentamenti come il biogas per reazioni di reforming, H_2O e combustibili fossili per reazioni di cracking e H_2O e combustibili fossili o biomasse per la gassificazione.

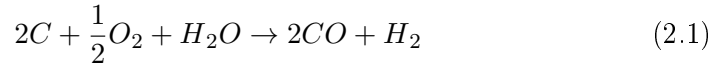
La conversione solare di idrocarburi o biomasse consiste nel sostituire la combustione di fossili per la fornitura di calore di processo (reazioni endotermiche) con energia solare concentrata. Il cracking termico produce idrogeno e carbonio solido, mentre sia il reforming che la gassificazione producono syngas. Nel complesso questi processi solari per la conversione degli idrocarburi mostrano tra i maggiori vantaggi:

- risparmio di combustibili fossili e stoccaggio chimico (chemical storage) dell'energia solare,
- riduzione o soppressione delle emissioni di gas serra (CO_2 , SO_2 , NO_x) rispetto ai processi convenzionali,
- assenza di contaminazione dei prodotti da parte dei gas di combustione.

Essendo i cicli termochimici di interesse per le parti successive, vale ora la pena menzionare le principali differenze che esistono tra questa opzione e le altre, al fine di avere un'idea dei pro e dei contro associati alle diverse metodologie; per questo

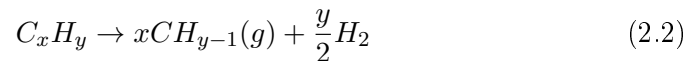
motivo, verranno fornite rapidamente alcune informazioni sulle quattro alternative presentate sopra.

- *Gassificazione del carbone*: in questa reazione si effettua una parziale combustione del carbone con vapore e ossigeno in un intervallo di temperatura compreso tra 800 e 1500 °C. Qui il prodotto principale è una miscela di CO e H₂ (syngas) in diverse proporzioni:



D'altra parte, la gassificazione della biomassa è un processo complesso che coinvolge diverse reazioni, sia omogenee (gas-gas) che eterogenee (gas-carbonio solido). Tuttavia, è globalmente un processo endotermico che richiede temperature elevate. Al giorno d'oggi, la gassificazione rappresenta una capacità di $430 Mm^3$ della produzione giornaliera mondiale di idrogeno. Pertanto, l'uso di energia solare concentrata nel processo di gassificazione presenta diversi vantaggi: è possibile ridurre quasi del 30% le emissioni di CO₂, e maggiori rese di syngas per unità di biomassa, poiché non vi è la necessità di consumare parte della biomassa come combustibile per fornire calore al processo (perché proviene dalla radiazione solare concentrata). La maggior parte degli sforzi di ricerca è stata dedicata alla gassificazione di biomasse, coke petroliferi e carbone, mentre molto meno lavoro è stato dedicato ad altri materiali carboniosi, come fanghi industriali, rottami di pneumatici o altri rifiuti. [12]

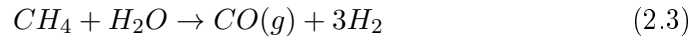
- *Cracking da idrocarburi*: comporta la decomposizione termochimica di combustibili fossili tra cui gas naturale, petrolio e altri idrocarburi (biomasse, rifiuti ...) in assenza di ossigeno (pirolisi). La reazione generale di questo processo è:



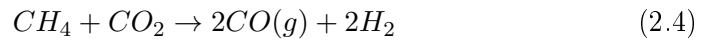
I prodotti del processo di cracking solare sono costituiti principalmente da una fase condensata ricca di carbonio e da una fase gassosa ricca di idrogeno. Il cracking di idrocarburi con energia solare concentrata è stato studiato essenzialmente per il metano. Il cracking del metano in particolare mira a produrre H₂ eliminando le emissioni di CO₂ nell'ambiente. Anche il carbonio solido si ottiene come utile sottoprodotto di questo processo con diverse applicazioni. [20]

- *Reforming solare/reforming con chemical-looping solare (CLR)*: i materiali più studiati nello steam reforming degli idrocarburi sono il metano e il gas naturale, perché possiede una densità di idrogeno maggiore rispetto ad altri idrocarburi. In questo processo, il metano (il componente primario del gas naturale)

reagisce con il vapore a temperature comprese tra 800 e 1000 °C, in presenza di un catalizzatore (ad esempio, nichel). Il risultato di questa reazione è syngas :



Lo steam reforming del gas naturale è uno dei processi industriali più utilizzati per la produzione di syngas, grazie alla rapida reazione e alla quasi completa conversione chimica raggiunta. Inoltre, è oggi il metodo più economico per la produzione di idrogeno, con un costo compreso tra 2-5 dollari al chilogrammo. Nel reforming del metano è anche possibile utilizzare CO₂ invece del vapore come agente gassificante:



Questa reazione viene eseguita a temperature comprese tra 1000 e 1200 K in presenza di un catalizzatore come rodio , palladio o nichel. Negli ultimi 25 anni c'è stata una quantità significativa di ricerca sul reforming di metano, gas naturale e altri idrocarburi utilizzando l'energia solare concentrata. Finora, la ricerca si è limitata al reforming del gas naturale o del CH₄ ad elevata purezza, sono stati eseguiti pochi studi sul reforming di altre fonti di metano, come il biogas. Per quanto riguarda l'agente gassificante, è possibile scegliere CO₂ o vapore e ciascuna opzione dipende dall'applicazione finale. Una miscela di entrambi gli agenti gassificanti è stata considerata più recentemente come un'opzione per le fonti di metano con alto contenuto di CO₂ , come il biogas. [12]

- *Termolisi dell'acqua:* consiste nella dissociazione delle molecole d'acqua in idrogeno e ossigeno:



Si parla di termolisi o elettrolisi se viene fornita elettricità invece di energia termica. Nonostante la sua semplicità concettuale, questo processo non è facilmente realizzabile perché il legame tra ossigeno e idrogeno è uno dei più energetici in natura. Questa reazione necessita di temperature superiori a 2900 K per raggiungere un ragionevole grado di dissociazione (circa 35%). Un livello di temperatura così elevato è uno dei principali svantaggi di questo processo, che ne ha limitato lo sviluppo. A queste temperature ci sono diversi problemi con i materiali del reattore. Un altro inconveniente è che i prodotti gassosi devono essere separati immediatamente dopo la reazione di dissociazione per impedire la ricombinazione. Se non viene eseguita una separazione efficace, la reazione potrebbe finire in una miscela esplosiva. Negli anni '70 e all'inizio degli anni '80 furono condotti i primi esperimenti sulla dissociazione dell'acqua usando l'energia solare; più recentemente lo studio della termolisi

dell'acqua non ha ricevuto molta attenzione poiché persiste il problema della disponibilità di materiali che resistano a temperature così elevate. Al fine di diminuire sensibilmente la temperatura di esercizio, possono essere impiegati cicli termochimici costituiti da una serie di reazioni chimiche consecutive, ed i cicli redox a due fasi risultano i più semplici per l'implementazione nel processo solare. In questo percorso, gli ossidi metallici vengono impiegati come materiali portatori di ossigeno che devono essere ridotti per rilasciare ossigeno nella prima fase solare (endotermica) e riciclati tramite ossidazione con H_2O o CO_2 nella seconda fase a una temperatura inferiore (esotermica). Pertanto, il ciclo di oscillazione della temperatura deve generalmente essere applicato per aumentare la forza motrice termodinamica redox e le temperature del processo ciclico dipendono fortemente dalle proprietà termodinamiche degli ossidi metallici applicati. Inoltre, la fase di riduzione richiede una temperatura di reazione molto inferiore a quella della termolisi dell'acqua, consentendo così il funzionamento a temperature compatibili con i sistemi solari a concentrazione (torri e piatti). Inoltre, il problema della separazione può essere evitato poiché i cicli termochimici in due fasi producono separatamente H_2/CO e O_2 , in modo simile al processo elettrolitico. Sono state proposte e studiate varie coppie redox per gli ossidi di metallo come promettenti candidati per la suddivisione in due fasi di H_2O o CO_2 in combustibili gassosi. I più sviluppati includono principalmente ZnO/Zn , SnO_2/SnO , $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$ (e sistemi a base di ferro (ferrite)), $\text{CeO}_2/\text{Ce}_2\text{O}_3$ e ossidi non stechiometrici come la ceria ($\text{CeO}_2/\text{CeO}_{2-\delta}$, $\text{M}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2/\text{M}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$) e perovskiti. Questi selezionati materiali mostrano un compromesso tra capacità di riduzione e di ossidazione e sono quindi la scelta privilegiata per i cicli redox. In base alle loro proprietà termodinamiche, gli ossidi che possono essere ridotti direttamente a temperature moderate (p.e. Mn_3O_4 e Co_3O_4) mostrano solitamente scarse capacità di scissione con H_2O (o CO_2). Di solito, una forza trainante termodinamica prediletta per l'ossidazione implica una riduzione sfavorevole e temperature richieste molto elevate.

In breve, un percorso attraente per produrre H_2/CO da $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ si basa sull'uso di ossidi metallici come materiali di trasporto dell'ossigeno, possibilmente combinato con l'uso di agenti riducenti per abbassare la temperatura di riduzione endotermica, che è considerevolmente dipendente dalle proprietà termodinamiche degli ossidi metallici applicati. Pertanto, è molto importante per i cicli di scissione di $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ la scelta di quegli ossidi utilizzabili alla temperatura di processo, che mostrano adeguate capacità di prendere parte a reazioni di ossidoriduzioni. [12,20]

I cicli termochimici saranno descritti più accuratamente nella sezione successiva.

2.2 Produzione di syngas e idrogeno per mezzo di cicli termochimici

È necessario sviluppare un vettore energetico alternativo come l'idrogeno per affrontare i problemi legati al continuo aumento dei prezzi del petrolio e al problema del riscaldamento globale dovuto all'effetto serra. L'uso di sistemi di conversione dell'energia solare per la produzione di idrogeno, che è un promettente combustibile solare, risolve in gran parte questi problemi.

I cicli termochimici di scissione dell'acqua accoppiati a una fonte di energia solare costituiscono una delle ultime opzioni per la produzione di idrogeno (e lo stoccaggio di energia solare) poiché questo percorso non utilizza combustibili fossili (promotori della diminuzione delle riserve globali e responsabile delle emissioni di gas serra). In tali processi termochimici, una frazione della fornitura di energia solare viene immagazzinata nei prodotti chimici rispetto all'efficienza globale del processo.

Gli studi passati erano focalizzati su cicli che potevano essere compatibili con una fonte di calore nucleare a circa 900 °C; temperature più elevate possono essere considerate con sistemi a concentrazione solare (nell'ampio intervallo 400–2500 °C), che abbassa il numero di fasi chimiche nei cicli, quindi le irreversibilità associate alla separazione dei prodotti e al trasferimento tra le fasi. [14]

Il presente capitolo espone lo sviluppo, l'evoluzione e lo stato attuale delle tecnologie disponibili per la produzione di syngas mediante CSP attraverso cicli termochimici basati sull'ossidoriduzione. Inizialmente vengono presentate le varie tematiche inerenti le complessità chimiche incontrate in tali processi. In seguito, si parlerà delle composizioni dei materiali (ossidi) testati per la scissione dell'acqua/anidride carbonica e verranno discusse le principali reazioni chimiche di ossido-riduzione.

I cicli termochimici di *Water Splitting* sono stati proposti inizialmente per la produzione di idrogeno e ossigeno mediante dissociazione termica dell'acqua, poiché come visto in precedenza, sebbene la scissione diretta (termolisi) realizzata in un'unica fase sia concettualmente la reazione più semplice per dividere la molecola d'acqua, non è per nulla pratica a livello operativo per i motivi sopra elencati. a causa delle temperature necessarie molto elevate (sopra i 2500 K). Il vantaggio principale rispetto al reforming, cracking o gassificazione è dato dal fatto che non è necessaria l'alimentazione di idrocarburi, al contrario la CO₂ può essere utilizzata come input di massa al processo, consentendo così una cattura netta e una riduzione di tali emissioni. I cicli termochimici, indicati anche come sottoinsieme dei processi di *chemical looping*, sono in effetti, per definizione, cicli di reazioni chimiche in cui l'acqua, l'anidride carbonica o entrambi sono tipicamente suddivisi per produrre rispettivamente idrogeno e carbonio o monossido di carbonio.

Un processo di *chemical looping* (o ciclo termochimico) consiste in una serie di

reazioni chimiche consecutive realizzate sotto forma di ciclo chiuso. Lo scopo è quello di generare effetti utili in uno o più steps intermedi, come la produzione di combustibili dall'elevato contenuto energetico e valore economico, rigenerando infine gli stessi composti chimici di partenza. Inoltre, la fase endotermica più critica del processo è caratterizzata da una temperatura massima inferiore rispetto a quella richiesta della termolisi; a tal proposito, i cicli termochimici aggirano il problema della scissione diretta in H_2 e O_2 e consentono il funzionamento a temperature moderatamente elevate. Tuttavia, poiché comportano un passaggio altamente endotermico, risulta indispensabile l'apporto di energia dall'esterno, che deve essere fornito da una fonte di calore ad alta temperatura. Il calore richiesto per realizzare il ciclo viene ricavato da impianti solari a concentrazione, nel nostro caso da un paraboloide.

Le procedure più comuni di chemical looping prevedono la produzione di combustibili liquidi, il cui risultato "netto" è la scissione di H_2O in H_2 e O_2 , la decarbonizzazione di miscele di combustibili o la cattura di CO_2 (*carbon capture and sequestration*, *CCS*) e conseguente trasformazione in syngas.[Santarelli]

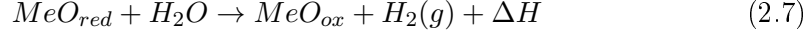
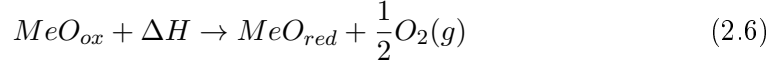
I processi di *chemical looping* sono ulteriormente classificati come cicli multi-step (MS) e cicli basati sulla coppia redox di ossidi di metallo (*metal oxide redox pair*-MORP). I cicli MS possono essere definiti come tutti quei cicli in grado di produrre idrogeno a circa 1000 K e coinvolgendo tre o più fasi di reazioni chimiche. I cicli a base MORP coinvolgono invece materiali redox, tipicamente ossidi metallici, che subiscono fasi cicliche di riduzione e ossidazione, in cui vengono rilasciati rispettivamente ossigeno e idrogeno. Quindi, il vengono sfruttati più stati di ossidazione esibiti dal metallo dato. [18]

Tra i vari cicli termochimici multi-step, di particolare interesse sono quelli a due fasi basati su reazioni di ossido-riduzione.

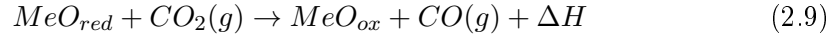
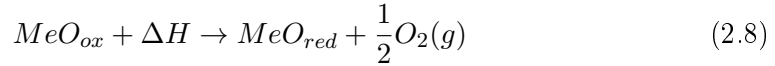
I cicli a due fasi, pur essendo i cicli più semplici, richiedono temperature più elevate, ma sono molto più efficienti. Il primo è stato proposto da Nakamura, nel 1977, basato sulla riduzione di Fe_3O_4 a FeO . In tali processi vengono utilizzate temperature elevate, ma nonostante ciò risultano ancora molto inferiori a quelle richieste per la termolisi dell'acqua; inoltre si evita il problema della separazione dell'idrogeno e dell'ossigeno in quanto la produzione di entrambi avviene in fasi differenti. [12]

Nella maggior parte dei casi, un *chemical looping* prevede l'impiego di diversi stati di ossidazione di uno o più metalli, di conseguenza si ricorre a reazioni redox di ossidi metallici nella forma M_xO_y . Le reazioni avvengono in base al principio di transizione tra la forma ossidata (valenza più elevata, $MeO_{oxidized}$) e ridotta (valenza inferiore, $MeO_{reduced}$) dell'ossido metallico che presenta più stati di ossidazione. Durante la prima fase endotermica a temperatura elevata, l'ossido ad alta valenza è soggetto a riduzione termica, in seguito alla fornitura di calore dall'esterno rilascia una quantità di ossigeno e si modifica ad uno stato di valenza inferiore. In una successiva fase esotermica, a temperatura più bassa, l'ossido ridotto viene ossidato allo stato di

valenza più elevata prendendo ossigeno dall'acqua e producendo idrogeno. Viene perciò stabilita un'operazione ciclica secondo le reazioni seguenti:



Un grande vantaggio dei cicli a due fasi è che lo stesso principio termochimico può essere sfruttato anche per la scissione della CO_2 , producendo CO :



Un tipico ciclo termochimico basato su coppie redox di ossido di metallo può essere rappresentato come mostrato in Figura 2.4. Il primo passaggio avviene in un reattore solare, dove l'ossido metallico si dissocia per produrre metallo in una reazione endotermica.

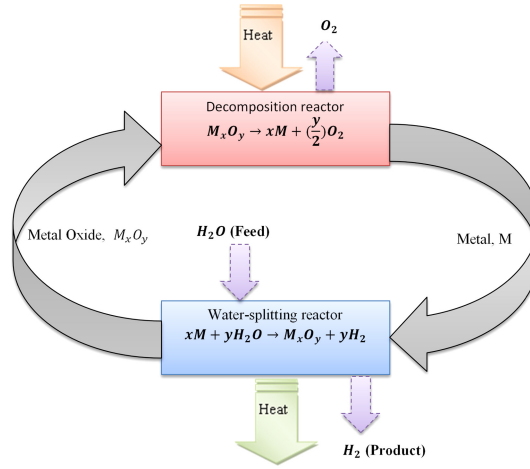
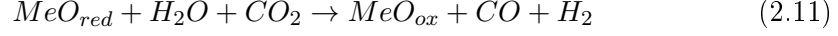
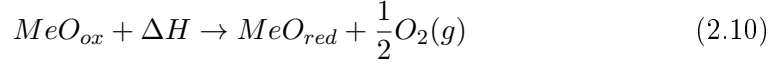


Figura 2.4: Schema di un *chemical looping multi-step*(in due fasi) basato su coppie redox di un ossido di metallo [18]

Il secondo passaggio, mostrato nell'Eq. (20) , è una reazione esotermica che si verifica a una temperatura relativamente inferiore a 800–1100 K. In questa reazione, il metallo viene idrolizzato per produrre ossido di metallo e idrogeno. L'ossido di metallo viene riciclato nel reattore solare mentre l'idrogeno viene raccolto per un ulteriore utilizzo.

In alternativa, il syngas può essere prodotto da una riduzione combinata di acqua e anidride carbonica, cioè:



Un'ulteriore e più specifica suddivisione per i *chemical looping*, basati sulla coppia redox degli ossidi di metallo, può essere compiuta di seguito:

1. *Volatili*: il metallo prodotto nella prima fase è allo stato di vapore e deve essere raffreddato rapidamente per evitare la ricombinazione con l'ossigeno. Le coppie redox "volatili" mostrano una transizione di fase da solido a gas dell'ossido di metallo ridotto; quindi il progetto del reattore deve contemplare questo cambiamento di fase. Ad esempio, nel ciclo ZnO il prodotto Zn è in fase gas ($ZnO(s) \rightarrow Zn(g)$), quindi il reattore deve considerare il *quenching* (operazione di raffreddamento rapido di una reazione chimica) dei prodotti, al fine di recuperare Zn ed evitare possibili ricombinazioni di Zn con O_2 . [12]

Le reazioni volatili hanno una maggiore capacità di scambio di ossigeno rispetto alle reazioni non volatili (maggiore rilascio/assorbimento di O_2 , quindi produzione di carburante, per massa di ossido) e la riduzione è termodinamicamente più favorevole a causa dell'aumentata entropia generata dalla fase gassosa dei prodotti. Tuttavia, i prodotti volatili devono essere estinti rapidamente per evitare la ricombinazione e ad oggi questo problema non è stato risolto in modo energeticamente efficiente. [11]

2. *Non-Volatili*: in questo caso l'ossigeno sviluppato durante il processo di riduzione termica può essere facilmente rimosso. Nei cicli "non-volatili" l'ossido ridotto rimane nella fase solida durante l'intero processo (es. $Fe_3O_4(s) \rightarrow FeO - Fe_3O_4(s)$), evitando la necessità di un sistema di tempra. Così le caratteristiche chimico-fisiche del materiale redox come porosità, dimensione delle particelle, area superficiale specifica, diventano importanti, specialmente per la seconda fase. [12]

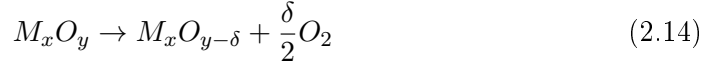
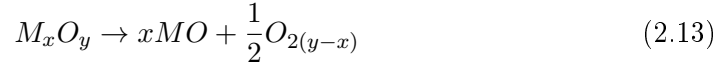
I cicli di ossidi di metalli non volatili possono essere ulteriormente classificati in due sottocategorie, vale a dire cicli *stechiometrici* e *non-stechiometrici*.

Sia per i cicli stechiometrici che per quelli non stechiometrici, vengono spesso impiegate strategie di drogaggio o sostituzione per influenzarne le proprietà termodinamiche, cinetiche e fisiche (p.e. capacità di immagazzinamento dell'ossigeno). In generale, le reazioni stechiometriche hanno una maggiore capacità di immagazzinamento dell'ossigeno rispetto alle reazioni non stechiometriche, ma sono ostacolate da una cinetica di reazione più lenta (controllata dalla diffusione allo stato solido o da reazioni superficiali) e da una scarsa stabilità (chimica o morfologica), proprietà che sono praticamente correlate a $\eta_{solar-to-fuel}$ poi-

chè direttamente legate allo specifico design del reattore scelto. Questo a sua volta determina l'efficacia del trasferimento delle radiazioni e dei gas reattivi al materiale. [11]

Inoltre, le reazioni stechiometriche sono caratterizzate da un cambiamento nella struttura del cristallo solido, mentre reazioni non-stechiometriche mantengono la struttura cristallografica originale. In altri parole: coppie stechiometriche non volatili formano soluzioni solide durante la riduzione, come accade per la coppia $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$, in cui solo una porzione di atomi di Fe si riduce dallo stato $3+$ allo stato $2+$, mentre la struttura delle coppie non stechiometriche non cambia anche se il reticolo ospita alcune variazioni nelle concentrazioni di vacanze ioniche reticolari.

Di seguito sono riportati rispettivamente alcuni meccanismi di reazioni di riferimento per cicli volatili stechiometrici, non-volatili stechiometrici ed infine non-volatili non-stechiometrici:



Un sommario corrente delle coppie di ossidi a due fasi più comunemente studiate, i loro schemi di reazione semplificati e riferimenti esemplificativi sono descritti nella Tabella 2.1.

Si può concludere affermando che complessivamente le reazioni risultanti descrivono una conversione di CO_2 in CO e di H_2O in H_2 con un rilascio netto di O_2 , che è raccolto nella fase con temperatura più elevata, essendo l'ossido di metallo riciclato nel ciclo. La quantità δ , denominata *capacità di scambio di ossigeno* o *oxygen storage* [16], rappresenta la deviazione dalla stechiometria, ed è direttamente correlata alla massima quantità di combustibile che può essere prodotta, e quindi lo è anche rispetto l'efficienza di conversione da energia solare ad energia chimica immagazzinata.

Nelle sottosezioni seguenti è presente una revisione bibliografica sui cicli termochimici di interesse, al fine di avere un parametro di riferimento per i risultati successivamente conseguiti nel presente lavoro. La Sottosezione 2.2.2 tratta cicli termochimici basati sugli ossidi di Cerio, mentre la Sottosezione 2.2.3 sarà dedicata a cicli termochimici basati sugli ossidi di Ferro. Saranno in primis fornite informazioni generali su tali cicli ed in secundis menzionati risultati sperimentali ottenuti in prove effettuate in precedenza. Essendo questi due esempi di cicli i più studiati fino ad

Tabella 2.1: Coppie redox comuni per *chemical looping* a due fasi, categoria redox associata, nome dell'ossido, schema di riduzione

Categoria	Nome dell'ossido	Reazione di riduzione semplificata
Volatile	Ossido di Zinco	$ZnO(s) \rightarrow Zn(g)$
	Ossido di Stagno	$SnO_2(s) \rightarrow SnO(g)$
Non-volatile stechiometrico	Ossido di ferro	$Fe_3O_4 \rightarrow FeO$
	Ferrite Ercinite	$M_xFe_{3-x}O_4 \rightarrow xMO + (3-x)FeO$ $Fe_3O_4 + 3Al_2O_3 \rightarrow 3FeAl_2O_4$
Non-volatile non-stechiometrico	Ossido di Cerio	$CeO_2 \rightarrow CeO_{2-\delta}$
	Ossido di Cerio drogato	$M_xCe_{1-x}O_2 \rightarrow M_xCe_{1-x}O_{2-\delta}$
	Perovskite	$ABO_3 \rightarrow ABO_{3-\delta}$

oggi dalla ricerca, un confronto tra essi assume una forma ragionevolmente sensata poiché appartengono a due tipologie distinte di cicli, nello specifico: cicli termochimici non-volatili non-stechiometrici per quanto riguarda quelli a base di Cerio, e cicli termochimici non-volatili stechiometrici per quanto riguarda quelli a base di Ferro.

In generale, come soprascritto, le reazioni non stechiometriche hanno una maggiore stabilità chimica e morfologica e una cinetica di reazione più rapida, ma d'altra parte consentono una minore capacità di stoccaggio dell'ossigeno. I risultati della seguente analisi possono quindi essere confrontati oltre che tra loro anche sotto un punto di vista bibliografico.

La parte seguente (sottosezione 2.2.1) fornisce alcune nozioni sui reattori solari e sul loro attuale stato di sviluppo, impiegati per tali cicli termochimici e guidati da impianti CSP per la produzione di combustibili solari.

2.2.1 Accoppiamento dei cicli termochimici con impianti a concentrazione solare mediante reattori solari

Una volta selezionato un sistema redox, il passo successivo è accoppiarlo all'energia solare affinché sia fornito il quantitativo opportuno di calore per le reazioni chimiche. Il primo passaggio di un processo a energia solare richiede la riflessione e la concentrazione della radiazione diretta mediante collettori o eliostati. L'energia solare è concentrata su un punto focale dagli specchi, fornendo così un calore a temperatura medio-alta. Viene utilizzato uno scambiatore di calore (ricevitore), situato

nel campo di concentrazione della radiazione. Il ricevitore è il fulcro del processo di conversione dell'energia: il suo compito è quello di assorbire la radiazione solare concentrata e trasferirla ad un fluido termovettore (aria, acqua o sali fusi) alla massima temperatura possibile. Le applicazioni termochimiche solari utilizzano le stesse tecnologie di concentrazione solare ma, invece di un ricevitore tradizionale, la radiazione solare concentrata è focalizzata su un ricevitore-reattore dove vengono eseguite reazioni chimiche. Oltre alla chimica dei processi, particolare attenzione va attribuita ai meccanismi di trasferimento del calore, ottimizzando nel miglior modo l'accoppiamento tra il ricevitore e il reattore solare. Nel caso particolare dei cicli termochimici a base di ossidi, oggetto della sperimentazione in Energy Center, sono necessarie temperature di processo superiori ai 1200 K, pertanto solo i parabolidi e le torri solari restano le alternative valide. Inoltre, considerando che gli impianti di produzione di idrogeno/syngas richiedono una certa dimensione e tenendo conto della limitazione dimensionale ed energetica di un singolo disco solare, la maggior parte dell'attività di ricerca e sviluppo in questo ambito si è concentrata sull'esecuzione dei cicli termochimici in vista di una possibile estensione del progetto su vasta scala.

Si sottolinea che, d'ora in poi, la nozione generale di ricevitore nel quadro del CSP sarà sostituita da quella di reattore solare (o ricevitore-reattore): il calore sarà così consegnato come potenza radiante concentrata ad un ambiente chimicamente reattivo, e non solo a un'unità di trasferimento del calore puro, al fine di guidare le reazioni chimiche di interesse e fornire idrogeno o gas di sintesi. L'energia solare viene immagazzinata in forma chimica all'interno dei legami chimici dei combustibili in uscita. Nella sezione 2.1 sono state identificate cinque principali vie termochimiche per la produzione del combustibile solare: acqua diretta termolisi, cicli termochimici, reforming, cracking e gassificazione (vedi Figura 2.3). Tutti questi i processi devono essere accoppiati con reattori solari adeguati per essere eseguiti, ma risulterà di nostro interesse solo quei reattori solari adeguati ai cicli termochimici.

Le alte temperature necessarie per l'alimentazione dei cicli MORP (anche fino a 2300 K) può essere raggiunta solo attraverso rapporti di concentrazioni molto elevate, e quindi attraverso piatti solari o impianti a torre solare [17]. In pratica, un dato materiale redox e un dato reattore possono essere utilizzati entrambi per produrre due flussi separati di H e CO o per produrli entrambi contemporaneamente, se H₂O e CO₂ vengono co-alimentati al sistema. I meccanismi chimici di riferimento per le fasi ad alta e bassa temperatura sono quelli riportati in Reazioni da 2.6 a 2.14.

Per la progettazione e il funzionamento ottimale dei reattori solari, le nozioni di base dei reattori chimici tradizionali dovrebbero essere combinate con le modalità per assicurare un riscaldamento efficiente attraverso la concentrazione della radiazione solare. Vi è una particolare analogia nella trattazione di coppie redox e quella

relativa a reazioni catalitiche in cui le specie gassose reagiscono sulla superficie di un catalizzatore solido per essere convertite in prodotti utili. Nell'ingegneria chimica "tradizionale", i reattori catalitici possono essere suddivisi in due tipologie a seconda che le particelle di catalizzatore siano distribuite casualmente (reattori "non strutturati" a letto fluido) o siano disposte con criterio nello spazio (sistemi catalitici "strutturati" a nido d'ape, a schiuma e a membrana) [17]. Con riferimento alle applicazioni convenzionali, entrambe le categorie possono essere adattate per operare come reattori chimici solari funzionanti con materiali redox a ossidi solidi. Le particelle solide, analogamente alle strutture porose, possono essere inserite all'interno di ricevitori tubolari esposti al sole (*Indirectly Irradiated Receivers-IIRs*) o essere direttamente irradiate dai raggi (*Directly Irradiated Receivers-DIRs*). Vi sono, tuttavia, differenze sostanziali tra le applicazioni chimiche tradizionali e quelle solari che devono essere prese in considerazione. Nel caso dei ricevitori-reattori direttamente irradiati (DIRR) le particelle catalitiche solide assorbono la radiazione solare concentrata e riscaldano i gas reagenti fino alla temperatura di reazione. Da notare come nelle reazioni solido-gas, il reagente, solitamente un ossido di metallo, non è un catalizzatore presente in quantità inferiori rispetto ai reagenti gassosi, ma possiede una massa non trascurabile e si esaurisce progressivamente con l'avanzare della reazione, pertanto deve essere reintegrato. La fase di riduzione termica a temperatura più elevata richiede livelli di temperatura tra i 1600-1900 K, a seconda del materiale redox utilizzato, pertanto le condizioni di funzionamento del reattore sono piuttosto impegnative, senza contare inoltre che le reazioni di scissione (WS/CDS) sono favorite da condizioni diverse.

La riduzione termica è agevolata dalle alte temperature e dalle basse pressioni parziali di ossigeno, mentre la scissione è favorita da basse temperature e alte pressioni parziali di H_2O/CO_2 . Tuttavia, per garantire cinetiche di reazione soddisfacenti sono necessarie temperature elevate, ma al di sotto di limiti ben definiti, in modo da evitare il verificarsi simultaneo della riduzione e della scissione termica. Si potrebbero menzionare anche tematiche riguardanti ad esempio le condizioni termiche e chimiche che tutti i materiali coinvolti (sia il reattore che i materiali redox) devono affrontare, evaporazione di composti volatili, perdita di reagenti, cambiamenti nella composizione o reazioni collaterali che coinvolgono i materiali del reattore. Ulteriori aspetti rilevanti da considerare sono l'operazione di "oscillazione della temperatura" tra riduzione e ossidazione, e le problematiche legate al recupero termico alle alte temperature. I due passaggi si verificano tipicamente nei rispettivi intervalli di 1600-1900 K e 1000-1300 K e si può considerare l'oscillazione termica dell'intero ciclo pari a circa 400 K. Questa oscillazione di temperatura deve essere gestita sia per il reattore stesso sia per il materiale redox utilizzato. Per quanto riguarda il recupero del calore, è importante non respingere il calore ad alta temperatura in fase di riduzione, perché ciò indurrebbe una drastica diminuzione dell'efficienza del sistema.

Sono stati proposti solo pochi esempi di IIRR per via dei problemi riguardanti la temperatura del materiale dei tubi e di conseguenza il flusso di calore massimo ottenibile, quindi la maggior parte dei ricevitori-reattori impiegati sono di tipo DIRR. In questo caso, una finestra trasparente viene utilizzata per consentire alla radiazione di entrare nel reattore e isolare il sito di reazione da l'aria ambiente. Il frazionamento a temperatura inferiore può essere infatti alimentato anche da un'alimentazione non solare.

Come detto in precedenza la maggior parte dei reattori sono DIRR e utilizzano particelle solide o strutture direttamente esposte alla radiazione solare concentrata. Si possono differenziare due tipi di reattori solari in base alla chimica redox relativa ai cicli volatili e non volatili. La peculiarità dei cicli volatili è che durante la fase di riduzione termica si manifesta una miscela gassosa composta dalla fase ridotta, nella forma di ossido o di metallo, che insieme all'ossigeno necessita di un trattamento speciale per evitare la ricombinazione alla forma ossidata di partenza. Sistemi del genere sono costituiti quindi da due reattori separati: nel primo avviene il processo di riduzione da cui si ottiene una fase ridotta condensata insieme all'ossigeno gassoso, mentre nel secondo reattore, dedicato al processo di ossidazione tramite vapore o CO₂, la fase condensata viene ossidata per produrre l'effetto utile di WS/CDS. Il disaccoppiamento di tali operazioni cicliche permette di effettuare la riduzione termica durante il giorno e la produzione di syngas di notte, per questo motivo i reattori solari per cicli volatili sono stati progettati per eseguire solo la fase di riduzione termica a temperatura più elevata. I cicli che impiegano coppie redox non volatili, le quali rimangono condensate durante l'intero processo, aggirano il problema di ricombinazione riscontrato nei cicli volatili, ed i reattori ad essi abbinati sono predisposti per eseguire entrambe le fasi del ciclo. Sulla base delle distinzioni sopra menzionate, nella tabella 2.2 viene proposta una panoramica dei vari reattori solari sperimentali testati finora con materiali redox e suddivisi in base ai meccanismi di scambio termico e di ricezione della radiazione solare concentrata (directly/indirectly irradiated).

2.2. Produzione di syngas e idrogeno per mezzo di cicli termochimici

Tabella 2.2: Classificazione dei diversi reattori solari designati per la realizzazione dei cicli termochimici di WS/CDS. [17]

Principio di trasferimento del calore	Ciclo redox							
	Ciclo volatile (solo fase riduzione del ciclo)				Ciclo non-volatile (entrambi le fasi del ciclo)			
	Tipi di reattori							
	Reattori non-strutturati		Reattori strutturati		Reattori non-strutturati		Reattori strutturati	
	Moto							
	Particelle non in movimento	Particelle in movimento	Strutture non in movimento	Strutture in movimento	Particelle non in movimento	Particelle in movimento	Strutture non in movimento	Strutture in movimento
Direttamente-irradiati		Rotating cavities		Moving fronts	Packed beds	Spouted beds	Honeycombs Foams	Rotary cylinders
		Entrained beds				Moving beds		Rotating fins
Indirettamente-irradiati		Aerosols	Sintered plates		Packed beds			

La maggior parte dei reattori solari esegue entrambe le fasi del ciclo, quindi in linea di principio quelli utilizzati per tutte le coppie redox non volatili (DIRR), entrambe utilizzando polveri o strutture ben ordinate, e possono distinguersi a seconda che vi siano o meno parti in movimento. Le soluzioni tecniche devono affrontare diversi requisiti termici e chimici delle due fasi del ciclo. È possibile realizzare sia una produzione continua, sia una produzione in lotti: in modalità continua, le particelle reattive o le strutture vengono mosse attraverso due diverse zone del reattore, gestite a diversi livelli di temperatura con la radiazione solare che colpisce almeno la zona di riduzione, quindi irraggiamento e flussi di gas possono essere forniti in modo continuo; nella modalità in lotti, c'è solo una singola zona di reazione evitando così qualsiasi trasporto solido, e sia l'irraggiamento che i flussi di gas (e quindi l'atmosfera chimica nel sito reagente, cioè riducente o ossidante) sono regolati al fine di raggiungere le condizioni di temperatura ottimali della corrispondente fase del ciclo in atto.

