

# POLITECNICO DI TORINO

Facoltà di Ingegneria

Corso di Laurea Magistrale in  
Ingegneria Energetica e Nucleare



Tesi di Laurea Magistrale

## **Produzione di Idrogeno e Syngas mediante processi termochimici alimentati da radiazione solare concentrata**

### **Relatori:**

*Dr. Davide Papurello*

*Dr. Domenico Ferrero*

*Prof. Massimo Santarelli*

### **Candidato:**

*Gabriele Campus*

25 Marzo 2021

*Alla mia compagna di viaggio  
i suoi occhi  
il più bel paesaggio  
han fatto sembrare più corto il cammino.*

# Indice

<b>Nomenclatura</b> .....	<b>V</b>
Acronimi .....	V
Simboli .....	VII
<b>Abstract</b> .....	<b>1</b>
<b>Introduzione</b> .....	<b>2</b>
<b>Capitolo 1: L'Idrogeno</b> .....	<b>8</b>
1.1 Peculiarità e problemi legati all'approvvigionamento.....	8
1.2 Attuali metodi di produzione di Idrogeno e Syngas .....	14
<b>Capitolo 2: I Cicli termochimici</b> .....	<b>23</b>
2.1 Generalità sui cicli termochimici.....	23
2.2 Cicli termochimici multi-step .....	28
2.3 Cicli termochimici volatili a base di Zinco e Stagno.....	31
2.4 Cicli termochimici non volatili a base di Ferro .....	37
2.5 Cicli termochimici a base di Cerio .....	40
2.6 Cicli termochimici a base di Perovskite.....	42
<b>Capitolo 3: Concentrazione della radiazione solare</b> .....	<b>46</b>
3.1 Energia solare .....	46
3.2 Concentratori solari per processi termochimici .....	53
3.3 Concentratore solare paraboloidico .....	56
3.4 Concentrazione tramite eliostati su torre solare .....	61
3.5 Fornaci solari.....	68
<b>Capitolo 4: Reattori/Ricevitori solari</b> .....	<b>71</b>
4.1 Generalità sui reattori solari .....	71
4.2 Reattori/Ricevitori solari per il reforming del metano .....	75
4.3 Reattori/Ricevitori solari per la gassificazione.....	77

4.4 Reattori/Ricevitori solari per il cracking del metano.....	83
4.5 Reattori/Ricevitori solari per cicli termochimici a base di Zinco .....	85
4.6 Reattori/Ricevitori solari per cicli termochimici a base di Ferro .....	93
4.7 Reattori/Ricevitori solari per cicli termochimici a base di Cerio .....	99
4.8 Considerazioni sui reattori solari .....	105
<b>Capitolo 5: Modellizzazione di riflettore e ricevitore dell'EC-Lab di Torino .....</b>	<b>109</b>
<b>Capitolo 6: Analisi termogravimetrica di campioni contenenti CeO<sub>2</sub> .....</b>	<b>128</b>
<b>Conclusioni.....</b>	<b>139</b>
<b>Appendice.....</b>	<b>143</b>
Modulo Ray Optics .....	143
Modulo Heat Transfer.....	144
Modulo Structural Mechanics .....	145
<b>Bibliografia .....</b>	<b>146</b>

# Nomenclatura

## Acronimi:

3DOM: Three-Dimensional Odered Macroporous

CAESAR: CAlytically Enhanced Solar Absorption Receiver

Caltech: California Institute of Technology

CDS: Carbon Dioxide Splitting

CFC: Cloro-Fluoro-Carburi

CFD: Computational Fluid Dynamics

CPC: Compound Parabolic Concentrator

CR5: Counter-Rotating-Ring-Receiver-Recuperator-Reactor

CSP: Concentrated Solar Power

CSR: CircumSolar Ration

DLR: Deutesches Zentrum für Luft-und Raumfahrt

DME: Di-Metil-Etere

DoY: Day of the Year

EC: Energy Center

ETH: Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

FT: Fischer-Tropsch

GWP: Global Warming Potential

HFC: Hidro-Fluoro-Carburi

HFSS: High Flux Solar Simulator

HHV: High Heating Value

HoD: Hour of the Day

HTFT: High Temperature Fischer-Tropsch

HTS: High Temperature Shift

HYTHEC: HYdrogen THERmochemical Cycles

LCM: Lantanio-Calcio-Manganese

LCMA: Lantanio-Calcio-Manganese-Alluminio

LHV: Low Heating Value

LSM: Lantanio-Stronzio-Manganese

LSMA: Lantano-Stronzio-Manganese-Alluminio

LTFT: Low Temperature Fischer-Tropsch

LTS: Low Temperature Shift

NREL: National Renewable Energy Laboratory

PEMEC: Proton Exchange Membrane Electrolytic Cell

PEMFC: Proton Exchange Membrane Fuel Cells

PFC: Per-Fluoro-Carburi

PROMES-CNRS : PROCédés, Matériaux et Énergie Solaire - Centre National de la Recherche Scientifique

PSdA: Parco Solare di Almeria

PSA: Pressure Swing Adsorption

PSI: Paul Scherrer Institute

PV: Photovoltaics

ROCA: ROTating CAvity

RPC: Reticulated Porous Ceramic

SMR: Steam Methane Reforming

SNL: Sandia National Lab

SOEC: Solid Oxide Electrolytic Cell

SS: Stainless-Steel

TGA: Analisi Termo-Gravimetrica

TR: Thermal Reduction

WGS: Water Gas Shift

WIS: Weizmann Institute of Sciences

WS: Water Splitting

YSZ: Yttria-Stabilized-Zirconia

## Simboli:

$\dot{Q}_{conc}$  [W]: flusso termico concentrato

$\dot{Q}_{cond}$  [W]: flusso termico conduttivo

$\dot{Q}_{conv}$  [W]: flusso termico convettivo

$\dot{Q}_{emit}$  [W]: flusso termico perso per irraggiamento

$\dot{Q}_{furnace}$  [W]: flusso termico fornito alla fornace

$\dot{Q}_{refl}$  [W]: flusso termico riflesso

$\dot{Q}_{solar}$  [W]: flusso solare

$\dot{Q}_{spil}$  [W]: flusso termico perso per spillage

$\vec{k}_c$  [1/m]: vettore d'onda quando il raggio colpisce l'ostacolo

$\dot{n}_{Ar}$  [mol/s]: portata molare di argon

$\dot{n}_{O_2}$  [mol/s]: portata molare di ossigeno

$\vec{u}_{trans}$  [m/s]: vettore velocità del moto di traslazione

$\psi_s$  [rad]: angolo compreso fra la linea di vista verso il centro del Sole e la linea passante per il centro del Sole e qualsiasi altro punto sulla superficie solare

$Q_{inert}$  [J]: energia per produrre l'inerte

$Q_{input}$  [J]: energia totale in ingresso

$Q_{vacuum}$  [J]: energia impiegata per fare il vuoto

$c_{p,H_2}$  [kJ/kgK]: calore specifico dell'idrogeno

$\vec{k}$  [1/m]: vettore d'onda

$\vec{n}$  [-]: versore unitario

$\dot{n}$  [mol/s]: portata molare

$\vec{p}$  [m] vettore posizione

$r_p$  [W/m<sup>2</sup>]: intensità dei raggi con polarizzazione perpendicolare

$r_s$  [W/m<sup>2</sup>]: intensità dei raggi con polarizzazione parallela

$\vec{u}$  [m]: vettore degli spostamenti

$z_s$  [m]: altezza eliostati

$z_t$  [m]: altezza torre solare

$\alpha_s$  [rad]: altezza solare

$\alpha_{st}$  [rad]: altezza del ricevitore su torre solare

$\alpha_{th}$  [MPa]: coefficiente di dilatazione termica  
 $\gamma_s$  [rad]: azimuth solare  
 $\gamma_{st}$  [rad]: azimuth del ricevitore su torre solare  
 $\delta_{ox}$  [-]: fattore non-stechiometrico dopo l'ossidazione  
 $\delta_{red}$  [-]: fattore non-stechiometrico dopo la riduzione  
 $\delta_s$  [rad]: declinazione solare  
 $\varepsilon_{th}$  [MPa]: sforzo termico  
 $\eta_{B,S}$  [-]: perdita di bloccaggio ed ombreggiamento  
 $\eta_c$  [-]: perdita del coseno  
 $\eta_F$  [-]: errori superficiali dello specchio e di posizionamento  
 $\eta_R$  [-]: perdite per riflessione  
 $\eta_W$  [-]: errori per carichi meccanici dovuti al vento  
 $\eta_{chemical}$  [-]: efficienza chimica  
 $\eta_{solar-to-chemical}$  [-]: efficienza solar-to-chemical  
 $\eta_{solar-to-fuel}$  [-]: efficienza solar-to-fuel  
 $\eta_{thermal}$  [-]: efficienza termica  
 $\eta_{thermochemical}$  [-]: efficienza termochimica  
 $\theta_s$  [mrad]: semi-angolo di apertura del cono formato dalla radiazione solare  
 $\lambda_{max}$  [nm]: lunghezza d'onda massima  
 $\sigma_\emptyset$  [mrad]: rugosità superficiale  
 $\vartheta_i$  [rad]: angolo d'incidenza  
 $\vartheta_r$  [rad]: angolo di riflessione  
 $\vartheta_t$  [rad]: angolo di rifrazione  
 $\vartheta_z$  [rad]: angolo zenitale solare  
 $\emptyset$  [rad]: latitudine  
 $\Delta H_{fuel}$  [kJ/mol]: potere calorifero molare del combustibile  
 $\Delta \bar{g}$  [kJ/mol]: variazione di energia libera di Gibbs  
 $\Delta T$  [K]: variazione di temperatura  
 $\Delta H$  [kJ/mol]: variazione di entalpia  
 $\Delta S$  [kJ/kgK]: variazione di entropia  
 $\Delta m$  [kg]: variazione di massa

$\Delta t$  [min]: intervallo di tempo

$\Delta x$  [m]: distanza fra due file di eliostati

$a$  [-]: coefficiente di assorbimento della radiazione solare

$A$  [m<sup>2</sup>]: Area

$A_{ap}$  [m<sup>2</sup>]: area di apertura del collettore

$A_{eff}$  [m<sup>2</sup>]: area effettiva

$A_{im}$  [m<sup>2</sup>]: area del focal spot

$AM$  [-]: massa d'aria

$b$  [mK]: costante di Wien

$C$  [-]: rateo di concentrazione

$c$  [m/s]: velocità della luce

$C_G$  [-]: coefficiente di concentrazione geometrica

$c_p$  [kJ/kgK]: calore specifico a pressione costante

$d$  [m]: diametro

$D$  [m]: diametro del ricevitore

$e^-$  [-]: elettrone

$e^+$  [-]: positrone

$E_{Ar}$  [kJ/mol]: penalità produzione argon

$E_{inert}$  [kJ/mol]: penalità produzione inerte

$F$  [C/mol]: costante di Faraday

$f$  [m]: lunghezza focale

$F_v$  [N/m<sup>3</sup>]: forza per unità di volume deformato

$G_{b,ap}$  [W/m<sup>2</sup>]: irradianza diretta all'apertura del collettore

$G_{bn}$  [W/m<sup>2</sup>]: radiazione solare diretta

$G_{fs}$  [W/m<sup>2</sup>]: densità di potenza concentrata nel focal spot

$G_{SC}$  [W/m<sup>2</sup>]: costante solare

$h$  [W/m<sup>2</sup>K]: coefficiente di scambio termico convettivo

$I$  [W/m<sup>2</sup>]: intensità radiazione solare

$I_{CS}$  [W/m<sup>2</sup>]: irradianza circumsolare

$I_{sun}$  [W/m<sup>2</sup>]: irradianza solare

$j$  [MPa]: tensore delle sollecitazioni di Cauchy

$k$  [W/mK]: conduttività termica  
 $k_B$  [J/K]: costante di Boltzmann  
 $m$  [kg]: massa  
 $M$  [W/m<sup>2</sup>μm]: composizione spettrale della radiazione  
 $m_{fs}$  [kg]: massa feedstock  
 $m_{syngas}$  [kg]: massa di syngas  
 $n$  [-]: indice di rifrazione  
 $N$  [-]: numero di raggi prodotti dal software  
 $n_{fuel}$  [mol]: moli di combustibile  
 $p$  [Js]: costante di Planck  
 $P$  [W]: potenza  
 $p^+$  [-]: protone  
 $pO_2$  [bar]: pressione parziale ossigeno  
 $Pr$  [-]: Numero di Prandtl  
 $P_s$  [W]: potenza proveniente dal Sole  
 $Q$  [J]: calore  
 $Q_{drp}$  [W/m<sup>2</sup>]: densità di potenza calcolata con il Deposited Ray Power  
 $Q_{solar}$  [J]: energia solare  
 $Q_{th}$  [J]: energia termica  
 $r$  [m]: raggio vettore  
 $Re_D$  [-]: Numero di Reynolds  
 $r_{fuel}$  [mol/s]: portata molare di combustibile  
 $r_{inert}$  [mol/s]: portata molare di inerte  
 $r_s$  [m]: raggio del Sole  
 $r_{SE}$  [km]: distanza Sole-Terra  
 $s$  [rad]: angolo di zenith del collettore  
 $S_0$  [W/m<sup>2</sup>]: radiazione solare immediatamente fuori dall'atmosfera  
 $S_G$  [W/m<sup>2</sup>]: radiazione solare diretta  
 $T$  [K]: temperatura  
 $T_{amb}$  [K]: temperatura ambiente  
 $T_{ox}$  [K]: temperatura di ossidazione

$T_{\text{red}}$  [K]: temperatura di riduzione  
 $v$  [m/s]: velocità  
 $V^0$  [V]: tensione reversibile  
 $w$  [rad/s]: frequenza angolare  
 $x$  [m]: distanza dalla torre solare della fila di eliostati  
 $z$  [m]: quota  
 $\lambda$  [nm]: lunghezza d'onda  
 $\chi_{\text{Zn}}$  [-]: conversione chimica di ZnO in Zn  
 $\psi$  [rad]: angolo di rim  
 $\alpha$  [-] fattore stechiometrico  
 $\beta$  [rad]: angolo d'incidenza radiazione-eliostato  
 $\gamma$  [rad]: angolo di azimuth del collettore  
 $\delta$  [-]: oxygen non-stoichiometry factor  
 $\varepsilon$  [-]: emissività  
 $\mu$  [Pa · s]: viscosità dinamica  
 $\rho$  [g/cm<sup>3</sup>]: densità  
 $\sigma$  [W/m<sup>2</sup>K<sup>4</sup>]: costante di Stefan-Boltzmann  
 $\nu$  [-]: neutrino  
 $\varphi$  [rad]: angolo complementare allo zenit dell'eliostato  
 $\omega$  [rad]: angolo orario

## Abstract

Nel presente lavoro di tesi si è approfondito il tema dei processi termochimici per la produzione di idrogeno e syngas. Il fenomeno del riscaldamento globale spinge l'umanità verso un processo di decarbonizzazione. In quest'ottica l'idrogeno è il combustibile del futuro verso cui tendere mentre il syngas è quello che potrebbe accompagnarci durante questa transizione. L'idrogeno è attualmente stoccabile con difficoltà e ciò comporta che non possa essere un combustibile immediatamente fruibile. Dal syngas, invece, possono essere prodotti dei combustibili sintetici di più facile utilizzo. Nei capitoli iniziali vengono brevemente descritti i principali metodi di produzione di idrogeno e syngas e di come questi possano essere accoppiati con l'energia solare. Quando il potere calorifero di un flusso di combustibile in ingresso viene incrementato grazie all'energia solare avviene il "solar upgrading". Questo tipo di processo produce idrogeno o syngas rilasciando gas climalteranti. Per evitare che ciò accada il combustibile può essere prodotto mediante elettrolisi (con energia elettrica rinnovabile) e cicli termochimici. Questi ultimi sono stati oggetto di approfondimento. Perché i processi termochimici solari possano avvenire necessitano di reattori particolari che sono stati trattati in un apposito capitolo. Inoltre, per avere una visione complessiva delle tecnologie in gioco, è stata descritta tutta la strumentazione necessaria per riflettere e convogliare la radiazione solare verso i reattori/ricevitori. Conclusa la parte introduttiva propedeutica alla comprensione della fisica del problema è stato modellizzato, mediante COMSOL Multiphysics®, il riflettore-ricevitore solare ubicato nell'EC-Lab del Politecnico di Torino. Lo scopo principale era quello di validare il modello ottenendo una buona corrispondenza fra temperatura misurata e simulata. L'errore relativo ottenuto, considerando l'andamento complessivo nel periodo di riferimento, è di 0.0768. Quello minimo puntuale è di  $4.25 \cdot 10^{-3}$ . In seguito, sono state condotte altre simulazioni, variando alcuni parametri d'interesse, per ottenere delle temperature superiori. Parte dell'esperienza sperimentale condotta ha previsto la dimostrazione mediante analisi termogravimetrica del ciclo termochimico a base di ossido di cerio. La variazione di massa del campione è risultata essere coerente con le fasi di riduzione ed ossidazione. L'efficienza termochimica media più alta è risultata essere di 0.076%.

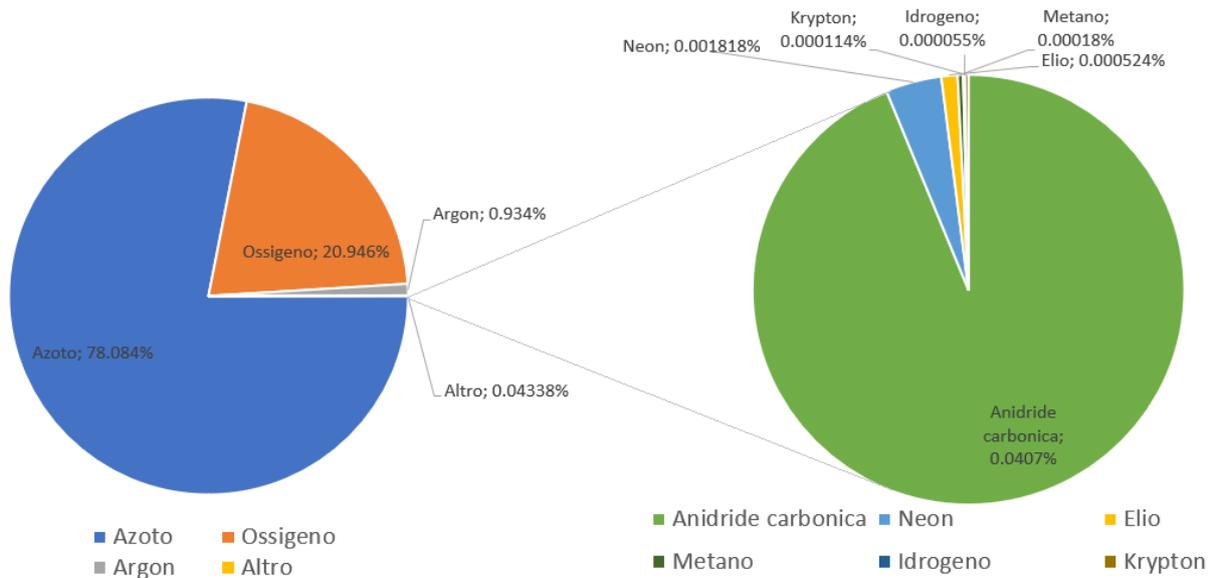
### Keywords:

Thermochemical cycles, thermochemical processes, hydrogen, syngas, finite element method, thermogravimeter.

## Introduzione

La vita sulla Terra dipende dall'energia che proviene dal Sole. Circa la metà della luce che raggiunge l'atmosfera, passa attraverso aria e nuvole fino a raggiungere la superficie terrestre in cui viene assorbita e re-irradiata verso l'alto sotto forma di radiazione infrarossa. Approssimativamente il 90% di questa radiazione viene assorbita dai gas serra ed irradiata nuovamente verso la superficie. A partire dal 1950 è stato possibile riscontrare un aumento della temperatura media globale. Questo fenomeno è stato chiamato "Riscaldamento Globale" ed è stato attribuito all'incremento nell'atmosfera di gas serra [1]. Fra i gas che contribuiscono all'effetto serra ci sono: vapore d'acqua, metano, anidride carbonica e l'ossido di diazoto (N<sub>2</sub>O). I gas che vivono semi-permanentemente nell'atmosfera e che non reagiscono fisicamente o chimicamente a variazioni di temperatura, come la CO<sub>2</sub>, sono detti "forcing climate change". Questi sono quei gas che più di tutti causano il riscaldamento globale. I gas che reagiscono fisicamente o chimicamente a variazioni di temperatura sono detti "feedbacks". Come feedback si comporta il vapore d'acqua. Questo, infatti, cresce all'aumentare della temperatura atmosferica e dà la possibilità a nuvole e precipitazioni di formarsi. L'anidride carbonica è presente in quantità molto minore rispetto al vapore d'acqua, viene rilasciata mediante processi naturali come la respirazione o le eruzioni vulcaniche o da attività antropiche come la deforestazione, lo sfruttamento dei terreni o la combustione di combustibili fossili. Dall'inizio della rivoluzione industriale le attività antropiche hanno incrementato la concentrazione di CO<sub>2</sub> in atmosfera del 47% [2]. Il metano è un gas serra prodotto da processi naturali e da attività umane come: decomposizione di rifiuti in discarica, agricoltura, allevamenti intensivi, processi di trattamento del letame, etc. Questo gas ha un Global Warming Potential (GWP) 28 volte più alto di quello della CO<sub>2</sub>, che è presa come riferimento. Ciò vuol dire che il metano è 28 volte più dannoso della CO<sub>2</sub> nel causare il riscaldamento globale [3]. Ciononostante, è presente in concentrazioni molto minori rispetto alla CO<sub>2</sub>. L'ossido di diazoto è un gas serra con GWP pari a 265 [3] prodotto dall'uso di alcuni fertilizzanti organici nelle coltivazioni, dal processo di produzione dell'acido nitrico e dalla combustione di combustibili fossili o biomassa. Alla lista dei più importanti gas clima-alteranti fanno parte anche l'esaffluoruro di zolfo (SF<sub>6</sub>), i perfluorocarburi (PFC), gli idro-fluoro-carburi (HFC) ed i cloro-fluoro-carburi (CFC). Questi sono composti sintetici di origine industriale usati in diverse applicazioni e regolamentati nella loro produzione e rilascio in atmosfera. L'SF<sub>6</sub> ha un GWP di 23500 mentre quello delle altre classi di composti varia da poche centinaia fino ad un massimo di 13900 [3]. Sebbene l'anidride carbonica non

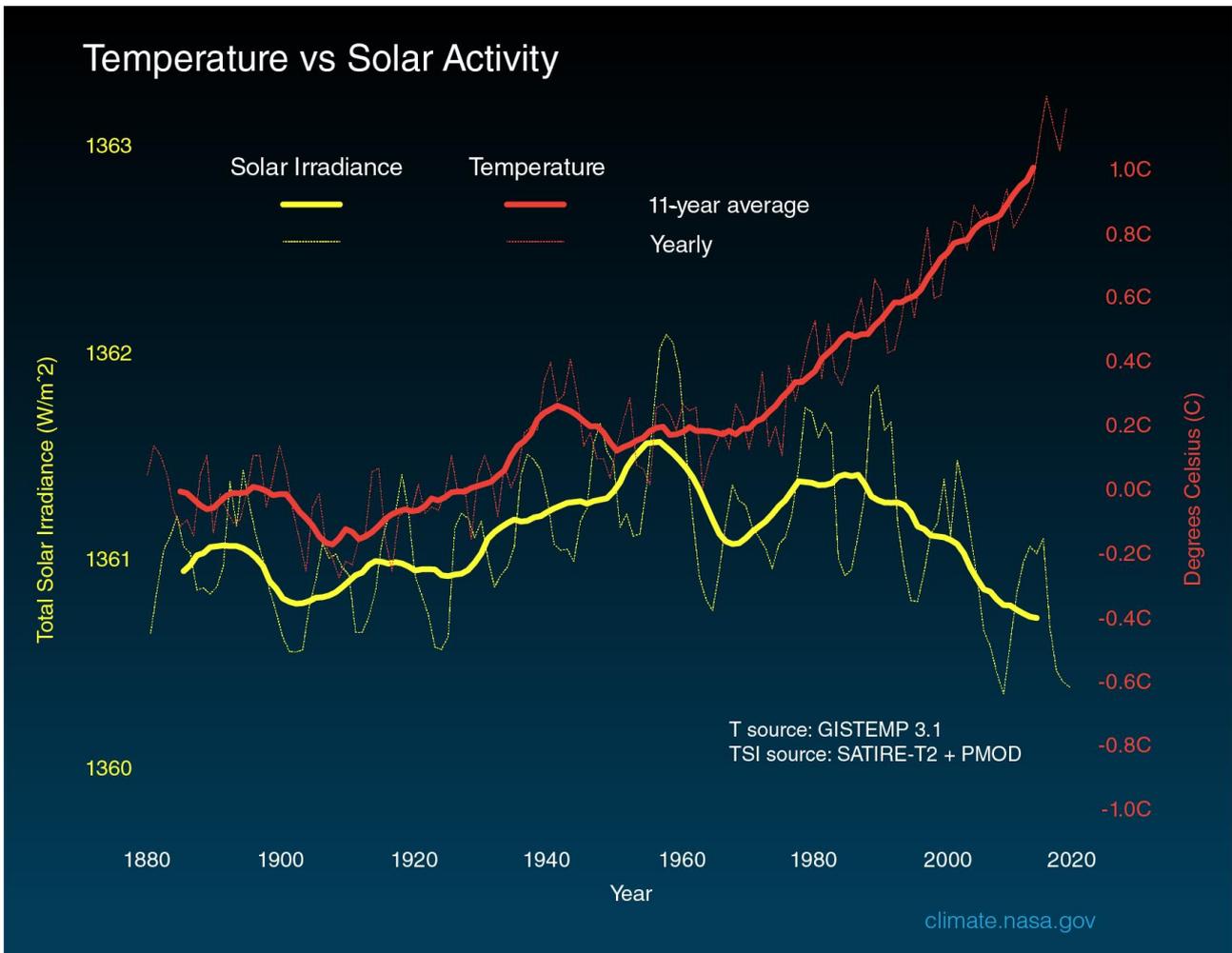
sia il gas con la più alta capacità di causare il riscaldamento globale, fra tutti i gas climalteranti, come mostrato in fig.1, è quello più diffuso.



**Fig.1:** Composizione secca dell'atmosfera terrestre in volume (Fonte: NASA, Global Climate Change, Vital signs of the Planet. Alan Buys. The atmosphere: Getting a handle on carbon dioxide. NASA's jet propulsion laboratory, October 9, 2019).

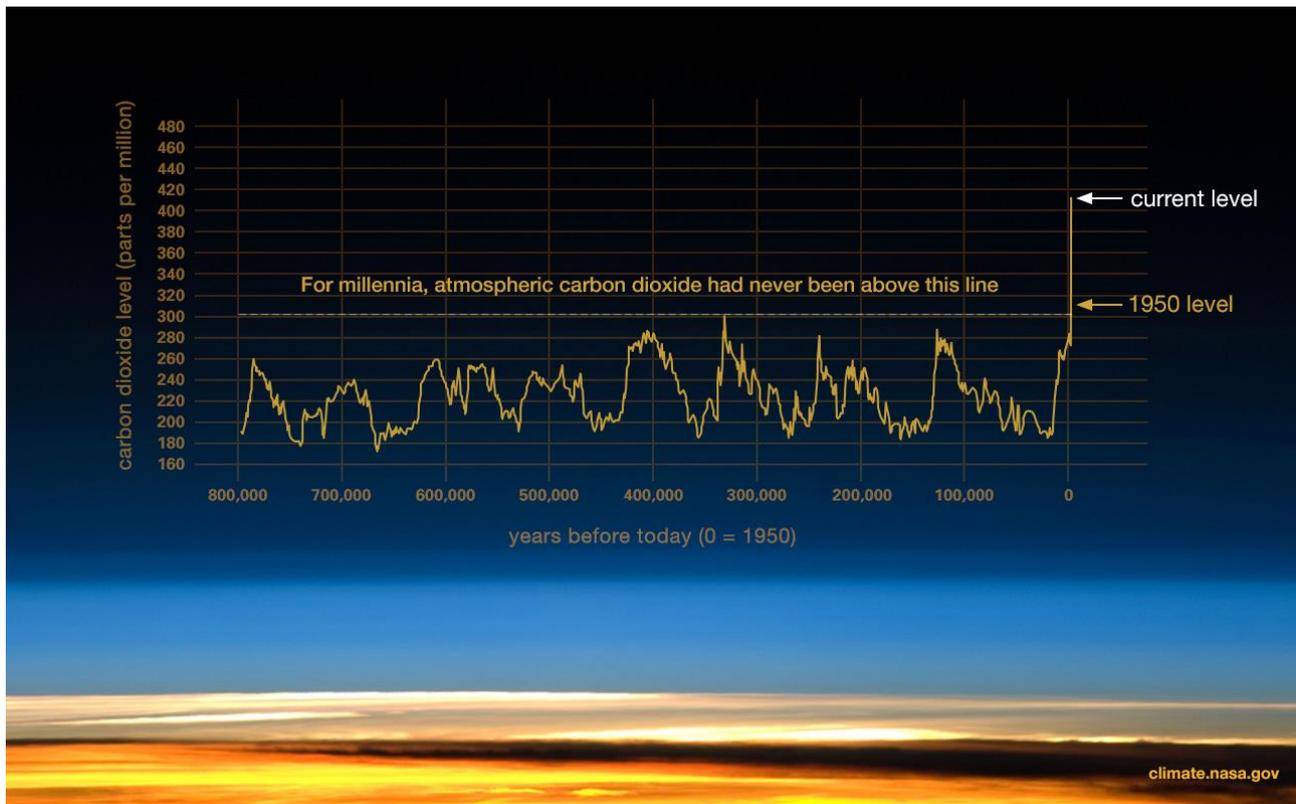
La concentrazione di vapore in atmosfera varia considerevolmente al variare della temperatura. Come mostrato dalla figura precedente, l'aria secca nell'atmosfera terrestre è costituita dalla seguente composizione in volume: 78% di azoto, 20.9% di ossigeno e 0.93% di Argon. Una miscela di gas in tracce, che include anche i gas serra, rappresenta la frazione restante. Nonostante tale percentuale sia alquanto esigua gioca un ruolo fondamentale nell'assorbimento di quella radiazione, che altrimenti verrebbe diffusa nello spazio, responsabile dell'effetto serra del pianeta. Sarebbe lecito pensare che i cambiamenti climatici possano essere causati da variazioni dell'attività solare. Come si evince dalla fig.2, tuttavia, è chiaro che il fenomeno non possa essere spiegato da variazioni di energia provenienti dal Sole. La curva rossa della fig.2 mostra l'andamento della variazione della temperatura globale superficiale media in funzione del tempo, la linea gialla quello dell'irradianza solare in  $W/m^2$ . Le rispettive curve fini e tratteggiate mostrano le fluttuazioni annuali delle grandezze sopracitate mentre le linee spesse e continue indicano una media pesata su undici anni. L'irradianza solare ha delle fluttuazioni troppo piccole per spiegare un incremento della temperatura. Inoltre, negli ultimi 20 anni la temperatura ha continuato a crescere nonostante in media l'irradianza sia calata. Un'ulteriore prova è fornita dal fatto che, se il riscaldamento fosse causato da un incremento dell'energia solare, tutti gli strati dell'atmosfera sarebbero più caldi. Invece, è stato osservato un raffreddamento negli strati

superiori ed un riscaldamento al suolo e negli strati bassi dell'atmosfera. Ciò è dovuto alla capacità dei gas serra di intrappolare il calore negli strati inferiori [4][5].



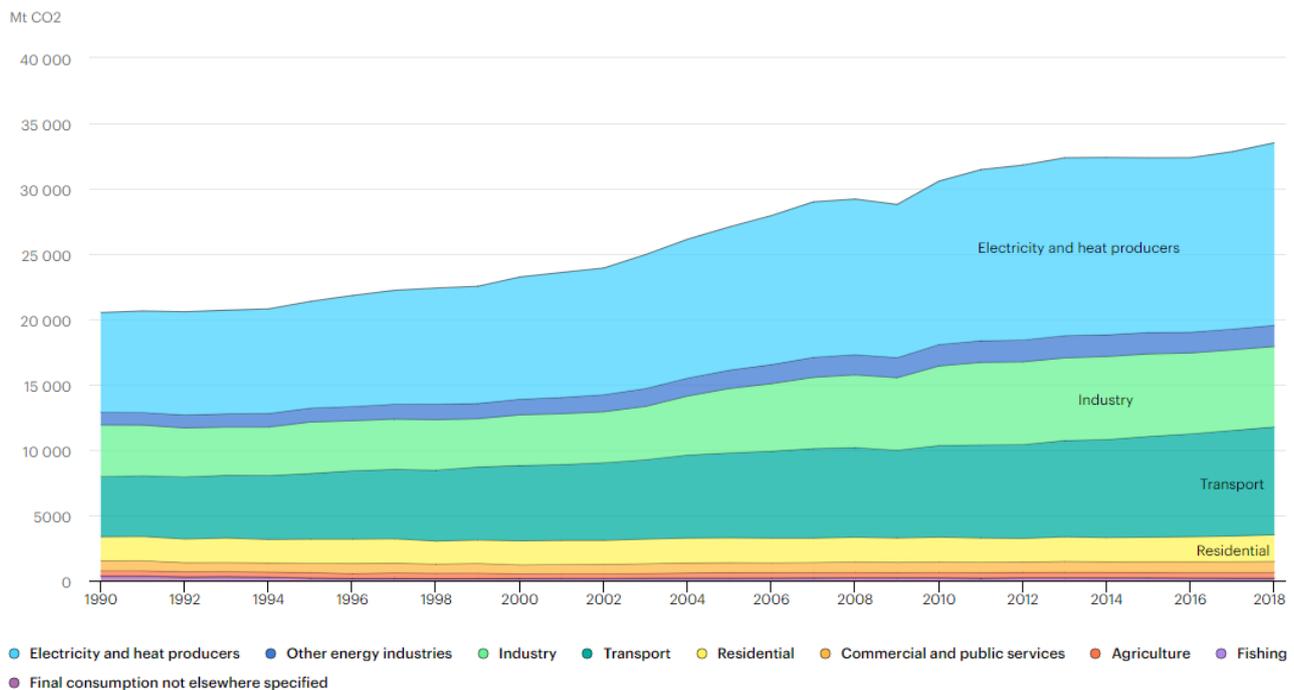
**Fig.2:** Variazione della temperatura superficiale globale (linea rossa) ed irradianza solare (linea gialla) in funzione del tempo (Fonte: NASA/JPL-Caltech).

A sostegno di questa asserzione è possibile notare la relazione fra l'incremento della temperatura globale e l'aumento della concentrazione di CO<sub>2</sub> in atmosfera. Come mostrato in fig.3, la concentrazione attuale di anidride carbonica è di 412 ppm. Prima dell'età industriale la concentrazione di CO<sub>2</sub> era di 280 ppm, nel 2000 di 370 ppm. La concentrazione dell'età preindustriale è stata stimata mediante analisi di carote di ghiaccio prelevate dai poli, dalla Groenlandia e dai ghiacciai delle cime tropicali [6]. La comunità scientifica, inoltre, ha stabilito che questo incremento di anidride carbonica è sicuramente legato ad attività antropiche in quanto la CO<sub>2</sub> prodotta mediante bruciamento di combustibili fossili ha un diverso rateo fra atomi di carbonio pesanti e leggeri. Questa impronta è misurabile dalla strumentazione che può quindi discernere fra anidride carbonica di origine naturale e artificiale.



**Fig.3:** Andamento della concentrazione di CO<sub>2</sub> in atmosfera in funzione del tempo (Fonte: Luthi, D., et al. 2008; Etheridge, D.M., et al. 2010; Vostok ice core data/J.R. Petit et al.; NOAA Mauna Loa CO<sub>2</sub> record.)

L'incremento della CO<sub>2</sub> in atmosfera, mostrato in fig.3, è dunque correlato con l'incremento della temperatura mostrato in fig.2. Le emissioni di anidride carbonica differenziate per settore sono presentate in fig.4. Nel 2018, la produzione elettrica e di calore, con 13978 Mt di CO<sub>2</sub>, è stata l'attività produttiva più impattante, seguita dai trasporti con 8258 Mt e dall'industria con 7771 Mt. Nell'ottica di ridurre le emissioni di anidride carbonica, da anni si cerca di sfruttare la fonte solare per la produzione di energia elettrica mediante impianti fotovoltaici (PV) o "Concentrated Solar Power" (CSP). L'energia solare però, aleatoria per definizione, non è adatta per lavorare in base load. Inoltre, ci sono dei processi, come quelli industriali, in cui è richiesto del calore ad alta temperatura che può essere fornito solo da fonti ad alta densità energetica, nel caso attuale: dai combustibili fossili. In base a queste considerazioni è evidente come il problema del riscaldamento globale non possa essere risolto mediante il solo utilizzo di PV e CSP per la produzione di energia elettrica. Si è pensato dunque di stoccare l'energia solare in energia chimica mediante la produzione di idrogeno o di syngas (miscela di H<sub>2</sub> e CO). L'idrogeno è il gas con il più alto potere calorifero inferiore per unità di massa pari a 141.9 MJ/kg e la sua combustione produce vapore [7]. Questi due combustibili possono essere bruciati per applicazioni in cui è necessario calore ad alta temperatura oppure possono alimentare celle a combustibile per produrre energia elettrica con efficienze tipicamente superiori a quelle convenzionali.



**Fig.4:** Emissioni di CO<sub>2</sub> dal 1990 al 2018 differenziate per settore di produzione (Fonte: IEA, Data&Statistics).

Il solare termico a concentrazione può anche essere sfruttato in alcuni processi industriali per ottenere calore ad elevata temperatura. I combustibili più usati per il trasporto terrestre sono gasolio, benzina e GPL. Il loro consumo potrebbe essere ridotto mediante utilizzo di autovetture elettriche o messe in funzione da celle a combustibile. Le Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC), alimentate da idrogeno puro al 99.99%, forniscono una densità di potenza piuttosto elevata garantendo una capacità di regolazione rapida, il tutto mantenendo dimensioni abbastanza compatte. Per questo motivo, la PEMFC è studiata come possibile sostituto del motore a combustione interna negli autoveicoli [8]. Sebbene l'idrogeno sia l'elemento più abbondante dell'intero universo e sia presente sulla Terra in diverse molecole, non ne esiste alcuna sorgente naturale. Al 2017, la produzione di idrogeno raggiunge i 300 miliardi di litri all'anno, principalmente usati per scopi industriali. Il 96% della produzione deriva da processi in cui i combustibili fossili fungono sia da materiale grezzo da cui estrarre l'H<sub>2</sub> sia da fonte energetica. Il processo più utilizzato è il reforming del gas naturale, con il quale si produce il 48% dell'idrogeno mondiale, seguito dall'ossidazione parziale di idrocarburi e carbone che contribuiscono rispettivamente con il 30% e 18%. Il restante 4% viene prodotto mediante elettrolisi [9]. Lo svantaggio di utilizzare combustibili fossili per produrre idrogeno è che i processi utilizzati contribuiscono al rilascio di gas climalteranti ed al consumo delle fonti fossili stesse. In questa tesi verranno analizzati gli attuali metodi di produzione di idrogeno e syngas e di come questi possano essere accoppiati con l'energia solare. Quando un processo di produzione di idrogeno da

combustibili fossili viene completato grazie all'energia solare viene detto di "solar upgrading". Il potere calorifero di un flusso combustibile di partenza viene incrementato grazie all'energia solare. I processi di solar upgrading sono utili nel breve-medio periodo nell'ottica di affrontare un processo di transizione verso la completa decarbonizzazione in cui si suppone l'idrogeno possa essere prodotto mediante elettrolisi, con energia elettrica prodotta da fonti rinnovabili, e da cicli termochimici. Questi ultimi coinvolgono una serie di reazioni chimiche da cui viene prodotto idrogeno (o syngas) con l'inserimento solamente di acqua (e/o CO<sub>2</sub>), mentre tutti gli altri prodotti sono continuamente riciclati. Il gruppo di ricerca al PROMES-CNRS (PROcédés, Matériaux et Énergie Solaire - Centre National de la Recherche Scientifique) in Francia ha identificato più di 280 possibili cicli per la produzione di idrogeno solare dall'acqua [10]. I cicli termochimici differiscono per numero di reazioni chimiche e per materiali utilizzati. Tuttavia, non tutti i cicli sono vantaggiosi dal punto di vista economico, energetico e termodinamico. Nel seguente lavoro di tesi, verranno descritte le peculiarità dei cicli termochimici più promettenti, le problematiche ad essi associate ed eventuali risultati sperimentali. I cicli termochimici così come i processi di solar upgrading hanno bisogno di reattori solari all'interno del quale possano avvenire le reazioni chimiche grazie alla radiazione solare concentrata. Verranno dunque descritte le principali tipologie di reattori solari utilizzate e le apparecchiature necessarie per convogliare e concentrare la radiazione solare. A questo punto è presentata la parte modellistico-sperimentale del lavoro volta a riprodurre, mediante COMSOL Multiphysics®, il sistema concentratore solare paraboloido-ricevitore ubicato nell'Energy Center Lab di Torino. Verranno descritte in dettaglio la procedura seguita per la modellizzazione del sistema ed eventuali ipotesi adottate. Come input al software sono stati forniti dati ambientali raccolti dalle stazioni meteo locali. I risultati del modello sono stati dunque confrontati e validati con le misurazioni effettuate all'Energy Center Lab. In seguito alla verifica della bontà dei risultati, sono state svolte delle simulazioni variando alcuni parametri chiave, per cercare di ottenere delle temperature interne maggiori. Quelle ottenute con la configurazione attuale sono risultate essere troppo basse per dar luce a cicli termochimici o processi di solar upgrading. Infine, il ciclo termochimico che dopo anni di ricerca è stato considerato il più promettente, quello a base di ossidi di cerio, è stato riprodotto tramite il termogravimetro del dipartimento di Energia del Politecnico di Torino.

# Capitolo 1: L'idrogeno

## 1.1 Peculiarità e problemi legati all'approvvigionamento

L'idrogeno è il gas dal più basso peso molecolare e la più bassa densità. Quest'ultima, a condizioni normali di temperatura e pressione, è di  $0.08376 \text{ kg/m}^3$ . Inoltre, la bassa viscosità e l'alto coefficiente di diffusione in aria fanno sì che l'idrogeno sia il gas con la più alta velocità di fuga attraverso gli orifizi. L'idrogeno è un gas altamente infiammabile e le miscele aria-gas in alcuni casi possono dar luogo a detonazione. Per questo motivo i sistemi coinvolti nel suo utilizzo devono essere progettati in modo da garantire le minime possibilità di perdite.

Proprietà	Gasolio	Metano	Idrogeno
Densità [ $\text{kg/m}^3$ ]	4.40	0.717	0.084
Coefficiente di diffusione in aria [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]	0.05	0.16	0.61
Limiti di infiammabilità [%vol]	1.0÷7.6	5.3÷15.0	4.0÷75.0
Energia di ignizione in aria [mJ]	0.24	0.29	0.02

**Tab.1:** Alcune proprietà, importanti per la sicurezza, di: gasolio, metano ed idrogeno [7].

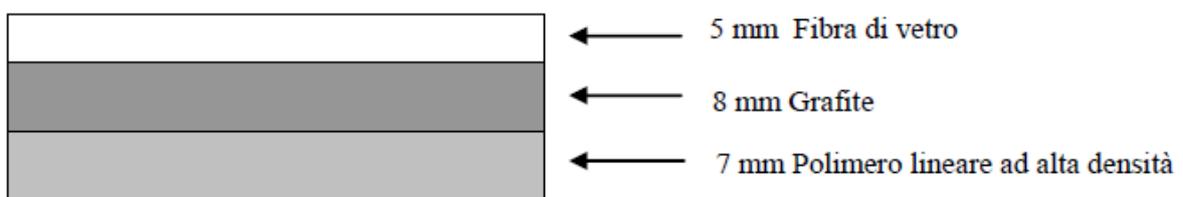
Come possiamo notare dalla tab.1, i limiti di infiammabilità dell'idrogeno sono molto ampi e ciò potrebbe costituire un pericolo dal momento che è probabile trovarsi al proprio interno. Il limite di infiammabilità inferiore dell'idrogeno è circa uguale a quello del metano. Dal punto di vista ingegneristico è più pericoloso avere a che fare con sostanze cui limite di infiammabilità inferiore è basso, come nel caso del gasolio, non solo perché basta una piccola quantità di sostanza per avere ignizione ma anche perché un rilascio di questa entità è spesso difficile da rilevare. Un fattore importante è la densità del gas: una fuoriuscita di gas più pesante dell'aria, come il GPL, tende a posizionarsi negli strati inferiori e ciò costituisce un problema nel caso di utilizzo in luoghi interrati o su scafi di navi. La densità del metano è simile a quella dell'aria quindi anziché diffondersi tende a miscelarsi con essa. Al contrario l'idrogeno grazie alla sua bassa densità ed alto coefficiente di diffusione tende a disperdersi verso l'alto ed è molto improbabile trovarsi all'interno dei limiti di infiammabilità, a meno che la fuoriuscita non dia verso un ambiente confinato. Sicuramente l'energia di

ignizione in aria dell'idrogeno, fra quelle riportate in tab.1, è la più bassa. D'altro canto, si parla di energie talmente esigue che sarebbe sufficiente una scintilla per causare l'innescio. La fiamma di idrogeno brucia a 2045°C ed è praticamente invisibile. Questo non è un problema per le squadre antincendio che dispongono dell'attrezzatura necessaria per il rilevamento ma lo è per i non addetti ai lavori. I prodotti della combustione di possibili incendi di idrogeno hanno una minore tossicità (vapore ed NO<sub>x</sub>) essendo sprovvisti di CO e CO<sub>2</sub>. Dal punto di vista della sicurezza, quindi, l'idrogeno non presenta grandi pericoli rispetto ad altre sostanze infiammabili comunemente utilizzate [7].

I metodi di produzione dell'idrogeno verranno discussi in seguito, in questa sezione verrà data maggiore rilevanza alla tematica dello stoccaggio del vettore prodotto. Lo sviluppo degli accumuli di H<sub>2</sub> è un punto cruciale per determinare la competitività di tutte le tecnologie basate sull'idrogeno. Questo può essere stoccato essenzialmente in tre modi:

- per compressione;
- per liquefazione;
- mediante idruri metallici.

L'idrogeno ha una bassa densità in condizioni normali di temperatura e pressione perciò devono essere trovati dei modi di immagazzinamento che ne incrementino il valore. Esattamente come il gas naturale, l'idrogeno può essere compresso ed immagazzinato con l'ausilio solo di un compressore ed un contenitore pressurizzato. Per la compressione dell'idrogeno è possibile usare i normali compressori a pistoni, radiali, assiali o alternativi opportunamente modificati [11]. Ai valori convenzionali di pressurizzazione, pari a 200 bar, l'idrogeno ha una densità di circa 16.42 kg/m<sup>3</sup>. A causa dell'elevato calore specifico a pressione costante ( $c_{p,H_2}$ ), pari a 14.33 kJ/kgK, l'energia necessaria alla compressione, direttamente proporzionale al  $c_{p,H_2}$ , è molto elevata.



**Fig.5:** Struttura di rivestimento di un serbatoio adibito al contenimento di idrogeno pressurizzato [11].

I contenitori pressurizzati usati per l'immagazzinamento sono in genere cilindrici o sferici per volumi superiori ai 15000 Nm<sup>3</sup>. L'idrogeno compresso a contatto con i metalli è in grado di causare "embrittlement", ovvero un processo di degradazione delle proprietà meccaniche del metallo dovuto alla diffusione dell'H<sub>2</sub> nel reticolo cristallino. Per questo motivo i serbatoi in pressione sono rivestiti di polimeri, grafite/vetro rinforzato epossidico. La struttura tipica del rivestimento del serbatoio è mostrata in fig.5. Solitamente, l'immagazzinamento sottoforma di gas compresso è limitato a sistemi inferiori ai 14000 Nm<sup>3</sup> a causa del grande costo [11].

In alternativa, l'idrogeno può essere liquefatto, a pressione ambiente, alla sua temperatura di ebollizione pari a 20.39 K. L'idrogeno in natura si trova allo stato molecolare ed a seconda che la direzione degli spin dei protoni che compongono la molecola sia concorde o meno si parla di "normal (orto)-idrogeno" o "para-idrogeno". L'equilibrio fra le due forme è funzione della temperatura ed a temperatura ambiente l'idrogeno è composto dal 75% di normal (orto)-idrogeno e dal 25% di para-idrogeno [7]. Alla temperatura di ebollizione, invece, la quasi totalità dell'idrogeno (99.98%) è composta da para-idrogeno. La conversione da orto a para-idrogeno a basse temperature avviene spontaneamente ed in maniera esotermica. Questo è un problema perché qualsiasi trasmissione di calore al liquido ne causa l'evaporazione. La soluzione è quella di convertire cataliticamente l'orto-H<sub>2</sub> in para-H<sub>2</sub> durante la liquefazione. In generale, per evitare ogni trasmissione di calore verso l'idrogeno liquefatto, i contenitori sono costituiti da due gusci separati da un'intercapedine in cui viene fatto il vuoto. Facendo sì, lo scambio termico per conduzione e convezione viene interrotto. Esternamente vi è un isolante in perlite, schiume, multistrato super-isolante o schermatura con azoto liquido. Per prevenire l'irraggiamento, invece, nella superficie interna del serbatoio vengono installati pannelli di materiali dalla bassa emissività fatti di plastica o alluminio. La forma dei contenitori di idrogeno liquefatto è generalmente sferica o cilindrica. I contenitori sferici sono preferiti perché, a parità di volume, hanno una superficie minore. D'altro canto, i contenitori cilindrici sono di più facile realizzazione e quindi più economici. L'idrogeno liquefatto a 20.39 K ha una densità di 70.78 kg/m<sup>3</sup>, decisamente maggiore di quella del gas pressurizzato a 200 bar. Tuttavia, l'idrogeno è il secondo gas più difficile a liquefarsi dopo l'elio e durante il processo si consuma il 30% dell'energia immagazzinata nell'accumulo [12].

Un altro metodo di immagazzinamento dell'idrogeno è mediante idruri metallici. Molti metalli e leghe metalliche hanno la capacità di assorbire in maniera reversibile grandi quantità di idrogeno formando degli idruri metallici, in cui la distanza intermolecolare fra le molecole di idrogeno viene ridotta in modo da avere delle densità accettabili. La reazione di

assorbimento dell'idrogeno avviene esotermicamente mentre quella di desorbimento o rilascio avviene endotermicamente. I metalli con questa proprietà sono materiali pesanti come nickel, vanadio o titanio che vengono inseriti all'interno di bombole di alluminio. La pressione dell'idrogeno all'interno di queste bombole si aggira intorno ai 10 bar. La bombola è costruita in modo che ci sia uno spazio vuoto subito dopo la valvola di entrata/uscita del gas, in modo che l'idrogeno si possa espandere e distribuire nella maniera più uniforme possibile sui metalli. La densità dell'idrogeno nelle bombole varia a seconda dell'idruro e quindi del metallo utilizzato. Generalmente si raggiungono valori di densità che vanno dai 60 kg/m<sup>3</sup> ai 150 kg/m<sup>3</sup>. La molecola di idrogeno, a contatto con i metalli all'interno della bombola, si dissocia nei suoi due atomi elementari e si diffonde nel reticolo cristallino. Finché la concentrazione di idrogeno è bassa, esso tende a rimanere dissolto nei metalli senza reagire chimicamente. L'idrogeno ed il metallo coesistono formando la fase solida  $\alpha$ . Quando la concentrazione e la pressione dell'idrogeno crescono sopra un certo valore limite, si inizia ad intravedere la nucleazione della fase  $\beta$ , costituita dall'idruro metallico. La reazione che si verifica è mostrata di seguito:



M è il metallo mentre  $MH_{2n}$  è l'idruro metallico. Durante la fase di assorbimento vi è rilascio di calore (Q), mentre per far avvenire quella di desorbimento è necessario fornirlo. Nella fig.6 è mostrato il diagramma ideale pressione-concentrazione-Temperatura (p-c-T) del processo di assorbimento/desorbimento.

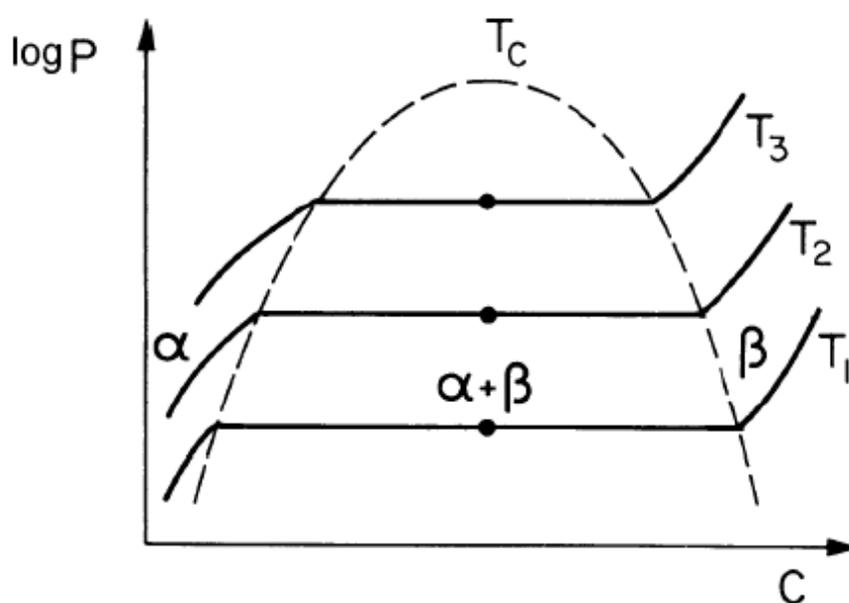


Fig.6: Diagramma ideale P-c-T ( $T_3 > T_2 > T_1$ ) [13].

Sull'asse y della fig.6 è riportato il logaritmo della pressione di equilibrio mentre sull'asse x il rapporto  $H/M$  dove H è il numero di atomi di idrogeno che hanno reagito ed M sono gli atomi del metallo. All'inizio del processo di assorbimento l'idrogeno si diffonde verso i siti interstiziali ed è presente solo la fase  $\alpha$ . La pressione di equilibrio cresce molto velocemente. Superato un certo valore di pressione, maggiore al crescere della temperatura, inizia la nucleazione della fase  $\beta$ . Finché tutto il metallo non si trasforma in idruro metallico coesistono le due fasi  $\alpha + \beta$ . La pressione di equilibrio, in condizioni ideali, rimane costante finché non si avrà solo la fase  $\beta$ , da quel momento in poi riprende a crescere velocemente. All'aumentare della temperatura, la regione bifasica si riduce di dimensioni ed è necessaria una maggiore pressione per raggiungerla. La lunghezza della regione bifasica rappresenta la quantità di idrogeno che può essere immagazzinata reversibilmente. Come si evince dalla fig.6, tale capacità diminuisce al crescere della temperatura. Inoltre, la reazione (1) durante l'assorbimento è favorita ad alte pressioni, viceversa durante il desorbimento. In base a queste considerazioni, durante l'assorbimento è necessario fare interagire il metallo con l'idrogeno portato ad una pressione superiore a quella di equilibrio dell'idruro metallico formato. Per tenere bassa la pressione di equilibrio, deve essere mantenuta bassa la temperatura. Questo non è sempre facile perché la fase di assorbimento è esotermica ed il calore prodotto deve essere asportato. Il processo di assorbimento termina quando la pressione di equilibrio degli idruri eguaglia quella dell'idrogeno. Durante il desorbimento, invece, si deve mettere in comunicazione l'idruro metallico con un ambiente a pressione inferiore così da spostare l'equilibrio verso i reagenti. Il processo è favorito ad alte temperature: più alta è la temperatura maggiore sarà la pressione e la velocità di rilascio [13]. Questo metodo di stoccaggio dell'idrogeno è già competitivo con i metodi di accumulo più tradizionali e consente di risparmiare volume a parità di contenuto energetico. Un serbatoio ad idruri metallici è in grado di contenere 4 kg di idrogeno in un volume di circa di 40 litri. La stessa quantità liquefatta occuperebbe 60 litri, pressurizzata a 220 bar addirittura 225 litri. Il problema dello stoccaggio mediante idruri metallici è l'alto peso dei materiali impiegati. Un serbatoio da 4 kg di idrogeno composto da leghe metalliche comuni ha un peso di 200 kg. Questo non è un problema per applicazioni stazionarie ma lo diventa in caso si pensasse di dotare di accumulo un autoveicolo azionato tramite PEMFC. A questa problematica si aggiungono quella dell'alto costo dei metalli impiegati, dell'invecchiamento degli stessi dopo un certo numero di cicli e la non totale reversibilità delle reazioni di carica e scarica. Fra le varie metodologie di accumulo, come mostrato in tab.2, la tecnologia che sfrutta gli idruri metallici è la più promettente [13].

Vista la grande difficoltà di stoccare idrogeno, se non per produrre combustibile per alimentare alcune celle elettrochimiche, si preferisce incentrare la produzione sul syngas in modo che possa essere utilizzato per la produzione di combustibili liquidi sintetici come metanolo, Di-Metil-Etere (DME) o altri combustibili liquidi mediante il processo Fischer-Tropsch (FT).

<b>Tipo di Stoccaggio</b>	<b>Peso</b>	<b>Volume</b>	<b>Sicurezza</b>	<b>Efficienza</b>
Compressione 200-450 bar	Elevato	Grande	Buona	Media
Liquefazione	Moderato	Moderato	Buona	Bassa
Idruri Metallici	Elevato	Moderato	Eccellente	Media

**Tab.2:** Confronto fra tipologie di accumulo dell'Idrogeno [13].

La formula chimica del DME è  $CH_3OCH_3$ . Questo combustibile ha un potere calorifero inferiore di 31.7 MJ/kg, è gassoso in condizioni ambientali ma è possibile lo stoccaggio liquido sottoponendolo a pressioni contenute. Il DME è usato per usi domestici, come alimentazione per alcune celle a combustibile ad alta temperatura o come alternativa al diesel. Un motore diesel, infatti, necessita solo di pochi accorgimenti per essere in grado di bruciare DME. Il processo Fischer-Tropsch (FT) raccoglie una serie di reazioni chimiche necessarie alla conversione di un flusso di syngas in idrocarburi liquidi. Il processo FT fa uso di un catalizzatore su cui si sviluppano diversi intermedi ma le reazioni complessive sono le seguenti:



La reazione (3) è detta di "polimerizzazione". Il processo FT può essere condotto ad alta o bassa temperatura, nel primo caso si parla di High Temperature FT (HTFT) nel secondo di Low Temperature FT (LTFT). La pressione di lavoro è in entrambi i casi compresa fra i 30 ed i 60 bar. Con la LTFT si è in grado di ottenere diesel e benzina sintetica, mentre un aumento di temperatura comporta una riduzione della lunghezza delle catene di idrocarburi e possibile de-attivazione del catalizzatore usato [14][15]. Convertire il syngas in combustibili liquidi ha il vantaggio di rendere il loro trasporto e stoccaggio molto più semplice ed economico. L'utilizzo di questi combustibili produce  $CO_2$ , però considerando il metodo di produzione, un litro di combustibile prodotto sinteticamente inquina meno di un litro dello

stesso combustibile di estrazione fossile. La fruibilità, inoltre, sarebbe immediata visto che è possibile utilizzare questi combustibili con gli attuali mezzi, infrastrutture e tecnologie.

## 1.2 Attuali metodi di produzione di Idrogeno e Syngas

I processi maggiormente usati, i quali contribuiscono a circa il 96% della produzione mondiale, sono quelli volti alla generazione di idrogeno mediante trattamento di combustibili fossili. Questi sono composti principalmente da carbonio ed idrogeno, il quale può essere separato in diversi gradi di purezza. Fra i combustibili fossili principalmente adoperati vi è il gas naturale. Essendo composto in maggior parte da CH<sub>4</sub>, il gas naturale è l'idrocarburo con la maggior quantità di idrogeno per mole ed è, inoltre, presente in quantità abbondanti. In alternativa può essere utilizzato il carbone. Il suo contenuto di idrogeno è inferiore a quello del gas naturale e varia a seconda dell'antichità: carboni più vecchi tipicamente hanno maggiori quantità di idrogeno. Sebbene i processi legati al metano siano più efficienti bisogna considerare che il carbone è presente in quantità maggiori. Infine, possono essere utilizzati gli oli pesanti, ovvero tutti quei residui della distillazione del petrolio che non trovano alcun campo di applicazione a causa del loro elevato potere inquinante [16]. Al 2017, la maggior parte della produzione di Idrogeno (48%) è stata ottenuta mediante reforming del Gas Naturale. Questo, a seconda del bacino di provenienza, può avere quantità più o meno rilevanti di zolfo. Se il gas viene prelevato dalla rete conterrà delle sostanze additive a base di zolfo che gli conferiscono il tipico odore. Nel processo di reforming, per prima cosa, il flusso di gas naturale deve essere trattato per ridurre il contenuto di zolfo al di sotto di 0.1 ppm, visto che può causare de-attivazione del catalizzatore (generalmente di nickel) in presenza del quale viene fatta avvenire la reazione di reforming. Dunque, la prima reazione effettuata è quella di idro-desolforazione in cui i composti organici a base di zolfo sono convertiti in etano ed acido solfidrico secondo la (4).



La reazione avviene con eccesso di idrogeno a 300-400°C. L'idrogeno usato è una frazione di quello prodotto durante l'intero processo. A questo punto, in un reattore successivo, l'acido solfidrico viene assorbito su un letto di ossido di zinco secondo la seguente reazione:



Il solfato di zinco (ZnS) viene rimosso in fase solida dal letto ed impiegato per altri scopi. A questo punto il flusso gassoso è pronto per essere sottoposto a reforming secondo la reazione (6). Questa è effettuata in presenza di un catalizzatore a base di nickel a temperature superiori ai 500°C.



La reazione di Steam Methane Reforming è endotermica ( $\Delta H = 206 \text{ kJ/mol}$ ) ed è spostata verso i prodotti a temperature elevate e basse pressioni. Infatti, tipicamente si fa avvenire la reazione a temperature intorno agli 850°C a pressione ambiente o dell'ordine dei 20÷30 bar. Il flusso di gas viene fatto reagire con una quantità di vapore 4.5 volte superiore. In queste condizioni, la composizione in uscita del syngas dal reattore di reforming, in frazione volumica o molare, è la seguente:

- H<sub>2</sub> (43%);
- CH<sub>4</sub> (2%);
- CO (7%);
- CO<sub>2</sub> (6%);
- H<sub>2</sub>O (42%);
- Tracce di altri composti come C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, N<sub>2</sub>.

A questo punto, se il processo è finalizzato alla produzione di idrogeno, il syngas viene inviato nel reattore di "water shift" per ridurre il contenuto di CO ed incrementare quello di H<sub>2</sub>. Nel reattore di water shift avviene l'omonima reazione:



La reazione (7) di Water Gas Shift è leggermente esotermica ( $\Delta H = -41 \text{ kJ/mol}$ ) ed è favorita a temperature inferiori di quelle a cui avviene il reforming. Inoltre, essendo una reazione equimolare non è influenzata dalla pressione. Perciò la reazione di water shift avviene in due reattori in sequenza in cui la temperatura viene fatta via via decrescere. Il syngas esce dal reattore di reforming a circa 850°C e viene raffreddato a circa 350°C per fare ingresso nel primo reattore in cui avviene la "High Temperature water Shift" (HTS) con l'ausilio di catalizzatori al ferro-cromo. In seguito, il syngas è ulteriormente raffreddato a 200°C circa per fare ingresso nel secondo reattore in cui avviene la "Low Temperature water Shift" (LTS). Il flusso viene raffreddato tra reattore di reforming e reattore HTS e fra reattore HTS e LTS mediante scambiatori di calore. Il flusso di gas si raffredda preriscaldando e

vaporizzando un flusso di acqua che sarà utile durante l'intero processo. Inoltre, il vapore prodotto è spesso superiore a quello necessario e quindi viene usato per produrre energia elettrica. Dopo essere stato trattato nei due reattori di water shift la composizione (in frazione volumica o molare) del syngas è la seguente:

- H<sub>2</sub> (50%);
- CH<sub>4</sub> (2%);
- CO (0.3%);
- CO<sub>2</sub> (13%);
- H<sub>2</sub>O (35%);
- Tracce di C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, N<sub>2</sub>.

