

# POLITECNICO DI TORINO

Facoltà di Ingegneria

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Energetica e Nucleare



Tesi di Laurea Magistrale

## **Realizzazione di processi di chemical looping e produzione di gas sintetico mediante solare termico a concentrazione**

Relatori:

Prof. Massimo Santarelli

Ing. Davide Papurello

Candidato:

Edoardo Montà

Marzo 2020

# Indice

<b>Introduzione.....</b>	<b>4</b>
<b>CAPITOLO 1.....</b>	<b>6</b>
<b>1. Tecnologia solare a concentrazione .....</b>	<b>6</b>
<b>1.1 La radiazione solare.....</b>	<b>9</b>
Irradianza diretta.....	19
<b>1.2 Captazione della radiazione solare .....</b>	<b>21</b>
<b>1.3 Soluzioni per la concentrazione solare.....</b>	<b>27</b>
Rapporto teorico massimo di concentrazione della radiazione solare .....	31
Temperatura massima teorica di assorbimento.....	39
Prestazioni del sistema di captazione e concentrazione.....	42
<b>1.4 Concentrazione della radiazione su riflettori parabolici .....</b>	<b>49</b>
Concentratore solare a disco: paraboloide solare.....	51
Sistema di inseguimento solare .....	60
<b>CAPITOLO 2.....</b>	<b>65</b>
<b>2. Attività sperimentale presso l'Energy Center .....</b>	<b>65</b>
<b>2.1 Descrizione degli strumenti di modellizzazione .....</b>	<b>66</b>
<b>2.2 Modellizzazione del concentratore solare .....</b>	<b>68</b>
<b>2.3 Monte Carlo ray tracing .....</b>	<b>71</b>
Ottica geometrica.....	71
Simulazione di tracciamento dei raggi.....	73
<b>2.4 Risultati della sperimentazione.....</b>	<b>81</b>
Simulazione FEM: condizioni ideali di irradianza solare .....	81
Previsione teorica per lo sviluppo futuro .....	90

<b>CAPITOLO 3 .....</b>	<b>93</b>
<b>3. Applicazioni ad alta temperatura per la realizzazione di cicli termochimici.....</b>	<b>93</b>
<b>3.1 Produzione di syngas tramite cicli termochimici .....</b>	<b>96</b>
<b>3.2 Accoppiamento della chimica di ossidoriduzione all'energia solare.....</b>	<b>101</b>
Tipologie di ricevitori solari per applicazioni ad alta temperatura .....	102
Prestazioni ed efficienza dei dispositivi di ricezione solare.....	108
Reattori solari impiegati per sperimentazioni termochimiche .....	116
<b>3.3 Ciclo termochimico con ossido di Cerio: Ceria cycle.....</b>	<b>122</b>
Riduzione termochimica della Ceria in un reattore solare ad aerosol.....	122
Reattore ad aerosol per la dissociazione termica di H <sub>2</sub> O e CO <sub>2</sub> .....	126
Dimostrazione sperimentale: analisi termogravimetrica (TGA).....	131
<b>Conclusioni.....</b>	<b>143</b>
<b>Bibliografia .....</b>	<b>145</b>

# Introduzione

---

La transizione energetica dai combustibili fossili alle energie rinnovabili è un processo inevitabile e ormai irreversibile. La crisi energetica e il conseguente adeguamento della struttura energetica globale hanno promosso lo sviluppo delle energie rinnovabili, in particolare dell'energia solare. Quest'ultima ha ricevuto molta più attenzione per via delle sue caratteristiche illimitate ed ecologiche: il Sole continuerà a brillare per miliardi di anni ed è per questo che l'energia solare, oltre ad essere abbondante e ben distribuita, risulta anche inesauribile nella nostra scala di tempo. La Terra riceve in continuità dal Sole un'immensa quantità di energia sotto forma di radiazione elettromagnetica, pressoché in tutte le zone del pianeta, sebbene con intensità diversa in funzione della latitudine.

Come conseguenza del graduale esaurimento dei combustibili fossili sono stati sviluppati e perfezionati processi di dissociazione combinata di  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , per la produzione di gas sintetico (syngas), basati sullo sfruttamento del calore di origine solare e dell'ossido di cerio non stechiometrico. Proprio quest'ultimo si è affermato come materiale redox di riferimento per la realizzazione di cicli termochimici a due fasi e la conseguente generazione di combustibili sostenibili. L'idrogeno gassoso molecolare è infatti un combustibile pulito e dal più alto contenuto energetico per unità di massa rispetto a tutti gli altri combustibili [1], ma non è una risorsa primaria, a differenza dei combustibili fossili, estratti da giacimenti naturali: ciò significa che per generare idrogeno dall'acqua per via elettrochimica o termochimica sarà necessario spendere energia. Le fonti energetiche impiegate per produrre syngas rivestono un ruolo fondamentale: utilizzare come combustibile un gas sintetico derivante da metano ed altre sostanze contenenti carbonio non offre alcun vantaggio in termini di impatto ambientale, in quanto il processo comporterebbe la generazione della stessa quantità di  $\text{CO}_2$  prodotta bruciando direttamente la

miscela di idrocarburi. La prospettiva cambia completamente se viene impiegata una fonte di energia abbondante, rinnovabile e non inquinante come quella solare. La scissione termochimica di  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  utilizza l'intero spettro della radiazione solare per produrre  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ , inoltre, dalla successiva combinazione dell'idrogeno con anidride carbonica, sono anche ricavabili idrocarburi liquidi sintetici attraverso consolidate tecnologie GTL (gas to liquid), quali il processo Fischer – Tropsch [2].

La presente tesi di laurea è stata realizzata in collaborazione con l'Energy Center Lab di Torino. Lo studio riguarda la possibilità di realizzazione di processi termochimici mediante un impianto solare termico a concentrazione, con l'obiettivo, in particolare, di analizzare il comportamento ed i principali parametri del sistema al fine di comprenderne l'effettiva efficacia e fattibilità. Con il presente lavoro si focalizza l'attenzione ai dispositivi solari, necessari a fornire il calore ad alta temperatura per il processo sopra menzionato, e alle attuali tecnologie di conversione dell'energia solare in combustibili di alta qualità. L'idea complessiva è quella di fornire un utile modello previsionale che consenta di effettuare una stima realistica della producibilità del sistema per i diversi periodi dell'anno. Una simile soluzione appare ragionevole visto il perenne ripetersi delle stagioni che, a meno di repentine e imprevedibili variazioni di temperatura dovute ai cambiamenti climatici, manifestano puntualmente e ciclicamente andamenti simili di radiazione globale e temperatura, massime e minime, a seconda della località considerata. Una previsione teorica dei parametri di processo più rilevanti ha lo scopo di semplificare e agevolare lo sviluppo futuro di una tecnologia produttiva alternativa e promettente come quella proposta, in attesa di essere realizzata su larga scala.

# CAPITOLO 1

## 1. Tecnologia solare a concentrazione

La riduzione delle emissioni di gas serra e di sostanze inquinanti è diventato l'obiettivo prioritario nell'attuale contesto energetico e ambientale a livello globale. Nel corso degli ultimi anni sono state intraprese diverse iniziative da enti internazionali, quali la Convenzione quadro delle Nazioni Unite sui cambiamenti climatici (UNFCCC), il protocollo di Kyoto e la più recente conferenza di Parigi sui cambiamenti climatici (COP21), in modo da trovare una soluzione alla crescente immissione atmosferica di CO<sub>2</sub> legata all'impiego di combustibili fossili [3].

Proprio nella conferenza di Parigi, svoltasi nel 2015 da un totale di 195 paesi, si è definito un accordo giuridicamente vincolante sul clima mondiale. Il principale obiettivo della conferenza riguarda il mantenimento, come obiettivo a lungo termine, dell'aumento medio della temperatura mondiale sotto i 2 °C (con limitazione a 1.5 °C), rispetto ai livelli preindustriali.

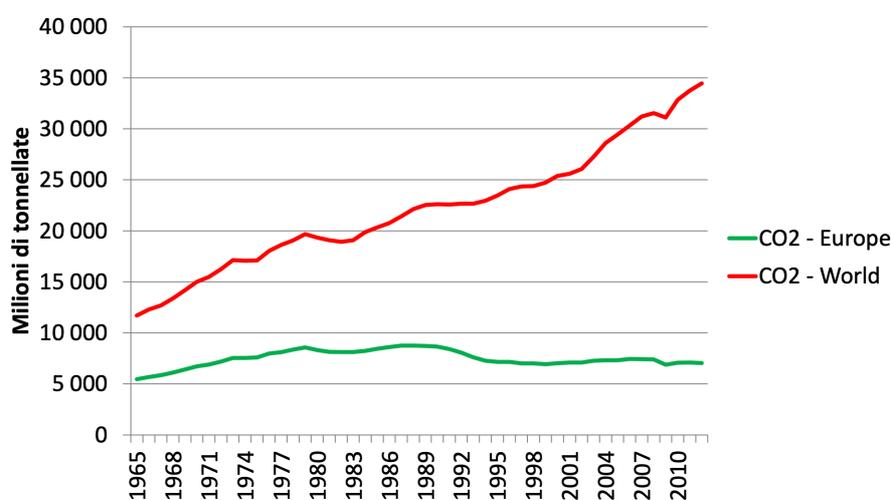
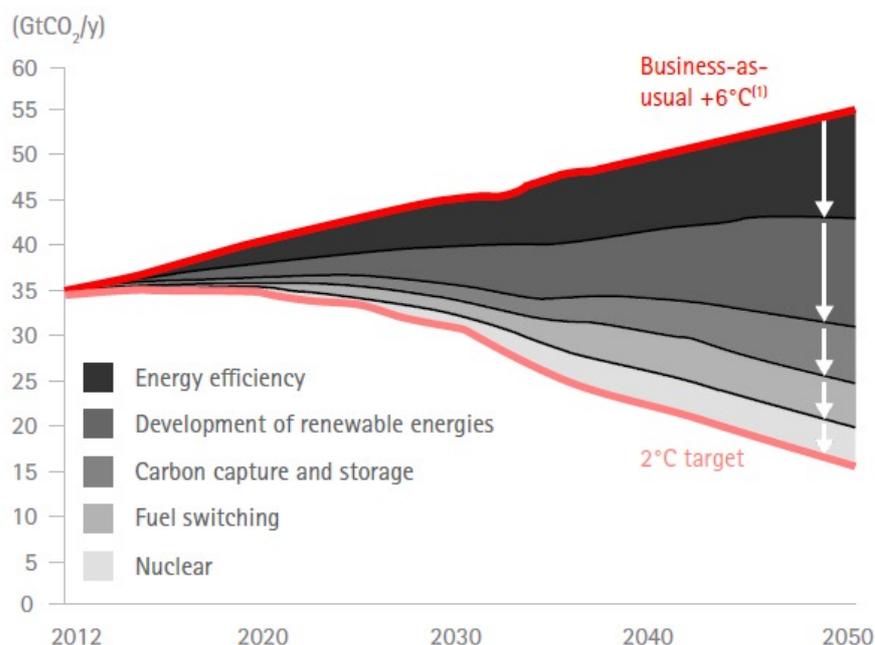


Figura 1.1 - Trend crescente della quantità di CO<sub>2</sub> immessa in atmosfera ogni anno a livello europeo e mondiale [4]

Gas inquinanti e ad effetto serra, in particolare la CO<sub>2</sub>, si stanno accumulando in atmosfera a concentrazioni crescenti a causa di attività antropiche come la combustione di combustibili fossili nei processi industriali, nelle centrali elettriche e nelle automobili, senza escludere le deforestazioni per l'agricoltura e lo sviluppo.



Source: modified from IEA, World Energy Outlook 2015

Figura 1.2 - Possibile scenario di riduzione annuale di CO<sub>2</sub> in accordo con le previsioni del COP21

Gli accordi del COP21 sono stati decisi a seguito della crescente temperatura media globale, responsabile dello scioglimento dei ghiacciai e dei recenti cambiamenti climatici [5].

Le fonti rinnovabili si inseriscono come risorsa chiave nel processo di risoluzione del problema energetico ed ambientale. La transizione del sistema produttivo mondiale, vista l'attuale insostenibilità delle politiche energetiche, è un evento ormai inevitabile, che permetterebbe di sostituire le fonti fossili a favore di un sistema energetico completamente diverso e sostenibile. L'adozione di fonti rinnovabili su scala globale presuppone l'introduzione di un'elevata efficienza energetica e producibilità da dispositivi che operano in maniera pulita e conveniente.

Ed è proprio in questo frangente che nasce l'interesse per lo sfruttamento dell'energia solare, la fonte rinnovabile più abbondante e ben distribuita sulla Terra. Il calore ad alta temperatura ottenibile dalla radiazione solare ha incentivato lo sviluppo di processi di conversione termochimica realizzabili in reattori solari sperimentali, nei quali l'energia concentrata viene assorbita e trasmessa ad un fluido operativo. Presupposto essenziale affinché tale tecnologia possa essere competitiva a livello economico consiste nel progettare sistemi ad alta efficienza che garantiscano un'ottimale conversione energetica, rappresentando così una conveniente alternativa ai combustibili fossili e al nucleare.

I principali parametri operativi del processo, che dipendono dalle reazioni termochimiche, influenzano notevolmente il design e la configurazione del reattore solare: la pressione e le alte temperature impongono dei limiti nella scelta dei materiali, della forma e delle dimensioni del reattore stesso, così come le caratteristiche termodinamiche e cinetiche dei processi. Per realizzare un dispositivo di conversione efficiente sarà quindi fondamentale valutare le proprietà dell'impianto solare, rivolgendo l'attenzione alle grandezze inerenti l'apparato di captazione e concentrazione, strettamente connesse alle reazioni che hanno luogo nel reattore.

Nel successivo paragrafo vengono riportate le principali caratteristiche della radiazione solare, a cui seguirà una descrizione dei principali sistemi di captazione e concentrazione, con particolare riferimento ai dispositivi effettivamente adoperati per il lavoro di ricerca in oggetto.

## 1.1 *La radiazione solare*

La fonte di energia che utilizziamo negli impianti a concentrazione è il Sole, la stella al centro del nostro Sistema Solare. Ha un diametro di circa 1.392.000 km, circa 109 volte la Terra, e una massa di circa  $2 \cdot 10^{30}$  kg. Il Sole ha una struttura a strati, come illustrato nella figura seguente.

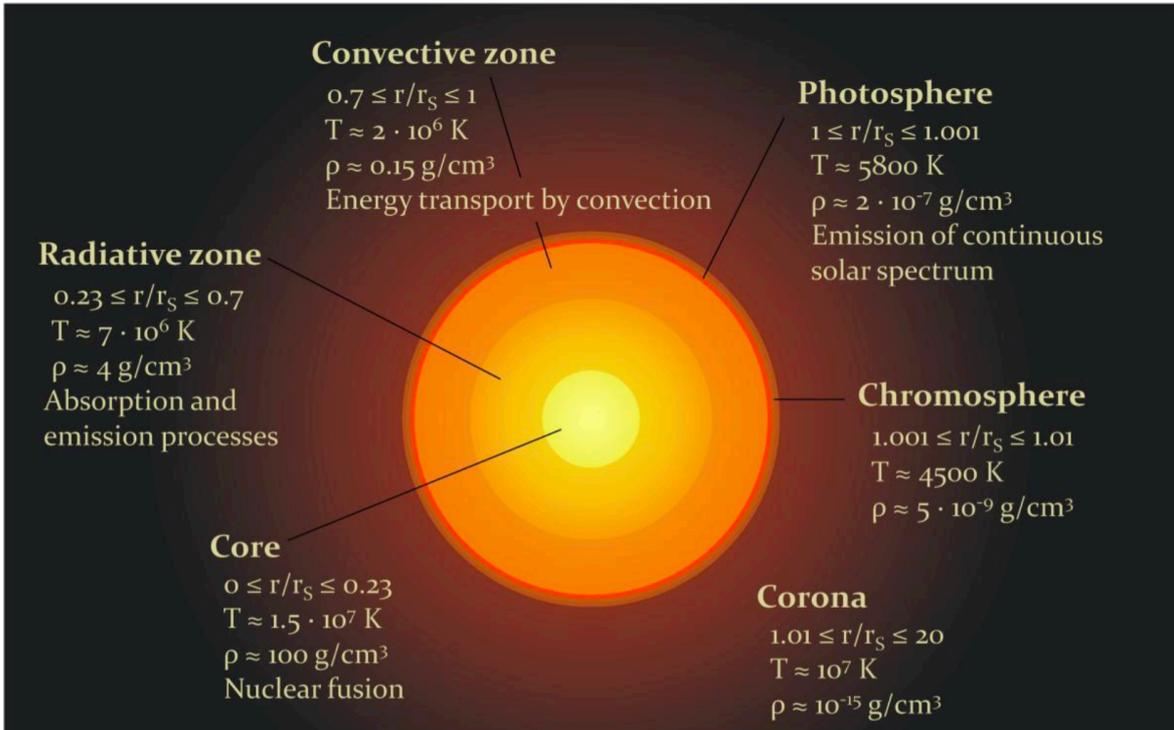
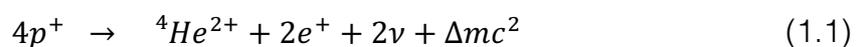


Figura 1.3 – Configurazione stratificata del Sole [6]

Il centro del Sole è formato dal nucleo, che si estende fino a circa  $0.23R$  (dove  $R$  identifica il raggio della sfera solare). In questa zona la densità è molto elevata, così come la pressione e le temperature che possono raggiungere i 15 milioni di gradi [6]. Il calore è generato da processi di fusione nucleare in cui l'idrogeno viene convertito in elio. La reazione più importante può essere descritta come in equazione 1.1:



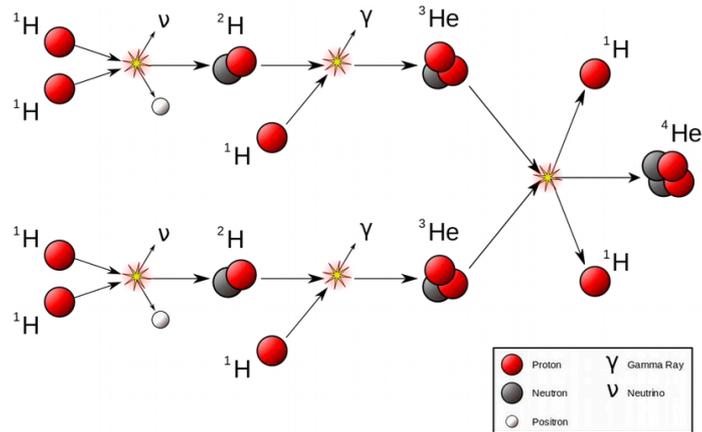


Figura 1.4 - Reazione nucleare di fusione degli atomi di idrogeno a formare atomi di elio

I protoni del nucleo di idrogeno ( $p^+$ ) si uniscono formando elio ( ${}^4\text{He}^+$ ) e rilasciando positroni ( $e^+$ ) e neutrini ( $\nu$ ). Siccome l'intero processo è in difetto di massa ( $\Delta m$ ) viene rilasciata una quantità di energia pari a  $\Delta mc^2 = 26.7 \text{ MeV}$  per reazione, che in seguito abbandona il Sole come radiazione elettromagnetica o energia cinetica delle particelle. L'energia generata nel nucleo viene trasportata attraverso la zona radiativa, ovvero lo strato adiacente, da  $0.23R$  a  $0.7R$ , mediante processi radiativi. La temperatura media è di circa 7 milioni di gradi, mentre densità e pressione sono molto più basse rispetto al nucleo.

Nella zona convettiva, da  $0.7R$  a  $R$ , vi è il plasma solare, caratterizzato da densità e temperatura più basse rispetto alla zona radiativa. Il trasporto di energia avviene per convezione.

La superficie visibile del Sole è detta fotosfera. La sua temperatura è di circa 5800 K e corrisponde allo strato da cui viene emessa la radiazione solare visibile di tipo elettromagnetico, libera di propagarsi nello spazio.

L'energia prodotta nei processi di fusione nel nucleo lascia il Sole come energia radiativa. Una porzione viene emessa come radiazione di materiale altamente ionizzato (vento solare), mentre la parte restante come radiazione elettromagnetica. Al fine di comprendere le caratteristiche della fonte di energia per i sistemi a concentrazione, è importante ricordare la dipendenza della radiazione elettromagnetica emessa da un oggetto con la temperatura: il comportamento

emissivo di un corpo dipende dallo stato termico, nonché dal materiale e dalle proprietà superficiali. La radiazione emessa dai corpi per effetto della loro temperatura è chiamata radiazione termica ed è distribuita su uno spettro continuo. La figura 1.5 riporta l'irradianza spettrale  $[W/m^2/nm]$  in funzione della lunghezza d'onda  $[nm]$ , mostrando la composizione della radiazione solare rispetto alla radiazione termica di un corpo nero a 5777 K [6].

La maggior parte dello spettro solare è costituito da luce visibile (il limite di lunghezza d'onda inferiore è compreso tra 360 e 400nm e il limite superiore tra 760 e 830nm), preceduto da radiazioni ultraviolette e seguito da raggi infrarossi di lunghezza d'onda superiore a 800 nm.

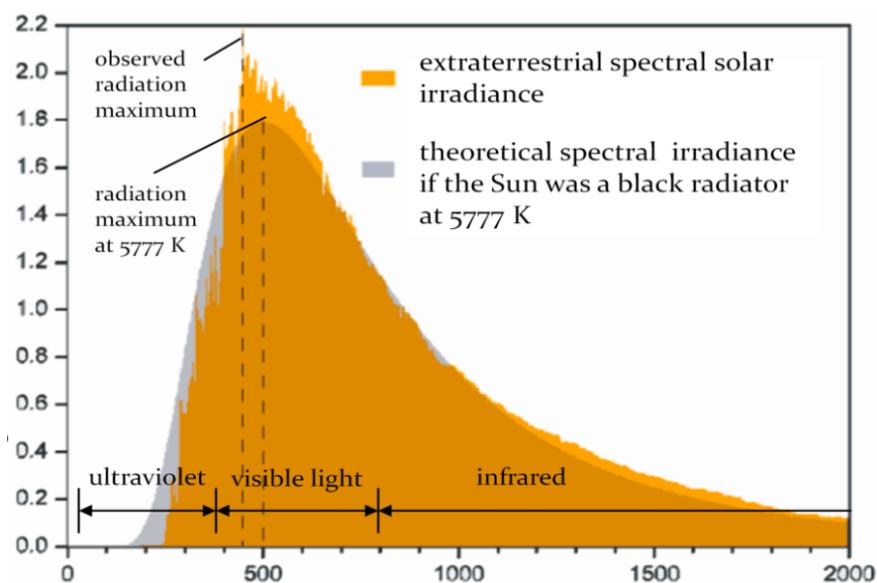


Figura 1.5 - Spettro solare effettivo confrontato con lo spettro di un corpo nero a 5777 K

La luce è quindi una forma di radiazione elettromagnetica in un certo intervallo di frequenze e lunghezze d'onda, tuttavia, pur essendo un fenomeno ondulatorio, può essere descritta come un flusso di fotoni: la natura corpuscolare risulta evidente dall'emissione di elettroni da parte di un corpo colpito da onde elettromagnetiche (effetto fotoelettrico), mentre il carattere ondulatorio si evince dai fenomeni di diffrazione e interferenza. In altre parole, il dualismo onda – particella trova conferma nel fatto che le radiazioni elettromagnetiche si comportano come onde

quando si muovono nello spazio ma, nel momento in cui interagiscono con le particelle elementari della materia, manifestano la loro natura quantistica: l'energia trasportata nello spazio viaggia sotto forma di quanti di energia, o fotoni, assorbiti ed emessi dagli atomi in quantità discrete. La materia è dunque in grado di emettere o assorbire energia solo sotto forma di pacchetti energetici.