Dalla ricerca bibliografica, tra i reattori di maggior rilievo, non strutturati e funzionanti ad irraggiamento diretto, che eseguono soltanto la fase di riduzione termica con particelle solide in movimento, vi è il cosiddetto ROCA: "rotating cavity reactor". Si tratta di un reattore rotativo a cavità sviluppato per la dissociazione dell'ossido di

zinco (ZnO) e per la successiva produzione di syngas [17]. Consiste in una cavità rotante dotata di una finestra al quarzo, per l'ingresso della radiazione solare, fissata ad una struttura non rotante e raffreddata ad acqua. Il reattore sfrutta l'azione di forze centrifughe generate dalla rotazione per muovere le particelle di ZnO verso le pareti esterne così da formare su di esse un rivestimento di ZnO direttamente esposto alla radiazione solare concentrata. Con questa disposizione, le polveri di ZnO svolgono contemporaneamente le funzioni di assorbitori radiativi, isolanti termici e reagenti chimici [41]. Il processo viene costantemente alimentato con un flusso gassoso per il raffreddamento e la pulizia della finestra al quarzo, mentre i prodotti della reazione (Zn e O₂) sono rimossi in continuo e direzionati verso un dispositivo per il raffreddamento. Prove solari effettuate con un prototipo da 10 kW a temperature oltre i 2000 K hanno dimostrato la bassa inerzia termica del sistema, la sua resistenza agli shock termici e la funzionalità dell'intero progetto tecnico [23].

Tra i dispositivi solari non strutturati e direttamente irradiati, che realizzano entrambe le fasi del ciclo termochimico, troviamo i reattori funzionanti a schiume ceramiche porose prodotte interamente con materiali redox. Nella cavità di tali ricevitori è collocato un cilindro poroso monolitico composto da ossido di cerio, le cui pareti interne sono colpite dalla radiazione solare concentrata che entra da un'apertura finestrata. I gas reagenti sono introdotti radialmente attraverso la struttura porosa fino a raggiungere la cavità interna, mentre i gas prodotti escono assialmente dalla cavità tramite un'apertura di uscita collocata sul fondo del reattore. Una soluzione di questo tipo è interessante in quanto, installando il reattore volumetrico nel fuoco di un paraboloide solare, e fornendo così il quantitativo di calore necessario, permetterebbe di realizzare i processi di WS e CDS, generando un flusso di CO, H₂ e O₂ a partire da una portata di vapore e CO₂. La riduzione termica dell'ossido di cerio (CeO₂) viene eseguita a circa 1873 K e in seguito al riscaldamento si verifica inoltre un notevole rilascio di ossigeno [40]. La seconda fase, relativa all'ossidazione, viene effettuata separatamente rispetto alla prima. La produzione di idrogeno è stata osservata introducendo vapore a 1073K portando a completa ossidazione la CeO₂ ridotta. Per la dissociazione della CO₂ invece sono state necessarie temperature di circa 1173 K.

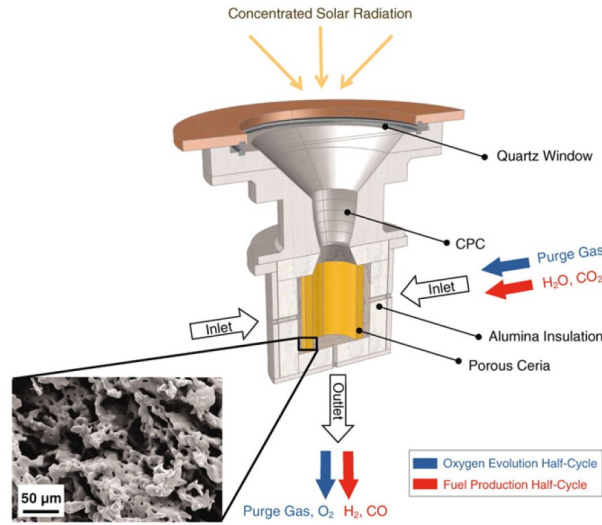


Figura 2.5: Schema di funzionamento del primo reattore solare progettato per operare mediante schiume ceramiche, contenente un cilindrico monolitico a base di ossido di Cerio [17]

L'evoluzione della tecnologia dei reattori a cavità a base di CeO_2 per la produzione termochimica di combustibili a energia solare è sicuramente un'opzione interessante e promettente, sebbene siano necessari ulteriori perfezionamenti, per questo motivo in un successivo lavoro di ricerca è stato impiegato un ricevitore solare a cavità contenente CeO_2 porosa direttamente esposta alla radiazione termica concentrata da un simulatore solare. La fase di riduzione è stata eseguita a 1800 K mentre l'ossidazione, con una miscela gassosa di H_2O e CO_2 , a 1100 K. Il syngas così prodotto vantava rapporti molari H_2/CO variabili da 0.25 a 2.34. Non sono comunque mancati fenomeni di sublimazione della CeO_2 , dovuti alle temperature estreme. Sulla base dell'esperimento sopra menzionato, hanno recentemente testato in laboratorio differenti schiume di ceramica porosa reticolate preparate per resistere alle condizioni termiche imposte. Un'ulteriore ottimizzazione del reattore solare per la combinazione dei due cicli termochimici di scissione per la sintesi di syngas solare e successiva produzione di carburanti per aviazione è stata proposta dalla SOLAR-JET [31].

A tal proposito viene riportato in fig.2.6 la configurazione sperimentale realizzata per la produzione di cherosene solare da H_2O e CO_2 attraverso il ciclo redox termochimico a base di CeO_2 [2].

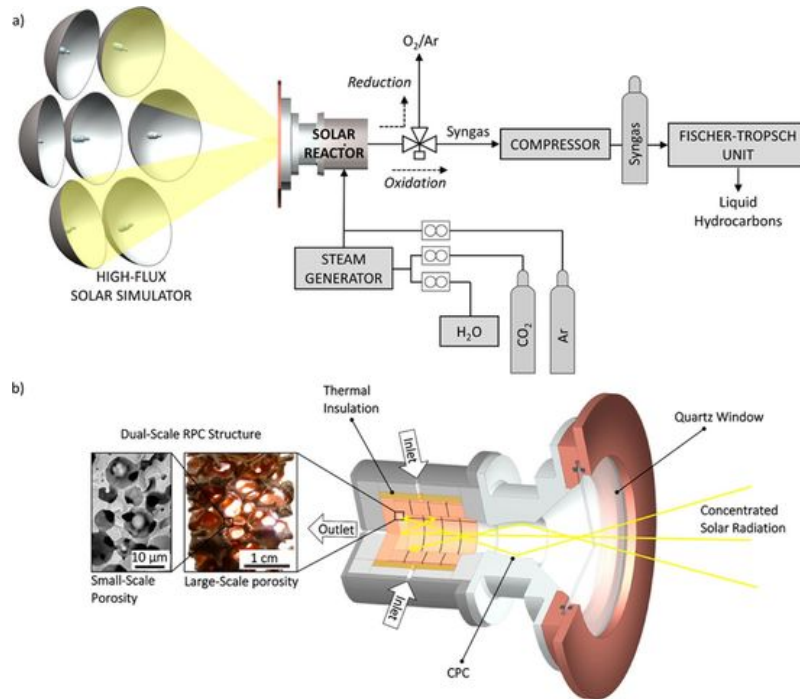


Figura 2.6: Descrizione generale dell'impianto di produzione di carburanti per aviazione (cherosene) realizzato da SOLAR-JET, costituito dal simulatore solare (High Flux Solar Simulator) e dal reattore a cavità funzionante a schiume ceramiche a base di CeO_2

Di seguito un breve riesame sul percorso di ricerca per testare un processo chimico solare. Come quadro generale, in una prospettiva di ricerca, un processo termochimico solare è tipicamente testato in primis in un ambiente interno attraverso un cosiddetto simulatore di un alto flusso solare (high flux solar simulator - HFSS), che è in grado di fornire artificialmente una sorgente di radiazione concentrata coerente con la distribuzione spettrale del sole, e poi dimostrato utilizzando un forno solare alimentato dalla radiazione solare effettiva. Un forno solare è un sistema ottico costituito da un eliostato con tracciamento automatico del sole, che reindirizza la radiazione solare verso un concentratore fisso, che a sua volta riflette la radiazione concentrata nel punto focale di interesse. Dal momento che l'inseguimento del sole è effettuato dall'eliostato e il concentratore è fermo, è molto efficace per controllare gli esperimenti. Una fornace solare può avere una configurazione in asse o fuori asse: nel caso in asse, il punto focale si trova tra l'eliostato e il concentratore. Ciò consente di avere una distribuzione del fascio simmetrica verso il punto focale e quindi una migliore resa ottica, ma alcune radiazioni sono bloccate dal ricevitore stesso. Nel caso fuori asse, la radiazione non è bloccata, ma l'efficienza ottica sarà inferiore, a causa della distribuzione asimmetrica della radiazione verso il reattore. Un elemento otturatore può essere previsto per attenuare la radiazione solare [18]. La Figura 2.7 mostra un esempio di HFSS, mentre la Figura 2.8 fornisce una rappresentazione

schematica dei forni solari in asse (sinistra) e fuori asse (destra).

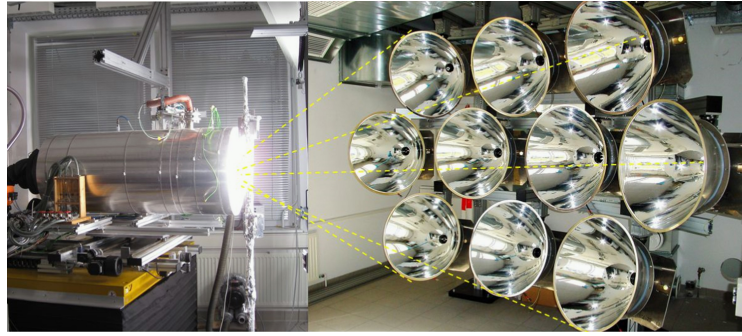


Figura 2.7: Simulatore di alto flusso solare (HFSS), German Aerospace Center (DLR)

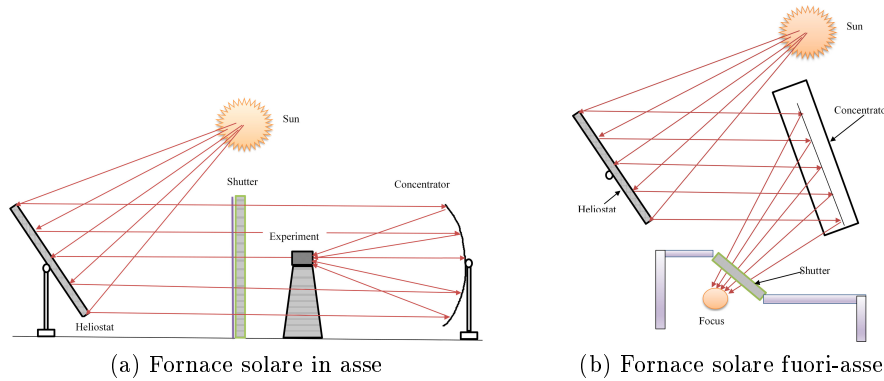
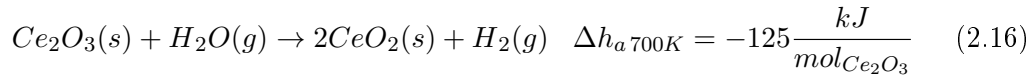
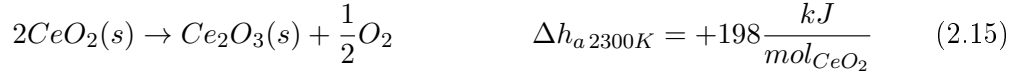


Figure 2.8: Fornaci solari

2.2.2 Cicli termochimici basati su ossidi di Cerio

Nel 2006 Abanades e Flamant hanno dimostrato, dopo una serie di studi, la fattibilità della produzione di idrogeno con ossido di Cerio utilizzato come materiale per la reazione di ossidoriduzione, in cui la riduzione avveniva in maniera stechiometrica da CeO_2 a Ce_2O_3 . La riduzione termica di Ce(IV) a Ce(III) (fase endotermica) viene eseguita in un reattore solare caratterizzato da un'atmosfera inerte controllata. La fattibilità di questo primo passaggio è stata dimostrata e le condizioni operative sono state definite ($T = 2000^\circ\text{C}$, $P = 100\text{--}200\text{ mbar}$). La fase di generazione dell'idrogeno (scissione in acqua con ossido di Ce(III)) viene studiata in un reattore a letto fisso e la reazione è completa con una cinetica veloce nell'intervallo di temperatura studiato tra 400 e 600°C . L'ossido di Ce(IV) recuperato viene quindi riciclato nella prima fase, di conseguenza in questo processo, l'acqua è l'unico materiale in ingresso e il calore è l'unica energia ingresso, ed inoltre le uniche uscite sono idrogeno e ossigeno, e questi due gas sono ottenuti in fasi diverse evitando una separazione della fase gassosa che consuma energia ad alta temperatura. Inoltre, viene prodotto idrogeno

puro (non è contaminato da prodotti di carbonio come CO, CO₂), quindi può essere utilizzato direttamente nelle celle a combustibile. I risultati hanno dimostrato che il ciclo termochimico a due fasi dell'ossido di cerio è un processo promettente per la produzione di idrogeno .



Il principio globale di questo ciclo è rappresentato nella Fig.2.9 e le proprietà degli ossidi di cerio coinvolti sono elencate nella Tabella 2.3 (i dati del punto di fusione variano a seconda della fonte, Roine, 2002 , Weast, 1969). La prima fase (fase di rilascio di O₂) è altamente endotermica e il calore è fornito dall'energia solare. È stato studiato in un reattore solare posto al centro di un forno solare ad asse verticale (concentratore di 1,5 m di diametro). Il reattore era costituito da un involucro di vetro caratterizzato da un'atmosfera inerte controllata (Fig.). Il secondo passo (reazione di idrolisi) è esotermica e la sintesi di idrogeno è stata effettuata in letto fisso riscaldato elettricamente. Ossigeno e idrogeno vengono quindi prodotti in fasi diverse, il che evita un'ulteriore separazione del gas. Questo ciclo non mostra una reazione secondaria che potrebbe produrre prodotti indesiderati, riducendo così l'efficienza del processo e aumentando la complessità del processo. [14]

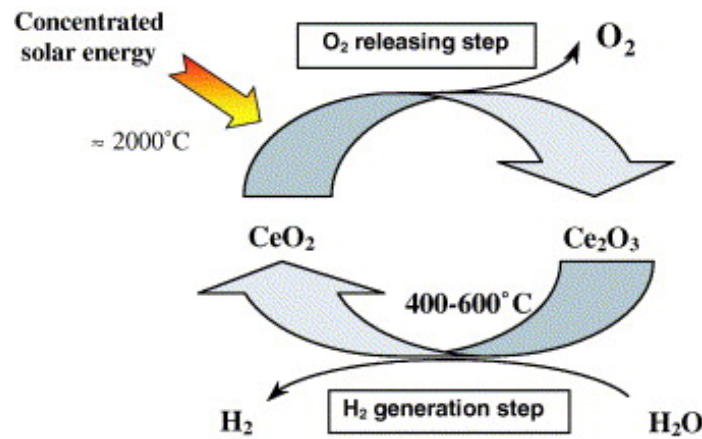


Figura 2.9: Schema del ciclo di scissione dell'acqua in due fasi basato su CeO₂/Ce₂O₃.

L'obiettivo dello studio è dimostrare la fattibilità di un innovativo ciclo a due fasi che coinvolga gli ossidi CeO₂/Ce₂O₃ senza impiegare alcun agente riducente. Il ciclo consiste in una riduzione solare termica del Ce (IV) seguita dall'idrolisi a va-

Tabella 2.3: Proprietà degli ossidi di Cerio

	Massa molare [g/mol]	Punto di fusione [°C]	Densità [kg/m³]	Colore
Ce ₂ O ₃	328.2	1687 – 2230	6200	Grigio-giallo-verde
CeO ₂	172.1	1950 – 2400	7650	Bianco-giallo prima della fusione, grigio-nero dopo la fusione

pore del Ce (III) che genera idrogeno. DI CONSEGUENZA, QUESTO CICLO SI RIVELA PROMETTENTE PER LA PRODUZIONE DI IDROGENO POICHÉ LA FASE RIDOTTA PRODOTTA DAL SOLE (COMPOSIZIONE CeO₂– x DOVE x È CIRCA 0,5) È REATTIVO CON L’ACQUA A TEMPERATURA MODERATA CON UNA CINETICA VELOCE, MENTRE È STABILE ALL’ARIA AMBIENTE (POSSIBILE STOCCAGGIO E TRASPORTO A LUNGO TERMINE IN QUALSIASI SITO DI CONSUMO).

Sebbene la riduzione sia stata condotta a 2273 K, al di sotto del punto di fusione dell’ossido di Cerio, è stata osservata un’ampia sublimazione (> 50%). A seguito di questi risultati, Chueh e Haile hanno proposto un ciclo simile basato sulla riduzione non stechiometrica dell’ossido (CeO₂ → CeO_{2–δ}) che non richiede le temperature estremamente elevate, necessarie per la riduzione stechiometrica. Diversi ricercatori nel corso degli anni hanno lavorato su questo ciclo e nel 2010 Chueh et al. ha sviluppato e testato il primo reattore solare alimentato da ossido di Cerio, dimostrando inoltre con successo la fattibilità del ciclo in condizioni realistiche di concentrazione solare. La divisione simultanea di H₂O e CO₂ è stata dimostrata sperimentalmente in 10 cicli consecutivi, producendo syngas con un rapporto molare H₂:CO che può essere controllato regolando il rapporto molare H₂O:CO₂ nel gas reagente. Panlener et al. e Toft Sorenson hanno studiato la non-stechiometria dell’ossigeno e la chimica dei difetti dell’ossido di Cerio non-stechiometrica a temperature elevate, e mentre la *capacità di scambio di ossigeno* δ dell’ossido è inferiore rispetto ai cicli a base di ossido di Ferro, la sinterizzazione è meno problematica perché il punto di fusione è considerevolmente più alto. Pertanto, non è necessario sostenerli o dissolverli all’interno di strutture più stabili. La diffusione dell’ossigeno è ordini di grandezza più veloce della diffusione di Fe²⁺ nell’ossido di ferro e nelle ferriti, il che rende l’ossido adatto per guidare reazioni redox. Ciò è stato dimostrato in un reattore solare utilizzando una ceramica porosa reticolata ceria (l ≈ 1 mm) da Furler et al. ed il $\eta_{solar-to-fuel}$ medio era dell’1,73% , mentre il suo valore di picco del 3,53%; che è circa 4 volte maggiore dei valori più alti riportati fino ad oggi per un dispositivo a energia solare. Le reazioni di riduzione hanno dimostrato di essere limitate dal trasferimento di calore piuttosto che dalla diffusione chimica dell’ossigeno o da limitazioni cinetiche superficiali. I tassi di ossidazione con CO₂ dipendevano dalla superficie specifica (≈30 min a 900 °C), ma si sono dimostrati notevolmente più veloci dei materiali a base di ossido di Ferro di scale di lunghezza molto più piccole. La stabilità ciclica è stata esaminata da Chueh e Haile, che hanno notato un notevole calo delle rese e dei tassi di ossidazione durante i primi 100 cicli a causa della sinterizzazione e della

crescita del grano cristallino (anche detto cristallite), per poi constatare una notevole stabilità delle rese di H_2/O_2 e delle percentuali di produzioni di H_2 da 400 cicli in poi.

Nonostante l'ossido in questione sia allettante da una prospettiva cinetica e di stabilità, la sua capacità di immagazzinamento dell'ossigeno ne risente rispetto alla maggior parte degli altri materiali redox. [11]

A pressioni ambientali e dalla temperatura ambiente al punto di fusione, l'ossido di Cerio completamente ossidato adotta la struttura cristallina cubica ideale della fluorite. In condizioni riducenti, una parte del Ce si converte nello stato di ossidazione 3+ e questa specie ridotta è bilanciata in carica dalle vacanze cristalline dell'ossigeno, ed il simbolo δ nella stechiometria $CeO_{2-\delta}$ rappresenta la concentrazione delle ultime sopracitate. Una caratteristica notevole del Ce (IV) è che, in particolare ad alte temperature, è possibile allocare concentrazioni di vacanze eccezionalmente elevate senza un cambiamento nella struttura (o fase) cristallografica. Infatti, a temperature superiori o circa 1000 °C (Figura 2.10 b), con un δ del valore approssimativo di 0,25 ciò può avvenire interamente nella struttura della fase fluorite. Inoltre, in condizioni di rapida perdita di ossigeno, la disposizione della vacanza per ottenere le fasi Ce_nO_m può essere soppressa e possono apparire possibili valori di δ ancora più elevati all'interno della struttura della fluorite.

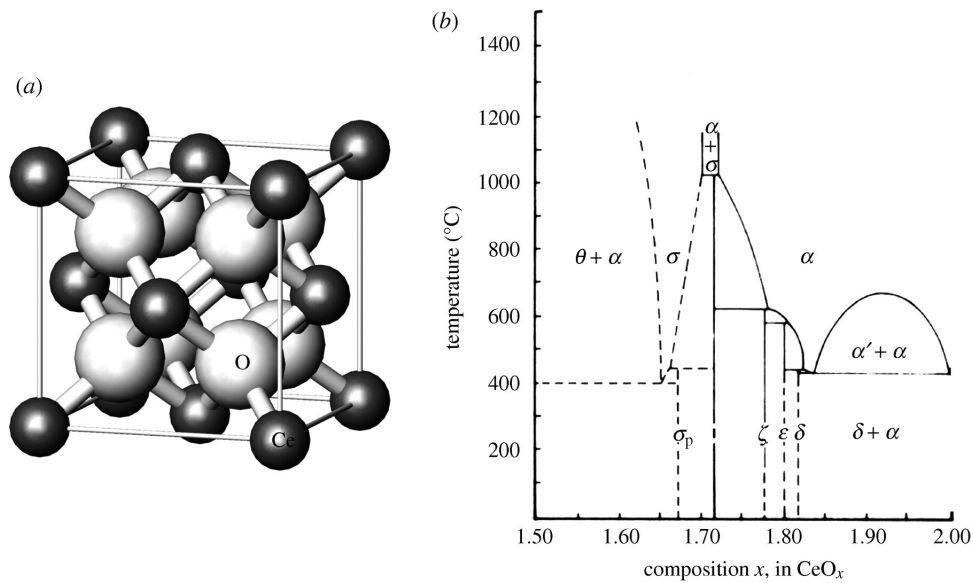


Figura 2.10: (a)Struttura cristallina e (b)diagramma di fase di CeO_x ($x=2-\delta$) [19]

Di seguito sarà perciò citato il metodo per la riduzione di CeO_2 in $CeO_{2-\delta}$.

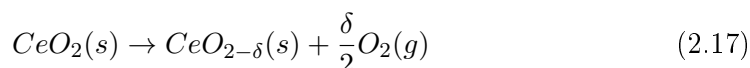
L'ossido di Ce(IV), che si presente in materia prima come una polvere bianca, è stato dapprima fuso in condizioni atmosferiche al centro di una fornace solare. Questa fusione ha permesso di formare noduli neri (0,5 g), il che ha comportato

un successivo maggiore assorbimento della radiazione solare, quindi una maggiore temperatura del campione richiesta dalla fase di rilascio endotermico di O_2 .

La riduzione termica di CeO_2 è stata eseguita in un vessel trasparente sferico (PyrexTM), che ha consentito il riscaldamento del target nero mediante energia solare concentrata e il controllo della composizione e della pressione atmosferica (Fig.2.11a). Questo tipo di reattore solare è chiuso all'aria e può funzionare in atmosfere controllate: vuoto, gas inerti o reattivi (gas fluenti o atmosfere statiche).

Nel recipiente è stato iniettato un gas tampone (N_2) pompato dall'attrezzatura di circolazione composta da una pompa a vuoto e un manometro. La pressione nel recipiente è stata regolata variando il flusso di gas in entrata. Il materiale da ridurre, posto su un supporto raffreddato ad acqua, è stato riscaldato dall'energia solare concentrata fornita dal forno solare ad asse verticale (un riflettore parabolico che concentra i raggi solari riflessi da uno specchio piatto che insegue il sole). La distribuzione della densità di flusso al centro del forno solare è una gaussiana con un picco a circa 1600 W/cm^2 (16 MW/m^2).

La riduzione termica dell'ossido di Ce (IV) segue la reazione seguente:



Per $\delta=0,5$, la riduzione in Ce (III) è completa. Sono state determinate le condizioni ottimali che portano all'ossido di Ce(III) senza aggiunta di composti riducenti solidi (carbonio) o gassosi (H_2 o CH_4).

La reazione è stata eseguita a pressione costante nell'intervallo 100-200 mbar (la riduzione non è stata osservata a pressioni più elevate) e l'azoto scorreva continuamente nel reattore. Il flusso di gas è stato mantenuto per favorire trasferimenti di massa elevati attorno al campione, il che consente l'eliminazione e la separazione dell' O_2 dal campione evitando la sua ricombinazione con l'ossido ridotto. Il continuo pompaggio e flusso di gas impediscono inoltre un possibile deposito di particelle cerine che vengono rilasciate per sublimazione. Un sedimento sul vetro assorbe una parte della radiazione solare, che potrebbe inibire la reazione a causa dell'ombreggiamento solare. La frazione di particelle di cerina trascinate è poi raccolta in un filtro all'uscita del reattore solare ed è riciclata.

Ad alta temperatura ($T > 1950 \text{ }^\circ\text{C}$) e in atmosfera inerte, l'ossido di Ce(IV) è stato ridotto durante la fusione. La durata dell'esposizione alle radiazioni solari, necessaria per ridurre il CeO_2 , è stata breve (2-6 min) e dipendeva principalmente dalla massa del campione iniziale (0.2-0.5 g). La durata del trattamento deve essere limitata per evitare la sublimazione delle particelle. Ad ogni modo, le particelle di Cerio rilasciate e raccolte dal filtro potrebbero essere riciclate o utilizzate come nanomateriali poiché lo stesso processo solare (vaporizzazione-condensazione) viene utilizzato per produrre nanofasi [Flamant et al., 1999].

I materiali di ossido solido ottenuti dalla fase solare sono stati analizzati sia per identificare la fase esistente, sia per misurare il tasso di riduzione. La diffrazione dei raggi X (*X-ray diffraction XRD*) è stata utilizzata per l'analisi qualitativa, o meglio per l'identificazione delle fasi cristalline, mentre l'analisi termogravimetrica (*Thermogravimetric analysis-TGA*) è stata utilizzata per l'analisi quantitativa.

I risultati hanno mostrato che la riduzione termica totale da Ce(IV) a Ce(III) può essere ottenuta fondendo nel punto centrale della fornace solare. L'entità della reazione dipende dalla massa iniziale del campione, dal tempo di reazione, dalla pressione e dalla temperatura del campione e dall'idrodinamica del flusso di gas che circonda il campione (che influenza i trasferimenti di massa gas-solido e di conseguenza la separazione di O₂ dal campione).

Nel caso generale della riduzione parziale (reazione 2.17), la composizione globale ottenuta dopo la fusione era CeO_{2-δ} (con 0 < δ < 0,5); esiste un gran numero di fasi intermedie tra le composizioni CeO_{1,5} e CeO₂ (Bevan e Kordis, 1964), ma la loro presenza non è stata rilevata. Grazie alla XRD è stato possibile individuare che un campione parzialmente ridotto conteneva solo CeO₂ e Ce₂O₃ in proporzioni dipendenti dalle condizioni operative, e la miscelazione di entrambe le fasi ha portato alla composizione media globale CeO_{2-δ}.

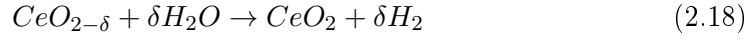
Questa composizione è stata determinata mediante TGA: il campione ridotto è stato riscaldato in aria a 400°C per circa 2 ore fino ad ottenere il suo colore bianco iniziale, il che significa che è stata raggiunta la completa riossidazione in CeO₂. La massa guadagnata durante la riossidazione totale (a causa della reazione inversa 2.15) è stata misurata per l'analisi quantitativa, calcolando il valore δ.

Inoltre, l'analisi XPS dei campioni (polvere) ha mostrato la presenza di uno strato di CeO₂ sulla superficie del materiale ridotto (spessore di circa 5 nm), il che significa che si è formato uno strato di passivazione sotto l'aria ambiente, questo strato favorisce la stabilità del materiale e ne consente l'eventuale stoccaggio a lungo termine.

Infine, la microanalisi a raggi X è stata eseguita su sezioni levigate di campioni (quindi al centro di un nodulo ridotto) incorporate in resina epossidica. Sono state identificate zone di transizione tra le fasi CeO₂ e Ce₂O₃, che denota l'esistenza di gradienti di temperatura nel campione. Ciò può essere spiegato dalla difficoltà di ottenere una fusione omogenea del campione (raffreddamento del campione mediante il supporto raffreddato ad acqua).

È possibile ottenere una riduzione quasi completa nell'intervallo di pressione 100–200 mbar. Il tempo di esecuzione richiesto per ridurre il campione è breve e dipende dalla massa del campione iniziale; la durata necessaria deve essere maggiore di 2 min per ottenere una significativa riduzione di materiale. [14]

La reazione di ossidazione è stata testata sperimentalmente a 400–600 °C in un reattore mostrato in Fig. 2.11b.



Il reattore, realizzato in acciaio inox AISI 316L, è stato riscaldato elettricamente da un elemento tubolare resistivo (Inconel $\varnothing 20 \times 16$) posto verticalmente (potenza 1000 W / 96 V / 10,4 A) e isolato da fibre ceramiche (spessore 25 mm, $d=0,128g/cm^3$). La temperatura della resistenza è stata controllata da una termocoppia K collegata a un regolatore/programmatore (STATOP 4849 Chauvin Arnoux). L'elemento riscaldante era alimentato da un trasformatore di corrente a bassa induzione e pilotato da un interruttore di alimentazione. Un tubo in acciaio inossidabile ($\varnothing 14 \times 12$) era posto all'interno dell'elemento riscaldante e conteneva le particelle solide reattive (ossido di cerio ridotto) supportate da una griglia in ferro. La temperatura del gas che fluisce attraverso particelle è stata misurata mediante la termocoppia K e registrata da un sistema di acquisizione dati.

Il reattore è costituito da un letto fisso composto da 1-2 g di particelle reattive (diametro $d_p = 100-300 \mu m$, composizione $CeO_{2-\delta}$) in cui veniva iniettato un flusso di gas inerte contenente vapore (Fig. 2.11b). In primo luogo, il reattore è stato attraversato dall'Argon (portata Ar: 300 mL/min) per eliminare l'aria e quindi riscaldato alla temperatura desiderata. Allo stato termico stazionario, l'acqua (0,35 mL/min) è iniettata con Argon grazie a un sistema di nebulizzazione che produce un aerosol, vaporizzata quando entra nell'elemento riscaldante, per poi idrolizzare l'ossido di Cerio ridotto producendo così idrogeno.

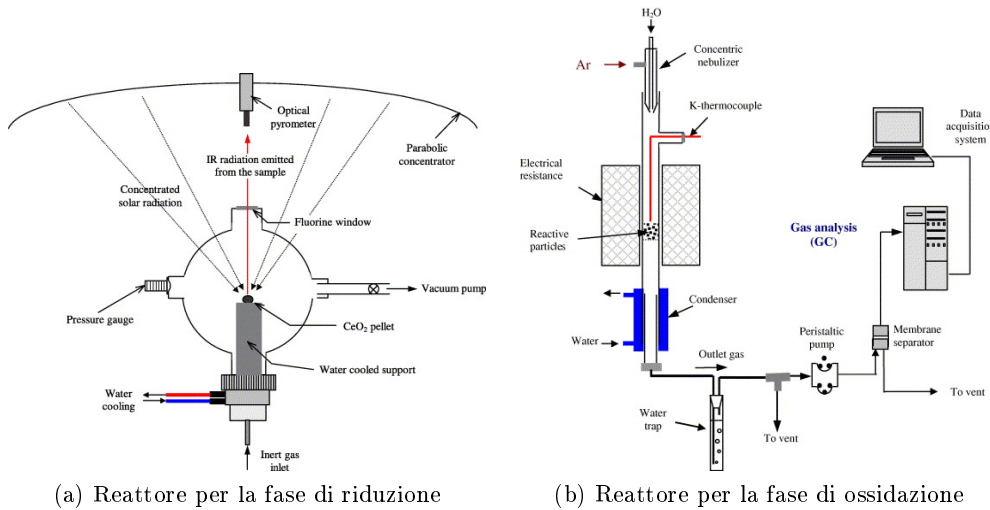


Figure 2.11: Reattori sperimentali usati nel lavoro svolto da Flamant et al.

Il gas in uscita è raffreddato e il vapore in eccesso eliminato in un gorgogliatore, inoltre, la concentrazione di idrogeno nel gas di scarico è misurata in linea mediante

gascromatografia.

L'ossido di cerio ridotto è molto instabile a temperature superiori a 200 °C in condizioni ossidanti (O_2 o H_2O). L'analisi TGA ha mostrato che il materiale è completamente ossidato in CeO_2 con aria nell'intervallo 200–300 °C, inoltre la cinetica di reazione aumenta bruscamente con la temperatura, e questo spiega perché è stato necessario eliminare l'aria dal sistema prima di riscaldare il reattore.

È stata studiata l'influenza della temperatura del letto del reattore sulla reattività dell'ossido di Cerio con il vapore. La cinetica della reazione di scissione dell'acqua utilizzando l'ossido di Ce(III) reattivo è veloce qualunque sia la temperatura del letto investigata (Fig.2.12a, Fig.2.12b, Fig.2.12c) e la reazione si verifica non appena l'acqua viene iniettata nel reattore (a $t = 0$). La temperatura del gas crolla e oscilla durante l'iniezione di acqua, ma un aumento di temperatura debole può facilmente notare a $t=0$ a causa della reazione di idrolisi esotermica. Per la massima temperatura studiata di 600 °C, il solido reagisce totalmente durante la prima iniezione di acqua (Fig.2.12a), mentre a temperature più basse (515 °C e 440 °C), quando si interrompe l'iniezione d'acqua, la temperatura del gas aumenta nuovamente fino a raggiungere lo stato stazionario, il che porta all'aumento della frazione molare di H_2 (Fig.2.12b, Fig.2.12c) poiché il solido non ha reagito totalmente durante la prima iniezione d'acqua.

La quantità di H_2 prodotta dipende principalmente dalla massa e dalla velocità di riduzione dell'ossido reattivo. Alla fine di ogni esperimento, la diffrazione dei raggi X (XRD) ha mostrato che l'ossido di Cerio reattivo è stato totalmente convertito in CeO_2 (con una resa della reazione di idrolisi del 100%), che può essere riciclato al primo passaggio della riduzione solare, in aggiunta la reazione mostra una cinetica veloce. Questo processo produce idrogeno puro che non contiene ossidi di carbonio come il CO, e come è stato già sottolineato O_2 e H_2 vengono prodotti separatamente, evitando una fase di separazione del gas. Poiché l'ossido a riduzione solare ($CeO_{2-\delta}$) è un materiale stabile in atmosfera ambiente, può essere immagazzinato e trasportato. Una mole di Ce_2O_3 è necessaria per produrre 1 mole di H_2 (75 mL H_2 /g Ce_2O_3 a 25 °C, 1 atm), ovvero $0,6 \times 10^{-2}$ g H_2 /g Ce_2O_3 (capacità di stoccaggio di massa 0,6%). Le possibili applicazioni che si potrebbero considerare sono la produzione di H_2 per sistemi fissi o portatili.

E' intuibile come la riduzione non stechiometrica dell'ossido in questione sia un percorso ampiamente studiato, la quale comporta una deviazione dalla stechiometria ben inferiore al valore di soglia di 0,5 sopra indicato, come conseguenza delle temperature molto più basse raggiunte in questo caso. In realtà, anche se i rendimenti inferiori in termini di rimozione dell'ossigeno e quindi della produzione di combustibile, l'ossido di Cerio non stechiometrico (o Ce_{nst} nel seguito) è considerato attualmente il ciclo di riferimento per le coppie redox degli ossidi metallici (MORP) a causa di diverse apprezzabili caratteristiche termodinamiche e proprietà fisico-chimiche.