Il flusso viene raffreddato cosicché l'acqua possa essere separata in fase liquida. A questo punto, il syngas ha una concentrazione di CO ancora troppo elevata per essere usato in alcune celle a combustibile. Le PEMFC, infatti, utilizzano un catalizzatore al platino che soffre di avvelenamento da carbonio se presente in quantità superiore alle 10 ppm. Il flusso di gas può essere quindi trattato nell'unità di Pressure Swing Adsorption (PSA) in cui viene effettuato l'adsorbimento dell'idrogeno su carboni attivi. I due flussi in uscita dall'unità PSA sono un flusso puro al 99% di idrogeno ed un syngas residuo dalla seguente composizione (in frazione volumica o molare): H<sub>2</sub> (33%), CH<sub>4</sub> (9%), CO (11%), CO<sub>2</sub> (55%), H<sub>2</sub>O (1%), tracce di C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, N<sub>2</sub>. Questo flusso di syngas residuo viene miscelato con una frazione del gas naturale in uscita dall'unità di desolfurazione e viene bruciato per ottenere le alte temperature necessarie al reattore di reforming e per la produzione del vapore.

Alcune alternative al processo di steam reforming sono il "dry reforming" (8) e l'ossidazione parziale (9) del gas naturale.



Con il processo di dry reforming è possibile ottenere un rapporto H<sub>2</sub>/CO pari ad 1, con l'ossidazione parziale un rapporto pari a 2. Il processo di steam reforming è preferito dal momento che da una mole di CH<sub>4</sub> si ottengono 3 moli di H<sub>2</sub>, ed il rapporto H<sub>2</sub>/CO è pari a 3. I processi di ossidazione parziale e dry reforming possono essere presi in considerazione in quei casi in cui vi è carenza di acqua e/o difficoltà nella produzione di vapore [16].

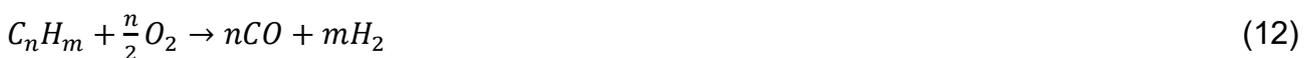
Un altro interessante metodo di produzione di idrogeno è il cracking del metano che avviene scaldando il gas in assenza di ossigeno, secondo la reazione (10).



La reazione è endotermica ( $\Delta H = 75.6 \frac{kJ}{mol}$ ) ed è quasi del tutto completa al di sopra di 1350°C. Questo processo è interessante in quanto l'energia consumata per produrre una mole di H<sub>2</sub> è pari a 37.8 kJ/mol, valore inferiore a quello necessario allo steam reforming (68.7 kJ/mol) o al dry reforming (123.5 kJ/mol). Le alte temperature di dissociazione sono tipicamente ottenute mediante bruciamento di parte del metano, il che contribuisce alla riduzione dell'efficienza del processo ed alle emissioni di CO<sub>2</sub>. Fra i prodotti della reazione (10) vi è anche il "Carbon Black" che può essere venduto alle industrie di pneumatici o adibite alla produzione di batterie chimiche. Più in generale, a cracking possono essere sottoposti diversi idrocarburi fra cui rientrano anche gli oli pesanti. In questo caso, la reazione è completa sopra i 1400°C e le alte temperature necessarie alla reazione (11) di dissociazione sono ottenute bruciando parte del combustibile.



Alternativamente, può essere ottenuto del syngas dagli oli pesanti mediante ossidazione parziale. Sostanzialmente viene inserito nel reattore un flusso di olio pesante e viene miscelato con ossigeno puro, in quantità inferiore a quella stechiometrica, o vapore d'acqua. Il risultato è la formazione di syngas secondo le seguenti reazioni:



Gli oli pesanti contengono una rilevante quantità di composti a base di zolfo. L'idrogeno puro prodotto dalla (12) e (13) reagisce con essi formando acido solfidrico. Quest'ultimo è convertito su un letto di ossido di zinco in solfato di zinco, secondo la reazione (5), che viene rimosso in fase solida. La produzione di idrogeno da oli pesanti è vantaggiosa solo se la quantità di zolfo presente non è troppo elevata, altrimenti la sua rimozione consuma una quantità importante di idrogeno e riduce notevolmente l'efficienza del processo. Il syngas ottenuto può essere in seguito trattato in reattori di water gas shift, in maniera analoga a quanto visto nei processi di reforming, per incrementare la quantità di H<sub>2</sub> [16].

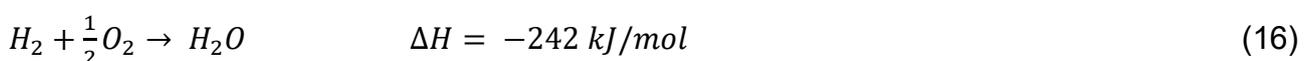
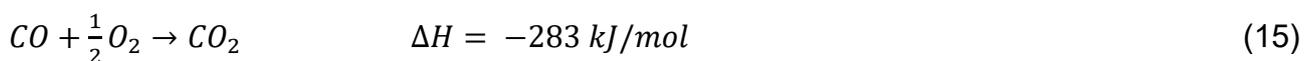
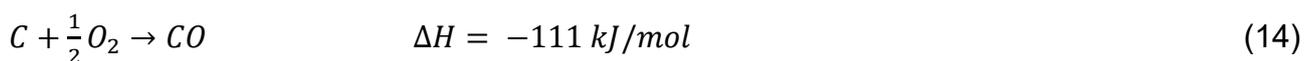
Il 18% della produzione mondiale di idrogeno avviene mediante utilizzo di carbone. Questo viene prima convertito in syngas e poi inviato in un reattore di water gas shift per incrementare il contenuto di idrogeno. Il syngas dal carbone può essere ottenuto essenzialmente mediante pirolisi o gassificazione. La pirolisi consiste in un riscaldamento del carbone a circa 1000°C in assenza di ossigeno. Lo schema della pirolisi del carbone è il seguente:

- carbone + calore (400-1200°C) → coke + sostanze liquide + gas

Visto che in questa applicazione lo scopo è quello di produrre la maggior quantità di syngas e non si è interessati al coke, maggiore rilevanza viene data al processo di gassificazione schematizzato nel seguente modo:

- carbone + agenti gassificanti (O<sub>2</sub>, aria, vapore...) + calore (700-1400°C) → gas (H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>...) + ceneri minerali

In questo caso i prodotti di reazione sono essenzialmente syngas e ceneri. Le reazioni che avvengono durante la gassificazione del carbone sono le reazioni di parziale ossidazione (14), (15) e (16), le reazioni di Boudouard (17), (18) e la reazione di formazione del metano o idrogassificazione (19).



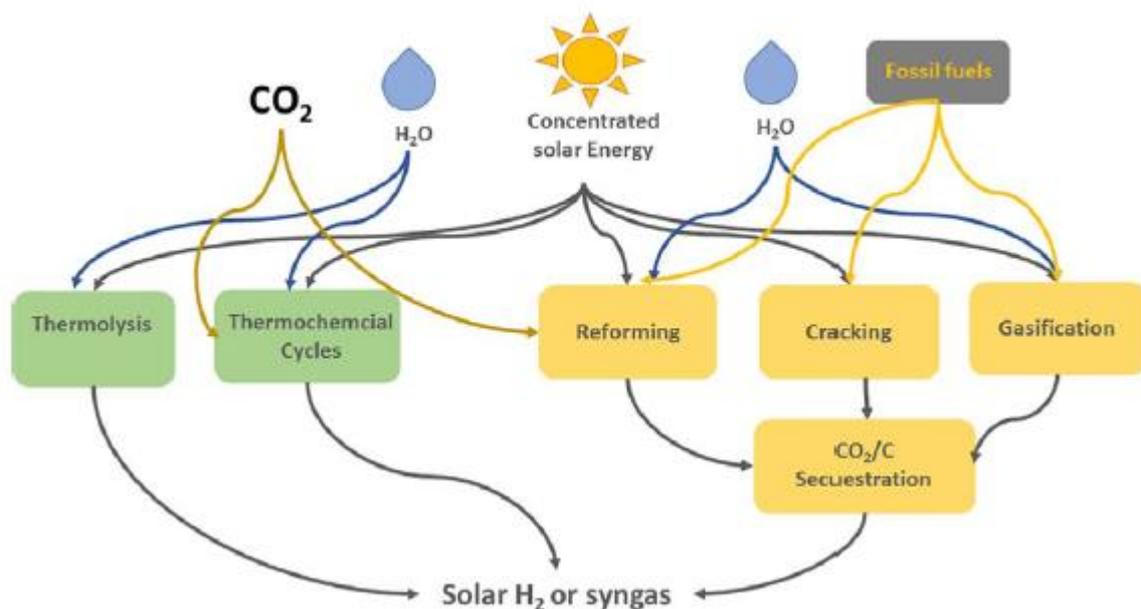
Le reazioni che avvengono con l'ossigeno sono generalmente complete e quindi non partecipano alla composizione del syngas all'equilibrio. Le reazioni di Boudouard e di idrogassificazione sono reazioni che avvengono fra carbonio solido e sostanze volatili. Il calore necessario al sostentamento delle reazioni endotermiche è fornito dalle reazioni esotermiche. Se tutto il carbonio in fase solida viene convertito, la composizione del syngas all'equilibrio è regolata solamente dalle reazioni di Steam Methane Reforming (6) e Water Gas Shift (7). Il processo di gassificazione viene eseguito in pressione in modo che il syngas

non debba essere pressurizzato una volta prodotto. La temperatura con cui viene effettuata la gassificazione dipende fortemente dal tipo di reattore utilizzato. Il syngas, prima di essere eventualmente inviato ad un reattore di water gas shift, deve essere depurato dall'acido solfidrico in maniera analoga a quanto visto per il reforming del gas naturale. Il processo di produzione di idrogeno mediante gassificazione del carbone è economicamente vantaggioso solo in luoghi ricchi di riserve di carbone ed in cui il prezzo del gas naturale è elevato [17].

Nel processo di gassificazione il carbone non è il solo combustibile primario utilizzabile, ma possono essere facilmente gassificati anche biomasse, torba, bitumi, pneumatici, oli usati e numerose altre sostanze combustibili caratterizzate da significativi contenuti energetici ma difficilmente impiegabili in impianti di tipo convenzionale. La biomassa è una fonte rinnovabile e quella più adatta alla produzione di syngas è quella derivante dal processo di organizzazione fotosintetica della CO<sub>2</sub>. In questa categoria fanno parte la biomassa vegetale e boschiva, residui delle coltivazioni agroforestali e delle loro trasformazioni alimentari ed industriali. La biomassa ha un contenuto di umidità superiore a quello del carbone, tuttavia ha il vantaggio di contenere quantità di zolfo quasi nulle. La gassificazione della biomassa avviene in maniera del tutto analoga a quella del carbone, anche le tipologie di reattori impiegati sono spesso simili. Il calore che richiedono le reazioni endotermiche è fornito bruciando circa il 40% della biomassa. L'efficienza di produzione di idrogeno mediante biomassa, espressa come rapporto fra contenuto energetico del gas di idrogeno in uscita fratto contenuto energetico della biomassa in ingresso, oscilla fra il 58-80% a seconda del processo. Anche a livello economico il costo dell'idrogeno prodotto mediante biomassa è paragonabile a quello prodotto mediante reforming del metano [18].

I processi di gassificazione precedentemente descritti sono detti "auto-termici" in quanto il calore necessario alle reazioni endotermiche è prodotto all'interno dello stesso reattore di gassificazione mediante ossidazione parziale del combustibile. Tale combustione parziale può essere effettuata con aria o ossigeno puro. Utilizzare l'aria è la scelta più economica. Tuttavia, ciò comporta una massa di azoto inerte all'interno del reattore che deve essere portata a temperatura. L'avanzamento delle reazioni di ossidazione deve essere maggiore nel caso di combustione con aria e questo implica un ulteriore consumo del combustibile. Inoltre, il syngas ottenuto è inquinato con l'azoto che riduce il potere calorifero e la resa dei processi per la realizzazione di combustibili liquidi sintetici. D'altro canto, utilizzare ossigeno puro è economicamente ed energeticamente costoso. Quando il calore richiesto durante il

processo di gassificazione viene fornito dall'esterno si parla di impianti "allo-termici" (allothermal). In questo caso, l'unico agente ossidante utilizzato è il vapore visto che non vi è più la necessità di bruciare parte del combustibile per ottenere calore, essendo questo fornito dall'esterno. La gassificazione con il vapore ha il vantaggio di produrre syngas di migliore qualità senza consumare parte del flusso combustibile iniziale. Le fonti esterne di calore possono essere molteplici: combustori esterni, reattori nucleari o radiazione solare concentrata. Tutti i processi finalizzati alla produzione di idrogeno visti finora hanno dei punti in comune, ovvero il bisogno di calore ad alta temperatura per fare avvenire delle reazioni altrimenti non spontanee. Questi processi, se integrati con CSP, vengono detti di "solar upgrading" in quanto il potere calorifero di un flusso di combustibile in ingresso viene incrementato stoccando al suo interno, sottoforma di energia chimica, energia solare. Effettuare la gassificazione, il cracking o il reforming sfruttando la radiazione solare concentrata consente di ridurre notevolmente le emissioni di CO<sub>2</sub>, la quantità di syngas prodotta è superiore perché parte della materia prima non è bruciata per ottenere calore ed il syngas è di qualità maggiore perché non è inquinato da inerti o scarti della combustione. In fig.7 sono mostrati i percorsi termochimici di interesse per il seguente lavoro di tesi.



**Fig.7:** Processi termochimici per la produzione di idrogeno o syngas accoppiabili con l'energia solare [9].

I percorsi con il riquadro giallo, mostrati nell'immagine precedente, sono quelli di solar upgrading. Per il funzionamento necessitano di acqua e/o anidride carbonica, radiazione solare concentrata e combustibili fossili (oppure biomassa). I percorsi indicati nel riquadro verde sono più "puliti" rispetto ai precedenti perché non contribuiscono alle emissioni di CO<sub>2</sub>

ed al consumo delle fonti fossili, dal momento che necessitano di solo H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> e radiazione solare. La termolisi è un processo da cui è possibile ottenere idrogeno scaldando le molecole d'acqua ad altissima temperatura. Questo metodo di produzione ed i cicli termochimici verranno approfonditi nel capitolo successivo. I reattori che sfruttano la radiazione solare concentrata per mettere in pratica i processi di gassificazione, cracking o reforming sono ovviamente diversi da quelli usati per condurre gli stessi processi in maniera autotermica. Con molti di questi reattori solari è stato possibile dimostrare la fattibilità dei processi di solar upgrading ma la maggior parte sono ancora in fase sperimentale o in scala pilota. Nel proseguo verranno analizzate alcune tipologie di reattore impiegate ed i risultati ottenuti in seguito alla loro sperimentazione.

Il focus della tesi è maggiormente incentrato sulla produzione di idrogeno mediante processi termochimici, ma al fine di rendere completo questo capitolo sugli attuali metodi di produzione dell'idrogeno verrà brevemente descritta l'elettrolisi, ovvero la tecnologia con cui si produce il 4% circa dell'idrogeno mondiale. La reazione complessiva che avviene durante l'elettrolisi dell'acqua è la seguente:



Perché questa possa avvenire è necessario applicare una differenza di potenziale a due elettrodi immersi in un elettrolita con acqua. Gli ioni positivi sono spinti verso il catodo (polo negativo) e quelli negativi verso l'anodo (polo positivo). Gli ioni vengono condotti attraverso l'elettrolita. Al catodo, gli ioni in prossimità dell'elettrodo reagiscono assorbendo elettroni dal circuito metallico e si riducono. All'anodo: cedono elettroni al circuito metallico e si ossidano. Le reazioni parziali, che si verificano al catodo ed all'anodo, differiscono a seconda del tipo di elettrolizzatore usato. Per effettuare l'elettrolisi, infatti, vengono usate delle celle elettrochimiche che impiegano energia elettrica per far avvenire delle reazioni non spontanee. Le celle elettrochimiche differiscono per il tipo di elettrolita usato e quindi per tipo di ione condotto. Gli elettrolizzatori più usati sono le PEMEC (a bassa temperatura) e le SOEC (ad alta temperatura). Le PEMEC hanno un elettrolita a base di Nafion che conduce gli ioni H<sup>+</sup> solamente a condizione che ci sia una certa percentuale di acqua liquida. Le temperature operative, per questo motivo, sono intorno agli 80°C. Le SOEC impiegano un elettrolita di Yttria-Stabilized-Zirconia (YSZ) che conduce ioni O<sup>2-</sup>. La conduttività ionica cresce all'aumentare della temperatura e si raggiungono dei valori accettabili intorno agli 800°C. Questi due tipi di cella elettrochimica sono quelli più efficienti fra quelle che lavorano

a bassa ed alta temperatura. Di seguito sono mostrate le semi-reazioni che avvengono su catodo ed anodo rispettivamente per PEMEC (21) e (22) e SOEC (23) e (24).



Come possiamo notare dalle semi-reazioni precedenti, l'ossigeno e l'idrogeno sono ottenuti in due elettrodi separati. La tensione da applicare alla cella perché l'elettrolisi avvenga è pari alla tensione reversibile  $V^0$  più dei termini di sovratensione dovuti alle irreversibilità. La tensione reversibile può essere espressa secondo la (25) tenendo presente che  $\Delta\bar{g}$  è la variazione di energia libera di Gibbs per unità di mole della reazione (20),  $F$  è la costante di Faraday pari a 96485 C/mol e 2 è il numero di elettroni scambiati nella reazione per ogni molecola di acqua.

$$V^0 = + \frac{\Delta\bar{g}}{2F} \quad (25)$$

Il rendimento della cella elettrolitica, inteso come rapporto fra potere calorifero superiore dell'idrogeno ed energia elettrica impiegata, è di circa il 60-65% [19]. La corrente elettrica ed il calore necessario agli elettrolizzatori può essere prodotto con pannelli fotovoltaici e CSP. In questo modo, si ottiene una produzione di idrogeno del tutto priva di emissioni di CO<sub>2</sub> (se escludiamo le fasi di costruzione e dismissione delle tecnologie impiegate) e che utilizza come unici input energia solare ed acqua. L'elettrolisi con energia elettrica prodotta da PV o CSP è la tecnologia di riferimento a cui vengono confrontati i processi termochimici solari. Questi, in particolar modo, diventeranno fruibili nel momento in cui potranno competere con l'elettrolisi [20].

## Capitolo 2: cicli termochimici

### 2.1 Generalità sui cicli termochimici

Fra i processi termochimici volti alla produzione di idrogeno quello concettualmente più semplice è la termolisi dell'acqua. Questa consiste nella dissociazione termica dell'acqua in idrogeno e ossigeno secondo la reazione (26).



La molecola d'acqua viene scaldata fino a che il  $\Delta G_{\text{reazione}_{(26)}} \leq 0$ . In virtù del forte legame che intercorre fra idrogeno e ossigeno, la temperatura necessaria perché l'energia libera di Gibbs si annulli, a pressione ambiente, è di 4300 K. Ad 1 bar e 2500 K si ottiene una percentuale di dissociazione del 2.69% che cresce al 25% a 2500 K e 0.05 bar. Si è provato a ridurre la temperatura di lavoro utilizzando dei catalizzatori ma con scarsi risultati. Inoltre, la generazione di idrogeno e ossigeno avviene simultaneamente e ciò genera il pericolo di esplosioni dovute alla ricombinazione dei due prodotti. Questi due motivi rendono il processo di termolisi non fruttuoso [9][21].

I cicli termochimici, invece, giungono allo stesso risultato della termolisi ma superando i due problemi principali che la contraddistinguono. Essi non sono altro che un insieme di due o più reazioni con cui è possibile produrre idrogeno con il solo ausilio di acqua e calore mentre tutti gli altri prodotti sono riciclati. Due step reattivi fondamentali che possono essere riconosciuti in tutti i tipi di cicli termochimici sono i seguenti:

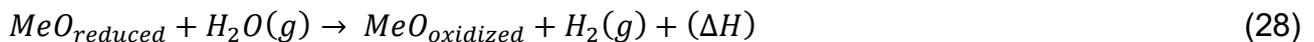
- Riduzione di una molecola d'acqua a idrogeno mediante ossidazione di una specie chimica ridotta. Tale specie chimica ridotta può essere: un metallo, un ossido metallico, anidride solforosa (SO<sub>2</sub>), etc. Nei cicli a più di due step potrebbero essere utilizzati eventuali intermedi per ossidare la specie chimica ridotta;
- Riduzione mediante dissociazione termica della specie ossidata. In questo step si verifica produzione di O<sub>2</sub> gassoso.

In tutti i cicli termochimici la riduzione termica della specie ossidata è uno step endotermico e molto energivoro [22]. Le temperature necessarie alla riduzione termica variano a seconda del tipo di ciclo e dei materiali utilizzati. Generalmente, i cicli con più di due step necessitano di temperature inferiori ma al prezzo di soluzioni impiantistiche più complicate a causa del maggior numero dei fluidi di processo. I cicli a due step, invece, necessitano di temperature

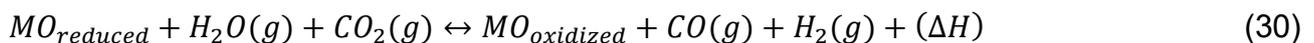
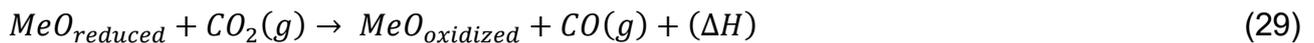
più elevate ma comunque di molto inferiori a quelle della termolisi. La produzione di idrogeno e ossigeno, inoltre, avviene in momenti diversi e, a seconda del ciclo termochimico, anche in punti diversi del reattore o in reattori differenti. I cicli a due step, in genere, utilizzano ossidi metallici e sono caratterizzati da efficienze superiori. Le reazioni coinvolte in caso di ciclo a due step sono del tipo seguente:



La reazione (27) è quella di riduzione termica di un ossido metallico in un metallo o in un altro ossido metallico con numero di ossidazione inferiore. Questa reazione avviene a temperature comprese fra i 1100 K e 2300 K. Il secondo step del ciclo è costituito dalla reazione (28) di idrolisi in cui l'ossido ridotto viene riportato allo stato ossidato ottenendo idrogeno.



La reazione precedente è esotermica e favorita a temperature inferiori a quelle a cui si svolge la riduzione termica. L'ossido metallico ridotto può essere ossidato non solo con acqua ma anche con CO<sub>2</sub> o una miscela di vapore/CO<sub>2</sub> secondo le reazioni (29) e (30).



La quantità di vapore ed anidride carbonica in ingresso alla (30) può essere fatta variare per impostare il rapporto di H<sub>2</sub>/CO desiderato [9]. La quantità di ossigeno rilasciata dalla reazione (27) dipende dalla differenza del numero di ossidazione di MeO<sub>reduced</sub> e MeO<sub>oxidized</sub>. Al crescere di questa differenza cresce la quantità di ossigeno rilasciata e con essa quella di idrogeno/syngas producibile durante il secondo step. Ci sono tre classi di ossidi metallici impiegati nei cicli termochimici:

- Volatili stechiometrici;
- Non volatili stechiometrici;
- Non stechiometrici.

I cicli in cui la specie ridotta si trova allo stato gassoso sono detti "volatili", in caso contrario sono detti "non-volatili". In un ciclo termochimico volatile la temperatura necessaria alla riduzione termica è maggiore di quella di vaporizzazione dell'ossido metallico e ciò causa

un passaggio di fase solido-gas. Un esempio di reazione di riduzione termica di ossido volatile è la seguente:



Una delle coppie redox usate nei cicli termochimici volatili che segue questa reazione è ZnO/Zn. La riduzione termica degli ossidi volatili ha il vantaggio di poter avvenire in un reattore dedicato e separato dal reattore in cui viene effettuata l'ossidazione della specie ridotta. Inoltre, il passaggio di fase genera una grande variazione di entropia e ciò ha effetti benefici sulla fattibilità termodinamica. La variazione di energia libera di Gibbs, per reazioni stechiometriche, può essere scritta secondo la (32).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (32)$$

La reazione di riduzione è endotermica, perciò una grande variazione di entropia partecipa all'azzeramento del  $\Delta G$ . Il grande problema dei cicli volatili è la ricombinazione fra i prodotti di reazione: l'ossido metallico ridotto o il metallo tendono a ricombinarsi con l'ossigeno per formare l'ossido metallico di partenza. Per evitare ciò, deve essere effettuata una rapida ed onerosa separazione dei prodotti che viene attuata mediante rapido raffreddamento (quench) in modo che il metallo torni solido mentre l'ossigeno rimanga gassoso.

Le reazioni non volatili stechiometriche coinvolgono un cambiamento nella struttura cristallina dell'ossido metallico e la riduzione del catione per formare composti solidi. Un esempio di reazione di riduzione termica di ossido metallico non volatile è il seguente:



Anche a trasformazioni della struttura cristallina seguono grandi variazioni di entropia e ciò comporta un effetto positivo sulla fattibilità termodinamica della reazione [23]. In questa categoria rientrano, per esempio, le coppie di ossidi del cobalto  $Co_3O_4/CoO$  e magnetite/wüstite ( $Fe_3O_4/FeO$ ). La prima coppia fa parte di quella categoria di ossidi solidi che è possibile ridurre agevolmente a temperature modeste, in ambiente con aria, ma che restituiscono una scarsa resa di idrogeno durante lo step di idrolisi. Questi tipi di ossidi non sono di interesse pratico perché non economicamente fruibili. La seconda coppia, invece, fa parte di quella categoria di ossidi che mostrano una buona resa di idrogeno nello step di ossidazione ma che necessitano di temperature per la riduzione termica superiori al proprio punto di fusione. Il passaggio di stato solido-liquido però riduce l'area superficiale disponibile alle reazioni e ciò comporta una de-attivazione del materiale. Inoltre, questi ossidi sono

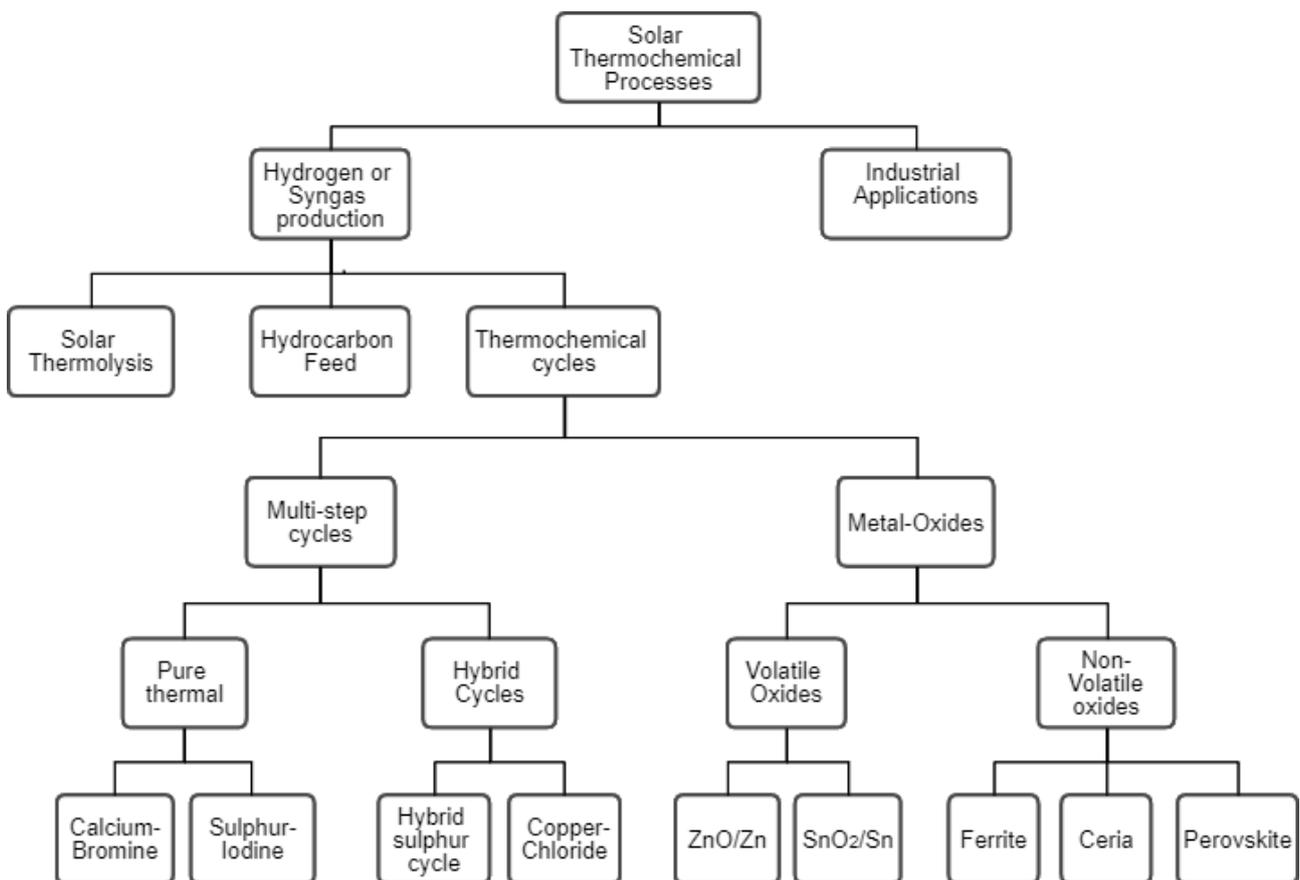
soggetti ad una sinterizzazione importante durante operazione ciclica. Per superare questo problema si cerca di ridurre la temperatura al di sotto di quella di fusione effettuando la riduzione con basse pressioni parziali di ossigeno. Ridurre la pressione parziale dell'ossigeno nello step di riduzione ed incrementare quella dell'agente ossidante nello step di ossidazione, infatti, fa spostare l'equilibrio di reazione verso condizioni termodinamiche più favorevoli. La pressione parziale dell'O<sub>2</sub> durante la riduzione può essere controllata mediante un flusso di sweep gas (gas di spurgo) oppure lavorando sottovuoto. In alternativa, gli ossidi impiegati possono essere dopati con altri cationi metallici in modo che venga ridotta la temperatura di reazione e incrementata la stabilità termica. Sostituendo nel reticolo di magnetite alcuni cationi di ferro con metalli di transizione come Mn, Co, Ni o Zn, o con terre rare come Mg, si formano degli ossidi metallici misti, detti ferriti, del tipo: (Fe<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Questi possono essere ridotti a temperature inferiori della magnetite pura e ciò dovrebbe consentire di rimanere allo stato solido. La wüstite che discende da questa magnetite dopata è del tipo (Fe<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>)O ed è ancora in grado di produrre idrogeno dall'acqua [24].

Le reazioni non stechiometriche coinvolgono la riduzione parziale dell'ossido metallico mantenendo la stessa struttura cristallina. La tipica reazione di riduzione che si verifica è la seguente:



$\delta$  [-] viene chiamato "oxygen non-stoichiometry factor" o "oxygen deficiency factor" ed indica che i prodotti di reazione non si trovano tutti allo stato di ossidazione più basso ma che solo una frazione di essi lo è, visto che  $\delta$  è generalmente molto più piccolo di 1 [24]. Ovviamente questo implica un minore scambio di ossigeno rispetto ai cicli stechiometrici ed una conseguente minore resa di syngas, CO e/o H<sub>2</sub>. D'altro canto, questi ossidi metallici sono caratterizzati da una migliore stabilità termica ed hanno il vantaggio di poter passare da riduzione ad ossidazione senza che il materiale impiegato subisca dei cambiamenti strutturali. Gli ossidi metallici più impiegati in quest'ambito sono quelli a base di Cerio (CeO<sub>2</sub>) o alcune perovskiti [23][24]. Quest'ultima è una classe di composti dalla formula bruta A<sup>2+</sup>B<sup>4+</sup>O<sub>3</sub>. Tuttavia, più di un catione della stessa valenza può occupare il sito A o B nel seguente modo: (A<sub>x</sub>B<sub>1-x</sub>)<sup>2+</sup>(C<sub>y</sub>D<sub>y-2</sub>)<sub>2</sub><sup>4+</sup>O<sub>3</sub> [24]. Analogamente a quanto fatto per le ferriti si è provato a dopare l'ossido di cerio e le perovskiti per migliorare alcune proprietà termodinamiche, cinetica di reazione e performance.

Il gruppo di ricerca PROMES-CNRS ha individuato più di 280 possibili cicli termochimici per la produzione di idrogeno. La prima cosa che viene fatta per verificarne la fattibilità è un'analisi termodinamica con cui viene stimato il limite superiore di efficienza raggiungibile ed il range di temperature di lavoro. Per via delle ipotesi adottate, con un'analisi di questo tipo si ottiene esclusivamente una stima dell'efficienza massima perché esse considerano spesso che tutti gli ioni passino dallo stato di valenza più alto a quello più basso, mentre solo una frazione dell'ossido metallico lo fa. Inoltre, vengono tenute in considerazione solo le proprietà fisico-chimiche di reagenti e prodotti e non, per esempio, la configurazione del reattore. Le temperature di riduzione  $T_{red}$  e di ossidazione  $T_{ox}$  possono essere calcolate mediante il  $\Delta G$  delle rispettive reazioni, per esempio, quando questo si annulla [25].



**Fig.8:** Cicli termochimici sperimentalmente più promettenti.

Ovviamente le due reazioni sono favorite termodinamicamente a temperature diverse ma per ottenere delle buone efficienze, come vedremo in seguito, sarà molto importante che la differenza fra le due temperature sia la più bassa possibile. Oltre ad essere in grado di rilasciare ossigeno durante lo step di riduzione, il materiale attivo impiegato deve essere in grado di riacquisirlo pressoché completamente durante il successivo step di ossidazione. Le due reazioni devono avvenire con buone rese in tempi fruibili e quindi nella scelta dei

materiali diviene di cruciale importanza anche la cinetica. Un reattore, con cinetiche di reazione troppo lente, dovrebbe essere infinitamente grande per restituire delle quantità accettabili di combustibile. Infine, visto che i processi d'interesse avvengono ad alte temperature, la stabilità morfologica dei materiali attivi deve essere nota, devono essere tenuti in considerazione eventuali passaggi di stato cercando di evitare il più possibile la sinterizzazione [24]. In base a queste considerazioni sono stati selezionati e testati alcuni fra i cicli termochimici più promettenti, che verranno approfonditi nelle sezioni successive. Fra i processi termochimici, quelli d'interesse per questo lavoro di tesi sono quelli finalizzati alla produzione di idrogeno o syngas. In particolar modo, in fig.8, è sviluppato il blocco dei cicli termochimici che mostra quelli più promettenti e che verranno discussi di seguito. I risultati sperimentali dei diversi cicli sono fortemente legati al tipo di reattore utilizzato, pertanto verranno illustrati nell'apposito capitolo dedicato ai reattori solari.

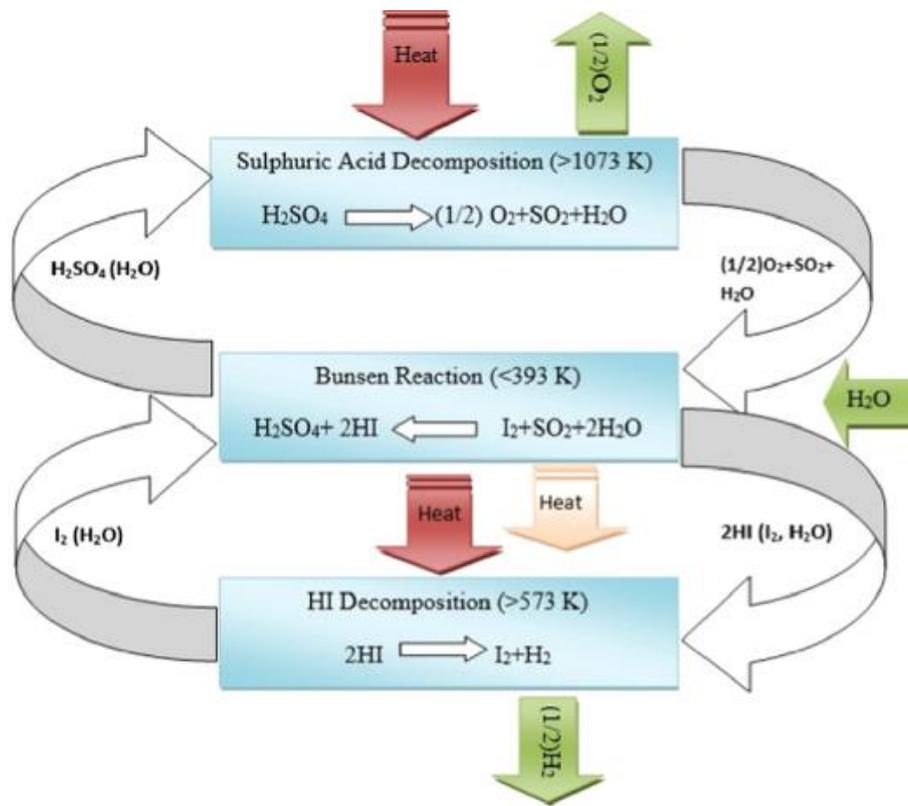
## 2.2 Cicli termochimici multi-step

L'idea di produrre idrogeno mediante cicli termochimici ha iniziato a prendere forma attorno agli anni 60' quando si voleva differenziare l'utilizzo della grande quantità di calore prodotto dagli impianti nucleari. Questo calore è fornito a temperature che possono arrivare fino a circa 1000°C e può essere usato per la realizzazione di cicli multi-step che necessitano di temperature di quest'ordine o inferiori. Fra i cicli proposti quelli più rilevanti sono quelli a base di zolfo. Il ciclo Zolfo-Iodio (S-I), schematizzato in fig.9, è stato ideato da General Atomics negli anni 70' in seguito alla crisi del petrolio. Il primo step di reazione consiste nella dissociazione termica dell'acido solforico grazie al calore ad alta temperatura per produrre SO<sub>2</sub> acquosa ed ossigeno. Questa è una reazione endotermica che avviene in fase vapore su un letto catalitico. Il secondo step è conosciuto come: "reazione di Bunsen" in cui l'SO<sub>2</sub> acquosa reagisce con lo iodio, a temperature inferiori a 293 K, formando acido solforico ed acido solfidrico. Questi due acidi hanno proprietà gravimetriche diverse e sono separati in una colonna di distillazione. L'acido solforico è re-inviato nel reattore per una nuova dissociazione mentre l'acido solfidrico viene fatto decomporre a temperature di 573-623 K in iodio ed idrogeno. Lo iodio è rispedito verso il reattore in cui avviene la reazione di Bunsen mentre l'idrogeno viene prelevato. La decomposizione dell'acido solforico segue la reazione complessiva mostrata in fig.9 ma in realtà è costituita da due step:





La presenza di acido solforico e acido iodidrico concentrati in soluzione sottoposti alla temperatura a cui avviene la separazione delle fasi comporta la formazione di ulteriori composti, come zolfo o  $H_2S$ , che rendono più complicata la chiusura del ciclo S-I [22]. Inoltre, a causa dell'acidità dei composti e delle alte temperature, i materiali impiegati per la costruzione del reattore sono messi a dura prova. I ricercatori del progetto europeo HYdrogen THERmochemical Cycles (HYTHEC) hanno dimostrato la dissociazione termica solare dell'acido solforico in un reattore in carburo di silicio (SiC) esposto a radiazione solare per più di 75 ore. Al contrario della parte ceramica, la parte metallica del reattore ed i condotti dei gas in uscita hanno riscontrato diversi danni da corrosione in tutti quei punti in cui la temperatura è scesa al di sotto di quella di condensazione dell'acido solforico [21].

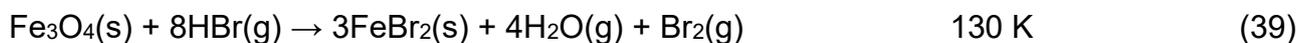
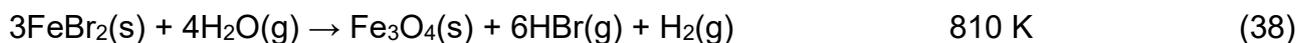


**Fig.9:** Schema del ciclo Zolfo-Iodio (S-I) ideato da General Atomics [21].

L'efficienza di dissociazione ottenuta, calcolata come rapporto fra l'energia assorbita e l'energia totale in ingresso, è del 40% e ci si aspetta possa raggiungere il 70% con uno scaling del reattore [26]. Per scaling si intende la realizzazione di quel reattore ma con una taglia maggiore di quella usata per la sperimentazione. Con il progetto europeo successivo, chiamato HycycleS, si è ulteriormente studiato il processo di dissociazione termica dell'acido solforico. Il gruppo di ricerca ha proposto un reattore con due sezioni differenti in cui far

avvenire la reazione (35) di evaporazione e (36) di decomposizione. Per via delle alte temperature e della corrosività il reattore è stato costruito in SiSiC (carburo di silicio silicizzato). Come catalizzatore per la dissociazione dell'SO<sub>3</sub> quello più promettente si è rivelato essere il Fe<sub>0.7</sub>Cr<sub>1.3</sub>O<sub>3</sub>. Il reattore è stato testato con radiazione solare ottenendo una decomposizione dell'SO<sub>3</sub> del 90% circa ed un'efficienza di dissociazione del 25% [21]. Sebbene la dissociazione dell'acido solforico sia stata dimostrata con energia solare concentrata, lo stesso non si può dire per il ciclo completo S-I, il quale è stato dimostrato in laboratorio ma non con energia solare [27][28].

Un altro ciclo multi-step, puramente termico, è quello che utilizza calcio e bromo come sostanze di ricircolo, il più famoso dei quali è chiamato UT-3. Esso è costituito da quattro reazioni riportate di seguito:



Le quattro reazioni avvengono contemporaneamente all'interno di quattro reattori a letto fisso. La prima reazione è la più lenta e si comporta come il rate limiting step. L'aspetto attraente di questo ciclo è la bassa temperatura di picco necessaria, mantenendo efficienze in linea con quelle degli altri cicli termochimici. Tuttavia, non sono ancora a disposizione informazioni dettagliate sulle reazioni eterogenee solido-gas che compongono il ciclo. Inoltre, i cambi di volume che si verificano ad ogni step ed i diversi meccanismi di degrado (formazione di polveri, diminuzione nel tempo della velocità di reazione) fanno sì che venga minata l'integrità dei letti di reazione durante operazione ciclica [22].

Un altro ciclo basato sullo zolfo è il ciclo ibrido chiamato HyS, o Westing House, in cui la reazione di Bunsen e quella di decomposizione dell'HI sono rimpiazzati con uno step di elettrolisi a 373 K. La reazione di decomposizione dell'acido solforico in SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O ed O<sub>2</sub> è lo step comune a tutta la famiglia dei cicli a base di zolfo. Il ciclo HyS è costituito dalle reazioni (41) e (42):



Lo step di dissociazione termica dell'acido solforico è lo stesso del ciclo S-I, l'anidride solforosa reagisce elettroliticamente con l'acqua per dar luogo ad idrogeno ed acido solforico. La semplicità del ciclo (sono presenti solo due reazioni e tutte a base di zolfo) rende questo processo molto attraente. Nonostante ciò, le efficienze, a causa dell'elettricità richiesta nello step di elettrolisi, sono inferiori a quelle dei cicli puramente termochimici [22].

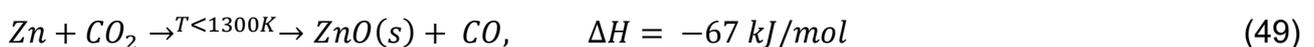
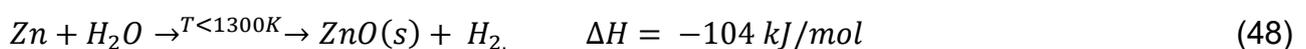
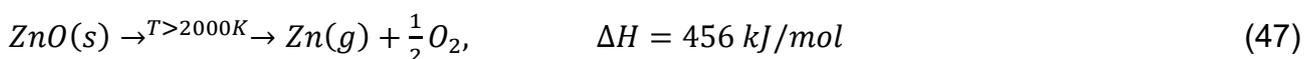
Fra i vari cicli ibridi per la produzione di idrogeno merita di essere menzionato il ciclo Rame-Cloro (Cu-Cl) in quanto costituisce un tentativo di produzione di H<sub>2</sub> con calore a temperature di 550°C o inferiori. Questo ciclo è formato da tre reazioni termochimiche globali e da uno step elettrochimico:



La reazione (44) di produzione dell'ossigeno dal Cu<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub> è quella che si svolge alle più alte temperature (450-550°C) [22]. Oltre quelli citati ci sono diversi cicli ibridi per la produzione di idrogeno come, per esempio, il ciclo Zolfo-Bromo (S-Br). Ciononostante, per semplicità e per efficienze, l'HyS è quello preferito.

### 2.3 Cicli termochimici volatili a base di Zinco e Stagno

Nel ciclo termochimico a base di zinco la specie ossidata ZnO (ossido di zinco) viene ridotta termicamente a Zn. Tale riduzione è un processo fortemente endotermico. Il  $\Delta G$  della reazione, a pressione ambiente, si annulla a 2235 K. La temperatura di fusione dello zinco è di 692 K e quella di ebollizione è di 1180 K, quindi dopo la riduzione termica esso si trova allo stato gassoso ed il ciclo è quindi classificato come volatile. L'idrolisi dello zinco è un processo esotermico favorito a temperature inferiori a 1300 K. Di seguito sono mostrate le rispettive reazioni:



L'ossidazione dello Zn può, eventualmente, essere condotta con una miscela di vapore/ $\text{CO}_2$  così da ottenere syngas. Le reazioni (48) e (49) possono essere effettuate senza l'ausilio di radiazione solare concentrata e quindi sono svolte in un reattore differente da quello usato per la riduzione. Per completare il ciclo, l'ossido di zinco rigenerato viene nuovamente inserito nel reattore solare. Il ciclo termochimico a base di zinco è stato considerato per molto tempo quello più promettente in quanto ha una efficienza teorica massima abbastanza alta. Inoltre, la capacità di produrre combustibile dello ZnO è alta comparata a quella degli ossidi metallici non volatili. Per ogni molecola di  $\text{O}_2$  rilasciata, teoricamente, vengono prodotte due molecole di zinco in grado di produrre due molecole di  $\text{H}_2$ . Il problema principale di questo ciclo è la necessità di una rapida separazione dei prodotti per evitare la loro ricombinazione a formare l'ossido metallico di partenza. Questa separazione viene svolta in una quenching unit raffreddando i prodotti in modo che lo zinco possa essere rimosso in fase solida e l'ossigeno in fase gassosa. Una volta prodotto, è molto più facile ed economicamente conveniente stoccare e trasportare lo zinco piuttosto che l'idrogeno. Quest'ultimo può essere prodotto in seguito, in base alla necessità, in un punto vicino alla sede di utilizzo del gas. In seguito ad esperimenti termo-gravimetrici con polveri di ZnO all'interno di un crogiolo di allumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) riscaldato elettricamente, Weidenkall ed il suo entourage hanno stabilito le condizioni al contorno per il design dei reattori solari adibiti alla riduzione di ZnO:

- Sono necessarie temperature superiori ai 1824 K per avere un rateo di decomposizione accettabile;
- L'area di reazione deve essere separata dall'ambiente esterno tramite una finestra. Quando l'ossigeno di reazione è separato da quello dell'aria esterna si è verificato un aumento del rateo di reazione di ordini di grandezza;
- Un flusso di gas di spurgo, generalmente un gas inerte come argon, genera una riduzione della pressione parziale dell'ossigeno e quindi degli effetti benefici sull'efficienza complessiva.

Come detto in precedenza, basandosi su considerazioni termodinamiche, il ciclo a base di zinco è uno di quelli con potenzialità maggiori fra tutti gli ossidi metallici [20]. Così, attorno al 1991 i ricercatori del Paul Scherrer Institute (PSI), in Svizzera, hanno iniziato a sondare diversi materiali per la costruzione di reattori solari ad alta temperatura, ed il ciclo a base di zinco è stato proposto per ulteriori approfondimenti [29][30]. Con una temperatura di riduzione di 2300 K, di ossidazione di 700 K ed una densità di flusso solare media di 5000

kW/m<sup>2</sup> all'apertura del reattore è stata stimata un'efficienza solar-to-chemical del 29%. L'efficienza solar-to-chemical (detta anche efficienza di conversione exergetica) è stata calcolata secondo la (50) e differisce dall'efficienza solar-to-fuel mostrata nella (51).

$$\eta_{solar-to-chemical} = \frac{\Delta G_{reaction}}{Solar\ Energy\ Input} \quad (50)$$

$$\eta_{solar-to-fuel} = \frac{HHV}{Solar\ Energy\ Input} \quad (51)$$

Al numeratore della (50) è presente la variazione di energia libera di Gibbs della reazione di riduzione mentre al numeratore della (51) è posto il potere calorifero superiore del flusso combustibile prodotto, sia esso idrogeno, syngas o anidride carboniosa. Assumendo idealmente che la penalità attribuita alla separazione dei gas ammonti solamente alla loro entalpia di miscelamento, le perdite energetiche dovute a quench dei prodotti Zn/O<sub>2</sub> ammontano al 29% dell'energia totale prodotta mentre le perdite per re-irraggiamento (incluse quelle attraverso la finestra del reattore) sono all'incirca del 32%. Nell'ambito di questa analisi è stata considerata ideale e completa anche l'ossidazione dello zinco con acqua. Similmente a quanto fatto col vapore, è stata investigata la "Carbon Dioxide Splitting" (CDS) per la produzione di CO dalla CO<sub>2</sub> mediante zinco di origine solare. In questo studio è stato considerato il reattore che lavora alla temperatura di 2000 K con densità di flusso di 5000 kW/m<sup>2</sup>. L'efficienza solar-to-chemical stimata è del 39%. Anche in questo caso le perdite dovute alla separazione dei prodotti ed al re-irraggiamento sono la parte preponderante. Utilizzando una miscela di vapore ed anidride carbonica per ossidare lo zinco per produrre syngas con rapporto H<sub>2</sub>/CO pari a 2, si è stimata un'efficienza solar-to-chemical del 31.5% che può crescere fino a 52.1% includendo il recupero termico nella quenching unit (calore sensibile e latente dei prodotti) e nel reattore di ossidazione. Per questa analisi è stato considerato l'utilizzo di un flusso di argon (sweep gas) per ridurre la pressione parziale dell'ossigeno anche se il lavoro di separazione di Ar ed O<sub>2</sub> è stato considerato ideale. Queste analisi hanno fornito dei valori di efficienza che, tuttavia, non sono realistici a causa delle ipotesi ottimistiche adottate. Ci sono degli aspetti che non sono considerati nelle analisi termodinamiche che rendono difficile il conseguimento anche di una piccola frazione del potenziale termodinamico mostrato:

- Le analisi termodinamiche trascurano le limitazioni cinetiche;
- Vengono considerate solamente le proprietà di reagenti e prodotti e non la configurazione del reattore;

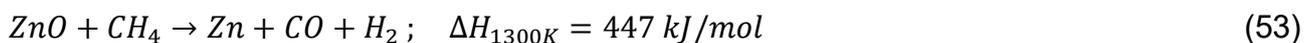
- Il processo di separazione dei prodotti non viene considerato o non viene condotto mediante rapido quench con grandi portate di gas inerte;
- Il lavoro di separazione di Ar ed O<sub>2</sub> è in realtà molto maggiore della loro entalpia di miscelamento

Sono stati effettuati molti sforzi per ideare una quenching unit che lavorasse con grandi portate di gas di spurgo. L'efficienza della quenching unit dipende dalla percentuale di Zn nel flusso del gas inerte e dalla temperatura della superficie su cui è effettuato il quench. Il contenuto di ZnO nei prodotti post quench varia dal 6% all'85% in mol o in volume, sottoforma di particelle di 1-30  $\mu m$ . L'utilizzo di grandi portate di sweep gas è risultato energeticamente proibitivo [20][30]. Lo sviluppo di un reattore non-solare per l'ossidazione con acqua dello Zn ha sempre proceduto separatamente dalla realizzazione del reattore per la riduzione dell'ossido di zinco. Le due fasi, infatti, sono separate e possono essere disaccoppiate spazialmente e temporalmente. Diversi esperimenti sono stati condotti, sia con anidride carbonica che con vapore, e si è notato che la presenza di un agente solido, come ZnO, migliora la conversione e la velocità della reazione. Questa è una buona notizia perché i reattori adibiti alla riduzione forniscono circa il 50% di Zn e la restante parte sottoforma di ZnO solido. Lo zinco puro presenta un'area superficiale incredibilmente piccola se comparata alle polveri, e produce piccole quantità di H<sub>2</sub> o CO durante l'ossidazione perché si forma uno strato protettivo di ossido di zinco che inibisce le reazioni. Per un processo completo lo zinco dovrebbe essere vaporizzato, ma ciò genera problemi impiantistici legati al recupero ed alla corretta gestione del calore. Al contrario, i reattori eterogenei solido-gas sono risultati essere i più adatti ad accogliere un flusso con composizione variabile di Zn e ZnO. L'ossidazione dello Zn solare è stata dimostrata, sia con CO<sub>2</sub> che con vapore, ottenendo anche buone rese di conversione. A 673 K, circa il 95% in peso di zinco è stato convertito in ZnO e la miscela iniziale in ingresso era costituita dal 50% in peso di Zn e 50% di ZnO, ovvero la composizione media all'uscita dell'unità di quench [20][21]. L'unico vero problema del ciclo ZnO/Zn rimane l'onerosa separazione dei prodotti e le grandi portate di gas inerte utilizzate. Con  $\chi_{Zn}$ , si indica la conversione chimica di ZnO in Zn. Questa è fortemente influenzata dalla pressione parziale dello Zn in ingresso alla quenching unit. Per ottenere delle rese di Zn accettabili,  $\chi_{Zn} > 10\%$ , sarebbero necessarie delle portate di gas di spurgo talmente elevate da rendere l'intero processo energeticamente ed economicamente non fruibile. Si è concluso quindi, in base a considerazioni tecno-economiche, che non è possibile procedere alla produzione di combustibili solari usando un ciclo termochimico ZnO/Zn a meno che non vengano fatti dei

grossi passi avanti nella separazione dei prodotti di reazione e nel riciclo del gas inerte utilizzato. Per questo motivo, la ricerca si è focalizzata sull'utilizzo di ossidi metallici non volatili [20].

Un ciclo volatile molto simile a quello dello zinco è il ciclo a base di stagno. Qui l' $\text{SO}_2$  viene ridotto termicamente a SnO a circa 1873 K e pressione atmosferica. La temperatura di ebollizione dell'SnO è di 1800 K perciò a seguito della riduzione esso si trova allo stato gassoso. L'ossidazione dell'ossido ridotto può avvenire sia con vapore a circa 873 K che con anidride carbonica a temperature superiori. Anche in questo caso la specie ridotta (SnO) è incline a combinarsi con l'ossigeno per formare la specie ossidata di partenza ( $\text{SnO}_2$ ). Tuttavia, la tendenza con cui questo avviene è inferiore se paragonata a quella dello zinco. Il rateo di dissociazione dell' $\text{SO}_2$  è maggiore di quello dello ZnO e risulta molto meno influenzato dal processo di quench. Il rateo di idrolisi è maggiore rispetto allo zinco: vengono usate delle nanopolveri di SnO che, a temperature fra gli 800-900K, forniscono una resa di idrogeno del 90%, più alta di quella dello Zn (55%) che però ha una cinetica più rapida. Per avere gli stessi ratei con anidride carbonica sono necessarie temperature più elevate [24]. Sebbene la reattività dell'SnO a reagire con l'ossigeno sia minore rispetto a quella dello Zn, il problema della ricombinazione dei prodotti è ancora molto rilevante tanto da far valere anche per questo ciclo le stesse considerazioni fatte per quello precedentemente descritto.

Un po' meno impegnativa dal punto di vista tecnologico è la riduzione carbo-termica dello ZnO. Questa può essere svolta con l'ausilio di carbone o metano secondo le reazioni successive:

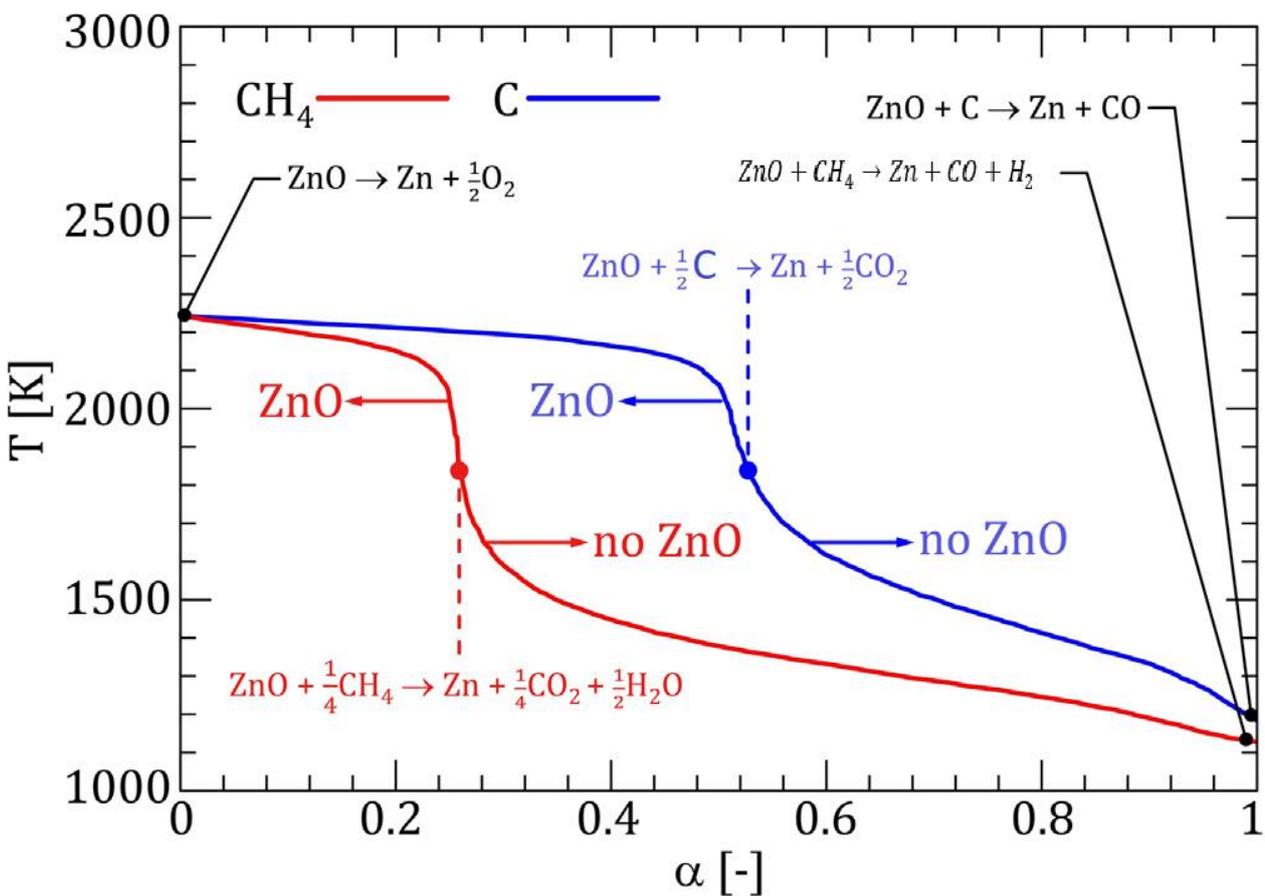


L'utilizzo di un agente riducente carbonioso comporta il calo della temperatura di riduzione di circa 600 K. Inoltre, i prodotti della reazione sono costituiti principalmente da Zn e CO. Questi, non tendono a ricombinarsi e possono essere facilmente separati mediante condensazione. Le ceneri che si ottengono in seguito alle reazioni sono uno scarto secondario. Tipicamente, viene preferito il carbone come agente riducente perché la maggior parte di energia solare viene immagazzinata nello Zn e non nei prodotti gassosi. Per di più, il carbone è presente in quantità superiori e può essere acquistato a prezzi nettamente inferiori rispetto al gas naturale. Per ottenere dei buoni ratei di reazione, a prescindere che si utilizzi carbone o metano, sono necessarie temperature di 1400-1500 K.

Temperature di questo ordine sono inferiori a quelle necessarie alla riduzione puramente termica. Il processo di riduzione carbo-termica è caratterizzato dal fattore stechiometrico  $\alpha$ . Questo non è altro che il rapporto molare fra C/ZnO o CH<sub>4</sub>/ZnO. Il range d'interesse per processi solari è:  $0.2 < \alpha < 1$ . La reazione complessiva di riduzione carbo-termica, per reagenti solidi, può essere scritta in funzione di  $\alpha$  nel seguente modo:



In fig.10 è mostrata la minima temperatura per ridurre tutto lo ZnO in Zn in funzione del fattore stechiometrico  $\alpha$ . La curva rossa mostra la temperatura necessaria usando CH<sub>4</sub> come agente riducente mentre la blu quella usando carbone. L'andamento delle due curve è molto simile.



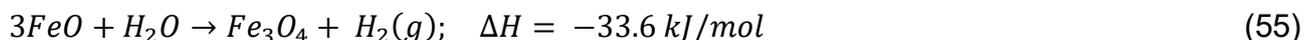
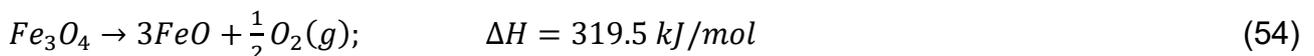
**Fig.10:** Equilibrio termodinamico di miscele di ZnO/C e ZnO/CH<sub>4</sub>.

Un valore di  $\alpha$  nullo equivale ad una riduzione termica, senza alcun agente carbonioso, mentre con un valore di  $\alpha$  pari ad 1 tutto lo ZnO viene ridotto con l'ausilio dell'agente carbonioso. Per questo motivo, le temperature limite con  $\alpha = 0$  ed  $\alpha = 1$ , sono rispettivamente la più alta e la più bassa. Anche i prodotti, nei due casi limite, sono differenti.

Nel caso di  $\alpha = 0$ , i prodotti sono quelli della dissociazione termica dello ZnO. In caso di  $\alpha = 1$  sono quelli delle reazioni (52) e (53). Per valori del coefficiente stechiometrico compresi fra 0 ed 1, i prodotti di reazione sono una via di mezzo fra questi due casi visto che parte della riduzione è carbo-termica mentre la parte restante è esclusivamente termica. Per bassi valori di  $\alpha$ , come mostrato in fig.10, le due curve calano leggermente. Per valori intermedi di  $\alpha$  vi è un repentino calo della temperatura che continua a decrescere dolcemente fino ad  $\alpha$  unitario. I valori più adatti sembrano essere  $\alpha = 0.25$  per il metano ed  $\alpha = 0.5$  per il carbone. Con questi valori, infatti, si raggiunge un compromesso fra valore di temperatura e quantità di agente carbonioso riducente impiegato. All'aumentare di  $\alpha$  la temperatura decresce notevolmente però sale la quantità di carbone o metano necessaria. I due pallini sulle due curve rappresentano i valori ottimali a cui corrispondono delle temperature attorno ai 1700 K. Visto che le due curve rappresentano la minima temperatura necessaria alla riduzione, al di sotto di esse è possibile trovare ancora ZnO mentre al di sopra abbiamo solo Zn [20].