La diretta proporzionalità tra l'energia trasportata da un fotone e la frequenza della radiazione elettromagnetica si può esprimere come:

$$E = hv \text{ [J]} \quad \text{dove :} \quad \begin{cases} h = 6.6260693 \cdot 10^{-34} \text{ [Js]} \rightarrow \text{costante di Planck} \\ \nu \text{ [Hz]} \rightarrow \text{frequenza dell'onda} \end{cases} \quad (1.2)$$

Poiché la fonte diretta di energia per il funzionamento degli impianti a concentrazione è la radiazione solare incidente sulla superficie terrestre, si è maggiormente interessati alla sua intensità più che alla composizione spettrale. Il parametro noto come costante solare identifica la potenza radiante che investe una superficie ad essa ortogonale situata alla distanza media Terra-Sole al di fuori dell'atmosfera terrestre. Essa dipende fondamentalmente da tre parametri: la dimensione del Sole, la sua temperatura superficiale e la distanza con la Terra. Considerando il Sole come un corpo nero e applicando la legge di Stefan-Boltzmann, si calcola la potenza totale della radiazione solare:

$$P_S = 4\pi r_S^2 \cdot \sigma \cdot T^4 = 4\pi (6.965 \cdot 10^8)^2 \cdot 5.67 \cdot 10^{-8} \cdot 5777^4 = 3.85 \cdot 10^{26} \text{ W} \quad (1.3)$$

ed infine, supponendo che la stessa energia radiante che lascia il Sole raggiunge la sfera su cui si trova l'orbita terrestre, l'irradiazione sulla Terra, ovvero la costante solare, può essere determinata dividendo la potenza solare totale per l'area della superficie considerata:

$$G_{SC} = \frac{P_S}{4\pi r_{TS}^2} = 3.85 \cdot \frac{10^{26}}{4\pi (1.496 \cdot 10^{11})^2} = 1367 \frac{\text{W}}{\text{m}^2} \quad (1.4)$$

La principale variazione della radiazione solare sullo strato esterno dell'atmosfera deriva dal fatto che l'orbita terrestre attorno al Sole sia ellittica. Tuttavia, l'eccentricità

è piuttosto esigua e la distanza Terra-Sole aumenta e diminuisce nel corso di un anno di circa  $\pm 1.7\%$  rispetto alla distanza media. Di conseguenza, l'irradiazione solare subisce una variazione prossima al  $\pm 3.3\%$  rispetto al valore medio dato dalla costante solare. L'energia giunta all'esterno della Terra è ben diversa da quella che perviene alla superficie terrestre, poiché essa è filtrata dalle varie componenti che costituiscono l'atmosfera. Numerosi sono gli effetti attenuanti che si verificano quando la radiazione attraversa l'atmosfera. Esistono due tipi di processi di estinzione:

- Assorbimento: si verifica quando l'energia dei fotoni viene assorbita dalla materia, riducendo considerevolmente la radiazione solare disponibile sulla superficie terrestre. Alcune molecole presenti nell'atmosfera filtrano selettivamente le radiazioni in base all'intervallo spettrale. L'ozono stratosferico ( $O_3$ ) assorbe la radiazione ultravioletta con lunghezze d'onda inferiori a 290 nm, mentre il vapor d'acqua ( $H_2O$ ) e l'anidride carbonica ( $CO_2$ ) assorbono fortemente la parte infrarossa dello spettro solare. La luce visibile risulta invece meno soggetta a filtrazione atmosferica. Ne consegue che la radiazione solare incidente sulla superficie terrestre sarà composta al 10% da raggi ultravioletti ( $\lambda > 0.33 \mu m$ ), al 45% di luce visibile e al 45% di raggi infrarossi [7].
- Scattering: si riferisce alla deviazione della traiettoria, rispetto alla propagazione diretta della radiazione, a causa dell'aerosol atmosferico. Nel caso della radiazione solare, si distinguono due tipi di scattering: lo scattering di Rayleigh si verifica quando la radiazione elettromagnetica è deviata da particelle molto più piccole della lunghezza d'onda della radiazione (nel caso della luce, con una lunghezza d'onda compresa tra 380 nm e 780 nm, queste particelle sono atomi o molecole individuali), lo scattering di Mie invece provoca la dispersione della radiazione da parte di particelle il cui diametro ha circa la stessa dimensione della lunghezza d'onda. A causa dei processi di scattering, la radiazione solare raggiunge la superficie terrestre parzialmente come

radiazione diffusa pertanto, se consideriamo i sistemi CSP, che utilizzano solo la radiazione diretta del fascio, la dispersione comporta una perdita di radiazione utilizzabile [8].

La figura 1.6 spiega come circa il 30% della radiazione che raggiunge la Terra viene riflessa o retro-diffusa nello spazio, in parte dalle nuvole, in parte dall'atmosfera stessa e parzialmente anche dalla superficie terrestre (caratterizzata dal cosiddetto albedo planetario medio). Il resto è assorbito dalle componenti atmosferiche, dalle nuvole e dalla superficie terrestre.

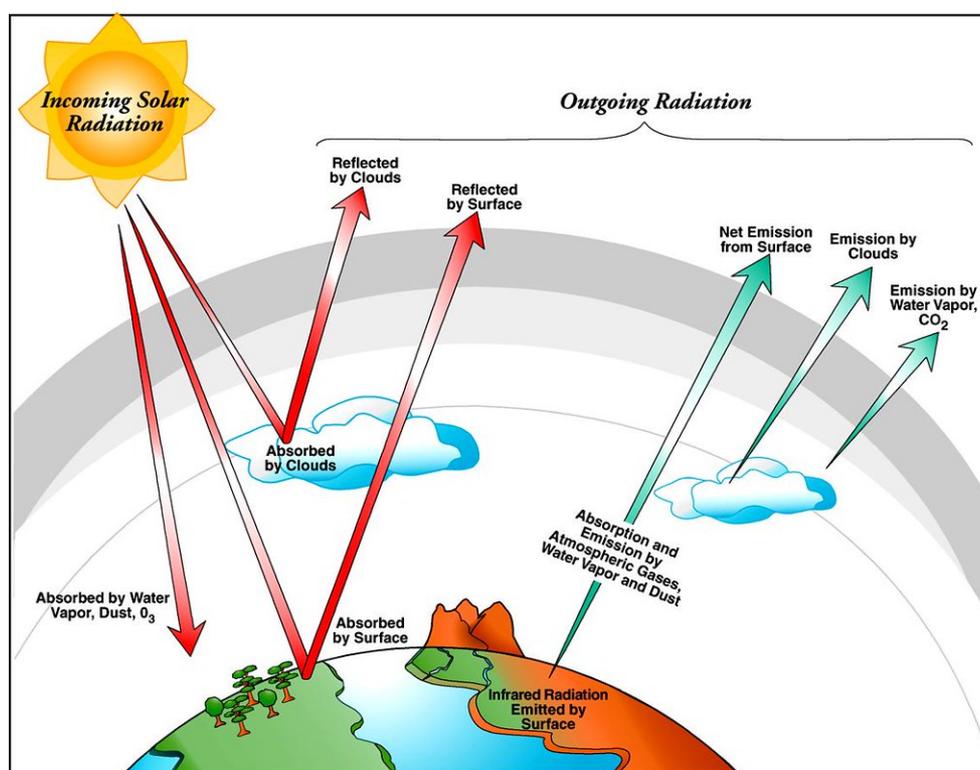
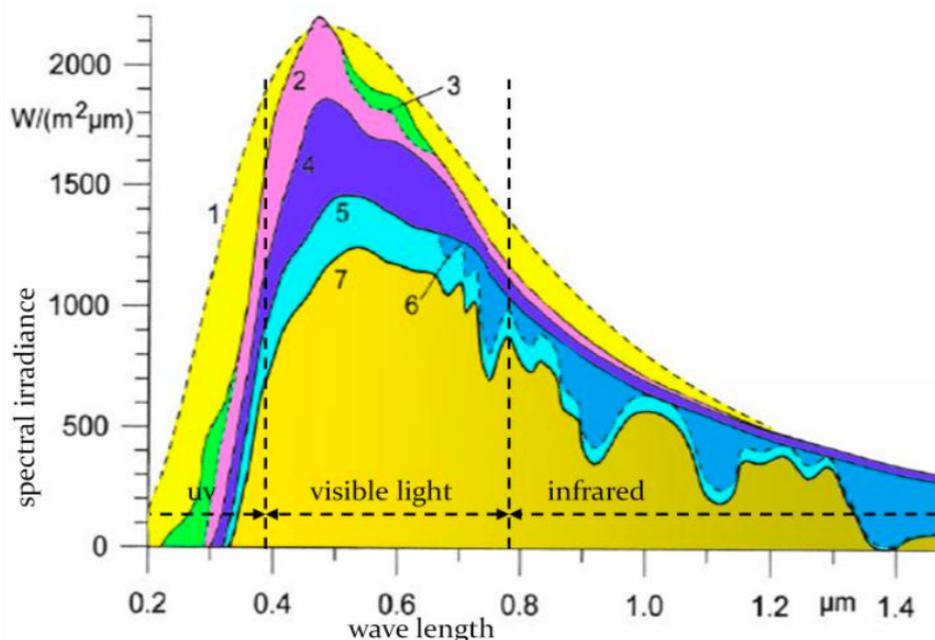


Figura 1.6 - Bilancio della radiazione solare

Si riporta di seguito il grafico dell'irradianza spettrale per mostrare l'influenza dall'azione filtrante dei diversi componenti atmosferici sulla radiazione solare. Come si può osservare in figura 1.7, la riduzione della radiazione extraterrestre è considerevole sia nella gamma degli ultravioletti che nella gamma degli infrarossi. Nell'intervallo della luce visibile la riduzione assoluta è anche elevata, ma, in

proporzione, la diminuzione resta comunque inferiore rispetto all'intervallo ultravioletto e infrarosso.



- 1) Curva di Planck di un corpo nero a  $T=5777$  K considerando la distanza media Terra-Sole
- 2) Irradianza spettrale extraterrestre
- 3) Assorbimento dovuto all'ozono
- 4) Assorbimento dovuto ad ossigeno e azoto (elementi biatomici)
- 5) Scattering dovuto ad aerosol atmosferici
- 6) Assorbimento legato al vapore d'acqua
- 7) Radiazione solare massima che raggiunge la superficie terrestre

Figura 1.7 - Influenza dei processi di estinzione atmosferici sulla radiazione solare [6]

È importante osservare come non tutte le radiazioni che raggiungono l'atmosfera terrestre arrivano al suolo: il campo ultravioletto contiene l'8.73% dell'energia totale irradiata, il 38.15% è trasmessa dal campo visibile e il restante 53.12% dal campo dell'infrarosso [9].

Va ricordato che i sistemi a concentrazione prediligono l'utilizzo di radiazione diretta, la quale incide perpendicolarmente alla superficie terrestre senza subire deviazioni, in quanto i raggi non direzionali non possono essere concentrati. A causa dello scattering, una parte della radiazione che raggiunge il terreno arriva come radiazione diffusa, anziché diretta, essendo la diretta conseguenza del

fenomeno delle riflessioni multiple dovute alle interazioni della radiazione solare con le molecole atmosferiche. In genere, la componente diffusa rappresenta il 25% dell'intensità della radiazione globale. C'è anche una frazione che contribuisce alla radiazione non direzionale: la radiazione riflessa, che dipende dalla riflettività del terreno e delle superfici circostanti.

La radiazione solare ricevuta da una superficie orizzontale al livello del suolo è data da diverse componenti, elencate di seguito:

- Radiazione diretta  $G_b$ : incide direttamente la superficie avendo attraversato solo la componente trasparente dell'atmosfera;
- Radiazione diffusa  $G_d$ : consiste nella quota parte di irradiazione che viene assorbita dalle molecole presenti nell'atmosfera e rilasciata in tutte le direzioni, al netto di eventuali perdite.
- Radiazione riflessa  $G_r$ : detta anche albedo, definita come la parte di radiazione, sia diretta che diffusa, acquisita dal suolo e da altri corpi e riemessa nello spazio circostante in seguito a riflessione.

L'irradiazione su una superficie generica posta in atmosfera o sul terreno è sempre la somma di queste tre componenti ed è definita irradianza totale o radiazione solare globale, come illustrato in figura 1.8.

$$G_{tot} = G_b + G_d + G_r \quad (1.5a)$$

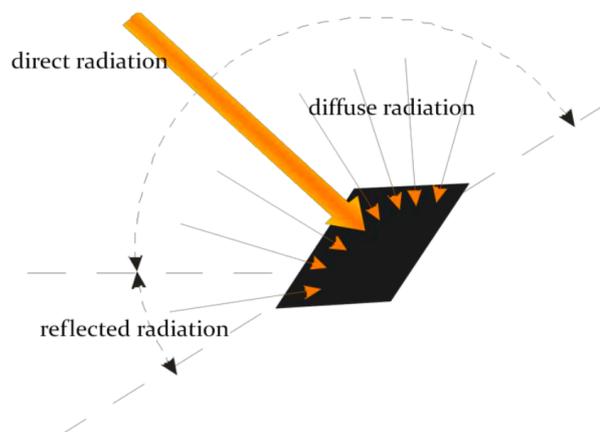


Figura 1.8 - Componenti dell'irradianza globale [6]

La radiazione solare è una fonte energetica primaria alternativa molto valida, sebbene caratterizzata da un impiego limitato per via della sua stessa natura. Alla nostra latitudine e in condizioni di cielo sereno, si ha un valore di picco di irradianza pari a  $1000 \text{ W/m}^2$ , che corrisponde ad una bassa densità energetica. Inoltre, il comportamento imprevedibile e aleatorio di tale risorsa impedisce di prevederne con precisione la disponibilità in un determinato luogo e ad una certa ora.

Le informazioni relative alla disponibilità delle risorse solari sulla superficie terrestre vengono fornite su base statistica e probabilistica mediante mappe che riportano l'irradiazione diretta normale sulla cartina geografica, come visibile nella figura 1.9. In particolare, vengono forniti i dati medi giornalieri e annui riferiti ad  $1 \text{ m}^2$  di superficie. L'intensità solare risulta massima nelle zone equatoriali e decresce muovendosi verso i poli [9].

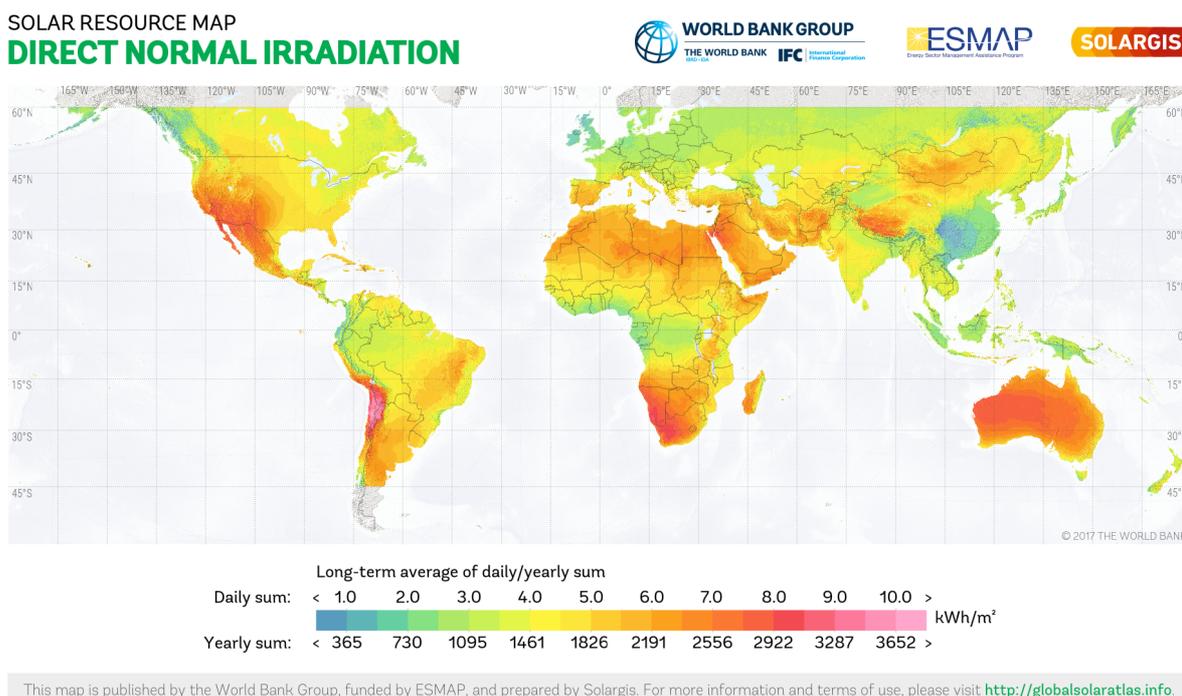


Figura 1.9 - Irradiazione diretta normale distribuita su mappa geografica

L'Atlante Solare riportato di seguito (fig. 1.10) è costituito da una mappa che stima l'irradiazione solare globale annuale cumulata mediamente disponibile.

Grazie all'elevato livello di dettaglio, le mappe dell'Atlante possono servire da riferimento per l'accurata valutazione del potenziale solare fotovoltaico, termico e termodinamico di un sito, o per l'individuazione di nuovi siti particolarmente favorevoli per l'installazione di impianti solari. I valori tipici di irraggiamento sul piano inclinato ottimale e rivolto a sud nei paesi dell'Unione Europea sono forniti dal seguente atlante solare, realizzato dal Joint Research Centre.

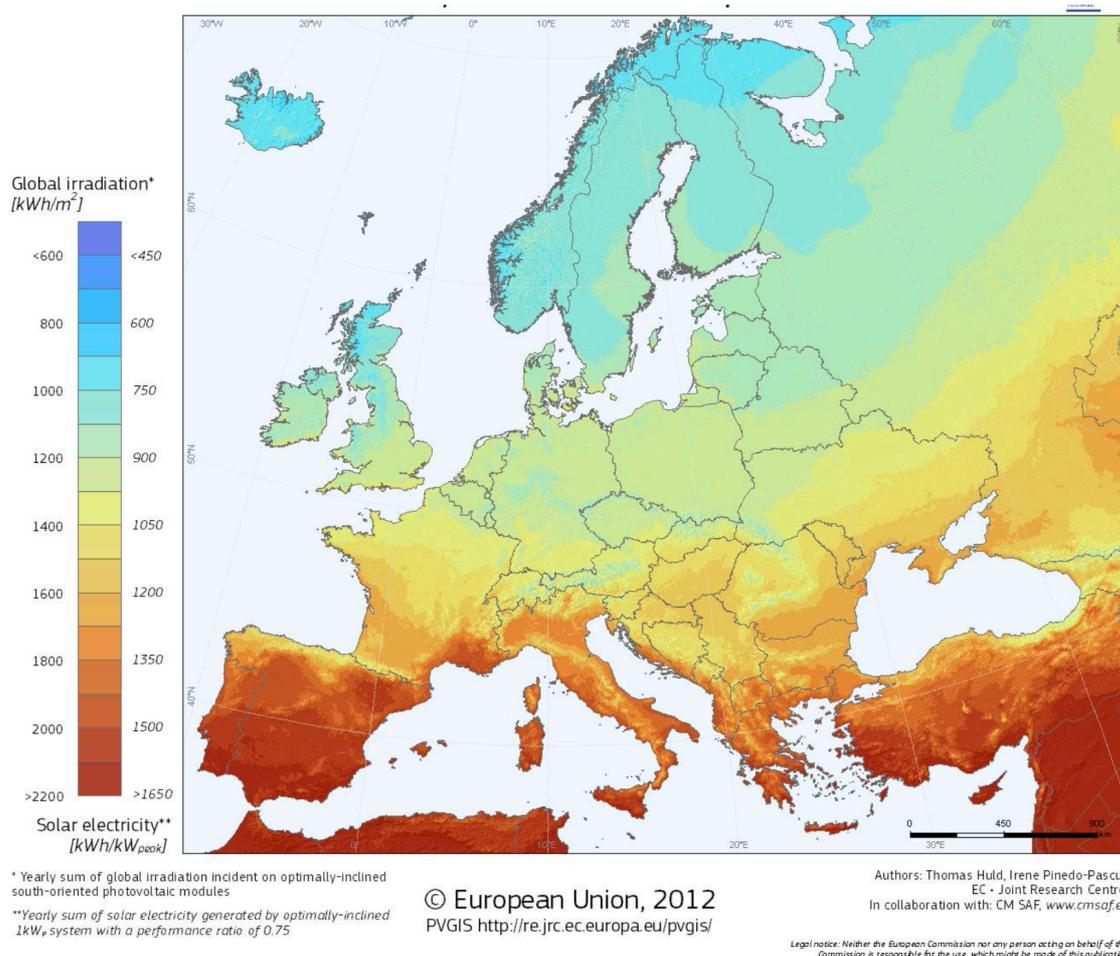


Figura 1.10 - Atlante solare per l'Unione Europea: Irradiazione globale incidente su una superficie inclinata in maniera ottimale e rivolta a sud

## Irradianza diretta

Si è visto come l'irradianza su una superficie comunque orientata ( $G_{tot}$ ) possa essere determinata mediante l'espressione generale che comprende la componente diretta ( $G_b$ ), diffusa ( $G_d$ ) e riflessa ( $G_r$ ):

$$G_{tot} = G_b + G_d + G_r = G_{bn} \cos \theta + G_{dh} F_{sc} + \rho G_{th} (1 - F_{sc}) \quad (1.5b)$$

- $G_{bn}$ : irradianza diretta ortogonale alla superficie
- $\theta$ : angolo di incidenza dei raggi con la normale alla superficie
- $G_{dh}$ : irradianza diffusa orizzontale
- $\rho$ : albedo, coefficiente di riflessione delle superfici naturali
- $G_{th}$ : irradianza totale orizzontale
- $F_{sc}$ : fattore di vista cielo-superficie del collettore
- $F_{st}$ : fattore di vista terreno-superficie del collettore
- $\beta$ : angolo di inclinazione del generico collettore con l'orizzontale

**Ipotesi: cielo e terreno isotropi**

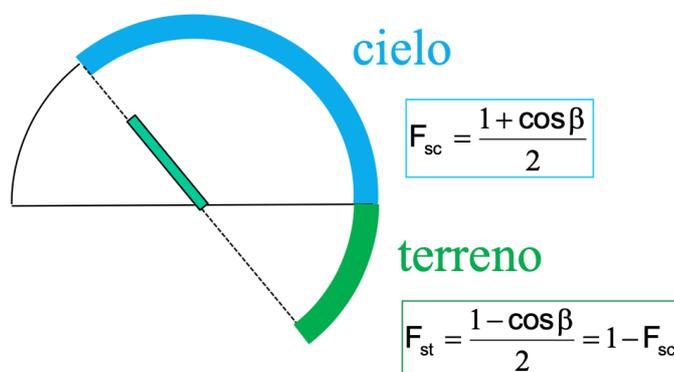


Figura 1.11 - Fattori di vista rispetto al cielo ed al terreno

I sistemi CSP utilizzano la radiazione solare diretta, caratterizzata da una direzione ben definita, e richiedono quindi una determinazione molto accurata della posizione apparente del Sole. Supponendo di avere un piano perpendicolare alla direzione della radiazione, indicheremo con  $G_{bn}$  l'irradianza normale diretta, mentre  $G_b$  e  $G_{bt}$  saranno rispettivamente l'irradiazione della radiazione diretta su piani orizzontali e su piani inclinati.

Immaginiamo di esporre un piano a un fascio di radiazione con diversi angoli di incidenza, come si vede in figura 1.12. L'angolo di incidenza  $\theta$  è definito come l'angolo tra la direzione della radiazione e la normale al piano irradiato [6].

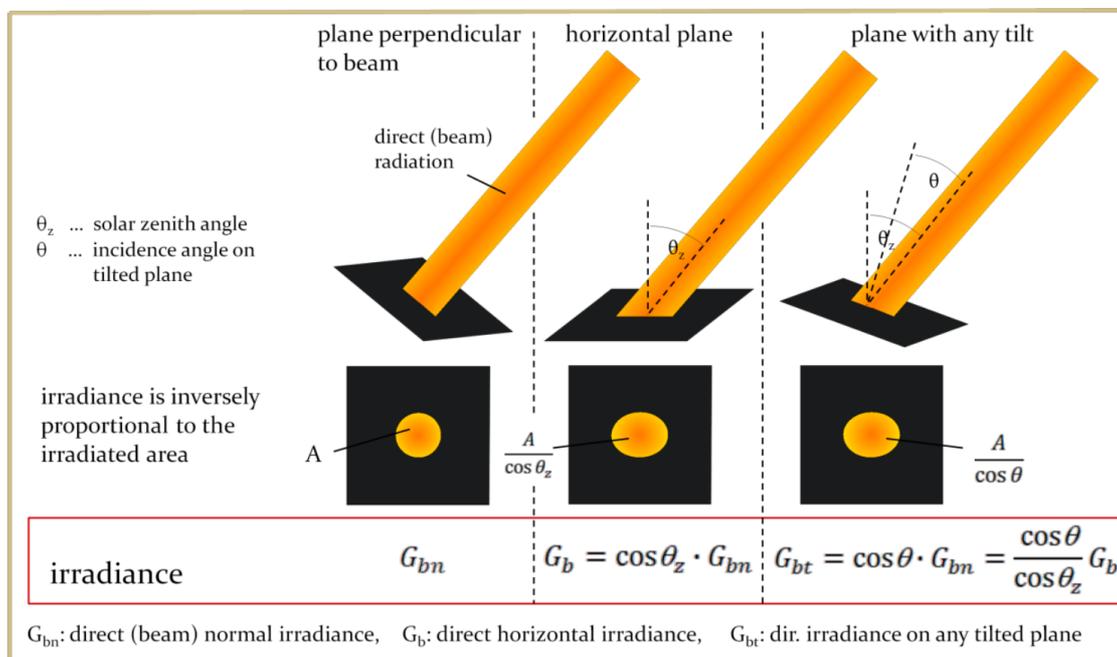


Figura 1.12 - Irradianza solare incidente su piani inclinati

La potenza irradiata per metro quadrato, contraddistinta dalla zona circolare illuminata e dipendente dall'angolo di incidenza, è inversamente proporzionale all'area illuminata dal fascio di luce. Nel caso di un piano perpendicolare alla direzione della radiazione, l'angolo di incidenza è di  $0^\circ$ .

Per un piano orizzontale l'angolo di incidenza è uguale all'angolo di zenit solare. L'irradianza orizzontale diretta  $G_b$  è quindi:  $G_b = G_{bn} \cos \theta_z$ .

La riduzione della radiazione diretta dovuta a un orientamento non perpendicolare della superficie irradiata in relazione alla radiazione viene talvolta chiamata "effetto coseno". L'irradianza su un piano inclinato  $G_{bt}$  è:  $G_{bt} = G_{bn} \cos \theta$ .

Per poter effettuare la concentrazione dei raggi solari è necessario conoscere la direzione del fascio di radiazioni o, analogamente, la posizione apparente del Sole rispetto a un osservatore terrestre. Il prossimo paragrafo è dedicato alla determinazione di tali proprietà.

## 1.2 *Captazione della radiazione solare*

La localizzazione del Sole in relazione ad un osservatore terrestre dipende dai seguenti aspetti: la posizione dell'osservatore sulla Terra, la geometria generale Sole-Terra e il tempo. Come visto in precedenza, le valutazioni effettuate per la radiazione solare sono riferite alla superficie orizzontale, tuttavia, per ricevere quanta più energia possibile, la superficie captante deve essere inclinata e orientata verso il Sole. Al fine di descrivere la direzione della radiazione solare diretta, e quindi la posizione del Sole, variabile durante il giorno e durante le stagioni, è necessario adottare un sistema di coordinate. Poiché siamo interessati solo alla direzione del Sole rispetto alla Terra, sono necessari e sufficienti due angoli. Esistono due possibili sistemi di coordinate utilizzati per individuare la disposizione degli oggetti celesti in relazione alla Terra:

- Il sistema di coordinate equatoriali considera il piano equatoriale, cioè il piano attraverso l'equatore terrestre, come piano fondamentale. Le due coordinate sono la declinazione  $\delta$  e l'angolo orario  $\omega$  [10].