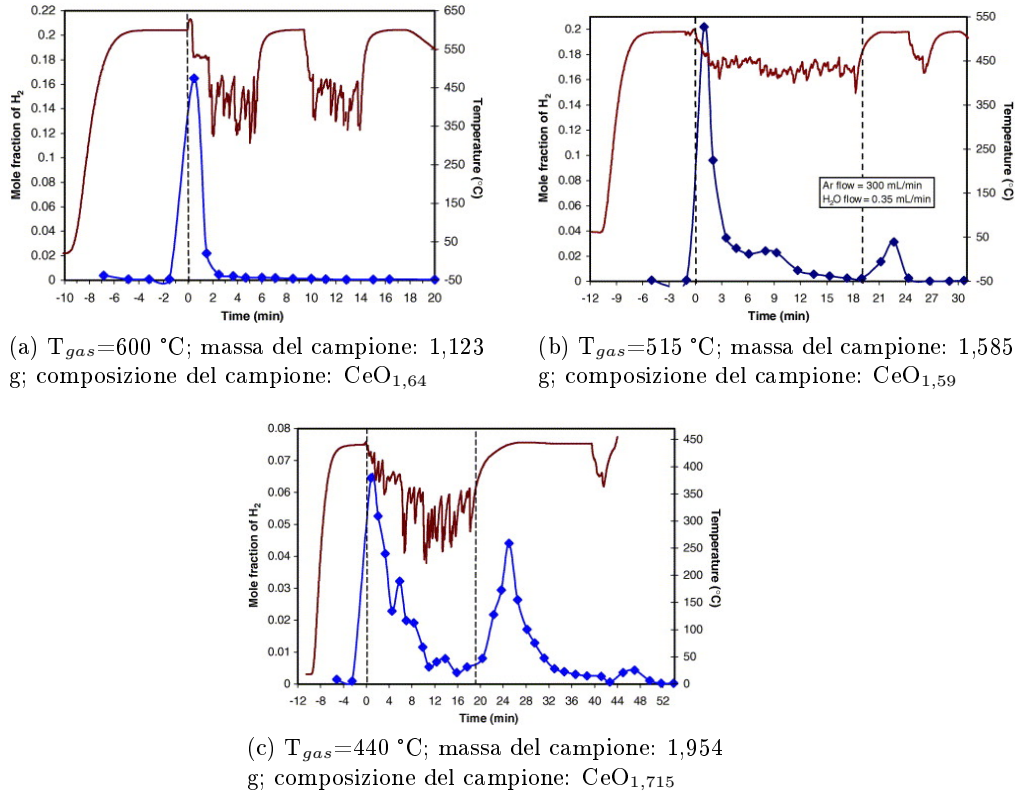
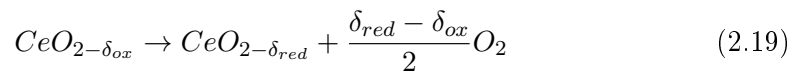


Figure 2.12: Cinetica della produzione di idrogeno ed evoluzione della temperatura del gas in funzione del tempo

Come già detto, la natura di Ce_{nst} non porta a modifiche la struttura cristallina anche per valori di deviazione dalla stechiometria piuttosto elevati (δ), e questo permette di evitare possibili danni strutturali. Risulta essere abbastanza appropriato per la produzione di combustibile termochimico grazie alla temperatura di fusione estremamente elevata (oltre 2200 K), da cui deriva il suo perdurare nella fase solida durante il ciclo, ed inoltre per merito dell'elevata attività catalitica svolta nei confronti di gas contenenti carbonio. Ce_{nst} è anche caratterizzato da tassi estremamente elevati di diffusività chimica dell'ossigeno, da ciò deriva il vantaggio di una cinetica più veloce nelle reazioni redox. Bisogna precisare che la non-stechiometria sta ad indicare che solo una parte degli atomi di ossigeno viene strappata dall'ossido originale, il che porta a una struttura della forma $\text{CeO}_{2-\delta}$ partendo da quella del CeO_2 . La deviazione δ rappresenta la concentrazione delle vacanze reticolari dell'ossigeno nella fase solida. La reazione di riduzione ad alte temperature e, le corrispettive reazioni di scissione dell'acqua (water splitting-WS) e dell'anidride carbonica (carbon dioxide splitting-CDS), specificatamente per questa coppia redox, sono mostrate in seguito [16]:





Le equazioni 2.19, 2.20 e 2.21 contengono i parametri δ_{red} e δ_{ox} , che rappresentano rispettivamente la non stechiometria subito dopo le fasi di riduzione e ossidazione. La loro differenza ($\delta_{red}-\delta_{ox}$) è una generalizzazione della suddetta capacità di scambio di ossigeno δ , nel caso in cui qualche difetto stechiometrico sopravvive dopo la fase di ossidazione a temperatura inferiore. Nel caso in cui l'ossidazione sia considerata come completa, il valore di δ_{ox} è zero e il δ_{red} si riduce a δ . Risulta degno di nota riportare i risultati sperimentali ottenuti da Chueh e Haile [19] per l'implementazione del ciclo Ce_{nst} , secondo il quale il Ce_{nst} sembra essere un buon candidato come mezzo redox termochimico.

Diversi studi che implementano un tale ciclo in reattori non strutturati possono essere citati dalla letteratura. Possibili esempi di rilievo sono costituiti da due lavori di ricerca, condotti rispettivamente da J. R. Scheffe, M. Welte e A. Steinfeld [38] per il primo, e di M. Welte, R. Barhoumi, A. Zbinden, J.R. Scheffe e A. Steinfeld [42] per il secondo. In questi lavori, un reattore aerosol è stato testato per la fase di riduzione ad alta temperatura del ciclo non stechiometrico dell'ossido di Cerio, e consentono di evidenziare i parametri più importanti coinvolti in tale processo. Per questo vale la pena citare i risultati lì ottenuti, per avere un benchmark per valutare i risultati sperimentali del presente lavoro.

Il reattore aerosol utilizzato da Scheffe et al. [38] è mostrato nella Figura 2.13. Le particelle di ossido sono fornite dall'alto tramite alimentatore. La reazione avviene in un tubo verticale di allumina (Al_2O_3 , $D_{out}=25,4$ mm, $D_{in}=19,1$ mm, $L=1300$ mm), posto all'interno di un forno riscaldato elettricamente. Ciascuna estremità del tubo di allumina è collegata a un soffietto in acciaio inossidabile per consentire l'espansione/contrazione termica durante il riscaldamento/raffreddamento. Le particelle che escono dal tubo di reazione entrano in un alloggiamento spurgato e cadono su un recipiente di raccolta posto sopra una bilancia (Mettler Toledo XS1003S) per misurare la portata massica solida ($\dot{m}_{CeO_{2-\delta}}$) e la massa erogata ridotta totalmente ($m_{CeO_{2-\delta}}$). Il gas argon (Messer, 5.0) viene iniettato attraverso la parte superiore dell'alimentatore e dal lato dell'alloggiamento utilizzando controllori di flusso di massa elettronici (Bronkhorst, F-201CV e F-201C). I gas escono direttamente sotto l'alimentatore, e la loro composizione viene analizzata in sito utilizzando uno spettrometro di massa. Una termocoppia di tipo R (T_f in Figura) è posizionata all'esterno del tubo di reazione di allumina, nel centro del forno elettrico, per controllarne la temperatura. Il profilo della temperatura assiale all'interno della zona di reazione, senza l'aggiunta di un flusso di particelle, viene misurata con una termocoppia di

tipo B rivestito da Al_2O_3 (T_{in}).

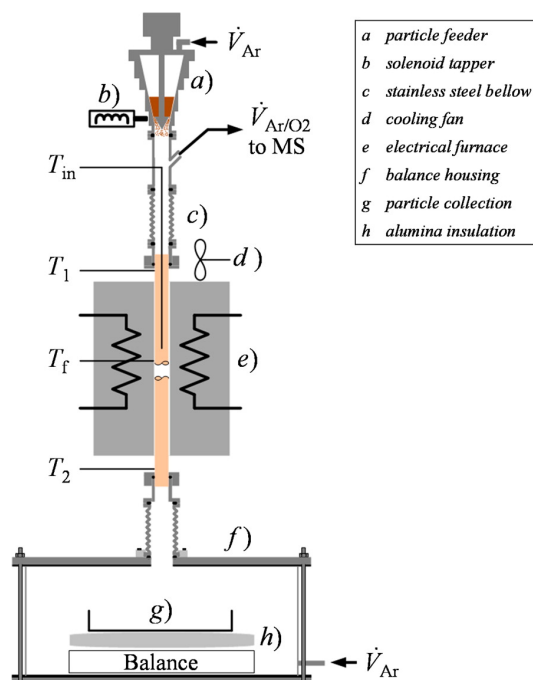


Figura 2.13: Schema del reattore aerosol [38]

Durante una tipica attività sperimentale, il forno è riscaldato a una temperatura isotermica desiderata nell'intervallo 1723–1873 K a una velocità di 20 K min⁻¹. Una portata costante di Ar di 50 sccm (Standard Cubic Centimeters per Minute) è alimentata attraverso l'alimentatore, mentre tra 200 e 800 sccm di argon ($\dot{V}_{Ar}$) è alimentata attraverso il forno. Si noti che l'unico flusso di gas visto dalle particelle durante la riduzione era il gas di spurgo alimentato attraverso il forno. La frazione molare dell'ossigeno residuo nel sistema ($x_{O_2,baseline}$) varia tra 50 e 120 ppmv (parts per million by volume) ed è generalmente correlata alla quantità di flusso di gas di spurgo erogato. Sono stati utilizzati due diverse distribuzioni granulometriche con diametri mediani volumetrici di $D_{v50}=12\text{ }\mu\text{m}$ (LuV, 99,99% di purezza) e $D_{v50}=21\text{ }\mu\text{m}$ (Chempur, 99,99% di purezza). Le particelle sono state introdotte nel reattore o con impulsi discreti o continuamente. Un esperimento pulsato consiste in una singola massa di particelle di ossido introdotte nel reattore, generalmente comprese tra 15 e 110 mg. A causa della breve natura degli esperimenti pulsati (tempo totale <180 s), questi sono stati usati per studiare gli effetti delle condizioni operative sui parametri T_f , $\dot{V}_{Ar}$, D_{v50} , e m_{CeO_2} . La calibrazione dello spettrometro di massa è eseguita prima e dopo ogni esperimento con una miscela di gas di 1% O₂ in Ar utilizzando una linea di bypass del gas. Le distribuzioni delle dimensioni delle particelle sono state misurate mediante laser scattering (Horiba LA-950) e le caratterizzazioni morfologiche sono eseguite mediante microscopia elettronica a scansione (SEM, Hitachi TM-1000).

Un tipico risultato sperimentale che mostra la risposta temporale dell'equilibrio

e il successivo O_2 (g) è illustrato nella Figura 2.14. In questo esperimento, circa 105 mg di ossido di Ceria sono stati pulsati nel reattore a 1873 K contro un flusso controcorrente di argon ($\dot{V}_{Ar}=800$ sccm). Dopo 5 s, la massa di ossido (asse sinistro) è aumentata rapidamente e, dopo 10 s, quasi tutto l'ossido ha raggiunto l'equilibrio ed è uscita dalla zona di reazione. A seguito dell'aumento della massa di ossido di Cerio, nei pochi secondi successivi è stato rilevato un rapido aumento di O_2 (g), seguito da una lenta diminuzione al valore di base dopo circa 140 s. La non stechiometria media ($\delta_{misurata}$) dell'ossido ridotta risulta 0,035. La linea base della concentrazione di O_2 pari a 0,006 vol% è dovuta a perdite residue nel sistema ed è dipendente da $\dot{V}_{Ar}$. Invece il tempo di ritardo di alcuni secondi per rilevare O_2 a seguito dell'aumento della massa di ceria è correlato al tempo impiegato dalla specie gassosa per essere trasportata dal reattore al rivelatore. La lunga coda sul segnale di O_2 (g) è il risultato della dispersione nel reattore e nelle linee del gas di uscita.

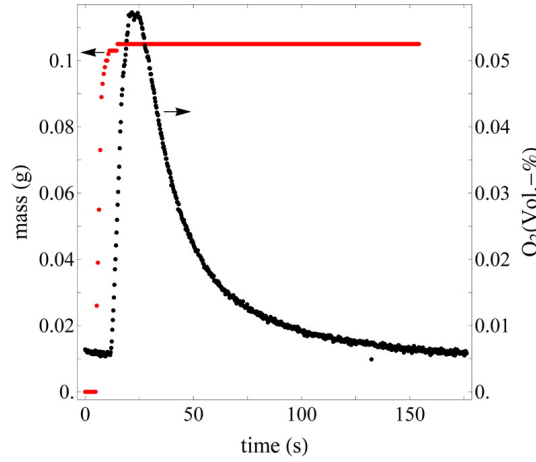


Figura 2.14: Esecuzione sperimentale rappresentativa che mostra le risposte temporali di $CeO_{2-\delta}$ (linea rossa) e la successiva evoluzione di $O_2(g)$ (linea nera). Condizioni sperimentali: $T_f=1873$ K, $\dot{V}_{Ar}=800$ sccm, $D_{v50}=21$ μm , $\delta_{misurata}=0,035$, $p_{O_2,baseline}=6,1 \times 10^{-5}$ atm. [38]

Il tempo di permanenza medio del 66% delle particelle ($t_{66\%}$) per recarsi dall'alimentatore al balance è stimato circa $5,0 \pm 0,9$ s, sulla base di un'analisi di oltre 47 esperimenti riguardanti diverse temperature ($298 \text{ K} \leq T_f \leq 1873 \text{ K}$) e diverse portate di argon ($200 \text{ sccm} \leq \dot{V}_{Ar} \leq 800 \text{ sccm}$). Tuttavia, il tempo trascorso dalle particelle nella zona calda del reattore è più difficile da determinare, ma è stato stimato essere ~ 1 s. Nessuna differenza nel tempo di permanenza delle particelle è osservata durante gli esperimenti quando il forno è caldo o a temperatura ambiente, indicando che la velocità delle particelle in caduta non è fortemente influenzata da velocità del gas o galleggiabilità più elevate.

$\delta_{misurata}$ è determinato dalle quantità molari totali di ossigeno evoluto (n_{O_2}) e

di ceria stechiometrico forniti al reattore (n_{CeO_2}); n_{O_2} è definito come:

$$n_{O_2} = \int \frac{\dot{V}_{Ar}(x_{O_2,total} - x_{O_2,baseline})}{1 - x_{O_2,total}} dt / V_{mol} \quad (2.22)$$

dove $x_{O_2,total}$ è la frazione molare misurata mediante spettroscopia di massa. V_{mol} è il volume molare del gas, 22,4 L/mol, considerato ideale a 1 atm e 273,15 K; n_{CeO_2} è quindi:

$$n_{CeO_2} = \frac{m_{CeO_{2-\delta}} + M_{O_2}n_{O_2}}{M_{CeO_2}} \quad (2.23)$$

dove $m_{CeO_{2-\delta}}$ è la massa misurata dalla bilancia all'uscita del reattore, M_{O_2} è la massa molare dell'ossigeno e M_{CeO_2} è la massa molare della ceria stechiometrica. Infine, $\delta_{misurata}$ può essere calcolato dalla seguente espressione, assumendo che la ceria sia entrata nel reattore completamente ossidata:

$$\delta_{misurato} = \frac{2n_{O_2}}{n_{CeO_2}} \quad (2.24)$$

Per determinare gli effetti delle condizioni operative sul grado di riduzione della ceria, sono stati eseguiti numerosi esperimenti pulsati per i seguenti parametri: T_f è stato variato nell'intervallo 1723–1873 K, $\dot{V}_{Ar}$ è stato variato nell'intervallo 200–800 sccm, D_{v50} è stato variato nell'intervallo di 12–21 μm e $m_{CeO_{2-\delta}}$ è stato variato nell'intervallo di 15–110 mg. Infine, un'analisi della varianza è stata eseguita per chiarire l'influenza dei suddetti fattori sull'entità di riduzione media dell'ossido di Cerio. I risultati hanno indicato che i tre fattori più importanti in ordine di maggior grado di fiducia sono T_f , D_{v50} , e $m_{CeO_{2-\delta}}$. $\dot{V}_{Ar}$ ha un effetto trascurabile sull'entità della riduzione, presumibilmente perché l'intervallo di velocità di flusso esaminato non ha prodotto una variabilità sufficientemente ampia della p_{O_2} all'interno della zona di reazione per compensare l'incertezza relativa all'errore sperimentale osservato. L'effetto di $m_{CeO_{2-\delta}}$ su $\delta_{misurata}$ a una temperatura di riduzione di 1773 K è mostrato nella Figura 2.15. Quando la massa di ceria ridotta aumenta da ~18 mg a ~50 mg, $\delta_{misurata}$ diminuisce rapidamente da un valore iniziale di 0,045 a uno di 0,028. Per $m_{CeO_{2-\delta}}=110$ mg, la diminuzione è molto meno pronunciata. Una spiegazione plausibile per la diminuzione di $\delta_{misurata}$ con $m_{CeO_{2-\delta}}$ è il trasferimento di calore insufficiente dalla parete del tubo di allumina alla nuvola di particelle, con conseguente temperatura media delle particelle inferiore ($T_{particella}$). In questo caso, la $T_{particella}$ è fortemente influenzata dalla massa di ceria introdotta nel reattore, per aumentare $m_{CeO_{2-\delta}}$, la $T_{particella}$ e, di conseguenza, $\delta_{misurata}$ dovrebbero diminuire. Un'altra spiegazione per la diminuzione di $\delta_{misurata}$ con l'aumento di $m_{CeO_{2-\delta}}$ si può trovare nelle limitazioni termodinamiche legate a pressioni parziali di ossigeno più elevate che circondano le particelle di ceria. Questo è semplicemente il risultato di più $O_2(g)$ rilasciato durante la riduzione di masse di ceria più grandi che non viene

rimosso sufficientemente rapidamente (p_{O_2} locale aumenta con $m_{CeO_{2-\delta}}$). Poiché la termodinamica prevede che l'aumento della p_{O_2} si traduca in minori estensioni di riduzione per una temperatura costante, questo comporterebbe anche una diminuzione di $\delta_{misurata}$ con l'aumento di $m_{CeO_{2-\delta}}$. Infine, le limitazioni cinetiche intrinseche potrebbero comportare conversioni inferiori con l'aumento delle velocità di flusso delle particelle. Sebbene sia vero che i tempi di permanenza per impulsi grandi e piccoli sono più o meno gli stessi, il tempo che queste rispettive masse trascorrono a una data temperatura potrebbe non essere lo stesso a causa delle differenze nelle velocità di trasferimento del calore. Pertanto, è possibile che masse pulsate più grandi trascorrono meno tempo a temperature elevate ma raggiungano comunque la stessa temperatura finale delle masse pulsate più piccole. Se la cinetica chimica non è sufficientemente rapida da ridurre la ceria in questo intervallo di tempo, ciò comporterebbe anche valori più piccoli di $\delta_{misurata}$ con $m_{CeO_{2-\delta}}$ crescenti.

È stato osservato inoltre che le trasformazioni aumentano con l'aumentare di T_f e la diminuzione di D_{v50} , come mostrato nella Figura 2.16. $\delta_{misurata}$ è mostrato come una funzione di T_f per i diametri mediani delle particelle di 12 e 21 μm . I punti dati sono rappresentativi dei valori $m_{CeO_{2-\delta}}$ compresi tra 15 e 110 mg e le barre di errore indicano l'intervallo di confidenza del 95%. Il numero di impulsi per condizione varia da 7 a 18. I gruppi di tre punti dati, centrati attorno al valore di T_f , rappresentano le portate di argon di 200, 500 e 800 sccm. Le conversioni si delle particelle più grandi, sia di quelle più piccole aumentate in modo qualitativamente simile con la temperatura. Per tutte le temperature, le particelle più piccole sono state ridotte in misura maggiore rispetto alle particelle più grandi. Per le temperature di riduzione più basse studiate, le misurazioni di riduzione delle particelle più grandi ($\delta_{misurata} = 0,012$) erano inferiori alla metà di quelle delle particelle più piccole ($\delta_{misurata} = 0,027$). Questa differenza è diventata meno pronunciata alla temperatura più alta studiata, 1873 K, dove sono stati raggiunti valori di $\delta_{misurata}$ pari a 0,0352 e 0,0462 rispettivamente per le particelle grandi e piccole. Tuttavia, i valori di differenza assoluta in $\delta_{misurata}$ tra le particelle grandi e piccole sono rimasti grosso modo costanti con T_f . L'effetto di $m_{CeO_{2-\delta}}$ è difficile da discernere e, sembra esserci nella migliore delle ipotesi, solo una debole relazione tra δ misurato e $\dot{V}_{Ar}$.

Le entità di riduzione delle particelle più piccole ($D_{v50}=12 \mu m$) si sono avvicinate a quelle previste dall'equilibrio termodinamico (δ_{equil}), mentre le particelle più grandi ($D_{v50}=21 \mu m$) raggiungono un'entità di reazione che è circa $1/2 \delta_{equil}$. Le condizioni di equilibrio in questo caso assumono che la $T_{particella}$ sia uguale a T_f e che la pressione parziale dell'ossigeno corrisponda a $x_{O_2,basale}$. La temperatura massima e la minima $p_{O_2,basale}$ rappresentano le condizioni ottimali, che ci si può aspettare, che le particelle di ceria sperimentino. A 1723 K, la conversione delle particelle più piccole è circa il doppio di quella delle particelle più grandi, tuttavia a 1873 K, le conversioni medie aggiungono valori di 0,78 e 0,55 rispettivamente per le particelle piccole e

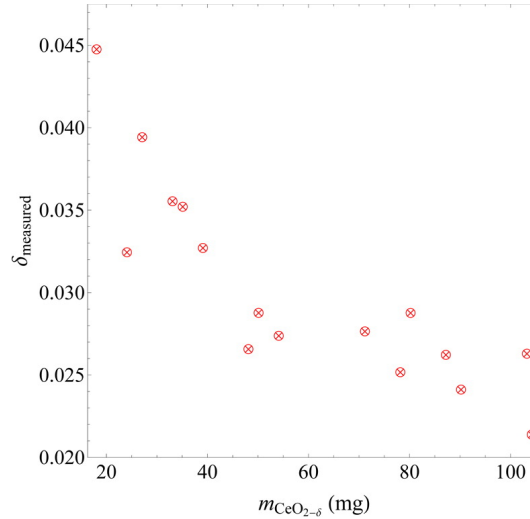


Figura 2.15: Non-stechiometria dopo la riduzione in funzione della massa pulsata delle particelle di ceria. Condizioni sperimentali: $T_f=1773$ K, $\dot{V}_{Ar}=500$ sccm, $D_{v50}=12$ μm , $p_{O_2,baseline}=(5 \times 10^{-5})-(1,2 \times 10^{-4})$ atm.

grandi. Inoltre, per la ceria pura, è stato determinato un numero di Lewis (il rapporto tra diffusività termica e diffusività di massa) di 1,7 a una temperatura di 1773 K e una non stochiometria di 0,05. Un valore così basso indica la natura relativamente rapida della diffusione dell'ossigeno nella ceria e indica inoltre la probabilità di limitazioni del trasferimento di calore. Pertanto, attribuiamo le differenze tra le particelle più grandi e più piccole a limitazioni di trasferimento di calore.

Si evince che il diametro medio delle particelle è aumentato solo leggermente dopo la riduzione. Poiché l'aumento è stato più pronunciato per le particelle di diametro inferiore, ciò è attribuito alla sinterizzazione e all'agglomerazione. Inoltre si è scoperto che T_f non ha un effetto significativo sulla distribuzione granulometrica risultante. Va notato che non è stata osservata alcuna reazione visibile tra il tubo di reazione Al_2O_3 e le particelle di ceria o qualsiasi evidenza di deposizioni di ceria all'interno del tubo di reazione.

Oltre ai suddetti esperimenti di alimentazione pulsata, sono stati eseguiti esperimenti di alimentazione continua per valutare gli effetti delle condizioni operative sull'efficienza del sistema. La Figura 2.17 mostra un tipico grafico che mostra l'aumento di massa di ceria sulla bilancia e l'evoluzione dell'ossigeno nel tempo durante il funzionamento continuo. L'evoluzione di $\text{O}_2(\text{g})$ mostra tre regimi distinti, vale a dire, un aumento iniziale dovuto al tempo di ritardo per lo spettrometro di massa e la dispersione, il funzionamento allo stato stazionario e una lenta diminuzione dopo che l'alimentazione è stata rallentata e infine interrotta. Viene posta particolare attenzione al regime dello stato stazionario poichè risulta la modalità operativa desiderata. L'efficienza con cui l'energia termica viene convertita in energia chimica immagazzinata come ceria ridotta è una metrica importante per la valutazione di

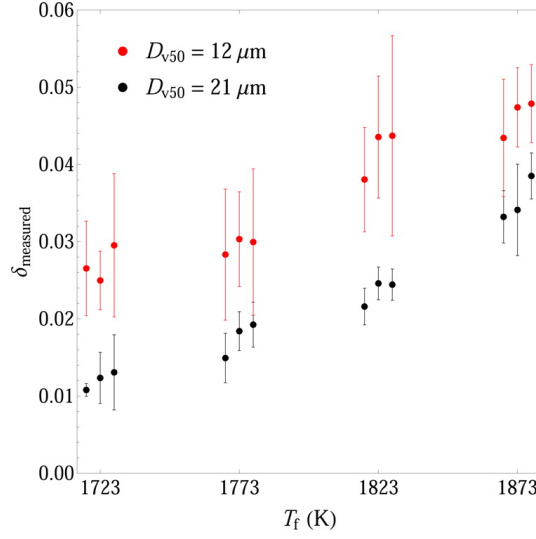


Figura 2.16: Variazione di $\delta_{misurata}$ in funzione di T_f per $D_{v50}=12$ e $21 \mu\text{m}$.

questo processo. L'efficienza della conversione dell'energia termica in energia chimica si definisce come [38]:

$$\eta_{thermochemical} = \frac{\Delta h_{stored} 2\dot{n}_{O_2}}{\dot{Q}_{furnace} + \dot{n}_{Ar} E_{Ar}} \quad (2.25)$$

dove l'energia chimica immagazzinata nell'ossido di Cerio ridotto è Δh_{stored} , $\dot{n}_{O_2}$ è la portata molare di ossigeno risultante dalla riduzione di ceria, $\dot{Q}_{furnace}$ è la potenza termica fornita dal forno elettrico al reattore, $\dot{n}_{Ar}$ è la portata molare di argon erogata al reattore, ed E_{Ar} è la penalità energetica per ottenere 1 mol di Ar (20 kJ/mol). L'energia chimica immagazzinata Δh_{stored} è data da:

$$\Delta h_{stored} = \int_{\delta=0}^{\delta_{misurata}} \frac{\Delta h_O(\delta) d\delta}{\delta_{misurata}} \quad (2.26)$$

dove Δh_O è l'entalpia molare dell'ossigeno, che dipende da δ ed è stata estratta da Panlener et al. [34]. Questa definizione presuppone che il ceria entri nel reattore in uno stato completamente ossidato ($\delta = 0$). Come si vede nella Figura 2.18, $\eta_{thermochemical}$ è aumentato considerevolmente con $\dot{m}_{CeO_{2-\delta}}$. Per portate basse di ceria di 61 mg/s, $\eta_{thermochemical}$ varia tra 0,2% e 0,3%, mentre per portate maggiori di 462 mg/s, $\eta_{thermochemical}$ varia tra 0,55% e 0,65%. Sebbene $\eta_{thermochemical}$ aumentasse all'aumentare di $\dot{m}_{CeO_{2-\delta}}$, $\delta_{misurata}$ è sostanzialmente inferiore per portate elevate rispetto a portate inferiori. Ciò è coerente con le osservazioni effettuate nel caso in cui si pulsano masse discrete nel reattore (Figura 2.15) e può essere osservato nella Figura 2.19, dove le efficienze termochimiche medie ($\eta_{thermochemical,average}$) derivanti da esperimenti continui sono mostrate insieme ai valori misurati risultanti di δ , in funzione di $\dot{m}_{CeO_{2-\delta}}$. Come $\eta_{thermochemical,average}$ aumenta da 0,21% al 0,61%, $\delta_{misurata}$ diminuisce da 0,026 a 0,011. I risultati sono spiegati dal fatto che

le perdite di calore dal reattore erano molto maggiori dell'energia termica netta che contribuisce alla reazione chimica. Si ottiene un bilancio energetico con un volume di controllo definito attorno al reattore

$$\dot{Q}_{furnace} - \dot{E}_{losses} = \dot{n}_{CeO_2} \int_{T=273K}^{T_f} c_{p,CeO_2} dT + \dot{n}_{Ar} \int_{T=273K}^{T_f} c_{p,Ar} dT + 2\dot{n}_{O_2} \Delta h_{stored} \quad (2.27)$$

dove $\dot{E}_{losses}$ rappresenta le perdite di calore conduttive-convettive-radiative dal reattore e c_{p,CeO_2} e $c_{p,Ar}$ sono rispettivamente i calori specifici di ceria e argon, determinati da Riess et al. [35]. Sul lato destro dell'equazione 2.27, i primi due termini rappresentano rispettivamente le energie di riscaldamento di ceria e argon, e il terzo termine è l'energia chimica immagazzinata. Per la portata più bassa di 61 mg/s, il consumo energetico di ceria (riscaldamento + entalpia di riduzione) e argon (riscaldamento) era solo il 3,3% dell'apporto termico totale al reattore (<1% viene utilizzato per riscaldare l'argon). Questo viene confrontato con il 18% per la portata massima di 462 mg/s. Pertanto, anche se il ceria è stato ridotto sostanzialmente meno alla massima portata, l'efficienza termochimica è stata maggiore (0,21% contro 0,6%), semplicemente a causa delle grandi perdite di calore del sistema. Poiché il reattore viene ingrandito volumetricamente, queste perdite di calore limitate dalla superficie diventeranno proporzionalmente inferiori. Tuttavia, questi risultati evidenziano l'importanza di massimizzare $\dot{m}_{CeO_{2-\delta}}$ all'interno di un reattore solare trasferendo l'energia radiativa alle particelle solide in modo efficiente. Le perdite di energia saranno inerenti a qualsiasi reattore solare, principalmente a causa delle perdite di radiazione attraverso l'apertura. Poiché queste perdite sono all'incirca indipendenti dalla massa del materiale redox all'interno del reattore, il trasferimento di calore radiativo a quanto più materiale di lavoro possibile nel minor tempo possibile avrà un'influenza significativa sull'efficienza di conversione termochimica finale.

A questo punto potrebbe essere utile stimare la producibilità di syngas, conoscendo i valori di δ e $m_{CeO_{2-\delta}}$ e risalendo quindi alle moli di CO e H₂ in accordo con la stechiometria delle formule 2.20/2.21. In generale si riscontra che le moli di CO/H₂ prodotte durante la fase di ossidazione sono sempre il doppio rispetto a quelli di ossigeno rilasciando nella riduzione termica.

Questo significa che da una massa di ceria pari a $m_{CeO_{2-\delta}}=50$ mg, a cui corrisponde un'estensione della riduzione $\delta=0.028$, si otterranno in prima approssimazione 0.056 moli di CO/H₂, nonché 0.001254 m³ di CO/H₂. Se si disponesse di una portata continuativa di ceria, sarebbe logico supporre che la portata regolare di syngas prodotto a partire da $\dot{m}_{CeO_{2-\delta}}=50$ mg/s vedrebbe un flusso costante formato da 0.001254 m³/s di CO e H₂ rispettivamente.

Sebbene l'entità della riduzione diminuisca all'aumentare delle portate massiche di ceria, l'efficienza aumenta, per effetto di minori perdite termiche percentuali ri-

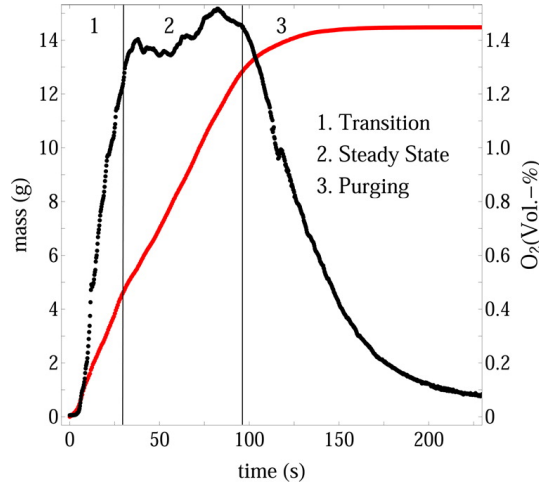


Figura 2.17: Risposte temporali dell'evoluzione della massa di ceria (rosso) e $O_2(g)$ (nero) durante l'alimentazione continua.

spetto al totale potenza fornita, come discusso nel lavoro di riferimento [38]. Quindi, in un reattore solare, sarà importante massimizzare la portata massica di ceria e assicurare un trasferimento di calore il più efficiente possibile al materiale redox.

Quest'ultimo caso è molto interessante poichè si avvicina molto a quanto dimostrato sperimentalmente nel laboratorio del Politecnico.

Un altro studio qui citato per quanto riguarda la ceria non stechiometrica è quello di Welte et al. [42], consistente ancora in una dimostrazione sperimentale della fase di riduzione di un ciclo basato su Ce_{nst} , questa volta attraverso un reattore solare ad aerosol che lavora in condizioni più realistiche. Il dispositivo, mostrato in Figura 2.20, è costituito anch'esso da un tubo verticale Al_2O_3 (Haldenwanger, ALSINT 99.7, $D_{out}=50$ mm, $D_{in}=42$ mm, $L=850$ mm) che resiste alle alte temperature di esercizio ed è inerte all'aria. Il tubo è posizionato all'interno di un ricevitore a cavità ($200 \times 86 \times 86$ mm³) rivestito con un isolamento a base di allumina/silice di 40 mm di spessore e supportato da una scocca in acciaio inox. La radiazione solare concentrata entra nella cavità priva di finestre attraverso la sua apertura circolare di 30 mm di diametro. A causa di molteplici riflessioni interne e assorbimenti, la cavità si avvicina a un assorbitore di corpo nero e cattura in modo efficiente la radiazione solare concentrata in entrata come calore ad alta temperatura. Un concentratore parabolico in composto di alluminio lucidato refrigerato, con metà angolo di accettazione di 45°, è incorporato all'apertura per aumentare il rapporto di concentrazione solare e mitigare le perdite di radiazione. Le particelle di Ceria ($D_{v50}=70$ µm, Chempur, 99,9% di purezza) sono state fornite alla parte superiore del tubo di allumina da un alimentatore di particelle dotato di un orifizio regolabile azionato da un motore elettrico, trasportate poi nella zona di reazione per gravità. Sul fondo del tubo di allumina, le particelle sono raccolte su una bilancia per la misurazione

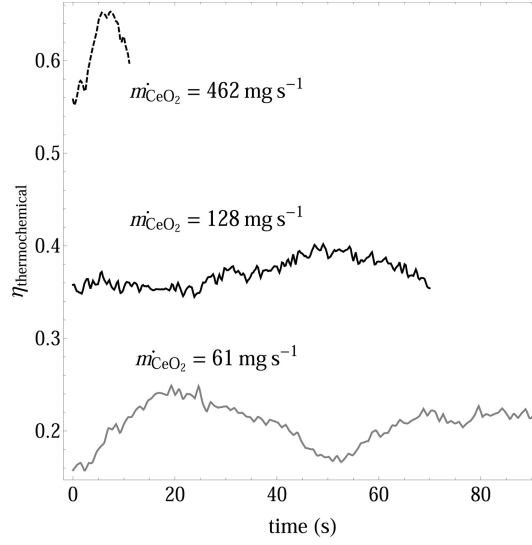


Figura 2.18: Variazione temporale dell'efficienza termochimica per tre diverse portate massiche di ceria. Condizioni sperimentali per le due curve superiori: $\dot{V}_{Ar}=800$ sccm e $T_f=1823$ K. Condizioni sperimentali per la curva inferiore: $\dot{V}_{Ar}=500$ sccm e $T_f=1818$ K. Per tutti i dati, $D_{v50}=12$ μm .

della portata massica di ceria $\dot{m}_{CeO_2}$. Il gas di spurgo argon è erogato verso l'alto attraverso l'alloggiamento della bilancia e in basso verso l'alimentatore da controllori elettronici del flusso di massa. I gas escono attraverso un'uscita laterale sopra la zona di reazione poco sotto l'alimentatore e sono analizzati per mezzo di uno spettrometro di massa e un sensore di ossigeno a base elettrochimica. La pressione parziale di ossigeno residuo $p_{O_2,baseline}$ all'interno del sistema è stata misurata prima di un esperimento. La temperatura nominale della cavità $T_{cavità}$ è stata misurata da una termocoppia di tipo B situata nella parte anteriore del tubo di allumina. A causa di molteplici assorbimenti interni, riflessioni, e riemissioni da parte delle pareti della cavità interna, non erano previsti grandi gradienti di temperatura. La temperatura delle particelle, che aumenta da quella ambiente al suo valore massimo prima di uscire dalla zona di reazione calda, non è stata misurata. Pertanto, la $T_{cavità}$ ha impostato un limite superiore per la temperatura effettiva del flusso di particelle. Il grado di riduzione è stato calcolato usando i valori misurati di $\dot{m}_{CeO_{2-\delta}}$ e p_{O_2} . Prima di ogni esecuzione sperimentale, le particelle ridotte dell'esperimento precedente sono state esposte all'aria a 573 K per più di 8 ore per garantire uno stato completamente ossidato ($\delta_{ox}=0$), come verificato mediante analisi termogravimetrica. Gli esperimenti sono stati eseguiti presso l'High-Flux Solar Simulator (HFSS) dell'ETH di Zurigo: una matrice di sette archi Xe, accoppiati a riflettori speculari ellissoidali troncati, ha fornito una sorgente esterna di intensa radiazione termica, principalmente negli spettri visibile e IR, approssimando strettamente le caratteristiche di trasferimento del calore radiativo di sistemi solari ad alta concentrazione come torri e parabole solari. La potenza radiativa in ingresso P_{solar} è stata determinata otticamente con

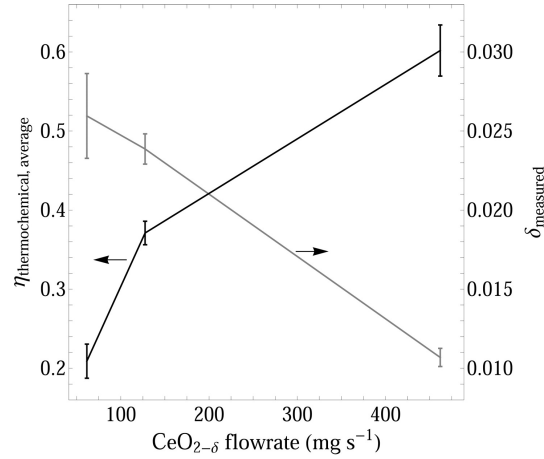


Figura 2.19: Efficienza termochimica media ed entità di riduzione per tre diverse portate massiche di ceria. Condizioni sperimentali per le due portate di ceria più elevate: $\dot{V}_{Ar}=800$ sccm e $T_f=1823$ K. Condizioni sperimentali per la portata di ceria più bassa: $\dot{V}_{Ar}=500$ sccm e $T_f=1818$ K. Per tutti i dati, $D_{v50} = 12 \mu\text{m}$.

una camera CCD calibrata e verificata mediante misurazioni calorimetriche.