## 2.4 Cicli termochimici non volatili a base di Ferro

La prima riduzione termica solare di ossidi metallici è stata effettuata alla fine degli anni 80' al PROMES, Odeillo, Francia. L'esperimento prevedeva la riduzione di magnetite ( $Fe_3O_4$ ) in wüstite ( $FeO$ ) secondo la reazione (54).

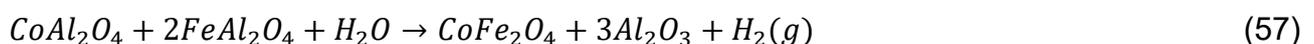
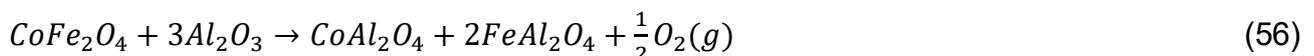


Sebbene siano stati in grado di dimostrare la fattibilità del processo, è stato necessario impiegare delle temperature superiori a quelle di fusione del  $Fe_3O_4$  (1808 K) e  $FeO$  (1643 K). Questi ossidi allo stato liquido, però, hanno una superficie di reazione molto inferiore e ciò comporta una de-attivazione del materiale. Inoltre, la fusione degli ossidi metallici può provocare vaporizzazione e la successiva riduzione della quantità di ferrite disponibile per i cicli successivi. Far calare la temperatura di riduzione termica al di sotto di quella di fusione permette di superare questi due problemi. Ridurre la temperatura di reazione ha, in ogni caso, il vantaggio di limitare le perdite termiche del reattore e impiegare una minore quantità di calore per scaldare i reagenti. Questa diminuzione della temperatura operativa può essere ottenuta facendo calare la pressione parziale dell'ossigeno, mediante sweep gas o

pompa di vuoto, o dopando la ferrite con altri ioni metallici. Utilizzare un qualche metodo per ridurre la pressione parziale dell'ossigeno necessita di grandi portate di sweep gas, separazione del gas inerte dai prodotti di reazione o di costose pompe di vuoto. Per questo motivo, l'ipotesi del doping è stata presa fortemente in considerazione anche in virtù del fatto che l'ossido di ferro puro presenta una sinterizzazione notevole durante operazione ciclica che riduce la resa di combustibile. Sostituendo nel reticolo di magnetite alcuni cationi di ferro con metalli di transizione come Mn, Co, Ni o Zn, o con terre rare come Mg, si formano delle ferriti del tipo:  $(Fe_{1-x}M_x)_3O_4$ . Queste possono essere ridotte a temperature inferiori della magnetite pura e ciò potrebbe impedire il passaggio di stato. La wüstite che discende dalla riduzione della magnetite dopata è del seguente tipo:  $(Fe_{1-x}M_x)O$  ed è ancora in grado di produrre idrogeno dall'acqua (ovvero di dissociare l'acqua) [21][24]. Una grande serie di ferriti è stata studiata termodinamicamente e sperimentalmente, fra cui:  $MnFe_2O_4$ ,  $ZnFe_2O_4$ ,  $NiFe_2O_4$ ,  $CoFe_2O_4$ ,  $Ni_{0.5}Mn_{0.5}Fe_2O_4$ ,  $Zn_{0.5}Mn_{0.5}Fe_2O_4$ ,  $Ni_{0.2}Zn_{0.8}Fe_2O_4$ . Nonostante l'uso di diversi cationi metallici per dar luogo a ferriti miste, le temperature necessarie alla TR (Thermal Reduction) sono ancora elevate, intorno ai 1600-1700 K, il che è un problema perché può avvenire la sinterizzazione degli ossidi metallici. Un basso contenuto di zinco è utile per l'ottenimento di buone rese di idrogeno mentre il contenuto di Ni ha effetti trascurabili. Sperimentalmente, una delle rese maggiori è stata ottenuta con  $Ni_{0.2}Zn_{0.8}Fe_2O_4$ . Ciononostante, lo zinco sottoposto ad operazione ciclica ad alte temperature tende a volatilizzare e la resa di idrogeno cala notevolmente. Le ferriti a base di Mn hanno problemi di stabilità in un'atmosfera di aria ad alta temperatura. Fra gli ossidi più affidabili sono risultati, in quel range di temperatura e per questo tipo ciclico di impiego,  $NiFe_2O_4$  e  $CoFe_2O_4$  (e le loro stechiometrie combinate). In aggiunta, si è cercato di combinare le ferriti con particelle di ossido di zirconio ( $ZrO_2$ ) che è molto stabile a temperature elevate. Il gruppo del SANDIA National Lab (SNL) di Albuquerque, USA, ha effettuato degli esperimenti con ossido di ferro e yttria-stabilized-zirconia ( $Fe_2O_3/YSZ$ ). Nell'esperimento è stata effettuata una "Temperature Programmed Reduction", che non è una riduzione termica bensì una sorta di riduzione chimica con  $H_2$ . Non è stato assolutamente dimostrato che un materiale ridotto chimicamente presenti lo stesso rateo di rilascio di ossigeno dello stesso materiale ridotto termicamente, così come non è possibile affermare che un materiale ridotto chimicamente rimpiazza gli ossigeni persi prendendoli dall'agente ossidante come viene fatto da un materiale ridotto termicamente. Ad ogni modo, i ricercatori hanno condotto la temperature programmed reduction/oxidation in un'analisi termo-gravimetrica (TGA) a temperature fra 1673 K e 1373 K. Sia la WS (water splitting) che la CDS (carbon dioxide

splitting) sono state dimostrate per più cicli e si è notato che gli ioni di ferro (cationi) disciolti nel YSZ sono più reattivi di quelli non disciolti e questo porta ad una maggiore resa di ossigeno [24]. L'ossidazione della specie ridotta con acqua avviene secondo la reazione (55) e può avvenire analogamente con CO<sub>2</sub> o una miscela di H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub>. Il gruppo di ricerca del PROMES, però, ha notato che il rateo di riconversione con acqua della wüstite è molto più rapido rispetto a quello con CO<sub>2</sub>. In ogni caso, molti studi scientifici concordano sul fatto che l'ossidazione delle ferriti è un processo molto più rapido della riduzione termica. La spiegazione più accreditata a questo fenomeno sembra essere la presenza di più popolazioni di vacanze di ossigeno e ioni di ferro che partecipano alla reazione di ossidazione [24].

Al vaglio delle analisi termodinamiche e sperimentali è passata anche l'ercinite (hercynite). Questo è un minerale della famiglia degli "spinel material" di formula  $(A_x, B_{1-x})^{2+}Al_2^{3+}O_4$  dove come cationi A e B sono stati proposti Fe, Co e Cu. L'idea alla base è quella di sfruttare l'effetto redox degli ossidi di ferro e di stabilizzarli alle alte temperature con l'alluminio. Alcune ferriti con rame ed alluminio in diverse proporzioni presentano temperature di riduzione inferiori di quelle necessarie a NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [31]. I ricercatori dell'università del Colorado, Boulder, USA, hanno proposto un sistema misto di ferrite di cobalto ed hercynite, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. La ferrite del cobalto viene depositata in dei supporti di allumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) con cui reagisce, ad alte temperature, formando l'hercynite. Le reazioni di riduzione ed ossidazione sono le seguenti:



La temperatura a cui occorre effettuare la TR è di 1213 K, circa 200 K inferiore a quella del CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ciò è dovuto alla reazione fra ferrite di cobalto ed allumina a formare i due alluminati stabili, *CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>* e *2FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>*, che sono termodinamicamente più favoriti della formazione di soluzioni solide o vacanze. Inoltre, l'operazione ciclica fra riduzione termica a 1473 K ed ossidazione a 1273 K ha prodotto quantità significative di idrogeno. La reazione di ossidazione (57) è stata effettuata anche usando CO<sub>2</sub> al posto dell'acqua. Il CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> rivestito con allumina è stato ridotto a circa 1633 K ed ossidato con CO<sub>2</sub> ha prodotto quantità apprezzabili di CO. Le temperature impiegate sono, in media, 150 K inferiori a quelle usate con le ferriti [24].

## 2.5 Cicli termochimici a base di Cerio

Nel 2006, la coppia redox selezionata da Abanades ed il suo entourage per condurre il ciclo era  $CeO_2/Ce_2O_3$ . Essi hanno dimostrato la riduzione termica in flusso di gas inerte di  $CeO_2$  in  $Ce_2O_3$  a 2223 K e pressione di 100-200 mbar. Fra i prodotti è stata trovata traccia solo delle specie ridotta ed ossidata e non di altri composti. Circa il 98% di  $CeO_2$  è stato convertito ma a causa delle alte temperature il 50% del materiale iniziale è stato perso mediante sublimazione/vaporizzazione. Nel successivo step di idrolisi il 100% del  $Ce_2O_3$  è stato convertito nella specie ossidata di partenza. Sebbene l'efficienza exergetica del processo, a 2000 K senza recupero di calore, fosse intorno al 29%, si è concluso che un processo che perde il 50% del materiale attivo ad ogni ciclo non è fruibile. Per questo motivo si è deciso di puntare sulle fasi non stechiometriche dell'ossido di cerio [32]. Il ciclo termochimico è sintetizzato dalle seguenti reazioni:



$\delta$  è detto "oxygen deficiency factor", "oxygen non-stoichiometry factor" o fattore di non-stoichiometricità. Le fasi di  $CeO_{2-\delta}$  sono formate a temperature inferiori ai 2000 K. Il calo delle temperature permette di inibire la sublimazione, salvaguardare il materiale attivo e ridurre le perdite termiche. Tutto ciò, al prezzo di una resa di combustibile inferiore. La quantità di ossigeno rilasciata nello step di riduzione è molto minore rispetto al caso stechiometrico, visto che  $\delta$  è più piccolo di 1. Di conseguenza anche la produzione di combustibile risulta inferiore. Le equazioni (58) e (59) sono scritte supponendo che la specie ossidata di partenza sia  $CeO_2$ , ma possono essere scritte più in generale considerando che la specie di partenza può anch'essa essere un ossido non-stoichiometrico:



$\delta_{ox}$  è il fattore non-stoichiometrico dopo l'ossidazione mentre  $\delta_{red}$  è quello dopo la riduzione. Dalla loro differenza dipende la produzione di ossigeno nello step di riduzione termica e quindi quella di combustibile nello step di idrolisi. In genere,  $\delta_{red}$  cresce all'aumentare della temperatura ed al calare della pressione parziale di ossigeno. Quindi, la riduzione termica dell'ossido di cerio viene condotta a temperature intorno ai 1773 K e pressioni parziali di  $O_2$

di  $10^{-6}$ - $10^{-3}$  atm. L'ossidazione è favorita a temperature inferiori ed elevate pressioni di agente ossidante. Quindi viene svolta a 873-1273 K e pressioni parziali di ossigeno di  $10^{-20}$ - $10^{-10}$  atm [20][23]. L'energia di attivazione riportata per la CDS è risultata superiore a quella necessaria alla WS [24]. Inoltre, è stato possibile notare che in tutti i cicli termochimici basati su ossidi metallici solidi lo step della riduzione è più lento di quello dell'ossidazione. Lo stesso comportamento è stato riscontrato performando un ciclo termochimico a base di cerio [20]. Le analisi termodinamiche effettuate sul  $CeO_2$  puro hanno rilevato un'efficienza massima solar-to-fuel del 22%. Questa analisi tiene conto solamente delle proprietà di reagenti e prodotti. Per temperature accessibili,  $T_{red} = 1873$  K e  $T_{ox} = 1123$  K, è stata stimata un'efficienza del 19%. I dati sperimentali, però, hanno mostrato delle efficienze istantanee di picco di 0.8% e 0.7% a seconda che venisse usato  $H_2O$  o  $CO_2$  per l'ossidazione. Questi valori sono molto lontani da quelli ottenuti con le analisi termodinamiche che quindi sono state ulteriormente migliorate in modo che tenessero conto della necessità di un flusso di gas inerte per ridurre la  $pO_2$  (pressione parziale dell'ossigeno) e la non perfetta ri-ossidazione del  $CeO_{2-\delta}$ . In questo modo, con una temperatura di riduzione di 1773 K, si ottiene un'efficienza massima di 0.2% che cresce a 2.8% (in Ar) a 1873 K. Aumentando la temperatura l'efficienza cresce perché aumenta  $\delta$ . Con un valore di  $\delta = 0.1$ ,  $T_{red} = 1805$  K, basandoci sul HHV dell'idrogeno, si ottiene un'efficienza teorica massima di 20.2% e 29.5% rispettivamente con 0% e 50% di recupero termico. Questi sono dei valori ideali a cui possiamo tendere ma che difficilmente possono essere ottenuti in realtà. Se non viene fatto il vuoto, sono necessarie grandi portate di gas inerte per tenere bassa la  $pO_2$  durante la riduzione. Altrimenti, se effettuassimo la riduzione a pressione ambiente la temperatura operativa diventerebbe eccessivamente alta. Quindi, quando viene investigata analiticamente l'efficienza del ciclo, se si vogliono ottenere risultati realistici, devono essere tenute in considerazione la portata di gas inerte ed il suo riciclo. La modalità con cui la portata di gas di spurgo viene inserita influenza molto la quantità di gas necessaria. La maggior parte delle pubblicazioni conclude che un inserimento del flusso in controcorrente nel punto in cui vi è il  $\delta$  maggiore, riduce la quantità totale di gas richiesta [20]. Sebbene nella riduzione del  $CeO_2$  a  $CeO_{2-\delta}$  non avvengano passaggi di stato, il processo è associato ad una notevole variazione di entropia (rispetto ad altri ossidi non-stechiometrici) il che comporta "temperature swing" (fra riduzione ed ossidazione) ridotti ed una buona fattibilità termodinamica. Inoltre, l'ossido di cerio presenta un buon rateo di diffusione dell'ossigeno che rende abbastanza rapida la cinetica delle reazioni. A causa del suo elevato punto di fusione è caratterizzato da una buona resistenza a sinterizzazione. La sua struttura cubica

di fluorite è mantenuta nonostante l'operazione ciclica per un ampio range operativo. Tuttavia, a causa del suo elevato salto entalpico, durante lo step di riduzione sono necessarie temperature elevate, superiori anche a 1800 K a seconda della  $pO_2$ . Queste temperature sono maggiori di quelle richieste dalle ferriti. Inoltre, in queste condizioni potrebbe verificarsi sublimazione di parte del cerio. Per provare a superare questi problemi si è cercato di dopare, in vari modi, l'ossido di cerio. L'inserimento di un catione  $M^{y+}$  nel reticolo cristallino dell'ossido di cerio è stato effettuato per migliorare la mobilità degli ioni ossigeno durante la TR. Gli elementi considerati sono stati: Al, Zr, Mn, Fe, Co, Zn e YSZ. Solo con Zr (fino al 50%mol) ed YSZ si sono riscontrati effetti positivi. In particolar modo si è notato che la resa di riduzione e la stabilità termica è stata migliorata e la sublimazione dell'ossido di cerio ridotta. Tuttavia, la capacità di resistere all'operazione ciclica è stata ridotta notevolmente. Un doping di questo tipo incrementa il grado di riduzione ma a scapito della cinetica di reazione e della fattibilità termodinamica. Ciò comporta la necessità di lavorare con un temperature swing maggiore. Inserire anche  $La^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ ,  $Y^{3+}$  nell'ossido di cerio dopato con  $Zr^{4+}$  incrementa il grado di riduzione e la resa di combustibile rispetto al  $CeO_2$  non dopato. Il catione lantanio migliora la stabilità termica e la resistenza a deattivazione del materiale durante l'operazione ciclica. Il grado di riduzione è stato notato incrementare sostituendo un catione di raggio minore di quello del puro  $CeO_2$ . Fra quelli possibili vi sono:  $Mg^{2+}$ ,  $Sc^{3+}$ ,  $Hf^{4+}$ . L'ossido di cerio dopato con uno di questi cationi ha mostrato una riducibilità maggiore rispetto al  $CeO_2$  puro. Fra questi sistemi di dopaggio, quello con l'afnio è risultato quello con benefici maggiori nell'incrementare il rilascio di ossigeno. Nonostante ciò, il rateo  $H_2/O_2$  prodotti nei due step si è rivelato essere minore di quello del puro  $CeO_2$  [23][24]. A temperature superiori di 1700 K e  $pO_2$  di  $10^{-5}$  atm, il fattore  $\delta$  ottenuto con cerio dopato è sempre risultato inferiori a quello del puro  $CeO_2$ . Il trend opposto si è riscontrato per temperature inferiori [20][23][33]. Le condizioni di nostro interesse però sono quelle in cui il cerio dopato restituisce valori inferiori del fattore non-stechiometrico, quindi nella quasi totalità degli esperimenti sui reattori si preferisce continuare ad usare  $CeO_2$  non dopato.

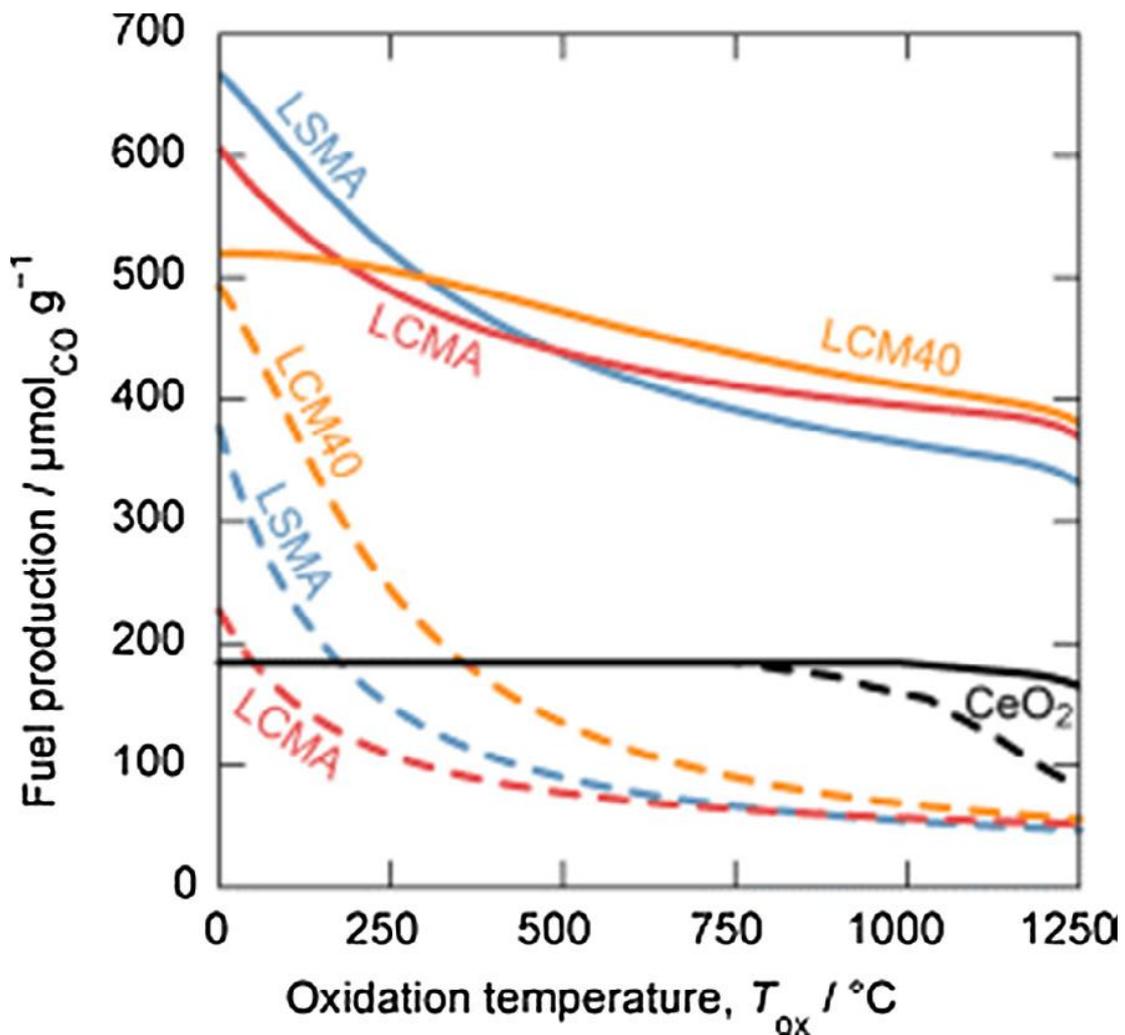
## 2.6 Cicli termochimici a base di Perovskite

La formula bruta delle perovskiti è  $A^{2+}B^{4+}O_3$ . Più di un catione della stessa valenza può occupare il sito A o B nel seguente modo:  $(A_xB_{1-x})^{2+}(C_yD_{y-2})_2^{4+}O_3$ . Le perovskiti sono state proposte come alternativa al  $CeO_2$  per la realizzazione di cicli termochimici:



La perovskite ha la capacità di rilasciare una quantità di ossigeno molto superiore di quella del  $CeO_2$  ed a temperature inferiori. La differenza  $(\delta_{red} - \delta_{ox})$  ottenibile con la perovskite si è rivelata essere maggiore di quella conseguibile con gli ossidi di cerio e ciò comporta la possibilità di produrre maggiori quantità di combustibile. Il problema delle perovskiti è che per recuperare l'ossigeno ceduto durante il primo step, necessitano di condizioni molto favorevoli durante il secondo step. Questo vuol dire che dovremo abbassare notevolmente la temperatura di ossidazione, incrementando il temperature swing, e lavorare con grandi portate di agente ossidante. Tenendo in considerazione questi aspetti l'efficienza del ciclo viene notevolmente penalizzata [23]. Tuttavia, ci sono almeno 27 elementi adatti a ricoprire il posto del catione A e 35 per il sito B. Quindi le perovskiti possono essere formate con diverse combinazioni di questi elementi e le proprietà termodinamiche possono essere regolate con un margine superiore di quanto è possibile fare con gli ossidi di cerio [34]. Il  $LaMnO_3$  è stato dopato con diversi cationi nel sito A, fra cui:  $Sr^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ . I risultati migliori sono stati ottenuti con la perovskite di lantanio-stronzio-manganese (LSM) e lantanio-calcio-manganese (LCM). Il grado di riduzione del  $La_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$  (LSM35) è circa il doppio di quello del  $CeO_2$  ridotto a 1773 K. A differenza del  $CeO_2$ , però, non è stato possibile ossidare completamente la perovskite in nessuna delle condizioni investigate. Nonostante l'ossidazione fosse incompleta, il CO prodotto ha superato quello esibito dal  $CeO_2$  alle stesse condizioni. Durante operazione isoterma ( $T_{red} = T_{ox}$ ) a 1773 K e 1673 K il  $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$  (LSM50) ha prodotto rispettivamente 3.5 e 2.8 volte la quantità di CO prodotto con  $CeO_2$ . In generale, si è notato che un incremento della quantità di stronzio ha effetti benefici sulla riduzione ma deleteri sull'ossidazione. Con le perovskiti LCM è stato possibile ottenere delle riduzioni ancora maggiori di quelle raggiunte con LSM. Il motivo di ciò sembra essere la struttura cristallina più adatta. Analogamente a quanto detto per LSM, incrementando la quantità di calcio nel LCM, la riduzione viene migliorata mentre l'ossidazione regredisce. Le perovskiti LSM e LCM possono essere ulteriormente dopate nel sito B con  $Al^{3+}$  per formare LSMA e LCMA. Queste perovskiti rilasciano più ossigeno di quanto faccia  $CeO_2$  e LSM/LCM senza alluminio. Per esempio, la quantità di ossigeno rilasciata dal  $La_{0.6}Sr_{0.4}Mn_{0.4}Al_{0.6}O_3$  (LSMA6446) è risultata essere 8 volte maggiore di quella rilasciata da  $CeO_2$  e l'inizio della riduzione è stato riscontrato a temperature di 300 K inferiori. Questa maggiore evoluzione di ossigeno si traduce poi in una

resa di combustibile anche 6-9 volte maggiore. La cinetica di ossidazione si è rivelata essere molto simile a quella del  $\text{CeO}_2$ . L'operazione ciclica è stata dimostrata per 80 cicli consecutivi fra  $T_{\text{red}} = 1623 \text{ K}$  e  $T_{\text{ox}} = 1273 \text{ K}$  senza riscontrare alcun segno di degradazione evidente nella struttura e nelle performance. Tuttavia, deve essere considerato che per ottenere questi risultati diventa indispensabile favorire la fattibilità termodinamica dello step di ossidazione. Questo implica svolgere l'ossidazione con grandi portate di vapore e/o  $\text{CO}_2$  o con temperature basse. Come mostrato in fig.11, la produzione di combustibile mediante perovskite è superiore solamente per basse temperature o per eccesso di ossidante impiegato. Più il temperature swing aumenta, però, più l'efficienza del reattore impiegato cala. Fra le perovskiti testate, LSMA6446 ha mostrato il  $\Delta T$  minore, visto che l'ossidazione con  $\text{CO}_2$  è favorita a temperature inferiori di 870 K.



**Fig.11:** Resa di combustibile prevista, per  $\text{CeO}_2$  ed alcune perovskiti, per diverse portate di  $\text{CO}_2$  in ingresso. La linea tratteggiata rappresenta il caso di 1 mol di  $\text{CO}_2$  per mole di perovskite. La linea continua illustra il caso con eccesso di ossidante di 150 mol di  $\text{CO}_2$  per mol di perovskite. In entrambi i casi la riduzione precedente è stata condotta a 1673 K e  $p_{\text{O}_2}$  di  $10^{-5} \text{ atm}$  [23].

Il  $\Delta T$  maggiore lo si è riscontrato per LSMA2882 cui ossidazione con  $\text{CO}_2$  è favorita a temperature inferiori ai 400 K. Il temperature swing richiesto, se comparato a quello del  $\text{CeO}_2$ , è in ogni caso molto superiore. Il secondo modo per incrementare la fattibilità termodinamica dell'ossidazione è lavorare con grandi portate di vapore/ $\text{CO}_2$ . Mentre la precedente, dotando il reattore di un buon sistema di recupero termico, potrebbe essere una strada praticabile, questo secondo percorso è difficilmente percorribile. Una grande portata di agente ossidante, infatti, dovrebbe essere scaldata alla temperatura di reazione e ciò vorrebbe dire sottrarre energia che dovrebbe essere usata per condurre le reazioni. Inoltre, il reattore andrebbe sovradimensionato per contenere le grandi portate ed andrebbe spesa energia per far circolare l'ossidante e separarlo dal combustibile prodotto. Le ottime rese osservate con alcune perovskiti, quindi, devono essere ponderate tenendo in considerazione che le condizioni in cui si sono verificate sono difficilmente replicabili in un reattore solare. Il rapporto ossidante/combustibile tipico dei reattori è di circa 6 mentre per alcune valutazioni è stato considerato un rapporto di 450 o addirittura di 1500 [23].

## Capitolo 3: Concentrazione della radiazione solare

### 3.1 Energia solare

Visto che i processi termochimici di nostro interesse sono azionati dall'energia solare, in questo capitolo verrà brevemente descritta la struttura del Sole, la radiazione che da esso viene emanata e come questa viene ridotta prima di essere intercettata dai concentratori solari. Come mostrato in fig.12, il Sole ha una struttura stratificata a gusci di diverso spessore.

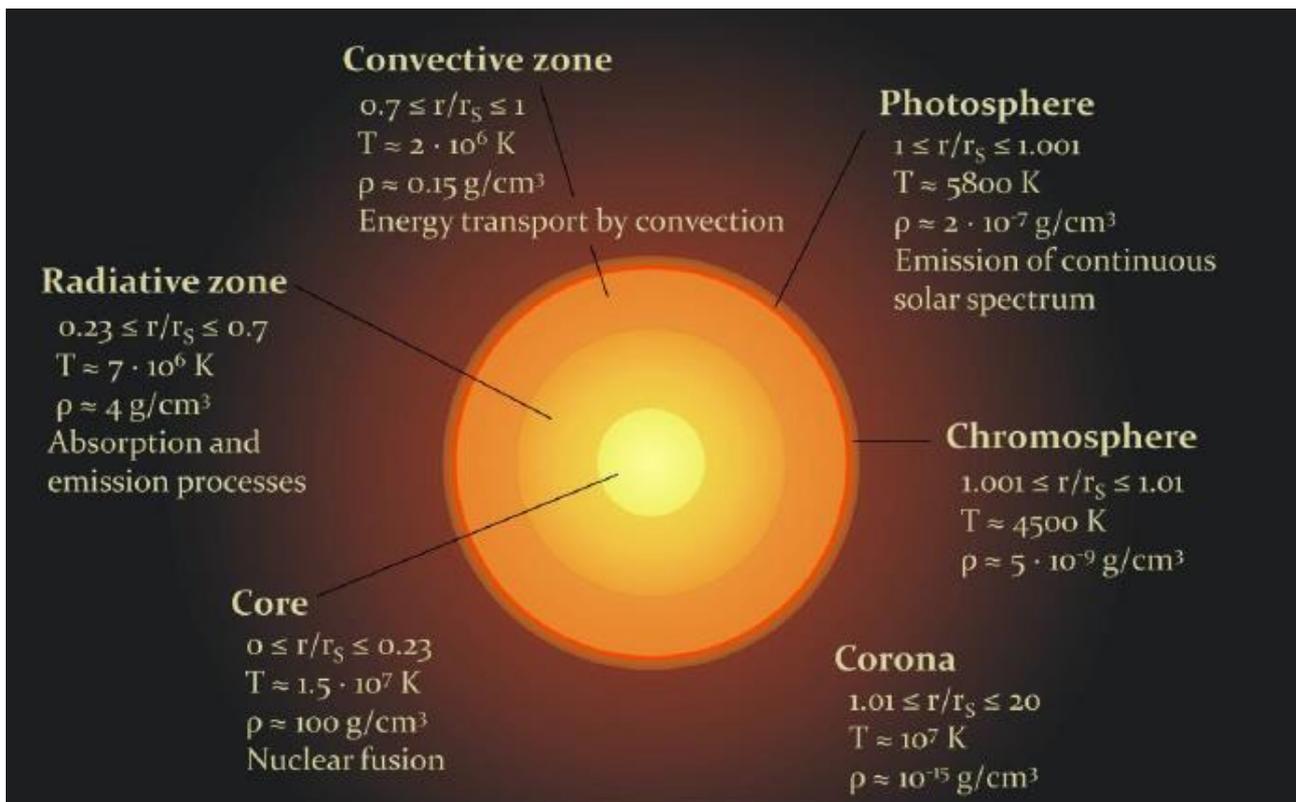


Fig.12: Struttura del Sole [35].

Il raggio del Sole viene indicato con  $r_s$  ed è circa di  $6.965 \cdot 10^8$  m. La parte più interna del Sole, chiamata "core", si estende fino a circa  $0.23r_s$ . Qui avvengono le reazioni di fusione nucleare dell'idrogeno a formare elio, principalmente secondo la reazione (64).



I protoni dei nuclei di idrogeno si uniscono formando particelle  $\alpha$ , due positroni e due neutrini. Inoltre, il difetto di massa si traduce in un'energia di circa 26.7 MeV per reazione. La pressione e la densità del core sono elevatissime e la temperatura è dell'ordine di  $15 \cdot 10^6$  K. Quando si parla di temperatura di uno strato, si fa riferimento ad un valore medio. In

realtà temperatura, pressione e densità decrescono spostandoci dall'interno verso l'esterno. La restante parte del Sole è scaldata con l'energia prodotta nel core. Lo strato contiguo, che si estende da  $0.23r_s$  a circa  $0.7r_s$ , è detto "zona radiativa". Qui il calore è trasferito radiativamente, la densità e la pressione sono molto inferiori a quelle presenti nel core e la temperatura è circa la metà. Lo strato successivo è quello convettivo. Qui la densità cala molto (circa  $0.15 \text{ g/m}^3$ ) e la temperatura è di circa  $2 \cdot 10^6 \text{ K}$ . Questa zona si estende da  $0.7r_s$  a  $r_s$  ed il calore viene scambiato per convezione. La superficie visibile del Sole, da cui viene emessa la radiazione solare, viene chiamata "fotosfera". La fotosfera è uno strato molto sottile, di al più un centinaio di km, con una bassa densità ed una temperatura di circa  $5800 \text{ K}$ . La cromosfera e la corona solare vanno a costituire quella che, in gergo, viene chiamata "atmosfera solare". Il primo è uno strato sottile di circa  $10^4 \text{ km}$  mentre il secondo si estende per una lunghezza fino a 20 volte il raggio solare [35]. L'energia prodotta dal Sole viene rilasciata mediante radiazione elettromagnetica o vento solare (principalmente protoni ed elettroni con alta energia cinetica). Tale radiazione viene emessa con diversa frequenza e lunghezza d'onda. L'insieme della radiazione al variare della frequenza viene detto spettro elettromagnetico. Per la sua determinazione è stato assunto il Sole come un corpo nero ovvero come un corpo che non può riflettere o essere attraversato dalla radiazione ma può esclusivamente assorbirla. In realtà, non esistono corpi neri ed il Sole non fa eccezione. Tuttavia, esso si comporta in una maniera molto simile. Le tre leggi necessarie per la comprensione dello spettro della radiazione emessa da un corpo nero sono: la legge della radiazione di un corpo nero di Planck (65), la legge di Wien (66) e Stefan-Boltzmann (67).

$$M(\lambda, T) = \frac{2\pi pc^2}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{\left(e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}} - 1\right)} \quad (65)$$

$p$  è la costante di Planck pari a  $6.626 \cdot 10^{-34} \text{ [Js]}$ ,  $k_B$  è la costante di Boltzmann pari a  $1.38 \cdot 10^{-23} \text{ [J/K]}$ ,  $c$  è la velocità della luce di  $2.99 \cdot 10^8 \text{ [m/s]}$ ,  $\lambda$  è la lunghezza d'onda e  $T$  la temperatura.

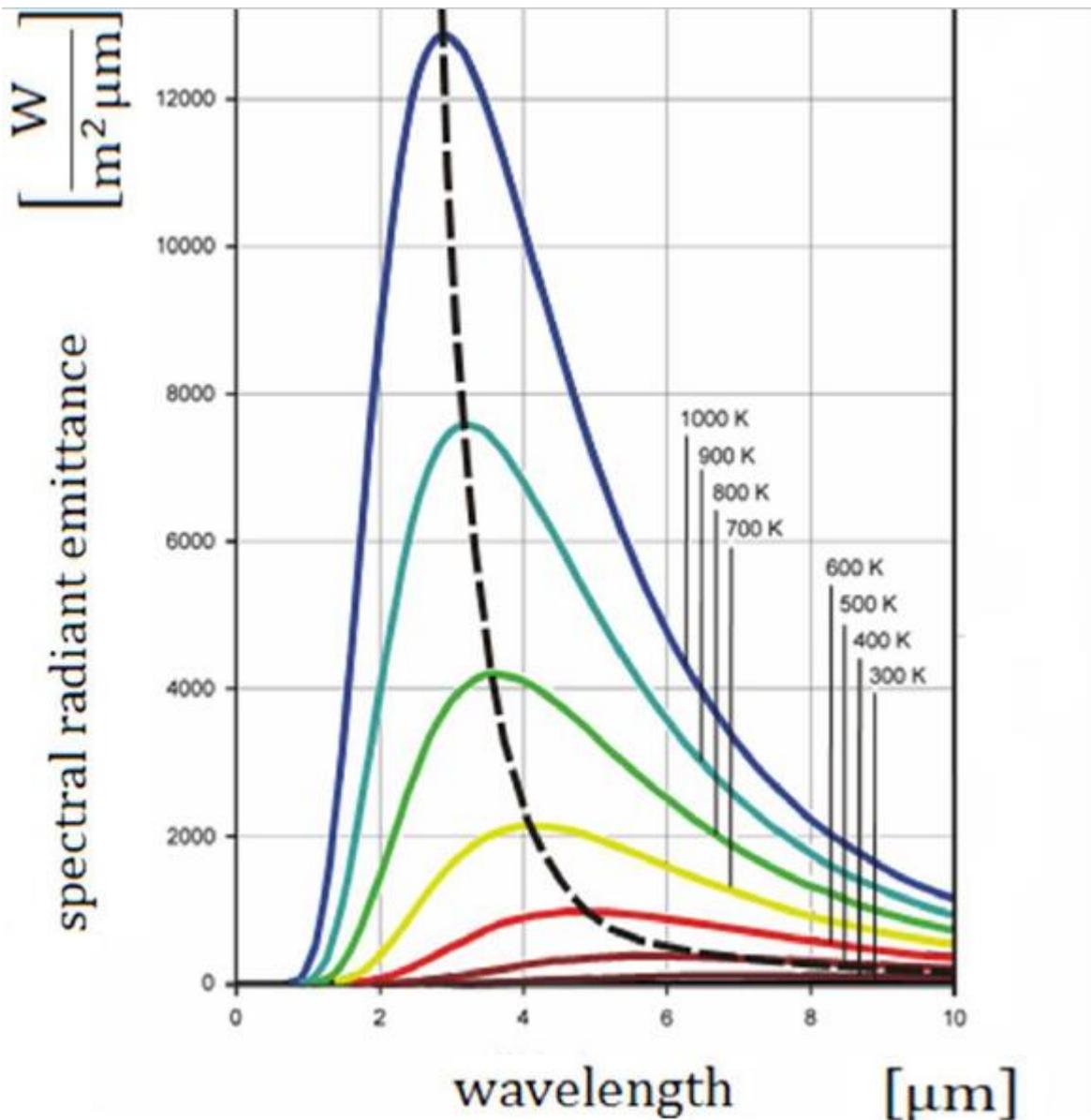
$$\lambda_{max} = \frac{b}{T} \quad (66)$$

$$b = 2.8978 \cdot 10^{-3} \text{ [mK]}$$

$$P = A\sigma T^4 \quad (67)$$

$\sigma$  è la costante di Stefan-Boltzmann pari a  $5.67 \cdot 10^{-8} \text{ [W/m}^2\text{K}^4]$ , mentre  $A$  indica l'area.

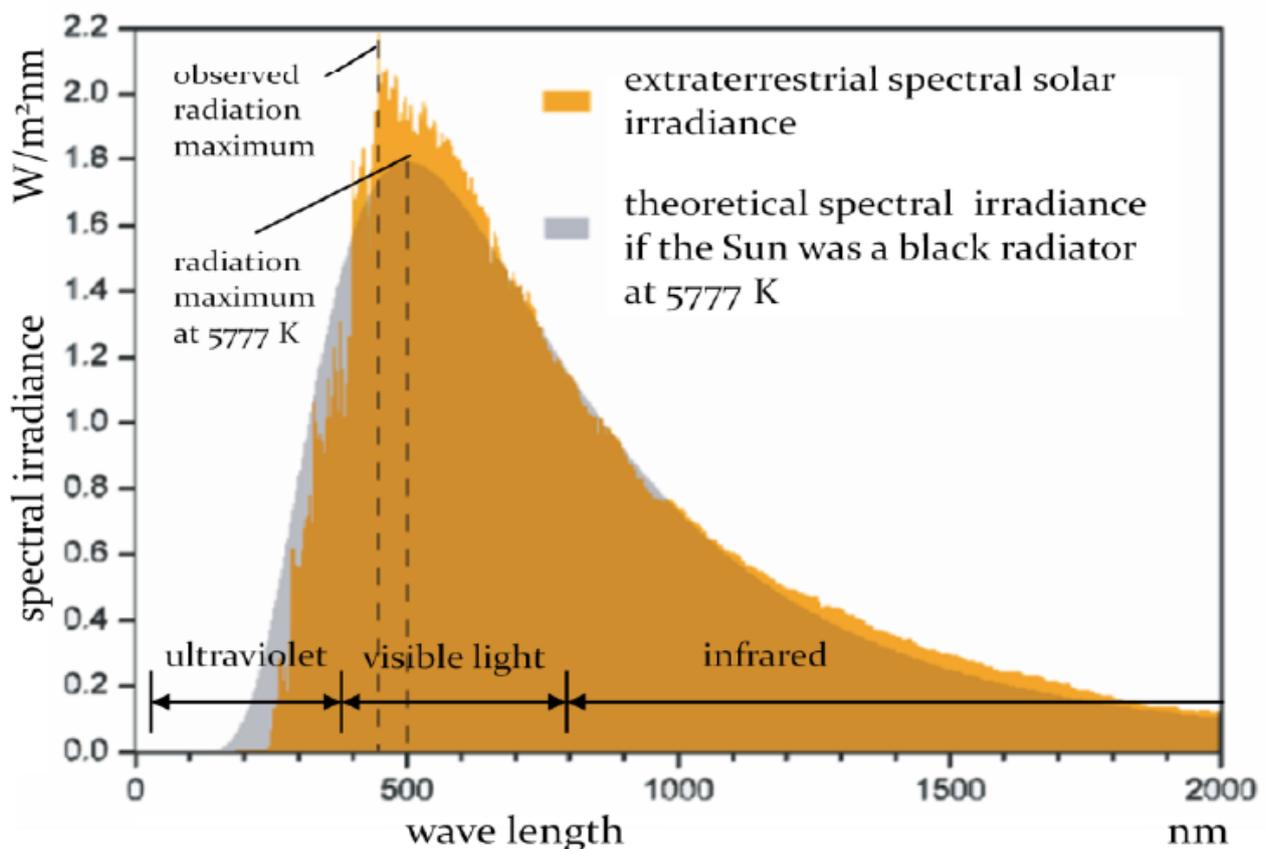
La (65) descrive la composizione spettrale della radiazione proveniente da un corpo nero. Essa è misurata in  $[W/m^2\mu m]$  ed è funzione della lunghezza d'onda  $\lambda$  e della temperatura. La radiazione termica, come può essere notato dalla fig.13, mostra uno spettro continuo. La legge di Wien indica qual è la lunghezza d'onda a cui avviene l'emissione massima di energia. La (67), ottenuta mediante integrazione per tutte le lunghezze d'onda della (65), indica la potenza, in Watt, complessivamente rilasciata dal corpo nero.



**Fig.13:** Le curve colorate sono ottenute mediante la (65) e rappresentano lo spettro elettromagnetico di un corpo nero a diverse temperature. La linea tratteggiata nera è stata calcolata con la (66) ed indica la lunghezza d'onda a cui avviene la massima emissione di energia. L'area sottesa dalle curve colorate può essere calcolata mediante la (67), al netto dell'area del corpo nero, ed indica la potenza rilasciata [35].

Lo spettro del Sole, come mostrato in fig.14, è molto simile a quello di un corpo nero alla temperatura di 5777 K. Questa è la temperatura a cui le due aree di fig.14, quella dello

spettro del corpo nero e quella dello spettro solare, corrispondono. La lunghezza d'onda, misurata sperimentalmente, in cui si verifica il rilascio massimo della radiazione, risulta inferiore di quella che si dovrebbe avere se il Sole fosse un corpo nero a 5777 K. Se invertissimo la legge di Wien per calcolare la temperatura superficiale del Sole, sapendo la  $\lambda_{\max, \text{misurata}}$ , essa risulterebbe pari a circa 6300 K. Tuttavia, ciò non trova un riscontro sperimentale visto che la temperatura superficiale è di circa 5800 K. Questa è un'ulteriore prova che quella di intendere il Sole come un corpo nero è un'approssimazione.



**Fig.14:** Confronto dello spettro solare di un corpo nero a 5777 K (area grigia) con lo spettro solare (area arancione) [35].

Gran parte della radiazione solare è nel range della luce visibile (360-830 nm). La radiazione con lunghezza d'onda superiore a 800 nm è detta infrarossa mentre quella inferiore a 400 nm è detta ultravioletta. La potenza che emette il Sole è la stessa che giunge ad ogni sfera che lo circonda. Quindi se consideriamo il Sole come un corpo nero che si trova al centro della sfera e sulla superficie di essa si trova la Terra, possiamo calcolare la potenza per unità di area disponibile all'esterno dell'atmosfera terrestre. Questa viene chiamata costante solare, viene indicata con  $G_{sc}$  [ $W/m^2$ ] ed è calcolata nel seguente modo:

$$G_{SC} = \frac{P_s}{4\pi r_{SE}^2} = \sigma T^4 \cdot 4\pi r_s^2 \cdot \frac{1}{4\pi r_{SE}^2} \approx 1367 \frac{W}{m^2} \quad (68)$$

Con  $P_s$  è indicata la potenza proveniente dal Sole, mentre con  $r_{SE}$  viene indicata la distanza fra il Sole e la Terra pari a circa 150 milioni di km. La costante solare va intesa come un valore medio visto che ci sono diversi meccanismi a corto-lungo termine che fanno variare questo valore. Uno su tutti è la distanza Sole-Terra che cambia durante l'anno ed influenza il valore di  $G_{sc}$ . La radiazione incidente sulla superficie terrestre è una frazione della costante solare a causa dei diversi meccanismi di attenuazione dovuti alla presenza dell'atmosfera. Le interazioni che la radiazione ha con quest'ultima sono essenzialmente di assorbimento o scattering. Durante l'assorbimento l'energia del fotone viene assorbita dalla materia, durante lo scattering il fotone viene deviato dal suo percorso e tenderà a propagarsi in un'altra direzione. L'ozono dell'atmosfera assorbe quasi completamente la radiazione con lunghezza d'onda inferiore a 290 nm, l'assorbimento cala dai 290 nm fino ad annullarsi a 350 nm. Un'altra piccola banda di assorbimento è attorno ai 600 nm. Il vapore e l'anidride carbonica sono dei grandi assorbitori di radiazione infrarossa, ed ossigeno e azoto assorbono in un ampio range di lunghezze d'onda. Lo scattering può essere causato da molecole, particelle di polvere o particolato. A seconda che esso sia causato da particelle con taglia molto inferiore ( $1/10$  di  $\lambda$  in giù) o comparabile con quella della lunghezza d'onda della radiazione si parla rispettivamente di "Scattering di Rayleigh" o "Scattering di Mie". Lo scattering di Rayleigh è causato da singoli atomi o molecole e segue una legge proporzionale a  $\lambda^{-4}$ . Ciò implica che la radiazione con bassa lunghezza d'onda viene sparpagliata molto più di quella con alta lunghezza d'onda. Quando la radiazione interagisce con ostacoli con una taglia comparabile a quella della sua lunghezza d'onda, come goccioline di acqua, cristalli di ghiaccio o particolato, si verifica lo scattering di Mie. Questo ha una dipendenza molto meno marcata da  $\lambda$  e dipende fortemente dalle condizioni locali come nuvolosità ed inquinamento. La fig.15 mostra le direzioni che la radiazione può intraprendere dopo aver subito scattering.



**Fig.15:** Comparazione fra le direzioni che la radiazione può intraprendere dopo aver subito scattering di Rayleigh (sinistra) o scattering di Mie (destra) [35].

La lunghezza delle frecce in fig.15 indica una maggiore probabilità di spostarsi in quella direzione dopo lo scattering. In ogni caso, parte della radiazione viene deviata dal suo percorso iniziale e, se non viene riflessa, giunge sulla superficie terrestre come radiazione diffusa. La radiazione solare utile agli impianti CSP è quella diretta, quindi l'assorbimento e

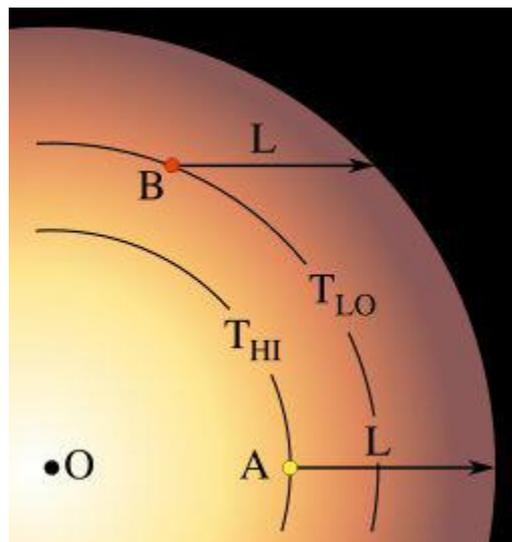
lo scattering riducono notevolmente la potenza disponibile [35]. Il grado di attenuazione della radiazione dipende da alcuni fattori locali, come la nuvolosità o l'inquinamento dell'aria, e da fattori legati esclusivamente al tempo ed alla posizione geografica del luogo considerato. Un fascio di raggi solari, quando il Sole è allo zenit, attraversa uno strato più sottile di atmosfera per giungere su un osservatore. Quando il Sole si trova basso sull'orizzonte, per giungere nella stessa posizione, i suoi raggi dovranno attraversare uno spessore maggiore di atmosfera e di conseguenza la radiazione è attenuata maggiormente. Di questo aspetto tiene conto la "Massa d'aria" (AM) calcolata grossolanamente secondo la (69) o più precisamente secondo la (70).

$$AM = \frac{1}{\cos\vartheta_z} \quad (69)$$

$$AM = \frac{\exp(-0.001184z)}{\cos\vartheta_z + 0.51(93885 - \vartheta_z)^{-1.253}} \quad (70)$$

$\vartheta_z$  è l'angolo di zenit solare ed è complementare all'altezza solare. Quando il Sole si trova allo zenit tale angolo è nullo e la massa d'aria è uguale ad 1. Al crescere di  $\vartheta_z$  cresce AM e con essa l'attenuazione. Per grandi valori di  $\vartheta_z$  la (69) non è più adatta ed è sostituita dalla (70) più precisa ed in grado di tenere in considerazione anche l'altitudine  $z$  del luogo considerato. A causa dei vari meccanismi di perdita, solo circa il 52% della radiazione solare entrante nell'atmosfera raggiunge la superficie e solo una frazione di essa lo fa come radiazione diretta. Quest'ultima, indicata con  $G_{bn}$ , è la quota di nostro interesse e cala all'aumentare della massa d'aria e della torbidità dell'atmosfera (la quale tiene conto della presenza di assorbimento e scattering di Mie) [35]. Generalmente, i raggi solari diretti formano un angolo con il piano dell'orizzonte pari all'altezza solare. I concentratori solari vengono inclinati ed orientati in modo da ricevere la radiazione con un certo angolo di incidenza sulla superficie. In realtà questo non sempre avviene perché i raggi provenienti dal Sole non sono esattamente paralleli fra loro. Anche ad una distanza di circa 150 milioni di chilometri, il Sole è ancora abbastanza grande da permettere ai raggi provenienti da diverse parti del disco solare di creare angoli significativi tra loro. La correzione inclusa per via delle dimensioni finite del Sole prevede che i raggi incidenti sulla Terra siano campionati a formare un cono molto stretto con un semi-angolo di apertura pari a  $\theta_s = 4.65$  mrad. Questo effetto viene chiamato "sunshape" [36]. Inoltre, relativamente all'intensità della radiazione solare ci sono altri due aspetti che vanno considerati. Il primo viene detto "limb darkening" o oscuramento al bordo ed è responsabile della diminuzione dell'intensità luminosa proveniente dalle zone perimetrali della stella. Questo è un fenomeno che è possibile

spiegare sapendo che la densità e la temperatura di una stella calano spostandosi dall'interno verso l'esterno. Inoltre, occorre usare il concetto di profondità ottica il quale dà la misura di quanto sia opaco un mezzo. Quando l'opacità è nulla il corpo è perfettamente trasparente mentre quanto è unitaria il corpo è opaco e non ci si può vedere attraverso. Se idealmente un osservatore si collocasse sulla superficie di una stella e guardasse verso il nucleo, egli sarebbe in grado di vedere attraverso gli strati fino ad una certa profondità. Da quel punto in poi la quantità di plasma diviene talmente spessa da assorbire tutta la luce che proviene dagli strati più interni e non permette quindi di vedere oltre.



**Fig.16:** Sezione del Sole in cui sono mostrati due punti con stesso valore di opacità rispettivamente al centro della stella (punto giallo) e nella sua periferia (punto rosso) [36].

Come si può notare in fig.16, il punto in cui si raggiunge l'opacità unitaria al centro della stella è caratterizzato da una temperatura maggiore ( $T_{HI}$ ) rispetto al punto in cui si raggiunge lo stesso valore di opacità nella periferia della stella ( $T_{LO}$ ). La radiazione che raggiunge l'osservatore è quindi approssimabile con la somma di tutte le radiazioni emesse nell'interno della stella lungo la linea di vista, fino a raggiungere il punto di profondità ottica unitaria. Ciò significa che, quando la linea di vista è diretta verso il centro della stella vedremo la radiazione emessa da uno strato di gas più caldo, e quindi più luminoso. Il secondo aspetto da considerare potrebbe essere lo scattering della radiazione solare nell'atmosfera che dà luogo alla radiazione circumsolare. Questa è emessa dall'aureola che circonda il disco solare e per quantificare la sua presenza viene utilizzato il Circumsolar Ratio (CSR):

$$CSR = \frac{I_{cs}}{I_{cs} + I_{sun}} \quad (71)$$

Con  $I_{cs}$  viene indicata l'irradianza circumsolare proveniente dall'aureola mentre al numeratore è presente l'irradianza totale. Valori di CSR sono stati misurati in località promettenti per accogliere impianti CSP, in giornate con irradianza superiore a  $500 \text{ W/m}^2$ . Questi si sono rivelati essere del 1.5-3% [36][37].

### 3.2 Concentratori solari per processi termochimici

Per il raggiungimento delle alte temperature necessarie ai processi termochimici (1000-2300 K) occorre riflettere e convogliare la radiazione solare diretta mediante concentratori e/o eliostati. Le uniche tecnologie in grado di soddisfare questa necessità sono le torri solari ed i concentratori con piatti paraboloidici [24]. Questi sono dei concentratori puntuali e si differiscono dai "Solar Trough" o "Linear Fresnel Reflector" che sono dei concentratori lineari. Tipicamente, con i concentratori puntuali è possibile raggiungere temperature maggiori. In questo capitolo verranno descritte brevemente le caratteristiche degli apparati impiegati per la concentrazione della radiazione. I ricevitori/reattori per i processi termochimici solari, invece, verranno descritti nel capitolo successivo.

Uno dei parametri più rilevanti per gli impianti CSP è il rateo di concentrazione, indicato con  $C$ , che può essere calcolato secondo la (72).

$$C = \frac{G_{fs}}{G_{b,ap}} \quad (72)$$

$G_{fs}$  indica la potenza per unità di area [ $\text{W/m}^2$ ] concentrata nel punto focale mentre  $G_{b,ap}$  è l'irradianza diretta all'apertura del collettore. In condizioni ideali, la radiazione solare potrebbe essere concentrata in un punto. A causa del sunshape e della riflessione non perfetta, tuttavia, la radiazione viene concentrata in un'area pressoché circolare in cui la densità di flusso è maggiore al centro e cala allontanandosi da esso. Quindi  $C$  varia a seconda del punto considerato, in particolar modo esso è proporzionale alla densità di flusso termico. Spesso viene utilizzata una densità di flusso media con la quale viene calcolato un rateo di concentrazione medio [38]. Il rateo di concentrazione al centro del focal spot può raggiungere valori di 1000-12000 per i concentratori paraboloidici, valori di 200-1000 per sistemi con torri solari e di 30-80 per concentratori lineari [40]. Questo è il motivo per cui i concentratori puntuali sono gli unici impiegati per applicazioni termochimiche. Un concentratore solare paraboloidico, con un irraggiamento di  $800 \text{ W/m}^2$  all'apertura del collettore, è in grado di ottenere ratei di concentrazione locali di 5000-6000. In alternativa a

C, può essere utilizzato il rateo di concentrazione geometrica, calcolato con la (73), che fornisce un'approssimazione del rateo di concentrazione medio.  $C_G$  non tiene in considerazione diversi meccanismi di perdita come la riflessività, le imperfezioni geometriche dello specchio o effetti di ombreggiamento.

$$C_G = \frac{A_{ap}}{A_{im}} \quad (73)$$

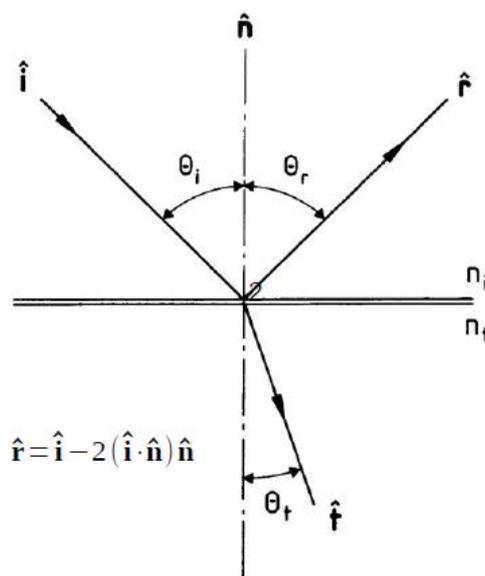
$A_{ap}$  indica l'area di apertura del collettore mentre  $A_{im}$  è l'area della zona focale (focal spot) in cui è concentrata la radiazione [38].

La radiazione solare si sposta, nel vuoto, ad una velocità di circa  $3 \cdot 10^8$  m/s. Quando la radiazione si propaga in un mezzo, la sua velocità viene ridotta di un fattore  $n$  chiamato indice di rifrazione. Alcuni valori dell'indice di rifrazione sono riportati in tab.3.

Mezzo	Indice di rifrazione [-]
Vuoto	1
Aria	1.0003
Acqua	1.33
Vetro, Plastica	1.45-1.8

**Tab.3:** Indice di rifrazione per alcuni dei mezzi in cui la luce si propaga [36].

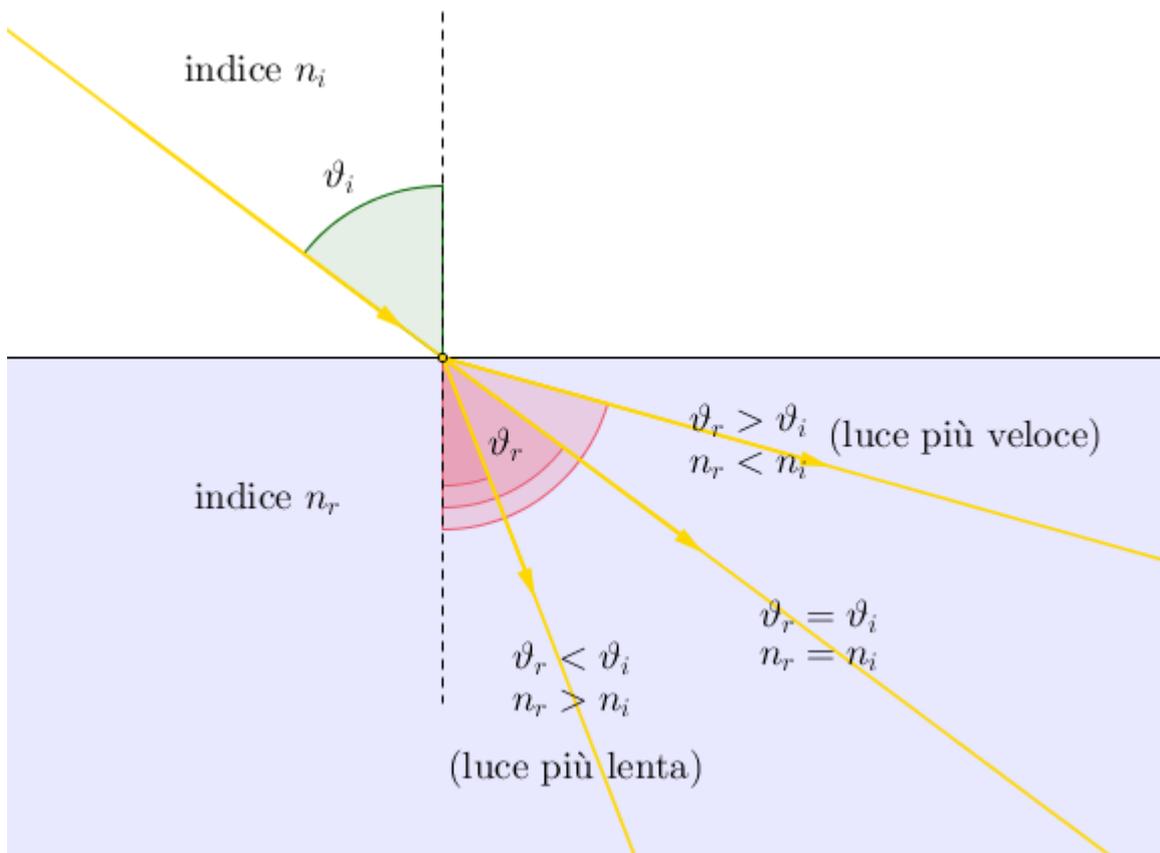
Quando la radiazione che si propaga in un mezzo con indice di rifrazione  $n$  passa attraverso un mezzo con diverso indice di rifrazione, genera contemporaneamente due fenomeni: rifrazione e riflessione.



**Fig.17:** Il raggio con direzione iniziale  $\hat{i}$  si divide in un raggio riflesso, con direzione  $\hat{r}$ , ed un raggio rifratto con direzione  $\hat{t}$  [36].

Il raggio, che incide sulla superficie di separazione dei due mezzi, si divide in un raggio riflesso ed uno rifratto. Il primo viene re-indirizzato all'interno del mezzo in cui il raggio iniziale si propagava. Il secondo si diffonde nel mezzo con indice di rifrazione differente. Questi due raggi, come è possibile notare in fig.17, sono complanari. Quando la superficie incontrata è perfettamente riflettente, non si ha rifrazione e la luce viene completamente riflessa. L'angolo formato dalla direzione del raggio incidente e la normale alla superficie di separazione è detto angolo di incidenza  $\vartheta_i$ . Gli angoli formati dalla direzione del raggio riflesso e rifratto con la normale alla superficie sono detti rispettivamente angolo di riflessione  $\vartheta_r$  e di rifrazione  $\vartheta_t$ . L'angolo di riflessione è uguale all'angolo d'incidenza, mentre l'angolo di rifrazione può essere calcolato grazie alla Legge di Snell (74).

$$n_i \sin \vartheta_i = n_t \sin \vartheta_t \quad (74)$$



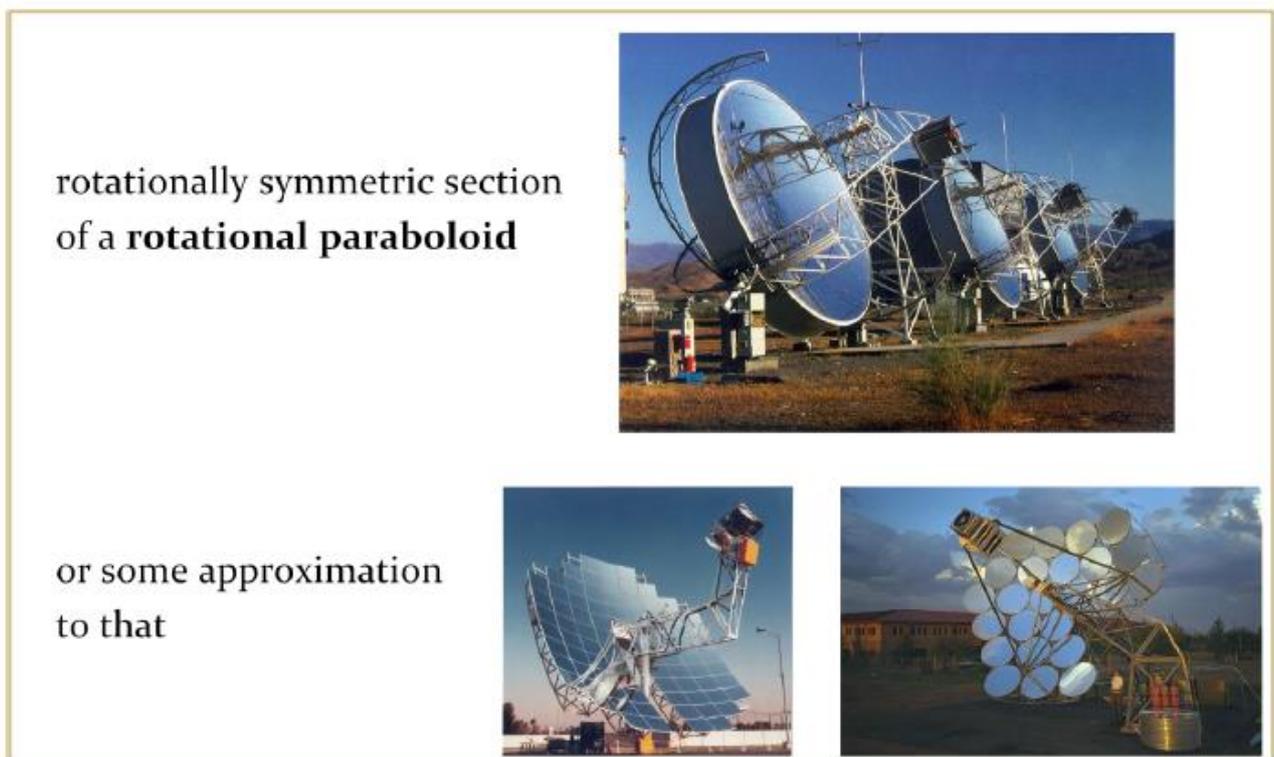
**Fig.18:** Angolo di rifrazione calcolato con la Legge di Snell a seconda che l'indice di rifrazione del secondo mezzo sia maggiore, minore o uguale al primo. (Fonte: <https://library.weschool.com/lezione/ottica-geometrica-fisica-indice-di-rifrazione-legge-di-snell-brachistocrona-principio-di-fermat-17360.html>).