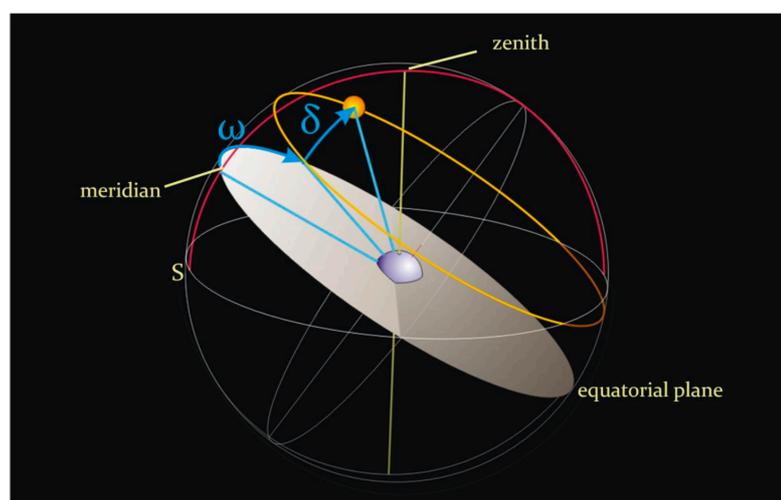


Figura 1.13 - Sistema di coordinate equatoriali [6]

La declinazione è l'angolo tra il piano equatoriale e la linea congiungente Terra-Sole. L'angolo orario è lo spostamento angolare del Sole a est o ad ovest del meridiano locale a causa della rotazione della Terra attorno al suo asse.

- Il sistema di coordinate orizzontale utilizza il piano locale dell'osservatore come piano fondamentale. Le due coordinate in questo caso sono l'angolo di altitudine solare  $\alpha_s$ , ovvero l'angolo tra l'orizzontale e la linea Terra-Sole, e l'angolo di azimut solare  $\gamma_s$ , che indica lo spostamento angolare da sud della proiezione del fascio solare sul piano orizzontale [11]. Gli spostamenti ad est sono negativi, mentre ad ovest positivi. Invece dell'angolo di altitudine solare potremmo anche usare l'angolo di zenit solare  $\theta_z = 90^\circ - \alpha_s$ , che indica l'angolo tra la verticale e la linea Terra-Sole.

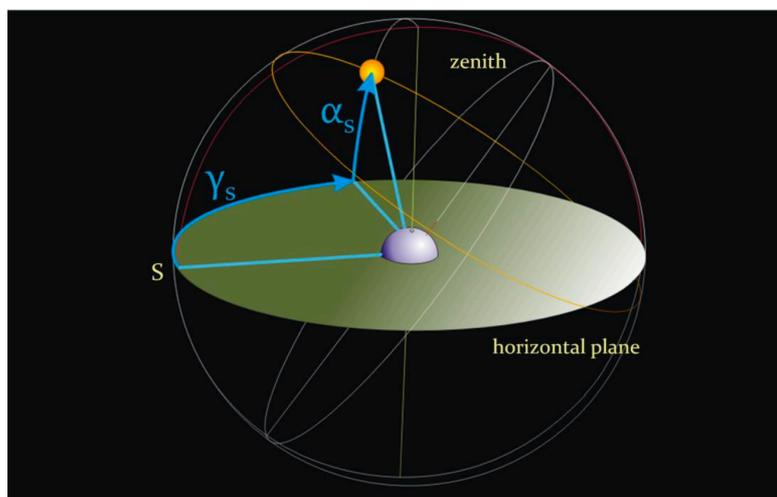


Figura 1.14 - Sistema di coordinate orizzontale [6]

Si procede quindi alla valutazione della posizione del Sole, per un determinato sito e per un tempo stabilito, in relazione al sistema di osservazione orizzontale, definendo così la direzione della radiazione diretta. Individuiamo prima di tutto le coordinate equatoriali (declinazione solare,  $\delta$ , e angolo orario,  $\omega$ ), successivamente definiamo la posizione del Sole in coordinate orizzontali (altezza solare,  $\alpha_s$ , e angolo azimutale,  $\gamma_s$ ), con riferimento alla posizione dell'osservatore, tenendo conto della sua latitudine.

L'angolo di declinazione solare  $\delta$  indica l'angolo compreso tra la linea Terra-Sole e il piano dell'Equatore (positivo verso Nord). È una funzione che varia continuamente durante l'anno, con un valore minimo di  $-23,45^\circ$  al solstizio d'inverno e un valore

massimo di  $+23,45^\circ$  al solstizio d'estate. La declinazione può essere calcolata dalla formula di Cooper approssimata in funzione del periodo dell'anno, considerando il giorno ordinale "n" dell'anno:

$$\delta = 23.45 \sin\left(360 \frac{284 + n}{365}\right) \quad (1.6)$$

Per il calcolo dell'angolo orario occorre invece conoscere il tempo solare, a sua volta funzione della longitudine del luogo, del giorno dell'anno e dell'ora standard. L'angolo orario  $\omega$  descrive lo spostamento angolare del Sole dal meridiano locale (la Terra ruota sul suo asse di circa  $15^\circ$  ogni ora in media, pertanto  $360^\circ/24h = 15^\circ/h$ ) e si determina come:

$$\omega = (\text{Local Time} - 12) \cdot 15^\circ \quad (1.7)$$

L'angolo azimutale solare  $\gamma_s$  rappresenta l'angolo orizzontale tra il sud esatto e le proiezioni dei raggi del Sole sul terreno:

$$\cos \gamma_s = \frac{\sin \alpha_s \sin \varphi - \sin \delta}{\cos \alpha_s \cos \varphi} \quad (1.8)$$

A causa della simmetria del coseno rispetto a  $x=0$ , la precedente equazione non contiene alcuna informazione sul segno algebrico di  $\gamma_s$ . Se per convenzione si considerano negativi gli angoli ad est rispetto al sud e positivi gli angoli ad ovest, il segno di  $\gamma_s$  assume una notevole importanza, poiché precisa se il Sole è ad est, essendo  $\gamma_s$  negativo, o, viceversa, ad ovest. L'angolo  $\gamma$  può avere pertanto solo due valori:

- $\gamma = -90^\circ$  (est) se  $\gamma_s < 0^\circ$
- $\gamma = 90^\circ$  (ovest) se  $\gamma_s > 0^\circ$

L'angolo di altitudine  $\alpha_s$  (a volte indicato come "angolo di elevazione solare") descrive l'altezza angolare del sole nel cielo misurata dall'orizzontale. L'angolo di

altezza solare è positivo quando il sole sorge sopra l'orizzonte e diventa negativo dopo il tramonto, ed è calcolato come [5]:

$$\sin\alpha_s = \sin\varphi \sin\delta + \cos\varphi \cos\delta \cos\omega \quad (1.9a)$$

Analogamente è possibile ricavare l'angolo di zenit, che è identico all'angolo di incidenza della radiazione solare su una superficie orizzontale:

$$\cos\theta = \cos\theta_z = \sin\alpha_s = \sin\varphi \sin\delta + \cos\varphi \cos\delta \cos\omega \quad (1.9b)$$

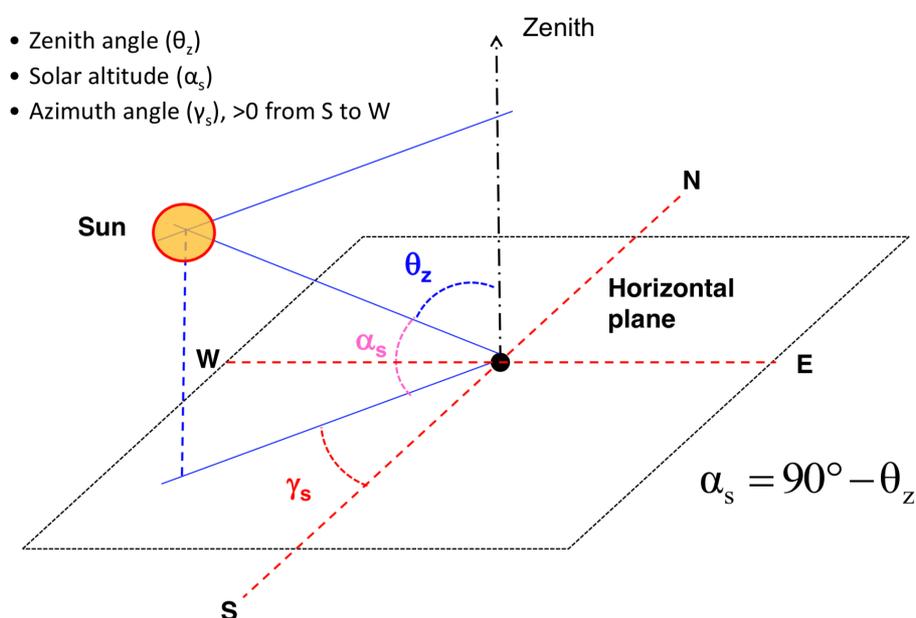


Figura 1.15 - Posizione del sole in coordinate orizzontali

I valori ottimali di inclinazione  $\beta$  della superficie captante, rispetto al piano orizzontale, e orientamento  $\gamma$ , rispetto al Sud, dipendono dalla latitudine della località e dalla posizione del Sole. L'angolo di tilt  $\beta$  dev'essere scelto in modo tale da garantire che i raggi solari incidano ortogonalmente alla superficie, ottimizzando così l'assorbimento della potenza. Di conseguenza, in estate, la superficie dovrebbe avere un angolo di inclinazione minore per via dell'elevata altezza solare, al contrario dei mesi invernali, in cui l'angolo  $\beta$  sarà decisamente maggiore e prossimo ai  $90^\circ$ .

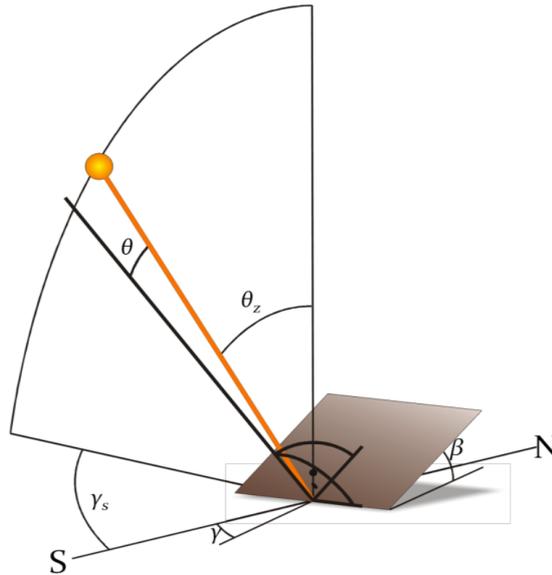


Figura 1.16 - Superficie di captazione con inclinazione di angolo  $\beta$ , angolo azimutale  $\gamma$  e angolo di incidenza  $\theta$ . Sono rappresentati inoltre l'angolo solare zenitale  $\theta_z$  e azimutale  $\gamma_s$  [6]

A prescindere dalla latitudine del luogo di interesse e dalle stagioni, l'orientamento orizzontale ideale, che consente di massimizzare l'esposizione di un collettore alla radiazione, prevede la disposizione verso sud. L'orientamento corrispondente a questa tipologia di allineamento può essere descritto dall'angolo di zenit  $\theta_z$ , che è l'angolo tra il piano ottico e la linea rispetto allo zenit, e l'angolo di azimut  $\gamma$ , che indica l'orientamento dell'apertura del collettore rispetto all'orizzonte, dove  $S = 0^\circ$  e  $O = 90^\circ$ .

La relazione geometrica tra un piano avente un generico orientamento, caratterizzato da un angolo di inclinazione  $\beta$  sopra l'orizzontale e angolo di azimut  $\gamma$  della superficie rispetto alla direzione sud, e la radiazione solare incidente, viene descritta dall'angolo  $\theta$  formato dalla normale alla superficie con la direzione dei raggi incidenti. Per calcolare  $\theta$ , è possibile ricorrere alla seguente equazione [5]:

$$\cos\theta = \cos\theta_z \cos\beta + \sin\theta_z \sin\beta \cos(\gamma_s - \gamma) \quad (1.10a)$$

Per superfici inclinate e rivolte verso sud  $\gamma = 0$ , pertanto si ottiene:

$$\cos\theta = \cos\theta_z \cos\beta + \sin\theta_z \sin\beta \cos\gamma_s \quad (1.10b)$$

Manipolando le precedenti relazioni, per determinare l'angolo di inseguimento  $\theta$ , nonché angolo di incidenza del fascio di radiazione solare su una superficie comunque orientata ed inclinata, si ricava un'ulteriore relazione:

$$\tan\theta = \tan\theta_z |\cos(\gamma - \gamma_s)| \quad (1.11)$$

Occorre tenere presente che tutte le formule precedenti si riferiscono alla posizione del Sole rispetto alla Terra, ma senza tenere in considerazione le possibili deviazioni che la luce potrebbe riscontrare nell'attraversare l'atmosfera curva e stratificata, che modifica leggermente la posizione apparente del Sole. Questo aspetto non deve essere trascurato nei sistemi a concentrazione, poiché anche errori esigui nel rilevamento degli angoli potrebbero portare alla non perfetta incidenza della radiazione solare sui ricevitori, provocando automaticamente una perdita di efficienza nell'assorbimento delle radiazioni. Le formule numeriche corrispondenti a tali effetti saranno inequivocabilmente più complesse e andrebbero oltre lo scopo di questa ricerca.

### 1.3 *Soluzioni per la concentrazione solare*

Un sistema a concentrazione solare, o più brevemente CSPs (Concentrating Solar Power System), consente lo sfruttamento della radiazione solare come fonte primaria di energia. Si tratta quindi di una fonte energetica alternativa e rinnovabile, differentemente dalle tecnologie produttive basate sui combustibili fossili e nucleari. Nonostante l'abbondanza della fonte energetica solare, il fatto che essa risulti dispersa ed ampiamente distribuita implica la necessità di concentrare la radiazione, una volta captata, al fine di renderne conveniente l'impiego industriale. Mediante opportune tecniche di concentrazione, la radiazione può essere convertita in calore attraverso un concentratore, formato da superfici riflettenti, che focalizza i raggi solari su di un ricevitore. L'impiego dell'energia termica varia a seconda delle temperature operative: l'utilizzo principale del calore a media ed alta temperatura (superiore a 450 °C) avviene per la generazione di elettricità, mentre a temperature maggiori di 1500 °C (ottenibili grazie a riflettori parabolici) il calore di origine solare viene sfruttato per realizzare processi di "chemical looping" e scindere così molecole quali CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O con conseguente produzione di gas sintetico.

Rispetto ai tradizionali collettori solari piani, in un sistema a concentrazione solare si riscontrano benefici di carattere energetico legati ad un maggior rendimento di conversione dell'energia solare in energia termica, poiché le perdite radiative e convettive sono direttamente proporzionali all'area del ricevitore, decisamente minore della superficie riflettente [6]. D'altro canto, però, un sistema CSP richiede una quantità significativa di radiazione solare diretta, differentemente dai pannelli fotovoltaici, in grado di sfruttare anche la radiazione diffusa per produrre elettricità. Questo si traduce in una produzione minore di energia durante le giornate nuvolose. Tralasciando i collettori solari piani, i sistemi a concentrazione per impiego industriale captano esclusivamente la componente diretta della radiazione e possono essere così classificati secondo la geometria, la disposizione del

concentratore rispetto al ricevitore e le temperature raggiungibili. Si distinguono pertanto i seguenti sistemi CSP:

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

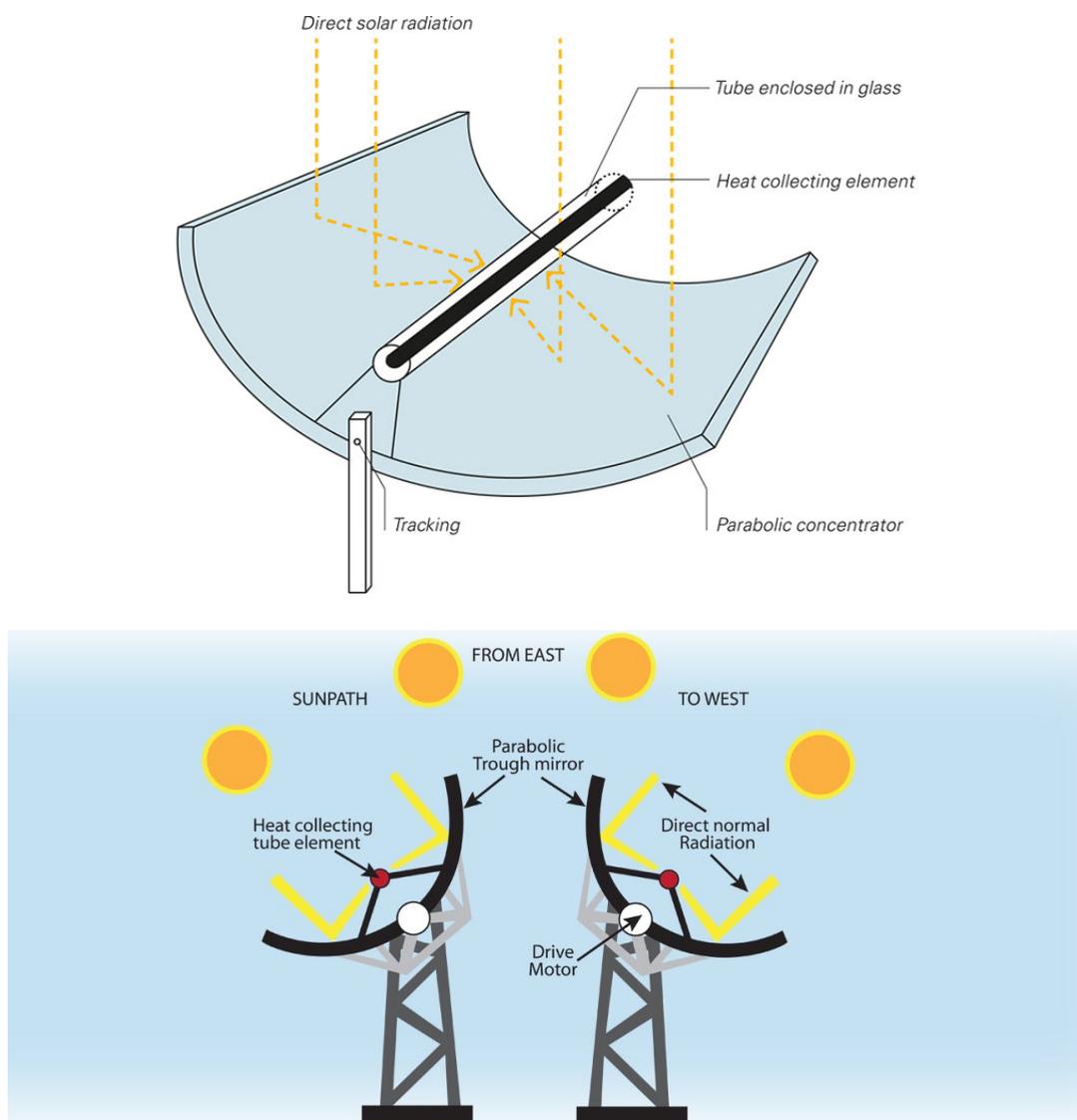


Figura 1.17 - Concentratore parabolico lineare e relativo moto di inseguimento solare

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

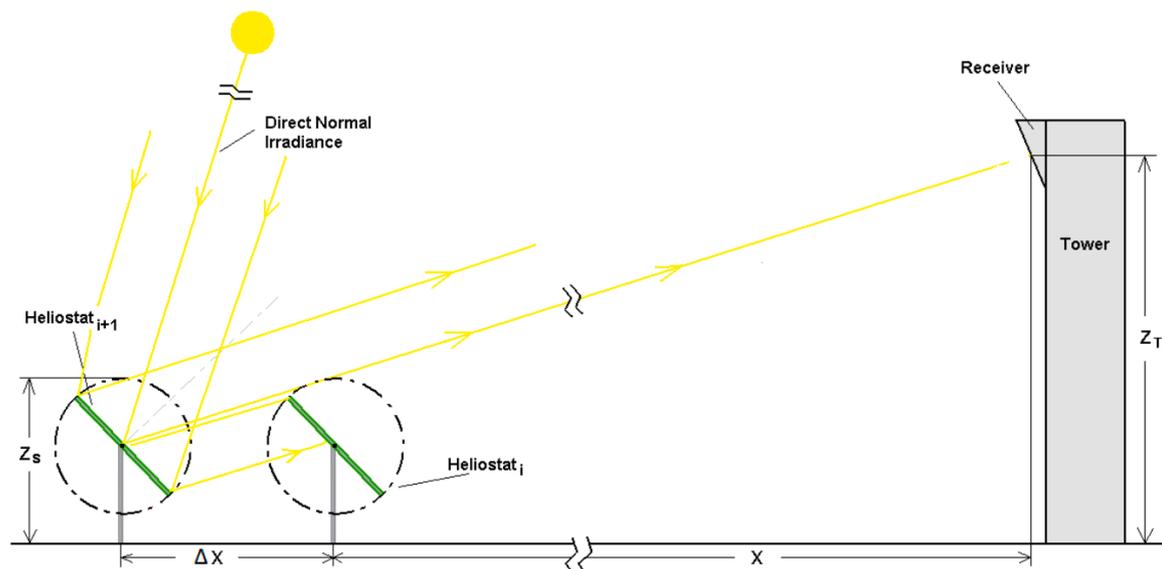
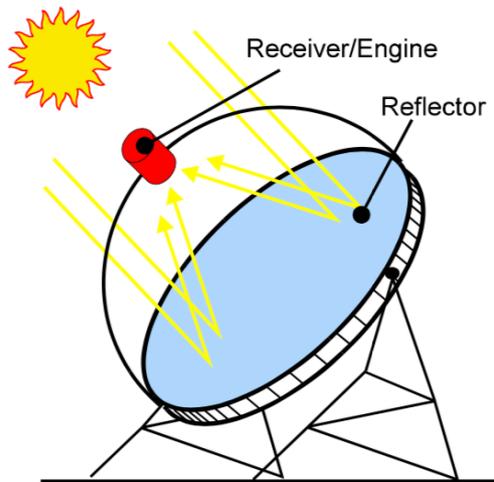


Figura 1.18 - Sistema a torre solare

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



*Figura 1.19 - Concentratore parabolico puntuale*

I concentratori solari a disco parabolico sono i sistemi con la più alta efficienza di conversione di calore in elettricità (fino al 30%) [12]. Generalmente l'energia solare viene fornita sotto forma di calore per alimentare un motore termico di tipo Stirling, che opera trasmettendo un flusso di calore da una sorgente calda ad una fredda. La produzione di lavoro è poi convertita in energia elettrica tramite un generatore. Un disco con diametro di 2.2 metri, superficie di raccolta di 4 m<sup>2</sup> e distanza focale di 0.75 metri, dotato di sistema di inseguimento, permette al centro del ricevitore di raggiungere una temperatura di quasi 400 °C nel giro di una ventina di minuti [12].



*Figura 1.20 - Accoppiamento di un disco solare con un motore termico di tipo Stirling [12]*

## Rapporto teorico massimo di concentrazione della radiazione solare

I collettori parabolici concentrano la radiazione incidente, parallela all'asse di simmetria, in un punto o in una linea focale. Il fattore di concentrazione solare,  $C$ , è definito come il rapporto tra il flusso radiante dopo la concentrazione, ovvero l'intensità della radiazione nella zona focale, e il flusso prima della concentrazione. In molti casi, tale relazione può essere approssimata come il rapporto tra la superficie di apertura del sistema ottico, cioè l'area della superficie captante, e l'area minima sulla quale incide la radiazione riflessa, nonché la superficie del ricevitore [13]. Supponendo che la superficie dell'assorbitore copra solo l'immagine del Sole, il rapporto teorico di concentrazione avrà la seguente forma:

$$C_{geom} = \frac{\text{area dell'apertura}}{\text{area assorbitore}} = \frac{A_c}{A_R} \quad (1.12)$$

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

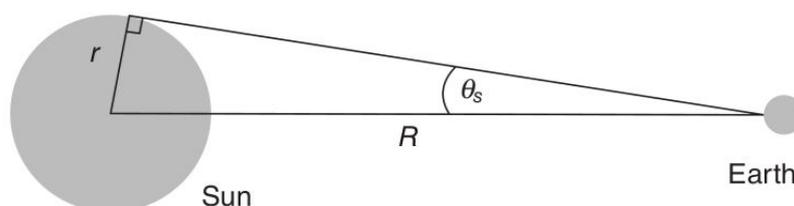


Figura 1.21 - Cono di campionamento dei raggi solari, caratterizzato da un semiangolo di apertura  $\theta_s = 4.65$  mrad

Sebbene l'obiettivo principale sia quello di ottenere rapporti di concentrazione e temperature quanto più elevati possibili, vi sono comunque dei limiti termodinamici nella concentrazione della radiazione. L'irradianza solare che giunge alla Terra, considerando la disposizione geometrica illustrata in figura 1.21, si calcola come [13]:

$$G = G_0 \left( \frac{r^2}{R^2} \right) = G_0 \left( \frac{(R \sin \theta_s)^2}{R^2} \right) = G_0 \sin^2 \theta_s = \sigma T_s^4 \sin^2 \theta_s \quad (1.13)$$

Supponendo che la radiazione solare incidente sia concentrata senza perdite sulla superficie molto contenuta di un ricevitore,  $A_R$ , avente le caratteristiche ideali di un corpo nero a temperatura  $T_R$ , come schematizzato in figura:

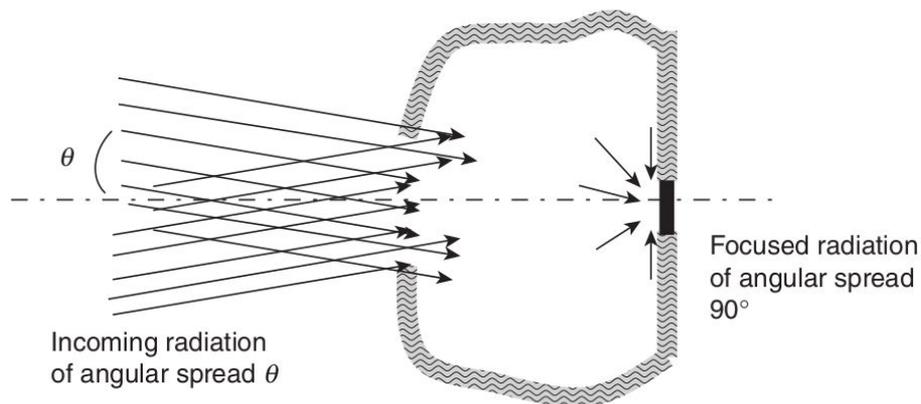


Figura 1.22 - Schema semplificato di un ricevitore, considerato come corpo nero, colpito da un fascio di radiazione inclinato di un generico angolo  $\theta$  [13]

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

$$G = \sigma T_s^4 \sin^2 \theta_s = P_R = \sigma T_R^4 A_R \quad (1.14)$$

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

Ne consegue che il rapporto di concentrazione geometrico per un dispositivo di concentrazione puntuale nelle condizioni di perfetto equilibrio, con  $T_R = T_S$ , avrà un limite massimo raggiungibile. Considerando il rapporto di concentrazione precedentemente descritto, il massimo valore di concentrazione teorica raggiungibile, valido per un sistema tridimensionale ideale che concentra la radiazione incidente in un punto [14], è:

$$C_{g,punt} = \left( \frac{A_{apertura}}{A_{assorbitore}} \right)_{max} = \frac{A_C}{A_R} \leq \frac{1}{\sin^2 \theta_s} \cong 46200 \quad (1.15)$$

dove  $\theta_s = 4.65$  mrad rappresenta il semiangolo di apertura del cono di campionamento dei raggi solari (fig. 1.21). La temperatura teorica corrispondente al fattore massimo teorico di concentrazione è di 5500 °C. L'efficienza teorica massima di un motore termico aumenta all'aumentare della temperatura massima, sebbene oltre un certo limite diventi complicato selezionare dei materiali adeguati all'uso pratico.