Durante una tipica sperimentazione solare, il ricevitore a cavità è stato riscaldato dalla radiazione concentrata erogata dall'HFSS alla $T_{cavità}$ desiderata, fino a 1919 K. L'input di potenza radiativa è nell'intervallo $P_{solar} = 2,28\text{--}2,8$ kW, risultando in rapporti medi di concentrazione solare sull'apertura nell'intervallo 3226–3954 soli (1 sole = 1 kW/m²). Un flusso di argon costante è stato erogato a una velocità $\dot{V}_{Ar}$ nell'intervallo di 2-4 L/min (portate di gas calcolate a 273,15 K e 101 325 Pa) attraverso il tubo e 0,1 L/min attraverso l'alimentatore. Le concentrazioni di ossigeno residuo sono inferiori a 200 ppmv. Una volta raggiunte le condizioni isotermitiche approssimative, è fornita dall'alto una portata costante $\dot{m}_{CeO_2}$. Una configurazione riscaldata elettricamente è stata utilizzata sia per valutare i parametri chiave operativi in condizioni più controllate, sia per una sezione riscaldata più lunga del tubo. La morfologia delle particelle è stata caratterizzata mediante microscopia elettronica a scansione e la distribuzione delle dimensioni delle particelle è stata analizzata mediante un diffusore laser ed un software di elaborazione delle immagini. I setacci delle particelle sono stati utilizzati per controllare la loro distribuzione dimensionale.

La portata massica di ceria allo stato stazionario e il corrispondente grado di riduzione sono mostrati nella Figura 2.21. La Figura 2.21a è in funzione del tempo per tre condizioni operative (casi 1–3), mentre i corrispondenti valori medi sono riassunti nella Tabella 2.4 e riportati nella Figura 2.21b. Le barre di errore indicano l'intervallo di confidenza del 95%. Per il caso 1 (linee continue), la media di $\delta_{misurata}$ è 0,0162, che corrisponde a un'estensione di reazione del 20% dell'equilibrio termodinamico (corrispondente a un'efficienza di conversione del 0.18%). Poiché l'equilibrio è stato calcolato in base a $T_{riduzione} = T_{cavità}$ e $p_{O_2,baseline} = 2 \times 10^{-4}$ atm, il valore

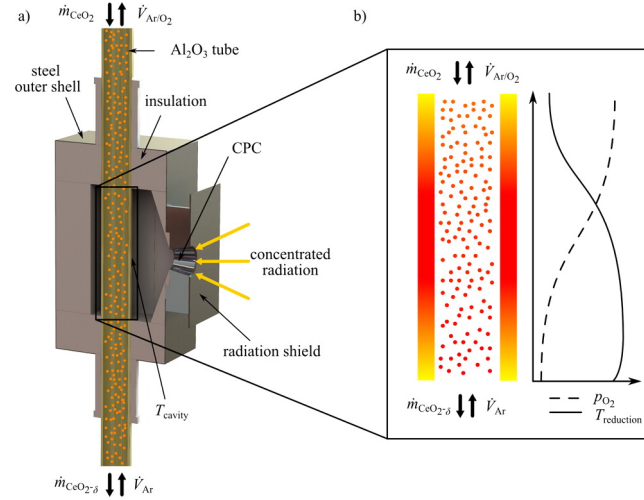


Figura 2.20: (a) Schema del ricevitore solare che indica i componenti principali e i flussi di materiale. (b) Schema della zona di reazione accanto ai profili qualitativi della riduzione della temperatura delle particelle $T_{reduction}$ e della pressione parziale dell'ossigeno p_{O_2} .

dell'estensione di reazione è una stima conservativa di come $T_{cavità}$ setta il limite di temperatura superiore delle particelle e, imposta il limite di concentrazione di ossigeno inferiore $p_{O_2,baseline}$. Per il caso 2 (trattini grandi), in cui la portata del gas è stata raddoppiata mentre la portata massica di ceria è stata mantenuta costante entro la precisione dell'alimentatore, δ (valore di differenza molare) è stata quasi triplicata a 0,0462 con un'entità di reazione del 53% (vale a dire, un'efficienza pari a 0.56%). Per il caso 3 (trattini piccoli), in cui $\dot{m}_{CeO_2}$ è stata aumentata di un fattore 10 mentre P_{solar} è stato aumentato da 2,28 a 2,8 kW per mantenere la $T_{cavità} > 1873$ K, δ (differenza molare) è diminuita a 0,0042 e l'entità della reazione ha raggiunto il 6% (l'efficienza di conversione ha raggiunto lo 0.37 %). Il tempo di permanenza tipico nella zona di reazione per le particelle in caduta libera è inferiore a 1 s.

Tabella 2.4: Risultati sperimentali derivanti dallo studio di Welte et al. [42].

Caso	$\dot{m}_{CeO_2}$ [g/s]	$\dot{V}_{Ar}$ [L/min]	$T_{cavità}$ [K]	P_{solar} [kW]	δ [-]	$\eta_{solar-to-fuel}$
1	0,15±0,0015 b	2	1902±8 a	2,28	0,0162±0,0004 b	0,18
2	0,17±0,0026	4	1902±8	2,28	0,0463±0,0012	0,56
3	1,50±0,0167	2	1902±8	2,28	0,0042±0,0001	0,37

^aDato dal produttore

^bIntervallo di confidenza del 95%

Quindi, per ricapitolare, ad un aumento relativo della portata del gas di spurgo rispetto a quella della ceria, corrisponde una maggiore capacità di strappare il reticolo di ossigeno dalle particelle di ceria, come intuitivamente previsto, a causa di un abbassamento locale di p_{O_2} che sposta l'equilibrio verso una più alta δ a una data temperatura.

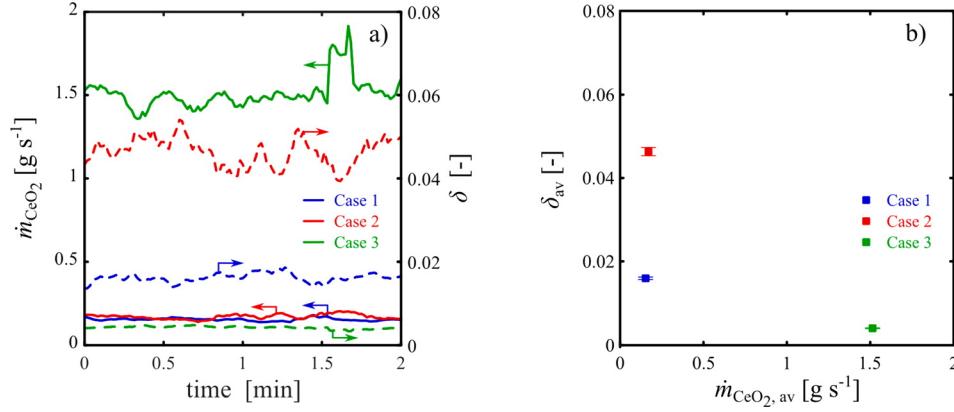


Figura 2.21: (a) Evoluzione temporale delle portate massiche di ceria e corrispondenti estensioni di riduzione (differenza molare δ) per tre prove sperimentali solari. (b) Estensioni medie della riduzione in funzione della portata massica media di ceria. Le barre di errore indicano l'intervallo di confidenza del 95%. [42]

L'efficienza media di conversione dell'energia da solare a combustibile $\eta_{solar-to-fuel}$ è definita come

$$\eta_{solar-to-fuel} = \frac{2HHV_{H_2} \int \delta \dot{n}_{CeO_2} dt}{P_{solar} + E_{inert} \int \dot{n}_{inert} dt} \quad (2.28)$$

dove $\dot{n}_{CeO_2}$ è la portata molare di ceria, $\dot{n}_{inert}$ è la portata molare del gas inerte, HHV_{H_2} è il potere calorifico superiore dell'idrogeno (assumendo l'ossidazione completa) ed E_{inert} è l'energia richiesta per separare il gas inerte (assunto 20 kJ/mol). In questo studio non è stato realizzato un recupero sensibile del calore dalle particelle calde e dai gas in uscita. Le particelle sono state alimentate a temperatura ambiente invece della più realistica temperatura di ossidazione, ottenendo così una stima conservativa per le efficienze. Si presume inoltre implicitamente che si possa ottenere una completa riossidazione con quantità stechiometriche di H_2O , come confermato sperimentalmente. Nel complesso, $\eta_{solar-to-fuel}$ è aumentato con $\dot{m}_{CeO_2}$ e $\dot{V}_{Ar}$; più precisamente è aumentata dallo 0,18 allo 0,37% quando si aumenta $\dot{m}_{CeO_2}$ dalla sua linea di base di un fattore 10, anche se δ è diminuito di quasi un fattore 4. Il calo di δ è attribuito agli effetti del trasferimento di calore radiativo, poiché una maggiore $\dot{m}_{CeO_2}$ si traduce in un coefficiente di estinzione maggiore, che a sua volta si traduce in una temperatura delle particelle inferiore a causa del mezzo otticamente più spesso. Con un aumento di $\dot{V}_{Ar}$ dalla sua linea di base di un fattore 2 si verifica un aumento di $\eta_{solar-to-fuel}$ allo 0,56% perché la p_{O_2} locale è inferiore, spostando così l'equilibrio termodinamico a valori di δ più alti a parità di temperature. Il riciclo di Ar a queste portate di gas richiede la sua separazione dall' O_2 , il che introduce una penalità energetica come indicato nell'eq 2.28. PER LE NOSTRE CONDIZIONI Sperimentali con $\dot{V}_{Ar}$ NELL'INTERVALLO 2–4 L MIN⁻¹, $E_{inert} \int \dot{n}_{inert} dt$ = 0,7–1,3% DI P SOLARE (2,28 kW)

Il grande vantaggio delle tecnologie ad aerosol esposte finora consiste nell'opportunità di poter modulare e scalare l'intero sistema, ad esempio implementando un maggior numero di tubi, in modo da renderne fattibile l'impiego industriale su larga scala. In sintesi, il concetto di reattore aerosol offre la capacità di riscaldare in modo efficiente le particelle reagenti mediante radiazione solare concentrata, azionare il reattore di riduzione in modo isotermico per tutto il giorno, evitare la sinterizzazione attraverso interazioni dinamiche particella-particella, evitare la necessità di separazione del gas ad alta temperatura, aumentare la forza motrice termodinamica per la riduzione termica rimuovendo i gas prodotti con un gas di spurgo controcorrente e disaccoppiare le fasi di riduzione e ossidazione sia nello spazio che nel tempo per una potenziale generazione di carburante 24 ore su 24, 7 giorni su 7.

Un ultimo lavoro di ricerca sarà brevemente citato di seguito, questa volta per quanto riguarda l'intero ciclo redox. In particolare, i risultati dell'analisi termogravimetrica (TGA) da Furler et al. [22] saranno riportati. In questo lavoro, una struttura in ceramica porosa reticolata di ceria (reticulated porous ceramic-RPC) con porosità a doppia scala utilizzato per scindere la CO_2 nella fase di ossidazione. I risultati da TGA utilizzando RPC-0 (0% vol formante pori agenti) e RPC-50 (50% vol agenti formanti pori) sono mostrati nella Figura 2.22. La riduzione è stata eseguita a 1773 K in un'atmosfera inerte di argon (Ar), con pressioni parziali di ossigeno (p_{O_2}) inferiori a $1,8 \times 10^{-4}$ atm, mentre l'ossidazione è stata eseguita a 1273 K e pressione parziale di anidride carbonica (p_{CO_2}) di 0,385 atm. La non stechiometria δ era 0,037 e 0,038 rispettivamente per RPC-50 e RPC-0. Subito dopo la fase di riduzione, si osserva un aumento della massa (vedi Figura 2.22), prima dell'iniezione del flusso di CO_2 : ciò è dovuto alla presenza di ossigeno residuo nel sistema, che ha portato ad una parziale riossidazione del campione. Si osserva quindi un forte aumento della massa appena la CO_2 viene erogata, molto più rapidamente nel caso RPC-50. I tassi medi di produzione di CO (fino a raggiungere il 90% dello stato di ossidazione iniziale) era di circa $2,22 \text{ mL min}^{-1} \text{ g}^{-1}$ (grammi di CeO_2) e circa $0,22 \text{ mL min}^{-1} \text{ g}^{-1}$ per RPC-50 e RPC-0, rispettivamente. La differenza rilevante deriva da una differente superficie specifica disponibile per la reazione, per la presenza di un intervallo aggiuntivo di porosità del ceria RPC-50.

Andando avanti con gli studi e le sperimentazioni, nella prospettiva in cui il ciclo stechiometrico richieda temperature troppo elevate, e il ciclo non stechiometrico assicuri rese relativamente basse, l'alternativa dei cicli con ceria drogata può essere una soluzione per migliorare la reattività del materiale redox a temperature inferiori. Come per quanto concerne le soluzioni tecniche che implementano la ceria drogata, sono state esplorate diverse possibilità. Il drogaggio, eseguito utilizzando metalli di transizione o elementi rari, ha lo scopo di mettere a punto le proprietà termodina-

miche del materiale redox e per eventualmente migliorare le prestazioni redox [16]. Il drogaggio con Zr^{4+} , e quindi considerando la struttura $Zr_{0.25}Ce_{0.75}O_2$, ha portato ad un miglioramento dell'entità della riduzione, ma a una diminuzione della cinetica di ossidazione, secondo Le Gal, Abanades e Flamant [28]. Le Gal e Abanades [27] hanno studiato anche il doping di ceria con Ta, La, Sm e Gd, ottenendo così ossidi binari, e il drogaggio di soluzioni ceria-zirconia, ottenendo così ossidi ternari. La ceria drogata con Ta ha prodotto una maggiore entità di riduzione, ma la reazione di dissociazione dell'acqua è ostacolata dalla formazione di una fase secondaria. La ceria drogata con La, Sm e Gd ha portato a una migliore stabilità termica dopo aver eseguito cicli consecutivi, a parità di produzione di idrogeno, rispetto al ceria non drogato. La ceria drogata con Gd-Zr ha mostrato una maggiore produzione di idrogeno rispetto al ceria drogato con Zr. Infine, anche la ceria drogata con La-Zr ha migliorato la stabilità termica. Oltre questi esempi riportati qui, molti altri studi sulla ceria drogata sono ampiamente disponibili nella letteratura [16].

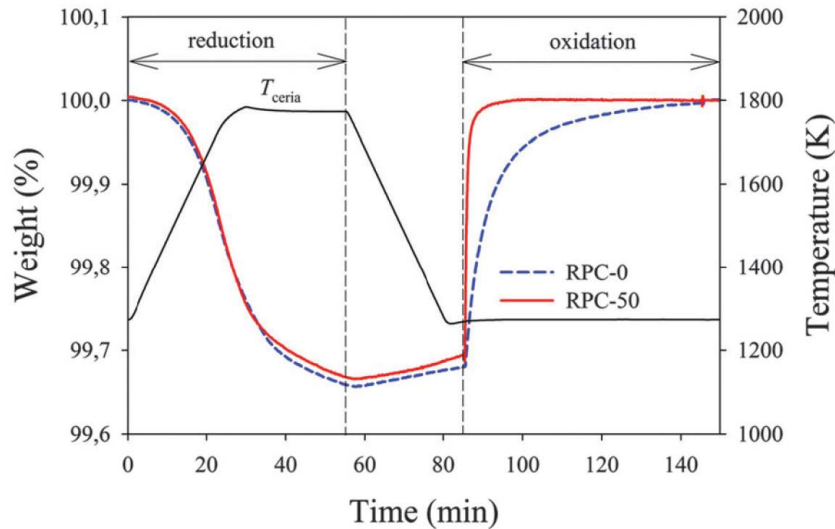


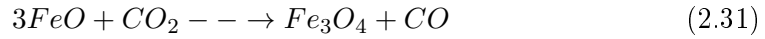
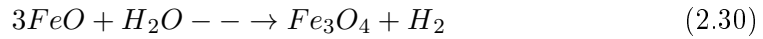
Figura 2.22: Risultati della TGA eseguita da Furler et al.; sono comparati campioni RPC-0 e RPC-50. La riduzione è condotta a $T=1773K$ e $p_{O_2} < 1,8 \cdot 10^{-4}atm$. L'ossidazione è condotta a $T=1273K$ e $p_{CO_2} = 0,385atm$.

2.2.3 Cicli termochimici basati su ossidi di Ferro

Nella sottosezione seguente vengono descritti i cicli termochimici basati su ossidi di Ferro, sulle basi della relativa letteratura.

I cicli che utilizzano ossidi di ferro come materiale redox prevedono il ciclo di ossidoriduzione tra la fase wustite ridotta FeO , in cui l'atomo di Fe si trova allo stato di ossidazione $2+$, fase magnetite parzialmente ossidata della Fe_3O_4 , in cui gli atomi di Fe sono disposti in una forma del tipo $Fe^{2+}(Fe^{3+}O_2)_2$, e la fase della completa ossidazione dell'ematite, con la formula generale Fe_2O_3 , dove entrambi gli atomi di Fe sono

ossidati allo stato 3+. Per la reazione di riduzione dalla fase di magnetite a quella di wustite, il ΔG è uguale a zero a $T = 2500$ K, richiedendo così alte temperature per il processo, il che porta a complicazioni nel ciclo, essendo le temperature di fusione delle due fasi rispettivamente intorno ai 2000 K e 1643 K. [11] Nella pratica questo problema può essere superato effettuando il ciclo in condizioni di bassa pressione parziale di ossigeno e la fattibilità di tale soluzione è stata dimostrata da Charvin et al. per la produzione di idrogeno [8]. E' stato preso come valore di riferimento per l'efficienza teorica intorno al 37,1% per questa redox pair (precedentemente stimata [8]), considerando l'energia necessaria per riscaldare 1 mole di magnetite da 600°C a 2100°C (446.51 kJ), l'entalpia della riduzione endotermica (242.84 kJ) e l'energia richiesta per riscaldare una mole di acqua da 25°C a 600°C (64.9 kJ), considerando anche il più alto valore di riscaldamento dell'idrogeno uguale a 286 kJ/mol. Se le fasi magnetite e wustite sono considerate per il *chemical looping*, allora le reazioni di riferimento per la riduzione e l'ossidazione, sia con H₂O che con CO₂, sono di seguito riportante:



Verranno menzionati alcuni esperimenti con i relativi risultati sperimentali precedentemente raccolti da scienziati che hanno utilizzato ossidi di ferro per condurre cicli termodinamici, proprio come è stato fatto in precedenza per gli ossidi di cerio. E' degno di nota Charvin et al., che studiò questo ciclo utilizzando la configurazione sperimentale mostrata in figura 2.23 per l'esecuzione della fase di riduzione ad alta temperatura.

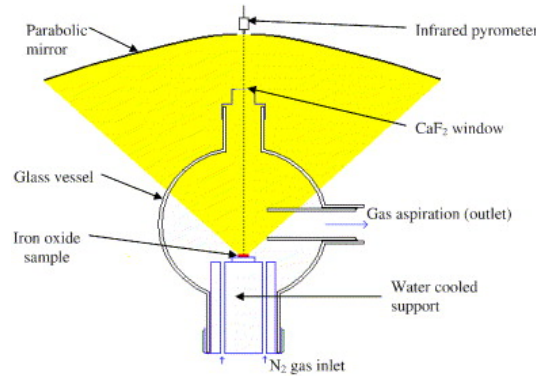


Figura 2.23: Strumentazione usata da Charvin et al. per condurre la reazione di riduzione [8]

È stata utilizzata una fornace solare per riscaldare il campione, composto da circa 1g di polvere commerciale di FeO_3 (purezza al 99.9%, 100 μm), lavorato sia direttamente che sotto forma di pellet. Il comportamento del campione è stato studiato nell'aria e in un atmosfera inerte (azoto, N_2). Nell'ultimo caso, il controllo dell'atmosfera è stato mantenuto attraverso un vessel di vetro circostante la zona di reazione e una pompa a vuoto per garantire la rimozione dell'ossigeno rilasciato, evitando la sua ricombinazione con la fase ridotta. Il campione è stato posizionato su un supporto raffreddato ad acqua, e la sua temperatura è stata misurata attraverso un pirometro a infrarossi posto al centro dello specchio. Il riscaldamento del campione è controllato regolando la sua posizione rispetto al piano focale dello specchio parabolico.

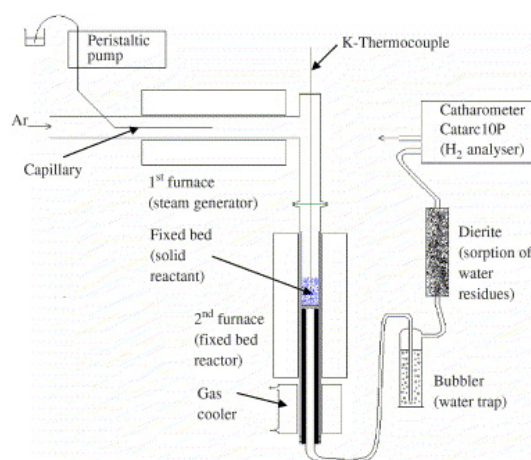


Figura 2.24: Strumentazione usata da Charvin et al. per condurre la reazione di ossidazione [8]

Questo ciclo redox non comprende la riossidazione completa alla fase ematite (Fe_2O_3), a causa di limiti termodinamici. Pertanto, partendo con Fe_2O_3 come materia prima, dopo la prima fase di riduzione nel primo ciclo in cui, se tutto avviene nel modo corretto, si completa a FeO , nei cicli redox seguenti verrà trattata solo la coppia Fe_3/FeO . Una completa riduzione verso FeO sarebbe in generale auspicabile. Ciò che è stato appena menzionato può essere compreso guardando la figura 2.25 che mostra le composizioni all'equilibrio rispettivamente per le moli del sistema $3\text{FeO} + \text{H}_2\text{O}$ (Fig. 2.25a) e per le moli del sistema $3\text{FeO} + \text{CO}_2$, (Fig. 2.25b), entrambe in atmosfera inerte N_2 alla pressione di 1bar.

Queste composizioni sono quelle interessate per la fase ossidativa, come riportato nelle reazioni 2.30 e 2.31. Dalla figura 2.25 è possibile notare che la fase Fe_2O_3 non è praticamente mai osservata all'equilibrio con H_2O , mentre la sua frazione molare si azzerava anche all'equilibrio con CO_2 per temperature superiore a 500°C .

Charvin et al. nel suo lavoro sperimentale si occupa solo dell'ossidazione con l'acqua, i prodotti finali ottenuti dipendono anche dalla composizione atmosferica, a

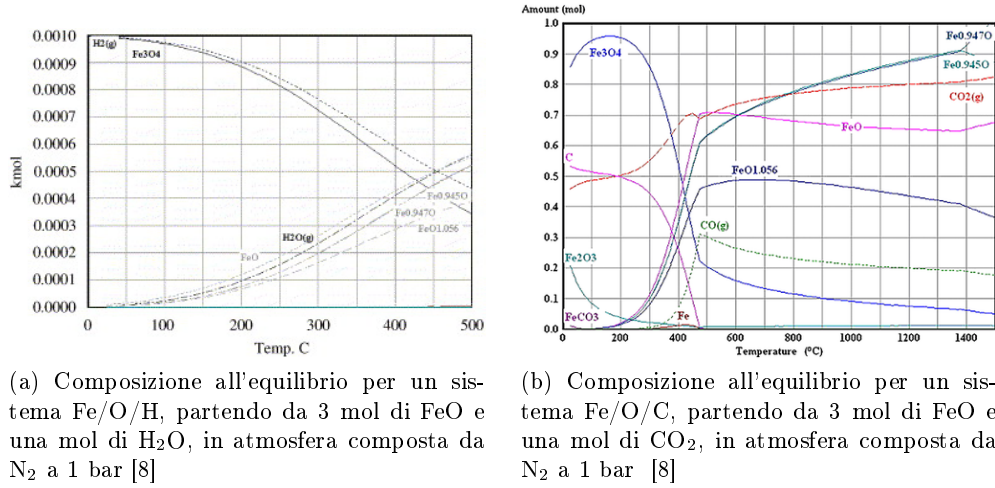


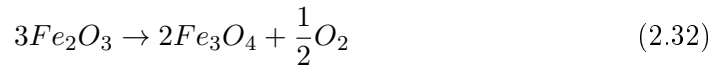
Figure 2.25: Composizioni all'equilibrio che coinvolgono gli ossidi di ferro.

seconda che sia usato N₂ o aria. Nella tabella 2.5 sono riassunti i risultati riferiti ad pellet di Fe₂O₃ riscaldato fino a 1700°C, ottenuti attraverso la diffrazione a raggi X.

Tabella 2.5: Risultati sperimentali per lo step di riduzione ad alta temperatura (1700°C), derivanti dal lavoro di Charvin et al.

Reactant	Atmosphere	Pressure (bar)	Heating time	Product	Mass fraction of wustite (%)	Chemical conversion (%)
Fe ₂ O ₃	N ₂	0.1	30 s	Fe ₃ O ₄ + FeO	85	95
Fe ₂ O ₃	N ₂	0.1	1 min	Fe ₃ O ₄ + FeO	93	98
Fe ₂ O ₃	N ₂	0.1	2 min	FeO	100	100
Fe ₂ O ₃	N ₂	0.8	2 min	Fe ₃ O ₄ + FeO	91	97
Fe ₂ O ₃	N ₂	0.8	5 min	Fe ₃ O ₄ + FeO	95	98.5
Fe ₂ O ₃	Air	0.8	15 min	Fe ₃ O ₄ + FeO	82	93.5

La temperatura di 1700 °C è oltre il punto di fusione di tutte e tre le fasi, perciò il campione viene osservato fuso. La reazione porta ad un miscuglio di Fe₃O₄ + FeO attraverso l'utilizzo di aria, mentre solo FeO, come auspicabile, è ottenuto usando N₂. Le due reazioni di riduzione coinvolte sono quella da ematite a magnetite, come già detto, di interesse solo nel primo ciclo, e quella da magnetite a wustite, come riportato rispettivamente nelle reazione 2.32 e 2.29:



La reazione di riduzione 2.32 risulta essere completa riscaldando l'ematite oltre i 1500°C, mentre la reazione di riduzione 2.29 porta a una serie di fasi di wustite non stechiometriche del tipo Fe_{0.909}O, Fe_{0.945}O e Fe_{0.947}O, secondo quello che ci si aspetta dalla termodinamica [8]. Nella riduzione in aria non viene mai raggiunto il

completamento in FeO, mentre la riduzione in atmosfera N₂ a 1 bar necessita solo di 2 minuti per ottenere una conversione del 100% in wustite, mantenendo la più bassa pressione parziale di ossigeno nel sito di reazione. Per quanto riguarda la fase di scissione dell'acqua a bassa temperatura, la termodinamica suggerisce di eseguire la reazione di ossidazione alimentata da acqua a temperature sotto 800°C. Per questo motivo è stato utilizzato un forno elettrico, l'attrezzatura è mostrata in figura 2.24. Il campione ridotto è stato posizionato in un reattore a letto fisso dentro un forno verticale. Prima della reazione il campione è stato macinato per migliorare l'area di contatto con il vapore e anche setacciato in modo da condurre esperimenti con particelle di diverse dimensioni. La temperatura del letto è misurata attraverso la termocoppia-K. Le portate di ingresso nel sito di reazione sono: 0.225 ml/min per l'acqua, poi evaporata in un altro forno per produrre vapore, e 220 Nml/min di argon (Ar). A partire dalla portata molare imposta dell' Ar ($\dot{n}_{Ar}$) e dalla frazione molare di H₂ (y_{H_2}), misurata attraverso un catarometro, la portata molare di H₂ ($\dot{n}_{H_2}$) è stata calcolata attraverso l'equazione 2.34, mentre il volume normale totale di H₂ (V_{H_2}) è stato calcolato attraverso l'equazione 2.35, dove l'integrale è esteso da un tempo t_0 fino all'istante $t_{0.5}$ nel quale la frazione molare di idrogeno parte dal 0.5%.

$$\dot{n}_{H_2} = \frac{y_{H_2}}{1 - y_{H_2}} \dot{n}_{Ar} \quad (2.34)$$

$$V_{H_2} = \frac{RT}{p} \times \int_{t_0}^{t_{0.5}} \dot{n}_{H_2} dt \quad (2.35)$$

La frazione molare di H₂ rilevata a valle del reattore è mostrata in figura 2.26.

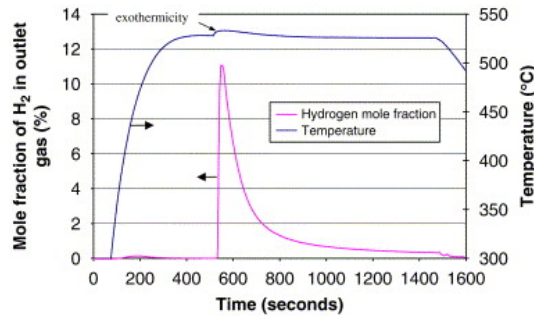


Figura 2.26: Frazione molare di H₂ e temperatura nel tempo, risultanti dal lavoro di Charvin et al. (massa campione: 2g di FeO, taglia particelle $30 < d_p < 50 \mu m$, portata volumetrica di argon 220 Nml/min)

Prima dell'esperimento, il reattore è stato pulito con Ar in modo da eliminare i residui di aria (e.g. ossigeno) all'interno del sistema. Successivamente il letto fisso è stato riscaldato fino alla temperatura target (circa 520°C), alla portata fissata di Ar, e poi alimentato attraverso vapore di Ar. Dalla figura, una debole produzione di H₂ è osservata prima dell'immissione del vapore, probabilmente a causa di umi-

dità all'interno del sistema. Comunque, è osservato un aumento della temperatura all'immissione del vapore, come conseguenza esotermica della reazione di ossidazione. È osservato un rapido aumento di H_2 , e poi una graduale decrescita verso un valore trascurabile, confermando l'avvenimento dell'ossidazione ed il riempimento di ossigeno nel reticolo dell'ossido di ferro.

In letteratura si possono riscontrare diverse considerazioni cinetiche riguardanti la reattività del materiale ridotto a acqua nella fase di scissione. La reattività del campione ridotto è fortemente influenzata dalla lavorazione dei materiali prima della reazione di ossidazione, il che compromette le sue proprietà. Infatti la lavorazione del materiale influenza la non stechiometria raggiunta prima che inizi l'ossidazione, e quindi la quantità di ossigeno assorbibile. Charvin et al. ha paragonato la riduzione solare della wustite con quella commerciale e i risultati ottenuti sono riassunti in tabella 2.6, dove le due tipologie di campioni sono distinte rispettivamente con pedici s e c.

Tabella 2.6: Risultati sperimentali di Charvin et al. per la fase di ossidazione a bassa temperatura: la wustite solare-ridotta e quella commerciale vengono confrontate in termini di volume di idrogeno prodotto, conversione chimica (basata su FeO stechiometrico) dell'iniziale campione e mole di idrogeno prodotto per grammo di FeO .

Exp. no	Reactant	Mass (g)	Particles size (μm)	T ($^{\circ}C$)	Reaction time (min)	Volume H_2 (ml)	Chemical conversion ^a (%)	mmol H_2 /g of FeO
1	FeO_s	2.35	$100 < d_p < 125$	675	32	17.3	7	0.33
2	FeO_s	2.35	$80 < d_p < 100$	675	40	72	29.5	1.37
3	FeO_c	2	$125 < d_p < 200$	575	28	71	34.1	1.58
4	FeO_c	2	$30 < d_p < 50$	480	29	70	33.6	1.56
5	FeO_c	2	$30 < d_p < 50$	525	50	138	66.4	3.08
6	FeO_c	2	$30 < d_p < 50$	575	44	191.2	92	4.27
7	FeO_s	2	$30 < d_p < 50$	575	28	112	53.9	2.5
8	FeO_s	2	$30 < d_p < 50$	525	18	60.9	29.3	1.36

Oltre la lavorazione del materiale, anche la temperatura del letto influisce intensamente sulla cinetica di ossidazione: maggiore è la temperatura, maggiore è, sia il massimo valore della frazione molare di idrogeno nel tempo, che la conversione finale raggiunta. Infine, il terzo fattore influenzante è la grandezza della particella: più è piccolo il diametro delle particelle, maggiore è, sia il picco di produzione dell'idrogeno che la conversione finale del campione. Un ulteriore quarto parametro che influisce sul risultato (in termini di cinetica e conversione totale) è il tempo di reazione considerato. [8]

Il lavoro condotto da Charvin et riguarda la produzione di idrogeno, sarà invece menzionato di seguito il lavoro condotto da Abanades et al. [4], in cui sono presenti risultati sperimentali relativi ai cicli termochimici, basati su ossidi di ferro, che implementano la reazione *CDS-Carbon Dioxide Splitting* al posto di quella di *WS-Water Splitting*.

Dalla figura 2.25b è evidente che la temperatura ottimale di conversione della CO_2 in CO , per composizione iniziale di equilibrio da moli di $3\text{FeO} + \text{CO}_2$, è circa 500°C , dove si osserva un valore di circa 30%. Inoltre mantenendo costante a 3 moli la quantità iniziale di FeO , e aumentando il rapporto CO_2/FeO , la quantità di Fe_3O_4 e CO_2 aumenta in modo “monotono” all’aumentare di questo rapporto, consentendo perciò di concludere che un eccesso di CO_2 è auspicabile per aumentare l’entità della reazione. E’ possibile trarre altre considerazioni interessanti, quali:

- pressioni sempre più basse sono favorevoli per la reazione di riduzione dell’ematite a FeO e alla fase non stechiometrica della wustite;
- la reazione termica dell’ematite a wustite diventa notevole indipendentemente dalla pressione se la temperatura è superiore a 1500°C .

Per quanto riguarda la fase della riduzione, anche in questo caso è utilizzato un impianto a forno solare per convertire la polvere commerciale di Fe_2O_3 in FeO . L’attrezzatura utilizzata per la fase di riduzione è mostrata nella figura sottostante 2.27.