In fig.18 è possibile notare che se l'indice di rifrazione alla superficie di separazione non cambia, angolo di rifrazione e di incidenza restano uguali. Se l'indice di rifrazione del secondo mezzo è maggiore del primo, l'angolo di rifrazione è più piccolo di quello di

incidenza e la velocità della radiazione cala. Il contrario avviene se il secondo mezzo ha un indice di rifrazione più piccolo del primo [36].

### 3.3 Concentratore solare paraboloidico

Questa tecnologia utilizza un piatto a forma di paraboloide adibito alla concentrazione della radiazione solare diretta verso un ricevitore ubicato nei pressi del punto focale. Nelle applicazioni convenzionali per la produzione di energia elettrica, il ricevitore trasferisce il calore ad un motore Stirling o ad una piccola turbina a gas.

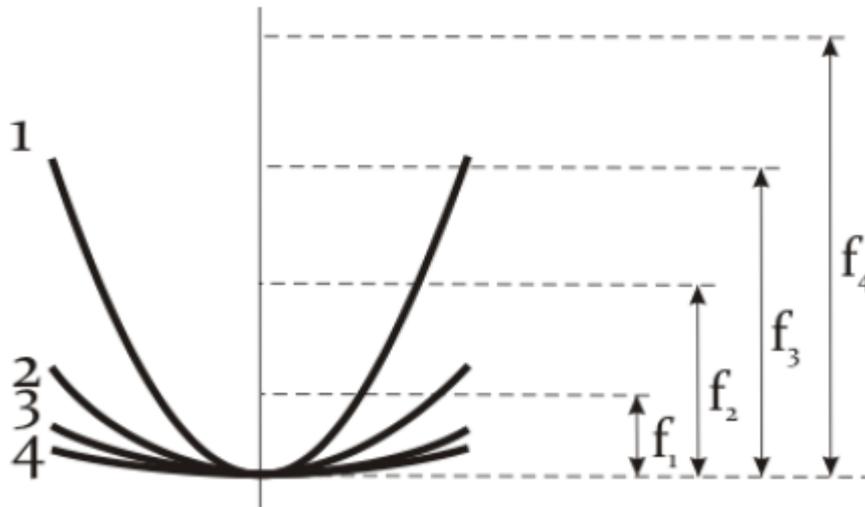


**Fig.19:** Geometria di un concentratore solare paraboloidico assemblato in diversi modi [38].

Nelle applicazioni termochimiche il calore viene trasmesso al reattore/ricevitore solare cui struttura e metodi di funzionamento verranno descritti nel capitolo successivo. Un esempio di concentratore solare a forma di paraboloide è mostrato in fig.19. Il collettore solare ha la forma di una sezione di un paraboloide o un'approssimazione di essa. Il paraboloide è una figura geometrica infinita nelle sue dimensioni che può essere ottenuta mediante rotazione di una parabola attorno al proprio asse. Analiticamente, un paraboloide circolare può essere espresso in coordinate cartesiane nel seguente modo:

$$x^2 + y^2 = 4fz \tag{75}$$

$f$  è l'altezza o lunghezza focale, mostrata in fig.20, ed è l'unico parametro indispensabile per la completa determinazione di un paraboloide. Dalla fig.20 è possibile notare che all'aumentare di  $f$  il paraboloide tende a diventare piatto mentre per bassi valori si contrae risultando più stretto.



**Fig.20:** Variazione della forma del paraboloide al variare della lunghezza focale [38].

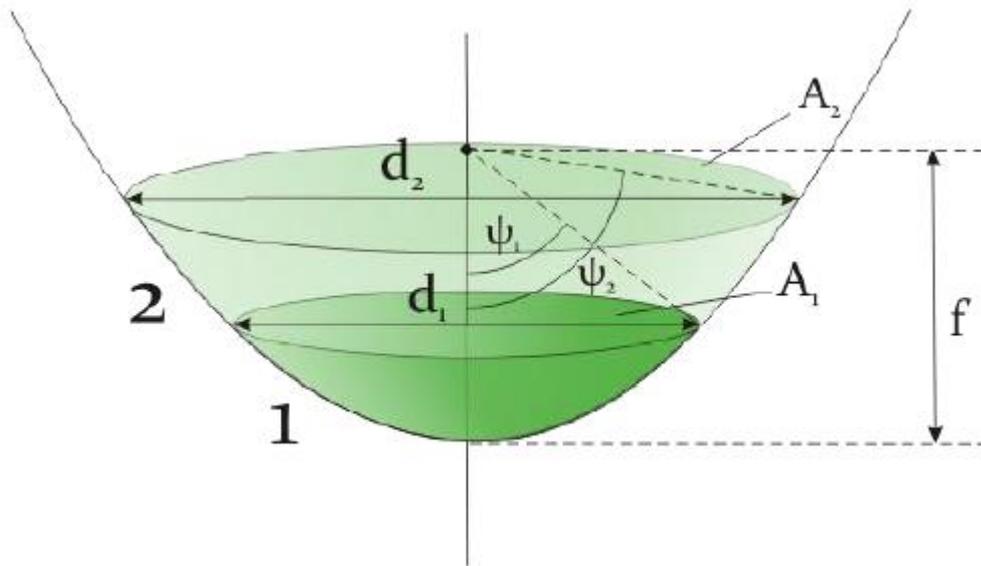
Ovviamente il collettore solare copre solo una sezione del paraboloide e quindi necessita di un altro parametro per essere completamente definito nella forma e nella dimensione. A tal proposito è possibile avvalersi dell'area di apertura, del diametro di apertura o dell'angolo di rim, tutti mostrati in fig.21. I punti sul bordo del collettore sono tutti alla stessa distanza dall'asse centrale e l'angolo di rim, indicato con  $\psi$ , è quello compreso fra l'asse del paraboloide e la retta passante per il punto focale ed il bordo del collettore. Come mostrato in fig.21, fissando il valore di  $f$ , l'area di apertura varia al variare dell'angolo di rim. In particolar modo, essa cresce all'aumentare di  $\psi$ . Grazie alle seguenti formule possono essere messi in relazione l'angolo di rim ed il diametro di apertura [38][39]:

$$\frac{d}{f} = -\frac{4}{\tan\psi} + \sqrt{\frac{16}{\tan^2\psi} + 16} \quad (76)$$

$$d = 4f(\csc\psi - \cot\psi) \quad (77)$$

L'area di apertura può essere calcolata dopo aver ricavato il diametro dalle equazioni (76) o (77). L'angolo di rim è un parametro di grande importanza dal momento che influenza anche il rateo di concentrazione  $C$ . Come si evince dalla fig.21, per piccoli angoli di rim, il punto focale è lontano dallo specchio. Ciò comporta un allargamento del fascio di radiazione concentrata, inevitabile data la presenza del sunshape, che causa un ampliamento del focal

spot ed una riduzione di  $C$ . D'altro canto per alti valori di  $\psi$ , la radiazione incidente nei punti vicino al bordo mostra degli angoli di incidenza maggiori ed il fascio concentrato, nel suo percorso verso il punto focale, tende ad allargarsi. In entrambi i casi il fattore  $C$  si riduce. La scelta migliore per massimizzare il rateo di concentrazione è quella di selezionare un angolo di rim intermedio che rappresenti il giusto compromesso. Questo  $\psi$  ottimale può essere dimostrato essere uguale a  $45^\circ$  [36][38].



**Fig.21:** Sezione di un paraboloide coperto dal collettore solare. Per la sua determinazione è importante essere in possesso di uno dei tre parametri geometrici riportati: area di apertura ( $A_1$  o  $A_2$ ), diametro di apertura ( $d_1$  o  $d_2$ ) o angolo di rim ( $\psi_1$  o  $\psi_2$ ) [38].

Il collettore solare paraboloidico può essere formato da un singolo specchio oppure da più specchi installati in modo che complessivamente si ottenga la forma desiderata. Esso deve essere costruito con materiali dall'alta riflessività: i valori tipici per queste applicazioni vanno da 0.70 a 0.95. Inoltre, anche la specularità deve essere alta. Questa definisce la capacità di riflettere la radiazione con un angolo di riflessione uguale a quello di incidenza. La superficie riflettente può essere fatta di acciaio levigato, alluminio o argento, rivestiti con uno strato di vetro dal basso contenuto di ferro oppure da film di plastica. Questi ultimi sono abbastanza flessibili ed accompagnano bene la curvatura dello specchio, tuttavia hanno una scarsa resistenza a stress meccanici e si degradano soprattutto per via della radiazione ultravioletta. L'argento levigato è il materiale con la più alta riflessività ( $\sim 98\%$ ) alle lunghezze d'onda dello spettro solare. Ovviamente questo valore non è ottenibile dagli specchi e viene ridotto a circa il 95% dal momento che la luce attraversa due volte lo strato protettivo di vetro durante la riflessione. Il contenuto di ferro nel vetro viene moderato così da ridurre la radiazione assorbita. Se anziché argento si utilizza alluminio, il coefficiente di

riflessione cala ma la realizzazione dello specchio diviene più economica [36][38]. Oltre che dal collettore e dal ricevitore/reattore solare, un concentratore paraboloidico è formato dalla struttura di supporto e dal sistema di inseguimento (tracking) solare. La struttura portante è generalmente di acciaio e deve essere in grado di reggere il peso di tutti i componenti e resistere agli stress meccanici causati dal vento. Il sistema di tracking a due assi insegue il Sole nel suo moto apparente sulla volta celeste in modo che la radiazione diretta giunga continuamente sul collettore parallelamente all'asse ottico [35][37]. Per comprendere al meglio il principio di funzionamento del sistema di tracking occorre introdurre degli angoli utili per la determinazione della posizione del Sole sulla volta celeste. Il piano su cui giace l'orbita di rivoluzione terrestre è detto piano dell'eclittica. L'asse terrestre, rispetto alla normale del piano dell'eclittica, è inclinato di  $23.45^\circ$ . Esso durante il moto di rivoluzione è sempre parallelo a sé stesso (se trascuriamo la precessione e la nutazione dell'asse) e ciò causa l'alternarsi delle stagioni. L'angolo compreso fra il piano equatoriale, ovvero il piano perpendicolare all'asse terrestre che contiene l'equatore, e la direzione dei raggi solari è detto declinazione solare. Questo viene indicato con  $\delta$  e può essere calcolato secondo la formula di Cooper (78) o più accuratamente secondo la formula di Spencer. La declinazione solare  $\delta_s$  varia da  $23.45^\circ$  a  $-23.45^\circ$  ed è funzione solamente del tempo: si annulla agli equinozi ed è massima, in modulo, ai solstizi. DoY indica il numero corrispondente al giorno dell'anno considerato ( $\text{DoY}_{31\_dicembre} = 365$ ).

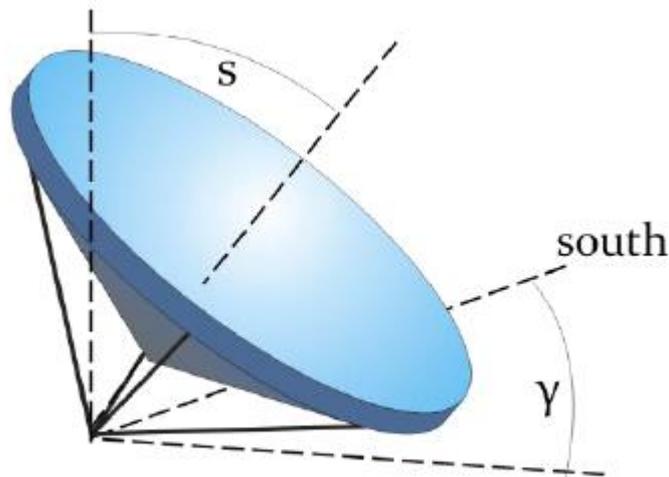
$$\delta_s = 23.45^\circ \sin \left( 360^\circ \frac{284 + \text{DoY}}{365} \right) \quad (78)$$

L'angolo orario è lo spostamento angolare del Sole a est o a ovest del meridiano locale a causa della rotazione della terra sul suo asse a  $15^\circ$  per ora. Esso è indicato con  $\omega$  ed è funzione esclusivamente dell'ora del giorno HoD e può essere calcolato dalla (79).

$$\frac{\Delta\omega}{\Delta t} = \frac{15^\circ}{\text{HoD}} \quad (79)$$

La (79) si basa sul tempo solare. Alle 12:00:  $\omega = 0^\circ$ , mentre viene assunto positivo al mattino e negativo al pomeriggio. L'altezza del Sole rispetto al piano orizzontale viene indicata con  $\alpha_s$ , il suo complementare è l'angolo di zenit solare  $\vartheta_z$ . L'azimut solare è indicato con  $\gamma_s$  ed indica lo spostamento angolare da Sud della proiezione del fascio di radiazione solare sul piano orizzontale. L'angolo è convenzionalmente considerato positivo se lo spostamento è verso ovest, negativo se verso est. Infine, la latitudine viene indicata con  $\Phi$  [35].

Oltre agli angoli utili alla descrizione della posizione sulla volta celeste del Sole sono necessari gli angoli per stabilire la posizione del concentratore solare. L'angolo zenitale  $s$  è quello compreso fra l'asse ottico del collettore e la retta perpendicolare al piano orizzontale. Lo spostamento angolare  $\gamma$  della proiezione dell'asse ottico sul piano orizzontale da Sud è l'azimut del collettore. Questi due angoli sono mostrati in fig.22.



**Fig.22:** Angolo di zenit ( $s$ ) ed azimut ( $\gamma$ ) del collettore. Essi sono modificati dal sistema di tracking in modo da essere sempre uguali a zenit ed azimut solari [35].

Il sistema di inseguimento solare è composto da diversi attuatori che alzino, abbassino e spostino lateralmente la struttura in modo che lo zenit ( $s$ ) e l'azimut ( $\gamma$ ) del collettore siano, in ogni momento, gli stessi del Sole. Lo zenit solare  $\vartheta_z$  e l'azimut solare  $\gamma_s$  possono essere calcolati rispettivamente con la (80) e (81).

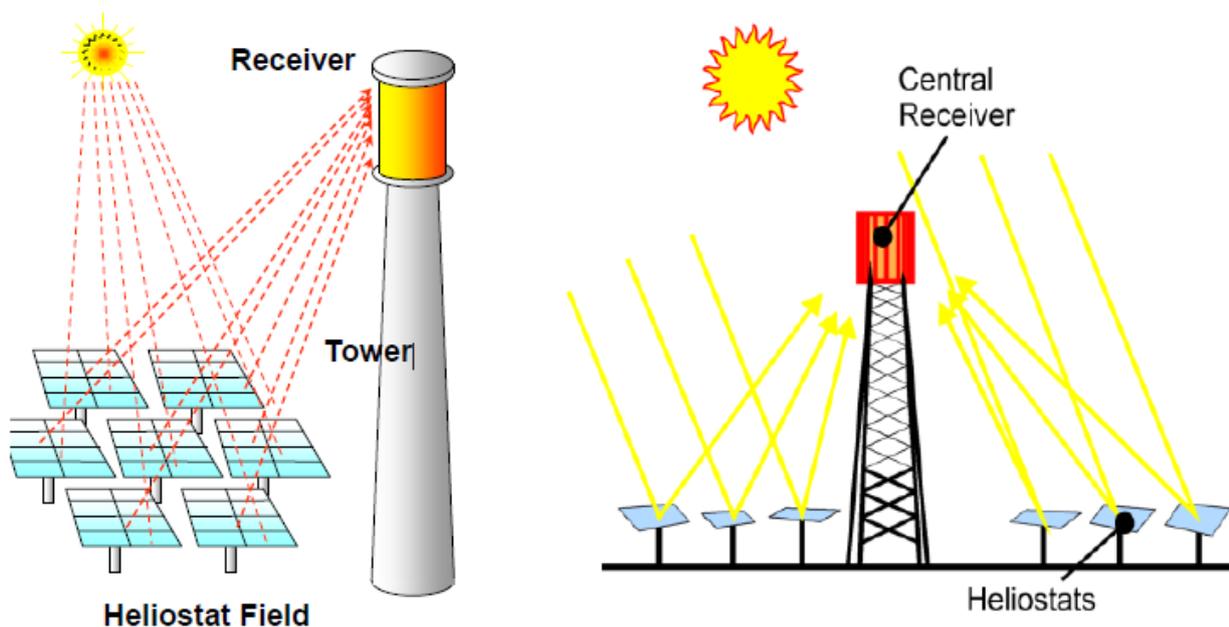
$$\cos(s) = \cos\vartheta_z = \cos\delta_s \cos\omega \cos\Phi + \sin\Phi \sin\delta_s \quad (80)$$

$$\gamma = \gamma_s = \text{sign}(\omega) \left| \cos^{-1} \left( \frac{\sin\Phi \cos\vartheta_z - \sin\delta_s}{\sin\vartheta_z \cos\Phi} \right) \right| \quad (81)$$

$\text{sign}(\omega)$  è uguale a +1 per valori positivi dell'angolo orario e -1 in caso contrario. Come è possibile notare dalla (80) e dalla (81), per l'orientamento del collettore solare sono necessari solamente il giorno dell'anno, l'ora del giorno e la latitudine del sito [35][38]. La riflessione e concentrazione della radiazione solare presenta diversi meccanismi di perdita. Questi fanno sì che non tutta la radiazione sia concentrata all'interno del focal spot e che parte di essa manchi il bersaglio. Fra i meccanismi di perdita vi sono [36][41]:

- Errori di inclinazione o pendenza (slope errors): lo specchio, o l'insieme di specchi, dovrebbe avere idealmente la forma di una sezione paraboloidica. Tuttavia, gli specchi possono presentare piccole deformazioni locali o ondulazioni. Queste possono essere state causate da tolleranze nel processo di produzione, dal carico gravitazionale della struttura oppure dal processo di montaggio;
- Errori di allineamento degli specchi (facets alignment errors): la forma complessiva del paraboloide può essere ottenuta installando diversi specchi su una struttura portante. Questi possono essere montati in una posizione non del tutto corretta e causare deviazioni dalla forma paraboloidica ideale;
- Errori del sistema di inseguimento solare (tracking errors): in questo caso l'asse ottico del concentratore non è esattamente in linea con il Sole;
- Errori di specularità (specularity errors): in alcune zone, la rugosità superficiale causata dal processo di produzione, può far riflettere la radiazione con un angolo di riflessione diverso da quello di incidenza. L'errore associato alla rugosità è dell'ordine di 0.05-0.4 mrad;
- Coefficiente di riflessione del materiale non unitario;
- Flessione dello specchio, rispetto alla posizione ideale, causata dal vento.

### 3.4 Concentrazione tramite eliostati su torre solare



**Fig.23:** Schema di ricevitore centrale riscaldato da campo di eliostati [40].

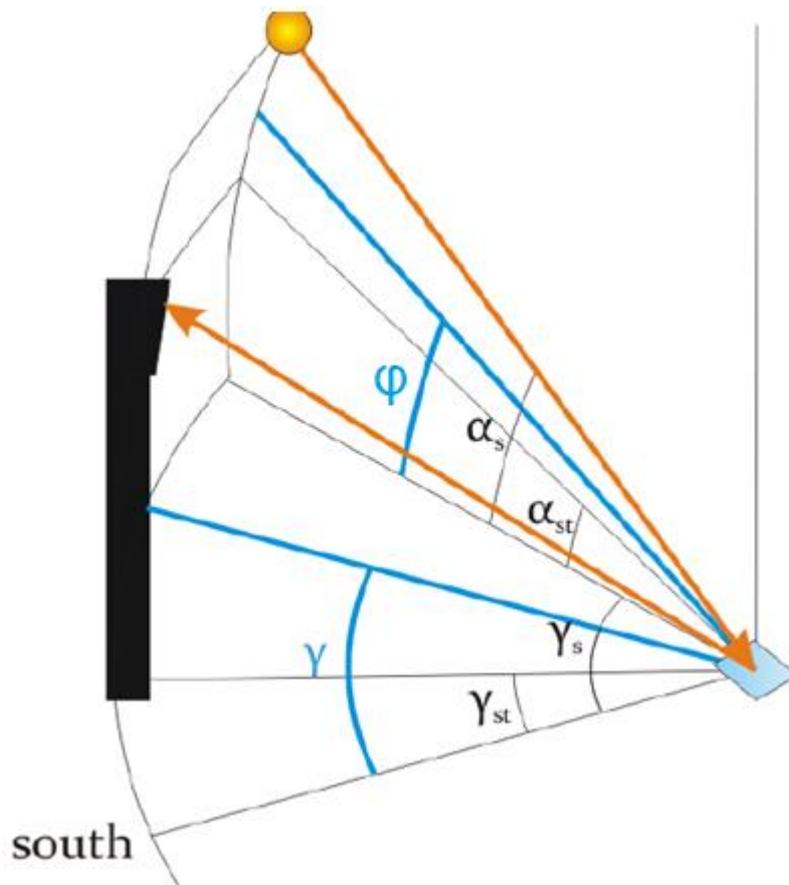
Questa tecnologia, schematizzata in fig.23, utilizza un campo di eliostati, specchi dotati di un sistema di inseguimento solare a due assi, per concentrare la radiazione diretta su un ricevitore centrale posizionato in cima ad una torre. Il campo di eliostati può essere composto da centinaia o migliaia di unità, le quali possono essere posizionate fino ad 1 km di distanza dalla torre centrale. Analogamente a quanto visto per i concentratori paraboloidici, gli eliostati sono costituiti da delle fondamenta da cui si erge il pilone che eleva la struttura portante. Qui viene posizionato lo specchio o l'insieme di specchi che compongono l'eliostato. Il materiale impiegato per gli specchi è lo stesso utilizzato per la realizzazione dei piatti paraboloidici. In tab.4 sono riassunti una serie di tipiche composizioni di materiali usati per massimizzare la riflessività. L'eliostato può essere composto da più specchi installati nella stessa cornice ma inclinati in maniera diversa l'uno rispetto all'altro in modo da convogliare la radiazione nello stesso punto.

<b>Materiale formante lo specchio</b>	<b>Coefficiente di riflessione</b>
Vetro con uno strato di alluminio	0.76
Teflon con strato di alluminio	0.79
Vetro acrilico con strato di alluminio	0.80
Teflon con strato di argento	0.86
Vetro con strato di argento	0.87
Vetro dal basso contenuto di ferro con strato di argento	0.95

**Tab.4:** Materiali adoperati per la realizzazione di specchi solari e relativo coefficiente di riflessione alle lunghezze d'onda dello spettro solare [41].

Può essere composto da un singolo specchio perfettamente piano o più specchi disposti a formare la stessa configurazione. Oppure possono essere adoperati degli eliostati con una certa curvatura, costruiti con polimeri o fogli metallici, così da rendere più precisa la concentrazione. L'area degli eliostati va da 1 m<sup>2</sup> a circa 150 m<sup>2</sup>. Il vantaggio di usare eliostati di grande dimensione è che per coprire la stessa area ne vengono installati meno e quindi sono necessari meno motori per la loro movimentazione. D'altro canto, più l'area cresce più questa sarà esposta al vento ed ai carichi meccanici che ne conseguono. Quindi le strutture di supporto devono essere più massicce e resistenti. Ciò fa aumentare il costo e la complessità d'installazione. Inoltre, sebbene le unità su cui fare manutenzione decrescano, questa risulta molto più impegnativa se paragonata a quella effettuata su eliostati di piccola dimensione [37][41]. I ratei di concentrazione maggiori sono ottenuti per eliostati di circa 20 m<sup>2</sup> [41]. Ogni eliostato è munito di un sistema di inseguimento solare a due assi. Il sistema

di tracking, in questo caso, necessita di informazioni sull'ubicazione della torre solare e del suo ricevitore in relazione alla posizione dell'eliostato. In fig.24 sono mostrati gli angoli rilevanti per la corretta disposizione dell'eliostato. La radiazione solare è indicata con la freccia arancione e dopo aver colpito l'eliostato viene riflessa sul ricevitore in cima alla torre. Perché questo avvenga gli angoli  $\gamma$  ed  $\alpha$  dell'eliostato devono essere orientati nella maniera opportuna.



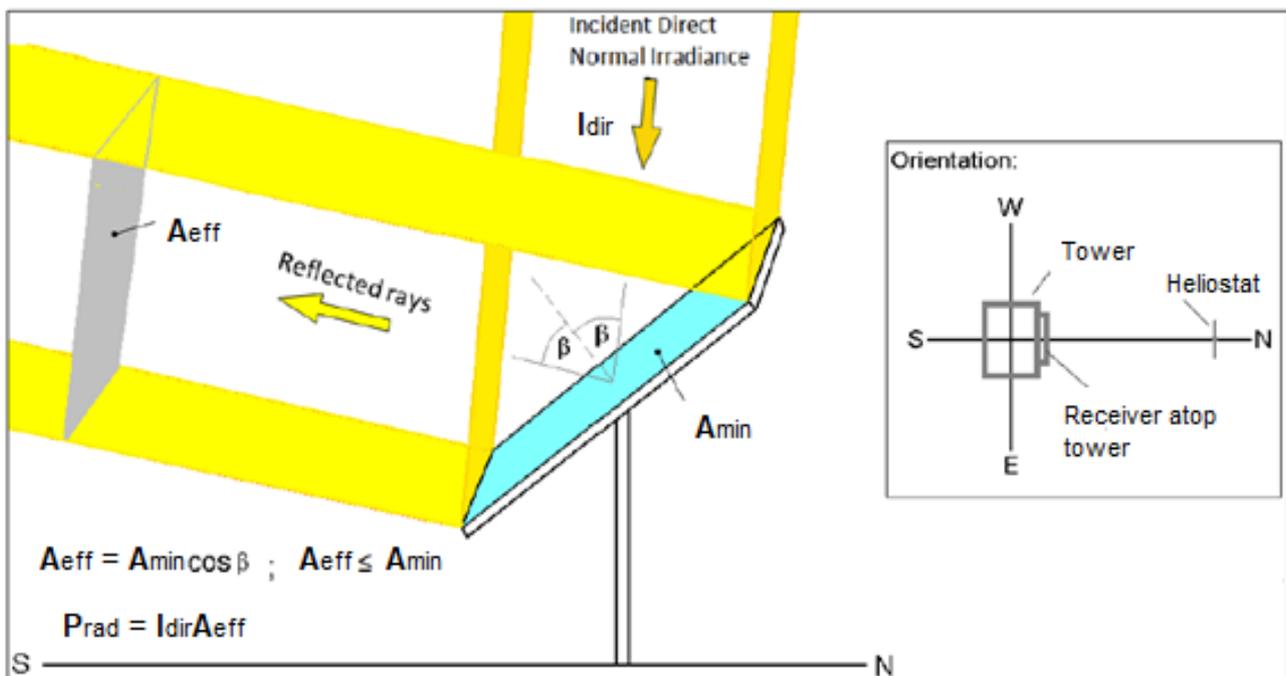
**Fig.24:** Angoli utili al fine di trovare il corretto piazzamento dell'eliostato rispetto alla radiazione solare [41]. L'angolo  $\varphi$  è l'angolo complementare allo zenit dell'eliostato. L'angolo zenitale dell'eliostato è quello compreso fra la normale alla superficie dello specchio e la retta perpendicolare al piano dell'orizzonte. Come consueto l'altezza solare viene indicata con  $\alpha_s$  mentre l'altezza del ricevitore, rispetto al piano orizzontale, viene indicata con  $\alpha_{st}$ . L'eliostato viene alzato ed abbassato in modo che l'angolo  $\alpha$  sia sempre uguale a quello calcolato dalla (82).

$$\varphi = \frac{\alpha_{st} + \alpha_s}{2} \quad (82)$$

Analogamente,  $\gamma$  indica l'azimut dell'eliostato, mentre  $\gamma_{st}$  indica l'azimut del ricevitore sulla torre solare. Infine, con  $\gamma_s$  viene indicato l'azimut solare. Il corretto valore di  $\gamma$  è calcolato nel modo seguente:

$$\gamma = \frac{\gamma_{st} + \gamma_s}{2} \quad (83)$$

I valori di altezza solare ed azimut solare possono essere ricavati dalla (80) e (81). Quelli di  $\alpha_{st}$  e  $\gamma_{st}$ , dal momento che la posizione del ricevitore non cambia, sono fissi e possono essere tranquillamente misurati. Anche per la tecnologia considerata, non tutta la radiazione incidente sugli eliostati viene convogliata nei pressi del punto focale.



**Fig.25:** Schema illustrativo della perdita del coseno: l'area effettiva dell'eliostato risulta minore di quella realmente installata e ciò ha un effetto sulla potenza incidente sul ricevitore [41].

I meccanismi di perdita introdotti nel paragrafo precedente per i concentratori paraboloidici sono validi anche per gli eliostati. In aggiunta però, sono presenti altri fattori che riducono l'efficienza di concentrazione e che sono tipici di questa tecnologia [36][41]:

- Perdita del coseno (cosine loss): la normale alla superficie degli eliostati non è praticamente mai parallela alla direzione dei raggi solari. L'unico momento in cui questo avviene, il Sole si trova esattamente dietro il ricevitore e l'eliostato in esame è molto probabile sia ombreggiato. Quindi, in base a considerazioni geometriche, l'area effettiva del ricevitore risulta minore di quella realmente installata. Come può essere notato in fig.25, la radiazione solare genera con la normale alla superficie dell'eliostato un angolo d'incidenza indicato con  $\beta$ . L'angolo di riflessione è anch'esso uguale a  $\beta$ . L'area effettiva  $A_{eff}$  è uguale a quella reale moltiplicata per il coseno dell'angolo di incidenza. Questo comporta che l'area effettiva sia sempre minore o uguale all'area reale. La potenza trasferita al ricevitore centrale è proporzionale

all'area effettiva, perciò un grande angolo di incidenza implica minori valori di potenza;

- Perdite di bloccaggio (blocking loss): parte della radiazione solare riflessa da un eliostato non giunge sul ricevitore perché viene intercettata dalla parte posteriore dell'eliostato che lo precede. Questo effetto è accentuato quando il Sole è basso e cresce all'aumentare della distanza dell'eliostato dalla torre centrale. Per evitare le perdite di bloccaggio si può aumentare la distanza fra gli eliostati. La distanza  $\Delta x$  fra due file di eliostati può essere calcolata nel seguente modo:

$$\Delta x \approx x \frac{z_s}{z_t} \quad (82)$$

$x$  è la distanza dalla torre solare della fila di eliostati che blocca la radiazione,  $z_s$  è l'altezza degli eliostati e  $z_t$  è l'altezza della torre. La distanza fra gli eliostati non deve essere più elevata di quella necessaria altrimenti ne scaturirebbe un'occupazione del suolo troppo elevata ed un aumento di altri meccanismi di perdita;

- Perdite per ombreggiamento (shadowing loss): la radiazione solare diretta non può giungere sull'intera superficie di un eliostato perché viene ombreggiato da un secondo eliostato che si frappone fra il primo e la linea dei raggi solari;
- Spillage losses: parte della radiazione solare riflessa dagli eliostati manca il ricevitore. Le cause di questa perdita sono tutti quei difetti geometrici, di qualità dello specchio o di posizionamento visti nel paragrafo precedente per il concentratore paraboloidico;
- Attenuazione atmosferica: la radiazione riflessa da un eliostato, nel suo percorso verso il ricevitore, viene ulteriormente attenuata per via dello scattering. Questa perdita cresce in giornate nebbiose o con aria molto inquinata perché aumenta lo scattering di Mie.

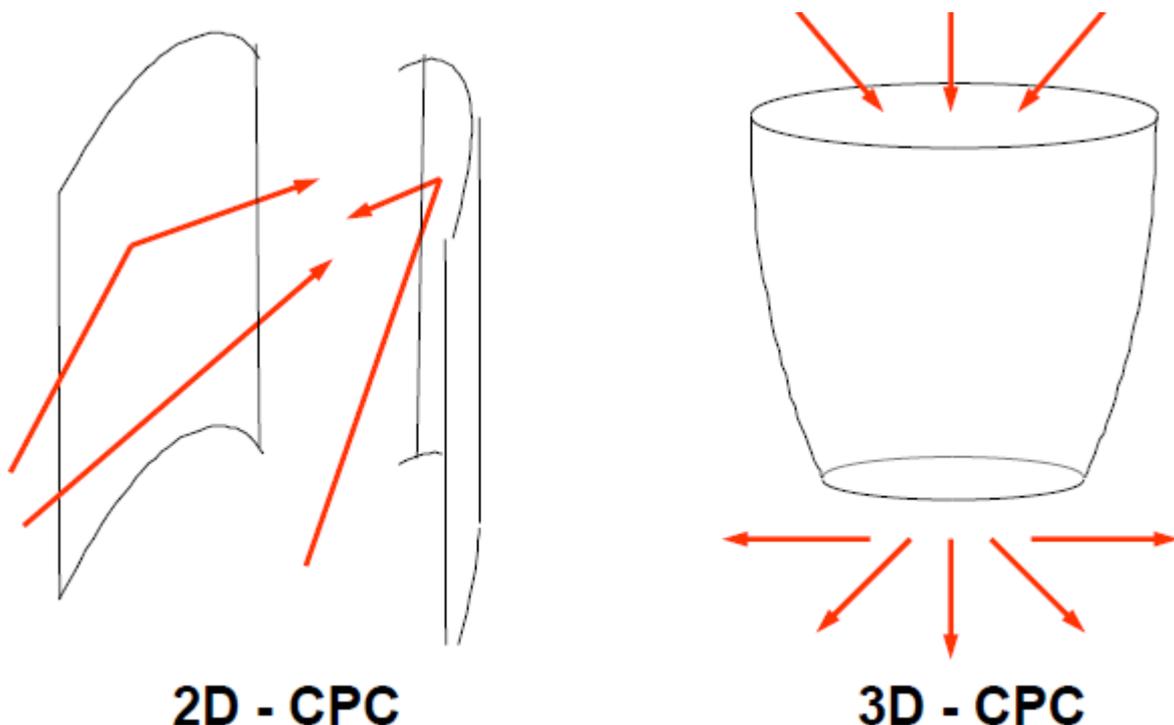
Nella tab.5 sono riassunti i principali meccanismi di perdita degli eliostati. L'efficienza di ogni eliostato è ottenuta moltiplicando tutti i fattori in tab.5. Essa cala man mano che aumenta la distanza dalla torre ed è compresa fra 0.45 e 0.85. L'efficienza complessiva del campo di eliostati viene calcolata facendo la somma dell'efficienza di ogni eliostato moltiplicata per la sua area fratto l'area totale. Questi valori di efficienza complessiva si aggirano intorno a 0.55-0.80. Nell'emisfero boreale gli eliostati sono disposti in modo da intercettare la radiazione solare proveniente da Sud. Nell'emisfero australe la radiazione proviene da Nord e gli eliostati vengono posti a Sud della torre solare. A latitudini prossime a quelle equatoriali, dove il Sole è quasi allo zenit, può essere usato un campo di eliostati che circonda

completamente la torre centrale. In ogni caso, l'ottimizzazione del layout del campo di eliostati è un processo iterativo che può essere condotto da diversi software [41].

Meccanismi di perdita	Denotazione	Range [-]
Bloccaggio ed ombreggiamento	$\eta_{B,S}$	0.98-0.99
Perdita del coseno	$\eta_C$	0.70-0.95
Errori superficiali dello specchio e di posizionamento	$\eta_F$	0.90-0.99
Carichi meccanici dovuti al vento	$\eta_W$	0.93-0.97
Riflessione	$\eta_R$	0.80-0.95

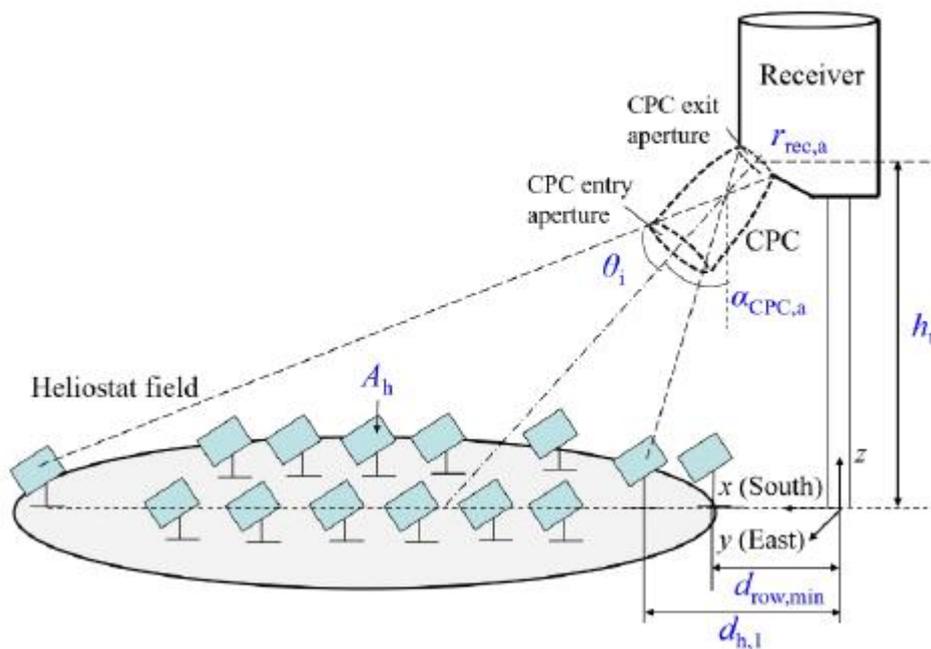
**Tab.5:** Meccanismi di perdita associati al campo di eliostati e relativo range di valori assunti [41].

Talvolta per incrementare ulteriormente il rateo di concentrazione nei pressi del focal spot, può essere usato un concentratore secondario posizionato immediatamente prima del ricevitore ed inclinato nella direzione del fascio riflesso dagli eliostati. Come mostrato in fig.26, il concentratore secondario, chiamato anche Compound Parabolic Concentrator (CPC), può essere bidimensionale o tridimensionale.



**Fig.26:** Schema di concentratore secondario bidimensionale e tridimensionale (CPC) [40].

Il CPC è rivestito, internamente, da materiale riflettente. La radiazione che penetra all'interno del CPC viene riflessa nelle sue pareti ed ulteriormente concentrata. A seconda dell'angolo di provenienza della radiazione, potrebbe capitare che questa non riesca ad entrare all'interno del CPC o che venga riflessa fuori. Nel complesso però, la maggior parte della radiazione riflessa, che altrimenti non sarebbe in grado di colpire il focal spot, viene concentrata ed il rateo di concentrazione aumenta. Il concentratore secondario, come mostrato in fig.27, può essere posto sul ricevitore in cima alla torre oppure su un ricevitore posizionato sul suolo (fig.28).



**Fig.27:** Schema di un campo di eliostati che convogliano la radiazione solare all'interno di un CPC anteposto al ricevitore solare [41].

In questo secondo caso, la radiazione viene riflessa dagli eliostati su uno specchio a forma di paraboloide che riflette il fascio verso il CPC [36][37][40]. La configurazione beam down presenta sicuramente più perdite ottiche, ma ha il vantaggio di avere il reattore/ricevitore e tutti i suoi ausiliari sul terreno. Non vi è la necessità di un'alta e robusta torre che elevi il reattore e la manutenzione di quest'ultimo risulta più agevole. La torre centrale con il riflettore paraboloidico ed il CPC fanno incrementare il costo di investimento, però per processi con temperature che superano i 1000 K, l'utilizzo della configurazione beam down è energeticamente giustificato. È stato stimato, infatti, che la riduzione delle perdite termiche nel reattore/ricevitore supera le perdite ottiche che ne scaturiscono [21].

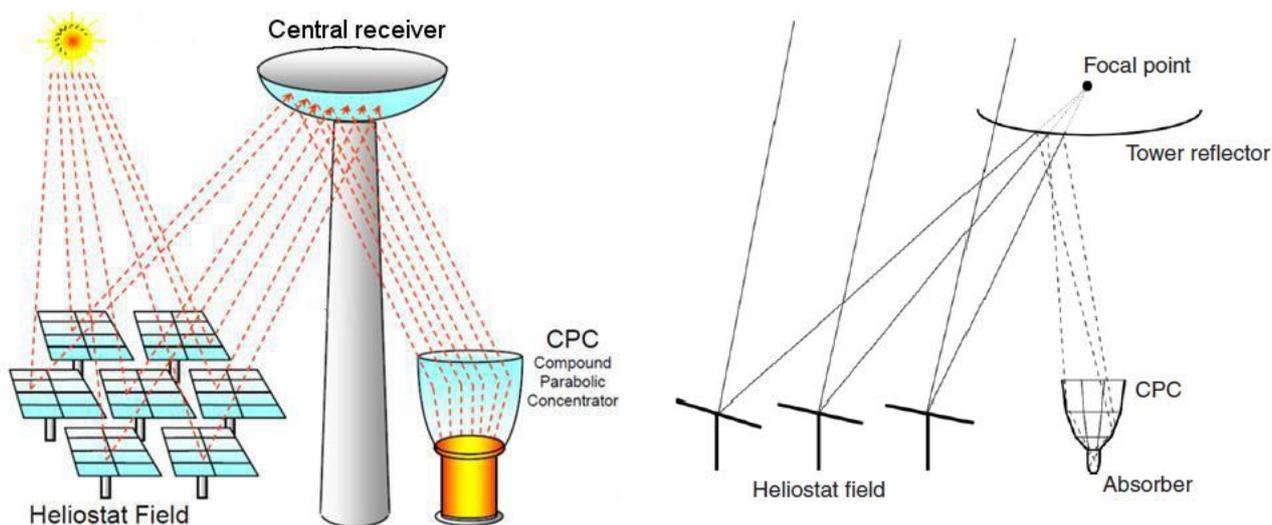


Fig.28: Schema di tecnologia beam down [36][41].

### 3.5 Fornaci Solari

Quando viene svolta una ricerca scientifica sperimentale sulle prestazioni di un processo termochimico solare, il reattore viene preliminarmente testato in un ambiente interno, controllato, in modo da indagare attentamente le dinamiche di processo. La radiazione solare può essere fornita tramite un simulatore di flusso solare o High Flux Solar Simulator (HFSS).

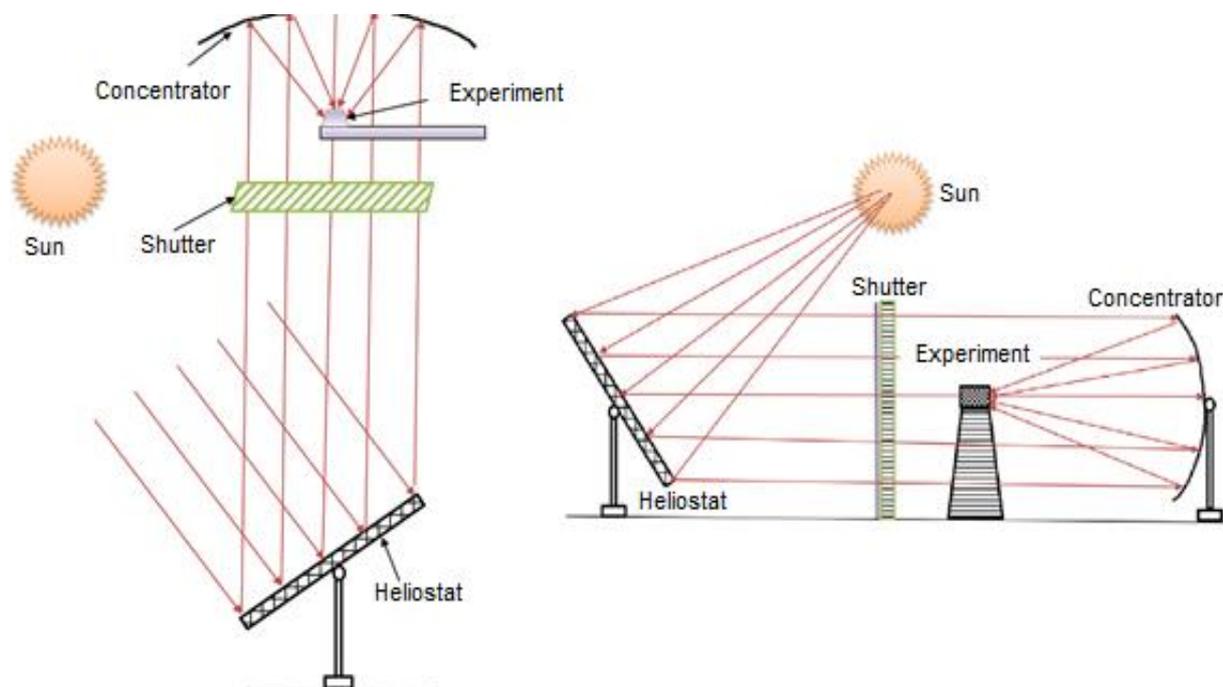
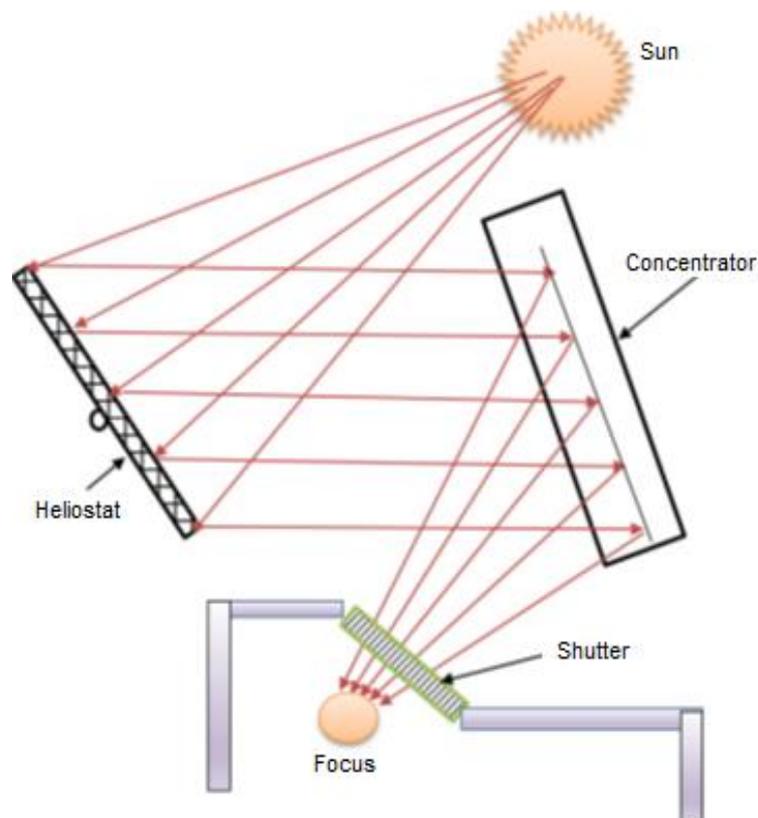


Fig.29: Schema di fornace solare di tipo on-axis ad asse verticale, a sinistra, ed asse orizzontale a destra [21].

Questo è uno strumento che utilizza lampade all'argon o allo xenon per riprodurre artificialmente la radiazione solare concentrata. La distribuzione spettrale della radiazione può essere fatta variare in modo che combaci con quella solare. Dopo essere stato testato con l'HFSS, il reattore viene messo alla prova in una fornace solare con radiazione solare reale. La fornace è un'ambiente chiuso all'interno del quale è posto un concentratore parabolico fisso. I raggi solari sono inviati al paraboloide da un eliostato esterno alla struttura chiusa della fornace. Il tracking solare è effettuato dallo specchio esterno che riflette i raggi solari verso il paraboloide interno sempre nella corretta posizione ed il paraboloide li concentra sul suo punto focale. Le fornaci solari possono essere di tipo "on-axis", come quelle in fig.29, quando il punto focale si trova fra l'eliostato ed il concentratore solare. Il vantaggio di questa disposizione è una distribuzione simmetrica del fascio di radiazione lontano dal punto focale e la possibilità di regolare (attenuare) la radiazione solare in ingresso tramite degli "shutter", ovvero delle serrande. Il più grande svantaggio di questa configurazione è che il banco sperimentale di lavoro, che si trova nei pressi del punto focale, si frappone tra eliostato e paraboloide e quindi blocca una frazione della radiazione solare. Per superare questo problema è stata ideata una fornace "off-axis" mostrata nella fig.30.



**Fig.30:** Schema di fornace solare di tipo off-axis [21].

Lo svantaggio di questa configurazione è che il fascio è asimmetrico sul piano focale e dunque non possono essere raggiunte le massime prestazioni ottiche. Quando il reattore da sperimentare è ad asse verticale viene impiegata una fornace in configurazione beam-down. La maggior parte delle fornaci solari nel mondo sono di tipo on-axis [\[21\]](#).

## Capitolo 4: Reattori/Ricevitori Solari

### 4.1 Generalità sui reattori solari

Per applicazioni CSP convenzionali, finalizzate alla produzione di energia elettrica, la radiazione solare concentrata viene assorbita dal ricevitore che trasferisce il calore al fluido di lavoro. Quest'ultimo può essere aria, acqua, sali fusi, etc. Una volta incrementata la sua temperatura e pressione, il fluido viene espanso in turbina producendo energia elettrica. Nelle applicazioni termochimiche il calore viene usato per far avvenire delle reazioni endotermiche non spontanee in condizioni normali di temperatura e pressione. A seconda del tipo di processo termochimico per cui viene usato, un reattore/ricevitore solare può variare molto nella sua forma e nei metodi di funzionamento. Questo capitolo è composto, nella sua parte iniziale, da un'introduzione ai reattori/ricevitori solari. Verranno descritti quali sono i principali meccanismi di perdita che riducono l'efficienza del reattore. Inoltre, saranno illustrate le principali soluzioni adottate per ogni processo termochimico di nostro interesse riportando eventuali risultati sperimentali.

I reattori solari, a seconda che i materiali reattivi siano o meno esposti alla radiazione solare, possono essere classificati in diretti ed indiretti:

- Reattori irradiati direttamente: i reagenti che partecipano attivamente alle reazioni sono direttamente esposti alla radiazione solare concentrata;
- Reattori irradiati indirettamente: la radiazione solare concentrata viene assorbita da una superficie opaca ed il calore viene trasferito al sito di reazione mediante convezione, conduzione ed irraggiamento.

Con i reattori irradiati direttamente è possibile raggiungere delle temperature maggiori sul sito di reazione poiché viene eliminato lo scambio di calore intermedio ricevitore/reagenti. Un reattore irradiato indirettamente può risultare più semplice anche se il materiale con cui è costruito viene messo a dura prova essendo sottoposto a temperature molto elevate. A seconda della distribuzione del materiale reattivo nel reattore si parla di:

- Reattori non-strutturati: le particelle sono distribuite randomicamente e fra esse può essere inserito anche il catalizzatore. In questa categoria rientrano i reattori a letto fisso (packed bed) e a letto fluido (fluidized bed);
- Reattori strutturati: il fluido scorre attraverso delle strutture porose costituite dal materiale che attivamente partecipa alle reazioni e da eventuale catalizzatore o

supporto. La struttura porosa può avere la forma di membrane, di schiuma o nido d'ape (honeycomb).

I reattori non-strutturati possono essere sia irradiati direttamente che indirettamente. Fra quelli diretti vi è "l'aerosol reactor" o il "particle reactor". In questi reattori un flusso di gas trasporta delle particelle solide molto fini. Queste possono essere scaldate direttamente (ma anche indirettamente) e dar luogo a reazioni chimiche. I reattori strutturati sono per lo più irradiati direttamente e sono adibiti allo svolgimento di entrambe le reazioni: riduzione termica e successiva ossidazione con acqua e/o anidride carbonica. Altri reattori invece, come quelli ad aerosol, sono fatti per effettuare solo la riduzione termica mentre l'ossidazione viene svolta in un secondo reattore. Infine, i reattori possono essere classificati in base alla posizione del ricevitore della radiazione solare concentrata. Questa può essere assorbita da ricevitori esterni o inseriti all'interno di una cavità. Alcuni reattori indiretti, per esempio, utilizzano dei tubi opachi per assorbire la radiazione solare concentrata ed il calore viene trasferito a ciò che scorre al suo interno. Molti reattori, sia diretti che indiretti, utilizzano una cavità all'interno della quale fanno penetrare la radiazione solare concentrata. Al termine di essa può essere posta una piastra assorbente, come nei reattori indiretti, o il materiale che attivamente partecipa alle reazioni. L'utilizzo della cavità permette di ridurre le perdite termiche grazie al verificarsi dell'effetto corpo nero. La radiazione penetrata all'interno dà luogo a scattering n-volte prima di essere assorbita. Ovviamente parte della radiazione entrante, in seguito allo scattering, potrebbe ri-uscire dalla cavità e non essere effettivamente assorbita [9][21][24]. I reattori a cavità vengono anche detti volumetrici. La cavità è spesso separata dall'ambiente esterno mediante una finestra che contribuisce a creare un ambiente controllato. La finestra genera perdite ottiche, parte della radiazione solare viene riflessa o assorbita, però è un componente cruciale per poter lavorare a pressioni non atmosferiche e per far in modo che i flussi non vengano dispersi. In fig.31 è mostrato uno schema di reattore/ricevitore solare e le principali perdite termiche ed ottiche ad esso associate. La potenza solare complessivamente concentrata verso il reattore viene indicata con  $\dot{Q}_{conc}$ . A causa di diversi meccanismi di perdita però solo una frazione di essa è effettivamente sfruttata. Con  $\dot{Q}_{refl}$  viene indicata la potenza riflessa dal reattore. Questo termine è funzione del coefficiente di assorbimento del ricevitore ed è minimizzato nel caso di reattori a cavità. Con  $\dot{Q}_{spil}$  vengono indicate le perdite per spillage causate dalla radiazione solare concentrata che manca il ricevitore o l'ingresso alla cavità. Queste perdite sono prodotte da errori geometrici superficiali o di posizionamento dei riflettori. Parte del

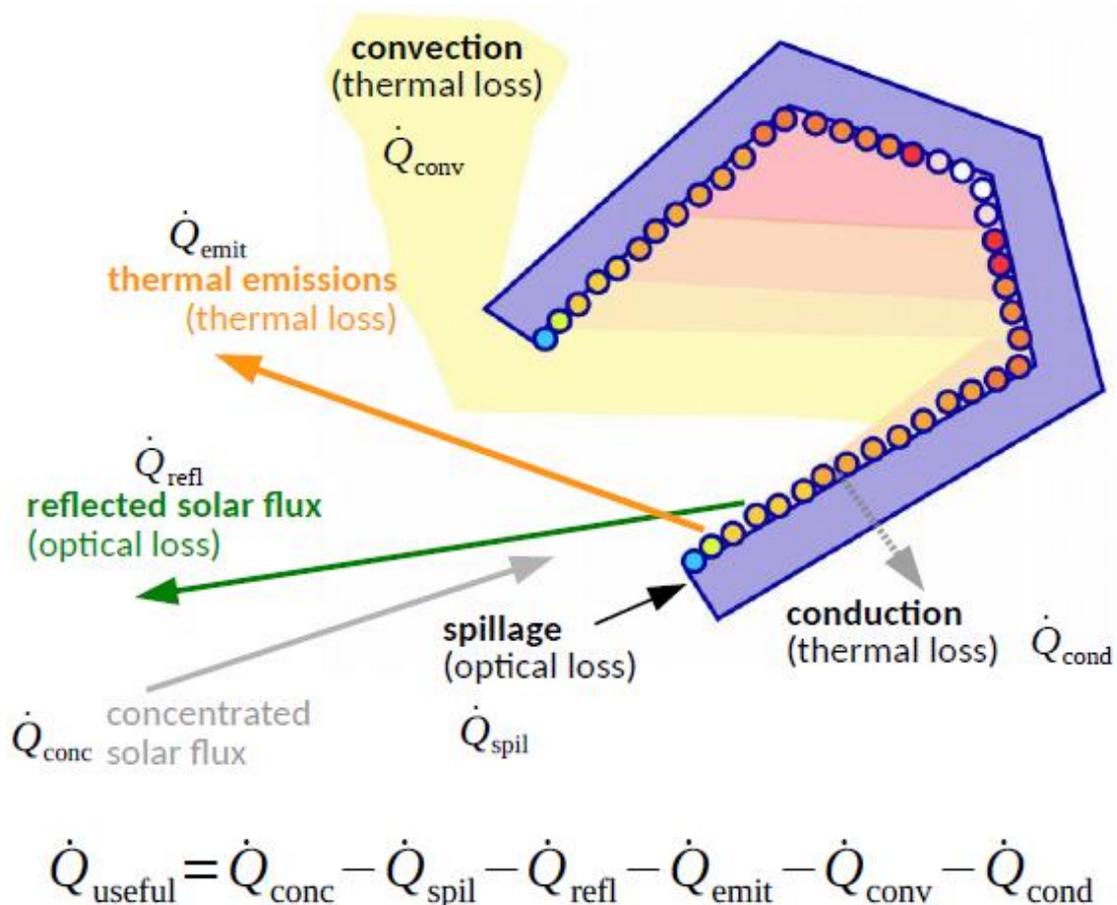
calore che giunge sul sito di reazione viene asportato mediante conduzione, convezione ed irraggiamento. La potenza termica rimossa per conduzione è indicata con  $\dot{Q}_{cond}$  e può essere calcolata con la legge di Fourier (83). Le perdite per conduzione possono essere inibite usando materiali dalla bassa conduttività termica o effettuando uno “scaling” del reattore. Incrementare le dimensioni fa ottenere dei rapporti superficie/volume minori da cui derivano delle perdite per conduzione ridotte.

$$\dot{Q}_{cond} = -kA \frac{dT}{dx} \quad (83)$$

La potenza termica rimossa per convezione è indicata con  $\dot{Q}_{conv}$  ed è calcolata mediante la formula successiva, dove con T è indicata la temperatura superficiale.

$$\dot{Q}_{conv} = hA(T - T_{amb}) \quad (84)$$

Il coefficiente di scambio termico convettivo  $h$  [W/m<sup>2</sup>K] può essere calcolato con diverse correlazioni a seconda del tipo di convezione, forzata o naturale, e della geometria della superficie considerata.



**Fig.31:** Schema di reattore solare e perdite termiche ed ottiche ad esso associate [36].

Infine, con  $\dot{Q}_{emit}$  è indicata la potenza persa per re-irraggiamento della radiazione solare. Questo termine è uno dei più rilevanti e, come si evince dalla (85), cresce all'aumentare di  $T^4$ . Con  $\varepsilon$  viene denotata l'emissività superficiale. Per tenere sotto controllo le perdite per irraggiamento è opportuno lavorare alle temperature più basse possibili con materiali dalla bassa emissività [36].

$$\dot{Q}_{emit} = \varepsilon \sigma A (T^4 - T_{amb}^4) \quad (85)$$

La parte di reattore più colpita dalle perdite per irraggiamento è quella più calda, ovvero quella adibita alla ricezione della radiazione solare. Se il ricevitore è posto all'interno di una cavità, non tutta la radiazione emessa per re-irraggiamento riesce ad uscire fuori.

Le prestazioni di un reattore possono essere misurate essenzialmente con due parametri:

$$\eta_{thermal} = \frac{\dot{n} \Delta H_{Reactants@T_{amb} \rightarrow Products@T_R}}{Q_{solar}} \quad (86)$$

$$\eta_{chemical} = \frac{\dot{n} \Delta H_{Reactants@T_R \rightarrow Products@T_R}}{Q_{solar}} \quad (87)$$

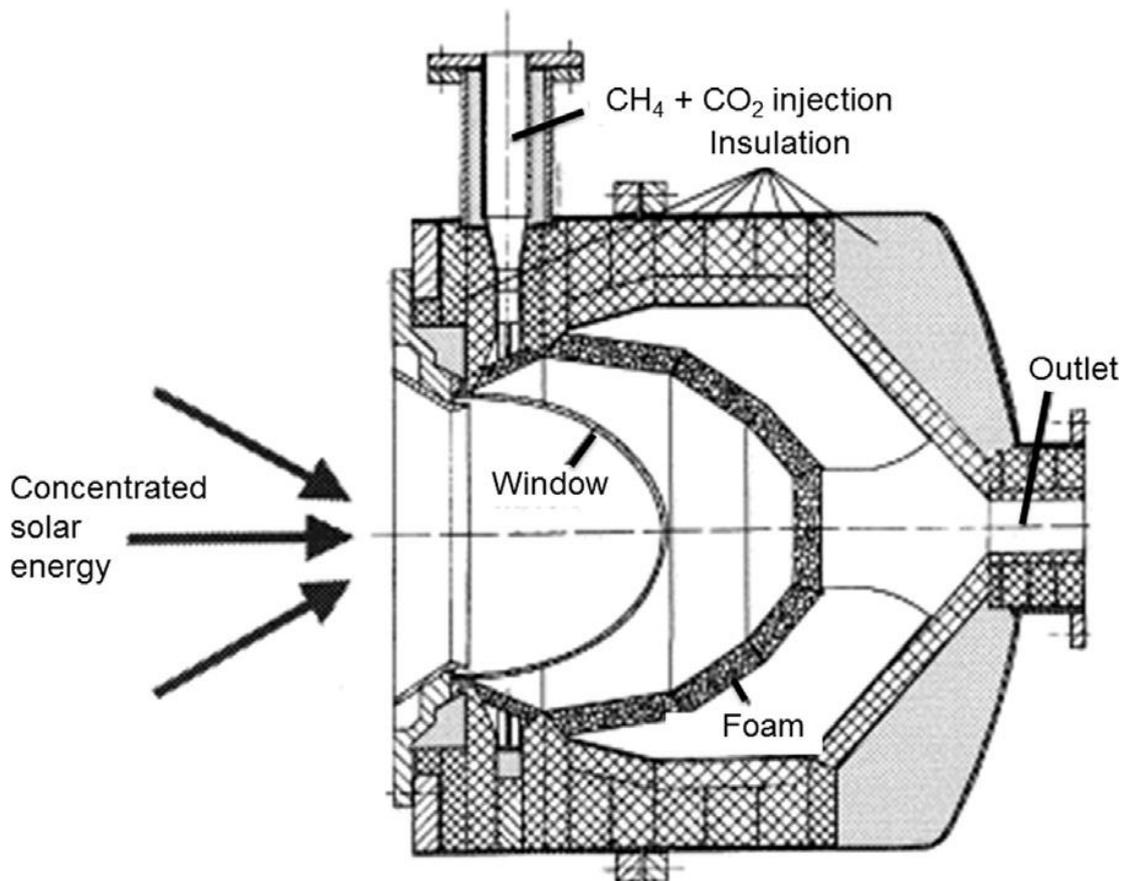
L'efficienza termica, al numeratore, considera l'energia necessaria per portare i reagenti alla temperatura di reazione  $T_R$  e condurre la reazione. L'efficienza chimica, invece, considera solo l'energia necessaria allo svolgimento della reazione. Al denominatore di entrambe le efficienze è presente l'input di energia solare [9][21]. Un altro modo di valutare il rendimento di un reattore solare è quello di utilizzare l'efficienza solar-to-chemical o efficienza di conversione energetica. Nel caso di cicli aperti, essa differisce da quella calcolata con la (50) e può essere espressa dalla seguente formula:

$$\eta_{solar-to-chemical} = \frac{m_{syngas} \cdot LHV_{syngas}}{m_{fs} \cdot LHV_{fs} + Q_{solar}} \quad (88)$$

Il pedice  $fs$  sta per "feedstock" ed indica il combustibile grezzo di partenza da cui si vuole ottenere idrogeno o syngas [21]. Sebbene le efficienze appena introdotte siano molto usate, non sono le uniche. Non c'è un modo standardizzato per valutare le prestazioni di un reattore solare per processi termochimici. Il ricercatore sceglie queste o un'altra formulazione a seconda di cosa ritiene sia più rappresentativo per il ciclo o reattore d'interesse. Di conseguenza, eventuali altre efficienze calcolate in modi differenti verranno via via introdotte durante la trattazione.