Nel caso reale vi sono però dei limiti ottici che impongono valori decisamente minori del fattore geometrico di concentrazione a seconda della configurazione adottata per il sistema di concentrazione puntuale [15].

Per un disco solare paraboloidale di tipo "flat" (fig. 1.23) sia il collettore che il ricevitore hanno una forma circolare, pertanto contano le seguenti relazioni:

$$C_{g,flat} = \frac{\pi R^2}{\pi t^2} \approx \frac{\sin^2 2\phi_R}{4 \sin^2 \theta_s} \quad (1.16a)$$

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

$$\frac{dC_{g,flat}}{d\phi_R} = \frac{4 \sin 2\phi_R \cos 2\phi_R}{4 \sin^2 \theta_s} = 0 \quad (1.16b)$$

$$\phi_{R,max} = \frac{\pi}{4} = 45^\circ \rightarrow C_{g,flat,max} = \frac{1}{4 \sin^2 \theta_s} = \frac{1}{4} C_{g,punt} \quad (1.16c)$$

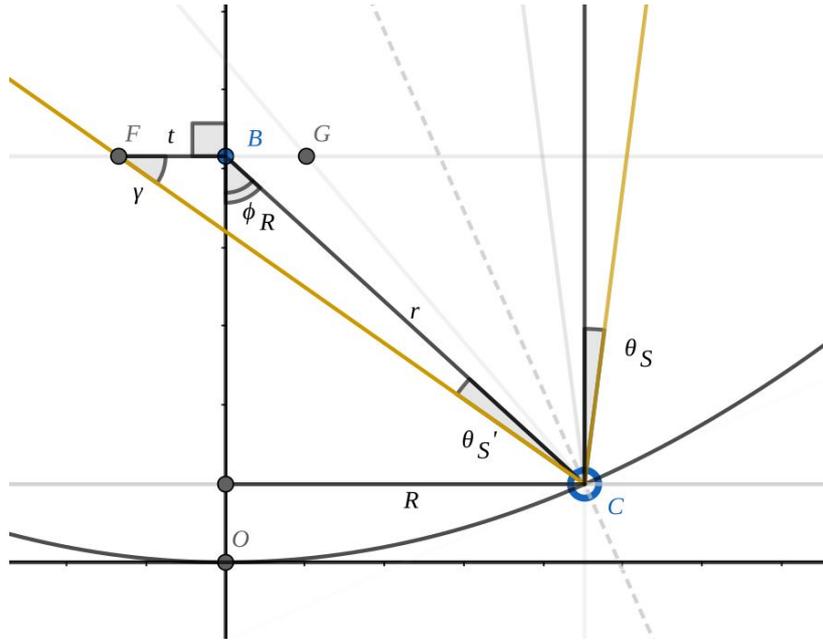


Figura 1.23 - Configurazione "flat" per il ricevitore di un paraboloide solare [13]

Per un disco solare paraboloidale con ricevitore di tipo sferico (fig. 1.24) il collettore ha una forma circolare, mentre il ricevitore è dotato di superficie sferica, pertanto valgono le seguenti relazioni:

$$C_{g,sferic} = \frac{\pi R^2}{4\pi t^2} \approx \frac{\sin^2 \phi_R}{4 \sin^2 \theta_S} \quad (1.17a)$$

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

$$\frac{dC_{g,sferic}}{d\phi_R} = \frac{2 \sin \phi_R \cos \phi_R}{4 \sin^2 \theta_S} = \frac{\sin 2\phi_R}{4 \sin^2 \theta_S} = 0 \quad (1.17b)$$

$$\phi_{R,max} = \frac{\pi}{4} = 45^\circ \rightarrow C_{g,sferic,max} = \frac{1}{4 \sin^2 \theta_S} = \frac{1}{4} C_{g,punt} \quad (1.17c)$$

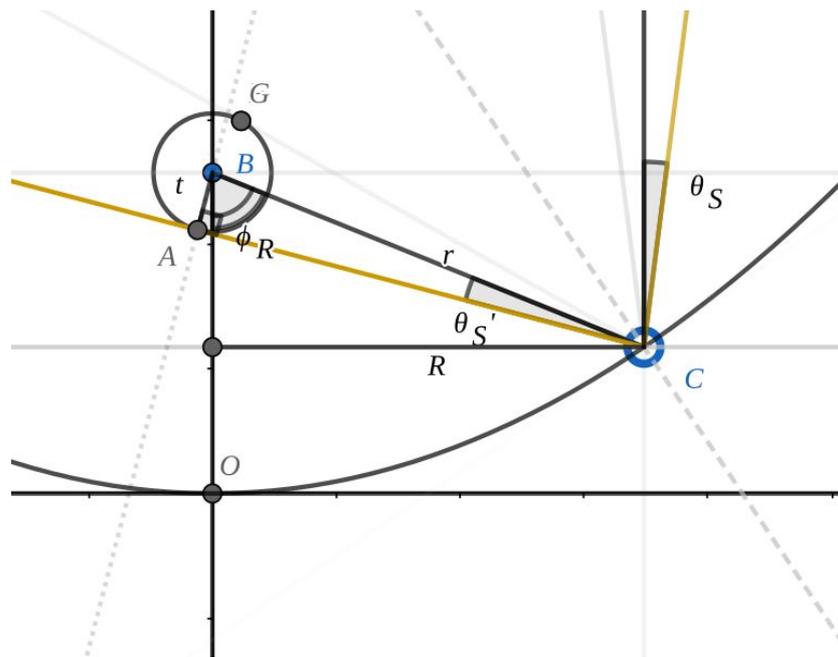


Figura 1.24 - Paraboloide solare e ricevitore con configurazione sferica [13]

Per i casi esaminati con riflettore ideale, privo di imperfezioni ottiche e geometriche, e ricevitore supposto essere un corpo nero, i limiti ottici descritti dai fattori geometrici di concentrazione reali risultano complessivamente molto inferiori ai limiti termodinamici dati dal massimo valore di concentrazione teorica raggiungibile relativo a ciascuna tipologia di CSP [13]:

	Thermodynamic limit	Edge Ray optical limit
Dish Flat Aperture	46200	11550
Dish Spherical Aperture	46200	11550
Trough Flat Aperture	215	108
Trough Cylindrical Aperture	215	68.5

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

Adottando un approccio diverso, si determina ora il rapporto di concentrazione massima teorica nel punto focale dei sistemi parabolici reali, considerando piani i ricevitori nella zona focale (il che è realistico per i riflettori parabolici) [6]. Poiché il dispositivo utilizzato per la ricerca è un paraboloide solare, la descrizione che segue verterà su questo tipo di tecnologia.

L'immagine del Sole nel piano focale è un punto la cui forma e dimensione totali dipendono dall'apertura dello specchio e dall'ampiezza del cosiddetto "rim angle  $\psi$ ", ovvero l'angolo compreso tra l'asse ottico e la linea congiungente il punto focale con il bordo esterno del riflettore. Tale angolo ha come peculiarità principale quella di determinare, da solo, la forma della sezione trasversale di uno specchio parabolico. L'immagine totale è composta dalle singole immagini provenienti da ciascun punto P sulla superficie del riflettore, ciascuna delle quali è un'ellisse la cui forma e dimensione dipende dall'angolo  $\psi$  come mostrato in figura 1.25.

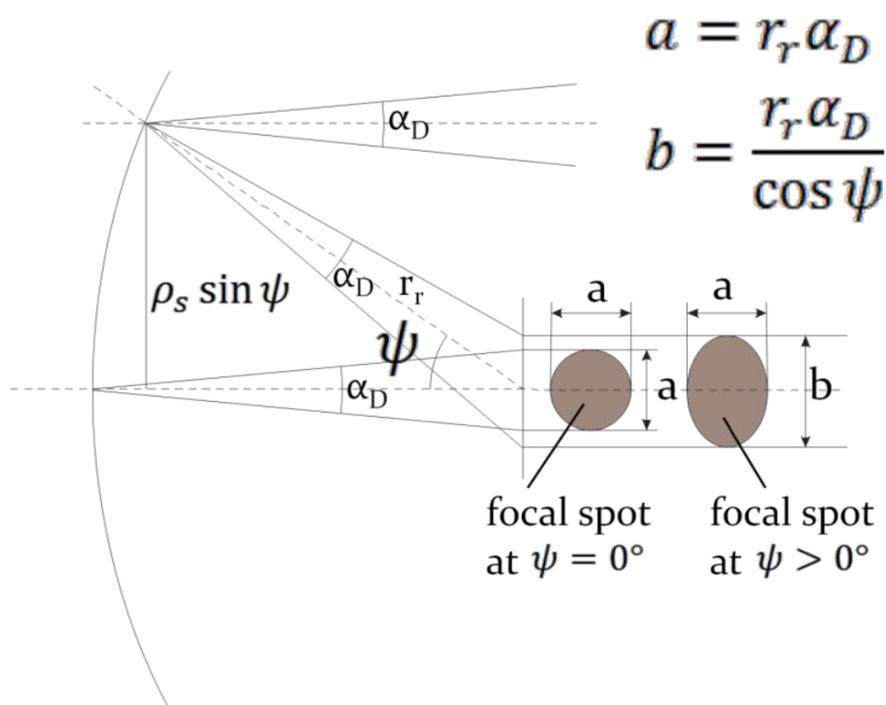


Figura 1.25 - Proprietà del punto focale in un riflettore parabolico [6]

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

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

$$A_{im} = \frac{\pi (r_r^2 \alpha_D^2)}{4 \cos^2 \psi} \qquad A_{ap} = \pi r_r^2 \sin^2 \psi \qquad (1.18)$$

$$C_{max} = \frac{A_{ap}}{A_{im}} = 46200 \sin^2 \psi \cos^2 \psi = 46200 \cdot 0.5 \cdot 0.5 = 11550 \qquad (1.19)$$

Questo valore è inferiore al rapporto di concentrazione teorica pari a 46200. La differenza consiste nel fatto che l'equazione 1.15 si riferisce al massimo puntuale, mentre il valore ottenuto sopra è legato alla concentrazione della radiazione mediata sull'intera immagine del Sole.

I valori calcolati sono validi solo per specchi ideali e per la geometria specificata. I sistemi reali con paraboloidi solari, non trascurando tutte le possibili perdite ottiche e geometriche, raggiungono fattori di concentrazione di circa 2000-6000, mentre i collettori parabolici lineari reali hanno un rapporto di concentrazione medio di 82. Come accennato in precedenza, l'irradiazione sul punto focale non è omogenea. Nel caso della geometria relativa alla concentrazione mediante un paraboloide, il centro del punto focale percepisce un'irradianza molto più elevata rispetto alle zone periferiche. Più precisamente, l'irradiazione presenta una distribuzione gaussiana come illustrato dal grafico nella figura 1.26, relativa al piano focale di un sistema sperimentale [6].

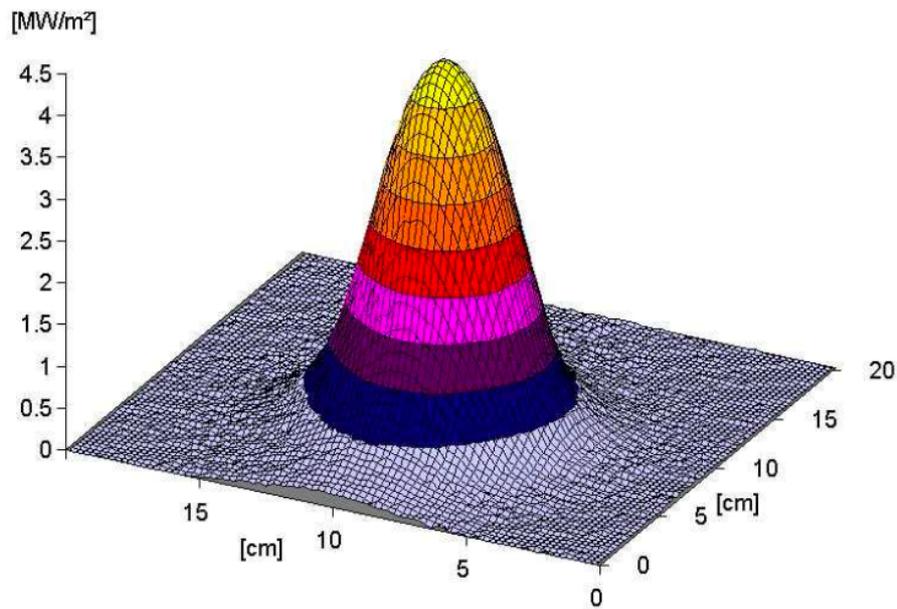


Figura 1.26 - Distribuzione dell'irradianza nel punto focale di un paraboloide [6]

Per applicazioni ad alta temperatura si potrebbe decidere di utilizzare solo la parte interna del punto focale, che presenta rapporti di concentrazione più elevati.

Il fatto che i rapporti di concentrazione reali siano inferiori ai rapporti teorici di concentrazione massima è imputabile ai seguenti aspetti:

- Imperfezioni geometriche:
  - imperfezioni superficiali del riflettore (microscopiche e macroscopiche)
  - errore di orientamento del riflettore
- Limitazioni materiali:
  - coefficienti di riflessione dello specchio inferiori a 1

## Temperatura massima teorica di assorbimento

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

$$P = A \sigma T^4 \quad (1.20)$$

la potenza emessa dal Sole, come già visto in precedenza (eq. 1.3), ammonterà approssimativamente a:

$$P_S = 4\pi r_S^2 \cdot \sigma \cdot T^4 = 4\pi(6.965 \cdot 10^8)^2 \cdot 5.67 \cdot 10^{-8} \cdot 5777^4 = 3.85 \cdot 10^{26} \text{ W} \quad (1.3)$$

valore utilizzato per il calcolo della costante solare (eq. 1.4):

$$G_{SC} = \frac{P_S}{4\pi r_{TS}^2} = 3.85 \cdot \frac{10^{26}}{4\pi(1.496 \cdot 10^{11})^2} = 1367 \frac{\text{W}}{\text{m}^2} \quad (1.4)$$

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

$$\dot{Q}_{ap} = \frac{A_{ap} \cdot P_S}{4\pi r_{TS}^2} = \frac{A_{ap} \cdot (4\pi r_S^2 \cdot \sigma \cdot T_S^4)}{4\pi r_{TS}^2} = A_{ap} \sigma T_S^4 \cdot \frac{r_S^2}{r_{TS}^2} \quad (1.21)$$

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

$$P_{ab} = A_{ab} \sigma T_{ab}^4 \quad (1.22)$$

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

$$P_{ab} = \dot{Q}_{ap} \rightarrow A_{ab} \sigma T_{ab}^4 = A_{ap} \sigma T_s^4 \cdot \frac{r_s^2}{r_{TS}^2} \quad (1.23)$$

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

$$\frac{r_s^2}{r_{TS}^2} = \frac{1}{C_{max}} \rightarrow A_{ab} T_{ab}^4 = A_{ap} T_s^4 \cdot \frac{1}{C_{max}} \quad (1.24)$$

Ricordando inoltre che il massimo rapporto teorico di concentrazione dipende dall'area dell'apertura e da quella di assorbimento (formula 1.15):

$$\frac{A_{ap}}{A_{ab}} = C$$

si giunge finalmente all'espressione della temperatura dell'assorbitore in funzione del rapporto di concentrazione:

$$T_{ab} = T_s \cdot \left( \frac{C}{C_{max}} \right)^{\frac{1}{4}} = 5777 \left( \frac{C}{46200} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (1.25)$$

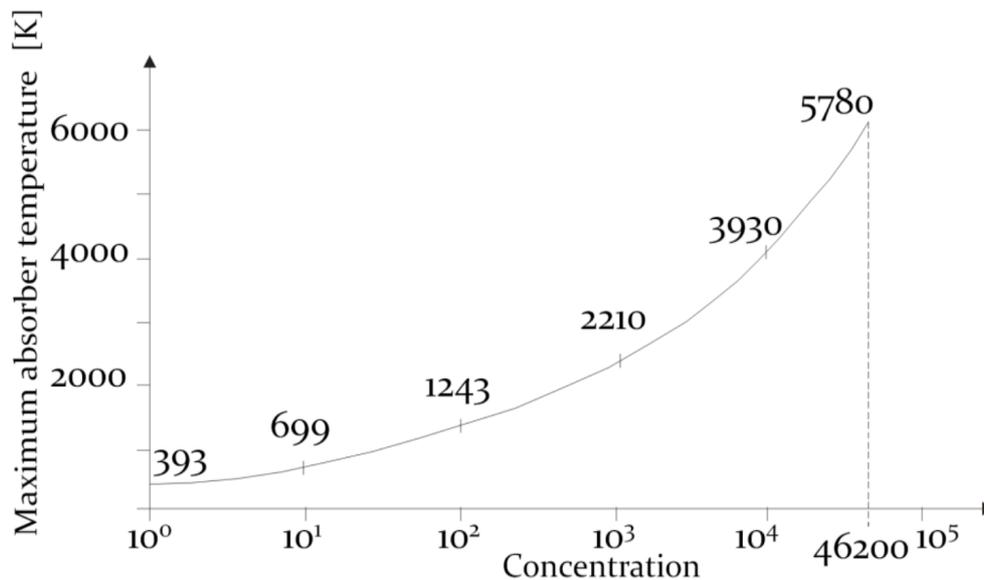


Figura 1.27 - Temperatura massima teorica dell'assorbitore al variare del rapporto di concentrazione C [6]

Tanto maggiore è il rapporto di concentrazione, quanto più elevata sarà la temperatura dell'assorbitore. Tuttavia, l'equazione ricavata sopra è puramente teorica. Innanzitutto, sia il Sole sia l'assorbitore vengono considerati corpi neri, sebbene sappiamo che nessun oggetto reale sia un corpo nero.

I rivestimenti selettivi sugli assorbitori nei sistemi solari termici, in particolare, possono ridurre l'emissività e garantire, quindi, temperature più elevate dell'assorbitore.

In secondo luogo, gli assorbitori possono essere protetti da coperture, ad esempio realizzate con tubi di vetro, che riflettono, assorbono e riemettono una parte della radiazione diffusa dall'assorbitore stesso e che consentono, quindi, temperature di assorbimento più elevate.

Terzo, vengono analizzate solo le radiazioni. Altri processi di scambio termico non sono presi in considerazione. Tuttavia, nel caso di un ambiente freddo, la conduzione del calore e la convezione possono essere tali per cui la temperatura massima non venga mai raggiunta.

Infine, le influenze atmosferiche non sono state considerate. Come abbiamo visto, i fattori di estinzione riducono l'irradiazione solare, portando di conseguenza la temperatura dell'assorbitore a valori inferiori.

## Prestazioni del sistema di captazione e concentrazione

In un campo solare per la captazione e concentrazione della radiazione solare si verificano una serie di perdite che comportano una riduzione dell'effettiva potenza assorbita dal ricevitore rispetto a quella intercettata. Le perdite più significative sono:

- **Perdite ottiche**

### Perdite dovute a imprecisioni geometriche

Le perdite ottiche sono causate, in primo luogo, da imperfezioni geometriche dei captatori, come errori macroscopici e microscopici presenti sugli specchi riflettenti. Gli errori di tipo macroscopico sono essenzialmente errori di inclinazione e forma, provocati anche da possibili deformazioni strutturali, mentre quelli microscopici sono legati a zone di maggiore rugosità superficiale che riflettono con minor precisione i raggi incidenti.

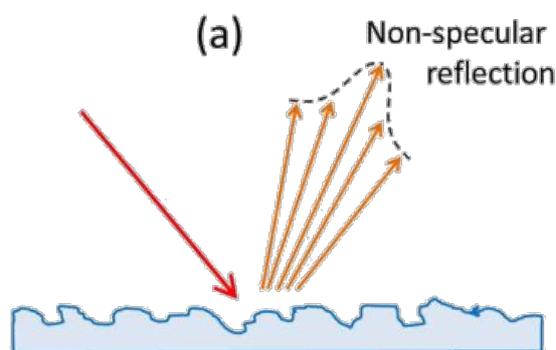


Figura 1.28 - Effetti della rugosità superficiale (errori microscopici) si ripercuotono sulla non perfetta riflessione dei raggi [13]

Tutti questi errori causano la riduzione del fattore di intercettazione, definito come il rapporto tra la radiazione riflessa che colpisce l'assorbitore e la radiazione totale riflessa. Si tratta di una misura della perdita di radiazione riflessa che non colpisce il bersaglio, ovvero l'assorbitore. I fattori di intercettazione degli attuali sistemi parabolici disponibili in commercio sono compresi tra 0.96 e 0.97 e indicano il risultato di un'ottimizzazione economica, che deve trovare il giusto compromesso tra costi di investimento più elevati in vista di una maggiore precisione, rispetto agli

effettivi benefici riscontrabili in termini di efficienza ottica [13]. Inoltre, tale fattore dipende dal diametro dell'assorbitore: un fattore di intercettazione più elevato si ottiene con diametri più grandi dell'assorbitore a discapito però di perdite termiche più elevate a causa delle maggiori superfici coinvolte.

#### Perdite dovute a riflessione, assorbimento e trasmittanza limitate

Le perdite ottiche sono causate, in secondo luogo, dalla limitata riflessione, assorbimento o trasmittanza dei componenti ottici. Gli specchi hanno una riflettività condizionata dalle limitate capacità riflettenti dello strato d'argento (o alluminio) che riveste la superficie.

Anche il tubo di assorbimento nei dispositivi parabolici lineari ha un assorbimento limitato. I rivestimenti selettivi mantengono la riflessione molto bassa nello spettro solare in modo tale da raggiungere valori di assorbimento pari a circa 95% [5]. La trasmittanza del tubo di rivestimento in vetro dipendono dalla composizione del vetro adottato e dalle condizioni di sporco. I valori indicati valgono solo per specchi e ricevitori assolutamente puliti. Sono quindi valori piuttosto teorici perché specchi e ricevitori non sono mai perfettamente puliti in condizioni operative reali. La pulizia frequente è molto importante al fine di ridurre ulteriori perdite.

#### Perdite correlate alla variabilità dell'angolo di incidenza della radiazione

Un altro gruppo di imprecisioni ottiche sono gli errori di posizionamento, che possono riferirsi alla posizione dello specchio e del ricevitore, e gli errori di tracciamento, nonché errori di orientamento del collettore dovuti al non perfetto inseguimento solare ("cosine losses"). Le perdite ottiche causate dall'instabilità dell'angolo di incidenza della radiazione diretta sul collettore risultano più influenti per i sistemi lineari il cui inseguimento, al variare dell'angolo di incidenza, si effettua ruotando la struttura su un solo asse. Per un disco solare il tracciamento dipende da due assi, ed ha l'obiettivo di mantenere nullo l'angolo di incidenza tra la radiazione diretta e l'area di apertura.

La variazione continua degli angoli di incidenza influenza le prestazioni geometriche e ottiche in diversi modi:

- Influenza sui parametri ottici: si verifica una riduzione dell'efficienza ottica dovuta alla variazione di riflettività degli specchi, trasmittanza del vetro e assorbimento del ricevitore per angoli di incidenza maggiori di zero.
- Influenza sul fattore di intercettazione: al crescere dell'angolo di incidenza aumenta la distanza dei raggi del sole dagli specchi al ricevitore. Un percorso più lungo provoca un allargamento dei raggi del sole, che riduce il fattore di intercettazione e, automaticamente, anche l'efficienza ottica.