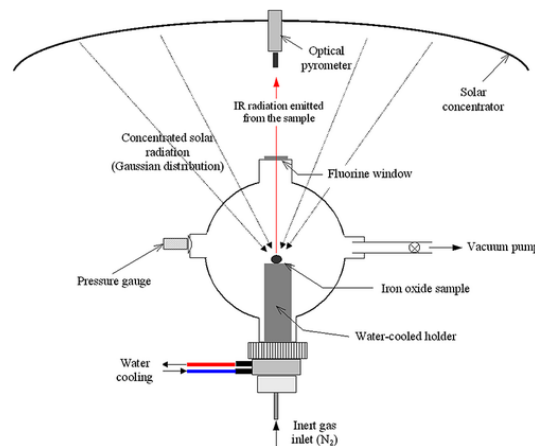


Figura 2.27: Reattore solare utilizzato da Abanades et al. [4] per eseguire la fase di riduzione da ematite verso la wustite in atmosfera controllata

Il campione è stato posizionato su un supporto raffreddato ad acqua, e riscaldato tramite le radiazioni provenienti dal forno solare composto da un eliostato e da un concentratore parabolico. Dopo la prima riduzione completa in aria da ematite a magnetite, la riduzione seguente in wustite viene eseguita in un’atmosfera inerte di azoto alla pressione di 0.2 bar. Il flusso di azoto (portata di N_2 fissata a 5 NL/min.), come di consueto, ha lo scopo di rimuovere l’ossigeno rilasciato vicino al campione, evitando perciò la sua ricombinazione con la fase ridotta. La seconda reazione di riduzione avviene oltre il punto di fusione della magnetite (1870 K). I campioni ridotti ottenuti, sottoforma di pellet, sono stati macinati e setacciati per ottenere campioni con particelle di diverse dimensioni. La diffrazione a raggi X ha rilevato che la fase

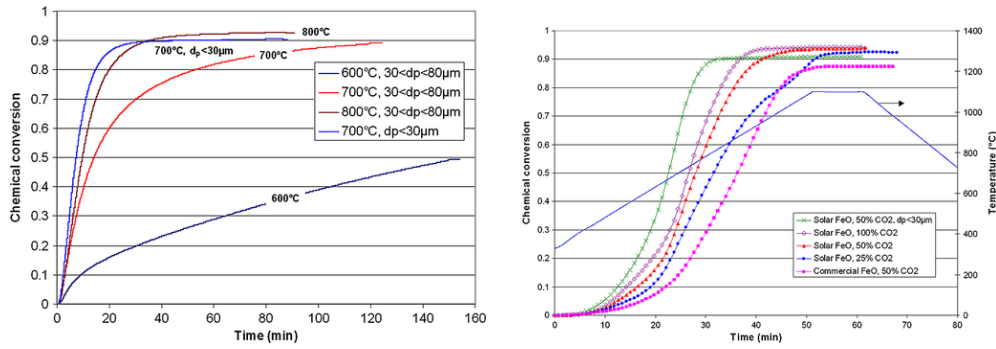
prevalente nei campioni ridotti era quella della wustite, oltre che una certa quantità di FeO_3 non convertito. Da un'analisi termogravimetrica (TGA) la frazione massica di FeO nella polvere solare ridotta risultava essere circa il 60%. L'ossidazione di tali campioni ricchi di FeO con CO_2 è poi studiata attraverso un'analisi TGA sia in condizioni dinamiche che di isoterma (la condizione isoterma viene eseguita in un range di 600-800 $^\circ\text{C}$, mentre quella dinamica fino a 1100 $^\circ\text{C}$). Entrambe le procedure sperimentali vengono utilizzate per verificare l'influenza di temperatura, CO_2 , concentrazione e grandezza delle particelle nella velocità di scissione del monossido di carbonio (CDS). Il sito di reazione è stato opportunamente purificato e riempito di argon prima degli esperimenti, in modo da rimuovere qualsiasi residuo di aria. Insieme alla riduzione solare dei campioni, contenenti come già detto circa il 60% in massa di FeO , per un confronto, è stata testata anche una polvere commerciale di FeO (purezza al 99%). Gli autori riportano le seguenti espressioni per la valutazione della conversione della polvere commerciale e delle molecole di CO prodotte per un grammo di FeO prodotto nel caso di campione solare ridotto:

$$X_{\text{FeO}} = 3 \frac{\Delta m}{16} \frac{M_{\text{FeO}}}{m_0} \quad (2.36)$$

$$n_{\text{CO}} = \frac{\Delta m}{16 m_0 x_{\text{FeO}}} \quad (2.37)$$

Prendendo come riferimento la stechiometria della reazione 2.31, Δm è la variazione in termini di massa del reticolo dell'ossigeno, M_{FeO} è la massa molare della magnetite, m_0 è la massa iniziale del campione e x_{FeO} è la frazione massica della wustite nel campione solare ridotto [4]. La figura 2.28 mostra i risultati ottenuti per la reazione di ossidazione isoterma (Fig.2.28a) e dinamica (Fig.2.28b). Per quanto riguarda quella isoterma (Fig.2.28a), sia la velocità di reazione (collegata alla pendenza delle curve) che la conversione finale aumenta all'aumentare della temperatura, perciò è riscontrata una forte dipendenza dalla temperatura ad una data dimensione delle particelle. A titolo esemplificativo, un'efficienza di conversione finale superiore al 90% si osserva ad una temperatura di 800 $^\circ\text{C}$ dopo 90 min, che corrisponde ad una produttività di 4,3 $\text{mmol}_{\text{CO}}/\text{g}_{\text{FeO}}$, contro un valore minimo teorico di 4,6 $\text{mmol}_{\text{CO}}/\text{g}_{\text{FeO}}$ per una completa conversione di FeO . Per quanto riguarda la reazione dinamica (Fig.2.28b), nella quale la rampa di riscaldamento è stata fissata a 15 $^\circ\text{C}/\text{min}$, si evidenzia che l'ossidazione di CO_2 inizia intorno ai 400 $^\circ\text{C}$, a prescindere dalla concentrazione di CO_2 nel gas di alimentazione. La massima concentrazione raggiunta è approssimativamente del 95% alla più alta temperatura testata (1100 $^\circ\text{C}$), corrispondente alla produzione di 4.4 $\text{mmol}_{\text{CO}}/\text{g}_{\text{FeO}}$. Anche in questo caso la velocità di reazione (inclinazione delle curve) aumenta con la temperatura fino al raggiungimento della massima concentrazione. [4]

E' possibile evidenziare (oltre alla dipendenza dalla temperatura) altri fattori che



(a) Risultati in condizioni isoterme, per il campione solare-ridotto, per temperature nell'intervallo 600-800 °C e diametro di particelle differenti, con una concentrazione di CO₂ del 50%

(b) Risultati in condizioni dinamiche, per i campioni analizzati, e per differenti concentrazioni di CO₂ e diametro delle particelle (quest'ultimo nel range 30-80 μm quando non specificato).

Figure 2.28: Risultati sperimentali in termini di conversione chimica rispetto al tempo, riguardante la fase di ossidazione, nel lavoro sperimentale di Abanades et al. [4].

influenzano i risultati:

- il tipo di materiale FeO utilizzato, FeO commerciale, molto vicino alla stechiometria esatta, ha portato a inferiori velocità di reazione, inferiori conversioni finali, se comparata con la produzione solare di FeO, che in effetti contiene diverse fasi non stechiometriche caratterizzate mediamente da una struttura del tipo $\text{Fe}_{1-\delta}\text{O}$, con δ vicino a 0,05;
- l'alta reattività a causa delle strutture non stechiometriche che può essere spiegata attraverso la formazione di grandi cluster anomali (aspetto non approfondito nel seguente lavoro);
- la grandezza delle particelle, più è piccolo il diametro delle particelle, maggiore è la velocità di reazione dovuta ad un aumento dell'area di contatto superficiale specifica
- la concentrazione di CO₂, maggiore è la concentrazione attorno al campione e maggiore è la velocità di reazione di ossidazione.

Il terzo punto è confermato sia nella curva isoterma che dinamica, nelle quali si osservano inclinazioni più ripide in caso di particelle più piccole. La conversione finale risulta invece circa la stessa. Infine è possibile affermare che i parametri che influenzano il ciclo termochimico basato sugli ossidi di ferro, utilizzato per l'implementazione della reazione WS e della reazione CDS nello step dell'ossidazione, sono:

- la temperatura coinvolta;
- il tipo di materiale usato;

- processi o trattamenti precedentemente subiti, che determinano la struttura del materiale e il suo livello di eventuale non stechiometria;
- la dimensione delle particelle;
- la concentrazione delle specie coinvolte;
- il tempo di reazione considerato.

Capitolo 3

Attività sperimentale

NEL capitolo in questione sarà descritta per intero l'attività sperimentale svolta. Viene condotta un'analisi termogravimetrica (TGA) su campioni di ossido di cerio e di ossido di ferro. Inoltre viene posta particolare attenzione sulla produzione di CO attraverso l'attuazione di una alimentazione di CO₂. Nella sezione seguente sono descritte la metodologia e l'attrezzatura adeguata, usate per svolgere questo tipo di attività.

3.1 Analisi termogravimetrica (TGA)

La termogravimetria tratta di quel ramo dell'analisi termica che studia la variazione in peso di una sostanza in funzione del tempo o della temperatura. Il profilo di variazione del peso viene registrato quando il campione viene sottoposto, in modo controllato, ad un riscaldamento oppure un raffreddamento.

Presso il laboratorio del dipartimento di Energia del Politecnico di Torino si è realizzato sperimentalmente il processo continuo di ossidoriduzione termochimica della ceria, concentrandosi principalmente sul ciclo redox a due fasi per la scissione di CO₂. Per comprendere meglio la fisica del sistema e gli effetti di ciclicità, sono stati condotti esperimenti in condizioni controllate usando un termogravimetro, ovvero uno strumento che rileva la variazione di peso di un materiale in seguito ad un riscaldamento, come risultato delle possibili decomposizioni che esso subisce in seguito al rilascio di prodotti gassosi. In generale, l'analisi termogravimetrica TGA è un'analisi termica quantitativa che consente di valutare la stabilità termica di un certo composto misurando quanta massa viene persa dal campione ad una certa temperatura, senza però distinguere la natura delle specie rilasciate [9]. I risultati ottenuti consistono in curve termogravimetriche, che riportano la massa in funzione della temperatura e contengono rilevanti informazioni sulla stabilità termica, le velocità e i processi di reazione e la composizione del campione. Un esempio tipico di curve termogravimetriche è mostrato in Fig. 3.1.

La TGA rivela solo fenomeni accompagnati da cambiamenti di peso mentre la DTA mostra anche quelli (come le transizioni di fase) non accompagnati da variazioni di peso. La curva DTG assomiglia alla curva DTA e il loro confronto permette di distinguere le trasformazioni che avvengono con variazioni di peso e entalpia da quelle che avvengono con sola variazione di entalpia [?].

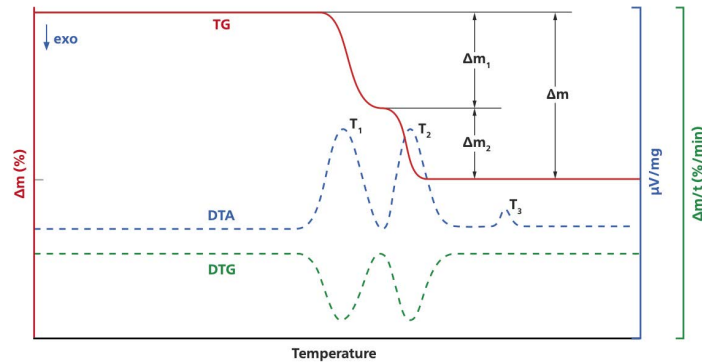


Figura 3.1: Curva termogravimetrica TG (fenomeni accompagnati da cambiamenti di peso) abbinata all'analisi termica differenziale DTA (comportamento termico in seguito a riscaldamento) in funzione della temperatura.

Quando la variazione di peso viene registrata in funzione del tempo, viene definita "*modalità isoterma*". In caso di "*modalità scansione*", la variazione di peso viene registrata in funzione della temperatura. Uno dei principi alla base dell'analisi termogravimetrica (TGA) è che la variazione di massa di un campione può essere studiata in condizioni programmate. La TGA, perciò, è usata principalmente per comprendere meglio eventi termici quali: assorbimento, adsorbimento, sublimazione, vaporizzazione, decomposizione, ossidazione e riduzione. Risulta utile, in aggiunta, per valutare la perdita di prodotti gassosi o volatili durante queste reazioni chimiche per nanomateriali, polimeri, fibre, film e rivestimenti. La TGA, oltre alla stabilità termica, permette anche di studiare la cinetica delle reazioni chimiche in varie condizioni. I fattori che influenzano principalmente la variazione in massa sono:

- Peso e volume del campione utilizzato per l'analisi;
- Forma fisica del campione;
- Forma e materiale del supporto/contenitore del campione;
- Natura dell'atmosfera in cui viene eseguita l'analisi;
- Pressione nella camera di campionamento;
- Tasso di riscaldamento/raffreddamento.

È noto che le condizioni di temperatura possono portare variazioni alla massa del campione e che non tutte le variazioni termiche possono influenzare il cambiamento di peso del campione. Fenomeni come la fusione e la cristallizzazione, ad esempio, non possono essere studiati usando la TGA.

Il termogravimetro utilizzato in laboratorio (modello: NETZSCH STA 2500 Regulus) è costituito da:

- Bilancia termica o termobilancia: si tratta di una bilancia di estrema precisione in cui il campione viene riscaldato progressivamente dalla temperatura ambiente fino a superare i 1500 °C con rampe di salita/discesa termica programmabili. La tecnologia disponibile si basa sull'uso di un sistema di monitoraggio elettronico a fotodiodi ad elevata sensibilità, utilizzati per il rilevamento continuo della posizione dei due bracci della bilancia: uno inserito nella fornace contenente il campione e uno sul quale viene posto un portacampione vuoto di riferimento [?];
- Fornace: realizzata generalmente in materiale refrattario (allumina Al_2O_3 con $T_{\text{fusione}} > 2000$ °C o quarzo con $T_{\text{fusione}} > 1700$ °C) ;
- Crogioli: contenitori destinati al contenimento del campione e al contrappeso di riferimento. Sono fabbricati con materiali inerti, come l'acciaio (per applicazioni a $T < 600\text{-}650$ °C), platino o allumina;
- Sistema con gas di spurgo che garantisce un'atmosfera controllata all'interno della fornace, mantenendo la giusta ventilazione e il ricircolo dei gas: in questo modo si espellono eventuali sostanze gassose rilasciate a seguito della decomposizione del materiale analizzato.
- Sistema di monitoraggio della temperatura: fondamentale per garantire la corretta realizzazione dei programmi termici, dal mantenimento della temperatura (isoterma) ad azioni transitorie di riscaldamento/raffreddamento (rampa di temperatura); la misurazione in continuo è realizzata mediante termocoppie in platino rivestite con materiale ceramico e poste all'interno della fornace in prossimità del campione analizzato [?];
- Interfaccia digitale per il controllo dello strumento, l'acquisizione e la visualizzazione dei dati.

I principali effetti termogravimetrici quantificabili grazie allo strumento sopra descritto riguardano le curve TGA al variare della massa assoluta (mg) o della massa relativa (%), i fenomeni di dissociazione chimica, la termocinetica delle reazioni, il comportamento redox e la composizione chimica del materiale [33].

Il termogravimetro STA 2500 è dotato di un bilanciamento differenziale con carico dall'alto avente una risoluzione termogravimetrica estremamente bassa. La bilancia

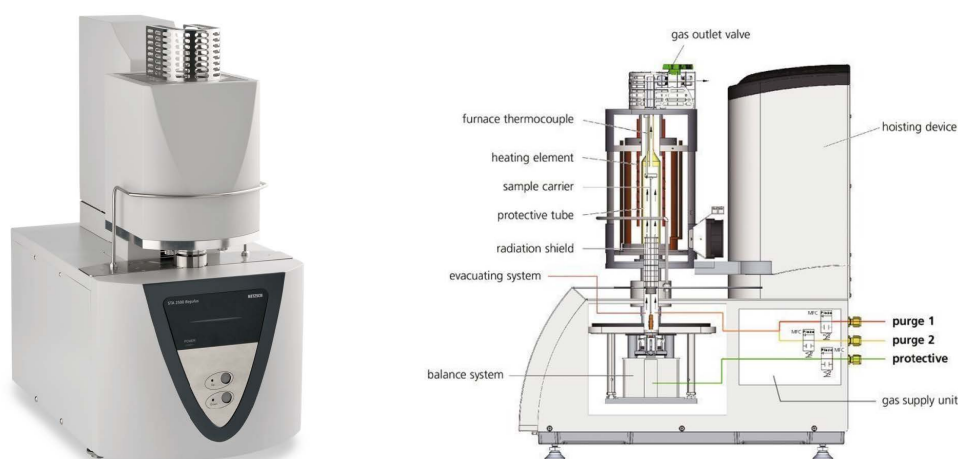


Figura 3.2: Termogravimetro NETZSCH STA 2500 Regulus utilizzato per l'analisi TGA.

Temperatura max. campioni: 1600°C (in base alla fornace, facilmente scambiabili)	- Fornace I: da TA a 1100°C (velocità di riscaldamento da 0,001 a 100 K/min) - Fornace II: da TA a 1600°C (velocità di riscaldamento da 0,001 a 50 K/min)	Precisione di temperatura: 0.3K
Range di pesata: ± 250 mg	Carico campione: 1 g max.	Risoluzione termogravimetrica: 0.03 µg
Termocoppia: tipo S	Sistema a tenuta di vuoto: fino a 10⁻⁴ mbar (10⁻² Pa)	Atmosfere gas: inerte, ossidante, vuoto

Figura 3.3: Specifiche tecniche del termogravimetro NETZSCH STA 2500 Regulus.

differenziale auto compensante (Fig. 3.4) opera grazie a due sottili bracci simmetrici, collegati rispettivamente all'asta su cui è posizionato il crogiolo di riferimento e all'asta relativa al crogiolo contenente il campione da analizzare. Entrambe le aste con i rispettivi crogioli sono collocate all'interno del forno. Il sistema di compensazione, costituito da due bobine magnetiche, è controllato da un sensore ottico ad alta precisione. Ciò evita i movimenti dell'asta garantendo un equilibrio stabile ed accurato con una tolleranza di pesatura pari a ± 250 mg. L'impostazione del bilanciamento differenziale serve inoltre a compensare i possibili effetti di galleggiamento che si potrebbero verificare durante le variazioni del flusso gassoso.

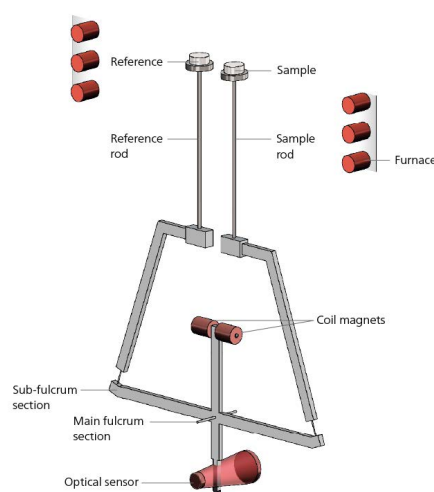


Figura 3.4: Rappresentazione schematica della bilancia differenziale a carico dall'alto dello STA 2500 Regulus.

3.2 Dimostrazione sperimentale: procedura e risultati

3.2.1 TGA effettuata per l'ossido di Cerio

Per le prove termogravimetriche eseguite sull'ossido di Cerio è stato utilizzato l'analizzatore termogravimetrico sopracitato (NETZSCH STA 2500 Regulus), sono stati eseguiti tre cicli redox, con tre diversi campioni di ossido di cerio:

- campione ossidato (si tratta di un campione che in partenza risulta ossidato, per via di un'altra prova precedentemente effettuata);
- campione ridotto (si tratta di un campione che in partenza risulta ridotto, per via di un'altra prova precedentemente effettuata);
- campione vergine (cioè un campione che non abbia subito nessun tipo di variazione).

Una volta conclusa la calibrazione del termogravimetro al fine di equilibrare il crogiolo di campionatura con quello di riferimento, il campione è stato riscaldato progressivamente dalla temperatura ambiente fino a 1600 °C programmando opportune rampe di salita/discesa termica. Le misurazioni sono state eseguite adoperando un crogiolo in allumina (Al_2O_3) avente una massa di 100 mg e riempito con polvere di ceria posizionata in modo da esporre costantemente la superficie del campione all'ambiente interno riscaldato. Secondo il programma termico implementato durante l'analisi, vi

è una fase iniziale di stabilizzazione pari a 5 minuti alla temperatura di 20 °C, al fine di rimuovere l'umidità residua e ossidare costantemente il campione prima della fase di riduzione, seguita da una rampa di riscaldamento con una pendenza di 50 K/min porta l'impianto a 1600 °C, temperatura alla quale avviene la riduzione della CeO₂ con conseguente rilascio di O₂ per una durata di 30 minuti per ciclo. La riduzione è seguita da una rampa di raffreddamento con una pendenza di -50 k/min, fino alla temperatura raggiunge il valore di 800 °C. A questo livello termico è prevista una prima fase di stabilizzazione di 5 minuti, poi l'ossidazione, e relativa produzione di CO mediante iniezione di CO₂, avviene per 15 minuti ed infine una seconda fase di stabilizzazione viene eseguita nuovamente per 5 minuti, prima di ricominciare con una rampa di riscaldamento per il ciclo successivo. La tabella 3.1 riassume il programma termico appena descritto, composto in totale da 19 segmenti.

Tabella 3.1: Segmenti di programmazione della procedura sperimentale di TGA eseguita su ossidi di Cerio

Segmento termico	$T_{iniziale}$ /durata o rampa termica/ T_{finale}	
#1	20°C/5 min/20°C	Stabilizzazione termica T_{amb}
#2	20°C/50 K min ⁻¹ /1600°C	Fase di riscaldamento
#3	1600°C/30 min/1600°C	Riduzione termica @1600°C
#4	1600°C/-50 K min ⁻¹ /800°C	Fase di raffreddamento
#5	800°C/5 min/800°C	Stabilizzazione termica @800°C
#6	800°C/15 min/800°C	Ossidazione termica @800°C
#7	800°C/5 min/800°C	Stabilizzazione termica @800°C
#8	800°C/50 K min ⁻¹ /1600°C	Fase di riscaldamento
#9	1600°C/30 min/1600°C	Riduzione termica @1600°C
#10	1600°C/-50 K min ⁻¹ /800°C	Fase di raffreddamento
#11	800°C/5 min/800°C	Stabilizzazione termica @800°C
#12	800°C/15 min/800°C	Ossidazione termica @800°C
#13	800°C/5 min/800°C	Stabilizzazione termica @800°C
#14	800°C/50 K min ⁻¹ /1600°C	Fase di riscaldamento
#15	1600°C/30 min/1600°C	Riduzione termica @1600°C
#16	1600°C/-50 K min ⁻¹ /800°C	Fase di raffreddamento
#17	800°C/5 min/800°C	Stabilizzazione termica @800°C
#18	800°C/15 min/800°C	Ossidazione termica @800°C
#19	800°C/5 min/800°C	Stabilizzazione termica @800°C

La portata volumetrica di Ar ($\dot{V}_{Ar}$) di 80 ml/min è stata utilizzata come gas di spurgo per tutta la durata dell'esperimento, tranne durante le fasi di ossidazione, quando la portata di CO₂ pari a 40 ml/min in una miscela di 50% Ar-50% CO₂.

La dimostrazione sperimentale è stata programmata in modo da compiere 3 cicli redox consecutivi ciascuno dei quali caratterizzato da una riduzione termica della

ceria a 1600 °C con una portata di argon pari a 40 ml/min e una successiva ossidazione a 800 °C con la miscela citata precedentemente. Nella parte alta della figura sottostante (Fig 3.5) sono visibili le rampe di temperatura relative ai differenti transitori termici programmati e l'andamento della curva TG connessa alla variazione di massa del campione. Nella zona bassa sono raffigurati gli andamenti della portata di argon (linea verde tratteggiata), con funzione protettiva e di smaltimento, e della portata di ossidante (CO₂: linea verde continua). Relativamente al primo ciclo, nel grafico TGA di riduzione si osserva una diminuzione di massa in corrispondenza della fase stabile a 1600 °C (segmento termico #3). Il successivo aumento di massa del campione, relativo al processo di ossidazione, si verifica prima di raggiungere la fase stabile a 800 °C.

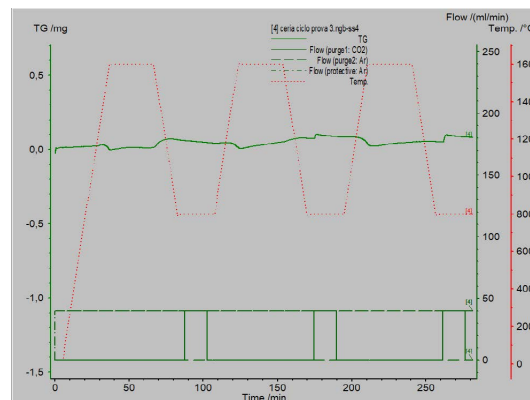


Figura 3.5: Esempio di output grafico del test termogravimetrico TGA condotto mediante il NETZSCH STA 2500 Regulus

La situazione è leggermente diversa per il secondo ciclo, dove la ceria rilascia ossigeno, diminuendo di peso, esattamente all'inizio della fase stabile a temperatura massima. L'ossidazione avviene invece con un lieve ritardo rispetto all'inizio della fase stabile a 800 °C: lo si può osservare dal brusco incremento di massa relativa poco dopo l'avvio del segmento termico #12. Nel terzo e ultimo ciclo la perdita di peso del campione inizia quasi contemporaneamente con la fase stabile a 1600 °C (segmento termico #15) mentre l'ossigeno viene riacquisito rapidamente all'inizio del segmento termico #18.

Sono stati trattati i dati utili disponibili, quali:

- il vettore del tempo con un passo temporale di 0,25 min;
- il vettore della temperatura del campione;
- la variazione di massa (in termini assoluti o relativi) nel tempo rispetto a il valore iniziale.

Queste informazioni sono disponibili per tutti e tre i campioni analizzati. Inoltre, per registrare eventuali rumori e/o disturbi di sottofondo delle apparecchiature spe-

rimentali, è stata eseguita un'analisi per la prima volta senza alcun tipo campione (prova in bianco). I dati effettivi sono così purificato da ogni tipo di disturbo in modo tale da ottenere valori più affidabili. Dopo aver valutato solo la massa del campione dopo ogni riduzione e ossidazione, la massa e le corrispondenti moli di ossigeno rilasciate vengono calcolate. Pertanto, è stato possibile valutare la non stechiometria $\Delta\delta$, come le moli di ossigeno atomico rilasciato per mole di ceria (ossido di cerio). Sono stati quindi valutati i volumi totali (in Sml), le portate volumetriche medie (in Sml min⁻¹), le produttività (in Sml g⁻¹) e i ratei di produzione (in Sml min⁻¹ g⁻¹) per l'ossigeno. Le portate volumetriche di ossigeno e le portate di produzione sono state mediate arbitrariamente su 30 minuti netti di riduzione ad alta temperatura. Ciò viene eseguito poichè ritenuto un modo possibile, ma allo stesso tempo giusto, di procedere. Esattamente gli stessi passaggi sono stati seguiti per la produzione di CO, con un differente intervallo di tempo utilizzato per la media dei valori, pari 15 minuti, cioè la durata effettiva della fase di ossidazione. La massa di riferimento di ceria per la valutazione di produttività e ratei di produzione è stata fissata al valore appena prima di ogni riduzione per il rilascio di ossigeno e appena prima di ciascuna ossidazione per la produzione di CO. Infine, è stata stimata l'efficienza termochimica dei cicli proposti. Essendo le masse dei tre campioni analizzati diverse, ha senso effettuare dei confronti con riferimento a variazioni di massa percentuali rispetto ai valori iniziali. Il campione ossidato, quello vergine e quello ridotto hanno rispettivamente una massa di circa 32,24 mg, 44,84 mg e 64,74 mg. Il campione ridotto ha quindi a massa doppia di quella ossidata. Inoltre non è noto in principio lo stato cristallografico del campione vergine. Di seguito una figura (Fig.3.6) che rappresenta le variazioni di massa dei tre campioni, monitorati dal termogravimetro NETZSCH STA 2500 Regulus durante 3 cicli redox consecutivi.

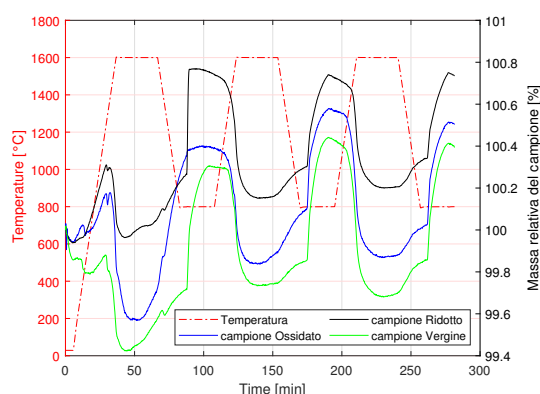


Figura 3.6: Curva TGA (per i tre campioni analizzati) e variazione di temperatura durante 3 cicli redox consecutivi

Nell'analisi che segue, il primo ciclo è stato considerato concettualmente separato dagli altri due, poiché la diversa natura iniziale dei campioni richiede una maggiore attenzione nei primi minuti di ciclicità per via del loro diverso comportamento.

La Figura 3.7 mostra i risultati ottenuti per il primo ciclo. La sotto-figura 3.7a mostra le tendenze generali delle variazioni di massa dei tre campioni, mentre la 3.7b mostra in dettaglio di ciò che accade nei primi minuti: dopo meno di un minuto, il campione ossidato mostra un picco di massa poi decrescente, assente negli altri due casi, in coerenza con il fatto di essere già ossidato. Subito dopo, il valore di massa ritorna a valori simili a quelli del campione ridotto. Durante la rampa di riscaldamento (vedi Figura 3.7a) il campione ridotto tende ad assorbire ossigeno nel reticolo, nonostante l'aumento della temperatura, coerentemente con il fatto di essere già ridotto e quindi più povero di ossigeno. Una volta raggiunto la temperatura di 1600 ° C, il campione ridotto ritorna al valore di massa iniziale, confermando il suo stato già ridotto prima di avviare il ciclo, mantenendo valori abbastanza costanti. Negli altri campioni si osserva invece una consistente diminuzione di massa (campione ossidato e vergine) e un decremento di massa percentuale più elevato nel caso vergine, che raggiunge un minimo intorno al 99,4% della massa iniziale, contro il valore di circa 99,6% del campione ossidato. Durante la rampa di raffreddamento, la massa del campione ossidato aumenta più rapidamente rispetto a il caso vergine. L'aumento di massa in questa fase è dovuto al riassorbimento dell'ossigeno residuo nel sistema, essendo ancora assente un flusso di CO₂. Nella fase di ossidazione, durante la quale viene iniettata CO₂, il campione ossidato non è particolarmente influenzato, a differenza degli altri due casi: l'incremento più ripido di massa si osserva per il campione ridotto, come previsto, con valori relativamente alti di derivata primo (vedere la Figura 3.7d), fino a raggiungere un valore di plateau, mantenuto poi per tutto il resto dell'ossidazione e della successiva stabilizzazione termica a 800 ° C. Il campione vergine mostra una derivata prima progressivamente decrescente, fino alla fine del ciclo, come si può vedere dalle figure. Le informazioni riguardo la derivata prima complessiva sono riportate nella Figura 3.7c.

La figura 3.8 mostra i risultati ottenuti per il secondo e terzo ciclo. In generale, si osserva che i valori medi percentuali di massa rispetto a quelli iniziali aumentano, procedendo dal campione vergine, a quello ossidato, fino al ridotto. Per quanto riguarda la Figura 3.8a, il valore di massa percentuale medio più elevato del campione ridotto può essere spiegato attraverso la natura del campione stesso: essendo inizialmente ridotto, durante i cicli successivi mantiene, come previsto, una massa media superiore al valore iniziale, avendo assorbito un po' di ossigeno (in particolare durante il primo ciclo di ossidazione). Nella figura 3.8b è possibile osservare i picchi, sia positivi riferiti all'ossidazione (Figura 3.8c), sia negativi riferiti alla riduzione (Figura 3.8d), i quali sono più intensi per il campione ossidato, meno intensi per il campione vergine, ed infine per il campione ridotto si ha il picco più debole in valore assoluto. La rapidità con cui varia la massa del campione è correlata alla velocità con cui la reazione sta procedendo, in questo caso, il comportamento dei campioni può essere correlato alla loro massa assoluta: più leggero è il campione (cioè, più

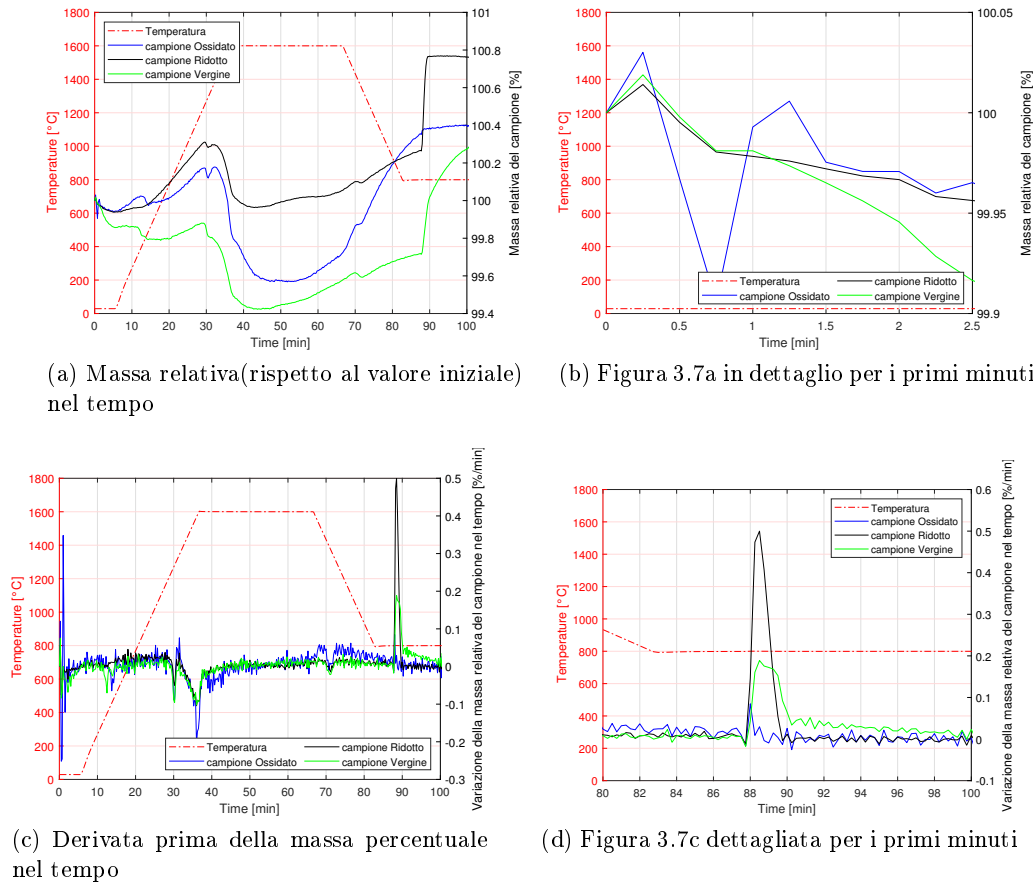
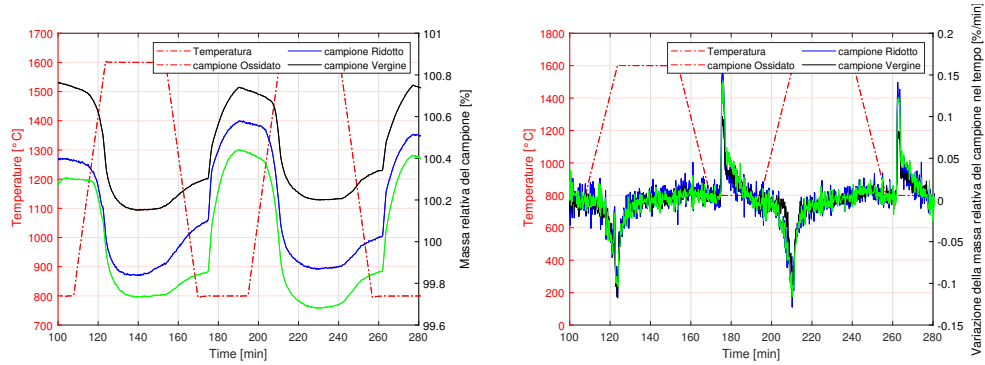


Figure 3.7: Risultati TGA per il primo ciclo relativi ai tre campioni analizzati nel tempo, insieme all'andamento della temperatura

leggera è la massa reagente da processare) ad una data portata di gas di spurgo (Ar) inviata al sistema, maggiore è la rapidità con cui può ossigeno o anidride carbonica penetrare in tutto il campione e provocare la reazione. Questo risultato è coerente con cosa è stato riportato in precedenza dalla letteratura, sebbene i sistemi analizzati siano abbastanza diversi (vale a dire, reattori e TGA): se massa o portata del materiale reattivo redox aumenta, a una data portata gas di spurgo, allora si avrà una pressione parziale di ossigeno maggiore durante la riduzione e una minore pressione parziale di anidride carbonica durante l'ossidazione. Questo porta a ciò che è stato osservato nei risultati ottenuti, cioè fasi di riduzione e ossidazione in un certo senso più efficaci, dal punto di vista della velocità di reazione.