## 4.2 Reattori/Ricevitori solari per reforming del metano

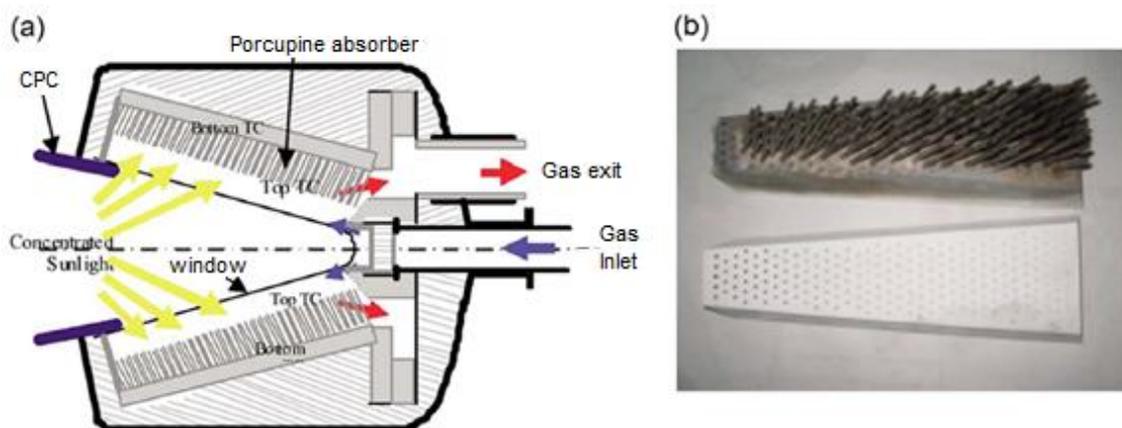
Alcuni fra i primi esperimenti di reforming su grande scala sono stati condotti dai ricercatori del progetto CAESAR (CAlytically Enhanced Solar Absorption Receiver) gestito da DLR (Deutsches Zentrum für Luft-und Raumfahrt) e SNL (Sandia National Laboratory). Essi hanno effettuato il reforming del metano con  $\text{CO}_2$  in un prototipo di reattore irradiato direttamente da 100 kW. Questo è essenzialmente costituito da una cavità all'interno della quale è posizionato un disco di schiuma ceramica porosa rivestita con rodio allo 0.2% in peso, usato come catalizzatore. I flussi di  $\text{CO}_2$  e metano scorrono attraverso la schiuma mentre è irradiata direttamente da un paraboloide da 150 kW. Il processo è stato svolto ad una temperatura di 1473 K. I prodotti della reazione vengono prelevati dal fondo del reattore. Gli esperimenti hanno mostrato una conversione del metano del 70%, l'efficienza termica misurata  $\eta_{thermal}$  è dell'85% con picchi di efficienza chimica  $\eta_{chemical}$  del 54%. In seguito a questi esperimenti, i ricercatori del DLR e WIS (Weizmann Institute of Sciences) hanno ideato un secondo prototipo di reattore, molto simile al precedente, mostrato in fig.32.



**Fig.32:** Schema di reattore/ricevitore solare per reforming del metano con  $\text{CO}_2$  ideato da DLR e WIS [9].

Questo è ancora irradiato direttamente ed è in grado di lavorare con potenza solare in ingresso di 300 kW e con pressioni fino a 3.5 bar. Il reattore consiste in una cavità emisferica con uno strato ceramico poroso simile ad una spugna. Sono stati testati due tipi di sistemi catalitici porosi differenti: il primo basato su allumina ( $Al_2O_3$ ) ed il secondo basato su carburo di silicio (SiC). Entrambe le matrici ceramiche sono state rivestite con catalizzatore al rodio, in diverse percentuali (fra lo 0.05-90% in peso). La finestra in quarzo permette il passaggio della radiazione solare concentrata ed apre alla possibilità di lavorare a pressioni superiori a quella atmosferica. La radiazione concentrata irradia la schiuma ceramica, all'interno della quale scorrono metano ed anidride carbonica. I prodotti della reazione vengono evacuati dal fondo del reattore. Uno dei problemi riscontrati è stata la generazione di alcuni depositi di coke causati da problemi nella sezione adibita alla rimozione della  $CO_2$  dai gas prodotti. Inoltre, a temperature superiori ad  $800^\circ C$  si è riscontrata una spiccata tendenza del catalizzatore a degradarsi. Ad ogni modo, con questo prototipo è stato possibile ottenere una conversione del metano superiore all'80% [9].

Un altro tipo di reattore direttamente irradiato per il reforming è il "porcupine". Questo reattore prende il nome dalla forma a porcospino dell'assorbitore catalitico utilizzato. Lo schema del reattore e del suo assorbitore è mostrato in fig.33.



**Fig.33:** Schema del reattore porcupine (a) e del suo ricevitore (b) [9].

Nella parte frontale è possibile notare una finestra conica di quarzo sormontata da un CPC. La radiazione solare concentrata entra attraverso la finestra e incide sull'assorbitore. Questo è fatto di allumina in cui sono inseriti dei tubi, che formano la caratteristica struttura a porcospino, rivestiti di rutenio che funge da catalizzatore e aumenta la resistenza ad alte temperature. Sono state effettuate diverse prove sperimentali al WIS, con potenza solare in ingresso di 40 kW, per constatare l'influenza della pressione e della portata sulla

conversione di metano. Questa si è rivelata alta (84%) anche ad alte pressioni (8 bar). Con una temperatura di 1473 K e pressioni comprese tra i 4-9 bar, si è ottenuta una conversione massima di metano del 97% con efficienza termica e chimica rispettivamente del 41% e 30%. Inoltre, si è potuto constatare che la temperatura influenza molto di più la conversione della pressione [9][21]. La maggior parte dei reattori solari irradiati indirettamente usati per il reforming del metano ricevono la radiazione su dei tubi che trasferiscono il calore ad un flusso che vi scorre all'interno. Questo flusso può essere di aria, acqua, sali fusi, etc, e può fungere da vettore di calore verso il reattore vero e proprio. In questo caso i tubi servono solo da ricevitore solare. In alternativa le reazioni possono svolgersi direttamente all'interno dei tubi ricevitori. Il caso più peculiare è quello dell'Aerosol Flow reactor testato al National Renewable Energy Laboratory (NREL), USA. Questo reattore è costituito da tre tubi concentrici, quello più interno è fatto di grafite porosa, quello intermedio di grafite solida e quello più esterno di quarzo. Fra quarzo e grafite solida e fra grafite solida e porosa scorre un flusso di argon. La radiazione solare concentrata attraversa il tubo in quarzo e viene assorbita dal tubo di grafite solida che scalda il tubo di grafite porosa. Il flusso di metano viene inserito nella parte superiore del tubo di grafite porosa ed i prodotti della reazione di reforming sono raccolti nella parte inferiore. Questo reattore lavora a temperature di 1873-2123 K e può portare alla formazione di particelle di carbone. Queste, si scaldano e trasferiscono il calore necessario al metano per le reazioni di reforming. Lavorare a così alte temperature permette che la reazione avvenga con rapidità anche senza l'uso di un catalizzatore. Per evitare che la  $\text{CO}_2$  reagisca con le pareti in grafite secondo reazione di Boudouard (17) è necessario lavorare con un rateo  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  maggiore di 1. Con un prototipo da 10 kW di questo reattore, lavorando a 2073 K con  $\text{CO}_2$  come agente riformante, si è ottenuta una conversione di metano del 70%. La maggior parte dei reattori testati per il reforming sono irradiati direttamente poiché questi hanno performance termiche migliori di quelle dei reattori indiretti. Tuttavia, presentano problemi legati alla scarsa tenuta a stress termici del catalizzatore che tende a degradarsi o a sinterizzare.

### **4.3 Reattori/Ricevitori solari per la gassificazione**

L'alimentazione di un reattore solare può avvenire in "batch" o in maniera continua. Quella di tipo batch consiste nell'inserimento di una certa quantità di combustibile che rimane all'interno del reattore fino al termine del processo. I prodotti gassosi di reazione sono

raccolti in tutto il lasso di tempo necessario alla gassificazione mentre le ceneri ed altri eventuali residui sono smaltiti al termine del processo [9]. Un reattore solare adoperato per la gassificazione, alimentato in maniera continua, è il “Vortex Flow Reactor” mostrato in fig.34. Questo prototipo di reattore da 5 kW è stato realizzato per la gassificazione di coke di petrolio del Venezuela.

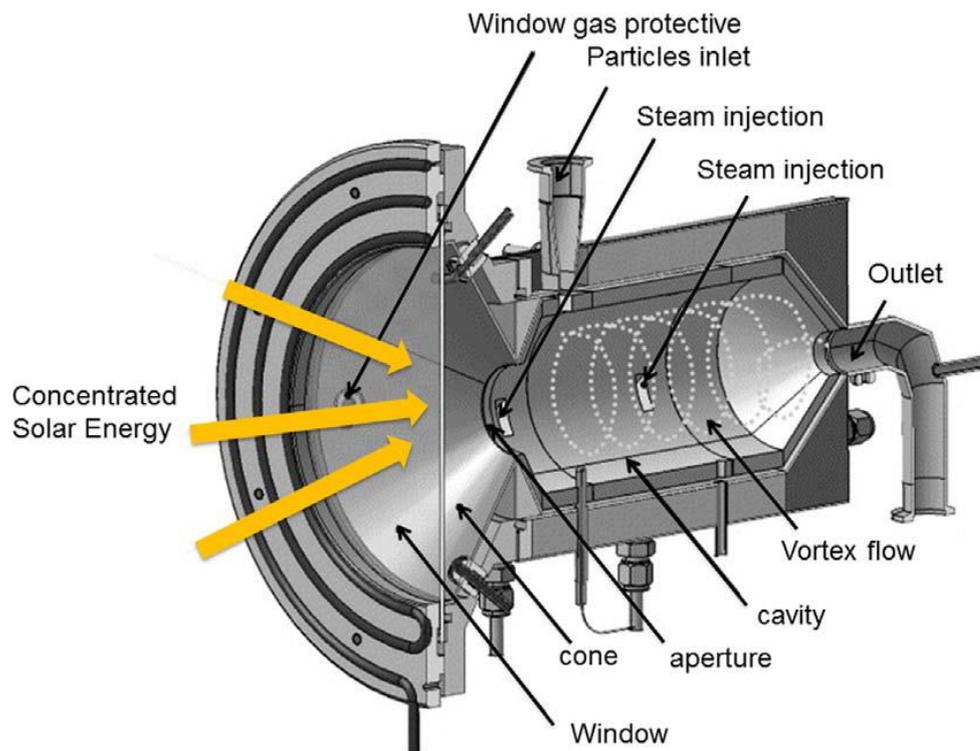


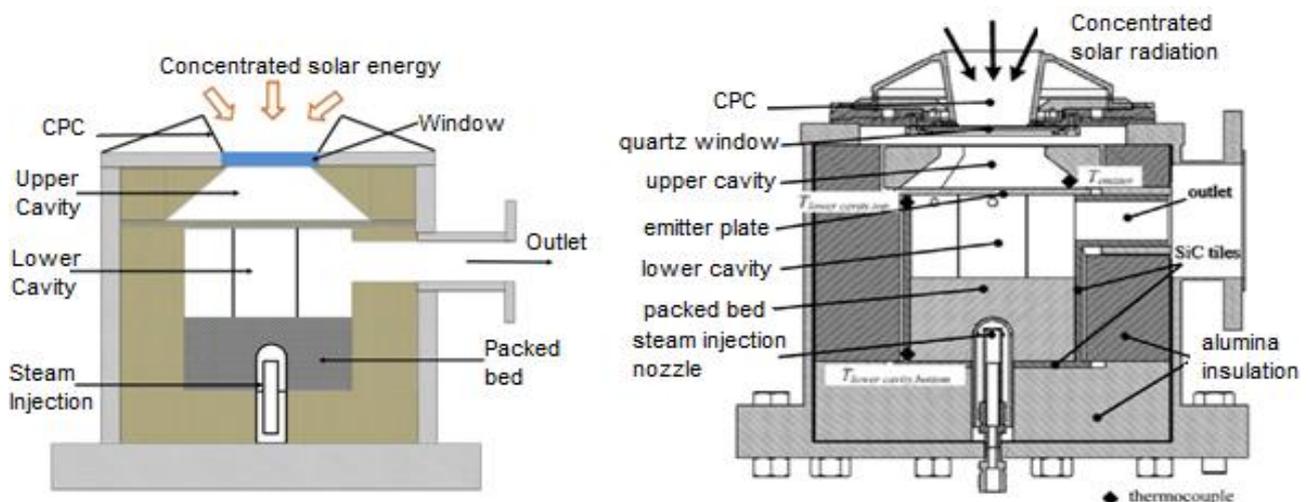
Fig.34: Schema di Vortex Flow Reactor [9].

Il reattore è irradiato direttamente e consiste in un ricevitore a cavità cilindrica rivestito con schiuma ceramica. La cavità è munita di un'apertura con finestra in quarzo così da lasciar entrare la radiazione solare concentrata e creare un'atmosfera controllata. La finestra è tenuta pulita da eventuali particelle o gas incondensabili grazie ad un flusso di gas inerte che le scorre tangenzialmente. Le particelle di coke vengono inserite da un'apertura nella parte superiore del reattore (particles inlet). Sullo stesso piano vi è l'inserimento del vapore (steam injection) così che le particelle di coke vengano immediatamente trascinate dal flusso di vapore. Come si evince dalla fig.34, il vapore viene iniettato da due punti differenti così da ottenere un flusso vorticoso [9][43]. Con una temperatura di 1818 K ed usando vapore come agente gasificante è stato possibile ottenere  $\eta_{thermal}$  del 20%,  $\eta_{chemical}$  del 9% ed una conversione di metano dell'87% [21]. Le portate molari ottenute sono rispettivamente di:

- 0.2 mol/min di H<sub>2</sub>

- 0.064 mol/min di CO
- 0.04 mol/min di CO<sub>2</sub>
- 0.007 mol/min di CH<sub>4</sub>

La qualità del syngas è molto buona, con rapporti di H<sub>2</sub>/CO circa pari a 3. Il vantaggio del vortex flow reactor è l'alimentazione in continua. Tuttavia, le efficienze ottenute sono minori di quelle mostrate dai packed bed, il che può essere causato anche da una non ottimale irradiazione delle superfici di reazione. La portata di gas per mantenere il reattore in funzionamento è, inoltre, abbastanza elevata. Di conseguenza l'efficienza diminuisce ed i costi di esercizio crescono [9][20]. Per la gassificazione è stato proposto da Piatkowski e Stenfield un reattore packed bed a doppia cavità irradiato indirettamente. Lo schema del reattore è mostrato in fig.35.



**Fig.35:** Schema di reattore packed bed a doppia cavità per la gassificazione [9][21].

Questo reattore ha due cavità separate da un piatto assorbitore di grafite rivestito con carburo di Silicio (SiC). La cavità inferiore contiene il materiale grezzo da gassificare, la cavità superiore serve come assorbitore solare. La radiazione concentrata entra attraverso la finestra e viene assorbita dal piatto di grafite che funge sia da assorbitore che da emettitore verso la camera di reazione sottostante. Essendo dei reattori ad asse verticale, i packed bed a cavità doppia sono fatti lavorare in configurazione beam down e la radiazione solare, prima di penetrare all'interno della cavità, viene ulteriormente concentrata da un CPC. Il vantaggio di questo reattore è che la finestra di quarzo è separata dalla zona di reazione quindi rimane pulita e non vi è la necessità di utilizzare un flusso di gas che le scorra tangenzialmente. I reattori di questo tipo sono adatti a lavorare in batch ed il letto si sposta verso il basso man mano che la reazione prende luogo. I prodotti di reazione gassosi

sono evacuati da un condotto sulla parte alta e per arrivarci devono attraversare la parte più calda del reattore e ciò contribuisce alla riduzione della quantità di Tar. Uno dei motivi per cui si è scelto di fare esperimenti su questo reattore è che, essendo molto versatile, accoglie le materie prime senza un'eccessiva lavorazione. Per questo motivo è stato possibile gassificare non solo carbone ma anche fanghi di depurazione, bagasse, fanghi industriali, etc [9][20][21]. In tab.6 sono riportate le efficienze di conversione energetica ottenute con un prototipo di reattore da 5 kW per diversi tipi di combustibile testato. L'agente gassificante usato è stato il vapore. La conversione è risultata essere del 100% ed il syngas prodotto in tutti gli esperimenti ha mostrato un rateo medio  $H_2/CO$  pari a 1.5 ed un rateo  $CO_2/CO$  pari a 0.2 [9].

<b>Combustibile</b>	<b><math>\eta</math> [%]</b>	<b><math>\dot{n}_{H_2}</math> [mol/min]</b>	<b><math>\dot{n}_{CO}</math> [mol/min]</b>
Fanghi Industriali	28.0	0.60	0.40
Fanghi di depurazione	18.0	0.25	0.15
Polvere di pneumatici di scarto	15.9	0.30	0.15
Lanuggine	23.3	0.15	0.10
Carbone di faggio	29.0	0.30	0.25

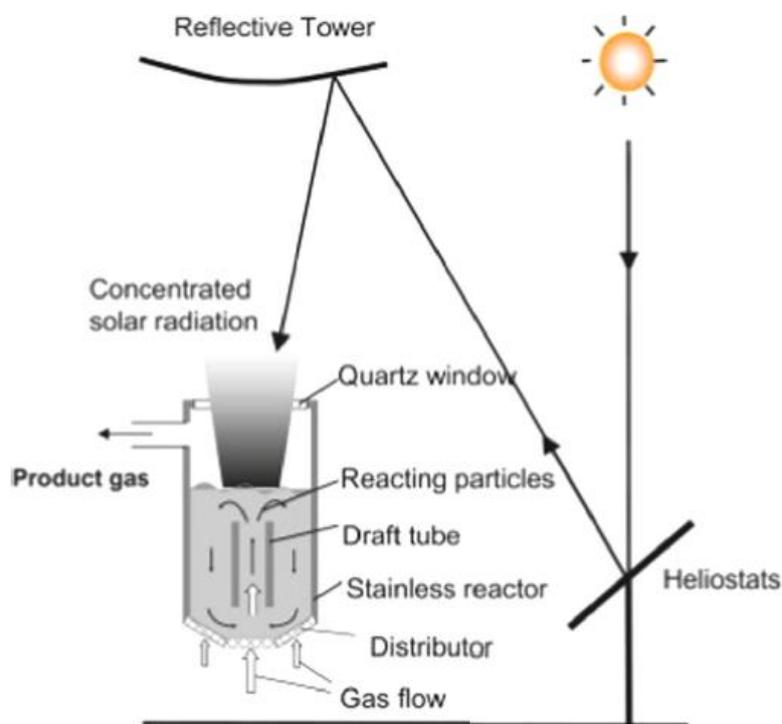
**Tab.6:** Risultati sperimentali ottenuti con prototipo di reattore packed bed a doppia cavità da 5 kW per la gassificazione [9].

In seguito, il reattore di tipo packed bed a cavità doppia è stato realizzato in scala pilota (circa 150 kW) e testato nel PSdA (Parco Solare di Almeria) con diversi materiali carboniosi. I test hanno mostrato che il syngas prodotto possiede un potere calorifero fino al 30% superiore a quello del combustibile in ingresso. L'efficienza di conversione energetica, a temperature di 1350-1450 K, è compresa fra il 25% e 35%. La conversione del metano mostrata va dal 36% al 100% e la qualità del syngas è molto alta ( $H_2/CO$  di 2÷5.2) [20][21]. In virtù dei risultati ottenuti dagli esperimenti, si è alla ricerca del miglior design per un impianto industriale (il primo di questo tipo) per la gassificazione solare. Da risolvere ci sono alcuni problemi [20][21]:

- comportamento a lungo termine della piastra emettente: questa è soggetta a stress termici di entità notevole e si teme non sia in grado di resistere per un numero elevato di cicli;

- attualmente l'alimentazione è un batch al giorno, si lavora per ottenere un'alimentazione in continua o con più batch al giorno così che le ceneri possano essere smaltite con più facilità. Con l'attuale configurazione si genera uno strato di ceneri che impedisce che il materiale sottostante si gassifichi. Inoltre, essendo lo strato di ceneri sottoposto ad alte temperature è possibile presenti sinterizzazione;
- Lo scambio di massa e di calore sono abbastanza limitati e ciò riduce i ratei di reazione e l'efficienza di conversione energetica.

Il reattore Internally Circulating Fluidized Bed, mostrato in fig.36, è in grado di superare alcuni di questi problemi. Anche questo reattore è ad asse verticale, quindi viene utilizzata la tecnologia beam down ed un concentratore secondario.



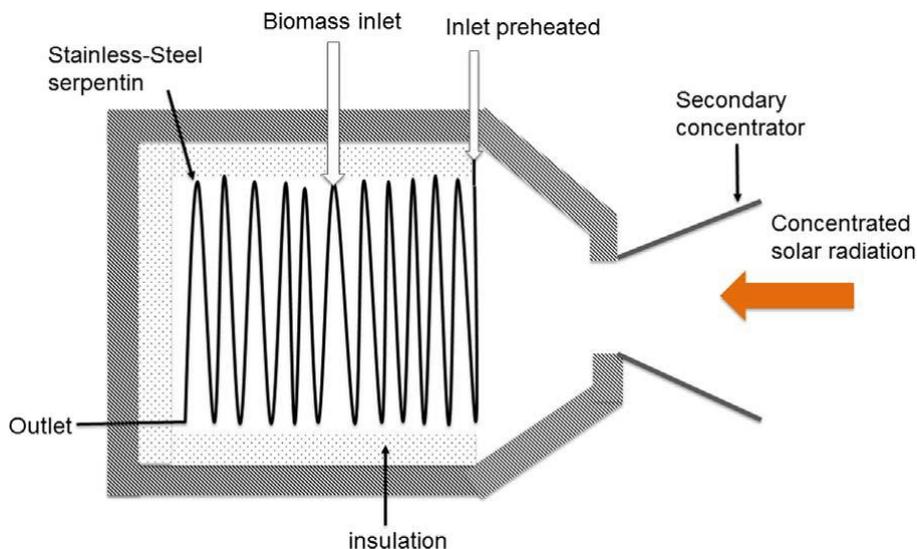
**Fig.36:** Schema di reattore a letto fluido con circolazione interna per la gassificazione [21].

Il combustibile da gassificare viene inserito nella parte inferiore e viene fatto circolare nel draft tube, al termine del quale vengono raggiunte le temperature maggiori. Dopo aver raggiunto l'apice del draft tube, le particelle scendono in due sezioni adiacenti in direzione opposta a quelle che risalgono il draft tube e gli cedono del calore. Grazie al buon recupero termico ed alla movimentazione dei reagenti, i vantaggi di questo reattore sono: temperature uniformi e scambio di massa e calore abbastanza agevolato [21][43]. Con una potenza solare di 0.94 kW ed una temperatura di 1123 K, usando CO<sub>2</sub> come agente gassificante, è stata misurata una  $\eta_{chemical}$  del 12% [21].

Un altro reattore usato per la gassificazione della biomassa è quello ad acqua supercritica proposto da Chen ed il suo gruppo di ricerca. Come è possibile notare dalla fig.37, questo reattore è munito di una cavità all'interno della quale è posta una serpentina di acciaio SS316. Il reattore è realizzato in modo da sopportare pressioni fino a 300 bar e temperature fino ai 927 K. Questo reattore è stato sperimentato in Cina per la gassificazione di farina di mais e gambi di grano. I principali vantaggi riscontrati sono:

- Temperatura di esercizio relativamente bassa;
- Possibilità di usare biomassa umida;
- Presenza di Tar quasi assente nei prodotti di reazione;
- Facilità di separazione di H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> visto che la solubilità di quest'ultima è molto alta in acqua pressurizzata.

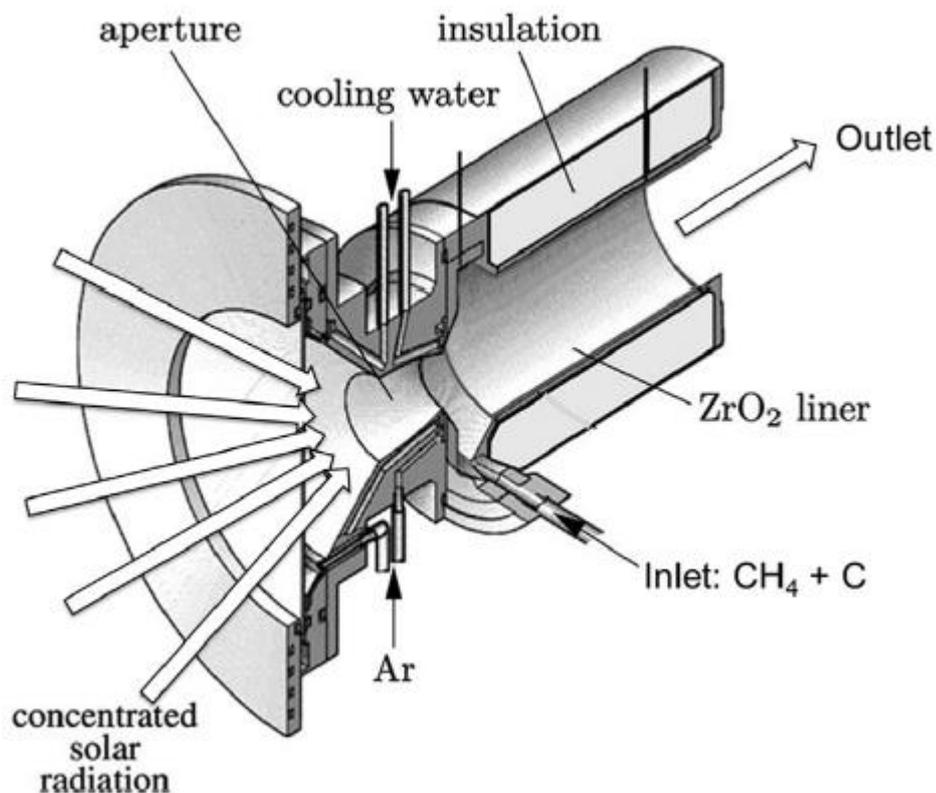
Per migliorare ulteriormente le prestazioni di questo reattore sarà necessario sviluppare dei materiali in grado di sopportare agevolmente queste condizioni di temperatura e pressione, approfondire la ricerca di un catalizzatore in grado di gassificare completamente Tar e Char e ottimizzare la configurazione degli scambiatori di calore per massimizzare il recupero termico [9][21]. Fra tutti i reattori sperimentati per la gassificazione solare, i packed bed hanno dimostrato avere le efficienze migliori.



**Fig.37:** Schema di reattore per la gassificazione della biomassa con acqua supercritica [9].

#### 4.4 Reattori/Ricevitori solari per il cracking del metano

Il gruppo di ricerca del PSI, Svizzera, ha usato un prototipo di reattore Vortex (fig.34) da 5 kW per dimostrare il cracking del metano. Tale reattore è stato testato con HFSS (High Flux Solar Simulator) ottenendo una massima conversione del 67% a 1600 K. Le efficienze termica e chimica sono risultate rispettivamente del 16.2% e 15.1%. Degli studi sulla cinetica della reazione hanno dimostrato che una migliore conversione può essere ottenuta se il flusso di gas è carico di particelle di carbone [21]. Questo è dovuto al fatto che il carbone assorbe maggiormente la radiazione solare concentrata, si scalda e trasferisce il calore al metano. Inoltre, le particelle di carbone aumentano la superficie di reazione e fungono da siti per la nucleazione delle reazioni eterogenee. Quindi i ricercatori del PSI hanno modificato il vortex flow reactor in un "particle flow reactor", mostrato in fig.38, così da ottenere un flusso assiale laminare.

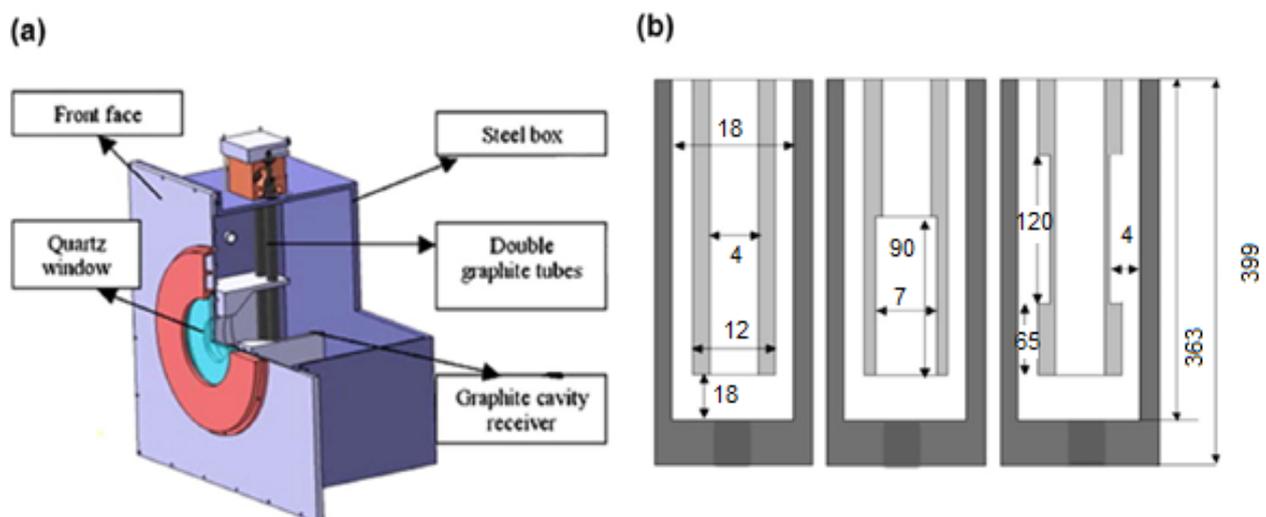


**Fig.38:** Schema di particle flow reactor per il cracking del metano [9].

Il flusso di metano e particelle di carbone viene inserito radialmente ed assialmente formando un flusso laminare per tutta la cavità del reattore. La radiazione solare entra

attraverso la finestra in quarzo ed irradia direttamente i reagenti. Se le particelle di carbone si depositano sulla finestra, si scaldano e producono dei gradienti termici che la finestra non è in grado di sopportare e ciò può condurre alla rottura. Per questo motivo viene utilizzato un flusso di gas inerte, generalmente Ar, che scorre tangenzialmente alla finestra per tenerla pulita. Il gruppo di ricerca ha effettuato diverse prove sperimentali con un prototipo da 5 kW facendo variare la frazione in volume di particelle solide, la portata di gas in ingresso, la frazione molare di metano in ingresso e la radiazione solare incidente [9][43]. Con il particle flow reactor la conversione di metano a 1600 K è passata dal 67%, ottenuta con il Vortex, al 99%. L'efficienza termica è risultata del 16.1%, circa uguale a quella del Vortex [21]. I risultati hanno mostrato che un incremento della radiazione solare o della frazione di particelle solide genera un incremento sulla conversione di metano. Ciò avviene perché vi è una maggiore quantità di energia assorbita dalle particelle di carbone e che verrà dunque trasmessa al metano. L'aumento della portata gassosa in ingresso o della portata molare di CH<sub>4</sub> non ha riscontrato significativi effetti positivi [9].

Abanades e gli altri ricercatori del PROMES-CNRS hanno ideato un prototipo di reattore da 10 kW irradiato indirettamente formato da una cavità cubica all'interno della quale sono poste quattro sezioni tubolari in cui avviene il cracking del metano. Lo schema del reattore è mostrato in fig.39a.



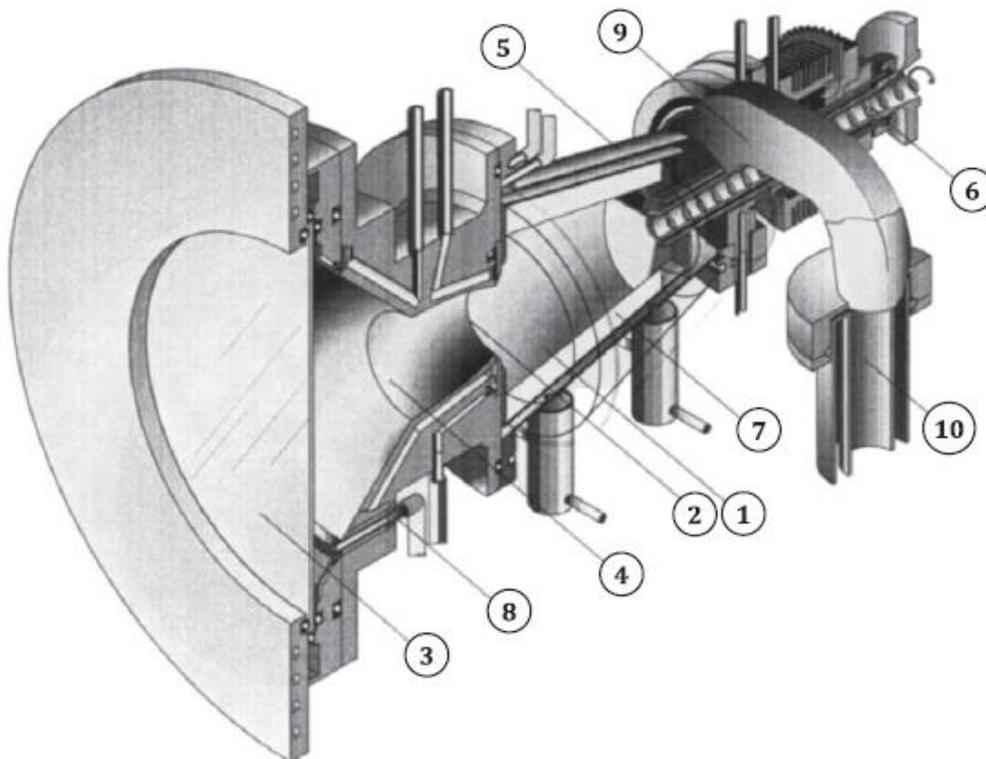
**Fig.39:** Schema di reattore a cavità cubica scaldato indirettamente adibito al cracking del metano (quote in mm) [9].

Ogni sezione consiste in due tubi concentrici di grafite con alimentazione separata ed indipendente. Tale struttura ha lo scopo di aumentare il tempo di residenza. Il gruppo di ricerca ha testato diverse configurazioni del tubo di grafite sopraccitato [9], mostrate in

fig.39b. Facendo lavorare questo reattore ad una pressione di 0.4 bar ed una temperatura di 1773 K è stato possibile ottenere una conversione massima del 98%. Inoltre, come prodotto secondario si sono ottenuti dei nanotubi di carbonio dall'alto valore commerciale. Questi risultati sono stati ottenuti con un tempo di residenza di 32 ms ed una frazione molare di CH<sub>4</sub> del 10%. L'efficienza termica è risultata essere del 4.8%. Fra tutti i parametri la temperatura ed il tempo di residenza sono quelli che influiscono di più sulla conversione del metano [9][21]. In seguito, lo stesso gruppo di ricerca ha effettuato uno scaling a 50 kW dello stesso reattore. Con una pressione di 0.45 bar ed una temperatura di 1928 K, la conversione del metano è stata del 100%. Le efficienze termica e chimica sono risultate rispettivamente di 15.2% e 13.5% [42].

#### 4.5 Reattori/Ricevitori solari per cicli termochimici a base di Zinco

Come detto precedentemente, il potenziale termodinamico del ciclo termochimico volatile a base di ossido di zinco è uno dei più alti.

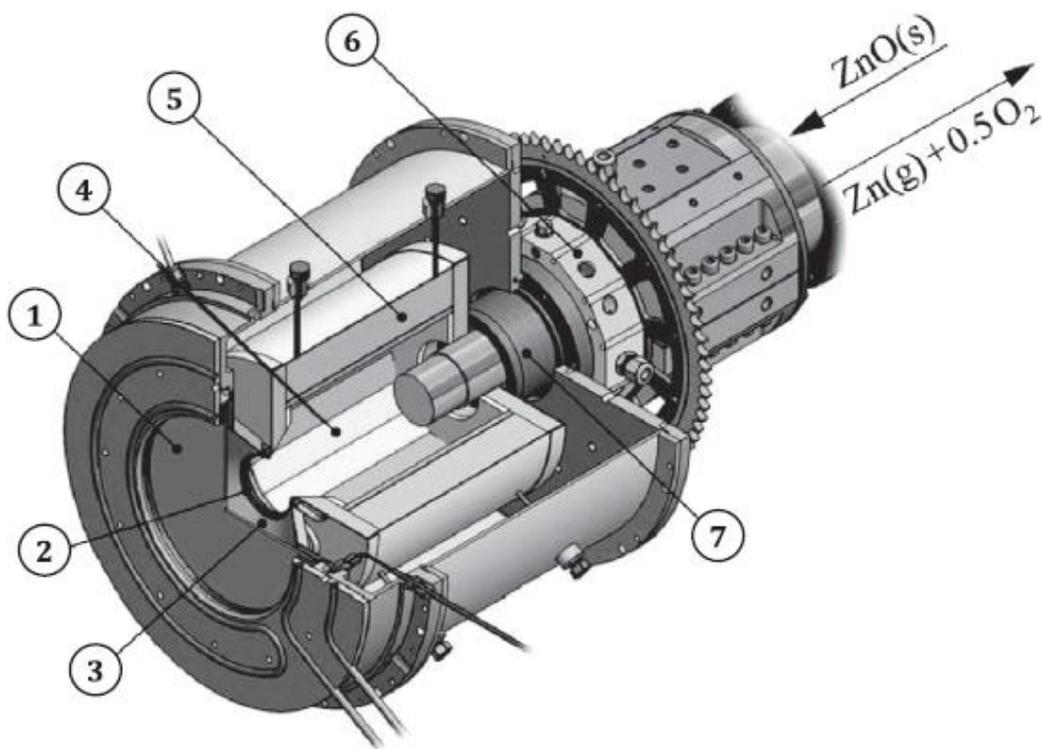


**Fig.40:** Schema di reattore ROCA per la riduzione termica dell'ossido di zinco: (1) ricevitore a cavità rotante, (2) apertura della cavità, (3) finestra in quarzo, (4) CPC, (5) guscio conico esterno, (6) apparato per l'alimentazione, (7) strato di ZnO, (8) ingresso del gas di spurgo, (9) condotto di uscita dei prodotti, (10) unità di quench [20].

Per questo motivo sono stati ideati e testati molti reattori dalla geometria e principi di funzionamento differenti. La dissociazione dello ZnO finalizzata alla produzione di idrogeno è stata studiata al PSI con un reattore rotativo chiamato ROCA (ROtating CAvity). Questo reattore, mostrato in fig.40, presenta una cavità rotante munita di finestra in quarzo. La cavità del reattore, ruotando, spinge le particelle di ZnO verso le pareti della cavità formando un vero e proprio strato. Lo ZnO viene irradiato direttamente e funge da assorbitore, da isolante e da reagente chimico. Dopo la finestra vi è un CPC per concentrare ulteriormente la radiazione solare e permettere di ridurre le dimensioni dell'apertura di accesso alla cavità. Ridurre le dimensioni di quest'ultima comporta una riduzione delle perdite termiche ed una minore quantità di particelle che fuoriesce e va a depositarsi su finestra e CPC. La finestra del reattore viene tenuta pulita da un flusso di gas inerte che poi scorre verso il CPC, attraversa la cavità e trasporta con sé i prodotti di reazione. Anche il CPC deve essere tenuto pulito per evitare che cali la sua riflessività. Lo ZnO viene inserito continuamente nel retro del reattore attraverso una sorta di coclea. I prodotti di reazione vengono raccolti in un condotto sul fondo del reattore al termine del quale è posizionata l'unità di quench [20][21][24]. Un prototipo da 10 kW di reattore è stato testato alla fornace solare del PSI. Con un'irradianza di 3500 kW/m<sup>2</sup> è stato possibile dimostrare la bassa inerzia del reattore: in circa 2 s lo ZnO è stato portato a 2000 K. Inoltre, è stata dimostrata una buona resistenza a shock termici e la funzionalità del design ingegneristico [20][24]. Con un'irradianza media di 2228 kW/m<sup>2</sup> sulla finestra di 6 cm di diametro (6.3 kW), una temperatura di 2000 K ed una portata di gas di spurgo di 30-40 l/min, si è ottenuto un rateo di reazione di 6 g/min. Lo zinco è stato raccolto in un condensatore ad acqua con una purezza del 33% [20][21]. Per rendere questo reattore competitivo, ed effettuare uno scaling, è molto importante ridurre il consumo di gas inerte. Questo, infatti, deve essere continuamente riciclato, deve essere separato dall'ossigeno prodotto durante la riduzione termica e fatto re-circolare. Ridurre la portata di gas inerte limita le penalità energetiche associate alla separazione dall'ossigeno e legate al calore che il flusso di gas inerte asporta. I principali problemi del reattore ROCA sono i seguenti:

- Elevata ricombinazione di zinco ed ossigeno;
- Elevata portata di gas inerte che consuma energia e che riduce la temperatura del reattore;
- Distribuzione di ZnO nel reattore non ottimale.

Alcuni di questi problemi sono stati affrontati da un'evoluzione del ROCA, sempre proposta dal PSI, chiamata reattore ZIRRUS e schematizzata in fig.41. Anche questo reattore ha una cavità rotante ed è stato progettato per una potenza in input di 10 kW. Al contrario del ROCA, in cui lo ZnO fungeva anche da isolante, nello ZIRRUS questa funzione è lasciata ad uno strato di mattoni a base di allumina impermeabili alla diffusione dei gas. Questi mattoni sono inoltre in grado di resistere alle temperature elevate raggiunte durante la riduzione in un ambiente corrosivo contenente ZnO solido e Zn ed O<sub>2</sub> gassosi. Uno strato dallo spessore desiderato di ZnO viene alimentato attraverso una coclea nella cavità di reazione dalla parte posteriore del reattore. Così come per il ROCA, il gas inerte scorre attraverso la finestra e porta con sé i prodotti verso l'unità di quench [20]. Con questo reattore sono stati ottenuti dei ratei di reazione di 1.3 g/min con un flusso termico medio di 3390 kW/m<sup>2</sup> (9.6 kW sull'apertura di 6 cm).

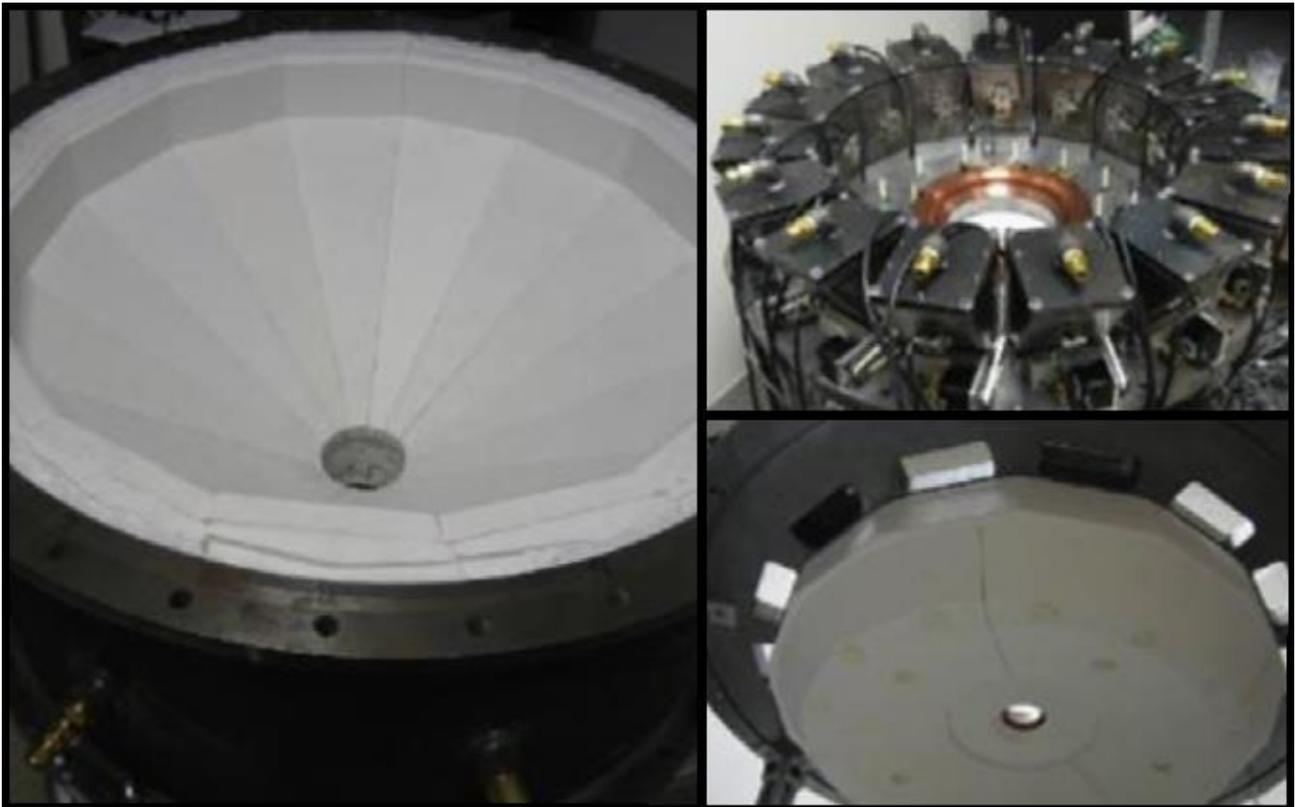


**Fig.41:** Schema di reattore ZIRRUS per la dissociazione termica dello ZnO: (1) finestra in quarzo, (2) apertura alla cavità rotante, (3) tronco conico, (4) cavità di reazione, (5) isolante di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>, (6) giunti rotanti, (7) quenching unit [20].

La quantità di zinco dopo l'unità di quench è di circa  $25.4 \pm 7\%$ . Basandosi sul prototipo da 10 kW dello ZIRRUS è stato costruito un reattore da 100 kW. Il rateo medio di dissociazione ottenuto è di 28 g/min. Il contenuto di Zn nei prodotti ha raggiunto picchi del 44% in mole,

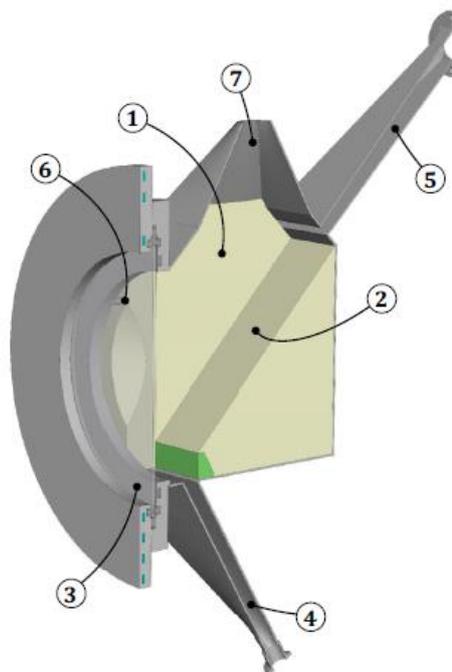
ma in media era inferiore al 10%. L'operazione in continua è stata dimostrata per 97 ore a temperature superiori ai 2000 K. Tuttavia, a causa delle elevate portate di gas di spurgo impiegate (2000 l/min), le efficienze sono state fortemente penalizzate [20][21]. Il ROCA e lo ZIRRUS sono stati presi come modello per la realizzazione di un design ulteriormente migliorato. Le pareti interne della cavità rotante sono state costruite con piastrelle di ZnO completamente sinterizzato che sono incollate su uno strato isolante di  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ . Sono stati condotti 8 cicli a 1807-1907 K, per un totale di 23 h. Le piastrelle di ossido di zinco non hanno mostrato alcuna crepa o cedimenti meccanici. Un modello di scambio termico è stato sviluppato per calcolare le prestazioni termiche di questo reattore. Durante la validazione è stata ottenuta un'efficienza solar-to-chemical di picco, calcolata come somma di calore sensibile ed energia chimica fratto radiazione solare incidente, di 3.1% e media di 1.1%. Con uno scaling a 10 kW si stima l'efficienza possa crescere a 16.9% ed addirittura a 55.9% con uno scaling ad 1 MW. L'efficienza cresce all'aumentare della taglia del reattore perché crescono i ratei di reazione e calano le perdite per conduzione. Le perdite per re-irraggiamento termico da parte del reattore sono stimate al 46% dell'energia totale in ingresso, mentre le perdite per riscaldare lo strato di materiale isolante sono del 35.5%. Nonostante le valutazioni del modello però, quando al PROMES-CNRS è stato effettuato lo scaling a 100 kW, la percentuale di zinco solido nei prodotti era solo del 12-49% a causa della ricombinazione fra zinco ed ossigeno [21].

I reattori che possiedono parti in movimento, come ROCA e ZIRRUS, necessitano di una continua manutenzione. Inoltre, la conformazione del reattore rende difficoltoso l'inserimento di termocoppie o sonde per la misurazione. Quindi, i ricercatori dell'ETH/PSI, in collaborazione con l'Università del Delaware, USA, hanno proposto il "Gravity Fed Entrained Bed" reactor. Il reattore è schematizzato in fig.42. Questo è un reattore a cavità irradiato direttamente in cui la distribuzione omogenea delle particelle solide, la corretta dispersione ed i tempi di residenza sono ottenuti inserendo le polveri di ZnO dall'alto attraverso 15 tramogge vibranti distribuite sul perimetro del reattore. Le polveri di ZnO cadono per gravità, aidate da un piccolo flusso di gas inerte, verso la camera di reazione. In questa configurazione, le polveri di ZnO formano un letto in movimento direttamente irradiato dalla radiazione solare concentrata. I prodotti vengono evacuati da un condotto situato centralmente. Visto che il reattore è ad asse verticale viene accoppiato con la tecnologia beam down. Questo reattore è stato utilizzato anche per la riduzione carbo-termica dello Zinco [9][24][43].



**Fig.42:** Reattore “Gravity Fed Entrained Bed” per la dissociazione dell’ossido di zinco [24].

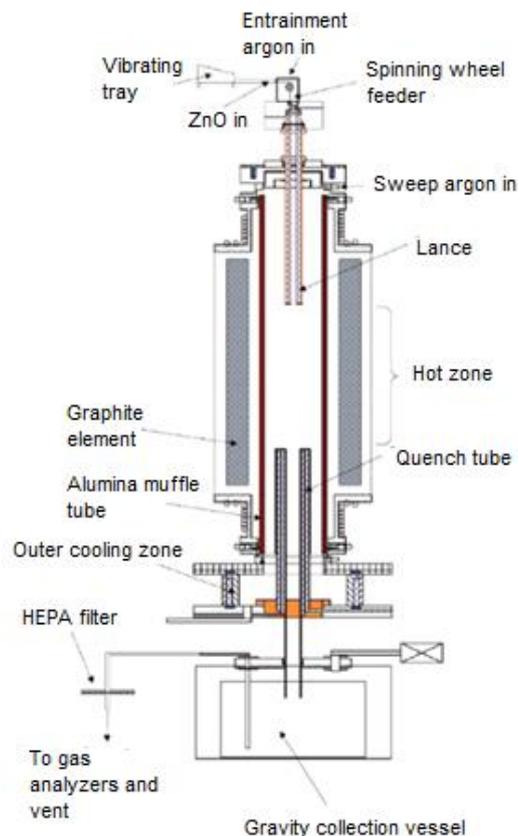
Al PSI sono stati progettati anche reattori non-rotativi per la riduzione termica dell’ossido di zinco: fra questi vi è il reattore SLOPE. Questo, mostrato in fig. 43, prende il nome dalla superficie inclinata che lo caratterizza.



**Fig.43:** Schema di reattore SLOPE ideato al PSI per la riduzione termica dello ZnO: (1) camera di reazione, (2) superficie inclinata, (3) finestra in quarzo, (4) condotto per ZnO non dissociato, (5) sistema di alimentazione, (6) flusso di gas inerte, (7) ciminiera dei gas in uscita [20].

Lo ZnO viene inserito nella parte superiore e cade per gravità sulla parete inclinata che viene irradiata direttamente. La radiazione solare concentrata attraversa la finestra in quarzo che è tenuta pulita da un flusso di gas inerte. Lo ZnO che non reagisce viene recuperato da un condotto nella parte inferiore, mentre i prodotti gassosi vengono evacuati da una sorta di ciminiera nella parte superiore del reattore. Questo reattore è stato progettato per lavorare in continua ma nessun esperimento ha evidenziato questa possibilità. Di fatto può essere alimentato solo in batch. Il reattore è stato quindi alimentato con un blocco di ZnO sinterizzato. I ratei di reazione sono stati di 1-4 g/min con una potenza termica stimata di 5.7 kW sulla superficie di reazione. I ratei di reazione ottenuti sono ben quattro volte inferiori a quelli ipotizzati con un modello monodimensionale [20].

Per la dissociazione termica dello ZnO in Zn sono stati testati anche dei reattori ad aerosol irradiati indirettamente dove i reagenti si trovano sottoforma di particelle solide fini sospese in un flusso gassoso. Queste piccole particelle possono essere inserite facilmente e, viste le dimensioni, assorbono la radiazione dalle pareti scaldandosi notevolmente ed in tempi molto brevi.

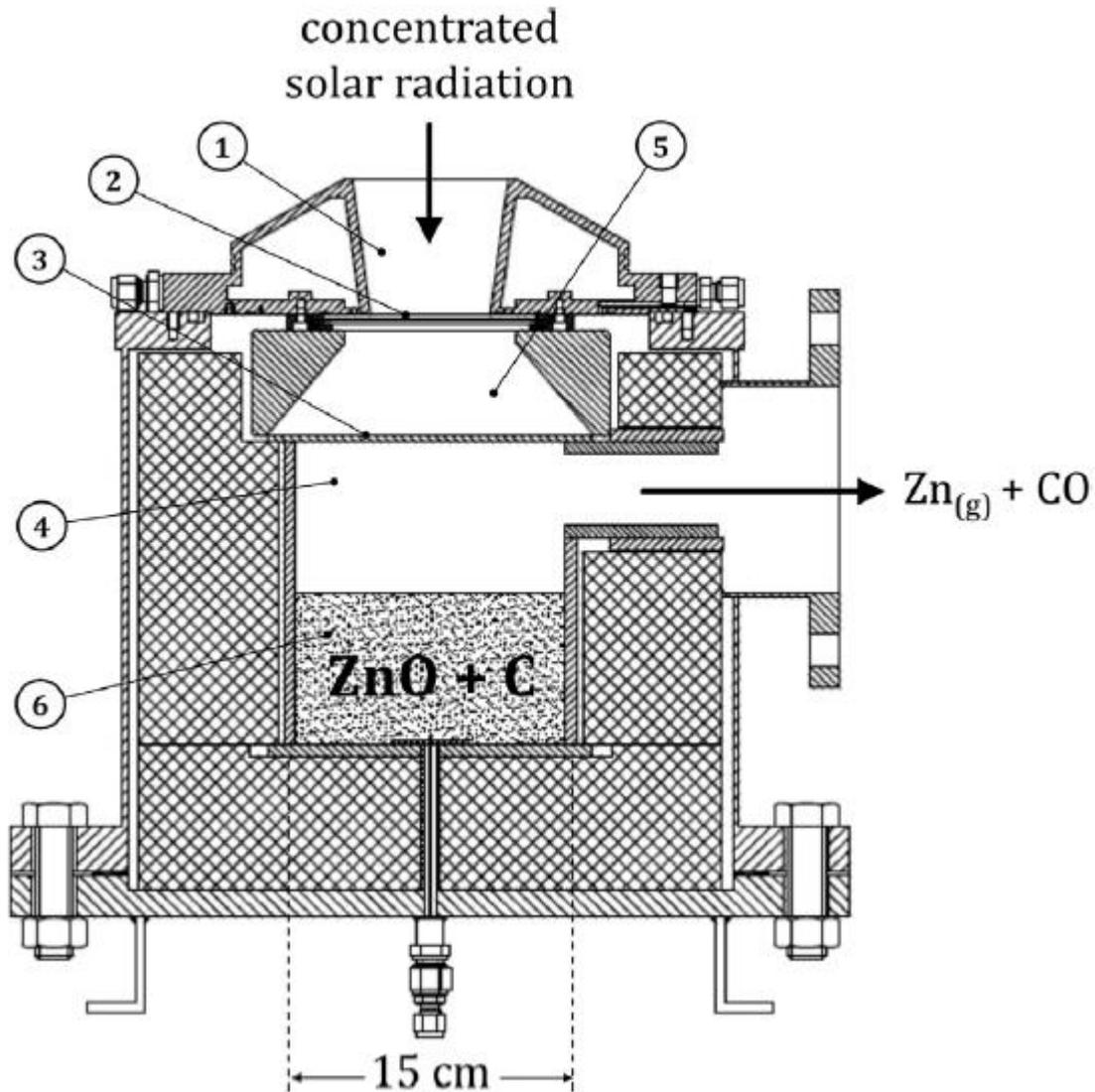


**Fig.44:** Aerosol reactor scaldato indirettamente per la riduzione termica dello ZnO [24].

Le pareti all'interno del quale il flusso scorre sono scaldate esternamente dalla radiazione solare concentrata. Negli esperimenti, invece, vengono spesso scaldate elettricamente. Le pareti dei reattori sono fatte di grafite che, assorbendo la radiazione, sviluppa elevate temperature e re-irradia calore, eliminando la necessità di una cavità e della finestra annessa. Questo reattore, mostrato in fig.44, è stato impiegato dai ricercatori della University of Colorado, Bolder, Usa, per la dissociazione dello ZnO. Il sistema è costituito da un tubo di grafite scaldato elettricamente che costituisce l'apparato di trasporto, confinato dalla "aerosol flow region" da tubi a muffola (muffle tube) di allumina capaci di resistere a temperature di 2123 K. Lo spazio attorno è stato tenuto libero dalla presenza di ossigeno mediante un flusso di gas di spurgo. Le particelle prodotte in seguito alla riduzione dello ZnO erano tutte di forme, densità, grandezza e contenuto di ossigeno diverse. La conversione di ZnO in Zn è stata del 6-17% per temperature di 1900-1973 K e tempi di residenza di 1.8 s [24].

Per la riduzione carbo-termica dello ZnO la soluzione preferita è il reattore packed bed a cavità doppia, irradiato indirettamente, proposto dal PSI. Questo reattore è molto simile a quello visto in fig.35 per la gassificazione di combustibili carboniosi. Per la riduzione carbo-termica è stato necessario modificare leggermente quel design, ottenendo il reattore schematizzato in fig.45. Il reattore packed bed a cavità doppia è irradiato in configurazione beam down ed alimentato in batch. In particolare, quello utilizzato dal PSI lavora con un batch al giorno. La camera di reazione è separata dalla cavità superiore dal piatto emettitore, il quale ha lo scopo di assorbire la radiazione solare concentrata e diffonderla verso la camera di reazione sottostante. Questa configurazione permette che non si creino depositi di zinco o altri prodotti gassosi sulla finestra in quarzo. La superficie di reazione è quella più vicina alla piastra emettente, ed al consumarsi del combustibile, tende a spostarsi verso il basso. Questo reattore è adatto a lavorare con combustibili e processi in cui la maggior parte dei prodotti è allo stato gassoso cosicché possano essere evacuati dalla parte superiore dello stesso. Se al contrario i prodotti fossero solidi, questi rimarrebbero sulla superficie creando una sorta di strato isolante che farebbe ridurre la temperatura non facendo avvenire la reazione di riduzione. La velocità con cui il letto si sposta verso il basso dipende dalla temperatura del reattore e dal tipo di materia prima utilizzata. Dal punto di vista tecnologico, il materiale più critico è quello che compone la piastra emettente che separa la camera di reazione dalla cavità superiore. Questa, infatti, deve resistere agli shock termici e deve essere impermeabile ai gas nonostante le alte temperature. Inoltre, la piastra deve essere dotata di:

- buona conduttività termica;
- buon coefficiente di assorbimento della radiazione sulla faccia superiore;
- buon coefficiente di emissività dalla faccia inferiore.



**Fig.45:** Reattore packed bed a doppia cavità per la riduzione carbo-termica dello ZnO: (1) CPC, (2) finestra in quarzo, (3) piastra assorbente/emettente, (4) cavità di reazione, (5) cavità superiore, (6) letto di reazione che si sposta verso il basso [20].

Diversi esperimenti hanno mostrato come la grafite rivestita con SiC sia una delle migliori scelte plausibili. Il carburo di silicio serve ad evitare che la grafite reagisca endotermicamente, secondo Bouduard (17), con la CO<sub>2</sub> formando CO. La CO<sub>2</sub> viene prodotta in minima parte durante il processo ma potrebbe reagire con la grafite andando ad erodere la piastra di separazione delle due cavità. L'utilizzo del packed bed a doppia cavità per la riduzione carbo-termica è stato dimostrato con prototipi da 5-10 kW e su scala pilota con uno da 300 kW. In particolar modo, nel suddetto impianto pilota, lo zinco gassoso

prodotto è stato condensato come particelle di dimensioni micrometriche composte dal 95% di Zn e dal 5% di ZnO. Tali polveri sono state prodotte con un rateo di 50 kg/h ad una temperatura di 1400 K. L'efficienza di conversione energetica, calcolata come rapporto fra il  $\Delta G$  (prodotti-reagenti) e l'energia solare in ingresso, è di circa il 30%. In virtù dei buoni risultati ottenuti è stato realizzato un progetto per la costruzione di due impianti di questo tipo in Israele, rispettivamente da 5 MW e 30 MW, con produzioni di Zinco stimate di 1.8 t/h e 11.1 t/h.

#### 4.6 Reattori/Ricevitori solari per cicli termochimici a base di Ferro

Nel 2006 i ricercatori dell'SNL hanno proposto il reattore CR5 (Counter-Rotating-Ring-Receiver-Recuperator-Reactor) per la produzione di syngas o idrogeno. Questo reattore, schematizzato in fig.46, è irradiato direttamente e può utilizzare ossidi a base di ferro o cerio.