Gli effetti di perdita aggiuntivi che dipendono dagli angoli di incidenza possono essere valutati tramite il cosiddetto "Incidence angle modifier" (IAM), che è il rapporto tra l'efficienza ottica del campo solare per un generico angolo di incidenza e l'efficienza ottica del campo solare nel caso ideale quando  $\theta = 0^\circ$  [5]:

$$IAM = \frac{\eta_{SF,opt}(\theta)}{\eta_{SF,opt}(\theta = 0^\circ)} \quad (1.26)$$

#### Perdite dovute ad effetti di ombra

Un altro fenomeno che può comportare perdite notevoli è quello della presenza di zone d'ombra. Le zone d'ombra si formano per basse inclinazioni dei raggi solari sulle superfici riflettenti. In questi casi non tutta la superficie riflettente del dispositivo captante viene colpita dalla radiazione a causa di possibili interferenze con ostacoli o edifici interposti tra il sole e gli specchi. Le perdite imputabili a questo fenomeno dipendono dalla forma e dalla disposizione degli eliostati (o dei paraboloidi) e dall'angolo della radiazione solare. Nel tempo sono stati messi a punto metodi di "ray-tracing" per massimizzare l'efficienza di captazione nei campi solari di eliostati per i sistemi a torre solare, soggetti in particolar modo ad effetti d'ombra e di bloccaggio (intercettazione dei raggi da parte di eliostati nelle file precedenti).

Quindi, volendo inglobare in un unico parametro tutte le perdite connesse alla captazione solare, di natura ottica e geometrica, è possibile definire l'efficienza del campo  $\eta_{field}$  [16], o comunque del sistema generale di captazione (eliostati, collettori parabolici lineari, paraboloidi solari) come prodotto del rendimento connesso all'inseguimento solare ( $\eta_{cos}$ ), del rendimento legato alla presenza delle zone d'ombra ( $\eta_{shadow}$ ) e al bloccaggio ( $\eta_{block}$ ), alla non perfetta riflessione dei raggi solari ( $\eta_{refl}$ ) e, per completezza, all'attenuazione dell'intensità della radiazione dovuta all'interazione dei raggi con l'atmosfera ( $\eta_{atten}$ ).

$$\eta_{field} = \eta_{cos} \cdot \eta_{shadow} \cdot \eta_{block} \cdot \eta_{refl} \cdot \eta_{atten} \quad (1.27)$$

	$\bar{\eta}_{shade}$	$\bar{\eta}_{cos}$	$\bar{\eta}_{refl}$	$\bar{\eta}_{block}$	$\bar{\eta}_{atmos}$	$\bar{\eta}_{rcv,th}$	$\bar{\eta}_{rcv,opt}$	$\bar{\eta}_{trans}$	$\bar{\eta}_{field}$
LFR	0.786	0.758	0.940	0.888	1.00	0.907	0.923	0.997	<b>0.415</b>
trough	0.879	0.847	0.940	1.00	1.00	0.921	0.888	0.979	<b>0.558</b>
tower	0.966	0.844	0.940	0.991	0.955	0.928	0.974	0.989	<b>0.655</b>
dish <sub>1</sub>	0.947	1.00	0.940	1.00	1.00	0.91		0.965	<b>0.782</b>
dish <sub>2</sub>	0.965	1.00	0.940	1.00	1.00	0.91		0.962	<b>0.794</b>

Figura 1.29 - Valori indicativi di efficienza per i diversi sistemi a concentrazione: i paraboloidi solari si confermano come la tecnologia più efficiente [16]

Oltre alle perdite attribuibili al sistema di captazione sarà necessario analizzare anche le perdite assegnabili al sistema ricevitore, che verranno descritte in dettaglio nel capitolo 3.

#### ▪ Perdite termiche

Le perdite termiche si verificano in prossimità dell'assorbitore e nei tubi di scambio termico (di maggior interesse nei sistemi a concentrazione lineare). La figura seguente mostra la potenza termica dispersa per unità di lunghezza da parte di differenti modelli di ricevitore installati su dispositivi parabolici lineari. Ciò che si vede è che le perdite di calore crescono più che proporzionalmente con la differenza di temperatura tra il fluido termovettore e l'aria circostante.

Il comportamento della curva riportata in figura 1.30 può essere compreso prendendo in considerazione i meccanismi di trasferimento termico responsabili delle perdite di calore. Generalmente, si verificano perdite di calore dalla superficie calda del ricevitore all'aria ambiente a causa della convezione naturale e della radiazione termica.

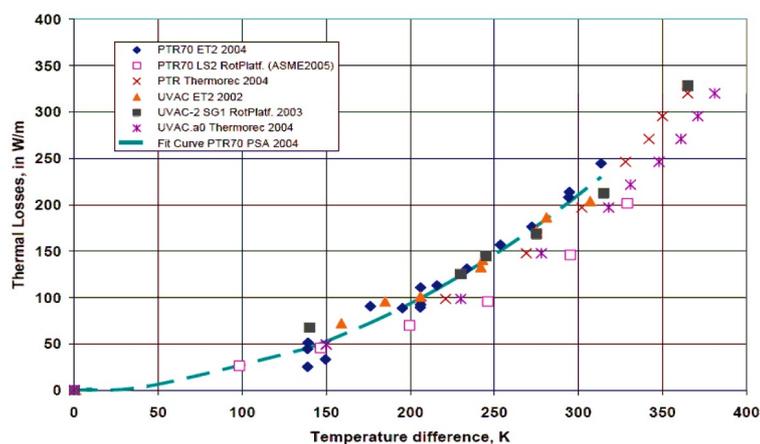


Figura 1.30 - Andamento delle perdite termiche per diversi ricevitori in funzione della differenza di temperatura [13]

La convezione cresce proporzionalmente con la differenza di temperatura:

$$Q_{conv} = h A \Delta T \quad [W] \quad (1.28)$$

dove  $h$  è il coefficiente di scambio termico e  $A$  l'area della superficie di trasferimento del calore. Il coefficiente  $h$  non è costante, ma dipende dalle condizioni del vento e dall'umidità dell'aria.

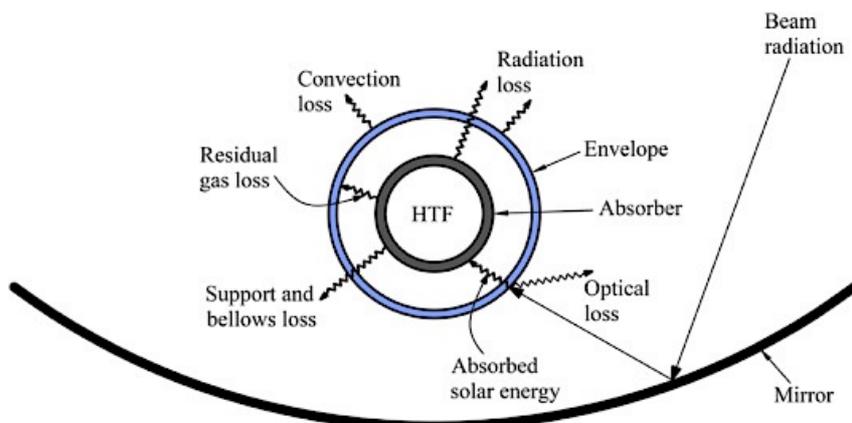


Figura 1.31 - Configurazione generale di un concentratore parabolico lineare e illustrazione delle perdite termiche (convettive e radiative)

Il bilancio radiativo, tenendo conto dell'assorbimento della radiazione termica a temperatura ambiente e dell'emissione radiante alla temperatura superficiale dell'elemento di scambio termico considerato, permette di calcolare la perdita di calore radiativa come:

$$Q_{rad} = \alpha_{T_{amb}} \cdot \sigma \cdot A \cdot T_{amb}^4 - \varepsilon_{T_{HTE}} \cdot \sigma \cdot A \cdot T_{HTE}^4 \quad (1.29a)$$

dove  $\sigma$  è la costante di Stefan-Boltzmann,  $T_{amb}$  la temperatura dell'aria ambiente e  $T_{HTE}$  la temperatura superficiale dell'elemento di scambio termico considerato (ricevitore o tubo).

$\alpha_{T_{amb}}$  e  $\varepsilon_{T_{HTE}}$  sono l'assorbimento medio e l'emissività per lo spettro di radiazione termica alla temperatura  $T$ . La differenza tra  $\alpha_{T_{amb}}$  e  $\varepsilon_{T_{HTE}}$ , prendendo  $T_{amb} \approx 290K$  e  $T_{HTE} \approx 653K$  per un riflettore parabolico lineare è piuttosto esigua; spesso sono considerati uguali e l'equazione è semplificata come segue:

$$Q_{rad} = \varepsilon \cdot \sigma \cdot A \cdot (T_{amb}^4 - T_{HTE}^4) \quad [W] \quad (1.29b)$$

La perdita di calore di carattere radiativo, dal tubo dell'assorbitore (nei sistemi a concentrazione lineare) all'aria ambiente, viene ridotta mediante un rivestimento altamente selettivo basato sul CERMET, un materiale composto di ceramica e metallo. La superficie così rivestita denota un elevato assorbimento solare con basse perdite di emissione e un'ottima protezione alla corrosione [6]. L'effetto selettivo si raggiunge incrementando l'assorbività nello spettro solare (radiazione termica a 5777 K) e minimizzando l'emissività della radiazione termica alla temperatura operativa del ricevitore. In questo modo si garantisce un lungo periodo di stabilità dei parametri solari, quali l'assorbimento e l'emissività, in base alle temperature operative di funzionamento.

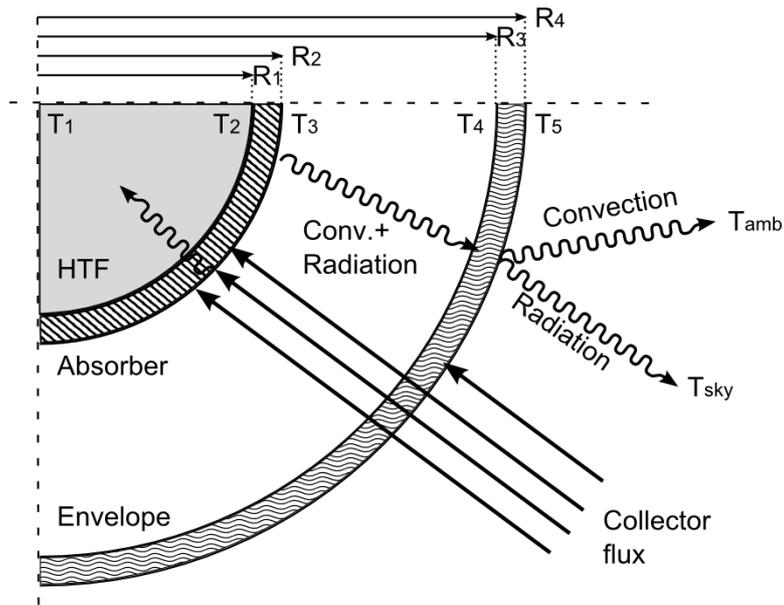


Figura 1.32 - Rappresentazione delle perdite termiche per il ricevitore di un collettore parabolico lineare

La perdita di calore convettiva è ridotta da un involucro esterno di vetro che copre il tubo dell'assorbitore e mantiene un ambiente sottovuoto. Il meccanismo principale di scambio termico per il tubo dell'assorbitore è la radiazione termica, mentre per il tubo esterno prevale la convezione poiché la temperatura del vetro è molto più bassa di quella dell'assorbitore.

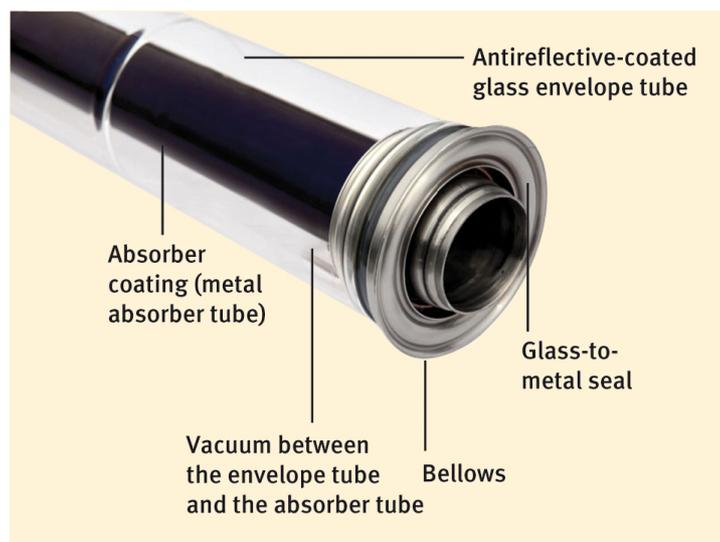


Figura 1.33 - Schema di un generico ricevitore termico (per parabolic trough)

## 1.4 Concentrazione della radiazione su riflettori parabolici

La radiazione che entra parallelamente all'asse ottico di un riflettore parabolico viene riflessa in modo tale da passare attraverso la linea focale. Un dispositivo del tipo sopra descritto funziona grazie alle proprietà geometriche legate alla forma stessa del paraboloide: in termini bidimensionali, ciascuna parabola possiede un punto focale tale per cui i raggi incidenti paralleli all'asse vengono riflessi ed indirizzati perfettamente sul fuoco stesso, come visibile nella seguente immagine:

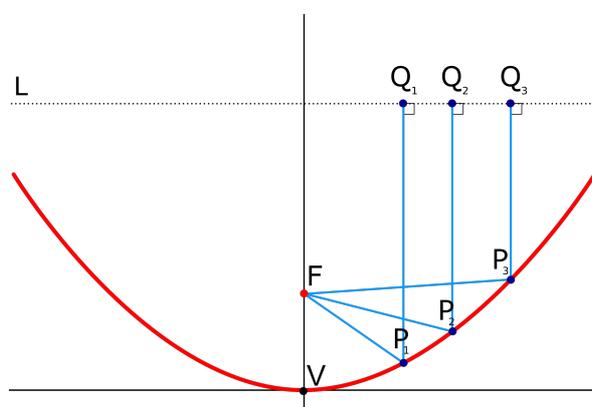


Figura 1.34 - Schema della sezione trasversale di una parabola e della convergenza dei raggi solari sul fuoco F in seguito a riflessione

La figura 1.35 illustra con maggior dettaglio le relazioni geometriche, descrivendo la sezione trasversale di uno specchio parabolico in un sistema di coordinate. La funzione che identifica il grafico, e quindi la forma parabolica di un riflettore, è [17]:

$$y = p x^2 = \frac{x^2}{4f} \quad (1.30)$$

Le linee rosse rappresentano i raggi solari che entrano nello specchio parallelamente all'asse della parabola e, dopo la riflessione, raggiungono l'asse nel punto focale F. Si dimostra, in particolare, che un qualsiasi raggio di luce arbitrario incidente, parallelo all'asse dello specchio parabolico, passa attraverso F dopo la riflessione, indipendentemente dal punto in cui il raggio colpisce lo specchio.

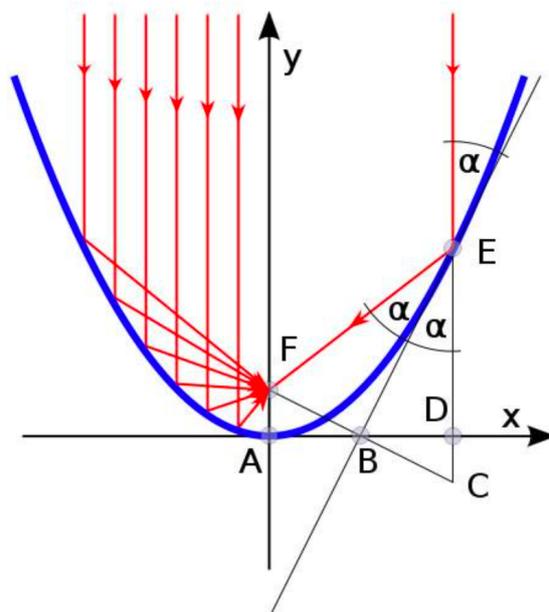


Figura 1.35 - Traiettoria dei raggi solari paralleli all'asse ottico di un riflettore parabolico e corrispondenti angoli di incidenza/riflessione [17]

Aggiungendo una terza dimensione  $z$  al piano  $x$ - $y$  bidimensionale di figura 1.34, esistono due modi per progettare uno specchio parabolico tridimensionale. Innanzitutto, la parabola può essere allungata nella direzione  $z$  formando un riflettore parabolico lineare. In questo caso, anche il punto focale viene allungato così da diventare una linea focale. In alternativa, la parabola può essere ruotata attorno al suo asse generando così un paraboloide, che concentra la radiazione in un punto.

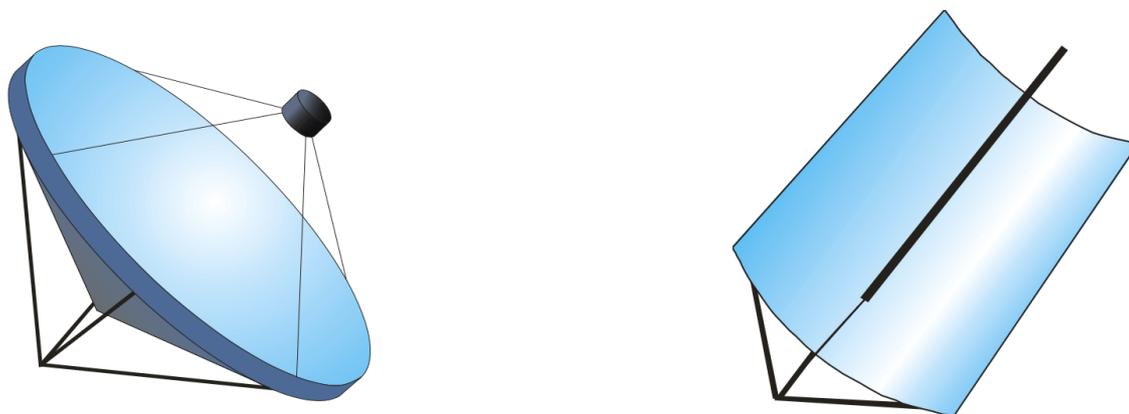


Figura 1.36 - Sistema a concentrazione puntuale (a sinistra) e a concentrazione lineare (a destra)

## *Concentratore solare a disco: paraboloide solare*

Un paraboloide solare consiste in un dispositivo ricavato da una porzione di paraboloide circolare (superficie generata dalla rivoluzione completa di una parabola attorno al proprio asse) dotato di una superficie riflettente, il cui scopo è quello di far convergere i raggi solari su di un ricevitore puntiforme collocato nel fuoco geometrico del paraboloide: in qualità di collettore a concentrazione puntuale vengono raggiunti elevati valori del fattore C. La tecnologia dei dischi parabolici, destinati ad applicazioni di concentrazione dell'energia solare (CSP), è stata continuamente modificata e migliorata nel corso degli ultimi decenni. I paraboloidi moderni hanno ormai una struttura leggera, un design moderno, pannelli riflettenti di alta qualità e basso costo, e possono essere installati rapidamente sul campo.

Il compromesso tra qualità ottica e costi di investimento è complesso se si considerano tutti i fattori che influenzano le dimensioni e la posizione dell'immagine solare, quali imperfezioni e riflettività superficiale degli specchi, senza contare gli errori di puntamento. Inoltre, il costo del collettore dipende da parametri come il materiale riflettente impiegato, sia a livello superficiale che di substrato, della struttura, dei meccanismi di tracciamento e dei cuscinetti, nonché del ricevitore. Il problema diventa ancora più articolato quando vengono introdotte variabili inerenti la temperatura del ricevitore e la conversione termica della radiazione. Una temperatura più elevata può implicare prestazioni maggiori per il sistema, raggiungendo migliori efficienze di conversione in elettricità o nei cicli termochimici. Tuttavia, per operare a temperature più alte, sono necessari componenti ottici di ottima qualità, che aumentano le spese di fabbricazione, e modellizzazioni numeriche, che prevedano la distribuzione della temperatura nelle zone maggiormente sottoposte a stress termico. A tal proposito, il capitolo 2 sarà dedicato alla valutazione del flusso termico e dello stato di temperatura nel piano focale del ricevitore, con lo scopo di analizzare la risposta termica dei materiali impiegati per il ricevitore stesso e per i raccordi alle estremità.

I dischi solari parabolici sono comunemente noti come la più efficiente tra le tecnologie disponibili per la concentrazione solare, sia per la conversione della radiazione in energia elettrica che in energia chimica. Si possono raggiungere valori di temperatura più elevati a partire da una maggiore concentrazione termica dei raggi, e la maggiore efficienza, frutto proprio dell'elevata densità di potenza caratteristica di tali impianti, porta a una migliore conversione e generazione di energia a costi inferiori rispetto alle altre tecnologie CSP.

La struttura generale dell'impianto prevede normalmente che il punto di concentrazione dei raggi solari coincida con il termostato ad alta temperatura di un motore Stirling a combustione esterna, dove il calore viene trasmesso al fluido di lavoro attraverso uno scambiatore. Il paraboloide di fig. 1.37, prodotto da El.Ma. Srl Electronic Machining [18], nasce proprio per la produzione di elettricità mediante motore Stirling.



*Figura 1.37 – Disco solare prodotto da El.Ma. Srl Electronic Machining e installato sul tetto dell'Energy Center*

I ricevitori possono essere progettati anche per funzionare come reattori chimici, i cui prodotti di reazione sono utilizzati per processi termochimici che generano combustibili sintetici o minerali. Per il lavoro di ricerca condotto presso l'Energy Center ci si propone invece di impiegare l'energia solare per realizzare la dissociazione termica di diversi composti chimici e generare molecole dall'elevato valore economico ed energetico. La configurazione generale dell'impianto prevede un disco solare a concentrazione composto da un paraboloide in alluminio rivestito internamente con un film polimerico in grado di conferire un'elevata riflettività ad efficienza ottica. Le caratteristiche produttive relative alla superficie captante di 4.5 m<sup>2</sup> sono notevoli: con rendimento ottico dell'80% ed una radiazione diretta media pari a 800 W/m<sup>2</sup>, si raggiunge una potenza concentrata, in condizioni ottimali, pari a circa 2.8 kW, mentre nel punto di fuoco si possono riscontrare temperature superiori a 1800°C [18]. Il motore è stato sostituito con un ricevitore cilindrico orizzontale in allumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e internamente cavo. Come osservabile in figura 1.37 il sistema possiede una struttura spaziale fissata su un montante che consente il movimento su due assi. Il sistema meccanico a doppio asse di rotazione permette l'esposizione ottimale del paraboloide verso il Sole. Non mancano inoltre fotocellule e apparati di puntamento per l'individuazione e l'inseguimento del Sole. L'obiettivo iniziale è quello di misurare le temperature massime raggiunte mediante termocoppie opportunamente posizionate rispetto al ricevitore, in base all'irraggiamento disponibile nella città di Torino.

Il design di un disco solare è condizionato da molti parametri come il diametro e il materiale riflettente del concentratore, il dimensionamento dell'area captante di apertura, la lunghezza focale, il diametro del punto focale, il dimensionamento dell'area di apertura del ricevitore, il rapporto di concentrazione geometrica e l'angolo di rim. Si esaminano qui di seguito alcuni dei fattori di progettazione ricercati per le diverse applicazioni tecnologiche a parabola solare.

## ▪ Materiali riflettenti del concentratore

Durante la produzione di un disco parabolico, i materiali delle superfici captanti rappresentano un fattore determinante, ai fini di una efficace riflessione della radiazione. La riflettività del concentratore consente alla radiazione solare di raggiungere con successo il ricevitore con diversi valori percentuali a seconda del materiale impiegato, come possibile osservare in tabella 1.2. Tra i rivestimenti più diffusi troviamo argento (95%), alluminio (90%) o acciaio inossidabile lucidato (50%).

Product Name	Manufacture	Materials	Working Temp. (°C)	Reflective (%)	Emissive (%)
VM2000	3 M	Polymeric Film, Non Metal	125	98	2
SA-85	3 M	Aluminum, Acrylic	95	98	2
ECP-305	3 M	Silver, Aluminum Acrylic	125	97	3
Acrylic Mirror	Gcip	Silver, Acrylic	100	95	5
MIRO-SUN	Alanod	Aluminum, Acrylic	98	95	5
Reflect Tech	Alanod	Aluminum, Acrylic	95	92	8
Reynolds	Alcan	Aluminum	500	86	14
Astro	Astro Aluminum	Aluminum	85	97	3
Clear Dome	Metalized Products	Aluminum, Polyethylene	100	97	3
Heat Shield I	Metalized Products	Aluminum, Polyethylene	100	97	3
Heat Shield II	Metalized Products	Aluminum, Polyethylene	100	97	3
Plexiglas	Evonic Industries	Plexiglas with Mirror	90	90	10
MirroFlex	ATI	Thermoplastic, Silver, Gold, Brass, etc.	125	80	20
Mylar	Gafix plastics	Aluminum Mylar	89	97	3
Spin Off	Metalized Products	Aluminum Polyethylene	110	97	3
IBAD	IBAD	Polymer, Copper, Silvered, Alumina	95	97	3
Kraft Paper	Ra Bar Products Inc	Aluminum	98	90	10
Roche John SA-85	3 M	Aluminum, Acrylic	95	98	2
Mirror Polished Stainless	MSS	Polished Stainless	80	50	50
CERMET	Sun Select	Ceramic Metallic Coating Layer	90	95	5

Tabella 1.2 - Caratteristiche dei materiali riflettenti impiegati nei sistemi solari a concentrazione [19]

I concentratori utilizzano piastre riflettenti realizzate in vetro o in plastica e rivestite superficialmente in alluminio o argento. Alcune ricerche hanno dimostrato che le superfici riflettenti con prestazioni migliori si ottengono dagli specchi d'argento su uno spessore di vetro di 1 mm, mentre altre fabbricazioni prevedono alluminio o argento rivestiti da film polimerici sottili riflettenti e caratterizzati da un basso costo [19]. Ulteriori ricerche hanno invece migliorano la riflessività degli specchi in vetro aggiungendo una percentuale di ferro. I riflettori di argento su strati di vetro arricchiti con ferro hanno una riflettanza solare del 90–94%, che dipende dallo spessore e dal contenuto di ferro.