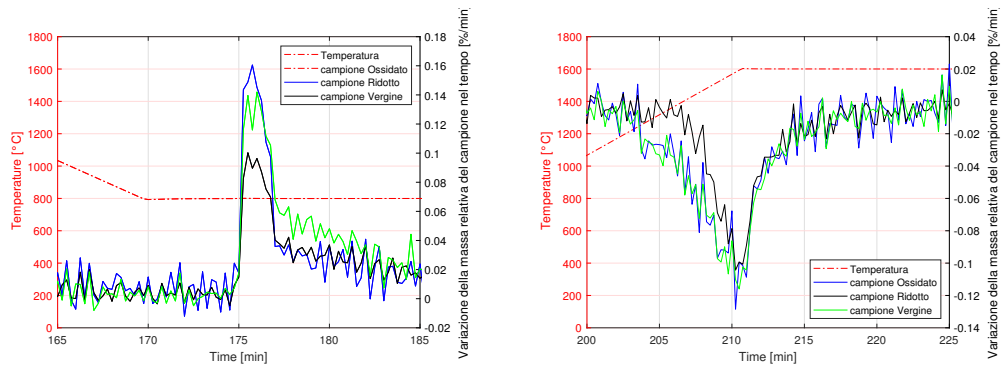
Sono stati calcolati poi le produttività [Sml/g] e i ratei di produzione di O_2 e CO (Sml/min/g) per i cicli 2 e 3.

La Figura 3.9 riporta i risultati ottenuti per l' O_2 , mentre la figura 3.10 esplica quelli della CO. Come detto in precedenza i riferimenti per il calcolo di queste quantità sono: 30 minuti di riduzione netta a 1600 °C e massa del campione immediatamente prima della riduzione per O_2 , mentre per CO, 15 minuti di ossidazione



(a) Massa relativa(rispetto al valore iniziale) nel tempo

(b) Derivata prima della massa percentuale nel tempo



(c) Figura 3.8b dettagliata per la fase di ossidazione

(d) Figura 3.8b dettagliata per la fase di riduzione

Figure 3.8: Risultati TGA per il secondo e terzo ciclo relativi ai tre campioni analizzati nel tempo, insieme all'andamento della temperatura

netta a 800 °C e massa del campione immediatamente prima dell'ossidazione. I ratei di O₂ sono tutti pressochè intorno al valore di 0.1 Sml min⁻¹ g⁻¹. Questi valori sono comunque soggetti al modo in cui vengono valutati: se varia l'intervallo di tempo considerato, ovviamente la media anche i valori varieranno. Pertanto, devono essere considerati solo come valori indicativi e funzione della definizione utilizzata per la loro valutazione.

Per quanto riguarda la CO, il campione vergine ha mostrato il tassi più alti, con circa 0,55 Sml/min/g, seguito dal campione ossidato con valori compresi nel range 0.43-0.46 Sml/min/g, ed infine quello ridotto, con valori intorno a 0.37-0.41 Sml/min/g. Le migliori percentuali in termini di rese di CO del campione vergine possono essere ricondotte all'assenza, all'inizio della vita del campione, di effetti deleteri dovuti alla ciclicità termica.

Mentre i volumi standard e le portate volumetriche medie di O₂ e CO per i tre campioni, riferite ai cicli 2 e 3, sono nella seguente Figura 3.11.

La differenza tra la non stechiometria dell'ossigeno termochimicamente stabile del materiale redox nelle condizioni di ossidazione (δ_{ox}) e nelle condizioni di ridu-

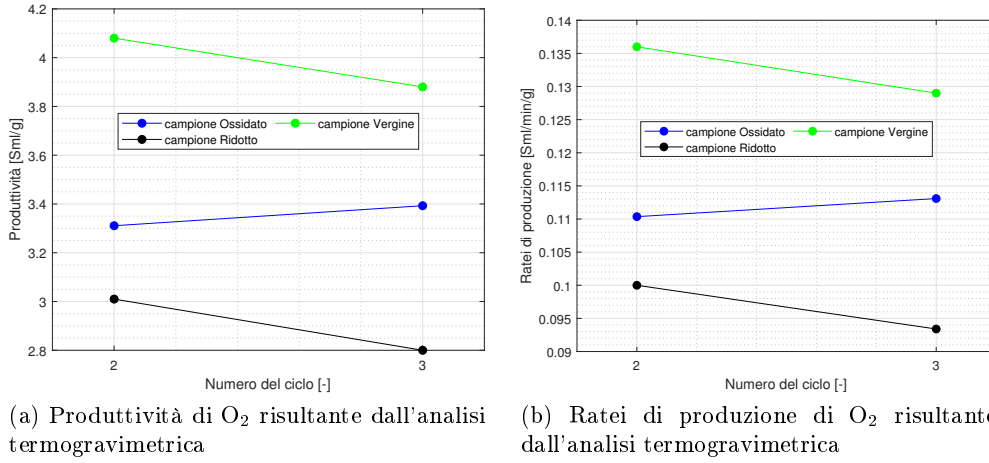


Figure 3.9: Produttività e ratei di produzione di O₂ riferiti ai cicli 2 e 3, per i campioni analizzati

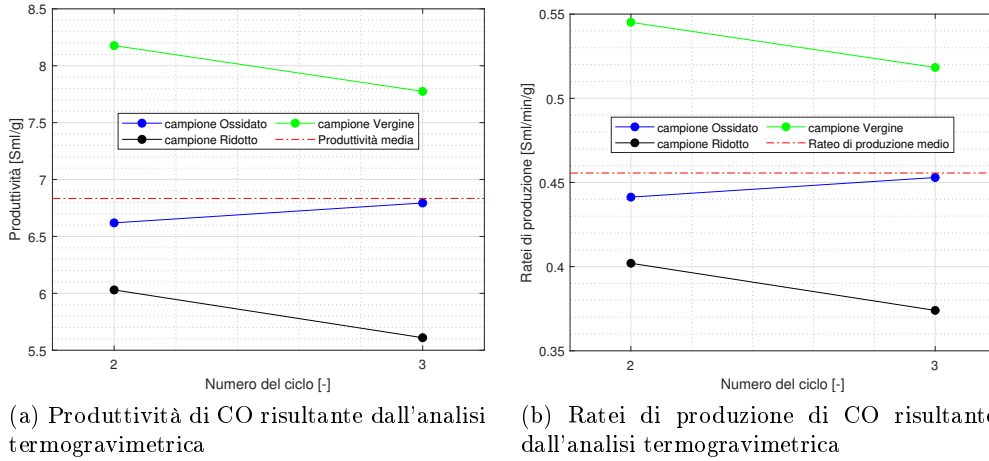


Figure 3.10: Produttività e ratei di produzione di CO riferiti ai cicli 2 e 3, per i campioni analizzati

zione (δ_{red}) coincide con la capacità di scambio di ossigeno (*OEC: oxygen exchange capacity*, $\Delta\delta = \delta_{red} - \delta_{ox}$). L'OEC ($\Delta\delta$) è un parametro chiave di ottimizzazione, in quanto è direttamente correlato alla quantità specifica di combustibile (nel nostro caso monossido di carbonio) che può essere prodotta ad ogni ciclo per unità di massa di CeO₂. Per ciascun ciclo di ossidoriduzione si verifica una diminuzione della massa di CeO₂ già verso la fine della fase di riscaldamento, che precede la riduzione termica a 1600 °C. Il valore di OEC è stato valutato dai dati TGA come differenza relativa tra il peso del campione perfettamente ossidato e il peso dello stesso campione una volta ridotto, che corrisponde alla quantità di ossigeno rilasciata durante la fase di riduzione. Dalla conversione di quest'ultima in moli di O₂, normalizzate per le moli di CeO₂ di ogni campione, si ricava il parametro chiave $\Delta\delta$ riferito alla capacità glo-

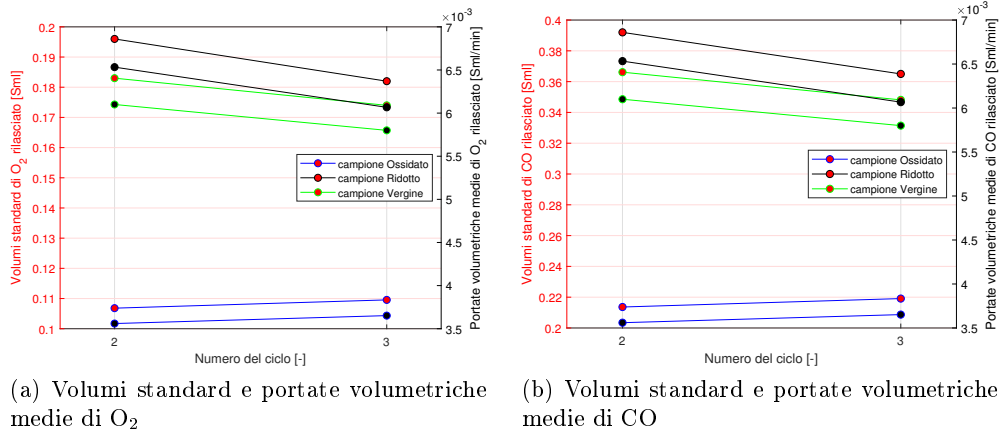


Figure 3.11: Volumi standard e portate volumetriche medie di CO e O₂ risultanti dall'analisi termogravimetrica, riferiti ai cicli 2 e 3, per i campioni analizzati

bale di scambio di ossigeno da parte della polvere di ceria sottoposta alle condizioni termiche descritte dal grafico TGA in figura 3.6. Si osserva la stretta correlazione tra Δm_{CeO_2} e $\Delta\delta$: quanto maggiore è riduzione di massa del campione di CeO₂, tanto maggiore sarà il rilascio di ossigeno e, di conseguenza, il valore del difetto molare $\Delta\delta$.

La Figura 3.12 mostra la non-stechiometria ottenuta per i cicli 2 e 3, per i tre differenti campioni. Il primo ciclo non è stato incluso, essendo intrinsecamente non affidabile per valutazioni di questo tipo, a causa di interferenze sorte all'inizio possibilmente per condizioni atmosferiche non corrette vicine al materiale redox e al diverso stato iniziale dei campioni; infatti, nel ciclo 1 per i casi ossidati e ridotti si ottengono valori negativi. Bisogna effettuare una considerazione, che funga da condizione necessaria per i risultati ottenuti in questo lavoro, in modo da avere un significato potenzialmente corretto. In generale, i valori ottenuti di "oxygen exchange capacity - $\Delta\delta$ " sono confrontabili con quelli della letteratura, nonostante i sistemi analizzati sono, ancora una volta, abbastanza differenti (cioè reattori e le prove TGA eseguite), così come le condizioni imposte (come la temperatura di riduzione). La media ottenuta in questa analisi è di circa 0,02625, contro un valore medio di 0,0375 ottenuto dall'analisi di Furler et al. [22], che ha condotto la riduzione ad una temperatura leggermente inferiore, di 1773 K invece di 1873 K, e l'ossidazione a 1273 K invece di 1073 K. Dalla figura 3.12 è possibile osservare un aumento dal ciclo 2 al ciclo 3 per il campione ossidato, e una diminuzione per il campione ridotto e per quello vergine. Il campione vergine induce una $\Delta\delta$ sempre maggiore di quella del campione ossidato, mentre per il campione ridotto si hanno valori più bassi tra i tre per entrambi i cicli. Per quanto riguarda il campione ridotto si spiega osservando che nel ciclo 2 il campione ridotto è influenzato dalla completa ossidazione che segue il ciclo 1, mentre nel ciclo 3 è invece influenzato dall'ossidazione successiva al ciclo

2; in altre parole il fatto che il campione sia inizialmente ridotto porta ad un rilascio di ossigeno di ciclo in ciclo sempre più carente. Nel caso del campione ossidato, $\Delta\delta$ per il ciclo 3 è maggiore rispetto al ciclo 2. Essendo la massa percentuale raggiunta durante la riduzione più o meno la stessa nei due cicli (99,8-99,9%), questo effetto è la conseguenza di un aumento percentuale della massa più elevato nella seconda ossidazione rispetto alla prima. Risulta utile precisare che dalle equazioni 2.19 a 2.21 è chiaro come $\Delta\delta$ può essere effettivamente interpretato in due modi diversi, cioè, o come moli di ossigeno rilasciate per mole di ceria o come moli di fuel prodotte per mole di ceria. Queste due definizioni coincidono solo nel caso di cicli ripetuti in modo identico, cioè con identiche entità di riduzione e ossidazione. Questo non è più vero se i cicli sono leggermente diversi tra loro, come accade nella realtà: in questo caso, la prima interpretazione (relativa all'ossigeno rilasciato) vale se $\Delta\delta$ viene valutato considerando un dato stato ossidato e il successivo stato ridotto, mentre la seconda interpretazione (relativa al combustibile prodotto) vale se $\Delta\delta$ è valutato considerando un dato stato ossidato e il precedente stato ridotto. In questa analisi, come detto in precedenza, è adottata la definizione relativa all'ossigeno.

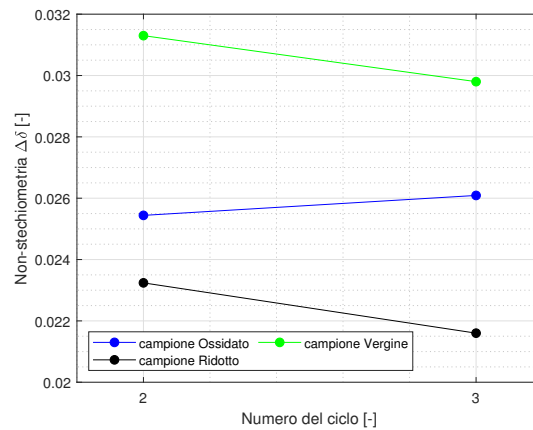


Figura 3.12: Non-stechiometria $\Delta\delta$ risultante dall'analisi termogravimetrica, per i cicli 2 e 3, e per i tre campioni analizzati

Tabella 3.2: Tabella riassuntiva per confronto tra risultati estrapolati dalla letteratura e quelli derivanti dal presente lavoro.

Chueh et al. [19]	Scheffe et al. [38]	Welte et al. [42]	Furler et al. [22]	Lavoro presente
$\Delta\delta$ [-]				
	0.035	0.0162 - 0.0463	0.037 - 0.038	0,02625
Produttività di CO [Sml/g]				
7				6.8341
Ratei di produzione di CO [Sml/min/g]				
1.6			0.22 - 2.22	0.4556

La Tabella 3.2 riassume e confronta i risultati medi recuperati dalla letteratura e risultati medi del presente lavoro, in termini di non-stechiometria raggiunta, pro-

duttività e ratei di produzione di CO. Questo confronto è utile per evidenziare la somiglianza tra i diversi risultati, sebbene le condizioni sperimentali implementate siano leggermente diverse (ad es. in termini di temperature, portate, tipologia e masse dei campioni di ceria). Il confronto più coerente è sicuramente quello con i risultati di Furler et al. [22], essendo entrambi i lavori basati su un'analisi termogravimetrica (TGA).

Si passa poi alla valutazione dell'efficienza di conversione termochimica, adottando la formula seguente:

$$\eta_{thchem,CO} = \frac{n_{CO}HV_{CO}}{\int P_{th}dt + E_{Ar} \int \dot{n}_{Ar}dt} \quad (3.1)$$

$$Q_{th} \approx \frac{m_{CeO_2}c_{p,CeO_2}\Delta T_{CeO_2} + n_{Ar}\dot{c}_{p,Ar}\Delta t\Delta T_{Ar}}{e} \quad (3.2)$$

Questa espressione ha lo stesso significato dell'equazione 2.28 sopra citata, con la differenza che la potenza erogata è puramente termica e non solare ad alta temperatura. Il numeratore è l'energia in uscita, data dal prodotto tra le moli di CO prodotta (n_{CO}) e il potere calorifico molare del CO (HV_{CO}), pari a 281,4 kJ/mol. La portata molare di argon Ar ($\dot{n}_{Ar}$) utilizzato è di 80 ml/min. Il denominatore contiene l'energia termica fornita al sistema ($\int P_{th} dt$) e l'energia necessaria per separare l'intera portata molare di Ar. Il calore viene erogato all'interno dell'analizzatore termogravimetrico attraverso un'alimentazione elettrica. Nel caso in cui il processo fosse alimentato da radiazione solare, si potrebbe calcolare l'efficienza *solar-to-fuel*, in questo caso è stato stimato un valore medio per l'efficienza dell'intero ciclo, e per ogni ciclo, e non quelli istantanei. Una stima precisa è molto difficile da eseguire, a causa di diversi fattori e parametri che dovrebbero essere presi in considerazione, ma complicati da valutare, in particolare per la potenza termica erogata al forno. Tra questi fattori vi sono le perdite termiche verso l'ambiente esterno, e l'entalpia di riduzione/ossidazione. L'energia termica fornita al sistema (Q_{th}) è stata stimata tenendo conto solo della rampa di riscaldamento del ciclo, e si compone di due contributi, calore sensibile consegnato al campione di ceria e quello indirizzato alla portata di Ar, per riscaldarli da 800 ° C a 1600 ° C. Le fasi a temperatura costante sono in qualche modo incluse attraverso le perdite termiche (cioè in condizioni stazionarie, la potenza termica dall'esterno deve bilanciare solo l'eventuale entalpia di reazione, che è stato trascurato, e le perdite termiche). La rampa di raffreddamento non è stata considerata, poiché il calore in questo caso è in uscita dal sistema verso l'esterno. Sono state necessarie alcune approssimazioni, infatti entrambi i calori specifici di ceria e argon sono stati considerati costanti con la temperatura, inoltre il calore specifico della ceria varia anche con la non stechiometria, ma è stato estrapolato un valore indicativo di 0,523 J/g/K dalla letteratura. Un'altra approssimazione riguarda la massa del campione di ceria, che è stata considerata costante durante il ciclo nella

formula dell'efficienza, e uguale al valore iniziale per ogni ciclo (cioè, subito dopo la precedente ossidazione, poichè le variazioni sono molto piccole). Il calore specifico dell'argon è fissato a 20,8 J/mol/K. È stato considerato l'intervallo di tempo per l'integrazione di 16 minuti per la potenza termica, e 87 minuti (tutta la durata del ciclo) per la potenza di separazione dell'argon. Se l'efficienza termica del sistema è fissata a $\epsilon=98\%$, per tenere conto delle perdite termiche, considerando tutte le ipotesi appena citate, si giunge ai risultati sotto raffigurati (Fig.3.13).

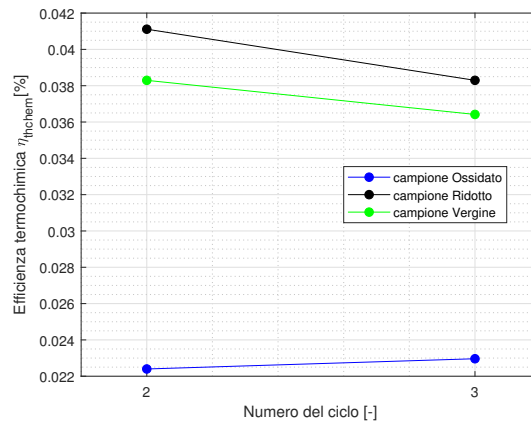


Figura 3.13: Efficienze termochimiche derivanti dall'analisi TGA, per i cicli 2 e 3, per i tre campioni analizzati

E' visibile un aumento dell'efficienza per il campione ossidato e una diminuzione negli altri due casi, procedendo dal ciclo 2 al ciclo 3. Tutti i valori ottenuti sono dell'ordine del $10^{-2}\%$, e i più alti sono quelli riferiti al campione ridotto. Il valore medio complessivo è intorno al 0,033%, mentre il valore di picco è intorno al 0,041%, raggiunto dal campione ridotto nel ciclo 2. I valori recuperati dalla letteratura sono dell'ordine del $10^{-1}\%$ se si considera la produzione di idrogeno invece che quella di CO (Welte et al. [42]), e dell'ordine dell'1-2% nel caso in cui sia usato un reattore a cavità solare [22]. Sebbene questi valori siano stati ottenuti in condizioni leggermente diverse in termini di tecnologia, materiale e temperature, ed inoltre utilizzando espressioni analitiche leggermente diverse (valori e ipotesi) sono del tutto comparabili qualitativamente, tenendo presente che un confronto maggiormente affidabile dovrebbe provenire sicuramente da condizioni di funzionamento sperimentale adottate il più simili possibile.

Per presentare alcuni risultati relativi alla cinetica del processo è necessario introdurre alcune definizioni, facendo riferimento a ciò che è riportato in letteratura [7]. Se $m(t)$ è la massa del campione al tempo t , m_0 è il suo valore iniziale a tempo $t=0$, e m_∞ la massa stechiometrica del campione completamente reagito (o semplicemente la massa del campione reagito fino all'estensione di reazione considerata). Si può definire la funzione di conversione temporale $\alpha(t)$:

$$\alpha(t) = \frac{m(t) - m_0}{m_\infty - m_0} \quad (3.3)$$

La funzione $\alpha(t)$ conferisce informazioni su quanto velocemente la massa del campione attraversa l'intervallo di massa considerato (o l'intervallo di massa stechiometrico, se si considera la completa reazione), partendo dal valore iniziale fino a quello reagito (o reagito completamente). Questo è applicabile sia alla fase di ossidazione che di riduzione. In questa analisi, è stato definito un ciclo completo quello per cui si ha una riduzione e una corrispondente seguente ossidazione. Per quanto concerne i risultati ottenuti per il campione di cerio e presentati fin ora:

- la massa iniziale di riduzione $m_{0,red}$ è stata definita come il valore di massa alla fine della precedente ossidazione (appena prima della drastica riduzione di massa), con $m_{\infty,red}$ corrispondente al minimo di massa raggiunto durante la riduzione;
- la massa iniziale di ossidazione $m_{0,ox}$ è stata definita come il valore della massa appena prima dell'ossidazione, con $m_{\infty,ox}$ corrispondente al valore di massa reagita alla fine dell'ossidazione.

La definizione adottata per $m_{\infty,red}$ deriva dal fatto che durante la rampa di raffreddamento la massa del campione tende ad aumentare di nuovo, come già detto, possibilmente a causa dell'ossigeno residuo nel sito di reazione. Perciò ha senso considerare solo la parte effettiva di massa decrescente.

La principale motivazione per cui si definisce la gradezza $\alpha(t)$ risiede nel calcolo della sua derivata prima nel tempo, la quale osservata sotto un punto di vista sperimentale rappresenta la velocità di reazione $r(t)$ del processo studiato:

$$r(t) = \frac{d\alpha}{dt} \quad (3.4)$$

In questo lavoro, $r(t)$ è misurato in s^{-1} . I valori numerici delle corrispondenti ratei di reazione per i cicli analizzati sono mostrati per completezza in figura A.2 (nell'appendice A A): può essere osservato che quasi in tutti i casi il rateo al quale la reazione procede diminuisce passando dal ciclo 2 al ciclo 3, probabilmente a causa di alcuni effetti ciclici che si verificano nei campioni. I tassi più alti sono di circa $0,2 s^{-1}$ per la riduzione e circa $0,25-0,35 s^{-1}$ per l'ossidazione.

I risultati in termini di conversione $\alpha(t)$ sono mostrati in Figura 3.14. Per quanto riguarda le fasi di riduzione (figura 3.14a), anche se il campione ridotto sembra reagire più velocemente all'inizio, la maggiore pendenza è raggiunta dal campione ossidato. Invece per quanto riguarda le fasi di ossidazione (figura 3.14b), tutti e tre i campioni tendono a reagire rapidamente all'inizio per approssimativamente due minuti, successivamente si osserva un improvviso decrescere della pendenza. Un

commento rilevante è che la pendenza più alta per tempi più alti è quella per l'iniziale riduzione del campione, che sembra ossidarsi più velocemente. Inoltre la pendenza più alta per tempi sempre maggiori è quella del campione inizialmente ridotto, che sembra ossidarsi più velocemente. Un'ultima ulteriore considerazione riguarda la pendenza finale per la riduzione, la quale si avvicina a un valore zero (in realtà ciò avviene *by construction*, poiché è stato preso il valore minimo di massa), questo non accade per l'ossidazione, il che significa che quest'ultimo non è completa quando viene rimossa l'alimentazione di CO_2 .

Le seguenti figure (sottotfig. 3.14a, 3.14b) sono mostrate nel dettaglio dei minuti iniziali e finali delle fasi a cui si riferiscono nell'appendice A.

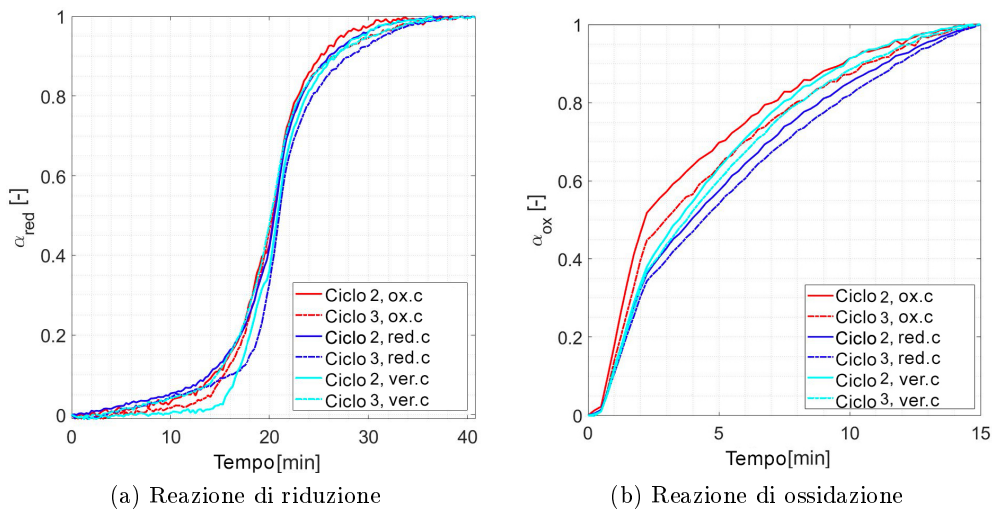


Figure 3.14: $\alpha(t)$ per le reazioni di riduzione ed ossidazione

3.2.2 TGA effettuata per l'ossido di Ferro

L'analisi termogravimetrica eseguita sugli ossidi di ferro, tramite l'analizzatore termogravimetrico STA 2500 Regulus, è effettuata in 3 step, utilizzando come materia prima una polvere di Fe_2O_3 disponibile su scala di laboratorio. Di seguito verranno descritte le tre sottoparti sperimentali:

- riduzione termica e ciclo di ossidazione basato su aria;
- riduzione termica con H_2 e ciclo di ossidazione con CO_2 ;
- ciclo equivalente *mixato*.

3.2.2.1 Riduzione termica e ciclo di ossidazione a base d'aria.

La prima procedura sperimentale, riferita al Test #1 riportato sotto, è stata condotta prendendo come riferimento il lavoro di Bush and Loutzenhiser [7]. Dopo

aver riscaldato il campione fino a 1623 K in Ar, iniziando da temperatura ambiente attraverso una rampa di 20 K/min, sono stati eseguiti 10 cicli redox a questo livello termico. Ogni ciclo era composto da una riduzione al 100% in Ar (80 ml/min) e da una ossidazione 50% in aria e 50% in Ar (40 ml/min + 40 ml/min), dato che l'analizzatore richiede per tutto il tempo una portata di gas protettivo. La massa del campione del Test #1 è circa 21,495 mg. Nella tabella di seguito (Tab. 3.3) è riportato il programma termico appena descritto.

Tabella 3.3: Segmenti di programmazione della procedura sperimentale di TGA eseguita su ossidi di Ferro, per il Test #1

Segmento termico	$T_{iniziale}$ /durata o rampa termica/ T_{finale}
#1	20°C/5 min/20°C
#2	20°C/20 K min ⁻¹ /1350°C
#3	1350°C/15 min/1350°C
...	...
...	...
...	...
#23	1350°C/15 min/1350°C
#24	1350°C/-20 K min ⁻¹ /25°C

L'immagine 3.15 riporta l'output dell'analisi termogravimetrica-TGA in termini di massa relativa del campione (l'iniziale decrescita della massa mostrato in figura 3.15a, non è stata considerata, poiché è dovuta alla stabilizzazione della massa all'interno dell'analizzatore).

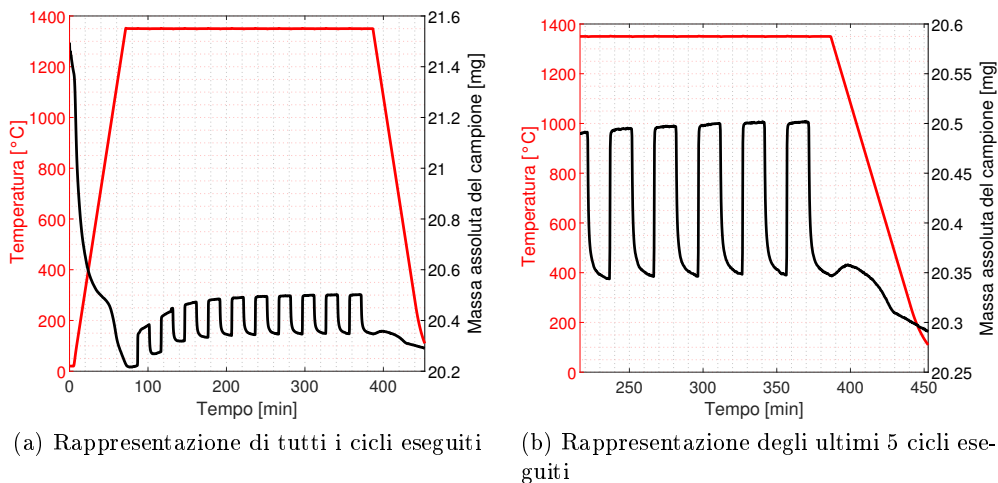


Figure 3.15: Rappresentazione della variazione della massa dell'ossido

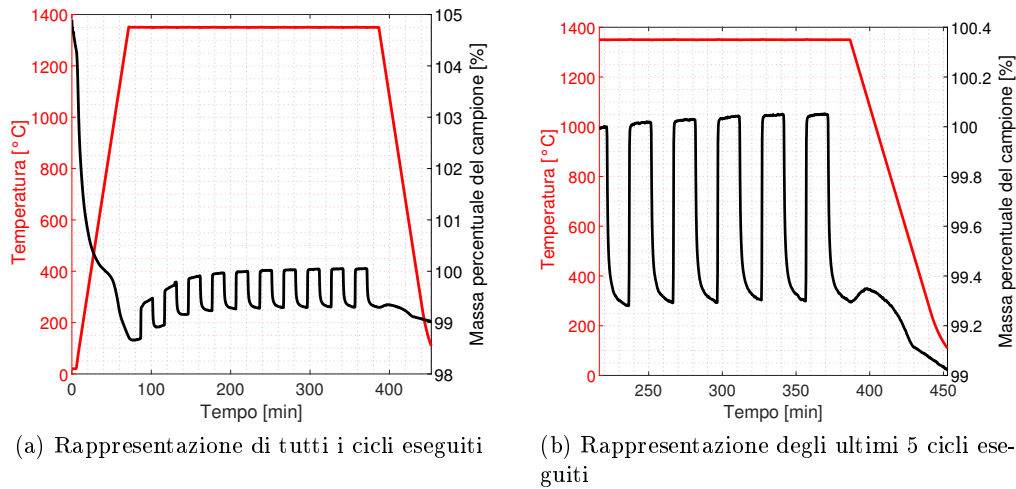
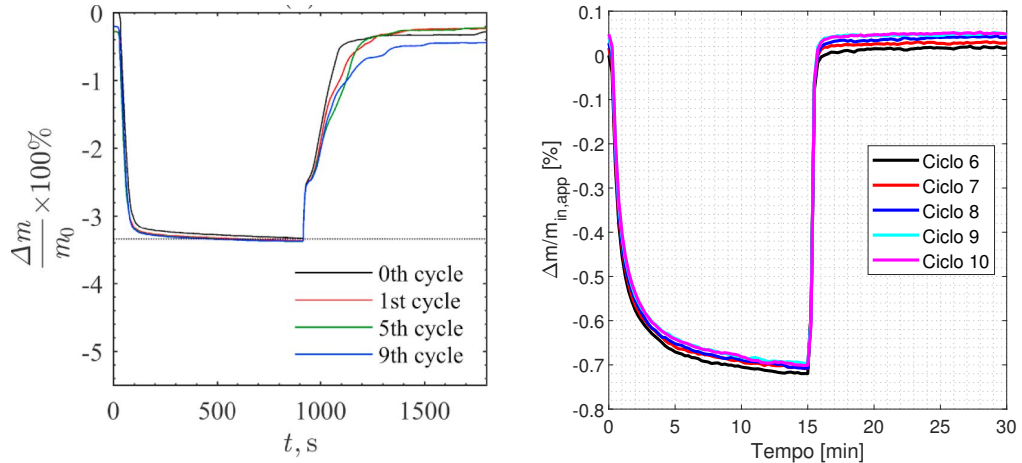


Figure 3.16: Rappresentazione della variazione della massa percentuale dell'ossido

È stato scelto di scartare anche i primi 4 cicli essendo la massa non completamente stabilizzata nella prima parte dell'esperimento, poichè lo scopo è di analizzare il comportamento del campione ad una sorta di stato stazionario quando il ciclo sembra ripetersi in modo regolare. Gli ultimi 5 cicli studiati sono riportati in figura 3.15b3.16b per una visualizzazione più limpida. Dal momento che sono stati studiati solo gli ultimi 5 cicli, la massa iniziale del campione precedentemente citata è stata rimpiazzata con un valore di massa iniziale "apparente", pari alla massa assoluta ossidata nel quinto ciclo. Dal quinto ciclo in poi, la massa ossidata sembra raggiungere valori sempre più alti. I cicli sono stati sovrapposti come nel lavoro di riferimento; la figura riporta, in ordine, la rappresentazione dei cicli di Bush e Loutzenhiser e la rappresentazione dalla presente analisi, con e senza un livello di riferimento di conversione completa.

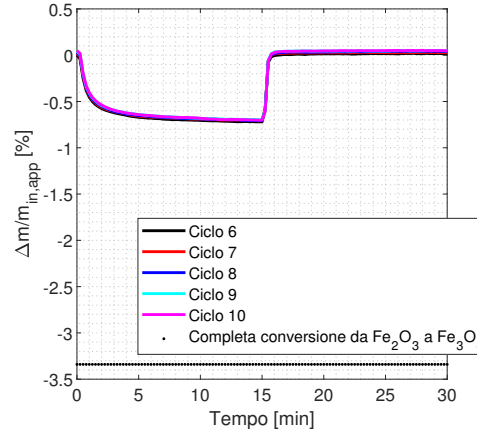
Il livello di riferimento di conversione completa è il livello massimo raggiunto nell'ipotesi di una conversione completa nella fase Fe_3O_4 , supponendo che la massa iniziale fosse di Fe_2O_3 . Risulta molto visibile che nel lavoro di riferimento questo livello è ben raggiunto, al contrario nel presente lavoro è lontano dai valori riscontrati, infatti la massa del campione sembra avvicinarsi ad un valore di plateau ben più alto. I motivi potrebbero risiedere in fattori sconosciuti, come le diverse caratteristiche del campione in termini di struttura, lo stato di ossidazione effettivo e la grandezza della particella e da fattori conosciuti come ad esempio la portata di gas di "spurgo" di valore inferiore rispetto ai presenti esperimenti (80 Nml/min invece che 120 Nml/min), che porta in principio ad un aumento della pressione parziale dell'ossigeno e poi ad una più bassa entità riduzione. Inoltre, la polvere utilizzata contiene altre piccole quantità di eteroatomi, e questo potrebbe ridurre la massa effettiva di ematite nel campione.