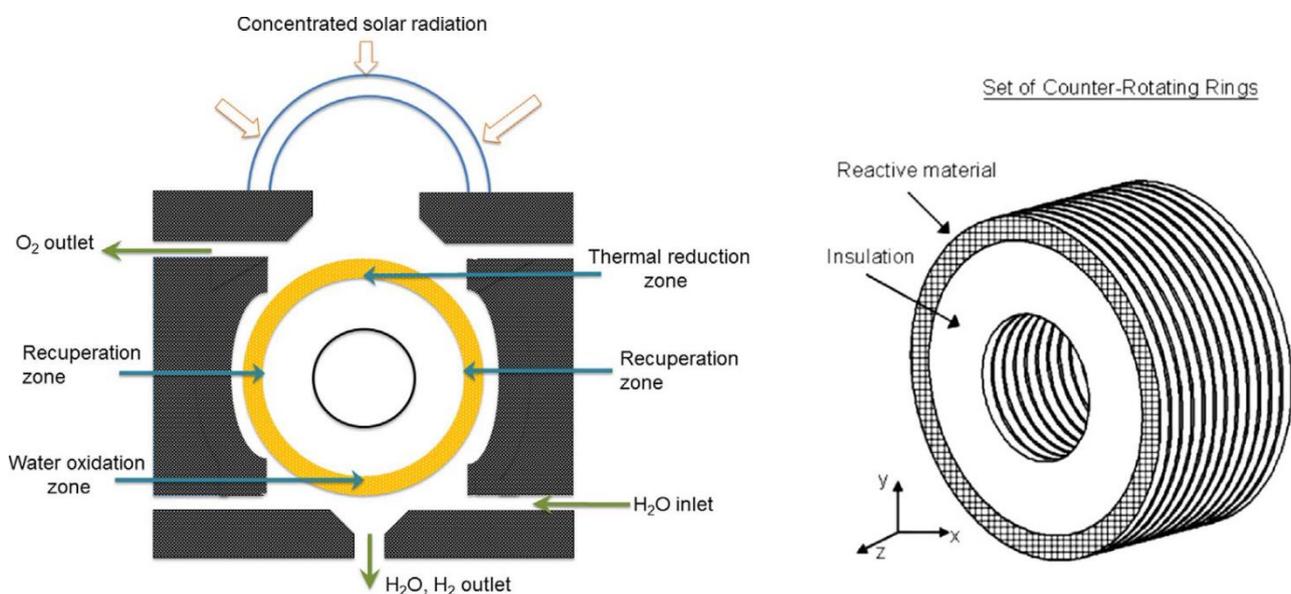
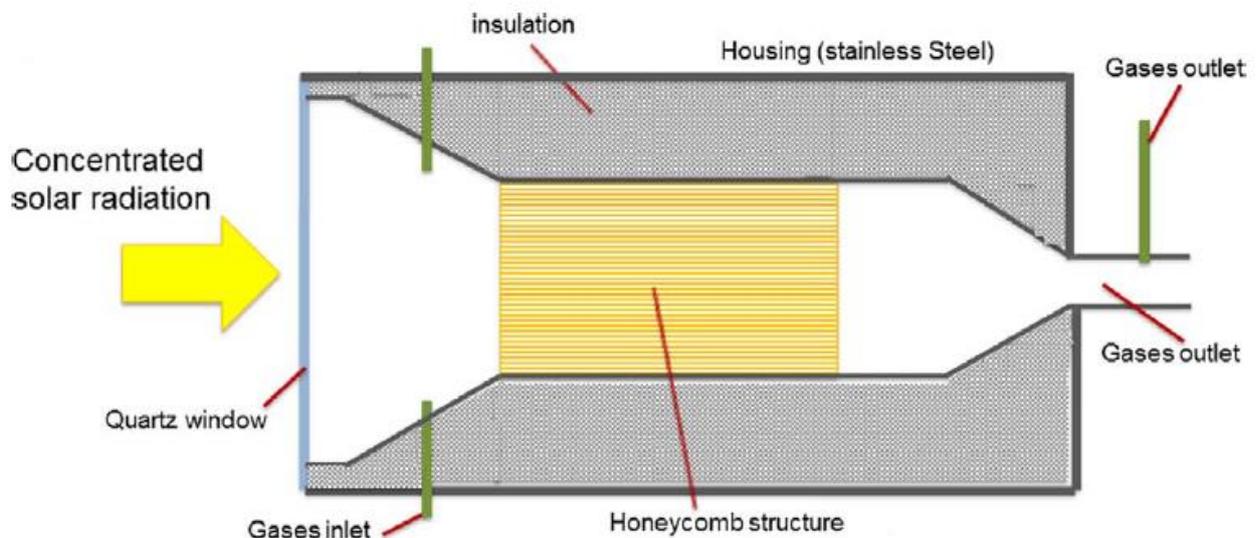


Fig.46: Schema di reattore CR5 [20][21].

Il CR5 è stato pensato per cercare di ottimizzare il recupero del calore sensibile durante il ciclo. Pertanto, è composto da anelli o dischi impilati che scorrono uno in direzione opposta a quello adiacente. La parte superiore degli anelli è investita dalla radiazione solare concentrata. In questa zona viene inserito un flusso di argon per tenere bassa la  $pO_2$  e far avvenire la reazione di riduzione termica. Nella parte inferiore, dove si raggiungono le temperature più basse, avviene l'ossidazione dell'ossido metallico ridotto con vapore e/o  $CO_2$ . Fra queste due fasce vi è una zona di recupero del calore sensibile. Un ipotetico anello

centrale gira in senso orario mentre i due anelli a lui adiacenti girano in senso antiorario. Supponendo che la parte superiore dell'anello centrale sia appena stata soggetta a riduzione termica, si trova alla sua massima temperatura e si muove verso la zona di ossidazione a temperatura minore. Muovendosi verso questa zona scorre al fianco dei due anelli che invece fanno il percorso opposto: la parte inferiore dell'anello che si trovava nella zona più fredda si sposta verso la più calda. Ne consegue che l'anello centrale, a temperatura maggiore, cede calore agli altri due anelli che si scaldano. La velocità di rotazione di ogni anello è di circa 1 rpm [20][21][24]. Il reattore è stato ideato per ottenere un'efficienza termica del 32.2% ed una produzione di idrogeno di 0.0412 mol/s con una potenza solare incidente di 15 kW. Il CR5 è stato usato anche in esperimenti con ossidi di cerio [20].

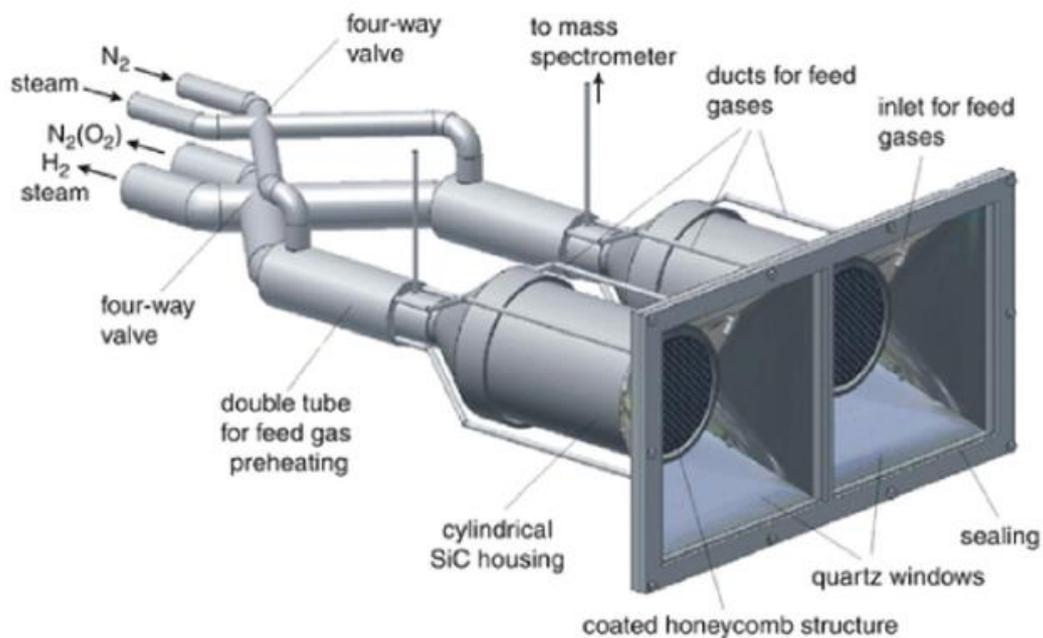
Un altro tipo di reattore solare utilizzato per svolgere l'intero ciclo termochimico a base di ferriti è il reattore volumetrico poroso. Questo è di tipo strutturato e può usare sia schiume porose ceramiche che la caratteristica struttura a nido d'ape. Il reattore non ha alcuna parte in movimento e la struttura porosa è rivestita di materiale attivo. Il flusso di gas inerte in ingresso viene variato a seconda della fase del ciclo termochimico. Durante la riduzione termica viene inserito gas inerte mentre durante l'ossidazione viene inserito un flusso di H<sub>2</sub>O e/o CO<sub>2</sub>.



**Fig.47:** Schema di reattore strutturato per ciclo termochimico a base di ferriti [20].

Il reattore mostrato in fig.47 contiene una struttura a nido d'ape di carburo di silicio (SiC) ricristallizzato e siliconato. Il ricevitore è stato isolato e collocato all'interno del contenitore

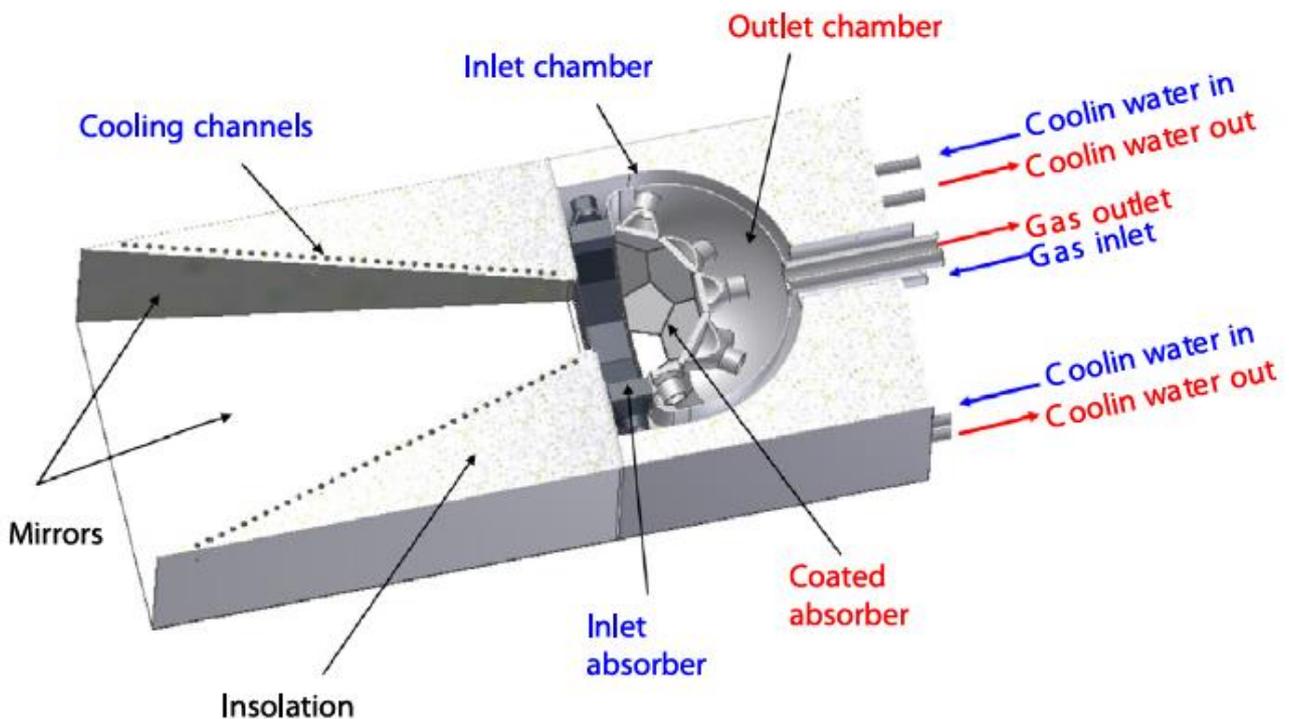
cilindrico di acciaio inossidabile. Il fuoco della radiazione solare concentrata è ubicato nella parte frontale della struttura a nido d'ape. Quest'ultima è stata rivestita con coppie redox a base di ossidi di ferro:  $Mn_3O_4$ ,  $NiO$ ,  $ZnO$  e  $Fe_2O_3$ . Tutti questi materiali sono stati testati per la produzione di idrogeno con temperature fra i  $750^\circ C$  ed i  $1100^\circ C$ . La resa di idrogeno e la conversione molare ottenuta varia, a seconda della coppia redox utilizzata, rispettivamente fra 4-812 mol/g e 0.75-80% [20]. Per assicurare una produzione continua di combustibile si è optato per il design mostrato in fig.48. Questo viene chiamato "modular dual-chamber fixed honeycomb absorber" oppure "two Conti-reactor chambers". Una camera viene usata per dissociare  $H_2O/CO_2$  mentre nell'altra si effettua la riduzione termica. Queste due fasi si alternano a vicenda, cambiando il gas di alimento ed eventualmente regolando la radiazione solare.



**Fig.48:** Schema del Conti-reactor chamber [21].

La modularità ed il fatto che non ci siano parti in movimento rendono questo design adatto allo scaling. Nel 2009, nell'ambito del progetto HYDROSOL II, è stato realizzato un prototipo da 100 kW testato nella Piattaforma Solare di Almeria. Questi esperimenti hanno dimostrato la possibilità di lavorare in maniera ciclica. Le fasi di WS e TR necessitano di temperature diverse che sono state ottenute facendo variare il flusso entrante di radiazione solare concentrata. Il gruppo di eliostati viene suddiviso in modo non eguale a seconda che si stia facendo una o l'altra fase, la radiazione viene concentrata su due punti focali distinti con una modulazione di potenza differente. In seguito, è stata effettuata un'ottimizzazione della forma del reattore in quanto le perdite per re-irraggiamento erano notevoli. Ciò era dovuto alle alte temperature raggiunte nel reattore ed all'alta superficie dell'assorbitore esposta

[21][24]. Questo problema è stato preso in considerazione da un reattore proposto con forma simile ad una semisfera (hemisphere) e dotato di CPC. Il reattore/ricevitore, mostrato in fig.49, consiste in due parti: un ricevitore piatto con struttura ad honeycomb di materiale non reattivo posto nella parte frontale del reattore, subito dietro la finestra in quarzo. Ed una parte a cupola sul retro fatta di moduli rivestiti con materiale attivo. I moduli sono di tre forme differenti: esagonale, semi-esagonale e pentagonale in modo che possano essere arrangiati a fare una forma quasi sferica. L'utilizzo di un assorbitore di forma circolare ed un secondo concentratore ha consentito che si ottenessero un flusso più omogeneo e quindi distribuzioni di temperatura più uniformi rispetto alla versione precedente. Inoltre, il design a cavità fa in modo che molte superfici attive del reattore si interfaccino fra loro e non più con l'esterno. Quindi le perdite per re-irraggiamento sono notevolmente ridotte [24].

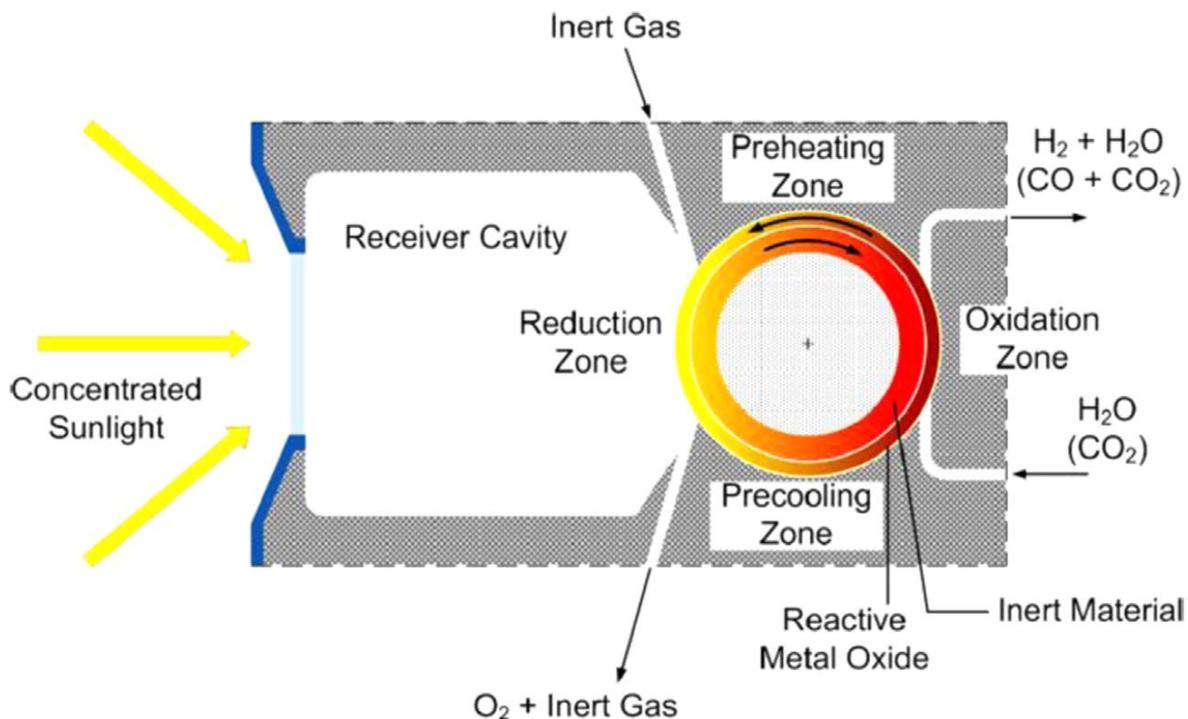


**Fig.49:** Schema di reattore strutturato con assorbitore emisferico [24].

Basandosi sull'Internally circulating fluidized bed mostrato in fig.36, i ricercatori della Niigata University, Giappone, hanno proposto lo "Spouted Bed Reactor" che funziona sostanzialmente allo stesso modo. Il motivo per cui si è iniziato a sperimentare questo reattore con ossidi di ferro è che il buon trasporto di massa e di calore che lo caratterizzano può aiutare ad inibire la sinterizzazione di cui le ferriti soffrono. A seconda del gas in ingresso

si effettua la riduzione termica o l'ossidazione. Nello step di riduzione viene inserito azoto o altri gas inerti e nello step di ossidazione  $\text{H}_2\text{O}$  e/o  $\text{CO}_2$ . Questo reattore è stato testato per la riduzione termica con  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{ZrO}_2$  (supportato con ossido di zirconio) usando un simulatore solare. Nel primo test era programmato di effettuare solo la riduzione, rimuovere le polveri ed effettuare l'idrolisi altrove. I test successivi sono stati svolti completi di entrambi gli step. Durante la riduzione si sono raggiunte temperature di 1773-1883 K nel draft tube e di 1373-1523 K nella regione anulare. Approssimativamente il 35% del  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{ZrO}_2$  è stato convertito nella sua specie ridotta e riconvertito nell'ossido di partenza producendo idrogeno [24].

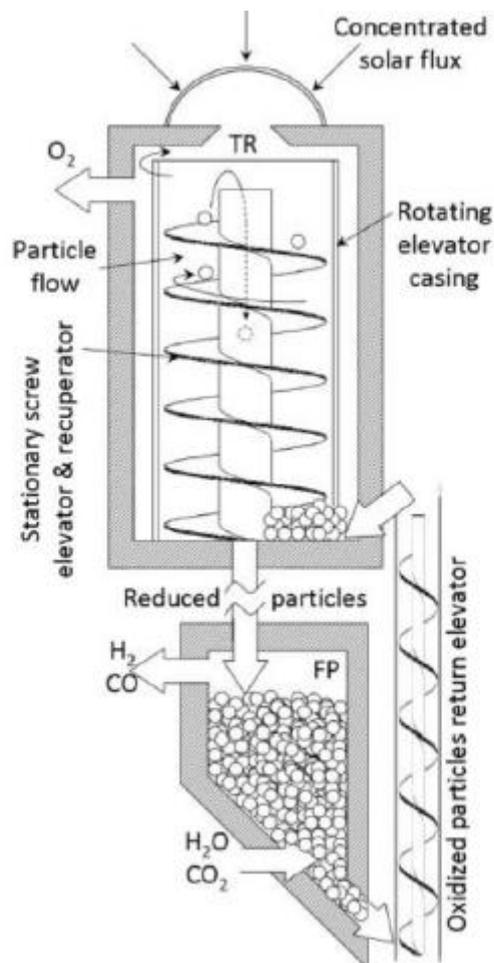
Fra i reattori rotativi impiegati per la riduzione termica di ferriti, oltre il CR5, vi è quello proposto nel 2006 dai ricercatori dell'Università di Tokyo. Il reattore rotante è costituito da un cilindro rivestito con ferriti che ruota fra due camere. In una delle due avviene la WS e nell'altra la TR. Il cilindro del reattore è di 40 mm di diametro ed è stato rivestito separatamente con ossido di cerio e ferriti. Più interessante è la versione di questo reattore proposta dal gruppo della University of Minnesota, USA. L'idea alla base di questo progetto è il recupero termico, mediante scambio termico radiativo, da un cilindro rotante cavo di materiale redox poroso verso un cilindro inerte che ruota in direzione opposta.



**Fig.50:** Schema di reattore rotativo con recupero termico ideato dai ricercatori dell'Università del Minnesota [24].

Il vantaggio di questi reattori rotativi è che in ogni momento parte degli ossidi metallici vengono ridotti e parte vengono ossidati. Quindi in questo modo viene assicurata una produzione continua di combustibile. Il cilindro interno inerte serve solo per il recupero termico, assorbe il calore dalla zona di riduzione e lo cede agli ossidi metallici che si spostano verso quella zona. Modelli di scambio termico hanno predetto un recupero anche superiore al 50% se vengono impiegati lunghi periodi di rotazione e pareti sottili dei cilindri. Nessuna implementazione di questo reattore è stata registrata [24].

Il consorzio di ricercatori americani composto da SNL, Bucknell University e Arizona State University ha proposto il “moving packed bed reactor” schematizzato in fig.51. Le particelle degli ossidi vengono trasportate verso l’alto dal rotating elevator casing dove vengono colpite, nella parte superiore, dalla radiazione solare concentrata che entra dalla finestra. Le particelle di ossidi metallici vengono scaldate direttamente, si riducono, e vengono fatte entrare nel condotto centrale dove cadono per gravità in un recipiente in cui verrà svolta la successiva ossidazione. Quando la specie ridotta cade nel condotto cede calore agli ossidi che salgono e che ancora devono essere ridotti.



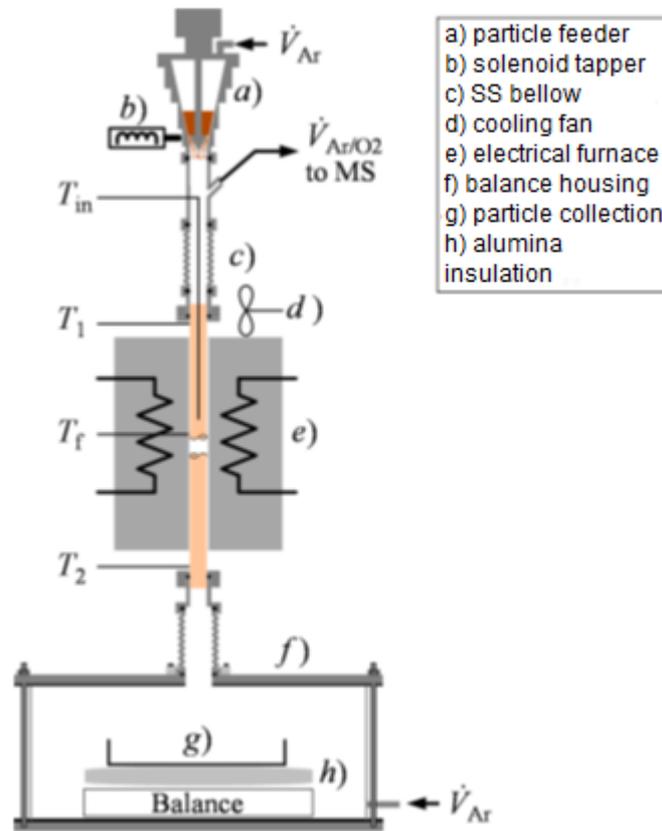
**Fig.51:** Schema di reattore moving packed bed [24].

L'ossigeno che viene prodotto durante la riduzione termica viene pompato via. Nella sezione di produzione del combustibile, le particelle ridotte vengono esposte ad un flusso di H<sub>2</sub>O e/o CO<sub>2</sub>. L'idrogeno e l'anidride carboniosa vengono prelevate dalla parte superiore di questa camera mentre l'agente chimico ridotto, che si sarà ossidato allo stato di partenza, viene separato dalla CO<sub>2</sub>/vapore e mediante un "return elevator" viene re-inserito nel rotating elevator casing. Il vantaggio di questa configurazione è la separazione spaziale dei due ambienti che possono lavorare a pressione diversa e temperatura diversa. Mediante simulazioni è stato possibile stimare un'efficienza di conversione in H<sub>2</sub> o CO maggiore del 30%. Tuttavia, il moving packed bed ancora non è stato testato in alcun modo [24].

#### **4.7 Reattori/Ricevitori solari per cicli termochimici a base di Cerio**

Fra i reattori solari impiegati per la sperimentazione del ciclo termochimico a base di cerio quelli che hanno ottenuto i risultati più incoraggianti sono i reattori strutturati a cavità contenente materiale poroso irradiato direttamente. Altri reattori, come quelli ad aerosol irradiati indirettamente, hanno fatto registrare delle efficienze minori. I reattori ad aerosol sono pensati per svolgere solo la riduzione termica mentre nei reattori strutturati viene effettuato l'intero ciclo termochimico semplicemente cambiando flusso di gas di alimento e, eventualmente, condizioni di temperatura e pressione. I ricercatori dell'ETH/PSI hanno proposto il reattore ad aerosol irradiato indirettamente schematizzato in fig.52. Il reattore è costituito da particelle di 100 nm – 100 μm che vengono inserite dalla parte superiore e scorrono verso il basso in controcorrente con un flusso di Argon. Le particelle possono essere inserite continuamente o con piccoli batch da 180 s circa. L'ossigeno che viene rilasciato durante la riduzione termica dell'ossido di cerio viene rimosso e trasportato verso l'alto dal flusso di gas inerte. Il calore necessario alle reazioni dovrebbe essere fornito dalla radiazione solare concentrata che viene assorbita dalla superficie esterna dei tubi opachi e viene trasmessa all'interno. Negli esperimenti, tuttavia, il tubo di allumina viene riscaldato elettricamente. Il solenoid tapper serve a fornire delle pulsazioni/vibrazioni per evitare che si generino dei depositi di particelle di ossido di cerio nella parte iniziale del condotto. Al termine del tubo di allumina le particelle di ossido di cerio vengono raccolte su di una bilancia posizionata all'interno di un piccolo vessel. Il flusso di gas inerte viene inserito all'interno di questo vessel e ripercorre verso l'alto il tubo di allumina prima di essere prelevato subito prima del particle feeder. Durante la sperimentazione il reattore è stato portato ad una

temperatura di 1723-1873 K mentre venivano inserite una portata di ossido di cerio di 50 Scm<sup>3</sup>/s e 200-800 Scm<sup>3</sup>/s di argon.



**Fig.52:** Schema di aerosol reactor per la riduzione termica di ossidi di cerio non-stoichiometrici [44].

Gli esperimenti hanno mostrato che il fattore di non-stoichiometricità  $\delta_{measured}$  dopo la riduzione cresce all'aumentare della temperatura di riduzione (nel range investigato) ed al diminuire della dimensione delle particelle (passando da particelle con diametro medio di 21  $\mu\text{m}$  a 12  $\mu\text{m}$ ). Le misurazioni sono affette ancora da un'incertezza abbastanza elevata, ma il  $\delta_{measured}$  varia approssimativamente fra 0.01 a circa 0.055. L'efficienza termochimica del ciclo, calcolata secondo la (89), considerando una portata di CeO<sub>2</sub> iniziale pari a 462 mg/s, è di 0.55-0.65%.

$$\eta_{thermochemical} = \frac{\Delta h_{stored} \dot{n}_{O_2}}{\dot{Q}_{furnace} + \dot{n}_{Ar} E_{Ar}} \quad (89)$$

Con  $\Delta h_{stored}$  viene indicata l'energia chimica stoccata nell'ossido di cerio ridotto, considerando che sia entrato con  $\delta = 0$ . Con  $\dot{n}$  viene indicata la portata molare mentre  $E_{Ar}$  è la penalità energetica associata alla produzione di 1 mol di Argon, pari a 20 kJ/mol [44]. I risultati migliori sono stati ottenuti con reattori con ricevitore a cavità del tipo mostrato in

fig.53. Il reattore utilizza una finestra piana smontabile in quarzo o silice ( $\text{SiO}_2$ ). La posizione e la dimensione della finestra sono frutto di un'ottimizzazione fra radiazione entrante e complessivamente uscente per re-irraggiamento. Qualora si volesse lavorare sottopressione, la finestra piana è sostituita con un'altra non-planare in grado di resistere almeno ad 1 atm di  $\Delta P$ . Subito dopo la finestra è possibile notare il CPC, per un'ulteriore concentrazione della radiazione solare, che permette la riduzione delle dimensioni dell'apertura alla cavità. Quest'ultima è coibentata con diversi strati di materiale isolante, ognuno dei quali ottimizzato per lavorare in un range di temperatura. Lo strato più interno deve essere otticamente molto denso cosicché la radiazione ed i prodotti gassosi non vi penetrino all'interno. Generalmente viene usata l'allumina. All'interno della cavità è posto il cerio poroso che può essere sistemato in diverse configurazioni. Il gas inerte può essere inserito direttamente nella cavità o attraverso l'apertura frontale. La scelta migliore è quella di ottimizzare il flusso dai due ingressi in modo che vengano puliti CPC ed apertura da eventuali depositi di ceria [20]. Utilizzando una potenza solare in ingresso di 1.9 kW sull'ossido di cerio monolitico, lavorando fra  $T_{\text{red}} = 1913 \text{ K}$  e  $T_{\text{ox}} = 1173 \text{ K}$ , è stato possibile ottenere un'efficienza solar-to-fuel di picco di 0.7% e 0.8% per WS e CDS ed un'efficienza media dello 0.4%. L'efficienza è stata calcolata secondo la seguente formula:

$$\eta_{\text{solar-to-fuel}} = \frac{r_{\text{fuel}} \Delta h_{\text{fuel}}}{\dot{Q}_{\text{solar}} + r_{\text{inert}} E_{\text{inert}}} \quad (90)$$

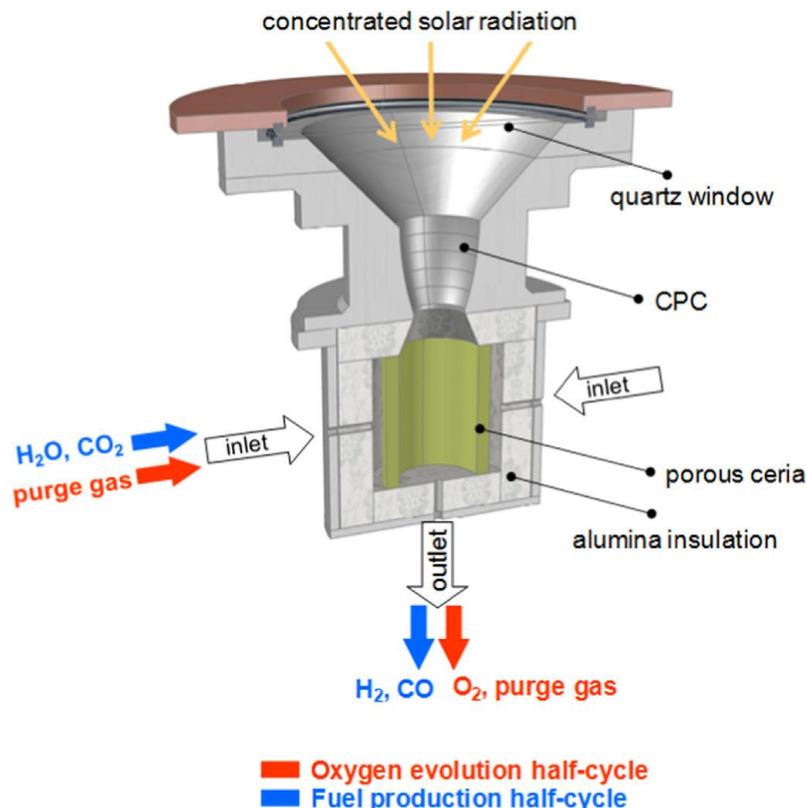
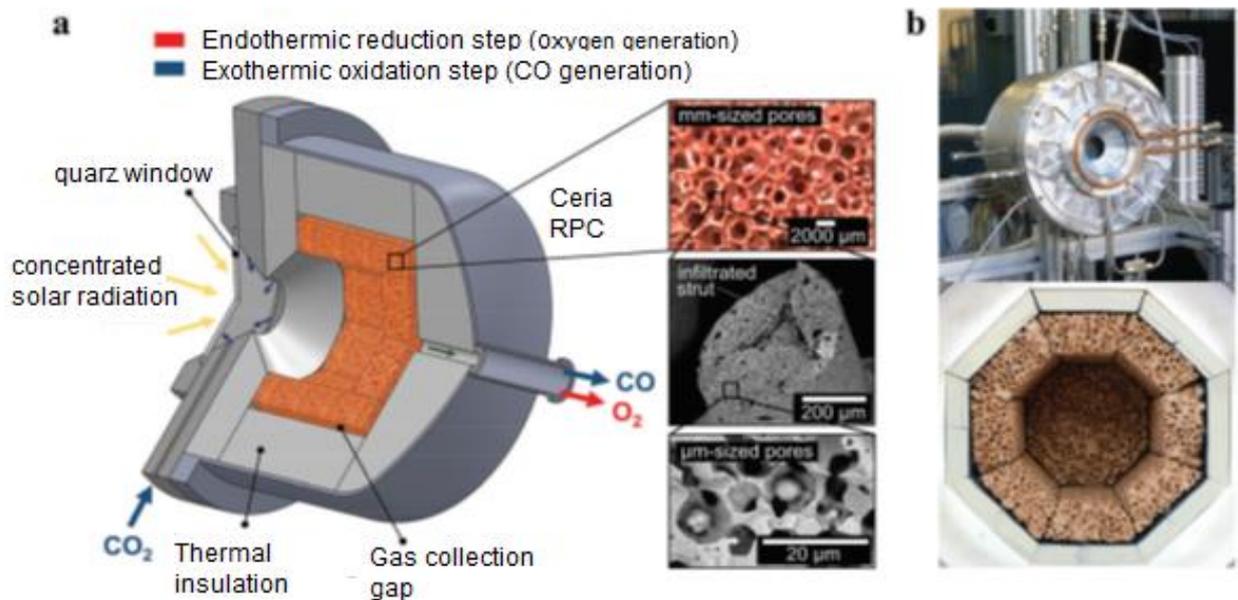


Fig.53: Schema di reattore solare a cavità adoperato per cicli termochimici a base di ossidi di cerio [21].

Con  $r$  viene indicata la portata molare mentre  $E_{\text{inert}}$  indica la penalità energetica per ottenere una mole di gas inerte. L'efficienza solar-to-fuel calcolata secondo la (90) è il rapporto fra l'energia totale in uscita dal processo fratto l'energia totale in ingresso [21]. Le basse efficienze ottenute non sono causate da limitazioni nelle reazioni termochimiche ma essenzialmente dalla configurazione del reattore. Il 50% della potenza termica, infatti, è persa per conduzione mentre il 41% è persa per re-irraggiamento attraverso l'apertura. Negli esperimenti successivi, la configurazione geometrica del reattore è stata mantenuta ma è stato variato il modo in cui l'ossido di cerio è stato disposto dentro la cavità. Al posto di  $\text{CeO}_2$  monolitico sono stati usati dei feltri (Ceria felts). Con una potenza solare in ingresso di 3.6 kW, effettuando la TR a 1800 K e la WS/CDS a 1100 K, è stato possibile produrre syngas con rapporto H/C variabile da 0.25 a 2.34. Sono stati fatti dieci cicli consecutivi e si è palesata la sublimazione del feltro. L'efficienza media solar-to-fuel (pesata sui dieci cicli) è risultata essere di 0.09%, minore di quella ottenuta con ossido di cerio monolitico e pari a 0.4%. La minore efficienza è stata attribuita a limitazioni di scambio termico. I feltri di  $\text{CeO}_2$ , infatti, hanno una bassa conduttività termica ed una densità ottica elevata. Di conseguenza, la radiazione solare non riesce a penetrare in profondità e riscalda solo gli strati superficiali. A causa della bassa conduttività termica, inoltre, si generano dei forti gradienti di temperatura. Negli strati inferiori non si raggiungono le temperature necessarie alla reazione di riduzione termica che avviene perlopiù nello strato superficiale. La deposizione di  $\text{CeO}_2$  sublimato sul CPC e sulla finestra è causata dalle alte temperature raggiunte sulla superficie del feltro [21][23]. Per superare questo problema, i ricercatori dell'ETH/PSI, in collaborazione con la Caltech (California Institute of Technology), hanno proposto una schiuma ceramica porosa reticolata composta da ossido di cerio. La schiuma viene chiamata con l'acronimo RPC (Reticulated Porous Ceramic) ed è costituita da una struttura con pori di dimensione dell'ordine dei mm. Adottando questa soluzione la radiazione è in grado di penetrare molto più in profondità e può essere assorbita meglio. Lo scambio termico migliora notevolmente perché entra in gioco anche quello convettivo e non solo quello conduttivo. I gradienti di temperatura si riducono, una superficie maggiore è coinvolta nelle reazioni e la sublimazione viene inibita. Per una potenza in ingresso di 3.8 kW, lavorando fra 1873-1273 K, si è registrata un'efficienza solar-to-fuel di 1.73%. La cinetica della reazione di ossidazione, tuttavia, risulta limitata dalla bassa area specifica superficiale. La reazione di ossidazione ha impiegato più di quattro volte il tempo necessario al feltro per giungere a termine. Tendenzialmente la bassa densità ottica è ottenuta a scapito dell'aria superficiale. Nelle nostre applicazioni però c'è la necessità di un materiale che faccia una

buona sintesi fra le due proprietà. Per superare questo ostacolo è stato realizzato un RPC con doppia scala di porosità. L'unica differenza fra gli RPC con singola scala di porosità e gli ultimi RPC sono i pori negli "struts" (montanti). Con tale struttura è stata registrata una completa ossidazione in circa 10 minuti mentre precedentemente veniva svolta in circa 30 minuti [21][23]. Con una potenza solare in ingresso di 3.8 kW, lavorando con  $T_{red}$  di 1773 K e  $T_{ox}$  di 1273, è stato possibile ottenere un'efficienza media su 20 cicli di 1.73% [45]. Rispetto alla prima versione di RPC, inoltre, quella con doppia scala di porosità permette di impiegare il 33% di ossido di cerio in meno. Successivamente il reattore a cavità con RPC dual-scale porosity è stato usato per dimostrare la produzione di Kerosene mediante FT. Con una potenza solare di 3.8 kW sono stati effettuati 291 cicli con temperatura di riduzione ed ossidazione rispettivamente di 1873 K e 1473 K. L'efficienza solar-to-fuel pesata su 291 cicli è risultata essere di 1.72% [46]. Recentemente è stata ottenuta un'efficienza solar-to-fuel di 5.25% usando RPC con doppia scala di porosità in un reattore a cavità di seconda generazione che migliora lo scambio termico e di massa. Lo schema del reattore è mostrato in fig.54.



**Fig.54:** (a) Schema di reattore solare a cavità caricato con RPC di ossido di cerio non-stechiometrico per la dissociazione della CO<sub>2</sub> in CO. (b) Vista della parte frontale ed interna del reattore [47].

La configurazione del reattore è stata ottimizzata con modelli 3D di scambio termico e CFD. Gli esperimenti sono stati condotti utilizzando radiazione solare artificiale prodotta dal HFSS nell'ETH di Zurigo. La potenza solare in ingresso è stata fatta variare fra 2.4 - 4.1 kW. La temperatura di riduzione è stata fatta oscillare fra 1450-1500°C mantenendo una pressione di 10-1000 mbar, mediante pompa di vuoto, ed inserendo una portata di argon di 0.625-0.7

Sl/min. L'ossidazione viene condotta a temperature di 700-1000°C, inserendo una portata di CO<sub>2</sub> di 3-7 Sl/min. Questo step viene condotto in assenza di radiazione solare concentrata ed il reattore viene raffreddato alle temperature desiderate. La pressione nello step di ossidazione è quella ambiente. Ogni step dura circa 15 minuti. L'efficienza solar-to-fuel è calcolata secondo la (91) considerando che  $\Delta H_{fuel} = 283 \text{ kJ/mol}$ , la portata molare di combustibile viene integrata sulla durata dello step di ossidazione mentre  $Q_{vacuum}$  e  $Q_{inert}$  sono le penalità associate alla pompa di vuoto ed alla portata di Argon.

$$\eta_{solar-to-fuel} = \frac{\Delta H_{fuel} \int r_{fuel} dt}{Q_{solar} + Q_{vacuum} + Q_{inert}} \quad (91)$$

Tale efficienza è risultata essere del 5.25%. Considerando che  $Q_{input} = Q_{solar} + Q_{inert} + Q_{vacuum}$ , è stato stabilito che l'energia necessaria per condurre la reazione di riduzione è l'8.8% di  $Q_{input}$ . La pressione necessaria ad indurre il  $\delta_{red} - \delta_{ox}$  sufficiente è superiore a 10 mbar (valore abbastanza moderato), di conseguenza la perdita di energia associata alla pompa di vuoto è il 2.4% di  $Q_{input}$ . La caduta di pressione sull'RPC è inferiore a 0.1 mbar ed è perciò stata trascurata. La penalità energetica legata al gas inerte è di 0.6%  $Q_{input}$ . In realtà durante questa sperimentazione è stato dimostrato che può essere utilizzato un flusso di aria come gas di spurgo, ottenendo risultati del tutto analoghi. Ragione per cui la penalità associata al gas inerte potrebbe anche essere trascurata. L'attenuazione della radiazione da parte della finestra in quarzo, per riflessione ed assorbimento, partecipa al 6.6% di  $Q_{input}$ . La quota di calore re-irradiata mediante l'apertura è del 9.5% di  $Q_{input}$ . Le perdite per conduzione ammontano a 9.3%  $Q_{input}$  e possono essere ridotte con uno scaling del reattore. Tutti questi meccanismi di perdita dissipano circa il 37% dell'energia complessivamente entrante. Il temperature swing tra riduzione ed ossidazione, da solo, fa perdere circa il 60% di  $Q_{input}$ . Per rendere la reazione di ossidazione termodinamicamente favorevole, la temperatura del reattore deve essere ridotta. Una volta svolto lo step di ossidazione, però, il reattore deve essere nuovamente riscaldato alla temperatura di riduzione. Questo meccanismo di perdita può essere attenuato dotando il reattore di accumulo termico o ideando un design che prediliga il recupero del calore [47].

## 4.8 Considerazioni sui reattori solari

I reattori solari per processi termochimici appena descritti non sono gli unici che sono stati testati o ideati. Nei paragrafi precedenti sono stati riportati e descritti quelli più peculiari e quelli con cui sono stati ottenuti i risultati migliori. In base a quanto appreso possono essere fatte alcune considerazioni. La maggior parte delle soluzioni adottate prevede l'utilizzo di reattori irradiati direttamente perché sono in grado di raggiungere delle temperature, sul sito di reazione, più elevate. Nei reattori a cavità viene utilizzata una finestra, generalmente in quarzo, per separare l'ambiente di reazione da quello esterno. La radiazione solare passa attraverso la finestra e viene attenuata per assorbimento o riflessione. L'utilizzo della finestra comporta un aumento delle perdite ottiche ma permette che si possa lavorare a pressioni differenti da quella atmosferica e riduce lo scambio termico verso l'esterno. Inoltre, per molti processi d'interesse si è potuto notare un incremento di ordini di grandezza del rateo di reazione se l'ambiente del reattore viene confinato da quello esterno. Il vero problema sorge quando viene minata l'integrità della finestra o delle sue proprietà ottiche. Durante il processo termochimico delle impurità possono andare a depositarsi sulla finestra andando ad impedire che la radiazione penetri. Questo si traduce immediatamente in un calo della potenza solare entrante. Inoltre, le impurità che non lasciano passare la radiazione solare, si scaldano e generano dei forti gradienti termici che la finestra non può sopportare. Per evitare tutto questo viene utilizzato un flusso di gas inerte per pulire la finestra a scapito, però, dell'efficienza complessiva del ciclo. I reattori scaldati indirettamente non hanno questo problema perché usano un ricevitore per trasferire il calore al sito di reazione confinato al proprio interno. La maggior parte dei reattori irradiati indirettamente non utilizza la finestra ma qualora ci fosse non ci sarebbe il bisogno di pulirla perché sarebbe costantemente separata dal sito di reazione dal ricevitore opaco. Oltre al fatto che lo scambio di calore intermedio ricevitore/reagenti riduce le temperature operative, il problema dei reattori irradiati indirettamente è l'integrità del materiale opaco del ricevitore. Questo si scalda a temperature molto elevate e deve comunque garantire che le sue proprietà fisico-chimiche vengano mantenute per molti cicli consecutivi. In questo senso di fondamentale importanza sarà lo sviluppo dei materiali adoperati. I reattori solari utilizzati per i cicli termochimici sono più sollecitati di quelli usati per i processi di solar upgrading. Le reazioni di reforming, gassificazione o cracking avvengono a temperature inferiori di quelle a cui avviene la riduzione termica degli ossidi metallici. Nei processi di solar upgrading, inoltre, può essere utilizzato un catalizzatore che facilita il processo. Un aspetto che mette a dura prova i reattori che conducono entrambi gli step di un ciclo termochimico, e le loro efficienze,

è il temperature swing. Il reattore, ad intervalli più o meno regolari, deve essere raffreddato e riscaldato, sopportando escursioni di centinaia di gradi. L'energia che viene utilizzata per scaldare il reattore è l'energia solare, che quindi non può essere usata per condurre le reazioni chimiche. Inoltre, portare il reattore alle temperature di reazione fa crescere anche il tempo necessario per svolgere il processo. Per cercare di superare questo problema sono stati svolti cicli con materiali che tendono a minimizzare il salto termico. Oltre a ciò, sono stati ideati molti reattori che cercano di recuperare il calore in vari modi ma molti di essi non hanno raggiunto risultati soddisfacenti ed altri non sono ancora stati testati. In alternativa, si è pensato di effettuare il ciclo termochimico in maniera isoterma. Le reazioni di riduzione termica ed ossidazione vengono condotte alla stessa temperatura cambiando il flusso di gas in ingresso. Durante la riduzione viene inserito un flusso di gas inerte mentre durante l'ossidazione viene inserito vapore e/o CO<sub>2</sub>. Il problema è che, a queste condizioni di temperatura, la reazione di ossidazione non è termodinamicamente favorita e presenta una resa notevolmente inferiore. Per di più, il regime termico in cui si lavora può fare in modo che avvenga riduzione termica anche durante lo step di ossidazione. Nel complesso, inoltre, lavorare isotermicamente fa incrementare le perdite per re-irraggiamento perché in media si tengono delle temperature superiori per un maggiore lasso di tempo [23][24]. La scelta migliore sembra essere quella di usare un ciclo termochimico che presenti un basso temperature swing e dotare il reattore di accumuli termici o metodi per il recupero interno del calore [24]. È stato stimato che la produzione di idrogeno mediante cicli termochimici solari possa essere competitiva con l'elettrolisi se viene raggiunta un'efficienza media annuale solar-to-fuel di almeno il 20% [23]. Mentre fino al 2017, la più alta efficienza solar-to-fuel registrata è stata di 5.25%. Si stima che, se il target finale è quello di produrre combustibili sintetici mediante FT, un'efficienza complessiva del 7% (considerando perdite ottiche, del reattore solare e del processo FT) possa essere sufficiente per rendere competitiva questa tecnologia con altre rinnovabili più collaudate [47].

In fig.55 viene fatto un confronto fra le efficienze solar-to-chemical raggiunte da alcuni reattori per processi termochimici. Sulle ordinate è riportata la taglia del reattore, in scala logaritmica, mentre sulle ascisse sono riportate l'efficienza ed il tempo impiegato per raggiungere tale valore. I processi che utilizzano degli agenti carboniosi, come la riduzione carbo-termica dello ZnO e la gassificazione, presentano delle efficienze solar-to-chemical superiori al 10% già con impianti di taglia inferiore ai 10 kW. Quando è stato fatto lo scaling di questi reattori, come ci si aspettava, l'efficienza è cresciuta ulteriormente. Inoltre, il tempo necessario per il raggiungimento di questi risultati è stato di circa 10 anni. L'efficienza del

ciclo termochimico che prevede la riduzione termica dello ZnO, nonostante sia stato sviluppato per più di 15 anni, non ha mai oltrepassato lo 0.3%. Al contrario, con il ciclo termochimico a base di ossidi di cerio si è riusciti ad ottenere delle efficienze del 3% impiegando meno di 10 anni. Mentre le ferriti e lo ZnO presentano un alto potenziale termodinamico, ingegneristicamente mostrano dei problemi che sono difficilmente risolvibili. Il problema della ricombinazione dei prodotti, successivo alla riduzione termica dello ZnO, non è attualmente superabile a meno di adottare provvedimenti che affossino l'efficienza del ciclo. La maggior parte delle ferriti viene ridotta ad una temperatura superiore a quella di fusione ed è soggetta a sinterizzazione durante operazione ciclica. Le ferriti dopate che non presentano questo effetto, d'altro canto, ancora non forniscono dei ratei di produzione di combustibile apprezzabili. Le fasi di ossido di cerio non stechiometrico, invece, non sono afflitte da problemi di questo tipo.

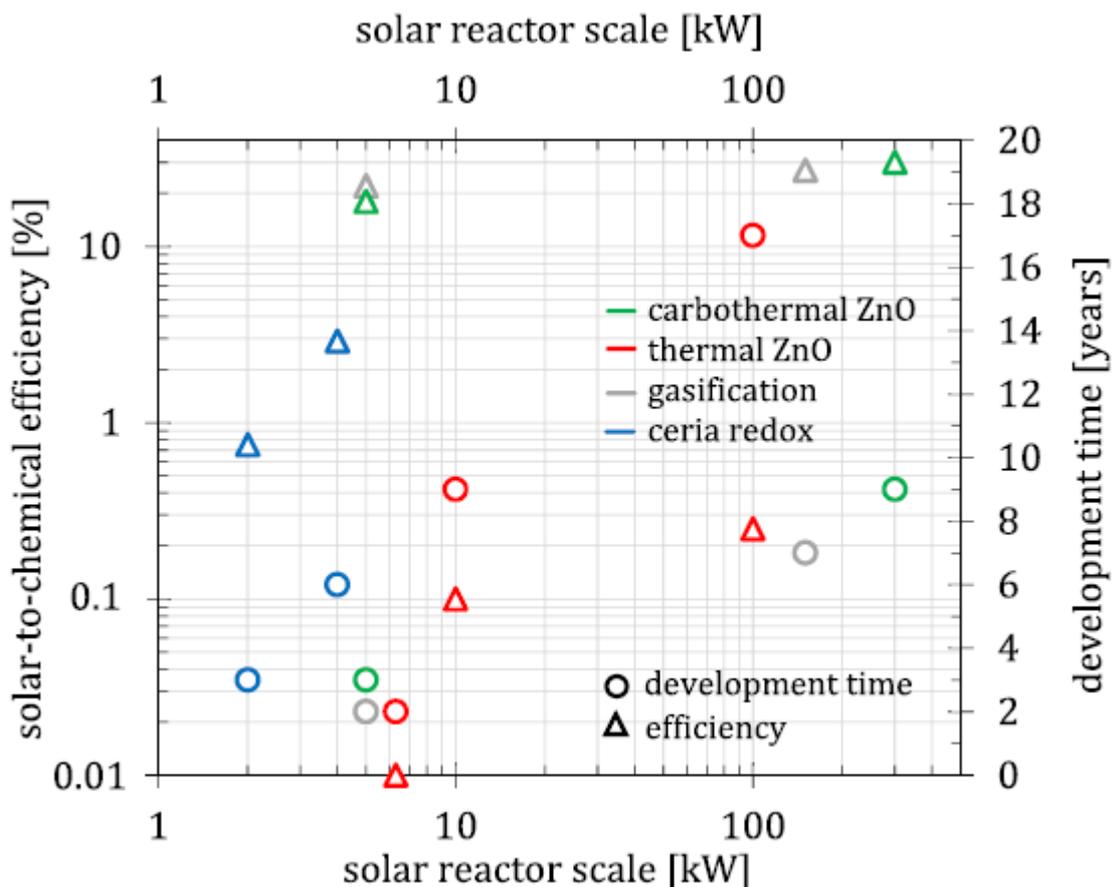


Fig.55: Confronto dell'efficienza di alcuni reattori per processi termochimici [20].

Il motivo per cui il ciclo a base di cerio sembra essere quello più fruibile nel prossimo futuro non è solo legato al fatto che l'efficienza solar-to-fuel più alta fra tutti i cicli termochimici è stata ottenuta con ossidi di cerio irradiati direttamente in un reattore strutturato, bensì dal fatto che non ci siano fenomeni fisico-chimici che ne impediscano la ciclabilità nel tempo. In

continuo divenire è il modo di sistemare l'ossido di cerio all'interno del reattore. La svolta è stata raggiunta quando è stato utilizzato l'RPC con doppia scala di porosità. Sotto studio da parte dei ricercatori dell'Università del Minnesota vi è anche un "three-dimensional ordered macroporous" (3DOM) di  $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ , una sorta di RPC con tripla scala di porosità, che si prevede possa ulteriormente far incrementare i ratei di reazione durante l'ossidazione [21]. Come è stato illustrato nella sezione dedicata ai cicli termochimici basati sugli ossidi di cerio, sono oggetto di ricerca anche diversi schemi di dopaggio per incrementare i ratei di rilascio di ossigeno durante la riduzione e quelli di produzione del combustibile durante l'ossidazione. Considerando questi aspetti si può intuire che il ciclo termochimico a base di cerio presenti ancora notevoli margini di miglioramento. Nell'esperimento dove è stata ottenuta l'efficienza solar-to-fuel più alta (5.25% da Marxer et al [47]) è stato dimostrato che circa il 60% della potenza totale in ingresso è persa a causa del temperature swing. Quindi, lo sviluppo di metodi più innovativi per incrementare i ratei di produzione del combustibile sarà sicuramente utile. Tuttavia, per raggiungere il target dell'efficienza solar-to-fuel di circa il 20% sarà indispensabile lo sviluppo di metodi efficaci per il recupero del calore. Marxer ed il suo gruppo di ricerca hanno proposto come possibile accumulo ad alta temperatura l'utilizzo di un packed-bed con pietre solide. Essi hanno stimato che recuperando anche solo la metà dell'energia persa durante il temperature swing sarebbe possibile ottenere delle efficienze solar-to-fuel superiori al 20%.

## Capitolo 5: Modellizzazione di riflettore e ricevitore dell'Energy Center Lab di Torino

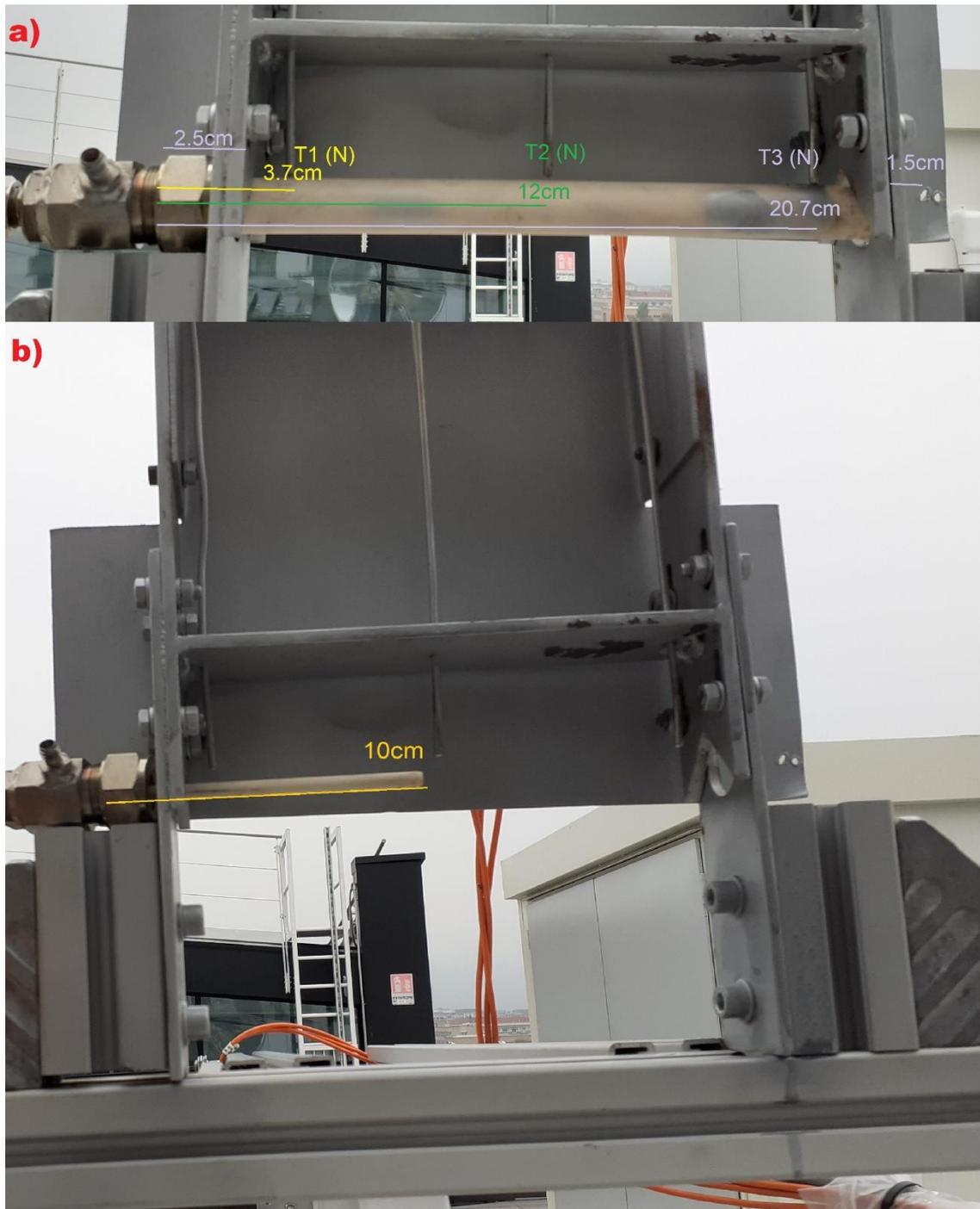
Sul tetto dell'Energy Center Lab di Torino è installato un concentratore solare paraboloidico dell'Electronic Machining srl. Il riflettore, mostrato in fig.56, ha un angolo di rim di  $45^\circ$  ed il punto focale si trova ad una distanza di circa 0.92 m. Il piatto è costruito con alluminio rivestito con un film polimerico. Il concentratore è munito di un sistema di tracking a due assi in grado di orientare la struttura nella maniera descritta nell'apposita sezione.



**Fig.56:** Concentratore paraboloidico ubicato sul tetto dell'Energy Center Lab di Torino.

La radiazione solare viene concentrata e convogliata verso il ricevitore mostrato in fig.57. Questo è costruito con allumina sinterizzata color bianco/avorio. Il ricevitore è sostanzialmente un cilindro cavo con un raggio esterno di 8.95 mm ed uno interno di 6.075 mm. La lunghezza compresa fra i due incastri è di 19.4 cm mentre quella complessiva, fra i due raccordi, è di circa 24 cm. All'interno del ricevitore vi è la possibilità di far scorrere una portata di argon e metano per studiare il cracking solare del  $\text{CH}_4$  in  $2\text{H}_2$  e C. La temperatura sul ricevitore è misurata mediante tre termocoppie esterne di tipo N, visibili in fig.57a, e da una termocoppia interna di tipo B, mostrata in fig.57b. Il conduttore positivo della termocoppia di tipo N è costituito da Nicrosil, una lega di nickel contenente il 14.4% in peso di cromo e l'1.4% di silicio. Il conduttore negativo è fatto di Nisil ovvero una lega al 95.5% in peso di nickel, 4.4% di silicio ed alcune tracce di magnesio. Le temperature approssimative di utilizzo al giunto caldo sono di  $0\text{-}1150^\circ\text{C}$  in uso continuo e  $-270\text{-}1300^\circ\text{C}$  per una breve

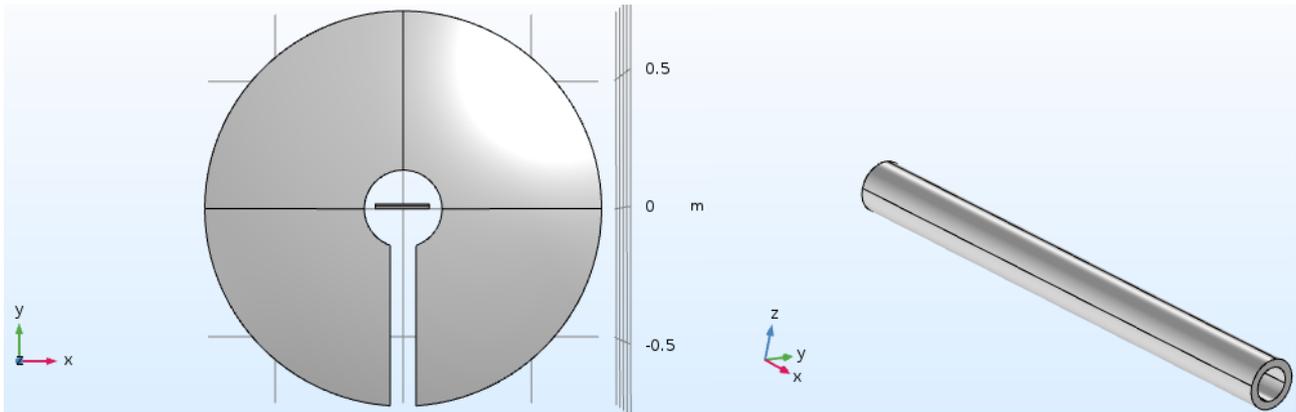
durata. I conduttori della termocoppia di tipo B sono costruiti con platino e rodio ed il range di temperature di lavoro è approssimativamente di 0-1820 °C (fonte: CEI IEC 584-1).



**Fig.57:** Ricevitore solare in allumina installato sul tetto dell'Ec-Lab di Torino. In alto (a) sono mostrate le dimensioni del ricevitore e le posizioni delle termocoppie esterne. In basso (b) è mostrata la disposizione della termocoppia interna.

Il sistema riflettore paraboloidico-ricevitore è stato modellizzato mediante COMSOL Multiphysics®, un software di simulazione agli elementi finiti. I software di questo tipo forniscono una soluzione numerica a problemi descritti da sistemi di equazioni differenziali

alle derivate parziali. La geometria in esame, una volta riportata sul software, viene discretizzata in tanti piccoli elementi, che nel caso 3D sono di forma tetraedrica o esaedrica, all'interno dei quali la soluzione viene approssimata con polinomi di vario grado [48]. Su COMSOL verrà modellizzato il concentratore paraboloidico che riflette la radiazione solare incidente e la concentra sul suo punto focale in cui è posizionato il ricevitore in allumina. Questo assorbe parte della radiazione solare concentrata e si riscalda. La temperatura del ricevitore viene ridotta dai meccanismi di scambio termico con l'ambiente. I moduli di COMSOL utilizzati per simulare la fisica del sistema sono il "Ray Tracing-Geometrical Optics" e "Heat Transfer in Solid". Con il primo modulo viene studiata la riflessione dei raggi solari sul piatto paraboloidico e la successiva concentrazione della radiazione sul ricevitore. Questo studio è di tipo transitorio. Con il secondo modulo si studia lo scambio termico del ricevitore. Tale studio può essere condotto in regime stazionario o transitorio. Il modulo Ray Tracing, visto che la diffrazione è ignorata, può essere utilizzato quando la lunghezza d'onda della radiazione è molto inferiore alle dimensioni del più piccolo dettaglio della geometria. Nel nostro caso, il dettaglio più piccolo è il raggio interno del ricevitore, pari a 6.075 mm, mentre la lunghezza d'onda della radiazione è dell'ordine dei nm. La particolarità del Ray Tracing è che, anziché esprimere un certo numero di  $\Delta t$  [s] (time steps), come in un normale transitorio, viene indicata una certa lunghezza ottica. Una volta che la radiazione percorre tale lunghezza la simulazione viene arrestata. Nel caso in esame è rilevante sapere come la radiazione si comporta fra riflettore e ricevitore (posto a 0.92 m dal concentratore). Per questo motivo, il percorso ottico è stato scelto di poco superiore alla lunghezza focale e pari a 1.2 m. In accordo con la tab.3, l'indice di rifrazione dell'aria è stato posto uguale a 1.0003. La velocità della radiazione solare nell'aria può essere calcolata dividendo la velocità della luce per l'indice di rifrazione. Pertanto, il tempo necessario alla radiazione per percorrere la distanza ottica in aria è di  $4.0028 \cdot 10^{-9}$  s. Alla fine della simulazione verranno salvate le informazioni del primo time step (quando la radiazione viene riflessa dal piatto paraboloidico) e dell'ultimo (quando la radiazione ha percorso 1.2 m). Inoltre, anche le informazioni dei raggi che interagiscono con qualsiasi ostacolo posto fra 0 e 1.2 m vengono salvate. In fig.58 è possibile osservare lo schema di riflettore e ricevitore riportato su COMSOL. La geometria del concentratore paraboloidico è stata importata dalla libreria di COMSOL. Come parametri di input è stato necessario fornire l'angolo di rim, la lunghezza focale ed il diametro del foro centrale. Dalla fig.56 si nota che il foro, su cui è installato il braccio di supporto del ricevitore, è più piccolo di quello mostrato in fig.58.