In base ai valori di riflettività ottenuti si determina la potenza depositata al ricevitore dalla radiazione riflessa dal concentratore:

$$Q_{in} = C \cdot I \cdot \rho \left[ \frac{W}{m^2} \right] \quad (1.31)$$

- C: rapporto di concentrazione del paraboloide solare
- I [W/m<sup>2</sup>]: irradianza solare
- ρ: riflettività del concentratore

#### ▪ Dimensionamento dell'area di apertura del concentratore

Generalmente il diametro e le dimensioni del disco solare dipendono dalla potenza termica richiesta dal motore Stirling o dalla chimica delle reazioni per il ciclo termochimico da realizzare. L'area di apertura della parabola è definita come la superficie totale del concentratore su cui è incidente l'energia solare o, meglio ancora, come l'area che riceve la radiazione [19]. Risulta ovvio quindi come le dimensioni del concentratore solare influiscano sulla quantità di energia termica focalizzata al ricevitore. Pertanto, l'area di apertura del paraboloide può essere calcolata tramite l'equazione:

$$A_{con} = \frac{\pi}{4} D_{con}^2 \quad (1.32)$$

#### ▪ Radiazione solare al concentratore

L'assorbimento di energia termica al ricevitore è il principale fattore per il funzionamento del sistema, strettamente correlato ad una precisa ed efficace riflessione della radiazione solare da parte del concentratore. La tipologia e la configurazione del ricevitore hanno un effetto significativo sulla distribuzione globale del flusso radiativo sulla parete ricevente, per questo motivo si effettuano delle simulazioni accurate mediante metodi probabilistici al fine di valutare le geometrie più opportune che garantiscano l'uniformità del flusso.

La distribuzione del flusso termico nel ricevitore è condizionata di molti fattori come l'irradiazione solare, le proporzioni geometriche ed altri eventuali errori di sistema: questi fattori influiscono sulla potenza finale ricevuta dal motore Stirling o dal reattore solare. Nel capitolo 2, il flusso e le distribuzioni di temperatura nel piano

focale del ricevitore di un disco solare parabolico sono stati valutati usando il metodo probabilistico di tracciamento dei raggi (Monte-Carlo ray tracing).

- **Rim angle**

L'angolo di rim rappresenta l'ampiezza angolare formata tra la linea congiungente il punto focale con il bordo esterno del paraboloide e l'asse ottico del concentratore stesso. Vista la notevole influenza sul design di un disco solare, l'angolo di rim ricopre un ruolo fondamentale in quanto è un indicatore della curvatura del paraboloide ed è sempre misurato in prossimità del fuoco geometrico del sistema. Secondo alcune ricerche si dimostra che l'angolo di rim sia uguale al rapporto tra la lunghezza focale e il diametro di apertura del concentratore ( $f / D_{con}$ ) e l'utilizzo di valori pari a  $45^\circ$  consente il raggiungimento di elevati valori del rapporto di concentrazione e, di conseguenza, di massima prestazione termica. La formula geometrica corretta per il calcolo dell'angolo di rim è la seguente:

$$\tan \phi_{rim} = \frac{R}{f - y_R} = \frac{4fR}{4f - R^2} \quad (1.33)$$

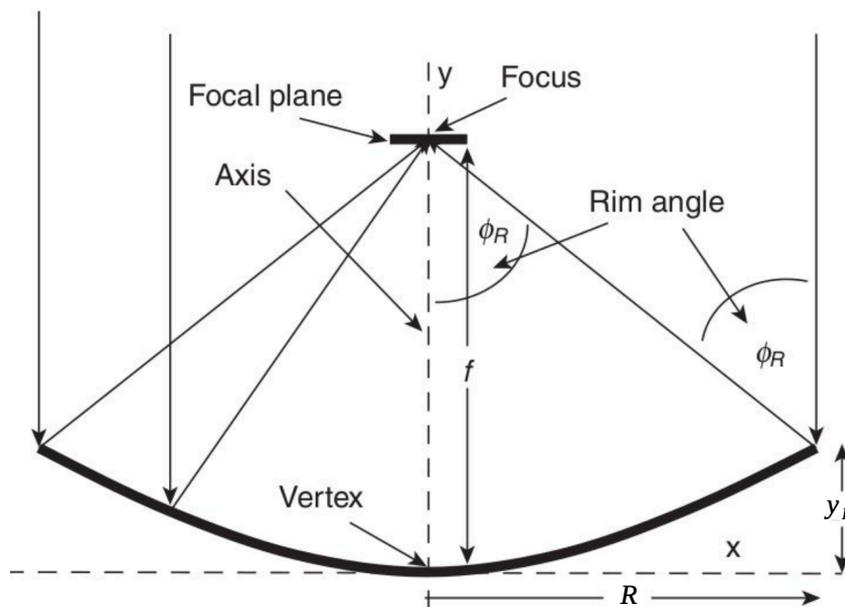


Figura 1.38 - Geometria di un concentratore parabolico: nella figura si distinguono il punto di fuoco e la lunghezza focale, l'angolo di rim, l'asse ottico e il raggio del concentratore [19]

- **Lunghezza focale del paraboloide solare**

Si definisce lunghezza focale  $f$  la distanza dal vertice al fuoco del paraboloide. La fig. 1.39 mostra il punto focale, la lunghezza focale, il diametro del concentratore e la profondità della parabola.

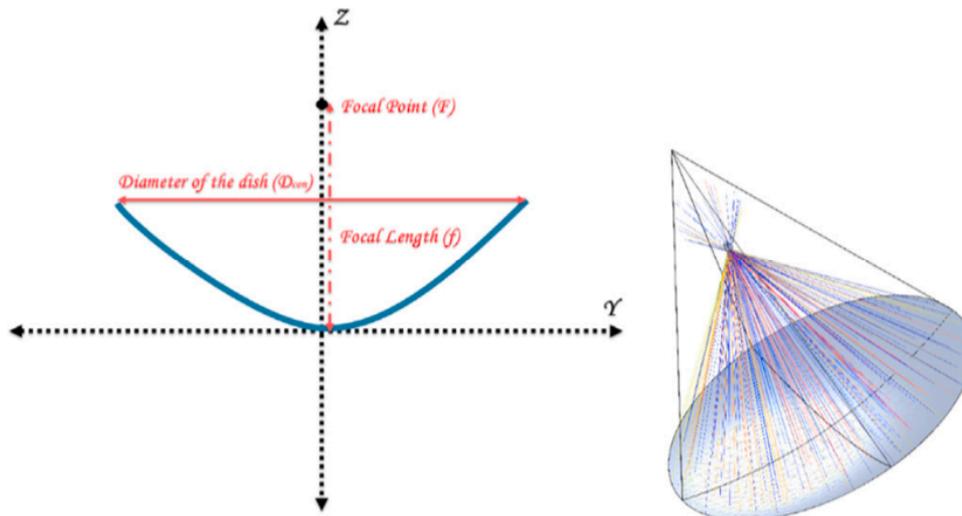


Figura 1.39 – Geometria di un paraboloide solare: sono raffigurati il diametro del concentratore, la lunghezza e il punto focale. Si osservano inoltre le traiettorie dei raggi riflessi per un concentratore con punto focale collocato all'esterno del volume di concavità [19]

La lunghezza focale e la profondità del paraboloide possono essere calcolate come:

$$f = \frac{D_{con}}{4 \tan\left(\frac{\phi_{rim}}{2}\right)} \quad (1.34)$$

$$h = \frac{D_{con}^2}{16f} \quad (1.35)$$

- **Stima del diametro del punto focale**

Il diametro del punto focale per un paraboloide solare, può calcolarlo tramite l'equazione di seguito riportata [19].

$$d_{focal\ point} = d_f = \frac{fx\theta}{\cos\phi_{rim}(1 + \cos\phi_{rim})} \quad (1.36)$$

Questo fattore influenza la dimensione del ricevitore. Inoltre in fig. 1.40 vengono mostrati gli effetti legati alla variazione dell'angolo di accettazione sul disco parabolico.

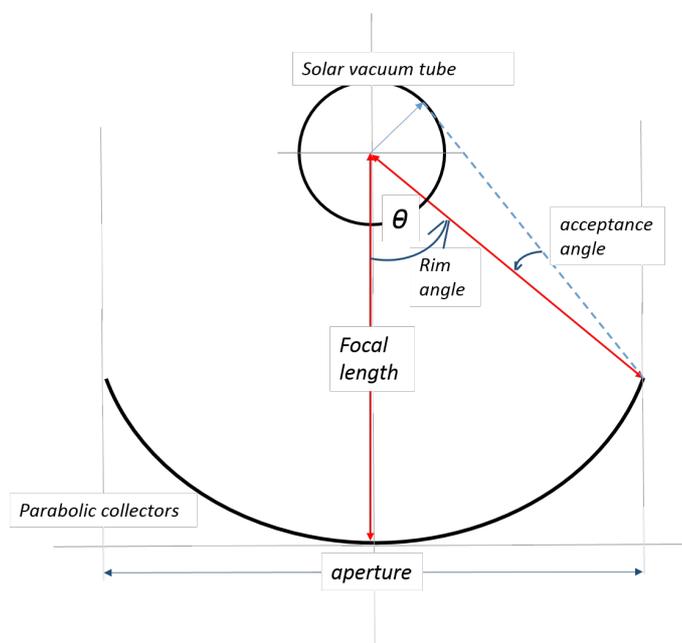


Figura 1.40 – Geometria di un paraboloide solare: sono raffigurati l'angolo di accettazione (acceptance angle), l'angolo di rim e un generico ricevitore cilindrico orizzontale.

L'angolo di accettazione rappresenta l'angolo massimo con cui la radiazione incidente può essere catturata da un concentratore solare. Il suo valore dipende dall'ottica geometrica di concentrazione e dall'indice di rifrazione. Minimizzare l'angolo di accettazione di un concentratore è desiderabile nei sistemi pratici in quanto può essere considerato come una misura di quanto precisamente debba essere effettuato l'inseguimento solare. Quanto minore è l'angolo di accettazione, tanto più preciso dev'essere il tracciamento in modo che la captazione della luce sul concentratore sia efficace. Se una serie di raggi paralleli incide sul concentratore con un angolo generico, formato con l'asse ottico, maggiore di quello di accettazione, allora la luce non convergerà al ricevitore. Perché un raggio sia "accettabile" e vada ad incidere sul punto di fuoco del paraboloide ed in seguito raggiunga il ricevitore, è quindi necessario che la radiazione arrivi sulla superficie di apertura con un angolo di incidenza trasversale minore o uguale a quello di accettazione.

Per ottenere delle prestazioni ragionevoli è dunque necessario operare con bassi valori dell'angolo di accettazione.

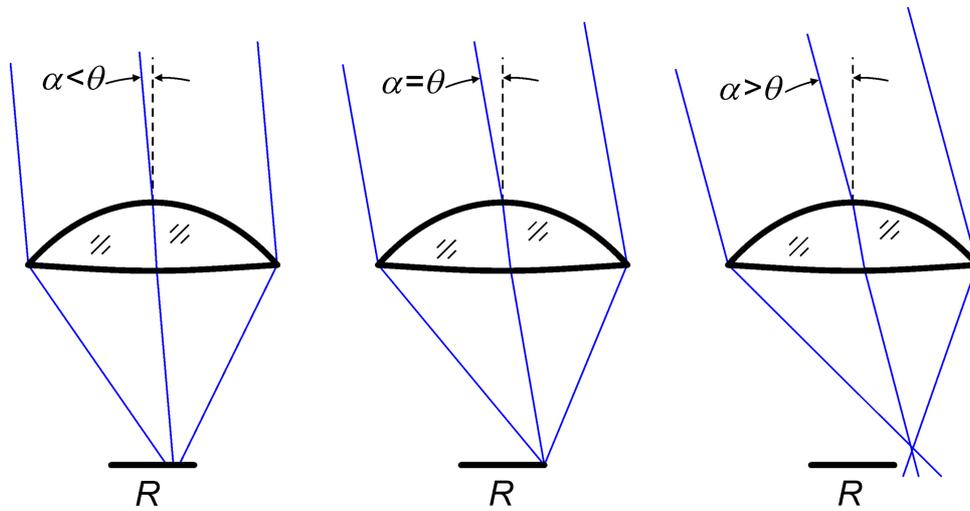


Figura 1.41 - Relazione tra i possibili angoli, formati tra la direzione della radiazione incidente e l'asse ottico del concentratore, con l'angolo di accettazione.

#### ▪ Area di apertura del ricevitore

Il ricevitore viene utilizzato per raccogliere la massima quantità di radiazione solare riflessa dal concentratore e rappresenta la fonte di calore per il fluido operativo di un motore Stirling o per la realizzazione di reazioni chimiche endotermiche. Le perdite dovute al trasferimento di calore per radiazione e convezione aumentano solitamente al crescere dell'area dell'apertura del ricevitore calcolata sfruttando il valore del diametro del punto focale precedentemente ricavato:

$$A_{rec} = \frac{\pi}{4} d_f^2 \quad (1.37)$$

Al fine di identificare la configurazione ottimale per la progettazione di impianti parabolici solari, le caratteristiche tecniche dovranno considerare il giusto compromesso tra tutti i parametri precedentemente elencati.

## Sistema di inseguimento solare

Come ogni sistema a concentrazione solare, per un riflettore parabolico vi è la necessità di disporre di un sistema di localizzazione che permetta l'inseguimento del Sole in modo continuo, al fine di concentrarne la radiazione. Quest'ultima, infatti, cambia continuamente direzione rispetto al sistema di coordinate orizzontali di una data posizione e, di conseguenza, rispetto al sistema ottico fissato sulla superficie terrestre. Poiché i raggi solari devono entrare nel sistema di raccolta con una direzione ben precisa, è essenziale mantenere gli specchi in linea con la radiazione diretta incidente.

I sistemi a concentrazione puntuale, come il paraboloide e la torre solare, richiedono un sistema di tracciamento ad elevata precisione a due assi, mentre per i sistemi lineari è sufficiente realizzare l'inseguimento su un solo asse.

La determinazione degli angoli di tracciamento per i sistemi a disco solare segue il ragionamento della sezione 1.2 per il calcolo della posizione solare, tenendo sempre presente che le formule reali utilizzate nella pratica sono molto più complicate per via degli effetti atmosferici.

Gli angoli principali a cui fare riferimento per un dispositivo dotato di movimento a due assi sono:

- o L'angolo di zenit  $\theta$  del collettore, che indica l'inclinazione del concentratore rispetto alla verticale. In altre parole si tratta dell'angolo compreso tra la direzione dell'asse ottico del concentratore e la direzione verticale dello zenit. Oltre ad essere identico all'angolo di zenit solare  $\theta_z$  vi è analogia con l'angolo di incidenza della radiazione solare su una superficie orizzontale. Viene calcolato tramite la formula già menzionata nei paragrafi precedenti:

$$\cos \theta = \cos \theta_z = \sin \alpha_s = \sin \varphi \sin \delta + \cos \varphi \cos \delta \cos \omega$$

Nei dischi solari l'angolo occorre mantenere  $\theta = 0^\circ$  con continuità al fine di garantire un'adeguata precisione di inseguimento.

- o L'angolo di azimut  $\gamma$  del concentratore è identico all'angolo di azimut solare  $\gamma_s$ .

Vale la seguente relazione:

$$\gamma_s = \text{sign}(\omega) \left| \cos^{-1} \left( \frac{\sin \alpha_s \sin \varphi - \sin \delta}{\cos \alpha_s \cos \varphi} \right) \right| \quad (1.38)$$

dove la funzione segno  $\text{sign}(\omega)$  restituisce +1 se  $\omega$  è positivo e -1 se  $\omega$  è negativo.

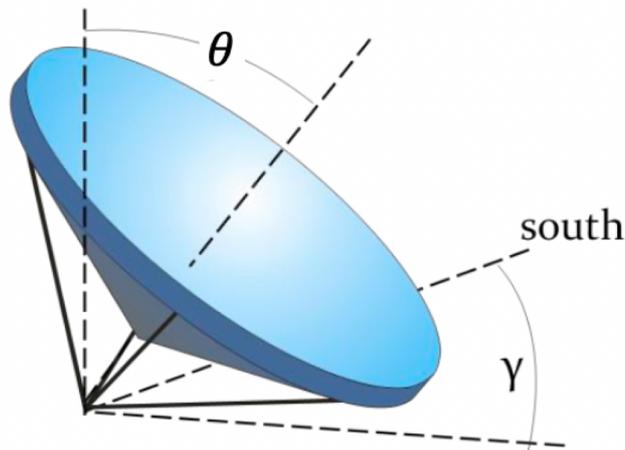


Figura 1.42 - Angoli di inseguimento per un paraboloide solare

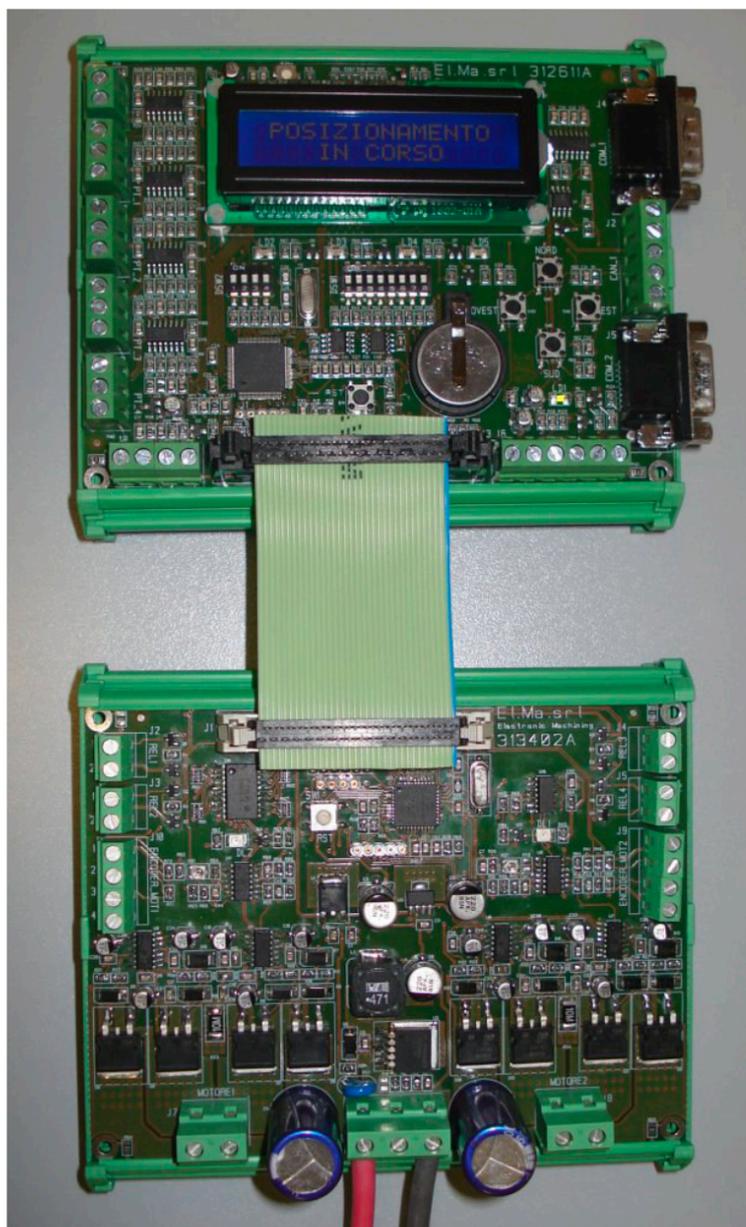
Esistono diversi criteri di individuazione automatica del Sole in base alla tipologia di concentratore solare impiegato. Questi metodi sono generalmente ordinati in tre categorie:

- Il metodo di tracciamento attivo si basa sul calcolo dell'angolo di altitudine e di azimut solare mediante un algoritmo matematico esatto integrato con un programma preimpostato. L'asse ottico del collettore viene confrontato con la posizione solare e la possibile differenza angolare viene annullata dall'unità di azionamento. Il sistema automatico può determinare la posizione del Sole

purché siano state immesse le informazioni di latitudine/longitudine e data/ora. L'aspetto positivo di questo metodo è che il sistema non può essere influenzato da fattori esterni come nuvole e polvere, ma spesso la precisione di inseguimento risulta bassa.

- Il metodo di tracciamento passivo, invece, si basa su sensori ottici o fotocellule, ovvero dei dispositivi che rilevano la deflessione della luce incidente e inviano un segnale elettrico al controller locale dell'impianto per l'azionamento dei motori elettrici o dei cilindri idraulici. In questo modo ci si assicura che la superficie captante inseguia il movimento apparente del Sole. Utilizzare tale sistema non è solo economico ma anche efficiente, sebbene l'efficacia diminuisca qualora il sensore risulti oscurato dalle nuvole.
- Per migliorare i metodi sopra menzionati, è possibile adottare una modalità di tracciamento ibrida che combina metodi di tracciamento attivo e passivo. L'adozione di un tale schema può migliorare notevolmente l'accuratezza del tracking e la produttività del sistema.

Per ottimizzare l'esposizione del riflettore collocato sul tetto dell'Energy Center, l'impianto dispone di un supporto mobile, in grado di ruotare l'intera struttura su due assi indipendenti (azimut ed elevazione), abbinato ad un sistema di inseguimento solare automatico, che permette di ricevere la radiazione solare diretta con il miglior angolo di incidenza possibile. Il sistema viene orientato dall'inseguitore biassiale nella direzione del Sole istante per istante, effettuando il calcolo in real-time delle coordinate solari in funzione di ora, data, latitudine e longitudine, garantendo la massima precisione teorica ( $> 0.015^\circ$ ) [18].



*Figura 1.43 - Pannello di controllo all'interno del quadro elettrico per la gestione dei parametri operativi dell'impianto*

Direttamente dal quadro elettrico di gestione dell'impianto vi è la possibilità di configurare il sistema di inseguimento biassiale dalla pulsantiera e dal display adibiti all'inserimento manuale dei parametri (coordinate GPS, intervallo di movimento e quote cinematiche nel caso vengano utilizzati attuatori lineari). Tali impostazioni possono essere applicate interfacciando la scheda di controllo con un PC/notebook grazie al software dedicato.

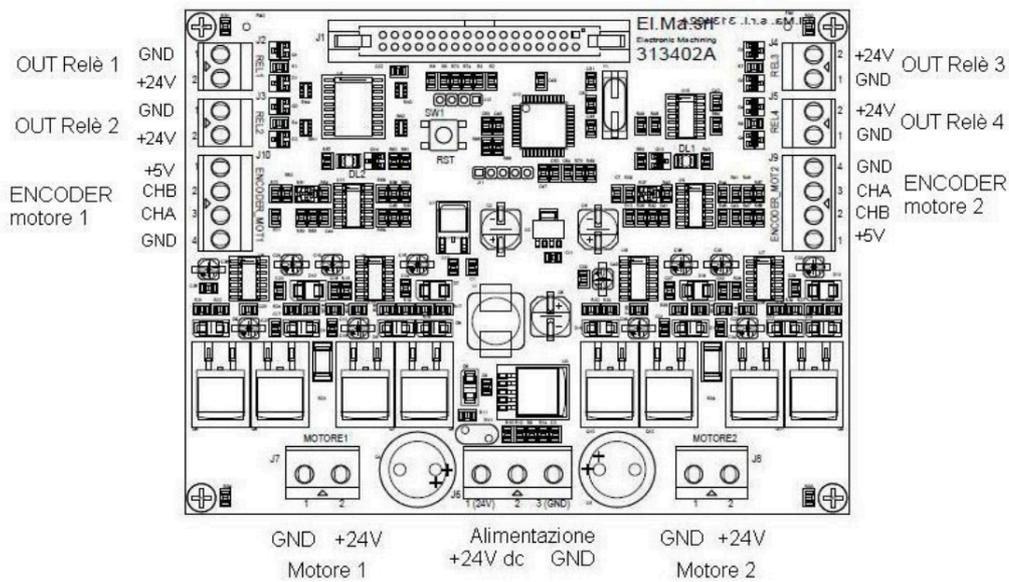
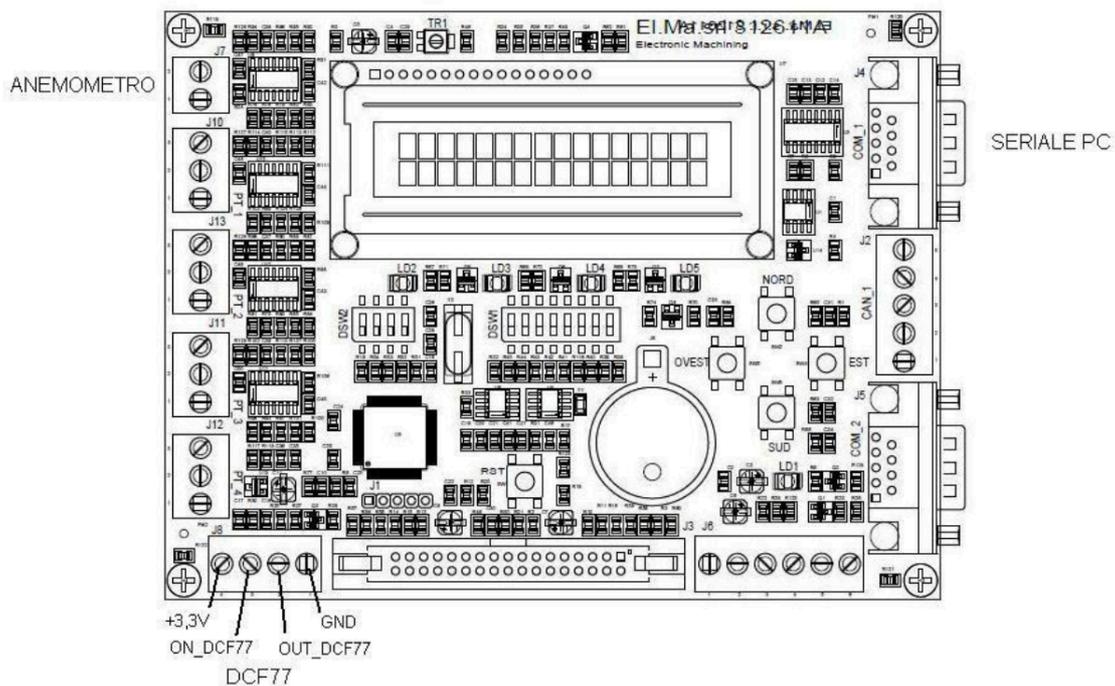


Figura 1.44 – Schema elettrico del pannello di controllo

## CAPITOLO 2

### 2. Attività sperimentale presso l'Energy Center

---

L'attività sperimentale è stata svolta presso l'Energy Center Lab di Torino, in cui vi sono laboratori che consentono di sperimentare tecnologie innovative anche nel settore del solare termico. Lo scopo di questa ricerca è di studiare la realizzazione e fattibilità di un processo di chemical looping, con conseguente produzione di gas sintetico, mediante solare termico a concentrazione. Il disco solare collocato sul tetto dell'edificio, descritto nel capitolo precedente, è il vero protagonista, in quanto ci permetterà di raggiungere le temperature specifiche alle quali le reazioni chimiche di nostro interesse possono essere realizzate. Il calcolo della temperatura nel ricevitore, posto nel fuoco del disco parabolico, risulta piuttosto complesso, poiché deve tener conto delle perdite convettive, radiative e conduttive, anche in assenza di un fluido che sottragga calore per scopi secondari. Si pone dunque un grande interesse nel valutare la temperatura operativa del ricevitore nel modo più accurato possibile, non solo per la corretta concretizzazione dei processi termochimici, ma anche per la scelta dei materiali più opportuni.