Come per l'ossido di cerio analizzato in precedenza, sono stati estrapolati i risul-



(a) Grafico derivante dal lavoro di Bush e Loutzenhiser [7]

(b) Grafico derivante dal presente lavoro



(c) Grafico derivante dal presente lavoro con il livello di riferimento di conversione completa

Figure 3.17: Rappresentazione dei cicli analizzati

tati in termini di produzione di O_2 durante la fase di riduzione, per l'ossido di ferro, in modo da poter confrontare meglio i due ossidi analizzati nel presente lavoro. La fase di ossidazione non è utile in questo stato, poiché non è osservata produttività di “combustibile” a causa dell'alimentazione ad aria (ossigeno puro). La figura 3.18 riporta per l'ossigeno i valori nell'ordine: i volumi standard, le portate volumetriche standard rilasciate, la produttività di ossigeno e i ratei di produzione, questi ultimi due espressi in termini di volumi standard e in termini di quantità di sostanza. Dalla definizione di ciclo usata in questa analisi (i.g. riduzione e seguente ossidazione), ne consegue che l'ossigeno rilasciato in un dato ciclo è stato stimato come la variazione di massa rispetto la massa ossidata nel ciclo precedente. Questo iter risulta coerente con la precedente indagine sull'ossido di cerio. L'intervallo di tempo di riferimento per la valutazione delle quantità medie è stato fissato a 15 min che è la durata della

fase di riduzione. Infine, la massa di riferimento, per la valutazione delle produttività e dei ratei di produzione, è stata fissata alla fine della precedente ossidazione, come è ragionevole fare. L'ultima riduzione appena prima della rampa di raffreddamento è stata trascurata dall'intera analisi.

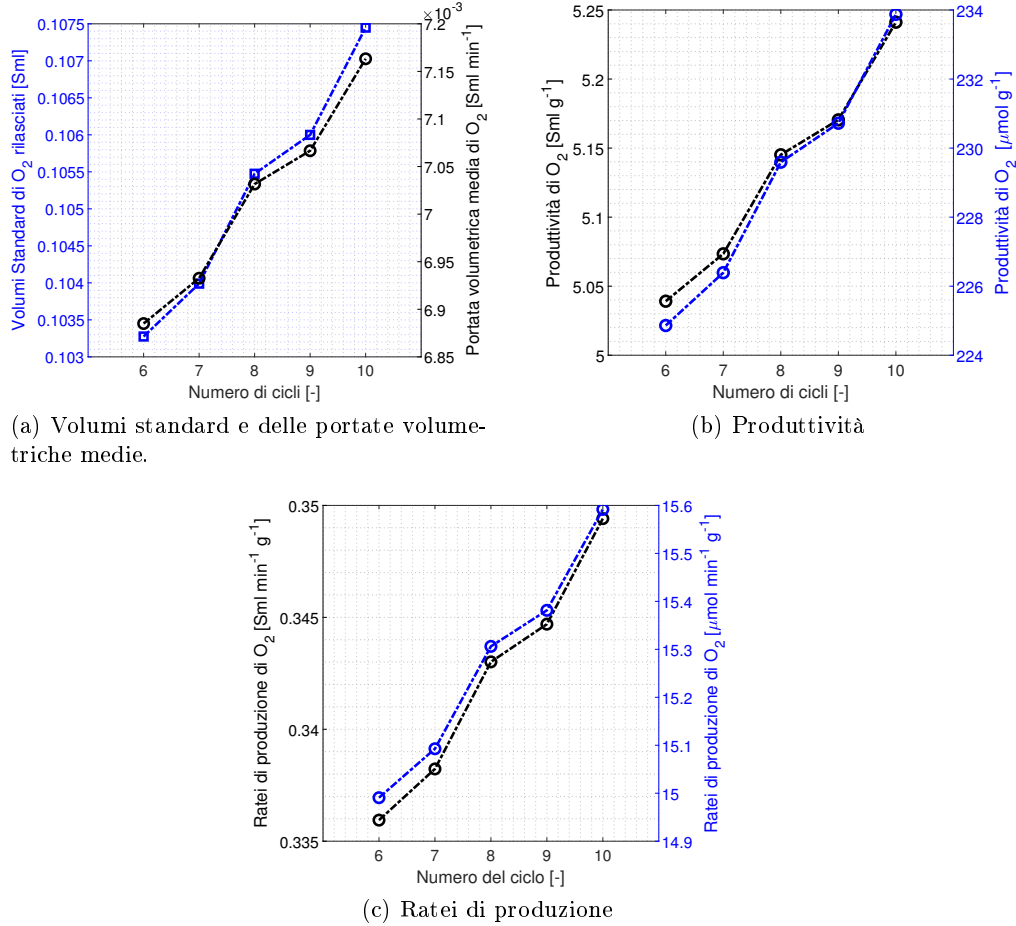


Figure 3.18: Rappresentazioni dei risultati di O₂ ottenuti per i 5 cicli studiati.

Per avere una visione completa di questa parte di esperimento, è stata effettuata anche un'analisi cinetica della reazione. Un ciclo completo è definito come la corrispondente riduzione fino alla seguente ossidazione. Quindi per ogni ciclo si definiscono le seguenti quantità:

- la massa iniziale ridotta $m_{0,red}$, definita come il valore appena prima che la massa decresca, con $m_{\infty,red}$ pari alla massa reagita alla fine della riduzione;
- la massa iniziale di ossidazione $m_{0,ox}$ definita come il valore appena prima dell'aumento della massa (valore minimo raggiunto in ogni ciclo) con $m_{\infty,ox}$ corrispondente alla massa reagita alla fine dell'ossidazione.

Gli andamenti riportati in figura 3.19, racchiudono le definizioni sopra citate: la sottofigura 3.19a ritrae la prima derivata, la quale non raggiunge effettivamente un

livello di plateau, indice che probabilmente la riduzione non è completa; la sottofigura 3.19b evidenzia che la derivata prima è molto più elevata all'inizio rispetto al caso di riduzione e quindi, apparentemente, raggiunge il livello plateau. Il livello plateau dell'ossidazione suggerisce che il campione ha raggiunto lo stato d'equilibrio di ossidazione: ciò concorda con le condizioni operative sperimentali che prevedono l'ingresso di aria nel sistema, portando ad una pressione parziale di ossigeno relativamente più alta per la polvere, determinando un effettivo processo di ossidazione.

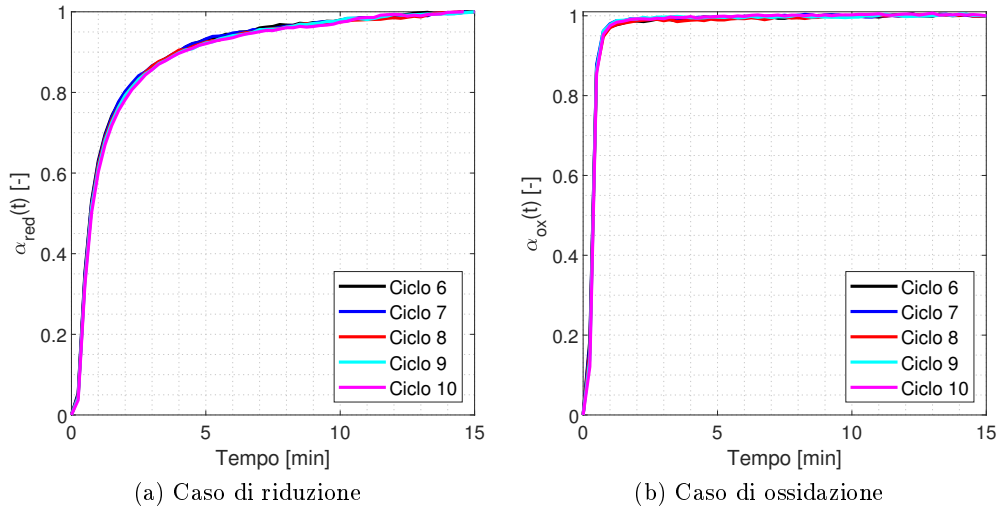


Figure 3.19: Funzione di conversione temporale per i cicli analizzati

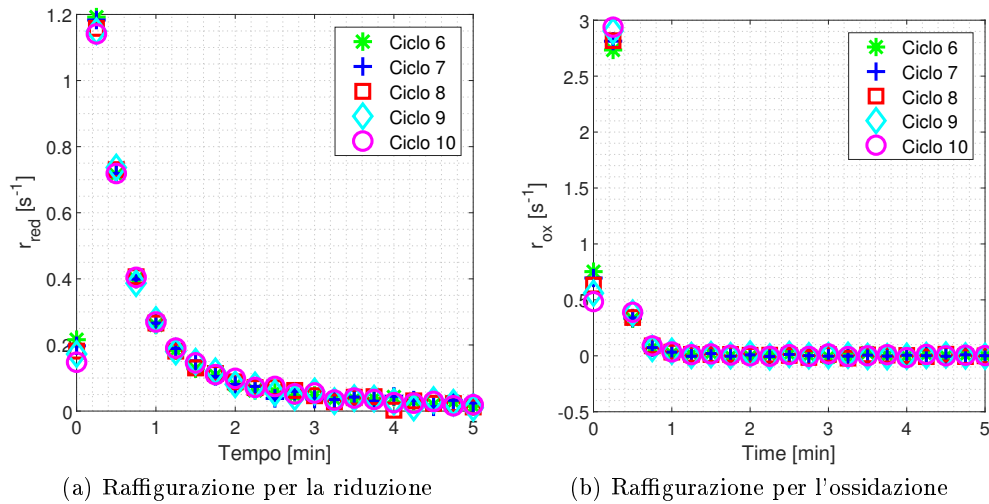


Figure 3.20: Ratei di reazione sperimentali per i 5 cicli analizzati, per i primi 5 minuti della durata totale di ogni fase(15 min)

I ratei di reazione per le fasi di riduzione e ossidazione per tutti i 5 cicli sono mostrati in figura 3.20, in cui è interessante notare che il time step proveniente dagli esperimenti (15s) sembra essere estremamente grande per lo scopo di queste

osservazioni. Durante entrambe le fasi del ciclo, la regione dei valori massimi di $r(t)$ si racchiude in un solo punto, e questo fa in modo che non si abbia un'idea precisa sul suo reale andamento nel tempo. Per questo motivo, sia per la riduzione che per l'ossidazione, è stato tracciato un grafico di soli 5 min a fronte di una durata totale di 15 min per ogni fase. Per quanto concerne la riduzione, il rateo di reazione iniziale decresce verso i cicli successivi, lo stesso comportamento si verifica anche per i valori di picco del tasso, mentre non è osservata particolare correlazione con il numero di ciclo nella coda della curva. Per quanto riguarda l'ossidazione, il rateo iniziale decresce di nuovo per i cicli successivi, ma al contrario il valore di picco aumenta, ed anche in questo caso non è evidente una correlazione con il numero di ciclo per la parte finale dei dati rappresentati.

Nell'appendice B sono fornite più immagini dettagliate per gli istanti nevralgici.

Riassumendo, è possibile che le fasi di riduzione siano influenzate da effetti ciclici, ad esempio per la struttura della polvere e la grandezza della particella mentre l'ossidazione a base d'aria non lo è.

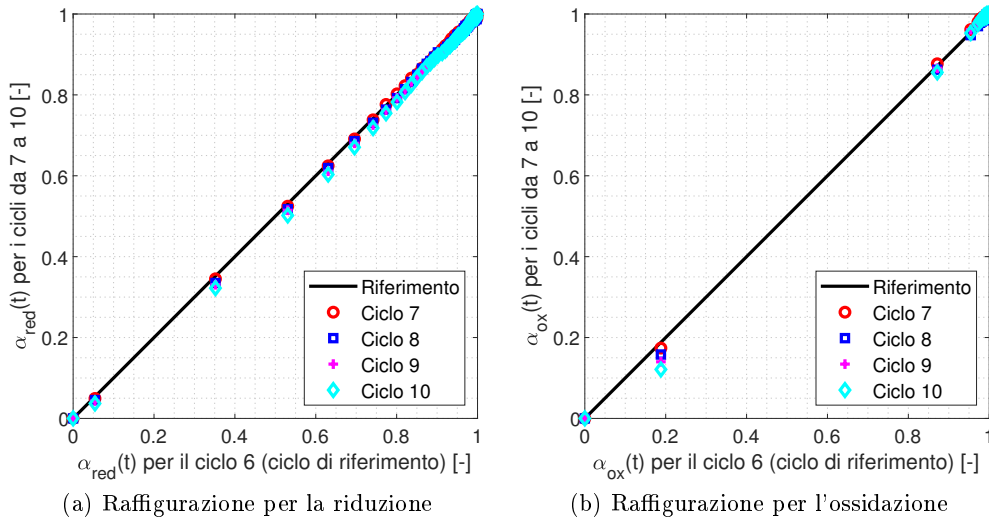


Figure 3.21: Grafico di parità derivante dal lavoro presente.

Una rappresentazione diversa del comportamento tra i cicli è visibile in figura 3.21. E' pressa come riferimento la figura 3.22 derivante dal lavoro citato di Bush e Loutzenhisser [7] come confronto al grafico di parità (grafico a dispersione) ottenuto con i risultati del presente lavoro (figura 3.22); per quest'ultimo, vengono riportati due grafici, uno per ogni fase dei cicli (riduzione e ossidazione), per tutti i cicli analizzati, dove i ratei dei cicli da 7 a 10 sono confrontati con quello del sesto (il primo dei cicli studiati). In entrambe le analisi e in accordo la definizione di α e dei rispettivi valori utilizzati per il suo calcolo, i valori dei cicli successivi tendono ad essere al di sotto della linea di riferimento durante la riduzione, con valori sempre più bassi rispetto ai precedenti, mentre durante l'ossidazione gli ultimi cicli tendono a essere al

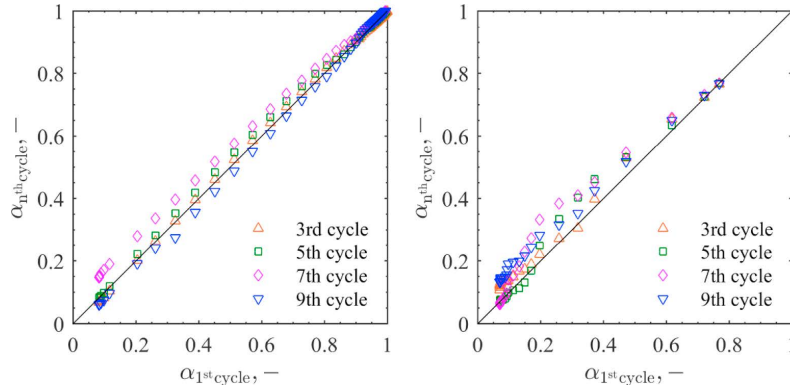


Figura 3.22: Grafico di parità derivante dal lavoro di riferimento [7], per le fasi di riduzione ed ossidazione rispettivamente.

di sopra di quelli precedenti, cioè i cicli successivi sembrano mostrare un'ossidazione più rapida e questo accade durante l'ossidazione stessa.

3.2.2.2 Riduzione con H_2 e ciclo di ossidazione con CO_2

La seconda procedura sperimentale che è stata eseguita, riportata di seguito come Test #2, sarà descritta con i relativi risultati riportati nello stesso modo in cui è stato fatto per il Test #1, in modo da rendere di più facile visualizzazione il lavoro. La letteratura di riferimento per la seconda parte è stato lavoro di Farooqui, Santarelli e Llorca [6]. Dopo aver riscaldato il campione fino a 1073 K in Ar partendo da temperatura ambiente, con una rampa di 20K/min, sono state eseguiti 5 cicli di ossidoriduzione isotermitici a questo livello termico.

Ogni ciclo è stato costruito con una riduzione coadiuvata da H_2 , utilizzando un mix composto al 50% da Ar e 50% da gas riducente, composto da 1% H_2 - 99% N_2 , per una portata volumetrica totale di 80 ml/min e una ossidazione di CO_2 , con un composto di 20% CO_2 , 80% Ar, per una portata volumetrica totale fissata di nuovo a 80 ml/min (16 ml/min CO_2 + 64 ml/min Ar). La massa del campione utilizzata per il Test #2 è di circa 28,02 g (stessa polvere usata per il Test#1). Riduzione e ossidazione, la cui durata è stata fissata rispettivamente a 15 min e 30 min, sono state intervallate da fasi di stabilizzazione della durata di 5 min. Il programma termico è mostrato nella tabella 3.4, in cui non sono stati mostrati per esplicitamente tutti i segmenti (dal #3 al #6 sono ripetuti 3 volte nel mezzo). La variazione di massa derivante dalla TGA è riportato nelle Figure 3.233.24, come per la parte precedente, ogni ciclo è considerato formato da una data riduzione e la seguente ossidazione.

Anche in questo caso, i dati disponibili in tempi ridotti sono stati scartati, e sono stati analizzati gli ultimi 4 cicli. Il valore iniziale di massa apparente è stato fissato al valore raggiunto alla fine del secondo ciclo di ossidazione, nonostante esso si raggiunga- inizialmente nel ciclo scartato, durante la fase di riduzione. Come

Tabella 3.4: Segmenti di programmazione della procedura sperimentale di TGA eseguita su ossidi di Ferro, per il Test #2

Segmento termico	$T_{iniziale}$ /durata o rampa termica/ T_{finale}
#1	20°C/5 min/20°C
#2	20°C/20 K min ⁻¹ /800°C
#3	800°C/15 min/800°C
#4	800°C/5 min/800°C
#5	800°C/30 min/800°C
#6	800°C/5 min/800°C
...	...
...	...
...	...
#19	800°C/15 min/800°C
#20	800°C/5 min/800°C
#21	800°C/30 min/800°C
#22	800°C/-20 K min ⁻¹ /25°C

già detto prima non sono disponibili informazioni precise circa la struttura effettiva del campione durante gli esperimenti, in termini di stato di ossidazione della polvere. Le analisi sono state interrotte alla fine dell'ultima ossidazione, 30 min dopo l'ultima alimentazione di CO₂ e questo implica che l'ultima parte della curva (quella corrispondente alla rampa di raffreddamento) è stata trascurata.

Come per il Test #1 la figura 3.25 riporta i 4 cicli studiati sovrapposti l'uno con l'altro, con o senza un livello di riferimento di massa completamente reagita. Dal momento che la ri-ossidazione da FeO₄ a Fe₃O₄ non è termodinamicamente favorita in presenza di CO₂, come menzionato nella parte di letteratura, le analisi sono state condotte supponendo che la massa iniziale apparente era nella fase Fe₃O₄ e il valore di conversione di riferimento è stato stimato dalla stechiometria considerando una completa riduzione in FeO. Le considerazioni fatte per il Test#1 sono nuovamente valide e alcuni fattori potrebbero contribuire alla distanza che separa il valore di massa ottenuta da quella raggiunta teoricamente, tra cui:

- la natura sconosciuta del campione, in termini di struttura, fase, composizione, (eteroatomi presenti in piccole quantità);
- grandezza delle particelle che determina la massa teorica raggiungibile attraverso riduzione o ossidazione.

La variazione di massa alla fine di ogni riduzione è ben lontana dal valore zero, questo significa che il campione sembra che non sia del tutto reagito. Questo potrebbe derivare dall'idrogeno nel gas di alimentazione di riduzione, che tenderebbe a migliorare l'efficacia del processo.

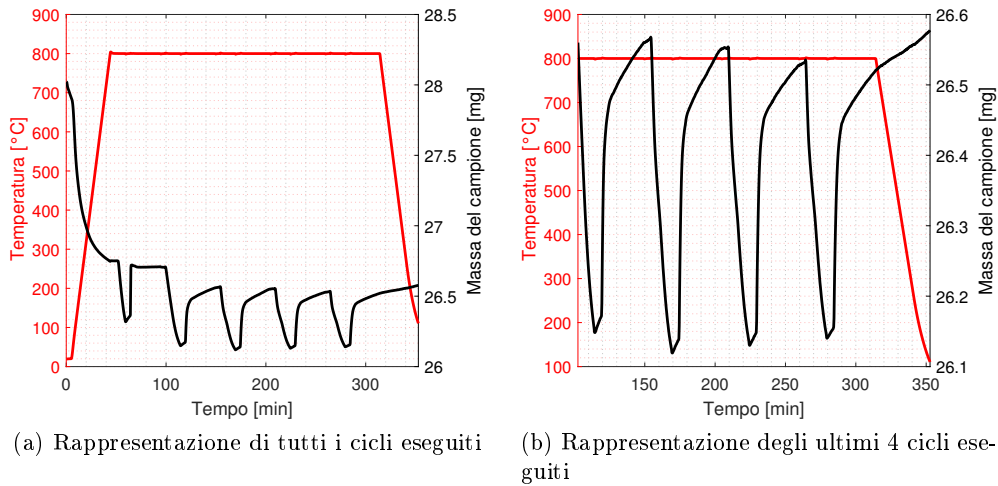


Figure 3.23: Rappresentazione della variazione della massa dell'ossido

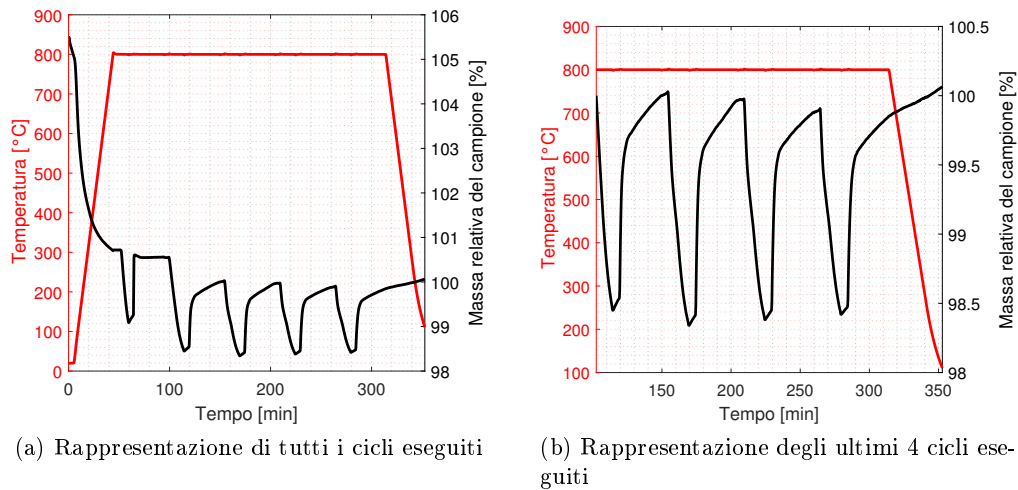


Figure 3.24: Rappresentazione della variazione della massa percentuale dell'ossido

La figura seguente (3.26) evidenzia i risultati ottenuti in termini di volumi standard e portate volumetriche medie di O_2 e CO .

La figura 3.27, invece mostra i risultati in termini di produttività di O_2 e CO_2 , e ratei di produzione per i 4 cicli studiati. I valori sono mediati nel tempo di 15 minuti per la riduzione per O_2 (al netto di tutte le fasi di stabilizzazione), e di 30 minuti per l'ossidazione per CO (al netto di tutte le fasi di stabilizzazione).

I valori di O_2 sono rapportati alla massa subito dopo la precedente ossidazione (quando inizia la fase di stabilizzazione), mentre i valori di CO usano come riferimento la massa subito dopo la susseguente ossidazione (dopo la fase di stabilizzazione). Si nota che in questo caso è stata stimata una quantità equivalente di ossigeno estratto, poiché la miscela in uscita conterrà anche vapore acqueo a causa dell'alimentazione di H_2 .

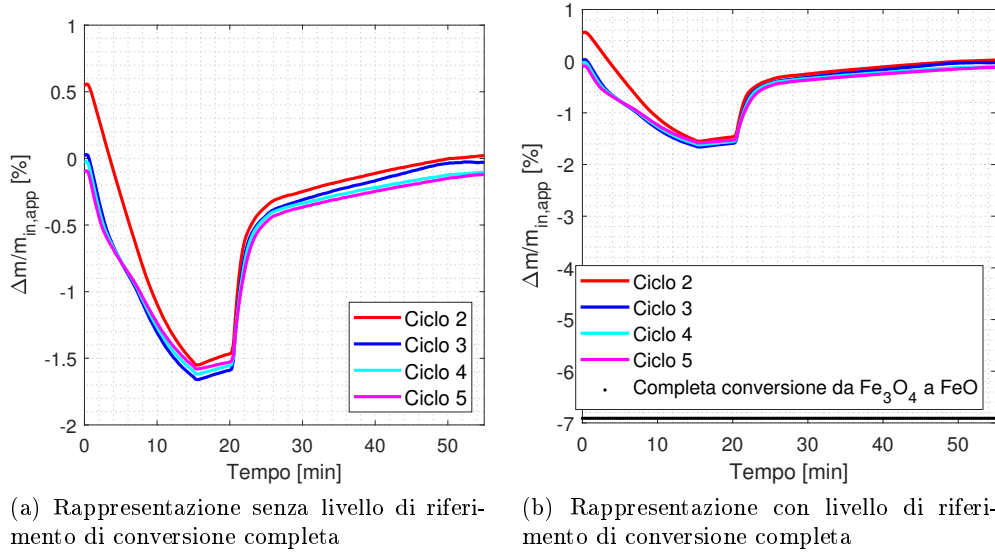


Figure 3.25: Rappresentazione dei cicli analizzati, sovrapposti, derivanti dalla presente analisi

Come per l'ossido di cerio, anche in questo caso è stato effettuato un confronto riassuntivo in termini di CO, con i risultati provenienti della letteratura e quelli derivanti dal lavoro sperimentale eseguito.

Nella tabella 3.5 sono comparate la produttività del CO dell'analisi presente e quelle derivanti dal lavoro di Abanades et al. [4], nella quale è riportata anche una descrizione delle condizioni operative. Entrambi gli esperimenti di ossidazione sono stati condotti in condizioni isoterme, ma i risultati di riferimento sono maggiori rispetto quelli ottenuti: questo potrebbe essere spiegato dai diversi tempi presi in considerazione per la reazione e dalla diversa concentrazione di CO nell'alimentazione, maggiore nel lavoro di riferimento. In entrambi la temperatura di ossidazione è stata fissata a 800 °C. La produttività di CO del lavoro di riferimento condotto da Farooqui et al. [6] è stata invece comparata con i risultati analizzati in tabella 3.6, ed anche in questo caso i diversi risultati sono spiegati dalle diverse condizioni operative implementate. Si possono identificare almeno 3 motivi per cui sono evidenziate delle differenze tra i valori:

- nel lavoro di Farooqui et al. [6] la fase di riduzione ha una durata di 30 min anziché 15 minuti, consentendo così un'entità maggiore di riduzione e potenzialmente una più alta produttività di CO;
- nel lavoro di riferimento [6] una maggiore portata volumetrica di gas utilizzata di 120 Nml/min, invece che di 80 Nml/min, che questo consente un aumento dell'entità della riduzione raggiunta dal campione;

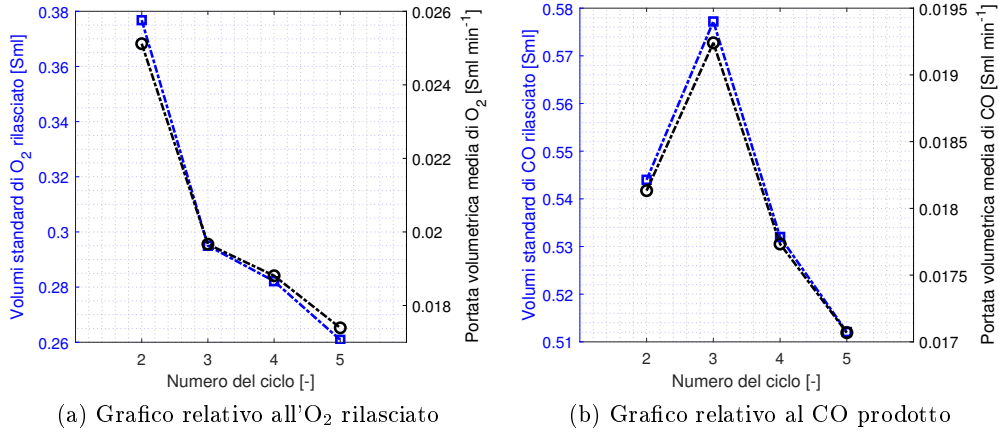


Figure 3.26: Rappresentazioni dei volumi standard e delle portate volumetriche medie

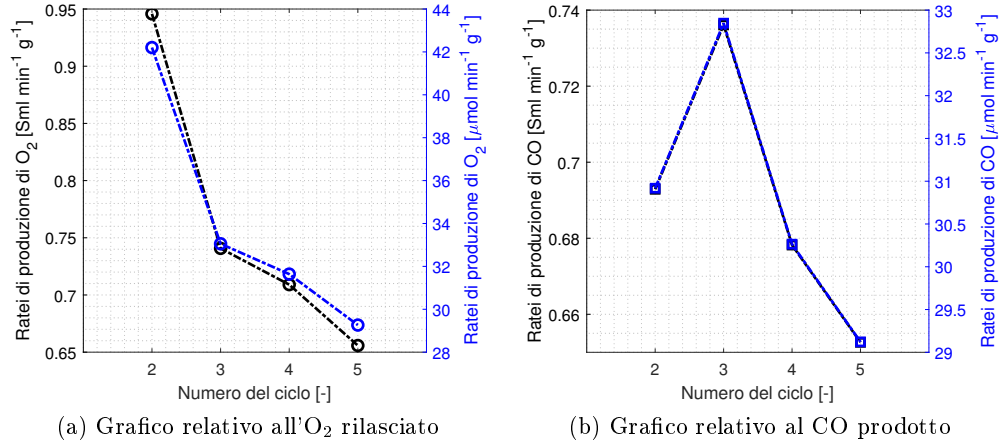


Figure 3.27: Rappresentazioni delle produttività e ratei di produzione di O_2 e CO_2 , per i 4 cicli studiati.

- una più alta frazione molare di H_2 nel lavoro di riferimento [6], pari al 5% in Ar, è stata fornita al reattore, a fronte del 0.5% utilizzato nel presente lavoro, permettendo perciò, ancora una volta, di raggiungere entità di riduzioni più alte e quindi, maggiore efficacia nelle ossidazioni seguenti.

Dopo aver estrapolato la maggior parte dei dati da entrambi i tipi di ossidi analizzati per i cicli termochimici, nel seguente lavoro, la tabella 3.7 riassume i risultati in termini di resa di O_2 e di CO. Per i dati relativi agli ossidi di ferro, i valori di O_2 fanno riferimento alla riduzione termica del Test#1, mentre quelli di CO derivano dall'ossidazione di CO_2 nel Test#2, per essere coerenti con i dati relativo agli ossidi di cerio. I valori riportati devono essere interpretati come valori indicativi, poiché nelle analisi non sono stati valutati margini di errore. Ponendo particolare attenzione alle produttività e ai tassi di produzione, è possibile osservare che gli ossidi di ferro

risultano migliori rispetto agli ossidi di cerio. Dal punto di vista quantitativo questo deriva dalla natura stechiometrica dei cicli termochimici basati su ossidi di ferro, che portano ad un maggior rilascio di ossigeno e una più alta produttività di “fuel”.

Tabella 3.5: Confronto della produttività di CO tra il lavoro di Abanades et al. ed il lavoro presente.

$T_{ox} = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$	Abanades et al. [4]	Lavoro presente (Test #2)
Condizioni prod. di CO [mmol g ⁻¹]	$y_{CO_2} = 50\%$, $\Delta t = 90\text{ min}$ 4.3	$y_{CO_2} = 20\%$, $\Delta t = 30\text{ min}$ 0.92 (media)

Tabella 3.6: Confronto della produttività di CO tra il lavoro di Farooqui et al. ed il lavoro presente.

$T_{ox} = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$	Farooqui et al. [6]	Lavoro presente (Test #2)
Condizioni prod. di CO [mmol g ⁻¹]	$\Delta t = 30\text{ min}$, $V_{tot} = 120\text{ Nml min}^{-1}$, $y_{H_2} = 5\%$ 10	$\Delta t = 15\text{ min}$, $V_{tot} = 80\text{ Nml min}^{-1}$, $y_{H_2} = 0.5\%$ 0.92 (media)

Tabella 3.7: Tabella riassuntiva dei risultati ottenuti in termini di resa di O₂ e CO per gli ossidi di Cerio e di Ferro.

Valori medi dei cicli	Ossido di Cerio		Ossido di Ferro	
	O ₂	CO	O ₂ (Test #1)	CO (Test #2)
Volumi [Sml]	0.158	0.317	0.105	0.545
Portate volumetriche medie [Sml/min]	0.005	0.043	0.007	0.019
Produttività [Sml/g]	3.412	6.834	5.129	20.669
Ratei di produzione [Sml/min/g]	0.113	0.455	0.333	0.689

La figura 3.28 mostra la velocità di reazione $r(t)$ per la fase riduzione e l’ossidazione, per i 4 cicli studiati. Guardando i valori ratei è di nuovo evidente come la riduzione non è completa dopo 15 minuti. Per quanto riguarda la riduzione, è chiaro come il rateo raggiunga valori sempre più alti proseguendo da un ciclo all’altro seguente a tempi più bassi, prima di raggiungere il massimo assoluto, e dopo precipita a valori sempre più bassi, da un ciclo a quello successivo, prima del picco. Questa tendenza è inversa per l’ossidazione, dove sembra essere vicino al completamento (valore di plateau in $\alpha_{ox}(t)$). In altre parole: procedendo da un ciclo al seguente, il rilascio di O₂ diventa sempre più veloce (ossia concentrata in intervalli di tempi più piccoli), invece la produzione di CO₂ tende a diminuire.

Nell’appendice C sono fornite più immagini dettagliate per gli istanti nevralgici.

L’ultima figura 3.29 espone un grafico a dispersione di parità (rappresentazione grafica del comportamento dei cicli studiati), che corrisponde ad una prospettiva alternativa nel guardare gli stessi risultati:

- per quanto concerne la riduzione, per tempi più brevi, sembra che gli ultimi cicli corrispondano a variazioni di entità di reazioni più veloci, poi questa tendenza

tra i cicli si inverte per i tempi successivi;

- per quanto concerne l'ossidazione invece, per tempi più brevi i cicli successivi mostrano un grado di ossidazione minore, poi tendono a sovrapporsi più tardi.

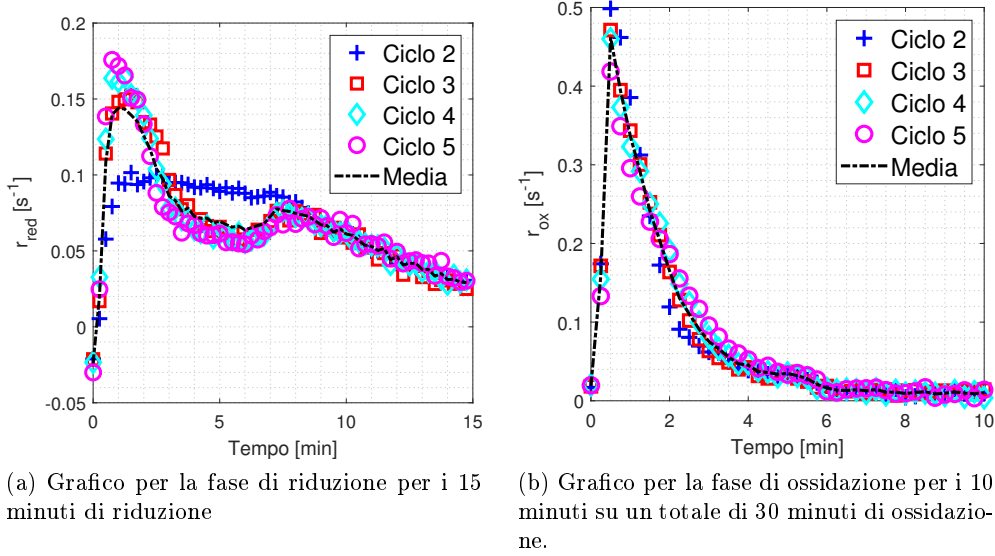


Figure 3.28: Rappresentazione della velocità di reazione sperimentale $r(t)$ per i 4 cicli studiati.