**Fig.58:** A sinistra: insieme di riflettore e ricevitore solare. A destra: zoom sul ricevitore solare.

Sul software è stato costruito con un raggio maggiore per tenere in considerazione l'ombreggiamento che le piastre del ricevitore fanno sul concentratore. Come è possibile notare dalla fig.57, infatti, le piastre metalliche ombreggiano un'area di concentratore pari a circa  $0.0942 \text{ m}^2$ . Visto che l'ombra delle piastre è proiettata nella regione centrale, si è pensato di considerare l'area del foro uguale a quella dell'ombreggiamento. Di conseguenza il raggio del foro è risultato essere di  $17.31 \text{ cm}$ . Inoltre, anche il braccio di supporto del ricevitore ombreggia direttamente parte del concentratore mentre un'altra frazione della radiazione concentrata non può raggiungere il punto focale perché viene intercettata dalla parte posteriore di tale supporto. Il riflettore rappresentato in fig.58 riporta solo l'area che effettivamente partecipa alla riflessione dei raggi solari verso il punto focale. Il ricevitore solare è stato costruito utilizzando le primitive di COMSOL: al cilindro esterno è stato sottratto quello interno. Visto che la modellizzazione della riflessione dei raggi solari sul concentratore non è d'interesse, il piatto paraboloidico viene direttamente considerato come sorgente di raggi riflessi tramite la funzione "Illuminated Surface". Per prima cosa è necessario definire il numero di raggi per rilascio, nel caso in esame impostato pari a  $10^5$ . I raggi vengono generati direttamente da punti ben distinti del piatto paraboloidico come se fossero prodotti da una sorgente molto distante e riflessi dalla superficie del concentratore. Parte della radiazione che incide sul riflettore viene assorbita. Il coefficiente di assorbimento è stato impostato pari a  $0.20$ . Ciò vuol dire che l'80% della radiazione incidente viene riflessa. Date le dimensioni del Sole, i raggi che provengono da parti diverse del disco solare creano angoli significativi fra loro. Essi non hanno tutti direzione parallela all'asse ottico del collettore, ma questa viene campionata secondo una distribuzione di probabilità conica con massimo semi-angolo di apertura di  $4.65 \text{ mrad}$  (approssimativamente la dimensione del disco solare visto dalla Terra). Il limb darkening è tenuto in considerazione nel modello selezionando la voce "Empirical Power Law". Se l'intensità  $I(0)$  è quella dei raggi che

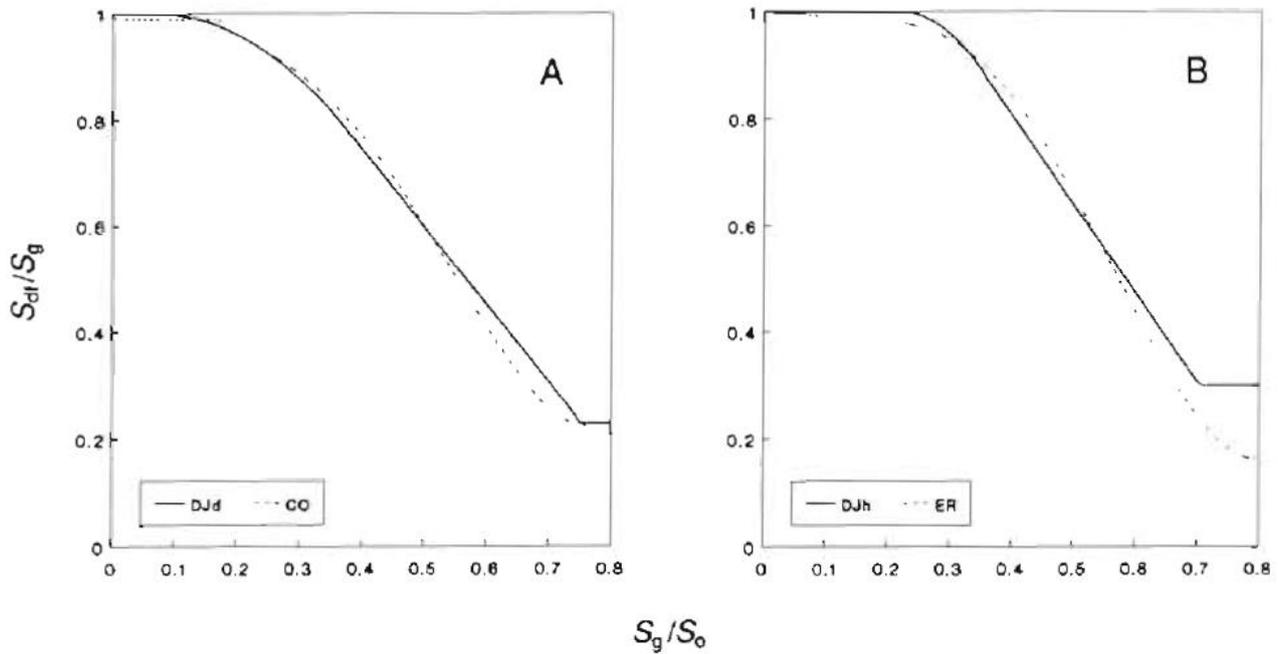
provengono dal centro del Sole, allora l'intensità  $I(\psi_s)$  dei raggi che provengono da qualsiasi altro punto del disco solare può essere calcolata nel seguente modo:

$$\frac{I(\psi_s)}{I(0)} = \xi^{\tau(\lambda_0)} \quad (92)$$

$\psi_s$  è l'angolo compreso fra la linea di vista verso il centro del Sole e la linea passante per il centro del Sole e qualsiasi altro punto sulla superficie solare. Il parametro  $\xi = \cos(\psi_s)$ , mentre  $\tau$  è un esponente compreso fra 0 ed 1. Quando  $\tau = 0$ , la radiazione ha intensità uniforme. Quando  $\tau = 1$ , l'intensità cala linearmente in funzione della posizione radiale sul disco solare visibile. Il parametro  $\tau$  è funzione della lunghezza d'onda nel vuoto. La perturbazione della direzione dei raggi solari, dovuta a rugosità superficiale, errori di allineamento e di pendenza, è stata tenuta in considerazione marcando la casella di controllo "surface slope errors". Il parametro  $\sigma_\theta = 1.75$  mrad è stato usato come deviazione standard in una distribuzione di perturbazione angolare di Rayleigh [49]. Il sunshape e la rugosità superficiale sono dei fenomeni che influenzano la direzione dei raggi solari e fanno in modo che una frazione della radiazione manchi il focal spot. Il limb darkening, invece, va a ridurre l'intensità della radiazione solare che non proviene dal centro della stella. La radiazione circumsolare, dal momento che è stato considerato un CSR = 0, è stata trascurata. Uno dei dati che deve essere fornito in input per la modellizzazione della sorgente di raggi riflessi è l'intensità della radiazione incidente in  $W/m^2$ . I dati delle stazioni meteo a disposizione forniscono i valori di irradianza globale, complessiva della componente diretta e diffusa. Quella utile al fine dei sistemi CSP, tuttavia, è solo quella diretta. Per stimare la frazione di radiazione diretta è necessario calcolare la trasmissione atmosferica, ottenuta come rapporto fra l'irradianza globale ( $S_G$ ) e l'irradianza immediatamente fuori l'atmosfera ( $S_0$ ). Quest'ultima può essere calcolata secondo la (93), sapendo che DoY è il numero corrispondente a quel giorno,  $\alpha_s$  è l'altezza solare e  $G_{SC}$  è la costante solare [50].

$$S_0 = G_{SC} \cdot \left[ 1 + 0.033 \cos\left(\frac{360 \text{DoY}}{365}\right) \right] \cdot \sin(\alpha_s) \quad (93)$$

Una volta calcolato, il rapporto  $S_G/S_0$  può essere usato come ingresso al grafico in fig.59b per stimare la percentuale di radiazione diffusa su quella globale [50][51]. Una volta stabilita la frazione di radiazione diffusa, sottraendola a quella globale, è possibile trovare la componente diretta. L'irradianza riflessa viene trascurata. La potenza totale della sorgente è ottenuta moltiplicando l'area di apertura del piatto paraboloidico per l'irradianza diretta. Il diametro del concentratore è stato calcolato, conoscendo l'angolo di rim e la lunghezza focale, secondo la (77).



**Fig.59:** Relazione tra frazione di radiazione diffusa e trasmissione atmosferica per a) valori di radiazione giornaliera e b) valori di radiazione oraria. De Jong ha calcolato le curve DJd e DJh, Collares-Pereira & Rabl hanno calcolato la curva CO mentre Erbs ed il suo gruppo hanno calcolato la curva ER [51].

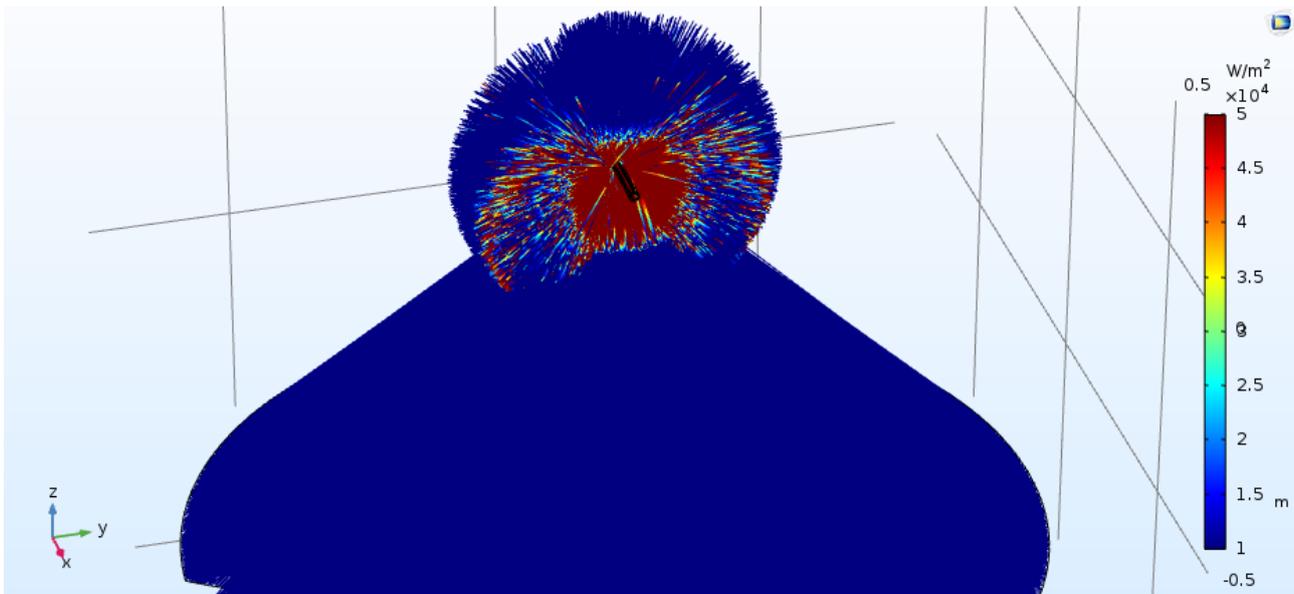
All'area di apertura, calcolata come  $A_{ap} = \pi d^2/4$ , è stata sottratta l'area di ombreggiamento del braccio che supporta il ricevitore e delle piastre metalliche ad esso posteriori. Questo valore di potenza complessiva della sorgente è stato ulteriormente moltiplicato per un fattore riduttivo che tenesse in considerazione gli altri meccanismi di perdita ottica non contemplati su COMSOL. Fra questi ricordiamo: tracking errors ed errori dovuti a deformazioni causate dal vento. Conclusa la modellizzazione della sorgente si passa al ricevitore solare. Il materiale con cui questo è costruito, l'allumina, è presente nelle librerie di COMSOL nella sezione "Built-in". Sulle superfici del ricevitore rivolte verso il piatto paraboloidico è applicata la funzione "Freeze". Questa è una condizione di assorbimento. Quando il raggio incide su un ostacolo con tale funzione, la sua posizione e direzione vengono salvate e non sono più modificate nel tempo [49]. Ovviamente, visto che il ricevitore non è un corpo nero, parte della radiazione incidente viene riflessa. La quantità di radiazione assorbita dipende dal coefficiente di assorbimento dell'allumina. Sul software di simulazione, dunque, ogni volta che un raggio interagisce con la superficie del ricevitore, è impostata una certa probabilità che la radiazione venga assorbita ed una certa probabilità che invece venga riflessa. La radiazione che non viene assorbita non partecipa al riscaldamento del ricevitore. Visto che il fine ultimo della simulazione è quello di stimare la temperatura del ricevitore, per ridurre il costo computazionale, è stato considerato che i raggi non assorbiti spariscono.

Nome su COMSOL	Valore	Descrizione
f	0.92 [m]	Lunghezza focale
Phi	0.7854 [rad]	Angolo di rim
D	1.5243 [m]	Diametro concentratore
A	1.8249 [m <sup>2</sup> ]	Area di apertura
I <sub>0</sub>	256.76 [W/m <sup>2</sup> ]	Irradianza diretta
Umidity	0.307 [-]	Umidità relativa
T <sub>amb</sub>	14 [°C]	Temperatura ambiente
P <sub>atm</sub>	97050 [Pa]	Pressione atmosferica
V <sub>wind</sub>	8.8 [m/s]	Velocità del vento
A <sub>sh</sub>	0.153 [m <sup>2</sup> ]	Area ombreggiamenti
A <sub>eff</sub>	1.6718 [m <sup>2</sup> ]	Area effettiva
Eta	0.98 [-]	Efficienza riflettore
Alfa [52]	0.22 [-]	Coefficiente assorbimento
Emiss [52]	0.35 [-]	Emissività

**Tab.7:** Principali parametri adottati durante la modellizzazione.

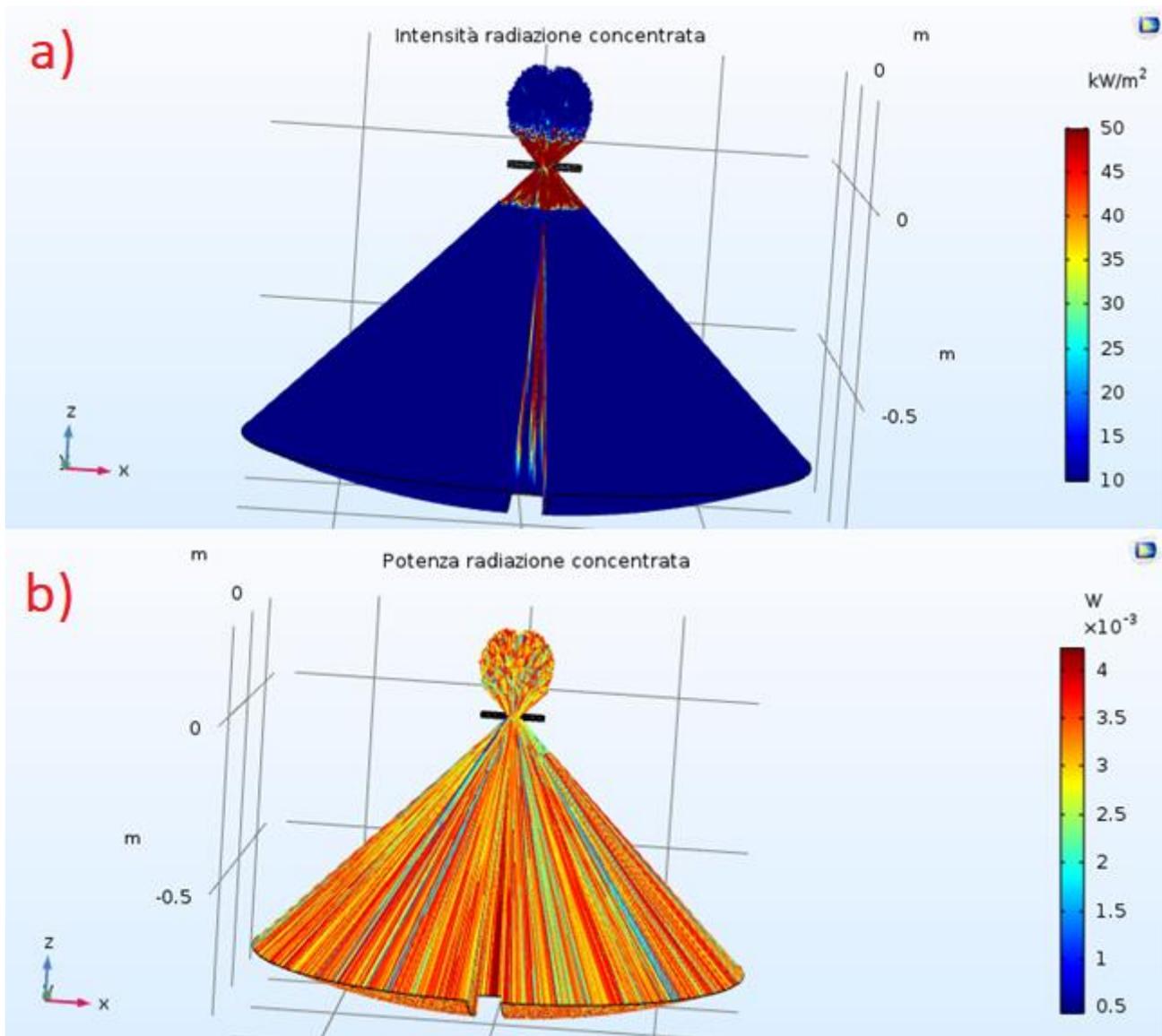
In sintesi: i raggi a contatto con il ricevitore hanno una probabilità uguale al coefficiente di assorbimento di dar luogo a Freeze, ed essere assorbiti, oppure essere riflessi e scomparire secondo la funzione “Disappear”. Sul ricevitore è stata applicata la funzione “Ray Detector” che stabilisce il numero di raggi che sono stati assorbiti e qual è la potenza complessivamente depositata. Il modellino su COMSOL è stato lanciato con i dati del 23/12/2019 alle 13:00:33. L’irradianza globale misurata in quel momento era di 366.8 W/m<sup>2</sup>. Il Sole si trovava ad un’altezza di 0.3678 rad ed il DoY corrispondente al 23 dicembre è 357. Mediante la (92) è stata calcolata una S<sub>0</sub> di 507.23 W/m<sup>2</sup> e la trasmissione dell’atmosfera è risultata essere di 0.72. Di conseguenza dal grafico in fig.59b è possibile stimare che circa il 30% della radiazione globale è diffusa. I parametri adottati per la simulazione sono riassunti in tab.7. I valori di irraggiamento globale, umidità, velocità del vento, temperatura e pressione ambiente sono stati misurati dalle stazioni meteo. Il valore “eta” rappresenta un’efficienza fittizia con cui viene ridotta la potenza totale della sorgente ( $P_{sorgente} = A_{eff} \cdot I_0 \cdot eta$ ) così da tenere in conto tracking errors o altre perdite ottiche altrimenti non considerabili su COMSOL. Tale valore è stato assunto pari a 0.98. Il coefficiente di assorbimento della radiazione e l’emissività del materiale sono stati ottenuti da letteratura. Nell’articolo scientifico in questione le due proprietà sono state misurate per allumina bianca,

con densità di  $3.99 \text{ g/cm}^3$ , una dimensione media dei grani di  $2\text{-}3 \mu\text{m}$  ed una temperatura di  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  [52].



**Fig.60:** Intensità della radiazione solare concentrata dal piatto paraboloidico verso il ricevitore solare. Primo piano sul ricevitore che riflette parte dei raggi incidenti.

Una volta inserite tutte le informazioni necessarie per condurre lo studio Ray Optics è possibile far partire la simulazione. I risultati che si ottengono in questo studio sono poi usati come input al secondo modulo (heat transfer in solid), con studio di tipo stazionario. In fig.60 è possibile osservare l'intensità della radiazione concentrata sul ricevitore. Il massimo dell'intensità è ottenuto nelle zone centrali dove vi è una presenza maggiore di radiazione solare. Una frazione dei raggi, a causa del sunshape e di altri errori ottici, manca il ricevitore solare. Dei 100 mila raggi riflessi dal piatto paraboloidico, circa 95mila colpiscono il ricevitore mentre la quota restante lo manca. Dei circa 95mila raggi che colpiscono l'allumina, solo una quota proporzionale al coefficiente di assorbimento viene assorbita. La quota restante, come mostrato in fig.60, viene riflessa. Per alleggerire il costo computazionale, tuttavia, viene considerato che la frazione dei raggi che colpisce il ricevitore e non viene assorbita scompare. Il grafico che si ottiene facendo questa assunzione è mostrato in fig.61. Qui è possibile osservare i circa 5000 raggi che mancano il ricevitore e che si propagano oltre. Il numero dei raggi che viene assorbito dal ricevitore è fornito dalla funzione Ray Detector. Dei circa 95000 raggi incidenti solo 21011 sono assorbiti. Questo è perfettamente coerente con la fisica del problema visto che  $95000 \times 0.22$  (coefficiente di assorbimento) è circa uguale a 21011. Su COMSOL il coefficiente di assorbimento è applicato come una probabilità che possa avvenire assorbimento o riflessione, quindi ad ogni simulazione si ottengono dei risultati simili ma non del tutto identici.



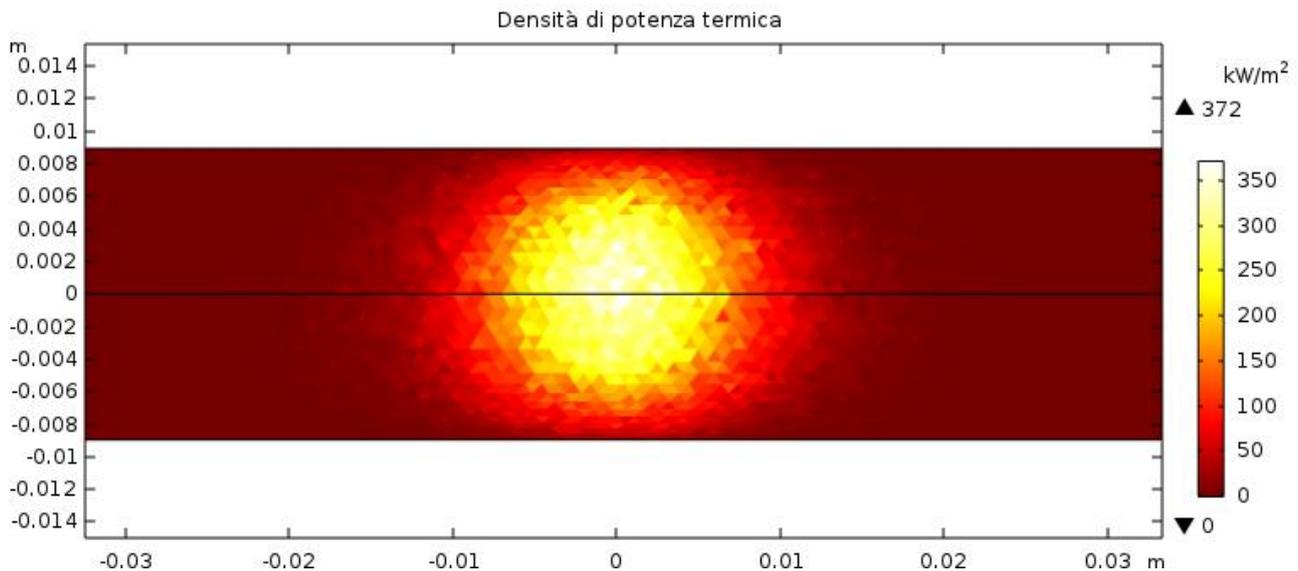
**Fig.61:** Intensità (a) e potenza (b) della radiazione solare concentrata.

Sempre secondo il Ray detector, la potenza complessivamente fornita al ricevitore è di 70.895 W. Per fare in modo che l'informazione della potenza depositata sul ricevitore possa essere usata come sorgente termica nel modulo di Heat Transfer in Solid ci sono essenzialmente due opzioni:

- Può essere utilizzata la funzione "Accumulator". Ogni volta che un raggio viene *assorbito* (si verifica la funzione freeze), all'interno di ogni tetraedro della mesh, viene incrementato un contatore di un termine sorgente scelto dal programmatore. Il termine in questione può essere uguale alla potenza media di ogni raggio in modo che al termine della computazione venga salvata una mappa di come la potenza è distribuita sulla superficie;
- Può essere utilizzata la funzione "Boundary Heat Source". Anche questa è una variabile accumulata che, al contrario della precedente, è predefinita. L'output di

questa funzione è la densità di potenza, in  $W/m^2$ , depositata da tutti i raggi che *interagiscono* con la superficie del ricevitore. La Boundary Heat Source, quindi, considera anche la potenza trasportata dai raggi che vengono riflessi. Moltiplicando però l'output di questa sorgente per il coefficiente di assorbimento si ottiene la mappa della densità di potenza effettivamente depositata sul ricevitore.

Nelle simulazioni effettuate nel seguente lavoro di tesi si è preferito adottare il secondo metodo in quanto molto più rapido e più preciso. La mappa della densità di potenza così ottenuta è mostrata in fig.62. Facendo l'integrale della densità di potenza sulla superficie del ricevitore esposta alla radiazione, si ottiene un valore di 71.171 W. Questo è di poco superiore a quello fornito dal Ray Detector, pari a 70.895 W. Ciò conferma che la Boundary Heat Source moltiplicata per il coefficiente di assorbimento può essere utilizzata come sorgente nello studio termico stazionario. Le proprietà dell'allumina utili alla simulazione dello scambio termico conduttivo (calore specifico a pressione costante, densità e conduttività termica) sono presenti nelle librerie di COMSOL. Lo scambio termico radiativo è stato tenuto in considerazione impostando un'emissività dell'allumina di 0.35.



**Fig.62:** Densità di potenza termica depositata sulla superficie del ricevitore.

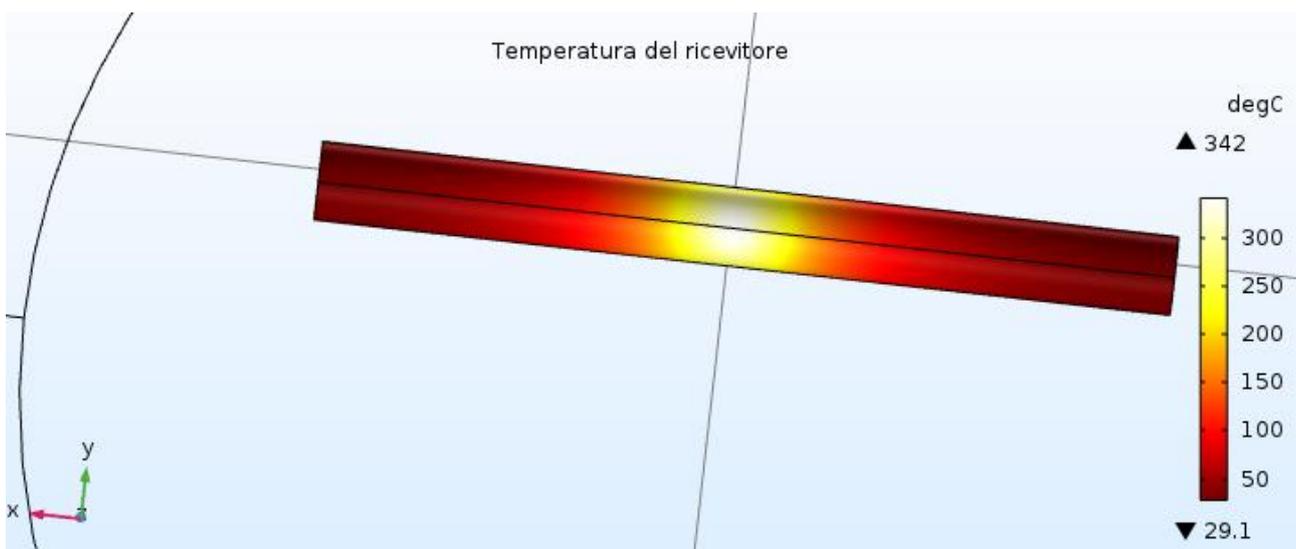
Infine, il coefficiente di scambio termico convettivo della (84) è stato calcolato impostando su COMSOL la convezione forzata esterna di un cilindro in cross-flow. Il fluido che lambisce il ricevitore è l'aria alle condizioni ambientali. La correlazione che viene usata dal software è la seguente:

$$h = \frac{k}{D} \left( 0.3 + \frac{0.62 Re_D^{0.5} Pr^{0.33}}{\left(1 + \left(\frac{0.4}{Pr}\right)^{0.67}\right)^{0.25}} \left(1 + \left(\frac{Re_D}{282000}\right)^{0.625}\right)^{0.8} \right) \text{ se } Re_D Pr \geq 0.2 \quad (94)$$

$$Pr = \frac{\mu c_p}{k} \quad (95)$$

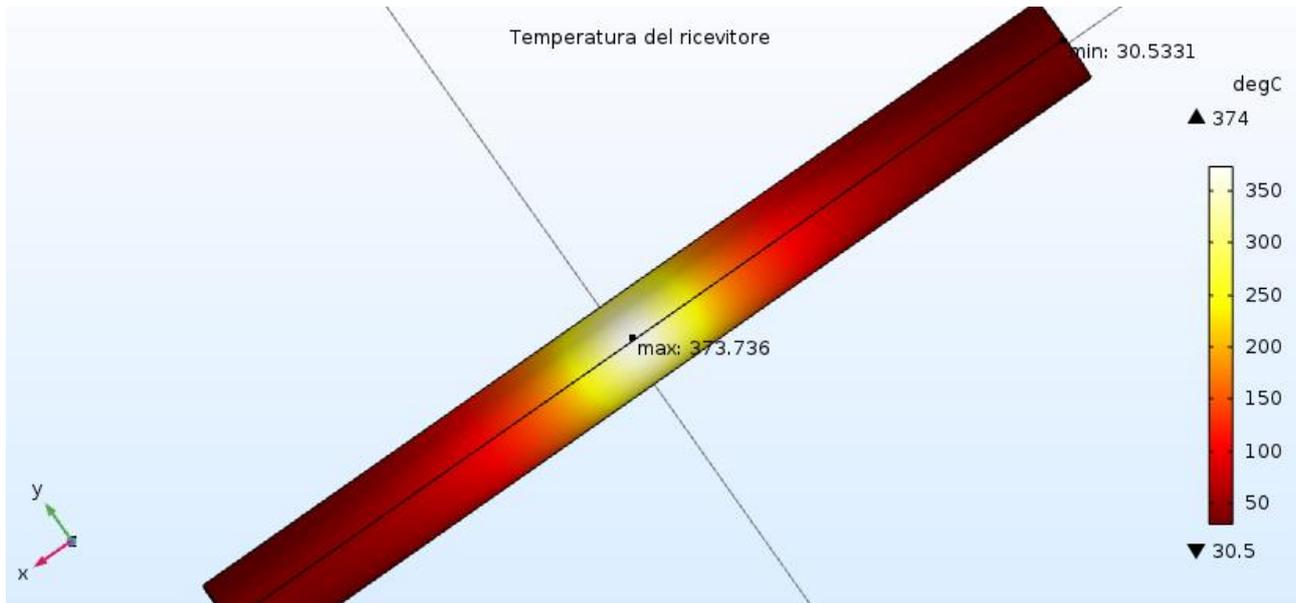
$$Re_D = \frac{\rho v D}{\mu} \quad (96)$$

Nella (94) compaiono i numeri adimensionali di Prandtl e Reynolds. Con  $\mu$  viene indicata la viscosità dinamica, con  $k$  la conduttività termica, con  $c_p$  il calore specifico a pressione costante e con  $\rho$  la densità. Tutte queste proprietà sono relative all'aria e sono valutate alla temperatura media di ricevitore e ambiente esterno. I parametri da fornire in input sono la velocità  $v$  del fluido ed il diametro  $D$  del ricevitore [53]. All'interno del ricevitore scorrono due piccole portate di metano ed argon, rispettivamente pari a 0.036169 Nml/min e 592.6 Nml/min. Lo scambio convettivo interno, viste le piccole portate, è stato trascurato. Inoltre, come vedremo a breve, la temperatura del ricevitore è troppo bassa perché possa avvenire la reazione di cracking termico con un rateo apprezzabile. La reazione di cracking, infatti, è endotermica e favorita a temperature elevate (1200-1500°C). Se però queste fossero state sufficienti avremo dovuto considerare che la reazione assorbe una quantità di calore di 75.6 kJ per ogni mole di CH<sub>4</sub> che reagisce. La distribuzione di temperatura ottenuta con COMSOL, adottando le ipotesi fin qui descritte, è mostrata in fig.63. La temperatura tende a diminuire dal focal spot verso le estremità del ricevitore.



**Fig.63:** Distribuzione di temperatura del ricevitore solare. Le due frecce indicano il valore massimo e minimo.

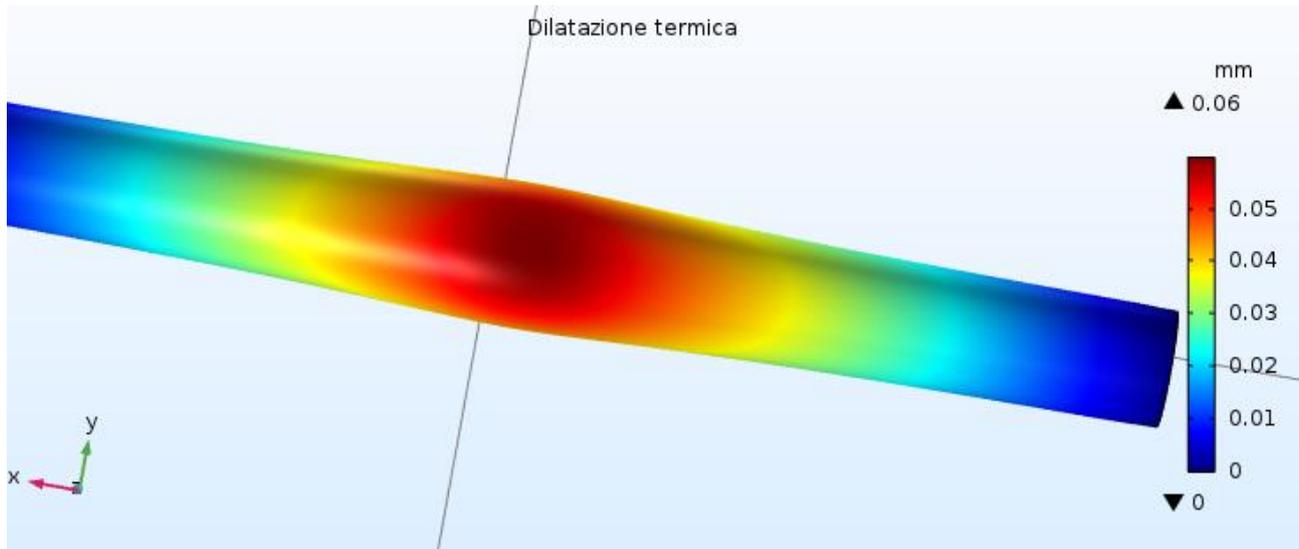
La temperatura massima, rilevata sul fuoco, è di 342 °C. Questa è leggermente inferiore a quella realmente misurata e pari a 352.2 °C. Bisogna considerare che la termocoppia più vicina al fuoco è quella interna di tipo B. Il software, invece, fornisce esattamente la temperatura del punto focale. Ci si deve aspettare, quindi, che la temperatura massima su COMSOL sia maggiore di quella misurata.



**Fig.64:** Distribuzione di temperatura del ricevitore solare con assorbanza impostata pari a 0.242.

Pertanto, il valore di temperatura ottenuto dalla simulazione non è accettabile ed è spiegato dal fatto che sono state adottate emissività ed assorbanza dell'allumina da letteratura e non sono state misurate sul materiale del ricevitore. L'emissività incide relativamente poco perché le temperature sono moderate. Il coefficiente di assorbimento, invece, condiziona notevolmente la temperatura finale. Facendolo variare da 0.22 a 0.23 si ottiene una temperatura nel fuoco di circa 356 °C e nel punto di misurazione della termocoppia interna di 337 °C. Impostando il coefficiente di assorbimento a 0.242 le temperature nel fuoco e nel punto di misurazione della termocoppia B sono rispettivamente di 373.8 °C e 353.7 °C. Quest'ultima temperatura è quella che va confrontata con quella misurata e pari a 352.2 °C. La differenza fra le due temperature è di 1.5 °C, paragonabile al valore di tolleranza della termocoppia. La nuova distribuzione di temperatura è mostrata in fig.64. Come può essere notato dalla fig.57a, la termocoppia esterna centrale adibita alla misurazione della temperatura nei pressi del focal spot non è perfettamente a contatto con l'allumina. Se così fosse, la dilatazione termica, come mostrato in fig.65, potrebbe fare in modo che la termocoppia perfori il ricevitore. La dilatazione termica è stata calcolata con il modulo "Solid Mechanics". Il ricevitore è stato considerato incastrato alle estremità. L'espansione maggiore, di circa 0.06 mm, si verifica dove la temperatura è più alta ovvero nei pressi del punto focale. Di seguito sono stati riportati i risultati delle simulazioni effettuate al variare dell'irraggiamento e delle condizioni ambientali. I dati utilizzati, schematizzati in tab.8, sono stati quelli misurati fra le 12:00:33 e le 14:00:33 del 23/12/2019. Il valor medio, la varianza e la deviazione standard dei dati ambientali sono stati riportati in tab.9. Qui è possibile notare

che la temperatura ambiente, la velocità del vento e l'irradianza diretta sono i valori che variano di più durante l'intervallo di riferimento.



**Fig.65:** Dilatazione termica del ricevitore solare.

Al contrario, l'umidità e la pressione atmosferica oscillano di poco attorno al proprio valor medio. Inoltre, considerando che questi due parametri incidono relativamente poco sullo scambio termico, possono essere considerati costanti ed uguali al proprio valore medio. L'andamento della temperatura ambiente e della velocità del vento, in funzione dell'irradianza diretta, è riportato in fig. 66. La temperatura ambiente aumenta al crescere dell'irradianza solare.

Orario	$G_{\text{Globale}}$	$G_{\text{Diretta}}$	Umidità	$T_{\text{amb}}$	$P_{\text{atm}}$	$v_{\text{wind}}$	$T_{\text{misurata}}$	$T_{a=0.242}$	$T_{a=0.2}$
[-]	[W/m <sup>2</sup> ]	[W/m <sup>2</sup> ]	[%]	[°C]	[mbar]	[m/s]	[°C]	[°C]	[°C]
12:00	357.5	235.95	34.0	13.4	971.0	8.9	275.55	325.56	272.45
12:15	363.8	247.38	34.2	13.4	971.0	8.6	299.44	342.64	286.79
12:30	367.7	253.71	33.2	13.6	970.7	8.4	317.18	352.68	295.27
12:45	369.1	253.57	31.9	13.7	970.7	9.8	331.85	341.72	286.08
13:00	366.8	256.76	30.7	14.0	970.5	8.8	352.21	353.71	296.12
13:15	361.2	252.84	29.2	14.2	970.6	7.3	356.72	362.07	303.46
13:30	353.5	261.59	28.2	14.4	970.2	8.8	358.10	360.25	301.72
13:45	340.6	262.26	28.1	14.5	970.1	9.5	369.29	355.68	297.81
14:00	327.1	260.04	31.6	13.9	970.4	8.9	368.77	357.88	298.89

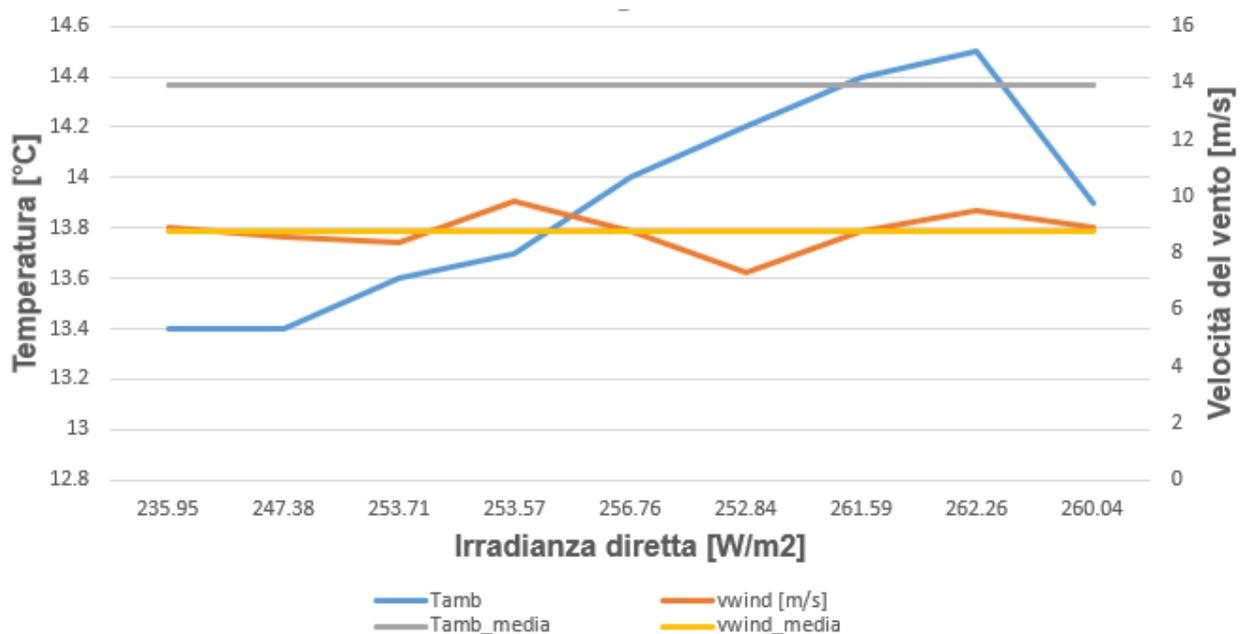
**Tab.8:** Principali parametri ambientali usati per simulare l'andamento di temperatura nel tempo.

Le temperature riportate in tab.8 sono quelle misurate e simulate in prossimità della termocoppia interna di tipo B. Le simulazioni effettuate su COMSOL sono state condotte con due diversi valori di assorbanza: 0.242 e 0.2. L'andamento delle temperature nel tempo è mostrato in fig.67. La temperatura del ricevitore fra le 12:45:33 e le 14:00:33, ovvero quando la temperatura è superiore ai 330°C, è approssimata abbastanza bene dalla curva simulata con coefficiente di assorbimento pari a 0.242. Nella parte iniziale, invece, la temperatura è approssimata meglio dalla curva simulata con assorbanza pari a 0.2.

	<b>T<sub>amb</sub></b>	<b>V<sub>wind</sub></b>	<b>G<sub>dir</sub></b>	<b>Umidità</b>	<b>P<sub>atm</sub></b>
<b>Valor medio</b>	13.9 °C	8.78 m/s	253.8 W/m <sup>2</sup>	0.312	970.58 mbar
<b>Varianza</b>	0.12 °C <sup>2</sup>	0.44 m <sup>2</sup> /s <sup>2</sup>	24.73 W <sup>2</sup> /m <sup>4</sup>	0.000408	0.07 mbar <sup>2</sup>
<b>Deviazione standard</b>	0.35 °C	0.66 m/s	4.97 W/m <sup>2</sup>	0.0201	0.26 mbar

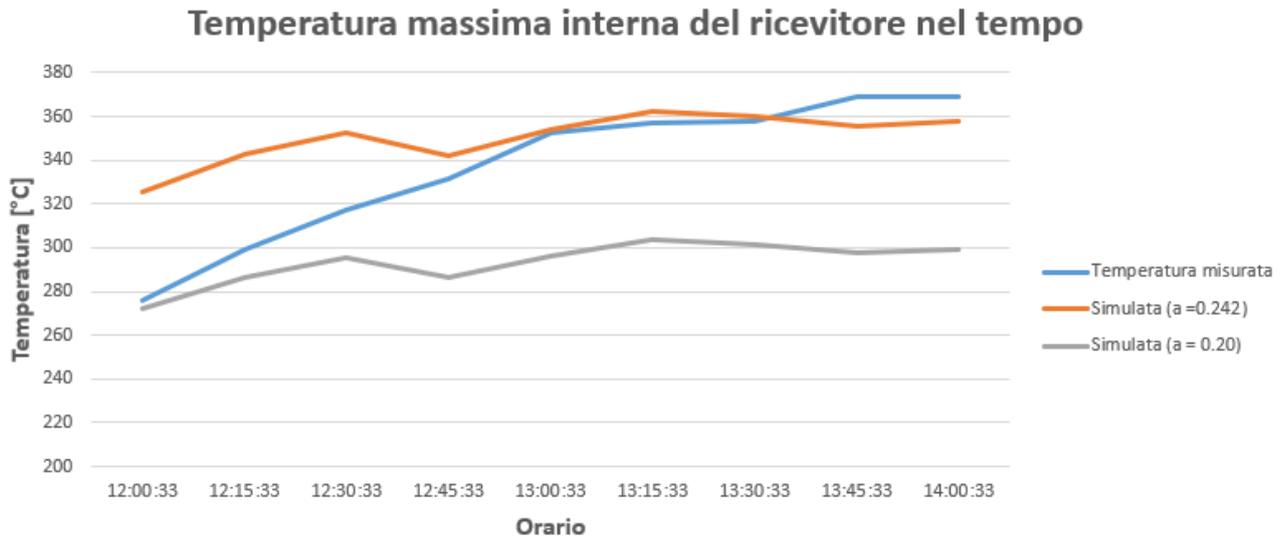
**Tab.9:** Valor medio, varianza e scarto quadratico medio dei dati ambientali utilizzati per le simulazioni.

Le differenze fra la temperatura misurata e quella simulata sono spiegate dalla variazione con la temperatura di alcune proprietà dell'allumina. Fra queste, quella che incide di più è ancora il coefficiente di assorbimento del materiale. Per questo motivo in alcuni tratti la temperatura è approssimata meglio dalla curva calcolata con  $a = 0.242$  piuttosto che da quella ottenuta con  $a = 0.2$ .



**Fig.66:** Temperatura ambiente e velocità del vento in funzione dell'irradianza diretta dalle 12:00 alle 14:00 del 23/12/2019.

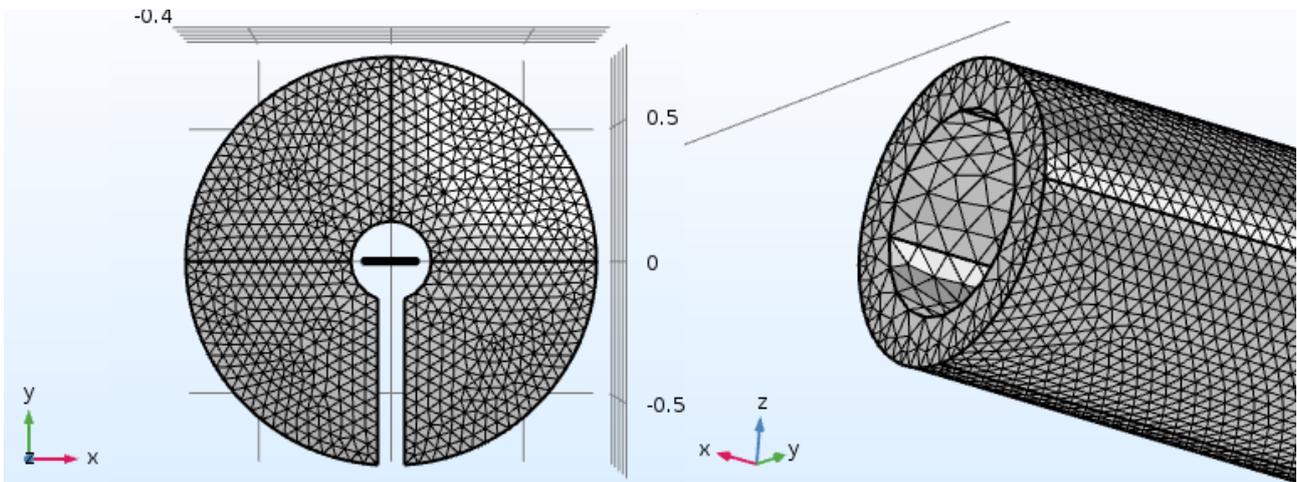
Il metodo con cui è stata ricavata la radiazione diretta, inoltre, fornisce una stima e non il valore reale esatto.



**Fig.67:** Temperatura misurata e simulata in funzione del tempo.

In aggiunta, visto che la direzione del vento cambia in continuazione, può essere che la correlazione del cilindro in cross-flow, in determinati momenti, non sia quella più adatta. Tutti questi fattori fanno in modo che venga indotta una certa differenza fra modello e realtà. Per non appesantire troppo la trattazione e distogliere l'attenzione dal tema principale, le equazioni che governano la fisica del sistema, risolte dal software per ottenere i risultati fin qui discussi, sono state riportate in appendice.

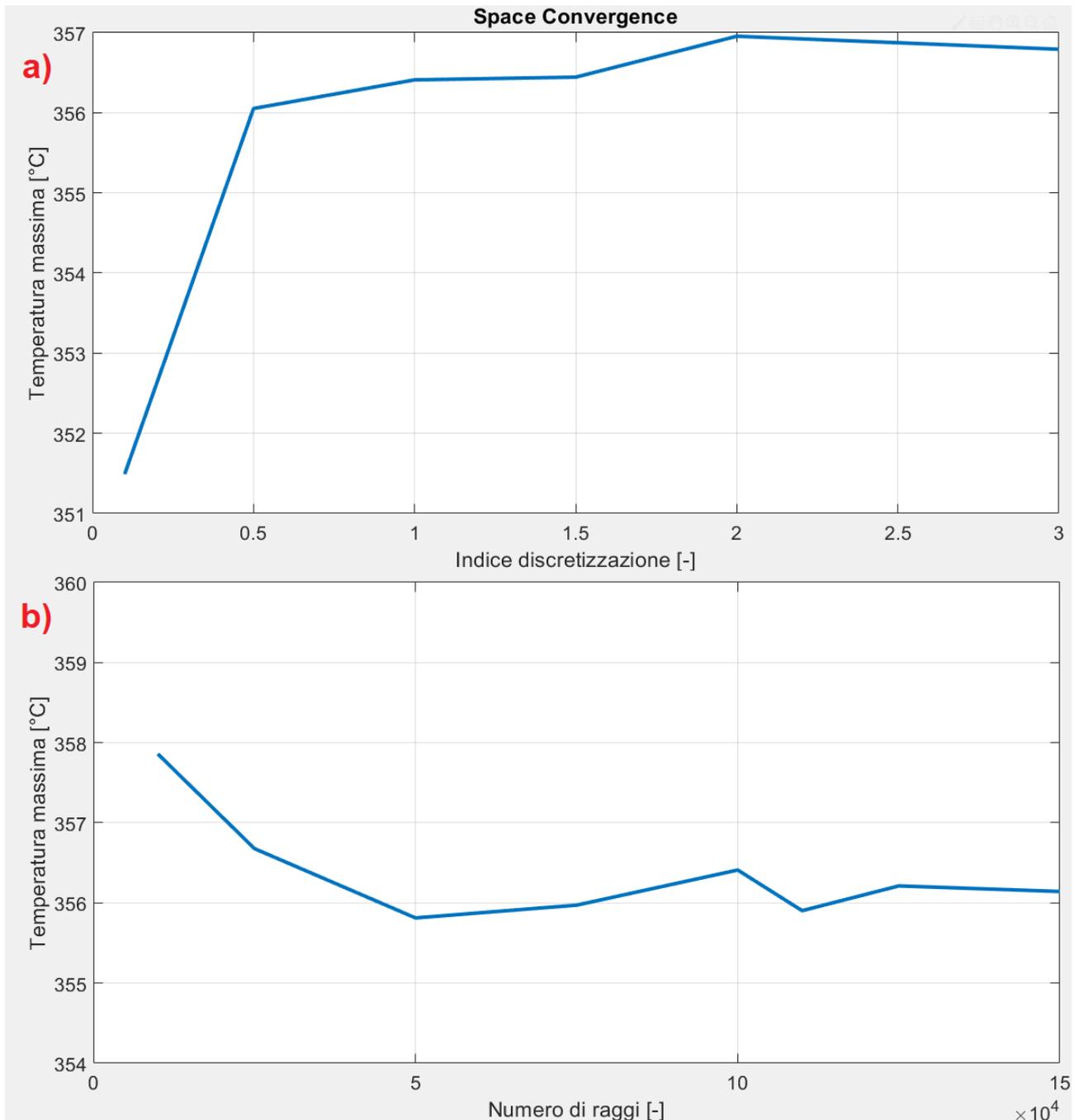
Tutti i risultati prodotti dal software di simulazione sono stati ottenuti applicando una mesh con discretizzazione differente a seconda del componente. Per il concentratore paraboloidico è stata adottata una mesh con dimensioni massime di 0.0534 m e minime di 0.00229 m. La discretizzazione sul ricevitore deve essere maggiore per far in modo che l'elemento più grande della mesh sia comunque più piccolo del raggio del ricevitore.



**Fig.68:** Mesh di concentratore e ricevitore solare.

Per questo motivo come dimensione massima è stata selezionata  $10^{-3}$  m e  $5 \cdot 10^{-4}$  m come minima. La discretizzazione del concentratore è minore per ridurre il costo computazionale. In fig.68 è mostrato il sistema concentratore-ricevitore discretizzato con mesh tetragonale. Quando si utilizza un software agli elementi finiti è importante effettuare uno studio di convergenza spaziale per verificare che i risultati non cambino significativamente riducendo le dimensioni della mesh. Sono state effettuate delle simulazioni dividendo la taglia della mesh adottata per un indice di discretizzazione. Quando l'indice è maggiore di 1, le dimensioni diminuiscono e la discretizzazione aumenta, il contrario avviene se l'indice è compreso fra 0 ed 1. Lo studio è stato condotto con i dati ambientali del 23/12/2019 alle 13:00:33, un valore di assorbanza di 0.23 ed un numero di raggi pari a  $10^5$ . In fig.69a è possibile notare che al crescere dell'indice di discretizzazione la temperatura massima si è assestata a valori strettamente compresi fra  $356^{\circ}\text{C}$  e  $357^{\circ}\text{C}$ . Il tempo per ogni simulazione cresce notevolmente all'aumentare della discretizzazione perciò non è stato possibile spingersi oltre un indice pari a 3. Analogamente a quanto fatto con la mesh è importante verificare che i risultati non cambino anche al variare del numero dei raggi rilasciati dal concentratore tramite la funzione Illuminated surface. Durante le prime simulazioni, il numero N di raggi è stato impostato pari a  $10^5$  ma è stato fatto variare da  $10^4$  a  $1.5 \cdot 10^5$  per saggiare la convergenza dei risultati. Il valore della mesh adottato è stato quello con indice di discretizzazione pari ad 1. I risultati dello studio sono mostrati in fig. 69b. Anche in questo caso non è stato possibile spingersi oltre i 150 mila raggi perché il parametro N incide sul tempo di calcolo in maniera simile a quanto fatto dalla mesh. Adottando almeno 50 mila raggi la temperatura si è assestata attorno ai  $356^{\circ}\text{C}$ . In base al precedente studio di convergenza si può concludere che il numero di raggi e la discretizzazione è sufficiente da garantire un'indipendenza dei risultati dai parametri di griglia.

Lo scopo delle simulazioni era quello di ottenere una buona corrispondenza fra temperatura calcolata mediante software e realmente misurata, in modo da poter validare il modello. Paragonando la temperatura misurata con quella simulata (con coefficiente di assorbimento di 0.242), entrambe nel punto di misurazione della termocoppia interna, si ottiene un errore relativo minimo di  $4.25 \cdot 10^{-3}$ . L'errore relativo considerando tutto l'andamento dalle 12:00:33 alle 14:00:33 è di 0.0768. Se si vuole rendere il modello ancora più realistico, il primo provvedimento da adottare dovrebbe essere volto alla misurazione dell'emissività e del coefficiente di assorbimento del materiale in funzione della temperatura. La radiazione solare diretta può essere misurata installando un piroeliometro.



**Fig.69:** Studio di convergenza spaziale: a) temperatura massima al variare dell'indice di discretizzazione, b) temperatura massima al variare del numero di raggi per rilascio.

In seguito, a seconda dell'entità delle portate circolanti, può essere tenuto in considerazione lo scambio termico convettivo interno tramite le funzioni predefinite di COMSOL o calcolando il coefficiente di scambio termico convettivo con altre correlazioni. All'interno del ricevitore scorre una portata di argon e metano. Il modello su COMSOL può essere usato per conoscere il range di temperature di lavoro e stabilire la possibilità che possa avvenire o meno cracking con un rateo apprezzabile. Le attuali simulazioni e le misurazioni annesse hanno dimostrato che le temperature sono troppo basse perché possa avvenire cracking

ma il modello può essere usato per variare alcuni parametri e studiare come evolve la temperatura. Per questo tipo di applicazioni l'accuratezza ottenuta dal modello può essere ritenuta sufficiente. La temperatura del ricevitore può essere incrementata utilizzando anziché allumina color avorio, allumina scura. Di seguito sono state effettuate delle simulazioni con i parametri ambientali del 23/12/2019 alle 13:00:33 schematizzati in tab.7 ma supponendo di utilizzare dark alumina. Nell'articolo citato in precedenza [52], sono state calcolate l'emissività e l'assorbanza per diverse qualità di dark alumina. I valori utilizzati ed i principali risultati sono riportati in tab.10. L'allumina di colore scuro è ottenuta mediante trattamento all'interno di fornaci di grafite. Le varie qualità sono caratterizzate da proprietà, quali conduttività termica, calore specifico, densità, etc, leggermente diverse fra loro. I risultati delle simulazioni riportati in tab.10 sono stati ottenuti assumendo che le uniche proprietà a variare siano assorbanza ed emissività.

Colore	$\alpha$ [-] [52]	$\epsilon$ [-] [52]	$G_{DIR}$ [W/m <sup>2</sup> ]	$T_{MAX}$ [°C]	$T_{MAX,IN}$ [°C]
Avorio	0.24	0.35	256.76	373.81	353.69
Grigio	0.56	0.65	256.76	748.52	702.11
Nero	0.89	0.90	256.76	1008.63	935.76
Grigio	0.56	0.65	500	1220.99	1132.01
Nero	0.89	0.90	500	1523.84	1387.12

**Tab.10:** Assorbanza ed emissività adottate, al variare del tipo di allumina, per effettuare le simulazioni. I valori di temperatura massima esterna ed interna sono stati calcolati con due diversi valori di irradianza diretta.

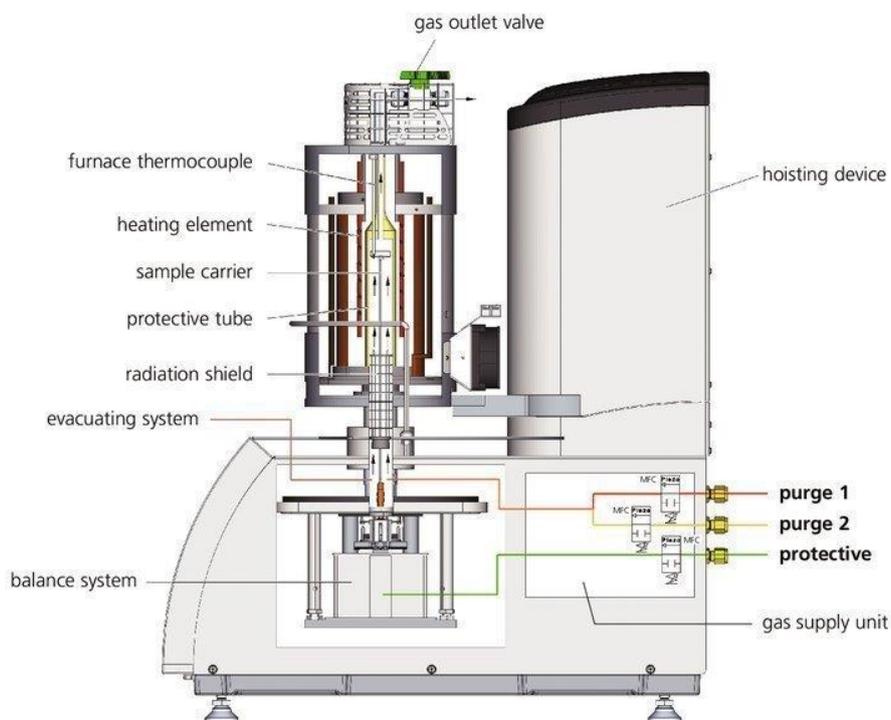
Queste sono state calcolate a 1200°C. Come è possibile notare dai dati riportati in tab.10, l'allumina grigia e nera hanno dei valori di assorbanza ed emissività maggiori. La percentuale di radiazione assorbita dal ricevitore, utilizzando allumina via via più scura, cresce. Anche la percentuale di radiazione ri-emessa per irraggiamento aumenta. Nel complesso però, la temperatura del ricevitore cresce. Se incrementassimo la radiazione diretta a 500 W/m<sup>2</sup>, valore facilmente ottenibile in giornate estive e primaverili, le temperature interne al ricevitore inizierebbero a superare i 1100°C. Il modellino costruito in questo lavoro di tesi può essere usato come punto di partenza per stabilire le caratteristiche che il ricevitore deve possedere per ottenere delle temperature sufficienti per dar luogo a cracking solare del metano. Se dovessero un giorno essere disponibili delle misurazioni su un ricevitore in grado di raggiungere temperature elevate, tali da effettuare cracking, queste possono essere usate per implementare l'attuale modello in modo che tenga conto del calore assorbito dalle reazioni endotermiche. In primo luogo, dovrebbe essere utilizzata una

funzione che a seconda delle temperature raggiunte fornisca la percentuale di metano che reagisce. In base a questa dovrebbe poi essere asportata la quantità di calore necessaria alle reazioni. Questo potrebbe essere fatto in maniera iterativa, per ottenere dei risultati più precisi, oppure il calore assorbito dalle reazioni endotermiche potrebbe essere sottratto in uno step successivo.

## Capitolo 6: Analisi termo-gravimetrica di campioni contenenti $\text{CeO}_2$

Come è stato riportato in precedenza, il ciclo termochimico basato sull'ossido di cerio è quello che ha ottenuto i risultati migliori e a cui si attribuiscono ancora dei margini di miglioramento. Parte dell'esperienza sperimentale condotta per la stesura di questa tesi ha previsto la dimostrazione in un termogravimetro del ciclo termochimico a base di ceria. In questo capitolo verranno descritte le apparecchiature utilizzate per svolgere l'analisi ed i risultati ottenuti saranno discussi e commentati. Il fine ultimo è quello di stimare la produzione di ossigeno e combustibile per calcolare l'efficienza del ciclo termochimico.