## 2.1 *Descrizione degli strumenti di modellizzazione*

Un concentratore paraboloidale può focalizzare la radiazione solare incidente su un ricevitore, generando flussi di calore locali molto elevati e solitamente impiegati per produrre vapore, che funge da fluido termovettore operativo per l'alimentazione di una turbina abbinata ad un generatore. In alcune applicazioni, il calore di origine solare può risultare un'ottima alternativa per la produzione di syngas attraverso la gassificazione termica solare di composti chimici in condizioni supercritiche. Il gas sintetico così prodotto può essere sfruttato direttamente come fonte di combustibile. Come già menzionato in precedenza, il pensiero alla base di un disco parabolico consiste nel concentrare la radiazione solare riflessa. I raggi convergono verso un'area estremamente piccola nel piano focale, in cui è possibile posizionare un ricevitore di forma diversa a seconda delle esigenze.

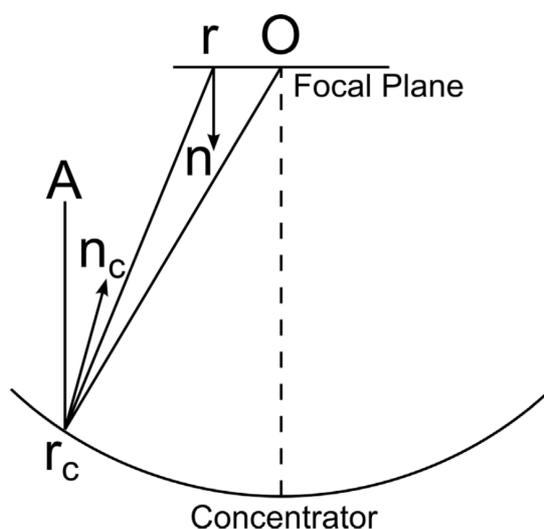


Figura 2.1 – Schema concettuale del concentratore paraboloidale [20]

L'uniformità del flusso sulla superficie del ricevitore ha un effetto significativo sulla riuscita e sull'efficienza delle reazioni termochimiche per la produzione di syngas, ed è proprio per questo motivo che nei paragrafi successivi si procederà alla modellizzazione tridimensionale del collettore parabolico e del ricevitore, per poi

giungere alle distribuzioni dei flussi termici e della temperatura superficiale. Si potrà inoltre stabilire quali materiali potranno essere impiegati per i componenti principali quali termocoppie e raccordi, sulla base dello stress termico effettivamente riscontrato.

La modellizzazione numerica è stata realizzata con Comsol Multiphysics, un software basato sulla tecnologia ibrida BEM-FEM (Boundary Element Method - Finite Element Method) che consente di operare con il metodo degli elementi finiti, discretizzando il continuo con un insieme di ripartizioni di dimensioni finite, tra loro interconnesse in punti predefiniti (nodi).

Lo strumento di simulazione che invece permetterà di analizzare il sistema dal punto di vista ottico è il Ray Optics Module, che fornisce strumenti specifici per modellare la propagazione delle onde elettromagnetiche con una tecnica di geometria ottica (ray tracing) basata sull'inseguimento dei raggi attraverso l'interazione con le superfici e sul conseguente calcolo del percorso fatto dalla luce. L'approccio probabilistico adottato per la simulazione si basa sul metodo Monte Carlo in quanto, come approfondito in seguito, la generazione dei raggi solari avviene in maniera puramente aleatoria e le perturbazioni fisiche dovute alla rugosità superficiale del concentratore e il fenomeno di oscuramento al bordo del disco solare sono casualmente campionati a partire da funzioni di distribuzione della probabilità [20]. Le onde propagate sono trattate come raggi che possono essere riflessi, rifratti o assorbiti ai contorni geometrici del modello.

Seppur introducendo approssimazioni quando la geometria è grande rispetto alla lunghezza d'onda della radiazione elettromagnetica, il modulo a raggi ottici è lo strumento ideale per determinare la traiettoria dei raggi riflessi e valutare il comportamento della radiazione policroma incidente sul piano focale.

## 2.2 Modellizzazione del concentratore solare

Il paraboloide solare utilizzato per la ricerca viene costruito conoscendo la lunghezza focale e utilizzando la sezione incorporata nella libreria di Comsol relativa al Ray Optics Module. Nota la lunghezza focale, si possono derivare altri importanti parametri che verranno successivamente impiegati nella modellizzazione. Si riporta di seguito un grafico che descrive la geometria del modello per la creazione riflettore parabolico, caratterizzato da uno spessore trascurabile:

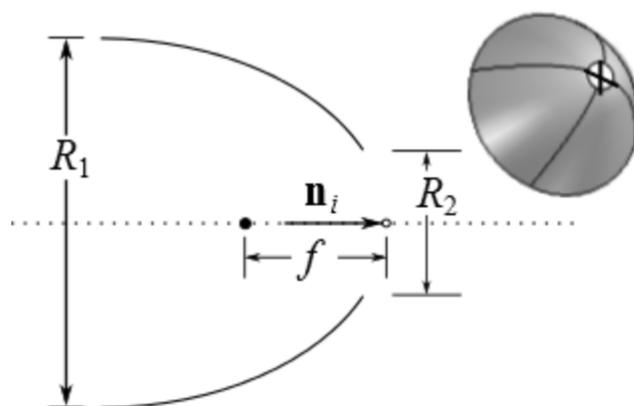


Figura 2.2 - Riflettore parabolico - Shell 3D

Il diametro del disco può essere determinato con la relazione:

$$D_{dish} = 4 \cdot f \cdot (\csc(\psi) - \cot(\psi)) \quad (2.1)$$

dove:

- $f$ : lunghezza focale
- $\csc(\psi)$ : funzione cosecante dell'angolo di rim
- $\cot(\psi)$ : cotangente dell'angolo di rim

La geometria include anche un ricevitore cilindrico orizzontale, nella cui sezione centrale si trova il piano focale. Si riporta in figura 2.3 il disegno quotato delle

termocoppie posizionate in prossimità del ricevitore: B1 (termocoppia ambientale) e due K (A1 vicino al reattore nel punto sx, A3 nel punto dx).



Figura 2.3 – Ricevitore cilindrico orizzontale con termocoppie

Inserendo le opportune dimensioni si perviene al modello geometrico completo del sistema (disco e ricevitore), il cui dominio verrà discretizzato uniformemente in elementi di dimensioni infinitesime, generando una mesh estremamente fitta che ci permetterà di calcolare le distribuzioni dei principali parametri di interesse sulle superfici riflettenti del paraboloide e su quelle captanti del ricevitore.

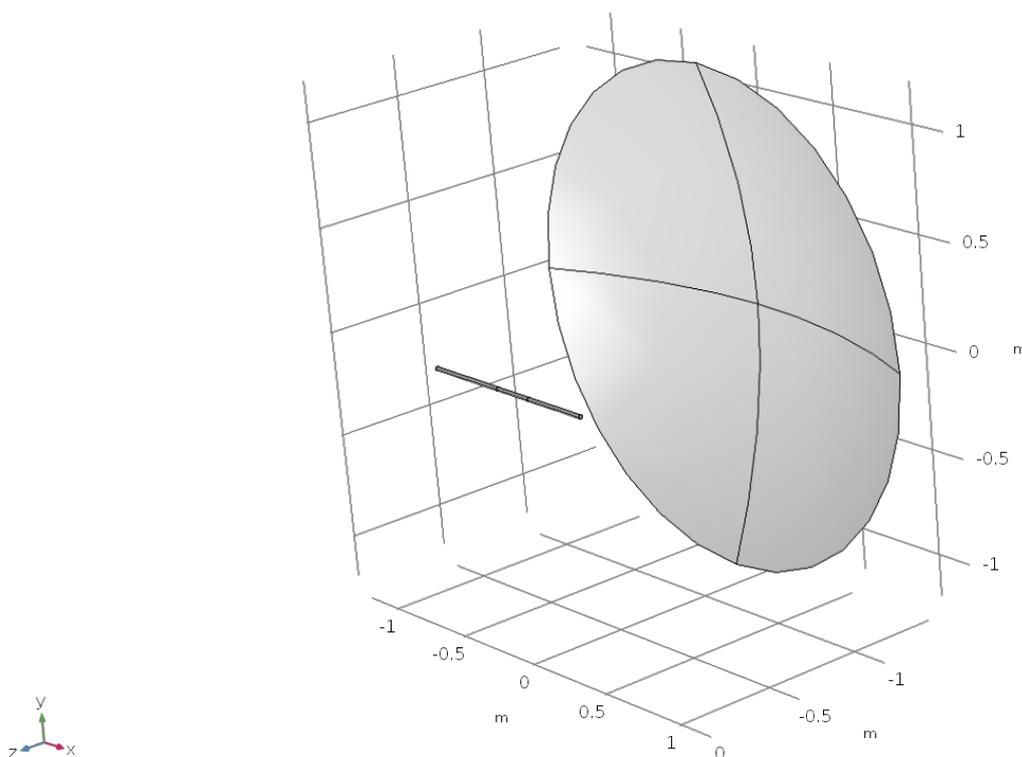


Figura 2.4 - Modellizzazione geometrica del sistema costituito da disco solare e ricevitore cilindrico orizzontale

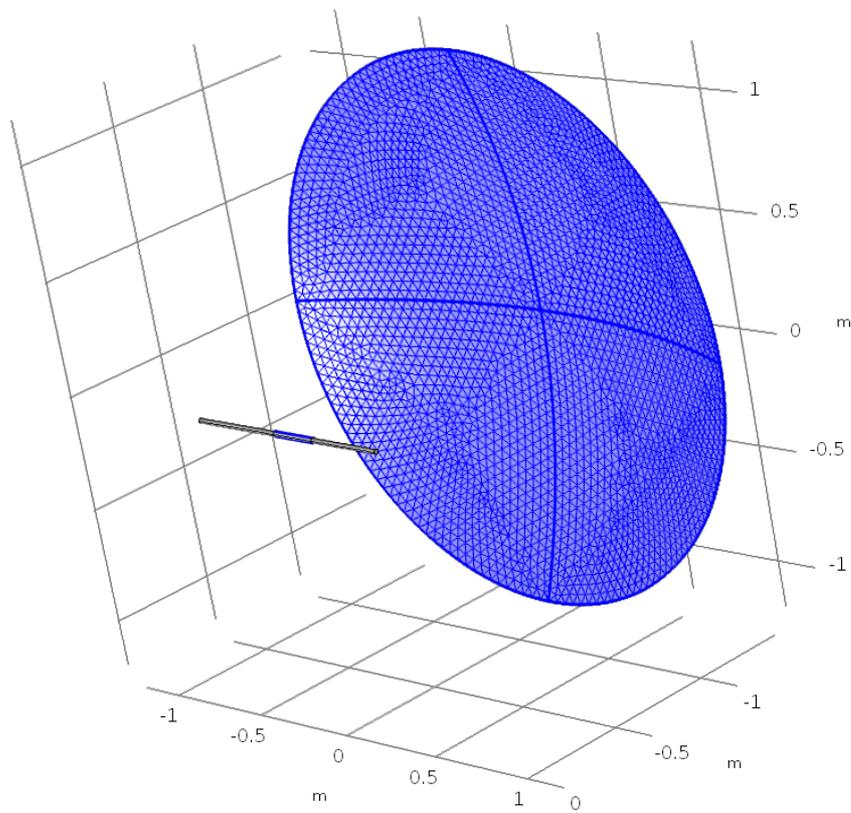
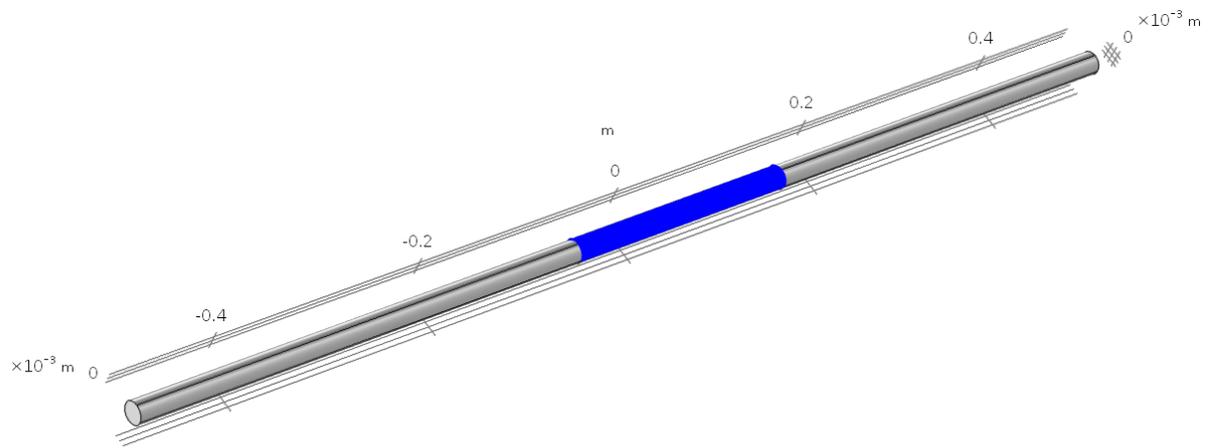


Figura 2.5 - Mesh realizzata per la superficie assorbente del ricevitore e per le pareti riflettenti del paraboloide

## 2.3 Monte Carlo ray tracing

### Ottica geometrica

L'ottica geometrica è il fondamento alla base della progettazione di qualsiasi sistema ottico. La radiazione solare, in particolar modo, può essere soggetta a due differenti fenomeni:

— Rifrazione: quando la radiazione viene rifratta, per comprenderne il comportamento è necessario fare riferimento alla legge di Snell [21]:

$$n_1 \cdot \text{sen } \theta_1 = n_2 \cdot \text{sen } \theta_2 \rightarrow \frac{n_1}{n_2} = \frac{\text{sen } \theta_2}{\text{sen } \theta_1} \quad (2.2)$$

Dove:

- $n_1$ : indice di rifrazione del mezzo 1.
- $n_2$ : indice di rifrazione del mezzo 2.
- $\theta_1$  [°]: angolo formato tra il raggio incidente e la normale alla superficie.
- $\theta_2$  [°]: angolo di rifrazione tra il raggio rifratto e la normale alla superficie.

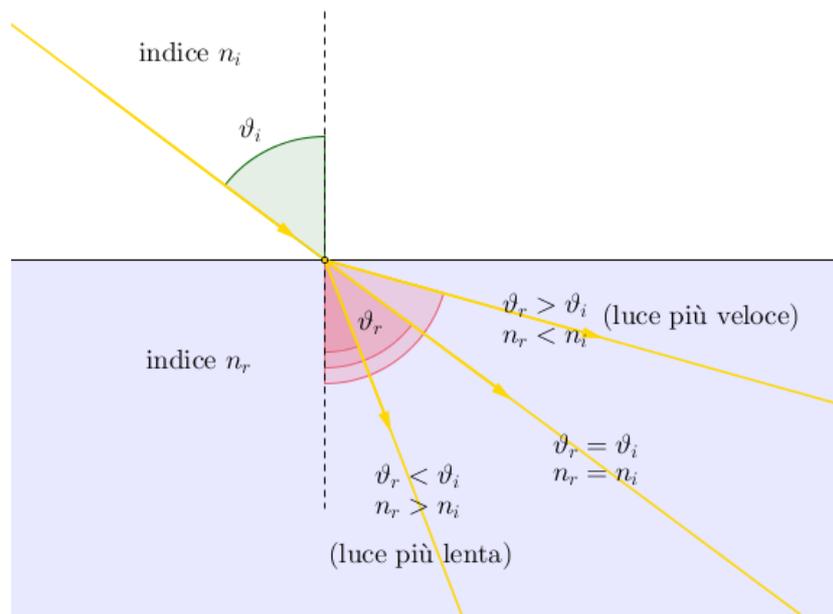


Figura 2.6 - Effetto del fenomeno di rifrazione della radiazione solare. Si distinguono l'angolo di incidenza e l'angolo di rifrazione. Vengono inoltre riportati i possibili comportamenti al variare dell'angolo di rifrazione.

- Riflessione: quando la radiazione viene invece riflessa da una superficie liscia, essa obbedisce alla legge di riflessione, secondo cui i raggi incidenti e quelli riflessi formano angoli identici rispetto alla normale alla superficie. Una parte importante delle fasi di progettazione e di analisi dei concentratori solari riguarda il ray tracing, il quale si occupa dello studio dei percorsi seguiti dai raggi solari in sistemi con superfici riflettenti e rifrangenti. Per lo studio della radiazione riflessa o rifratta occorre seguire il procedimento sotto riportato:

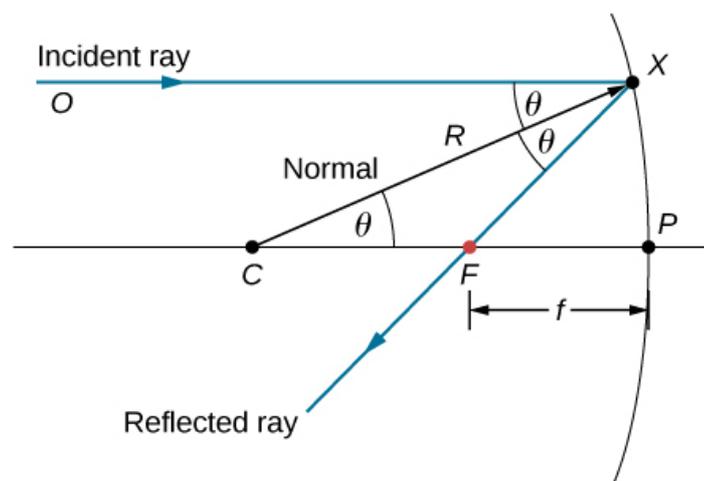
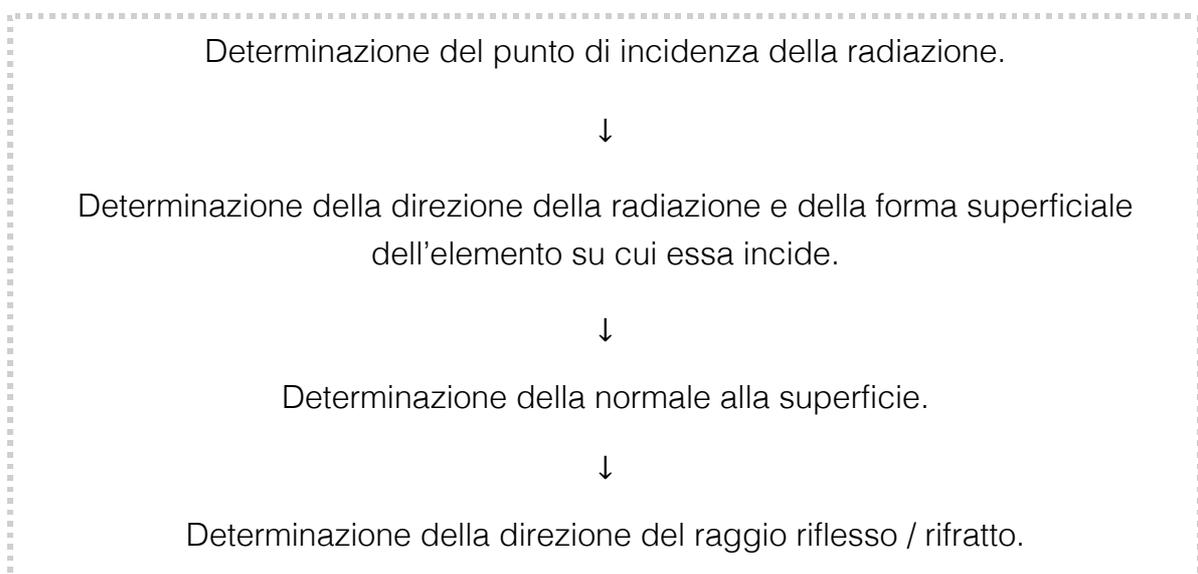


Figura 2.7 - Tracciamento della direzione dei raggi riflessi da una superficie riflettente

## Simulazione di tracciamento dei raggi

Per quantificare la distribuzione del flusso di calore nel piano focale del sistema di concentrazione dell'Energy Center è necessario adottare una strategia di calcolo numerico. Utilizzando il Ray Optics Module in Comsol, è possibile valutare la radiazione solare riflessa e rilasciata direttamente dalla superficie della parabola utilizzando la funzione "Illuminated Surface". L'intensità della radiazione riflessa dipende fortemente dalla curvatura del paraboloide e, pertanto, dalla specifica traiettoria assunta dai raggi del fascio. La direzione con cui i raggi vengono rilasciati dipende dalla direzione del vettore del raggio in entrata e dalla normale alla superficie. A ciascun raggio rilasciato viene inoltre assegnata una potenza fissa (intensità del raggio incidente), il cui valore dipende dalla potenza totale della sorgente, impostata per la funzione della parete illuminata.

Quando i raggi raggiungono la superficie del piano focale, vengono arrestati dalla funzione "Wall" che modella la superficie assorbente del ricevitore.