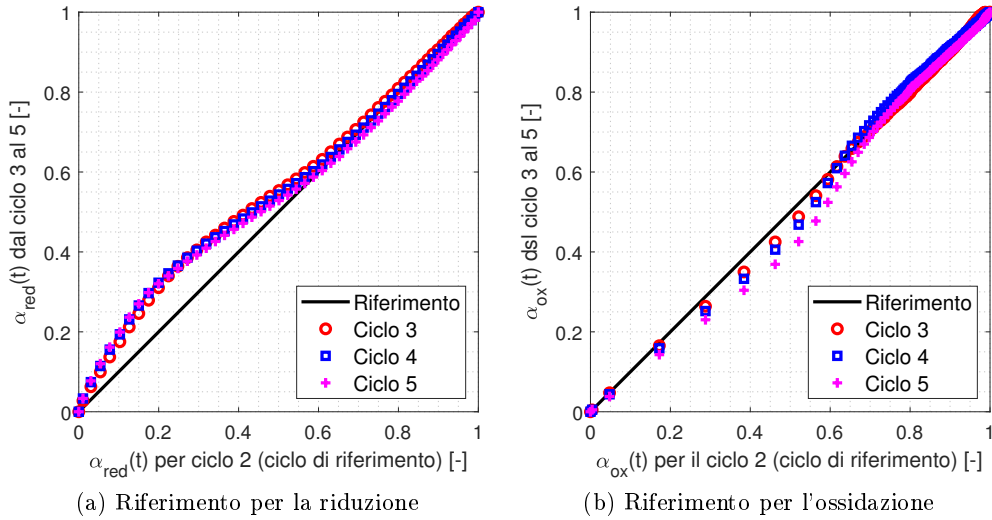


Figure 3.29: Grafico di parità per i 4 cicli studiati.

3.2.2.3 Ciclo misto equivalente

L'ultima parte dell'analisi consiste nel considerare un ciclo misto equivalente, partendo da quelli eseguiti nel Test #1 e Test#2, con lo scopo di comparare diretta-

mente i risultati ottenuti con quelli derivanti dagli ossidi di cerio, non essendo stato possibile eseguire un ciclo completo su scala di laboratorio. Il “ciclo misto” nasce come unione della riduzione termica del Test #1, eseguita a 1350 °C per 15 minuti e l’ossidazione della CO₂ nel test #2, eseguita a 800 °C per 30 minuti.

Per valutare l’efficienza termochimica utilizzando le stesse formule usate per l’ossido di cerio (equazioni 3.1 e 3.2) avvalendosi anche delle stesse ipotesi semplificative, è stata presa in considerazione una struttura analoga al programma termico dell’ossido di cerio (riportato nella tabella 3.8). Elencando i valori di interesse per il calcolo:

- la quantità media prodotta di CO nell’ossidazione del Test #2 di circa 2.37×10^{-5} mol;
- una massa iniziale media di Fe₂O₃ di 24.76 mg (media tra i valori effettivi e non tra quelli apparenti);
- un calore specifico di Fe₂O₃, alla temperatura media di 1075°C, pari a circa 0.896 J/g/K (dati INST);
- una differenza di temperatura di ΔT 550°C;
- una portata di Ar $\dot{n}_{Ar}$ di 80 ml/min;
- un tempo necessario per il riscaldamento Δt di 11 min;
- una efficienza termica di circa il 98%;

mentendo costanti tutti gli altri parametri coinvolti nelle formule, si ricava un’efficienza termochimica di circa 0,11%, maggiore del valore ottenuto nel caso degli ossidi di cerio.

Secondo le ipotesi fatte, il valore proveniente dall’utilizzo di ossidi di ferro al posto degli ossidi di cerio, con la stessa struttura di ciclicità, sembra essere quasi il triplo.

Tabella 3.8: Programma termico per un ciclo misto equivalente basato sul Test#1 e Test#2 con la stessa struttura dei cicli basati sugli ossidi di cerio.

Segmento termico	$T_{iniziale}$ /durata o rampa termica/ T_{finale}
...	...
#1	800°C/5 min/800°C
#2	800°C/50 K min ⁻¹ /1350°C
#3	1350°C/15 min/1350°C
#4	1350°C/-50 K min ⁻¹ /800°C
#5	800°C/5 min/800°C
#6	800°C/30 min/800°C
...	...

Tabella 3.9: Efficienze termochimiche ottenute dall'analisi dell'attività sperimentale presente, attraverso formule e ipotesi proposte.

	Ossidi di Cerio	Ossidi di Ferro
$\eta_{thchem,CO}$	0.033%	0.11%

Conclusioni

IN questo lavoro, sono stati analizzati cicli termochimici che utilizzano ossidi di cerio e ossidi di ferro come reagenti, sia da un punto di vista teorico che sperimentale. Dopo la revisione della letteratura, indispensabile per disporre di una base per quanto possibile solida dei processi analizzati, è stata eseguita un'analisi sperimentale per poter confrontare i campioni degli ossidi di cerio e degli ossidi di ferro, sia da un punto di vista prestazionale che comportamentale nelle condizioni operative date, rispetto alla letteratura di riferimento. Per entrambi i materiali analizzati, sono state valutate quantità come i volumi, le portate volumetriche medie, le produttività e le velocità di produzione in termini di O_2 rilasciato nella fase di riduzione e di CO prodotta nella fase di ossidazione. Per quanto riguarda gli ossidi di cerio, tre diversi campioni sono stati confrontati attraverso un'analisi termogravimetrica, e gli esiti sembrano essere abbastanza in accordo con quelli di letteratura: è stata stimata una non stechiometria media $\Delta\delta$ di circa 0,02625, contro ad i valore ottenuto da Furler et al. [22] di circa 0,037-0,038, Welte et al. [42] di circa 0.0162 - 0.0463, Scheffe et al. [38] di circa 0.035, ottenuti sempre tramite un approccio TGA. Essendo questi valori molto vicini tra loro, sembra ragionevole concludere che i risultati ottenuti dal presente lavoro effettuato siano affidabili. Inoltre, per quanto riguarda le quantità di riferimento per CO , quali tasso medio di produzione e produttività media con valori rispettivi di $0.4556 \frac{Sml}{min*g}$ e $6.8341 \frac{Sml}{g}$, ancora una volta nell'intervallo proposto dai vari lavori presi come riferimento. Nel caso dei campioni di ossidi di ferro, l'analisi è stata suddivisa in tre sotto-fasi: una prima, che esegue cicli isotermici composti da riduzione termica e ossidazione a base d'aria; una seconda, che esegue anch'essa cicli isotermici, composta da riduzione assistita da H_2 e ossidazione a base di CO_2 ; infine un terzo, in cui è stato costruito un ciclo equivalente utilizzando i dati disponibili delle due prove precedenti. In termini di resa di CO , sono stati stimati un rateo di produzione di circa $0,689 \frac{Sml}{min*g}$ e una produttività intorno a $20,669 \frac{Sml}{g}$.

Dall'evidenza sperimentale è emerso come la producibilità di CO sia fortemente legata alla capacità di scambio di ossigeno degli ossidi in questione. L'adozione di un reattore solare a cavità, del tipodescritto nel presente lavoro, rappresenta sicuramente una valida soluzione per la riduzione termica continuativa degli ossidi. Disaccoppiando i processi, non solo fisicamente, ma anche a livello temporale, si ha

la possibilità di gestire la successiva fase di ossidazione, con conseguente produzione di syngas, in un reattore separato. Questo grande vantaggio conferisce una notevole flessibilità all'intero sistema, in quanto rende possibile la produzione notturna di gas sintetico sfruttando l'ossido ridotto durante il giorno. Un possibile aspetto negativo legato alla configurazione del reattore solare tubolare è legato al fatto di avere particelle in movimento, il che implica una notevole complessità nella gestione di grandi portate di polveri attraverso la zona calda in cui avviene la reazione. Non vanno inoltre escluse eventuali limitazioni imposte dai materiali dell'assorbitore, come la resistenza a flussi termici elevati, la massima temperatura operativa e la conducibilità termica variabile. Per ottimizzare la produzione di CO occorre massimizzare il rilascio di ossigeno, a sua volta funzione della portata di gas inerte. Incrementando infatti la portata di argon si raggiungono valori di non-stechiometria $\Delta\delta$ più elevati per via di una minore pressione parziale di ossigeno. In altre parole, uno smaltimento rapido ed efficace dell'ossigeno dalla zona di reazione ha sicuramente un effetto benefico sulla riduzione termica, poiché consente di ridurre quanto più possibile la polvere di ossido.

I migliori risultati ottenuti per il caso degli ossidi di ferro, unitamente a una maggiore quantità di O_2 rilasciata e di conseguenza una maggiore efficienza termochimica, calcolata con la definizione qui adottata e le ipotesi utilizzate entrambi descritti in precedenza, evidenzia come gli ossidi di ferro possano essere la scelta preferenziale da adottare in un ciclo termochimico accoppiato ad un sistema CSP. I risultati dell'ossidoriduzione ottenuti in laboratorio, tramite il termogravimetro, forniscono una prova evidente della praticabilità dell'intero processo, seppur coinvolgendo masse limitate di campione. Le quantità di O_2/CO prodotte sono risultate esigue, ma occorre ricordare che la dimostrazione sperimentale consiste in un test termogravimetrico, che ha lo scopo di verificare l'effettiva fattibilità della reazione termochimica di interesse, e non in un test vero e proprio realizzato sul campo. Le temperature dei mesi invernali non sono infatti sufficienti per poter portare a compimento le reazioni endotermiche sfruttando il solo calore di origine solare del paraboloide, ma grazie ad un modello teorico previsionale elaborato in vista di un possibile sviluppo futuro si è avuta conferma dell'idoneità del concentratore installato in Energy Center per la produzione di gas sintetico.

Accoppiare un disco solare, simile a quello presente nella sede dell'Energy Center, composto da meccanica, concentratore, motori con riduttori ed elettronica di inseguimento, con un reattore solare ad aerosol del tipo descritto in precedenza (tra i migliori attualmente sperimentati), il cui prezzo si aggira intorno alle centinaia di migliaia di euro, rende tale tecnologia ancora non commercialmente sostenibile. Da una stima approssimativa della producibilità di syngas per milligrammo di Ceria, ottenuto dalla sperimentazione in laboratorio, pari a circa $0.00139 \frac{m^3 \text{ di } H_2/CO}{g \text{ di } CeO_2}$, e considerando il costo dell'ossido di cerio sui 30 €/kg sembra logico supporre un costo

di produzione di H_2 e CO prossimo ai 21.58 €/m³. Tale cifra risulta ben distante dalle tariffe commerciali di vendita dell'idrogeno, prodotto mediante tradizionali processi di elettrolisi da fonti rinnovabili (costo $H_2 \approx 5-20$ €/Nm³) [39]. Tuttavia, con la ricerca e lo sviluppo di ulteriori prototipi si persegue comunque l'obiettivo di ottimizzazione del processo e di abbattimento dei costi, in modo da rendere l'intero sistema più competitivo e progettabile su larga scala.

Al seguito dell'analisi termogravimetrica studiata si potrebbe proseguire con una fase di simulazione numerica che permetterebbe di visualizzare e prevedere, almeno a livello qualitativo, come si sarebbe comportato in un percorso sperimentale più approfondito il ricevitore-reattore cilindrico presente nell'impianto dell'Energy Center. Le parti sperimentali e di modellazione potrebbero essere collegate tra loro tramite una procedura di data-fitting dei dati disponibili derivanti dalla TGA, al fine di determinare un modello di prima approssimazione da utilizzare per simulare sia la geometria 3D reale che le molteplici fisiche coinvolte. La procedura di modellazione numerica potrebbe essere estesa anche alla fase di ossidazione del ciclo, consentendo così una previsione anche in termini di produttività del combustibile.

Dal punto di vista sperimentale, potrebbe essere interessante eseguire un'analisi TGA per un ciclo misto equivalente reale con ossidi di ferro presentato nella sotto-sezione 3.2.2.3, consentendo un confronto più coerente con i risultati ottenuti con gli ossidi di cerio. Sarebbe inoltre interessante condurre una valutazione del modello cinetico per i materiali utilizzati, in modo tale da confrontare i risultati con quelli della letteratura disponibile; l'intera analisi sperimentale potrebbe essere così ampliata e rafforzata attraverso una completa caratterizzazione dei materiali utilizzati (ossidi di cerio e polveri di ossidi di ferro). Inoltre, anche uno studio parametrico per valutare l'effetto dei fattori di interesse come l'operatività temperatura, le relative frazioni molari dei gas di alimentazione e la dimensione e struttura delle particelle potrebbero consentire un completamento del background sperimentale. Infine, misurazioni ed esperimenti reali annullerebbero l'arbitrarietà intrinseca per quanto riguarda le condizioni operative qui supposte, ad esempio relative alla distribuzione del flusso termico o alla portata volumetrica di argon imposta.

Bibliografia

- [1] Parabola solare con motore stirling. *[Online]*. [Online; in data 19-gennaio-2021].
- [2] Solarjet demonstrates full process for thermochemical production of renewable jet fuel from h₂o & co₂. *[Online]*, 2015.
- [3] Solar thermal electricity global outlook. *Full Report*, 2016.
- [4] Stéphane Abanades and Isabel Villafan-Vidales. Co₂ valorisation based on fe₃o₄/feo thermochemical redox reactions using concentrated solar energy. *International Journal of Energy Research*, pages n/a–n/a, 2012.
- [5] Christos Agrafiotis, Henrik von Storch, Martin Roeb, and Christian Sattler. Solar thermal reforming of methane feedstocks for hydrogen and syngas production-a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 29:656–682, 2014.
- [6] Santarelli Massimo Azharuddin, Llorca Jordi. Reactivity assessment and oxidation kinetic model for CO₂ splitting on Fe-based oxygen carrier. *International Conference on Innovative Applied Energy IAPE'19*, 2019.
- [7] H. Evan Bush and Peter G. Loutzenhiser. Solar electricity via an air brayton cycle with an integrated two-step thermochemical cycle for heat storage based on fe₂o₃/fe₃o₄ redox reactions: Thermodynamic and kinetic analyses. *Solar Energy*, 174:617–627, 2018.
- [8] Patrice Charvin, Stéphane Abanades, Gilles Flamant, and Florent Lemort. Two-step water splitting thermochemical cycle based on iron oxide redox pair for solar hydrogen production. *Energy*, 32(7):1124 – 1133, 2007.
- [9] Chimicamo. Analisi termogravimetrica. *[Online]*, 2016.
- [10] Joe Coventry and Charles Andraka. Dish systems for csp. *Solar Energy*, 152, 03 2017.
- [11] Jonathan R. Scheffe e Aldo Steinfeld. Oxygen exchange materials for solar thermochemical splitting of h₂o and co₂: a review. *Materials Today*, 17(7):341 – 348, 2014.

-
- [12] H.I. Villafañin-Vidales e C.A. Arancibia-Bulnes, D. Riveros-Rosas, H. Romero-Paredes, and C.A. Estrada. An overview of the solar thermochemical processes for hydrogen and syngas production: Reactors, and facilities. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 75:894 – 908, 2017.
- [13] D. Y. Goswami e F. Kreith. Energy conversion. *CRC Press*, 2, 2017.
- [14] Stéphanie Abanades e Gilles Flamant. Thermochemical hydrogen production from a two-step solar-driven water-splitting cycle based on cerium oxides. *Solar Energy*, 80(12):1611 – 1623, 2006.
- [15] M. Simonetti e John Pye. *Dispense del corso "Technology for renewable energy sources"*, a.y. 2018/2019.
- [16] Richard J. Carrillo e Jonathan R. Scheffe. Advances and trends in redox materials for solar thermochemical fuel production. *Solar Energy*, 156:3 – 20, 2017. Advances in Solar Thermochemistry.
- [17] Christos Agrafiotis e Martin Roeb and Christian Sattler. A review on solar thermal syngas production via redox pair-based water/carbon dioxide splitting thermochemical cycles. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 42:254 – 285, 2015.
- [18] Deepak Yadav e Rangan Banerjee. A review of solar thermochemical processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 54:497 – 532, 2016.
- [19] William C. Chueh e Sossina M. Haile. A thermochemical study of ceria: exploiting an old material for new modes of energy conversion and co2 mitigation. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 368:3269–3294, 2010.
- [20] VSrirat Chuayboon e Stéphanie Abanades. An overview of solar decarbonization processes, reacting oxide materials, and thermochemical reactors for hydrogen and syngas production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(48):25783 – 25810, 2020. Hydrogen Energy in Chemical, Energy and Environmental Engineering.
- [21] U. Fabio. Analisi delle tecnologie solari termodinamiche a concentrazione. *Università degli studi di Cagliari - Facoltà di Scienze*, pages 45–49, 2015.
- [22] Philipp Furler, Jonathan Scheffe, Daniel Marxer, Michal Gorbar, Alexander Bonk, Ulrich Vogt, and Aldo Steinfeld. Thermochemical co2 splitting via redox cycling of ceria reticulated foam structures with dual-scale porosities. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16:10503–10511, 2014.

-
- [23] M. Günther, N. Janotte, A. Mezrhab, K. Hennecke, Christoph Schillings, S. Wilbert, and Fabian Wolferstätter. Advanced csp teaching materials chapter 2 solar radiation. 2011.
- [24] B. O Connell e D. Norton J. Sattler. Solar tower technology. *Advanced CSP Teaching Materials*, 8.
- [25] Sigrid Kusch-Brandt. Urban renewable energy on the upswing: A spotlight on renewable energy in cities in ren21s renewables 2019 global status report. *Resources*, 8(3), 2019.
- [26] Danet Laing and Wolfgang Schiel. Survey on solar-electric dish/stirling technology. pages 33–39, 01 2001.
- [27] Alex Le Gal and StÃ©phane Abanades. Dopant incorporation in ceria for enhanced water-splitting activity during solar thermochemical hydrogen generation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(25):13516–13523, 2012.
- [28] Alex Le Gal, StÃ©phane Abanades, and Gilles Flamant. Co₂ and h₂o splitting for thermochemical production of solar fuels using nonstoichiometric ceria and ceria/zirconia solid solutions. *Energy & Fuels*, 25(10):4836–4845, 2011.
- [29] K. Lovegrove and J. Pye. 2 - fundamental principles of concentrating solar power (csp) systems. pages 16–67, 2012.
- [30] Keith Lovegrove and Wes Stein. Concentrating solar power technology - principles, developments and applications. 2012.
- [31] Daniel Marxer, Philipp Furler, Jonathan Scheffe, Hans Geerlings, Christoph Falter, Valentin Batteiger, Andreas Sizmann, and Aldo Steinfeld. Demonstration of the entire production chain to renewable kerosene via solar thermochemical splitting of h₂o and co₂. *Energy & Fuels*, 29(5):3241–3250, 2015.
- [32] Edoardo MontÃ . Realizzazione di processi di chemical looping e produzione di gas sintetico mediante solare termico a concentrazione. *Tesi di Laurea Magistrale - Ingegneria Energetica e Nucleare*, 2020.
- [33] Netzsch. STA 2500 Regulus Simultaneous Thermal Analysisl. *[Online]*. "[Online; in data 19-gennaio-2021]"*.
- [34] R.J. Panlener, R.N. Blumenthal, and J.E. Garnier. A thermodynamic study of nonstoichiometric cerium dioxide. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 36(11):1213 – 1222, 1975.
- [35] I Riess, M Ricken, and J Noelting. Specific heat of nonstoichiometric ceria. *J. Solid State Chem.; (United States)*, 57:3, 5 1985.

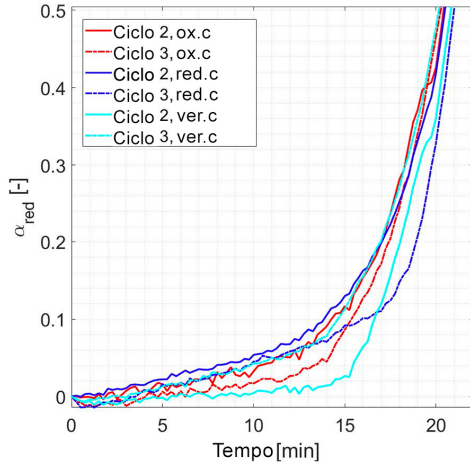
-
- [36] M.R. Rodríguez-Sánchez, A. Sánchez-González, C. Marugán-Cruz, and D. Santana. New designs of molten-salt tubular-receiver for solar power tower. *Energy Procedia*, 49:504–513, 2014. Proceedings of the SolarPACES 2013 International Conference.
- [37] Domenico Romaniello. Realizzazione di processi di chemical looping e produzione di gas sintetico mediante solare termico a concentrazione. *Tesi di Laurea Magistrale - Ingegneria Energetica e Nucleare*, 2020.
- [38] Jonathan R. Scheffe, Michael Welte, and Aldo Steinfeld. Thermal reduction of ceria within an aerosol reactor for h₂o and co₂ splitting. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(6):2175–2182, 2014.
- [39] G. Squadrito. Idrogeno da fonti energetiche rinnovabili, non solo un combustibile. 2018.
- [40] Aldo Steinfeld. Solar thermochemical production of hydrogen a review. *Solar Energy*, 78(5):603 – 615, 2005. Solar Hydrogen.
- [41] Willy Villasmil, Majk Brkic, D. Willemin, A. Meier, and A. Steinfeld. Pilot scale demonstration of a 100-kw th solar thermochemical plant for the thermal dissociation of zno. *Journal of Solar Energy Engineering*, 136:011017, 02 2013.
- [42] Michael Welte, Rafik Barhoumi, Adrian Zbinden, Jonathan R. Scheffe, and Aldo Steinfeld. Experimental demonstration of the thermochemical reduction of ceria in a solar aerosol reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(40):10618–10625, 2016. PMID: 27853339.
- [43] C. Zamparelli. Collettori a concentrazione per l’impiego dell’energia termica solare. *[Online]*, Marzo 2012.

Appendice A

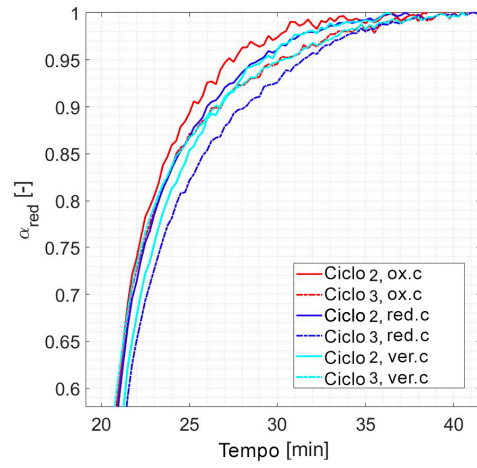
Appendice immagini Ossidi di Cerio

La figura seguente A.1 mostra nel dettaglio, per i punti nevralgici, la funzione di conversione temporale $\alpha(t)$ per la reazione di riduzione e ossidazione performata dai vari campioni analizzati di ossidi di Cerio.

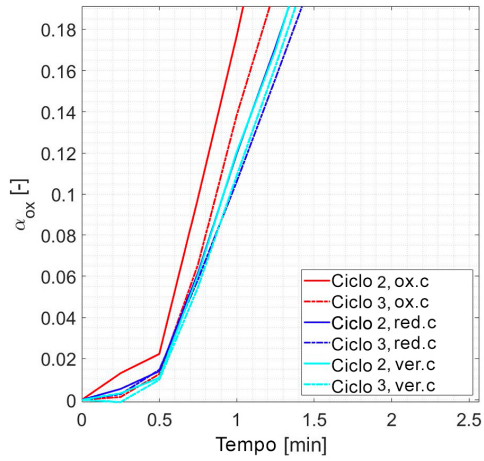
Di seguito sono riportati anche i grafici relativi ai ratei di reazione per i diversi campioni analizzati dell'ossido di Cerio (Fig.A.2). I ratei più alti sono di circa $0,2 \text{ s}^{-1}$ per la riduzione e circa $0,25\text{-}0,35 \text{ s}^{-1}$ per l'ossidazione.



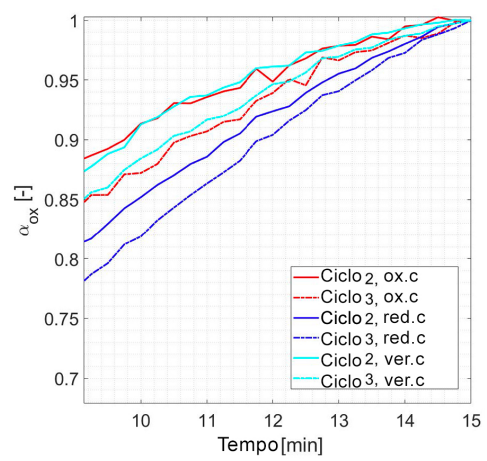
(a) Figura 3.14a dettagliata per i primi minuti della fase di riduzione



(b) Figura 3.14a dettagliata per i minuti finali della fase di riduzione



(c) Figura 3.14b dettagliata per i primi minuti della fase di ossidazione



(d) Figura 3.14b dettagliata per i minuti finali della fase di ossidazione

Figure A.1: $\alpha(t)$ per le reazioni di riduzione ed ossidazione

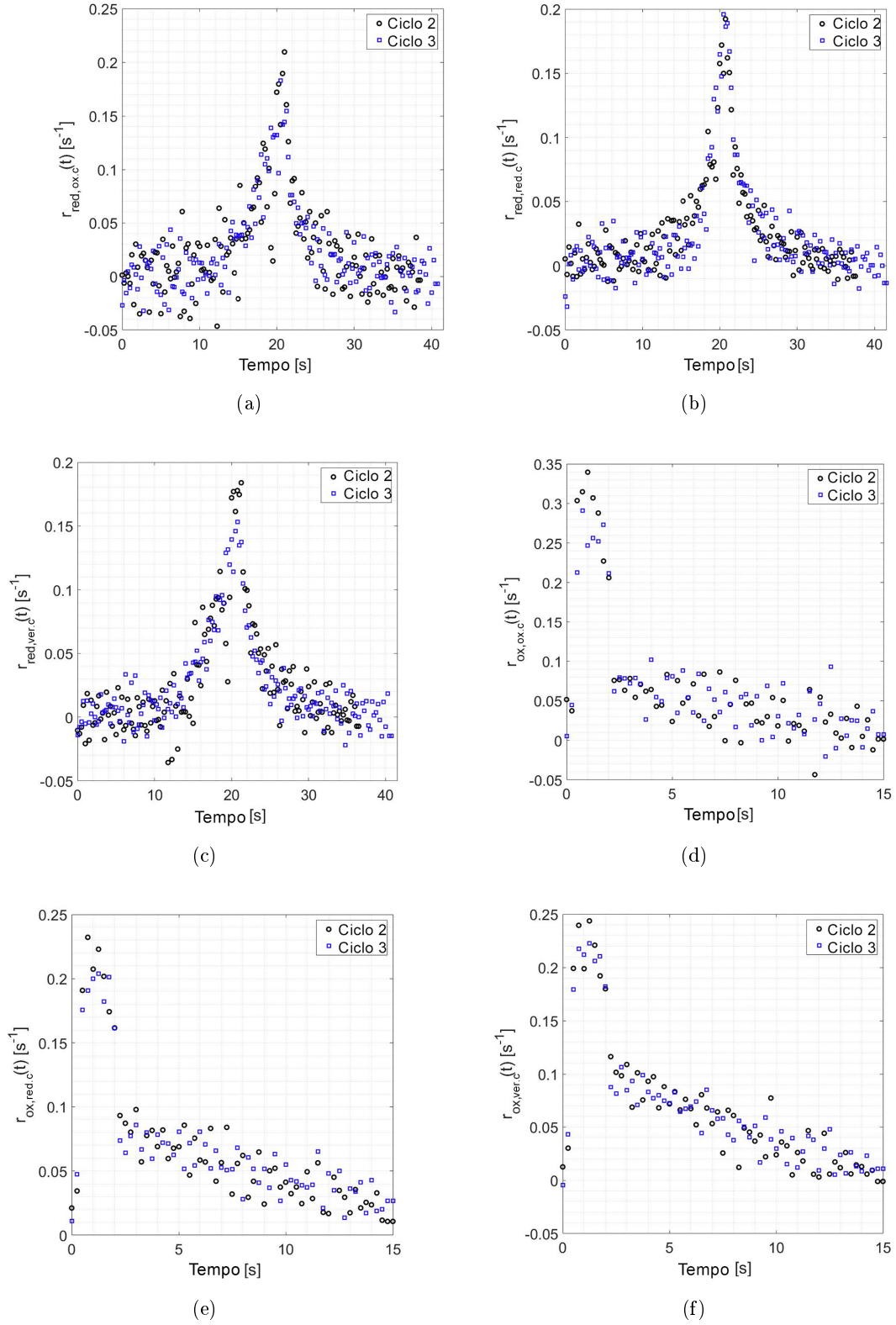


Figure A.2: Curve relative ai rate di reazione del campione ossidato, ridotto e vergine: fase di riduzione fig.A.2a, A.2b, A.2c, fase di ossidazione fig.A.2d, A.2e, A.2f.

Appendice B

Appendice immagini Ossidi di Ferro

Di seguito sono riportate le figure relative ai ratei di reazione per la fase di riduzione e la fase di ossidazione nel dettaglio (Figure di riferimento: 3.21a 3.21b).

La figura B.1 mostra che per quanto riguarda la riduzione (sottofigure B.1a, B.1b, B.1c), il rateo iniziale decresce verso i cicli successivi, e lo stesso vale per il picco del rateo, mentre non è osservata particolare correlazione con il numero di ciclo nella coda della curva; per l'ossidazione (Figura B.1d, B.1e, B.1f) il rateo iniziale decresce di nuovo per i cicli successivi, ma al contrario il valore del picco aumenta con l'avanzare dei cicli, ed anche qui pare non esista una correlazione con il numero di ciclo per la parte finale della curva.

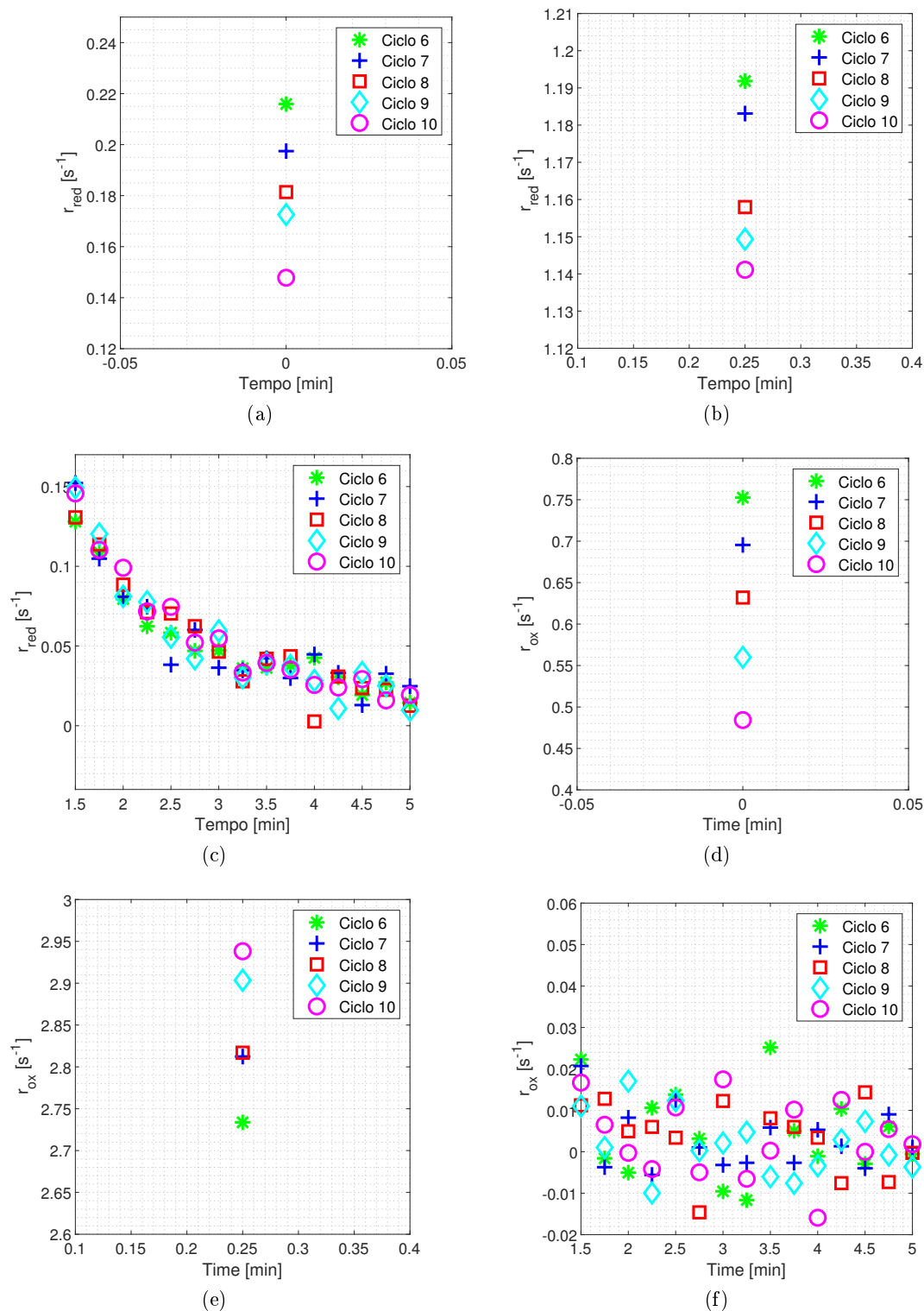


Figure B.1: Curve relative ai ratei di reazione nel dettaglio: le sottofigure per la riduzione (B.1a, B.1b, B.1c) si riferiscono rispettivamente all'istante iniziale, al valore più alto raggiunto e alla parte finale della curva; lo stesso per le sottofigure della fase di ossidazione (B.1d, B.1e, B.1f)

Appendice C

Appendice immagini Ossidi di Ferro

La figura C.1 mostra la velocità di reazione $r(t)$ per la fase riduzione (sinistra) e per quella di ossidazione (destra) per i 4 cicli studiati, nel dettaglio dei primi minuti della fase di riferimento (figure di riferimento 3.28a e 3.28b). Guardando i valori dei ratei è evidente come la riduzione non è completa dopo 15 minuti. Per quanto riguarda la riduzione (figura C.1a), è chiaro come il rateo raggiunga valori sempre più alti proseguendo con il numero dei cicli durante i primi minuti della fase, prima di raggiungere il massimo assoluto, per poi invertire questo andamento precipitando a valori sempre più bassi con il proseguire del numero di cicli a quello successivo, dopo il picco. Questa tendenza è inversa per l'ossidazione (Figura C.1b), la quale sembra essere vicina al completamento (valore di plateau in $\alpha_{ox}(t)$). In altre parole: procedendo da un ciclo a quello seguente, il rilascio di ossigeno diventa sempre più veloce (ossia concentrata in intervalli di tempo più piccoli) invece la produzione di CO tende a diminuire (cioè, per diffondere in più grandi intervalli di tempo).

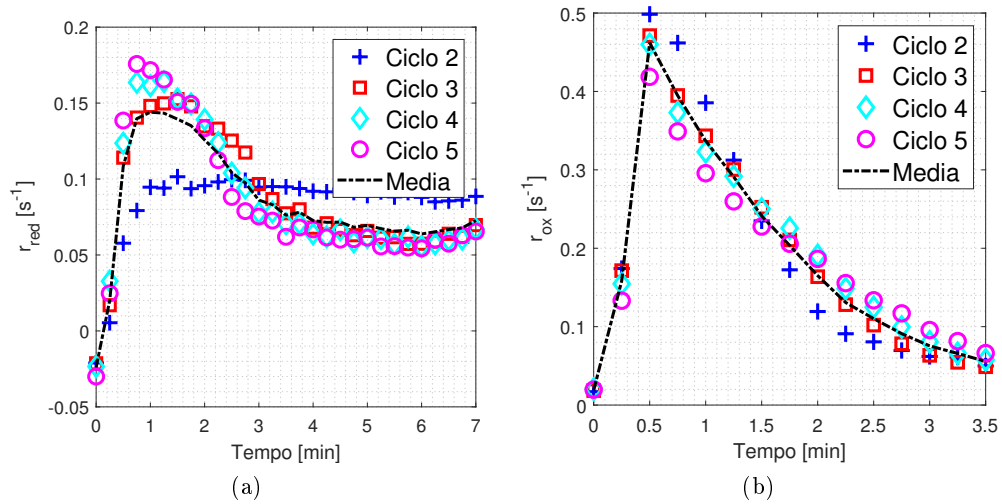


Figure C.1: Grafici relativi ai ratei di reazione della fase di riduzione e di ossidazione, dettagliati per i minuti iniziali, per i 4 cicli studiati.