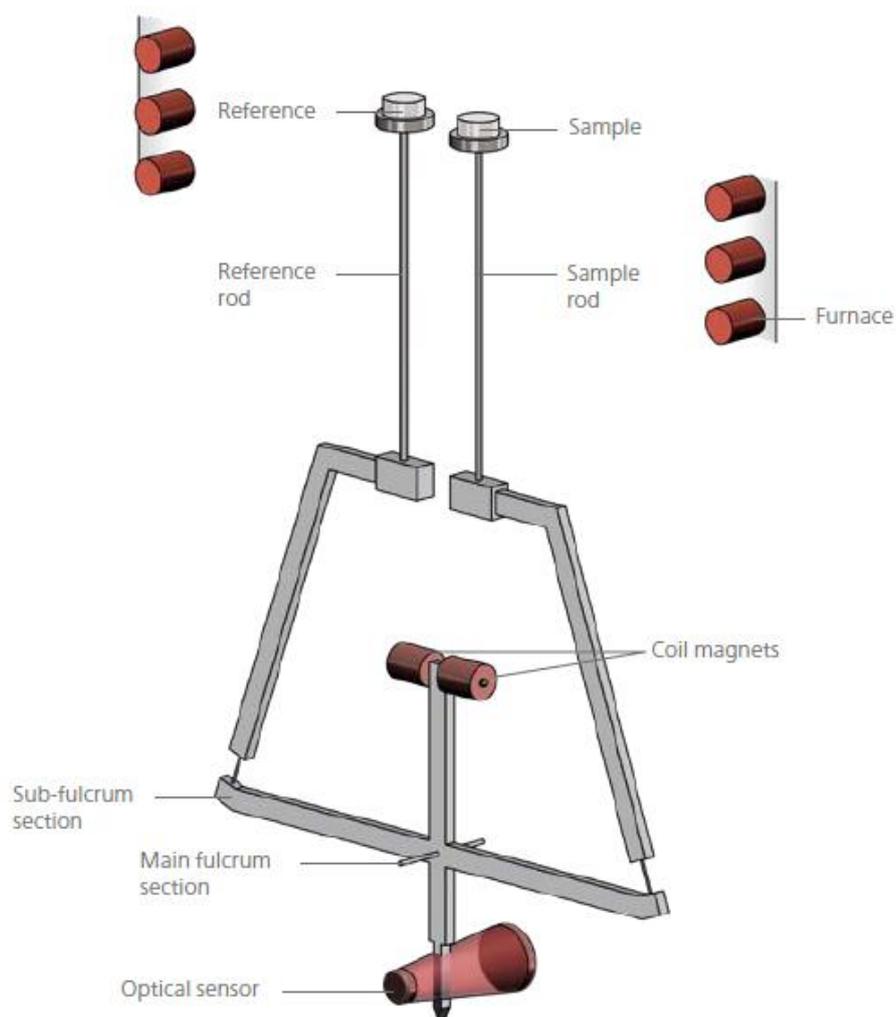
La termogravimetria è quella tecnica in cui si misura il peso di una sostanza mentre è soggetta a riscaldamento/raffreddamento con crescita/decrescita controllata di temperatura.



**Fig.70:** Sezione del termogravimetro NETZSCH STA 2500 Regulus (Fonte: <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/it/>).

L'output dell'analisi termogravimetrica (TGA) è un grafico che riporta sull'asse y la variazione di massa del campione, in mg o in percentuale (rispetto al peso iniziale), in

funzione della temperatura o del tempo. Ne consegue che possono essere studiati solo quei fenomeni chimici che sono accompagnati da una variazione di massa. Nel caso in esame è d'interesse lo studio della riduzione termica della ceria, accompagnata da rilascio di  $O_2$ , e dalla successiva ri-ossidazione mediante un flusso di  $CO_2$ . La fase di ossidazione è accompagnata dalla produzione di  $CO$ . Lo strumento adibito allo svolgimento di questa analisi è il termogravimetro. Quello utilizzato nel laboratorio di Energia del Politecnico di Torino è un NETZSCH STA 2500 Regulus, la cui sezione è schematizzata in fig.70. Il termogravimetro è costituito da una bilancia termica ad alta precisione. Questa monitora costantemente il peso del piatto in cui è posizionato il campione. Tale piatto è posto in una fornace in materiale refrattario che viene scaldata elettricamente. In seguito agli sbalzi termici indotti si verificano delle variazioni nella massa del campione che il dispositivo deve essere in grado di rilevare. Per questo motivo, la termobilancia utilizza un sistema differenziale auto-compensante, mostrato in fig.71, con due braccia simmetriche.



**Fig.71:** Bilancia differenziale auto-compensante utilizzata nel termogravimetro NETZSCH STA 2500 Regulus [55].

Il primo braccio è collegato al campione da analizzare, posto nella fornace, ed il secondo è collegato al campione di riferimento, la cui massa è nota. Il sistema di compensazione, costituito da due bobine magnetiche, è controllato da un sensore ottico ad alta precisione. Questa particolare struttura permette che vengano compensati anche eventuali effetti di galleggiamento, per esempio dovuti a variazioni nelle portate di gas inserite [55]. Il materiale che partecipa attivamente alle reazioni chimiche, così come il materiale del contrappeso di riferimento, è posto all'interno di crogioli. Questi sono caratterizzati da forme e dimensioni differenti e possono essere di alluminio, platino/rodio, quarzo o allumina. Per applicazioni ad alte temperature sono preferiti quelli in allumina. Il termogravimetro è munito di un'unità per l'inserimento dei gas (gas supply unit) che inserisce delle portate di gas di spurgo così da ottenere un'atmosfera di reazione controllata. Generalmente viene fatta circolare una portata di argon in modo che i prodotti liberati durante le reazioni vengano espulsi mediante l'apposito sistema di evacuazione. Inoltre, l'argon svolge una funzione protettiva del dispositivo evitando che si raggiungano temperature troppo elevate. Durante la fase di riduzione, in aggiunta, l'argon ha la funzione di tenere bassa la pressione parziale dell'ossigeno così che la reazione venga agevolata. Sempre tramite l'unità di inserimento del gas, durante la fase di ossidazione, viene inserita una portata di CO<sub>2</sub>. La temperatura all'interno del dispositivo è monitorata mediante l'utilizzo di termocoppie di tipo S [55]. Una termocoppia di questo tipo è costituita da Platino (-) ed una lega di Platino/Rodio (+). Il range di temperature in cui lavora va da -50°C a 1760°C (Fonte: CEI IEC 584-1). Infine, il termogravimetro è munito di un'interfaccia digitale tramite la quale è possibile programmare lo strumento, visualizzare ed acquisire i dati. In fig.72 sono schematizzate le principali specifiche tecniche del termogravimetro utilizzato.

<ul style="list-style-type: none"> <li>● Temperatura max. campioni: 1600°C (in base alla fornace, facilmente scambiabili)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Fornace I: da TA a 1100°C (velocità di riscaldamento da 0,001 a 100 K/min)</li> <li>● Fornace II: da TA a 1600°C (velocità di riscaldamento da 0,001 a 50 K/min)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Precisione di temperatura: 0.3K</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>● Range di pesata: ± 250 mg</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Carico campione: 1 g max.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Risoluzione termogravimetrica: 0.03 µg</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>● Termocoppia: tipo S</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Sistema a tenuta di vuoto: fino a 10<sup>-4</sup> mbar (10<sup>-2</sup> Pa)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Atmosfere gas: inerte, ossidante, vuoto</li> </ul>

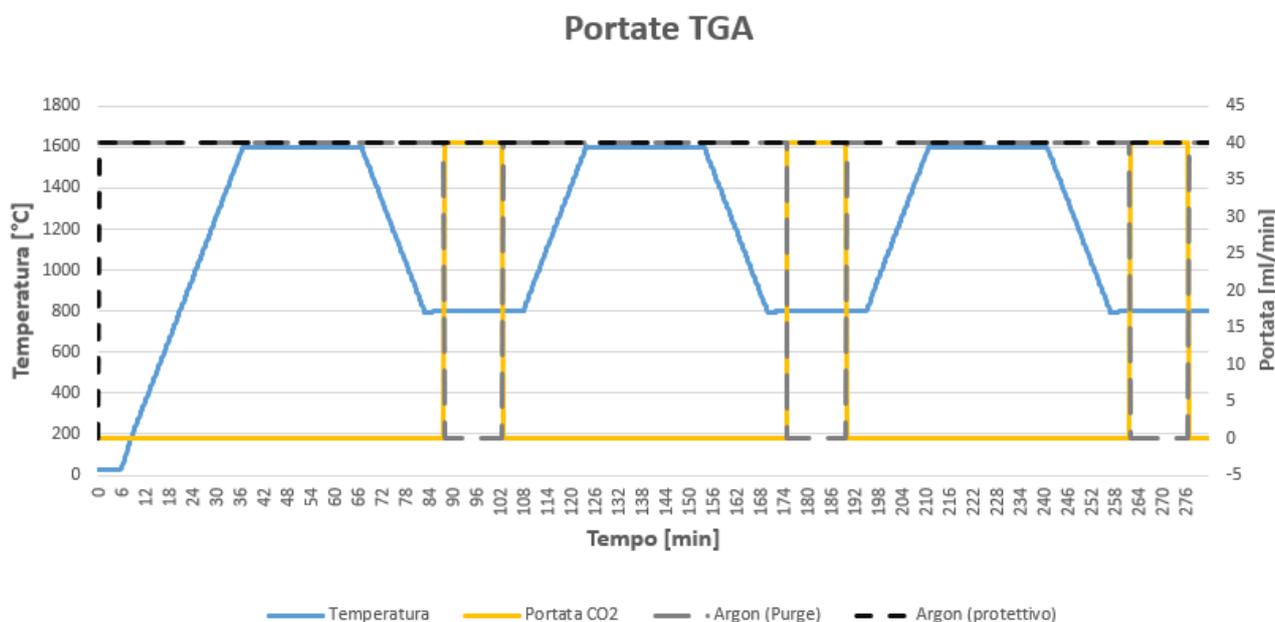
**Fig.72:** Specifiche tecniche del termogravimetro NETZSCH STA 2500 (Fonte: <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/it/prodotti-soluzioni/termogravimetria-calorimetria-differenziale-a-scansione-in-simultanea/sta-2500-regulus/> ).

Negli esperimenti condotti, la riduzione termica viene effettuata a 1600°C mentre l'ossidazione ad 800°C. Il crogiolo all'interno del quale sono poste le polveri di ossido di cerio deve avere una stabilità termica di almeno 100°C superiore alle condizioni sperimentali di temperatura [56]. Per questo motivo viene utilizzato un crogiolo di allumina pura al 99.7%, in grado di resistere a temperature fino a 1700°C. La massa del crogiolo è di 100 mg mentre quella delle polveri di ceria è di 32.241 mg. Per via delle alte temperature raggiunte durante la riduzione è utilizzata la fornace II, in grado di riscaldarsi/raffreddarsi con un rateo massimo di 50°C/min. Il primo passaggio da effettuare è quello di pesare il crogiolo vuoto per impostare la tara. In questo modo la massa del crogiolo viene sottratta a quella complessiva del campione per rilevare quella della ceria. Il termogravimetro è stato prima fatto funzionare senza alcun campione per registrare eventuali rumori di fondo dell'apparecchiatura sperimentale. I dati ottenuti sono stati quindi purificati per ottenere valori più affidabili.

Segmento	T <sub>iniziale</sub>	Tempo	Rateo	T <sub>finale</sub>
[-]	[°C]	[min]	[°C/min]	[°C]
1	20	5	-	20
2	20	32	+50	1600
3	1600	30	-	1600
4	1600	16	-50	800
5	800	5	-	800
6	800	15	-	800
7	800	5	-	800
8	800	16	+50	1600
9	1600	30	-	1600
10	1600	16	-50	800
11	800	5	-	800
12	800	15	-	800
13	800	5	-	800
14	800	16	+50	1600
15	1600	30	-	1600
16	1600	16	-50	800
17	800	5	-	800
18	800	15	-	800
19	800	5	-	800

**Tab.11:** Segmenti termici a cui è sottoposto il campione di ossido di cerio. I segmenti del primo ciclo sono evidenziati in verde, quelli del secondo in celeste e quelli del terzo in giallo.

Quando il crogiolo di campionatura è equilibrato con quello di riferimento è possibile iniziare il riscaldamento. Il campione viene scaldato a circa 20°C ed è tenuto a questa temperatura per 5 minuti. Lo scopo di questa fase è quello di rimuovere l'umidità residua. In seguito, il campione viene sottoposto ad un riscaldamento con rateo di 50°C/min fino a raggiungere i 1600°C. A questa temperatura, mantenuta per 30 minuti, è favorita la riduzione termica della CeO<sub>2</sub>. Successivamente, la temperatura viene fatta calare fino ad 800°C per favorire l'ossidazione. Questa temperatura viene complessivamente mantenuta per 25 minuti, al termine dei quali è riportata a 1600°C per iniziare il secondo ciclo. L'analisi è effettuata su 19 segmenti termici, schematizzati in tab.11, per un totale di tre cicli. In fig.73 è riportato l'andamento della temperatura di esercizio e delle portate di gas inserite durante la sperimentazione.



**Fig.73:** Temperatura, portata di CO<sub>2</sub> e di Argon in funzione del tempo.

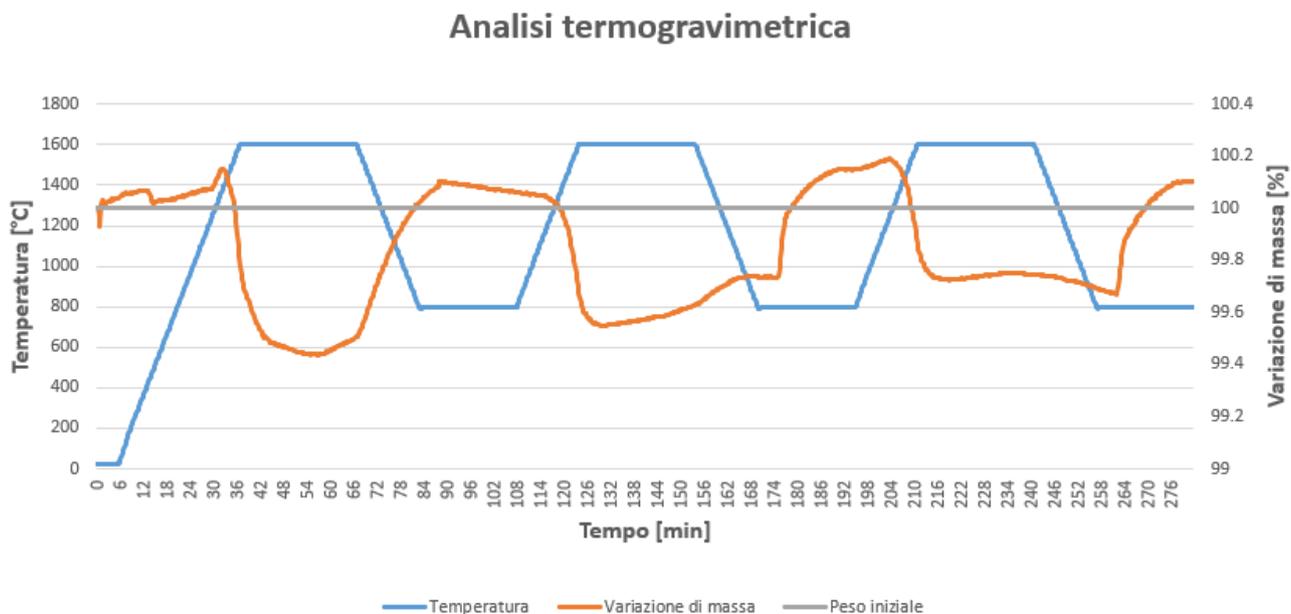
La portata protettiva di argon, pari a 40 ml/min, è sempre attiva. La portata di argon che funge da gas di spurgo, anch'essa pari a 40 ml/min, è sempre attiva tranne che durante la fase di ossidazione. La portata di CO<sub>2</sub>, pari a 40 ml/min, viene inserita dopo 5 minuti che è stata instaurata la temperatura di 800°C e viene interrotta 5 minuti prima che la temperatura riprenda a salire. Le reazioni di riduzione termica (60) ed ossidazione (61), viste in precedenza, sono richiamate di seguito:



Facendo l'ipotesi che l'ossido di cerio si trovi allo stato completamente ossidato le due reazioni diventano:



In fig.74 è possibile osservare i risultati prodotti dal termogravimetro. Il grafico mostra la variazione di massa percentuale del campione in funzione del tempo.



**Fig.74:** Variazione di massa percentuale del campione di  $CeO_2$  in funzione del tempo.

L'andamento della variazione di massa del provino è perfettamente coerente con la fisica del problema. Quando la temperatura cresce è favorita la riduzione termica (58), viene rilasciato ossigeno e la massa diminuisce. Al contrario, nelle fasi di ossidazione è prodotto CO dalla  $CO_2$  e l'ossigeno perso viene rimpiazzato. In questa fase la massa del campione riprende a salire. La curva grigia in fig.74 indica il valore iniziale di massa di  $CeO_2$ . Nei primi minuti, la massa del provino decresce rapidamente. Ciò è dovuto al rilascio di acqua (umidità residua nel campione). Prima che venga raggiunta la temperatura di  $1600^\circ C$ , invece, la massa del campione aumenta: la ceria si è ossidata ulteriormente. In ogni ciclo, quando la temperatura raggiunge i  $1400^\circ C$  circa, la massa del campione inizia a scendere fino a raggiungere un minimo ubicato circa a metà della fase di riduzione. Per ottenere una migliore resa di combustibile sarebbe opportuno arrivare alla fase di inserimento dell'ossidante con l'ossido di cerio in queste condizioni (il più possibile ridotto). Nel primo e secondo ciclo, tuttavia, già prima che la temperatura inizi a scendere, vi è un incremento della massa del campione. Lo stesso fenomeno si verifica nel tempo che intercorre fra il

calo della temperatura verso gli 800°C e l'inserimento dell'ossidante (circa 21 minuti). Ciò è causato dalla ricombinazione di parte dell'ossigeno con la ceria. Per evitare che questo accada si potrebbe incrementare la portata di argon. Quando viene inserita la portata di CO<sub>2</sub> inizia la fase di ossidazione e la massa del campione cresce fino a quando la portata di ossidante non viene interrotta. Questo è vero nel secondo e terzo ciclo. Nel primo ciclo, invece, la massa del campione raggiunge un massimo, a metà della fase di ossidazione, e poi cala leggermente. Il guadagno di massa che si verifica nel periodo in cui viene inserita la CO<sub>2</sub> è quello strettamente correlato alla produzione di combustibile. I gas che fuoriescono dal termogravimetro tramite l'apposito sistema di evacuazione possono essere analizzati tramite uno spettrometro di massa. La spettrometria di massa è una tecnica basata sulla ionizzazione di una molecola e sulla sua successiva frammentazione in ioni di diverso rapporto massa/carica. In base a tale rapporto gli ioni vengono rilevati e categorizzati. Pertanto, l'output dello spettrometro di massa è la composizione dei gas analizzati. Purtroppo, non sono disponibili i dati relativi all'esperimento condotto. Se fossero stati analizzati i gas in uscita dal termogravimetro, tuttavia, ci si sarebbe dovuto aspettare un picco nella produzione di O<sub>2</sub> durante la rampa di riscaldamento e la fase a temperatura costante di 1600°C. Allo stesso modo si sarebbe attesa una produzione di CO coincidente con l'inserimento della portata di CO<sub>2</sub>. L'efficienza media del ciclo è stata calcolata mediante la (97), che è una sorta di adattamento dell'efficienza solar-to-fuel calcolata mediante la (91).

$$\eta_{thermochemical} = \frac{\Delta H_{fuel} \int r_{fuel} dt}{Q_{th} + E_{inert} n_{inert}} = \frac{\Delta H_{fuel} n_{fuel}}{Q_{th} + Q_{inert}} \quad (97)$$

La principale differenza con l'efficienza solar-to-fuel è che, nel termogravimetro, il calore necessario per far avvenire le reazioni è fornito elettricamente e non tramite radiazione solare concentrata. Con  $\Delta H_{fuel}$  si indica il potere calorifero molare del CO, pari a 283 kJ/mol [47]. Con  $r_{fuel}$  si indica il rateo di produzione di CO, in mol/s. Il termogravimetro fornisce la massa del campione ogni 0.25 minuti. Per questo motivo, è molto più comodo ricavare direttamente le moli di combustibile  $n_{fuel}$  prodotte in un ciclo.  $Q_{th}$  è il calore da fornire elettricamente.  $E_{inert}$  è l'entalpia di separazione dell'Argon, pari a 20 kJ/mol [45], mentre  $n_{inert}$  indica le moli di gas inerte. Queste sono ottenute moltiplicando la portata di argon, in mol/min, per il periodo temporale in cui l'inerte è inserito. Le moli di ossigeno molecolare prodotte durante la riduzione nei tre cicli sono rispettivamente di  $1.37 \cdot 10^{-6}$  mol,  $6.68 \cdot 10^{-6}$  mol e  $1.04 \cdot 10^{-5}$  mol. Queste sono state ottenute calcolando la differenza di massa fra il campione prima della riduzione e le condizioni immediatamente precedenti all'inserimento

della portata di CO<sub>2</sub>. Seguendo questo procedimento è possibile calcolare le moli di O<sub>2</sub> effettivamente rilasciate e non riassorbite. Analogamente, la quantità di combustibile prodotto è stata calcolata considerando la massa all'inizio ed alla fine del processo di ossidazione. Le moli di CO prodotte nei tre cicli sono rispettivamente di:  $2.96 \cdot 10^{-7}$  mol,  $1.05 \cdot 10^{-5}$  mol e  $9.89 \cdot 10^{-6}$  mol. Il calore  $Q_{th}$  fornito elettricamente alla fornace del termogravimetro, visto che lo strumento non produce alcuna lettura di questo tipo, è un termine complicato da stimare. Per il suo calcolo devono essere fatte alcune ipotesi. Viste le piccole portate molari prodotte di O<sub>2</sub> e CO, il calore assorbito/rilasciato durante la fase di riduzione/ossidazione può essere trascurato. Il calore da fornire, quindi, coincide con quello necessario per portare tutto ciò che c'è dentro la fornace alla temperatura di reazione. Questo termine può essere calcolato secondo la (98).

$$Q = m_{Ceria}c_{p,Ceria}\Delta T + m_{Argon}c_{p,Argon}\Delta T + m_{Allumina}c_{p,Allumina}\Delta T \quad (98)$$

Con  $c_p$  si indica il calore specifico. Il  $\Delta T$  nel primo ciclo è di 1580°C, mentre nel secondo e terzo ciclo è uguale a 800°C. Con  $m$  si indica la massa. Quella della ceria varia con la temperatura mentre quella di argon ed allumina possono essere considerate costanti. Il termogravimetro fornisce una lettura della massa del campione ogni 0.25 minuti. In questo intervallo di tempo la temperatura cresce di 12.5°C e la massa della ceria si considera costante. Il calore necessario al riscaldamento dell'ossido di cerio, ogni 0.25 minuti, è di  $m_{Ceria,i}c_{p,Ceria}(12.5 \text{ }^\circ\text{C})$ . Il calore totale assorbito dalla CeO<sub>2</sub> è la somma di tutti questi termini fino al raggiungimento dei 1600°C. Il volume occupato dall'argon è stato calcolato come differenza fra il volume della fornace e quello occupato da allumina e ceria. In seguito, la massa dell'argon è stata determinata conoscendo volume e densità. Le proprietà termochimiche, sebbene varino con la temperatura (quelle della ceria anche con  $\delta$ ), sono assunte costanti. Le perdite di calore verso l'esterno sono assunte pari al 2% di Q. Pertanto, il calore totale  $Q_{th}$  fornito alla fornace è calcolato mediante la (99)

$$Q_{th} = 1.02 \cdot (m_{Ceria}c_{p,Ceria}\Delta T + m_{Argon}c_{p,Argon}\Delta T + m_{Allumina}c_{p,Allumina}\Delta T) \quad (99)$$

Le portate di argon, protettiva e di spurgo, sono state convertite da ml/min a mol/min. In seguito, sono state moltiplicate per l'intervallo di tempo in cui sono state attive. La portata di argon protettivo è sempre inserita per l'intera durata del ciclo (108 minuti il primo ciclo e 87 il secondo ed il terzo). La portata di argon di spurgo è sempre attiva tranne che durante l'ossidazione (93 minuti nel primo ciclo e 72 minuti nel secondo e terzo). In tab.12 sono riassunti i valori delle proprietà termochimiche utilizzate per il calcolo di  $Q_{th}$ . La fornace del termogravimetro è una camera cilindrica con diametro ed altezza di 2 cm. Ne consegue che il volume della fornace è di  $6.28 \cdot 10^{-6}$  m<sup>3</sup>. Il volume occupato dal crogiolo in allumina è stato

ricavato conoscendo massa e densità. Lo stesso procedimento è stato adottato per trovare il volume occupato dalla ceria.

$\rho_{Allumina}$ [COMSOL]	$c_{p,Allumina}$ [57]	$\rho_{Ceria}$ [58]	$c_{p,Ceria}$ [58]	$\rho_{Argon}$ [62]	$c_{p,Argon}$ [59]
[kg/m <sup>3</sup> ]	[J/kgK]	[kg/m <sup>3</sup> ]	[J/kgK]	[kg/m <sup>3</sup> ]	[J/kgK]
3900	1083.82	7220	460	0.480	520

**Tab.12:** Proprietà termochimiche adottate per il calcolo dell'efficienza del ciclo. Queste sono state assunte costanti al variare di temperatura e coefficiente non stechiometrico.

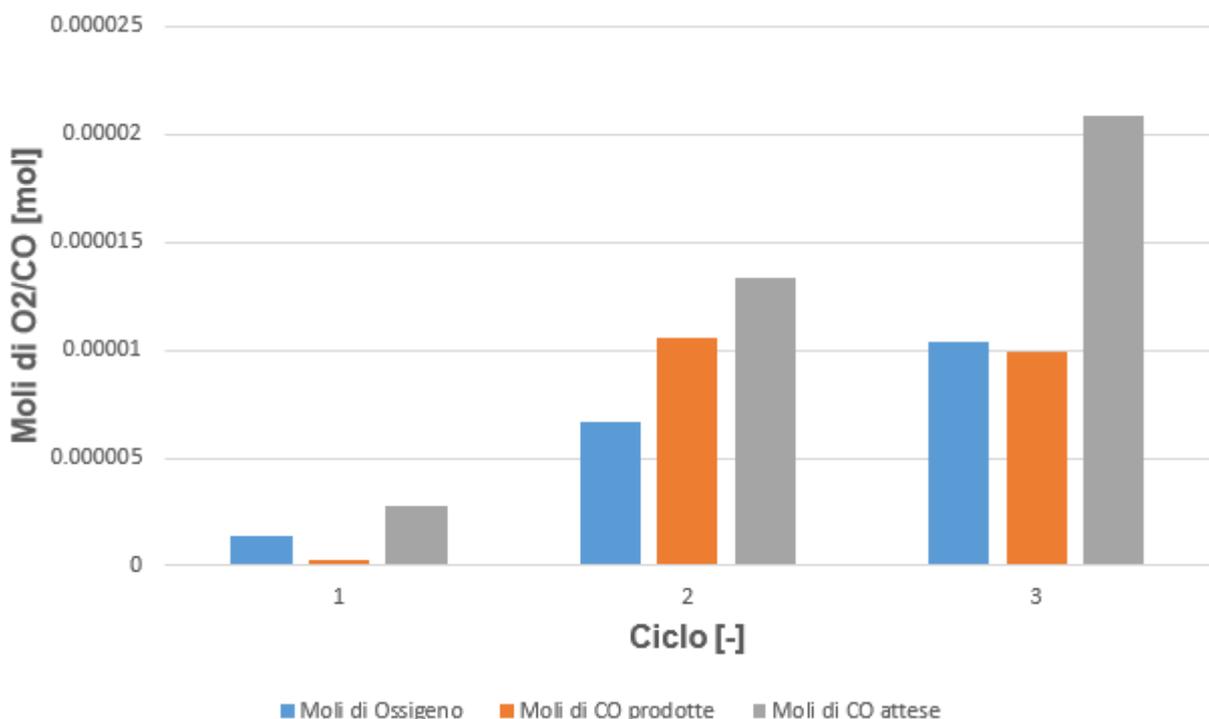
I due volumi sono risultati essere di  $2.56 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3$  per il crogiolo e  $4.47 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3$  per le polveri di ceria. Sottraendo al volume della fornace quello del crogiolo e dell'ossido di cerio si ottiene il volume occupato dall'argon, pari a  $6.24 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$ . Conoscendo la sua densità è stata calcolata la massa, risultata essere pari a 3 mg. A questo punto si è in possesso di tutte le informazioni necessarie alla (97) per calcolare l'efficienza termochimica del ciclo. I risultati finali ed intermedi sono riportati in tab.13.

Ciclo	$n_{co}$	$Q_{th}$	$Q_{inert}$	$\eta_{thermochemical}$
[-]	[mol]	[J]	[J]	[%]
1	$2.96 \cdot 10^{-7}$	201.05	4752.41	0.0017
2	$1.06 \cdot 10^{-5}$	101.85	3800.30	0.0767
3	$9.89 \cdot 10^{-6}$	101.87	3800.30	0.0717

**Tab.13:** Efficienza termochimica e termini necessari alla sua determinazione divisi per ciclo.

L'efficienza maggiore si riscontra nel secondo ciclo, quello in cui avviene la maggiore produzione di combustibile. Il primo ciclo è quello più penalizzato perché tiene in considerazione il calore necessario per portare la fornace dalla temperatura ambiente a 1600°C. Per questo motivo, i due termini  $Q_{th}$  e  $Q_{inert}$ , posti al denominatore dell'efficienza, sono maggiori rispetto a secondo e terzo ciclo. In aggiunta, nel primo ciclo è stata rilevata la più bassa produzione di combustibile. Ovviamente, va considerato che per il calcolo di  $Q_{th}$  e  $Q_{inert}$  alcune proprietà dei materiali sono state considerate costanti al variare della temperatura. Inoltre, le perdite termiche del termogravimetro sono state arbitrariamente assunte pari al 2% dell'energia necessaria al riscaldamento. Quindi, bisogna tenere a mente che i valori ottenuti sono condizionati da forti ipotesi. Fatta questa premessa, le efficienze complessivamente ottenute sono risultate essere abbastanza basse se confrontate con quelle reperibili in letteratura. L'efficienza ottenuta in un'analisi termogravimetrica condotta da Furler ed il suo gruppo di ricerca, utilizzando RPC di ceria con doppia scala di porosità,

è risultata essere dell'1.72% [45]. Quella ottenuta usando feltri di ceria, ridotti a 1650 °C, è risultata essere dello 0.15% [60]. L'efficienza del ciclo effettuato con il termogravimetro del dipartimento di Energia non può competere con quella ottenuta con l'RPC ma potrebbe essere confrontata con quella ottenuta con i feltri di ceria. La massima efficienza calcolata, tuttavia, risulta essere di un ordine di grandezza inferiore. Le spiegazioni possono essere molteplici. In fig.75 sono mostrate le moli di O<sub>2</sub> rilasciate durante la fase di riduzione termica, quelle di CO prodotte durante l'ossidazione e quelle di CO producibili (necessarie per rimpiazzare tutto l'ossigeno perso durante la riduzione termica). La quantità di CO producibile cresce all'aumentare della quantità di ossigeno rilasciata durante la fase di riduzione termica. La quantità di combustibile prodotta si è rivelata essere sempre minore di quella producibile. Ciò può essere spiegato dal non perfetto inserimento della CO<sub>2</sub> che non è in grado di lambire nella maniera ottimale le polveri di ceria. Per ovviare a questo problema potrebbe essere incrementato il tempo della fase di ossidazione o la portata di CO<sub>2</sub>. L'efficienza massima ottenibile (nel terzo ciclo), considerando le moli di combustibile effettivamente producibili, salirebbe a 0.151%.



**Fig.75:** Confronto fra moli di combustibile prodotte e producibili.

Inoltre, come è stato fatto notare in precedenza, la CO<sub>2</sub> fa l'ingresso nel termogravimetro nel momento in cui la ceria si trova lontana dal suo stato maggiormente ridotto. Durante la fase di riduzione si giunge ad un minimo di massa di ceria (che implica un rilascio di ossigeno) ma prima che effettivamente venga inserito l'ossidante parte dell'ossigeno

rilasciato viene re-assorbito. Ciò ha effetti negativi sull'efficienza finale. Per evitare che ciò accada si potrebbe far durare di meno la fase di riduzione ed incrementare, nello stesso tempo, la portata di gas di spurgo. In questo modo, la  $pO_2$  viene tenuta bassa, la riduzione viene favorita e la ricombinazione dell'ossigeno inibita. Complessivamente si può far in modo che la penalità energetica associata all'inerte resti la stessa ma incrementando l'efficienza della riduzione: le moli di argon risparmiate rendendo la fase di riduzione più corta potrebbero essere impiegate per incrementare la portata di gas inerte durante la riduzione. Alternativamente si potrebbe pensare di effettuare la TR sottovuoto. Il termogravimetro adoperato è in grado di lavorare in queste condizioni e ciò consentirebbe di mantenere bassa la pressione parziale dell'ossigeno senza la necessità di grandi portate di inerte. Un altro provvedimento che potrebbe essere adottato per incrementare l'efficienza termochimica prevede la rimozione del supporto in allumina. Questa considerazione viene dallo studio dei reattori strutturati che hanno progressivamente utilizzato del materiale attivo come supporto del reattore. Utilizzare un qualche tipo di supporto in ceria consentirebbe di non sprecare energia termica nel riscaldamento dell'allumina.

## Conclusioni

Uno degli scopi principali del presente lavoro di tesi era quello di approfondire la tematica relativa ai processi termochimici per la produzione di idrogeno e syngas. Ciò è stato fatto effettuando un'analisi della letteratura scientifica. In primis sono state analizzate alcune systematic review così da avere una visione complessiva dei risultati ottenuti con i vari processi/reattori. In seguito, sono stati approfonditi quegli articoli scientifici che trattassero cicli/reattori in grado di fornire risultati molto incoraggianti. In vista della modellizzazione dell'apparato concentratore-reattore/ricevitore solare ubicato nell'EC-Lab del Politecnico di Torino è stata approfondita in particolar modo la fisica del reattore solare e la strumentazione necessaria alla concentrazione della radiazione solare.

In base a quanto appreso si può concludere che i processi di solar upgrading sono quelli più fruibili nell'immediato futuro per compiere un processo di transizione verso la completa decarbonizzazione. Il ciclo termochimico più promettente sembra essere quello a base di ossidi di cerio non stechiometrici. L'efficienza solar-to-fuel massima raggiunta è di 5.25%. Si prevede che il prezzo dell'idrogeno/syngas prodotto dal ciclo termochimico risulterà in grado di competere con quello garantito dall'elettrolisi (con energia elettrica prodotta da fonti rinnovabili) quando l'efficienza solar-to-fuel sarà di almeno il 20%. Per raggiungere questo traguardo sarà di cruciale importanza lo sviluppo di accumuli termici per il recupero del calore durante il temperature swing. Un'eventuale diffusione dei processi termochimici solari potrebbe avere ricadute positive anche sugli impianti convenzionali. Questi, infatti, potendo vendere un flusso di CO<sub>2</sub> potrebbero essere incentivati ad effettuarne la cattura dai gas di scarico.

La parte relativa alla simulazione del concentratore-ricevitore solare è stata quella preponderante nella stesura della tesi. Lo step iniziale è stato quello di programmare il software di simulazione in modo da ottenere una buona corrispondenza fra temperatura misurata sul ricevitore e calcolata tramite COMSOL. L'andamento della temperatura massima interna misurata tramite una termocoppia di tipo B è stato confrontato con quello simulato. I dati utilizzati sono quelli misurati il 23/12/2019 dalle 12:00:33 alle 14:00:33. La temperatura simulata è risultata essere molto influenzata dal coefficiente di assorbimento della radiazione solare del materiale utilizzato per costruire il ricevitore solare. Per questo motivo sono state svolte delle simulazioni con due valori differenti di tale coefficiente rispettivamente di 0.242 e 0.2. Confrontando l'andamento di temperatura misurato nel

tempo con quello simulato con  $a = 0.242$ , si è osservato che in alcuni momenti le temperature differiscono di circa  $1.5\text{ }^{\circ}\text{C}$  mentre in altri anche di  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Ciò è dovuto al fatto che l'assorbanza del materiale cambia con la temperatura. Quando questa è compresa fra i  $330\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $380\text{ }^{\circ}\text{C}$  il valore di assorbanza di  $0.242$  è risultato idoneo, fornendo al più una decina di gradi di differenza fra temperatura misurata e simulata. Per temperature inferiori è risultato più adatto il valore di  $0.2$ . All'interno del ricevitore scorre una portata di metano ed argon. Questa, se soggetta a temperature di circa  $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ , può dar luogo a cracking del  $\text{CH}_4$ . Le temperature del ricevitore soggetto ad irraggiamenti invernali sono risultate essere molto inferiori al valore necessario perché possa avvenire cracking con un rateo apprezzabile. Perciò sono state effettuate delle simulazioni con degli irraggiamenti più elevati, facilmente ottenibili in giornate estive e primaverili. Il fine era quello di prevedere se con tali irraggiamenti il ricevitore avrebbe ottenuto temperature più adatte. Tuttavia, è stato riscontrato che per ottenere delle temperature sufficienti sarebbe necessario modificare il materiale del ricevitore. Il parametro che più di tutti incide sulla temperatura è il coefficiente di assorbimento della radiazione solare. Effettuando delle simulazioni supponendo di utilizzare allumina scura, con un valore di irradianza diretta di  $500\text{ W/m}^2$ , si ottengono delle temperature superiori ai  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; utilizzando dark alumina ( $a = 0.89$ ) addirittura superiori ai  $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Il modellino è stato quindi utilizzato come strumento di previsione, variando alcuni fra i parametri principali, per stabilire cosa modificare per ottenere un ricevitore più performante. Per questo tipo di applicazioni l'accuratezza ottenuta può essere già ritenuta sufficiente. Qualora la si volesse ulteriormente migliorare, il primo provvedimento da attuare dovrebbe essere volto alla misurazione, al variare della temperatura, dell'assorbanza e dell'emissività del materiale. In secondo luogo, ci si dovrebbe dotare di un pireliometro in grado di misurare più accuratamente il valore di radiazione solare diretta. A questo punto, l'emissività e l'assorbanza possono essere integrate nel modellino su COMSOL in modo che varino autonomamente al variare della temperatura. Inoltre, se le temperature all'interno del reattore/ricevitore dovessero risultare sufficienti per effettuare cracking del metano, il modellino potrebbe essere implementato in modo da tenere in considerazione l'energia che viene assorbita dalle reazioni. In questo caso, la programmazione è abbastanza semplice perché è noto il  $\Delta H$  della reazione. Quindi, stabilite le moli di metano che reagiscono basta moltiplicarle per il  $\Delta H$  e si ottiene il calore che deve essere asportato. Se all'interno del reattore ci fosse invece dell'ossido di cerio, il calore asportato e rilasciato rispettivamente durante le reazioni di riduzione ed ossidazione sarebbe più difficile da tenere in

considerazione visto che le reazioni non sono complete e dipendono dal fattore non stechiometrico  $\delta$ .

La parte conclusiva del lavoro svolto per la stesura di questa tesi ha previsto la dimostrazione del ciclo termochimico a base di ossido di cerio in un termogravimetro. Lo scopo finale era quello di calcolare l'efficienza termochimica media del ciclo. La variazione percentuale di massa ottenuta nei tre cicli è risultata essere perfettamente coerente con la fisica del problema. Durante la fase di riduzione si è registrata una perdita della massa del campione compatibile con il rilascio di ossigeno. Durante la fase di ossidazione è stato osservato un incremento della massa del provino riconducibile al guadagno di ossigeno. La produzione di combustibile è risultata essere di  $2.96 \cdot 10^{-7}$  mol,  $1.06 \cdot 10^{-5}$  mol e  $9.89 \cdot 10^{-6}$  mol rispettivamente nel primo, secondo e terzo ciclo. L'efficienza termochimica massima, risultata essere del 0.076%, è stata osservata nel secondo ciclo, quello in cui è avvenuta la massima produzione di CO. La produzione di combustibile è sempre risultata minore rispetto a quella effettivamente producibile in seguito ai rilasci di ossigeno registrati. In particolar modo la quantità di combustibile prodotto è circa la metà di quello effettivamente producibile. Uno dei motivi potrebbe essere la non completa ossidazione della specie chimica ridotta. Per migliorare la resa di combustibile si potrebbe incrementare la durata della fase di ossidazione, aumentare la portata di ossidante in ingresso o sistemare le polveri di ceria in maniera che vengano lambite più agevolmente dalla portata di CO<sub>2</sub>. L'efficienza termochimica massima, considerando le moli di CO producibili, aumenterebbe a 0.15%. Questo valore potrebbe essere ulteriormente incrementato ottimizzando la riduzione termica. Negli esperimenti si è evidenziata una tendenza dell'ossigeno appena rilasciato a ricombinarsi con l'ossido di cerio. Questo fenomeno può essere inibito riducendo la durata della fase di riduzione ed al contempo incrementando la portata di gas inerte. Così facendo, la penalità associata alla produzione di gas inerte viene tenuta costante, ma la riduzione viene ottimizzata. Un'altra alternativa può essere quella di effettuare la TR sottovuoto. Per risparmiare il calore necessario al riscaldamento del supporto in allumina si potrebbe pensare di utilizzare un supporto di ceria che oltre a contenere le polveri di CeO<sub>2</sub> partecipi attivamente alle reazioni.

Tramite COMSOL si può pensare di modellizzare un nuovo ricevitore solare adatto alla stampa 3D. Il materiale con cui dovrebbe essere costruito, per quanto appreso in questo lavoro di tesi, è l'allumina scura. Il design può essere studiato in modo che minimizzi le

perdite termiche verso l'esterno. Alcune linee guida che potrebbero essere seguite per la progettazione sono quelle fornite da Ozalp e Shilapuram [61] che spiegano, fra le altre cose, come calcolare il volume ideale del reattore e l'area di apertura di un'eventuale cavità. Mediante il modulo "Solid Mechanics" di COMSOL può essere studiata la stabilità termomeccanica del componente e può essere verificato se con gli irraggiamenti forniti dal piatto paraboloidico dell'EC-Lab si possono ottenere temperature adeguate ad un processo termochimico. Su COMSOL è addirittura possibile studiare il processo additivo di stampa che prevede la sovrapposizione di più strati. La stampante 3D del Politecnico di Torino non può essere adoperata, anche progettando un piccolissimo reattore di ricerca, perché utilizza PLA (acido polilattico) che fonde a basse temperature. Le stampanti 3D che stampano in allumina, tuttavia, sono già abbastanza diffuse e commercialmente utilizzate da diverse aziende specializzate. Qualora in futuro venisse sostituito il ricevitore attualmente ubicato nell'EC-Lab con uno in grado di raggiungere temperature tali da poter garantire la riduzione termica dell'ossido di cerio (circa 1600°C), si potrebbe effettuare il ciclo termochimico all'interno di esso. L'efficienza termochimica potrebbe essere calcolata in maniera più precisa grazie ad una stima più accurata dell'energia termica fornita al ricevitore e calcolata tramite software.

## Appendice

- Modulo Ray Optics [49]

La traiettoria dei raggi è computata risolvendo il seguente sistema di equazioni differenziali:

$$\frac{d\vec{k}}{dt} = - \frac{dw}{d\vec{p}} \quad (100)$$

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = \frac{dw}{d\vec{k}} \quad (101)$$

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{v} \quad (102)$$

Con  $\vec{k}$  viene indicato il vettore d'onda, con  $w$  la frequenza angolare, con  $\lambda$  la lunghezza d'onda e con  $\vec{p}$  il vettore posizione. Il vettore d'onda  $\vec{k}$  ha come direzione e verso quelli della propagazione dell'onda.

In una discontinuità del materiale fra due mezzi differenti, il vettore d'onda è re-inizializzato utilizzando la legge di Snell. L'angolo d'incidenza  $\vartheta_i$  è computato nel seguente modo:

$$\vartheta_i = \text{acos} \left( \frac{\vec{n}_i \cdot \vec{n}_s}{|\vec{n}_i| |\vec{n}_s|} \right) \quad (103)$$

$n_i$  è un versore unitario nella direzione del raggio incidente mentre  $n_s$  è un versore normale alla discontinuità. La direzione iniziale  $n_r$  del raggio riflesso alla discontinuità è calcolata come segue:

$$\vec{n}_r = \vec{n}_i - 2\vec{n}_s \cos \vartheta_i \quad (104)$$

Quando un raggio polarizzato completamente giunge presso una discontinuità del materiale, l'intensità dei raggi riflessi può essere calcolata con la legge di Fresnel:

$$r_p = \frac{n_2 \cos \vartheta_i - n_1 \cos \vartheta_t}{n_2 \cos \vartheta_i + n_1 \cos \vartheta_t} \quad (105)$$

$$r_s = \frac{n_1 \cos \vartheta_i - n_2 \cos \vartheta_t}{n_1 \cos \vartheta_i + n_2 \cos \vartheta_t} \quad (106)$$

I pedici p ed s indicano i raggi con polarizzazione rispettivamente perpendicolare e parallela rispetto al piano d'incidenza. Il raggio incidente si sposta da una regione con indice di rifrazione  $n_1$  verso una con indice  $n_2$ . Se con  $\eta$  viene indicato il rapporto  $n_1/n_2$ , allora l'angolo di rifrazione  $\vartheta_t = \text{asin}(\eta \vartheta_i)$ .

Il limb darkening è tenuto in considerazione nel seguente modo:

$$\frac{I(\psi_s)}{I(0)} = \xi \tau(\lambda_0) \quad (107)$$

$I(0)$  è l'intensità dei raggi che provengono dal centro del Sole mentre  $I(\psi_s)$  indica l'intensità dei raggi che provengono da qualsiasi altro punto del disco solare.  $\psi_s$  è l'angolo compreso

fra la linea di vista verso il centro del Sole e la linea passante per il centro del Sole e qualsiasi altro punto sulla superficie solare.

$$\tau(\lambda_0) = -0.023 + 0.292\lambda_0^{-1}, \quad \lambda_0^{-1} \leq 2.4\mu m^{-1} \quad (108)$$

$$\tau(\lambda_0) = 0.3778 + 0.125\lambda_0^{-1}, \quad 2.4\mu m^{-1} \leq \lambda_0^{-1} \leq 2.8\mu m^{-1} \quad (109)$$

$$\tau(\lambda_0) = -0.507 + 0.441\lambda_0^{-1}, \quad \lambda_0^{-1} \geq 2.8\mu m^{-1} \quad (110)$$

Il parametro  $\xi = \cos(\psi_s)$ , mentre  $\alpha$  è un esponente compreso fra 0 ed 1. Quando  $\tau = 0$ , la radiazione ha intensità uniforme. Quando  $\tau = 1$ , l'intensità cala linearmente in funzione della posizione radiale sul disco solare visibile. Il parametro  $\alpha$  è funzione della lunghezza d'onda nel vuoto  $\lambda_0$ .

Sul ricevitore è impostata la seguente condizione:

$$\vec{k} = \vec{k}_c \quad (111)$$

$\vec{k}_c$  è il vettore d'onda quando il raggio colpisce l'ostacolo. La densità di potenza dalla funzione Deposited Ray Power è calcolata dividendo la sommatoria della potenza trasportata dal raggio j-esimo per l'area i-esima:

$$Q_{drp} = \frac{1}{A_i} \sum Q_j \quad (112)$$

- Modulo Heat transfer [53]

La temperatura T del ricevitore è ottenuta risolvendo l'equazione di conduzione del calore:

$$\rho c_p \left( \frac{dT}{dt} + \vec{u}_{trans} \cdot \nabla T \right) + \nabla \cdot (\vec{q} + \vec{q}_r) = Q \quad (113)$$

$$\vec{q} = -k \nabla T \quad (114)$$

$$\vec{q}_r = \epsilon \sigma (T^4 - T_{amb}^4) \quad (115)$$

Con  $\rho$  è indicata la densità mentre con  $c_p$  il calore specifico.  $\vec{u}_{trans}$  è il vettore velocità del moto di traslazione.  $\vec{q}$  e  $\vec{q}_r$  indicano rispettivamente il calore scambiato per conduzione ed irraggiamento. In quest'ultimo termine  $\epsilon$  è l'emissività del materiale mentre  $\sigma$  indica la costante di Planck. Q, in  $W/m^3$ , rappresenta il termine delle sorgenti termiche. Il flusso convettivo è calcolato nel seguente modo:

$$q_0 = h(T_{ext} - T) \quad (116)$$

Questo può essere inserito nel termine sorgente Q, moltiplicando  $q_0$  per l'area del contorno e dividendo per il volume. Il coefficiente di scambio termico è calcolato con la correlazione riportata di seguito:

$$Pr = \frac{\mu c_p}{k} \quad (117)$$

$$Re_D = \frac{\rho v D}{\mu} \quad (118)$$

$$h = \frac{k}{D} \left( 0.3 + \frac{0.62 Re_D^{0.5} Pr^{0.33}}{(1 + (\frac{0.4}{Pr})^{0.67})^{0.25}} \left( 1 + \left( \frac{Re_D}{282000} \right)^{0.625} \right)^{0.8} \right) \text{ se } Re_D Pr \geq 0.2 \quad (119)$$

Nel calcolo del coefficiente di scambio termico compaiono i numeri adimensionali di Prandl e Reynolds. Con  $\mu$  viene indicata la viscosità dinamica, con  $k$  la conduttività termica, con  $c_p$  il calore specifico a pressione costante e con  $\rho$  la densità. Tutte queste proprietà sono relative all'aria e sono valutate alla temperatura media di ricevitore e ambiente esterno. I parametri da fornire in input sono la velocità  $v$  del fluido ed il diametro  $D$  del ricevitore.

- Modulo Structural Mechanics [54]

Le equazioni di equilibrio per la meccanica solida sono ricavate dalla seconda legge di Newton.

$$0 = \nabla \cdot j + F_v \quad (120)$$

$s$  indica il tensore delle sollecitazioni di Cauchy mentre  $F_v$  è la forza per unità di volume deformato. Alle estremità incastrate è impostato che il vettore degli spostamenti sia nullo:

$$\vec{u} = 0 \quad (121)$$

Si è assunto che il materiale utilizzato segua un comportamento elastico lineare. Lo sforzo termico  $\varepsilon_{th}$ , considerando che il coefficiente di dilatazione termica  $\alpha_{th}$  varia con la temperatura, è calcolato nel seguente modo:

$$\varepsilon_{th} = \alpha_{th}(T)(T - T_{ref}) \quad (122)$$

## Bibliografia

- [1] Naomi Oreskes. The Scientific Consensus on Climate Change, *Science* **Vol. 306** no. 5702 pp. 1686, (3 December 2004)
- [2] IPCC Fifth Assessment Report, Summary for Policymakers, 2014.
- [3] Myhre, G., D. Shindell, F.-M. Bréon, W. Collins, J. Fuglestedt, J. Huang, D. Koch, J.-F. Lamarque, D. Lee, B. Mendoza, T. Nakajima, A. Robock, G. Stephens, T. Takemura and H. Zhang, 2013: Anthropogenic and Natural Radiative Forcing. In: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- [4] Mike Lockwood, Solar Change and Climate: an update in the light of the current exceptional solar minimum. *Proceedings of the Royal Society A*, 2010 anniversary series, (2 December 2009).
- [5] Judith Lean, Cycles and trends in solar irradiance and climate. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Climate Change*, **Vol. 1**, pp 111-122, (January/February 2010).
- [6] Gaffney, O.; Steffen, W. The Anthropocene equation. *The Anthropocene Review*, **Vol. 4**, Issue 1, pp 53-61, (April 2017).
- [7] Massimo Santerelli. *Tecnologie dell'Idrogeno e celle a combustibile. Proprietà dell'idrogeno*. Dipartimento di Energia (DENERG), Politecnico di Torino.
- [8] Massimo Santarelli. *Celle combustibile a membrana polimerica: descrizione generale della cella e dei suoi principi di funzionamento*. Polygeneration and advanced energy systems. Dipartimento di Energia (DENERG), Politecnico di Torino.
- [9] H.I. Villafán-Vidales, C.A. Arancibia-Bulnes, D. Riveros-Rosas, H. Romero-Paredes, C.A. Estrada. An overview of the solar thermochemical processes for hydrogen and syngas production: Reactors, and facilities. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **Vol.75** pp 894-908, (2017).
- [10] Abanades S, Charvin P, Flamant G, Neveu P. Screening of water-splitting thermochemical cycles potentially attractive for hydrogen production by concentrated solar energy. *Energy* **Vol. 31** pp 2805–2822, (2006).

- [11] Massimo Santarelli. Tecnologia dell'idrogeno e celle a combustibile. Immagazzinamento dell'idrogeno come gas compresso. Dipartimento di Energia (DENERG), Politecnico di Torino.
- [12] Massimo Santarelli. Tecnologia dell'idrogeno e celle a combustibile. Immagazzinamento di idrogeno in stato liquido. Dipartimento di Energia (DENERG), Politecnico di Torino.
- [13] Massimo Santarelli. Tecnologia dell'Idrogeno e Celle a Combustibile. Immagazzinamento di Idrogeno sottoforma di idruri metallici. Dipartimento di Energia (DENERG), Politecnico di Torino.
- [14] Massimo Santarelli. Introduction to Power-to-Fuels concepts and technologies. Dipartimento di Energia (DENERG), Politecnico di Torino.
- [15] Davide Selvatico, Andrea Lanzini, Massimo Santarelli. Low Temperature Fischer-Tropsch fuels from syngas: Kinetic modeling and process simulation of different plant configurations. *Fuel*, **Vol 186** pp 544-560, (2016).
- [16] Massimo Santarelli. Tecnologie dell'Idrogeno e celle a combustibile. Produzione di idrogeno da Gas Naturale ed oli pesanti. Dipartimento di Energia (DENERG), Politecnico di Torino.
- [17] Massimo Santarelli. Tecnologie dell'idrogeno e celle a combustibile. Produzione di Idrogeno da gassificazione del carbone. Dipartimento di Energia (DENERG), Politecnico di Torino.
- [18] Massimo Santarelli. Tecnologie dell'idrogeno e celle a combustibile. Produzione di idrogeno da biomasse. Dipartimento di Energia (DENERG), Politecnico di Torino.
- [19] Massimo Santarelli. Tecnologie dell'Idrogeno e celle a combustibile. Introduzione a Elettrolisi. Dipartimento di Energia (DENERG), Politecnico di Torino.
- [20] E. Koepf, I. Alxneit, C. Wieckert, A. Meier. A review of high temperature solar driven reactor technology: 25 years of experience in research and development at the Paul Scherrer Institute. *Applied Energy* **Vol 188**, pp 620-651, (2017).
- [21] Deepak Yadav, Rangan Banerjee. A review of solar thermochemical processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **Vol 54**, pp 497-532, (2016).
- [22] A. Giovannelli, G. Cerri, E. Bemporad. Captatori solari ad alta temperatura per il ciclo termochimico zolfo iodio. Tesi di Dottorato di ricerca. Dipartimento di Ingegneria meccanica ed industriale. Università degli studi Roma Tre.

- [23] Richard J. Carrillo, Jonathan R. Scheffe. Advances and trends in redox materials for solar thermochemical fuel production. *Solar Energy* **Vol 156**, pp 3-20, (2017).
- [24] Christos Agrafiotis, Martin Roeb, Christian Sattler. A review on solar thermal syngas production via redox pair-based water/carbon dioxide splitting thermochemical cycles. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **Vol 42**, pp 254-285, (2015).
- [25] Smith, J.M., 1975. Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics. Rensselaer Polytechnic Institute.
- [26] HYTHEC. HYTHEC: publishable executive summary. 2008.
- [27] Kubo S, Nakajima H, Kasahara S, Higashi S, Masaki T, Abe H, et al. A demonstration study on a closed-cycle hydrogen production by the thermochemical water-splitting iodine–sulfur process. *Nuclear Engineering and Design*, **Vol 233**, pp 347-354, (2004).
- [28] Zhang P, Chen SZ, Wang LJ, Yao TY, Xu JM. Study on a lab-scale hydrogen production by closed cycle thermo-chemical iodine–sulfur process. *International Journal of Hydrogen Energy*, **Vol 35**, pp 10166-10172, (2010).
- [29] Durisch W. Some physical and chemical experiments under concentrated solar radiation and some thermodynamic considerations. *Solar Energy Materials* **Vol 24**, pp 508–521, (1991).
- [30] Steinfeld A. Solar hydrogen production via a two-step water-splitting thermochemical cycle based on Zn/ZnO redox reactions. *International Journal of Hydrogen Energy* **Vol 27**, pp 611–619, (2002).
- [31] Kaneko H, Yokoyama T, Fuse A, Ishihara H, Hasegawa N, Tamaura Y. Synthesis of new ferrite, Al–Cu ferrite, and its oxygen deficiency for solar H<sub>2</sub> generation from H<sub>2</sub>O. *International Journal of Hydrogen Energy*, **Vol 31**, pp 2256-2265, (2006).
- [32] Abanades S, Flamant G. Thermochemical hydrogen production from a two-step solar-driven water-splitting cycle based on cerium oxides. *Solar Energy*, **Vol 80**, pp 1611-1623, (2006).
- [33] Scheffe, J.R., Steinfeld, A., 2012. Thermodynamic analysis of cerium-based oxides for solar thermochemical fuel production. *Energy Fuels* **Vol 26** (3), pp 1928–1936.
- [34] Ishihara, T., 2009. *Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells*. Springer Science & Business Media.
- [35] Matthias Günther. Solar Radiation, in: “*Advanced CSP teaching material*”, EnerMENA, German Aerospace Center (DLR).

- [36] John Pye (3-4 June 2019). Concentrator Optics. Technology for renewable energy sources. Dipartimento di Energia (DENEG). Australian National University & Politecnico di Torino.
- [37] B. Hoffschmidt, S. Alexopoulos, J. Götttsche, M. Sauerborn, and O. Kaufhold. High Concentration Solar Collectors. *Comprehensive Renewable Energy*, **Vol 3**, pp.165-209, (2012).
- [38] Matthias Günther, Reza Shahbazfar, Thomas Fend, Mohammad Hamdan. Solar Dish Technology, in: “*Advanced CSP teaching material*”, EnerMENA, German Aerospace Center (DLR).
- [39] COMSOL Multiphysics Application Library, Solar Dish Receiver. [https://www.comsol.it/model/download/828261/models.roptics.solar\\_dish\\_receiver.pdf](https://www.comsol.it/model/download/828261/models.roptics.solar_dish_receiver.pdf)
- [40] Akiba Segal. Optics of Solar Concentrator. Lecture at the First SFERA Summer School PROMES-CNRS Laboratory, Font Romeu-Odeillo, France, 10-12 June 2010. Solar Research Facilities Unit Weizmann Institute of Science.
- [41] Johannes Sattler, Bryan O’Connell, Daniel Norton. Solar Tower Technology, in: “*Advanced CSP teaching material*”, EnerMENA, German Aerospace Center (DLR).
- [42] Sylvain Rodat, Stephane Abanades, Jean-Louis Sans, Gilles Flamant. A pilot-scale solar reactor for the production of hydrogen and carbon black from methane splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*, **Vol 35**, pp 7748-7758, (2010).
- [43] Tatsuya Kodama, Selvan Bellan, Nobuyuki Gokon, Hyun Seok Cho. Particle reactors for solar thermochemical processes. *Solar Energy* **Vol 156**, pp 113-132, (2017).
- [44] Jonathan R. Scheffe, Michael Welte, Aldo Steinfeld. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **Vol 53**, pp 2175–2182, (2014).
- [45] Furler P, Scheffe J, Marxer D, Gorbar M, Bonk A, Vogt U, et al. Thermo- chemical CO<sub>2</sub> splitting via redox cycling of ceria reticulated foam structures with dual-scale porosities. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **Vol 16**, pp 10503–10511, (2014).
- [46] Marxer DA, Furler P, Scheffe JR, Geerlings H, Falter C, Batteiger VC, et al. Demonstration of the entire production chain to renewable kerosene via solar-thermochemical splitting of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>. *Energy Fuels*, **Vol 29**, pp. 3241–3250, (2015).
- [47] Daniel Marxer, Philipp Furler, Michael Takacs and Aldo Steinfeld. Solar thermochemical splitting of CO<sub>2</sub> into separate streams of CO and O<sub>2</sub> with high selectivity, stability, conversion, and efficiency. *Energy & Environmental Science*, **Vol 10**, number 5, pp 1142-1149, (May 2017).

- [48] Claes Johnson. *Numerical solutions of partial differential equations by the finite element method*. Cambridge University Press, Cambridge, 1987.
- [49] COMSOL Online Documentation. Ray Optics Module, User's Guide. (<https://doc.comsol.com/5.4/doc/com.comsol.help.roptics/RayOpticsModuleUsersGuide.pdf>).
- [50] C.J.T. Spitters, H.A.J.M. Toussaint, J. Goudriaan. Separating the diffuse and direct component of global radiation and its implications for modeling canopy photosynthesis Part 1. Components of incoming radiation. *Agricultural and Forest Meteorology*, **Vol 38**, pp 217-229, (1986).
- [51] Marco Bindi, Francesco Miglietta, Gaetano Zipoli. Different methods for separating diffuse and direct components of solar radiation and their application in crop growth models. *Climate Research*, **Vol 2**, pp 47-54, (July 1992).
- [52] Elisa Sani, Simone Failla, Diletta Sciti. Dark alumina for novel solar receivers. *Scripta Materialia*, **Vol 176**, pp 58-62, (2020).
- [53] Comsol Online Documentation. Heat Transfer Module, User's Guide. <https://doc.comsol.com/5.4/doc/com.comsol.help.heat/HeatTransferModuleUsersGuide.pdf>
- [54] Comsol Online Documentation. Structural Mechanics Module. User's Guide. <https://doc.comsol.com/5.4/doc/com.comsol.help.sme/StructuralMechanicsModuleUsersGuide.pdf>
- [55] STA 2500 Regulus. Simultaneous Thermal Analysis. Technique, Instrument, Application.
- [56] S. Loganathan, B. Valapa, R. Mishra, G. Pugazhenti, T. Sabu. Chapter 4 – Thermogravimetric Analysis for Characterization of Nanomaterials in *“Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization”*. A volume in Micro and Nano technologies. 2017.
- [57] Xiaojia Lu, Yanjun Wang, Lionel Estel, Narendra Kumar, Henrik Grénman, Sébastien Leveneur. Evolution of Specific Heat Capacity with Temperature for Typical Supports Used for Heterogeneous Catalysts. *MDPI, Processes*, **Vol 8**, issue 8, pp 911-922, (2020).
- [58] Mogens Mogensen, Nigel M. Sammes, Geoff A. Tompsett. Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria. *Solid State Ionics*, **Vol 129**, pp 63-94, (2000).
- [59] Francesco Borgese. *Gli elementi della tavola periodica. Rinvenimento, proprietà, usi. Prontuario chimico, fisico, geologico*, Roma, CISU, 1993.

[60] P. Furler, J.R. Scheffe and A. Steinfeld. Syngas production by simultaneous splitting of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> via ceria redox reactions in a high-temperature solar reactor. *Energy Environmental Science*, **Vol 5**, pp. 6098–6103, (2012).

[61] Nesrin Ozalp, Vidyasagar Shilapuram. Step-by-step methodology of developing a solar reactor for emission-free generation of hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, **Vol 35**, pp. 4484-4495, (2010).

[62] Engineering ToolBox, (2018). Argon - Density and Specific Weight. [online]. Available at: [https://www.engineeringtoolbox.com/argon-density-specific-weight-temperature-pressure-d\\_2089.html](https://www.engineeringtoolbox.com/argon-density-specific-weight-temperature-pressure-d_2089.html) [Accessed Day Mo. Year].