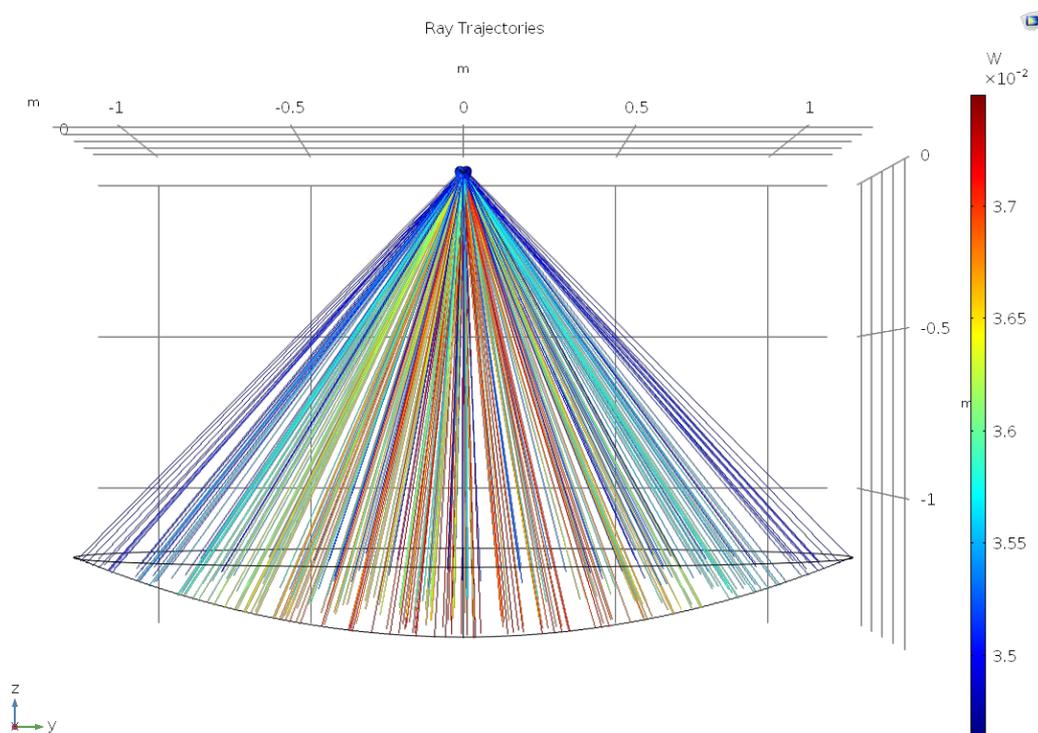


Figura 2.8 - Vista di profilo delle traiettorie dei raggi riflessi

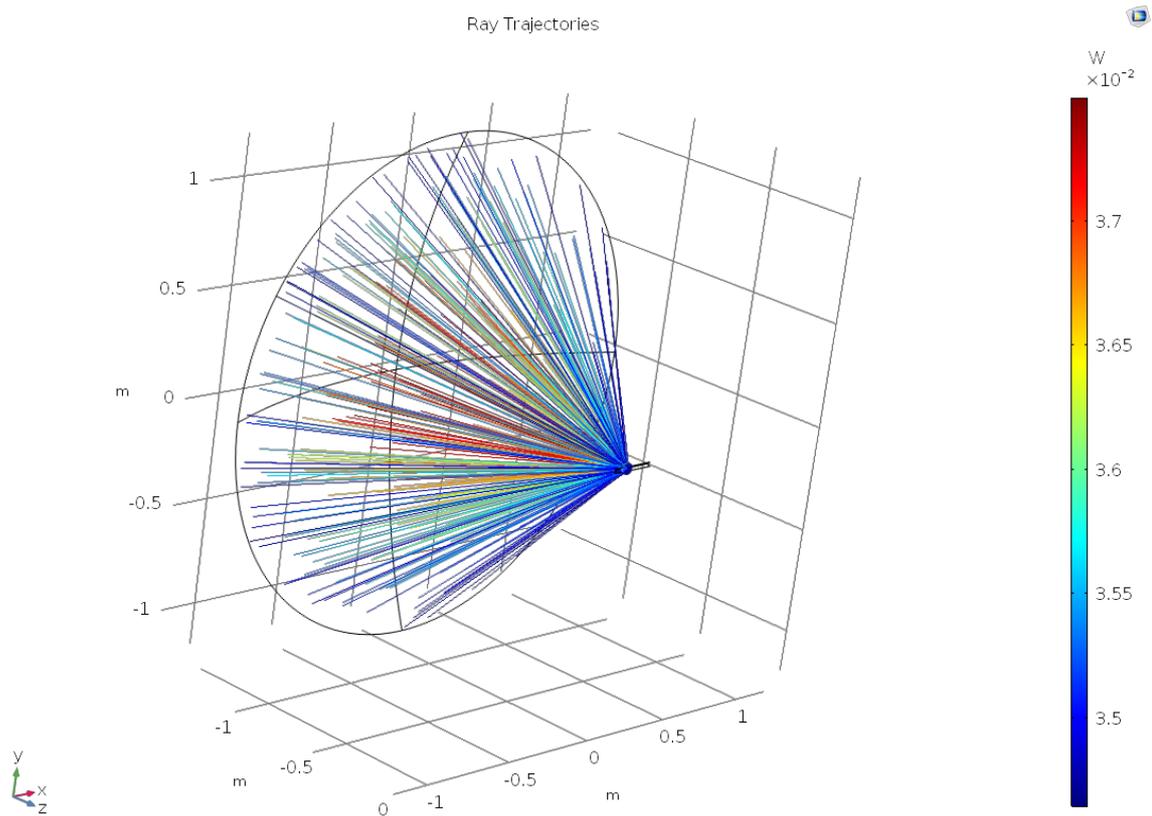


Figura 2.9 - Traiettorie dei raggi riflessi in termini di potenza depositata

A livello teorico, un riflettore parabolico ideale potrebbe concentrare i raggi su un punto. Tuttavia, molte perturbazioni impediscono che questo comportamento idealizzato accada, anche nel contesto dell'ottica geometrica in cui si trascura la diffrazione. Tra le varie cause del sistema che possono limitare la capacità di messa a fuoco di un riflettore parabolico troviamo:

- Assorbimento: una frazione dell'energia solare incidente viene assorbita, e non riflessa, dallo specchio parabolico. Poiché una frazione significativa della radiazione incidente viene assorbita dagli specchi, sia per un disco nuovo appena installato, che per una parabola in cui anni di usura hanno degradato ulteriormente le prestazioni nel corso del tempo, l'efficienza tende a ridursi.
- Scabrosità superficiale: uno specchio reale non è perfettamente liscio. In un disco parabolico caratterizzato da una rugosità superficiale si verifica sempre una deviazione diversa dal caso ideale nella direzione normale alla superficie.

Questo fa sì che la radiazione solare sia concentrata in modo imperfetto, diffondendo il flusso di calore su una regione più ampia del piano focale.

- Sunshape – forma/immagine del Sole: il termine sunshape si riferisce agli effetti delle dimensioni finite del disco solare. Se il Sole fosse una sorgente radiativa estremamente piccola, tutti i raggi solari incidenti sarebbero quasi paralleli. Tuttavia, questo non è il caso. Anche a 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 semiangolo di apertura pari a  $\theta_s = 4.65$  mrad [20].

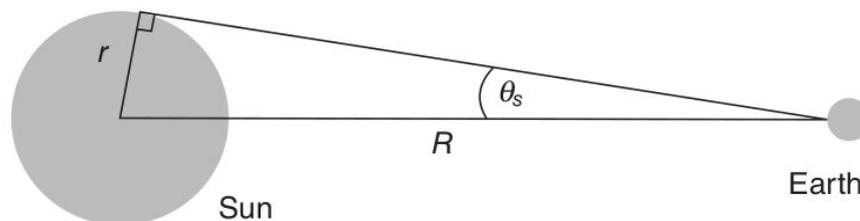


Figura 2.10 - Cono di campionamento dei raggi provenienti dal disco solare

Nella realtà, alcune radiazioni vengono anche emesse dalla regione circumsolare, ovvero la zona luminosa che circonda il disco solare, ma nel presente modello la radiazione circumsolare è stata trascurata, assumendo CSR=0 (rapporto circumsolare).

Oltre a influenzare la distribuzione spaziale e direzionale dei raggi, un altro aspetto legato al sunshape è l'intensità relativa della radiazione proveniente da diverse parti del disco solare. Le radiazioni dal centro del disco solare sono generalmente più luminose di quelle emesse dall'esterno del disco. Il fenomeno dell'oscuramento al bordo, anche noto come limb darkening, è responsabile della diminuzione dell'intensità luminosa proveniente dal Sole in prossimità del perimetro del disco visibile [22].

Le cause sono due:

- o La densità della stella decresce nelle zone radialmente più distanti dal centro;
- o La temperatura diminuisce al crescere della distanza dal centro.

Tra i vari modelli computazionali utilizzati per simulare la propagazione dei raggi riflessi, il tracciamento dei raggi mediante il metodo Monte Carlo consente di tenere in considerazione il diametro della sorgente finita, il limb darkening, la rugosità superficiale e l'assorbimento da parte del disco parabolico.

Il modello si basa due studi, ciascuno dei quali corrispondente a una diversa caratterizzazione della funzione "Superficie illuminata". Per ogni studio, i raggi campionati vengono rilasciati da 100.000 punti distinti. In ogni punto, la direzione del raggio incidente è poi modificata da un angolo casuale; la densità di probabilità di queste variazioni angolari è uniforme all'interno di un cono di angolo  $\psi_s$ .

Per il primo studio, non viene utilizzato alcun modello di limb darkening e si presume che la superficie sia perfettamente liscia e riflettente (il coefficiente di assorbimento è stato impostato su 0, il che significa che viene riflesso il 100% della radiazione in arrivo). Il campionamento dei raggi in accordo con la distribuzione conica tiene conto dell'angolo massimo di apertura del disco solare  $\psi_m = 4.65$  rad. L'intensità considerata per i raggi incidenti è pari a  $800 \text{ W/m}^2$  mentre la potenza totale della sorgente si determina come:

$$P_{source} = A \cdot I_0 \quad (2.3)$$

dove  $A$  identifica l'area della superficie frontale del disco e  $I_0$  l'irradianza solare ideale pari a  $800 \text{ W/m}^2$ .

L'implementazione di un modello semplificato è utile al fine di avere come riferimento la soluzione più idealistica, in cui si tiene conto delle dimensioni finite del Sole ma si trascurano tutti gli altri fattori. Se il paraboloide fosse un riflettore perfetto, assolutamente liscio e i raggi del Sole si propagassero come fronti d'onda piani

emessi da una sorgente puntiforme infinitamente distante, allora tutta la radiazione in arrivo sarebbe focalizzata in una zona molto limitata del collettore, situata proprio al centro del paraboloide. Il sistema di messa a fuoco ideale consisterebbe in un disco privo di imperfezioni in grado di concentrare la radiazione solare collimata su un punto infinitamente piccolo nel piano focale.

La figura 2.11 mostra la distribuzione spaziale, in termini di potenza depositata, dei raggi captati dalla superficie riflettente di un riflettore ideale. A ciascun raggio rilasciato è stato attribuito un valore ben definito di potenza (soglia di intensità dei raggi riflessi:  $I_{th} = 10^{-3} \text{ W/m}^2$ ), pertanto l'area più interna è quella su cui incidono la maggior parte dei raggi, depositando la quota più elevata di potenza. Si osserva in particolare come, quanto più la distanza radiale diminuisca, tanto più aumenti la densità della radiazione incidente e di conseguenza la potenza assorbita. Le zone periferiche del paraboloide, pur contribuendo alla riflessione dei raggi, sono quelle che focalizzano la radiazione in misura minore sul piano focale.

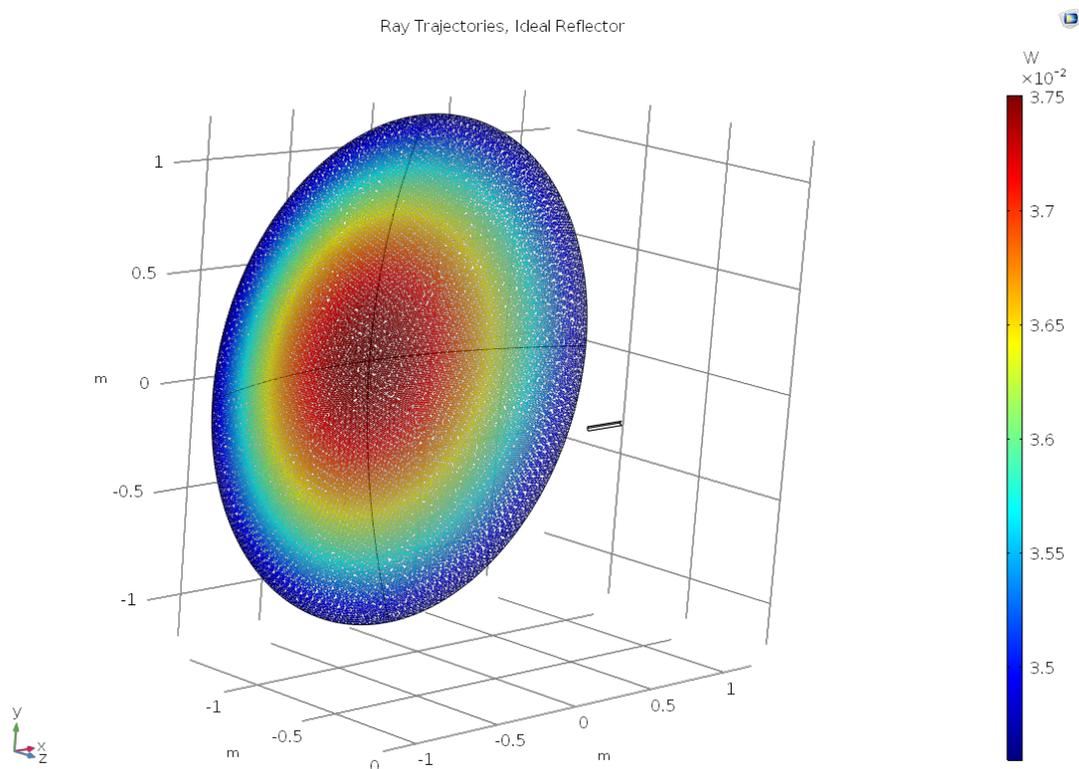


Figura 2.11 - Distribuzione dei raggi incidenti sul riflettore ideale in termini di densità di potenza

Nel modello ideale si riscontra una notevole precisione nella riflessione dei raggi da parte del riflettore e, pertanto, la concentrazione della radiazione risulta la migliore possibile: la dispersione dei raggi che giungono sul piano focale e non vengono perfettamente assorbiti è limitata. Lo si può osservare dai due fasci speculari che, a causa della non perfetta incidenza nel centro del ricevitore, tendono a riflettere nuovamente sulle pareti circolari del cilindro orizzontale.

Le traiettorie dei raggi emessi dal paraboloide solare sono visibili in figura 2.12. Quasi ogni raggio viene fermato dal ricevitore, con solo un numero estremamente ridotto di raggi che si propagano visibilmente oltre il piano focale.

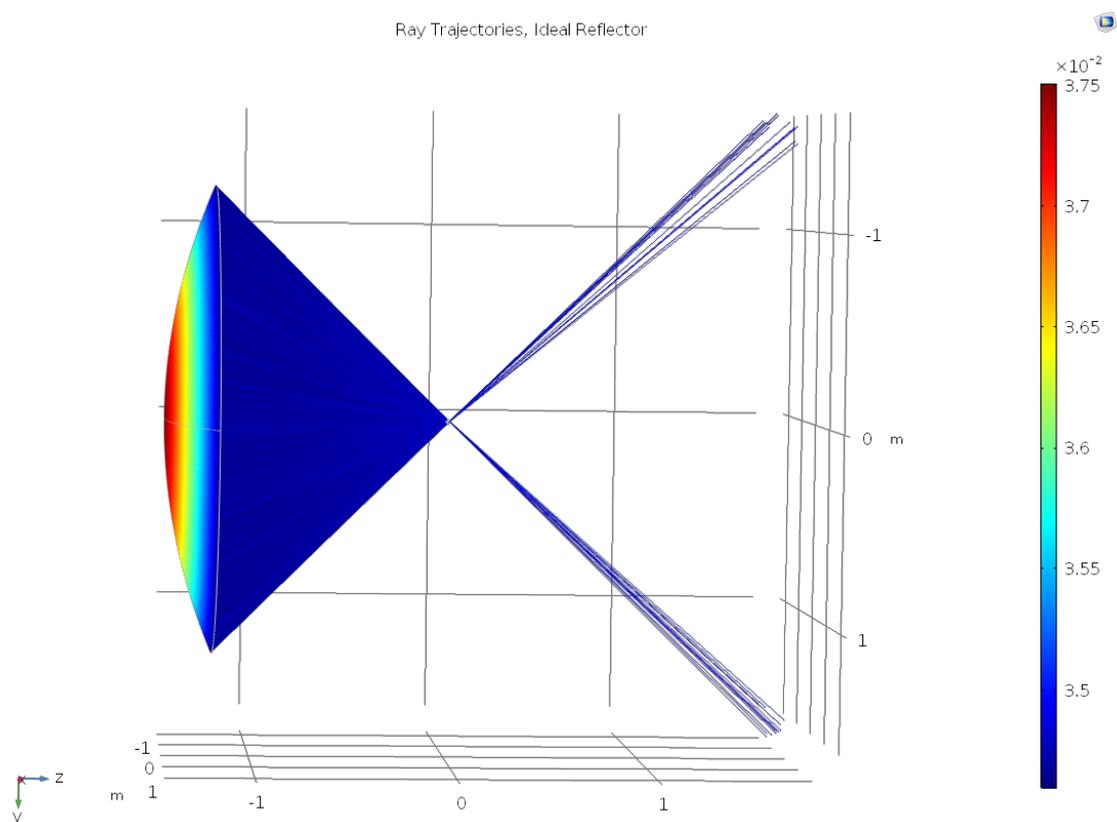


Figura 2.12 - Traiettorie dei raggi riflessi dal riflettore ideale e focalizzati sul ricevitore. La cromaticità dei raggi ne indica il valore di potenza depositata [W]

Per il secondo studio, sono prese in considerazione diverse deviazioni rispetto al caso idealizzato. Viene perfezionato un modello che includa il fenomeno del limb darkening per ridurre l'intensità della radiazione solare emessa dalle zone periferiche della parabola solare.

Il modello di limb darkening integrato segue un adattamento esponenziale in accordo con una legge di potenza empirica, con esponenti dipendenti dalla lunghezza d'onda [20]. Poiché la superficie del disco non è perfettamente liscia, i raggi riflessi non sono tutti rilasciati nella direzione teorica esatta ma subiranno delle deviazioni completamente casuali.

Il coefficiente di riflessione, come nel caso ideale, è stato impostato in base al coefficiente di assorbimento dello specchio, che in questo caso corrisponde al valore dichiarato dall'azienda produttrice del disco solare [18]:  $\alpha = 0.2$ , pertanto l'80% della radiazione viene riflessa.

Il campionamento dei raggi resta invariato, in accordo con la distribuzione conica, così come si mantengono inalterati l'intensità dei raggi incidenti, pari a  $800 \text{ W/m}^2$ , e la potenza totale della sorgente,  $P_{source} = A \cdot I_0$ .

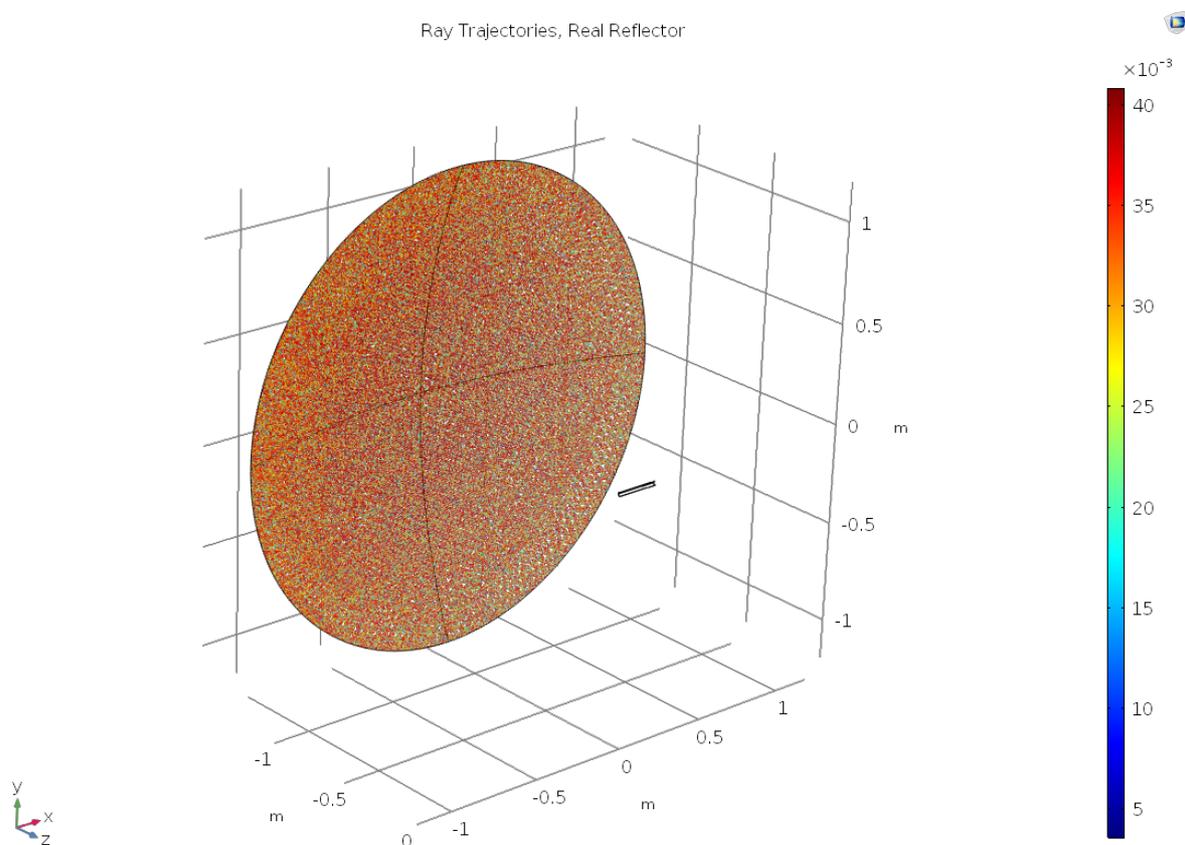


Figura 2.13 - Distribuzione dei raggi incidenti sul riflettore reale in termini di densità di potenza [W]

La distribuzione spaziale dei raggi captati dalla superficie di un riflettore nel caso reale, in termini di potenza depositata, risulta molto più eterogena, come conseguenza del fenomeno di oscuramento al bordo del disco solare. I raggi incidano in maniera puramente casuale sull'intera superficie del paraboloide, senza definire un'area caratterizzata da una maggior densità di potenza. Le zone centrali e quelle periferiche del paraboloide, contribuiscono alla riflessione dei raggi in egual modo, focalizzano la radiazione sul piano focale.

Le traiettorie dei raggi risultanti dal secondo studio sono mostrate nella figura 2.14. Rispetto alla figura 2.12, un numero considerevole di raggi non incide perfettamente il bersaglio e continua a propagarsi, riducendo l'efficienza del ricevitore.

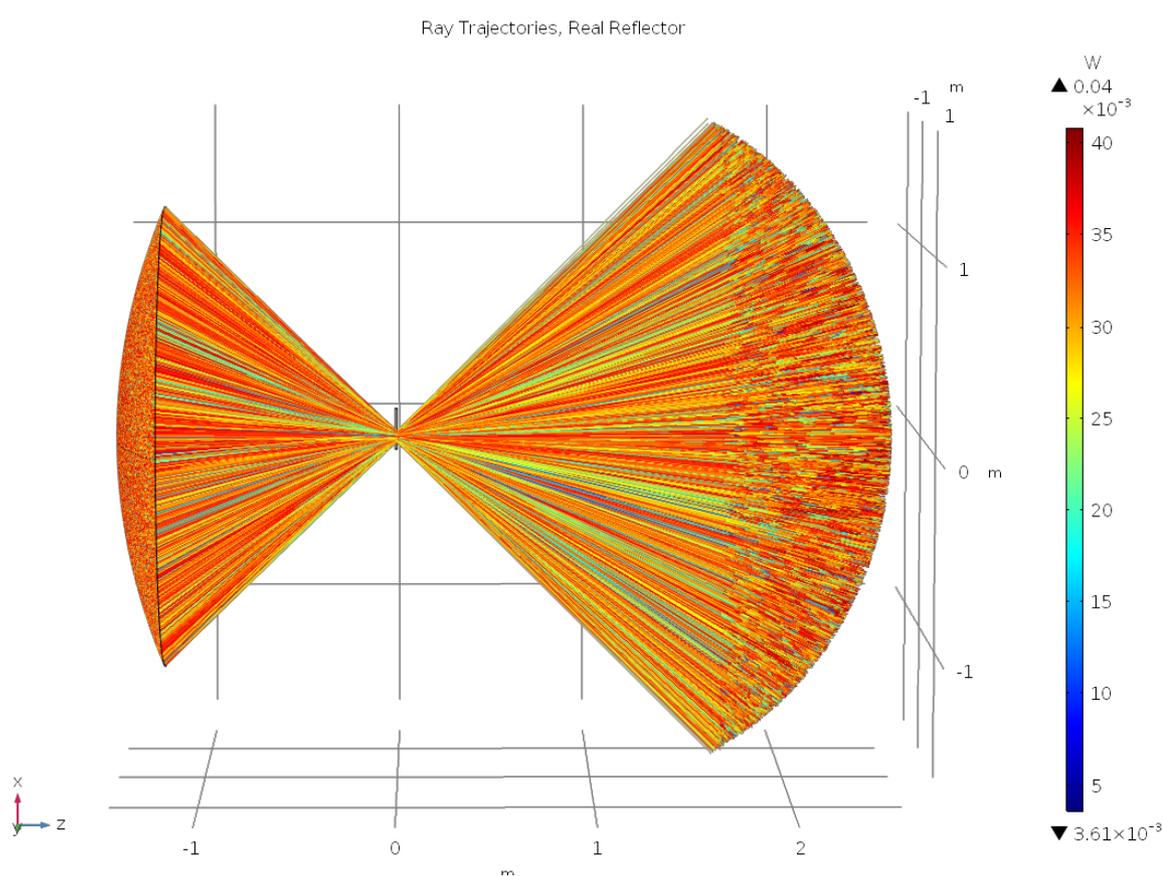


Figura 2.14 - Traiettorie dei raggi riflessi da un riflettore reale e focalizzati sul ricevitore. Rugosità superficiale, solar limb darkening e assorbimento sono qui tenuti in considerazione.

## 2.4 Risultati della sperimentazione

### Simulazione FEM: condizioni ideali di irradianza solare

Al fine di rendere chiaro il flusso logico seguito per creare la modellizzazione del sistema concentratore/ricevitore in Comsol Multiphysics, si riporta di seguito un elenco riassuntivo delle principali istruzioni.

#### *Procedura di modellizzazione in Comsol Multiphysics*

##### CREAZIONE DEL MODELLO:

Selezione della geometria del modello → 3D geometry

Selezione della fisica → Optics > Ray Optics > Geometrical Optics (GOP).

Definizione dello studio → Ray tracing simulation

##### PARAMETRI GEOMETRICI E FISICI:

Nome	Espressione	Valore	Descrizione
$f$	0.92 [m]	0.92 m	Focal length
$\phi$	45 [deg]	0.7854 rad	Rim angle
$d$	$4*f*(\csc(\phi)-\cot(\phi))$	1.80 m	Dish diameter
$A$	$\pi*d^2/4$	2.544 m <sup>2</sup>	Dish projected surface area
$\rho_{sim}$	4.65 [mrad]	0.00465 rad	Maximum solar disc angle
$\sigma$	1.75 [mrad]	0.00175 rad	Surface slope error
$I_0$	0.8 [kW/m <sup>2</sup> ]	800 W/m <sup>2</sup>	Solar irradiance

##### GEOMETRIA E CREAZIONE DELLA MESH:

Ricevitore → Horizontal cylinder

Disco solare → Ray Optics Module > 3D > Mirrors > Paraboloidal Reflector Shell 3D

##### GEOMETRICAL OPTICS (GOP):

Illuminated Surface 1 → Riflettore ideale ( $\alpha = 0$ )

Illuminated Surface 2 → Riflettore reale ( $\alpha = 0.2$ )

Wall I → Piano focale

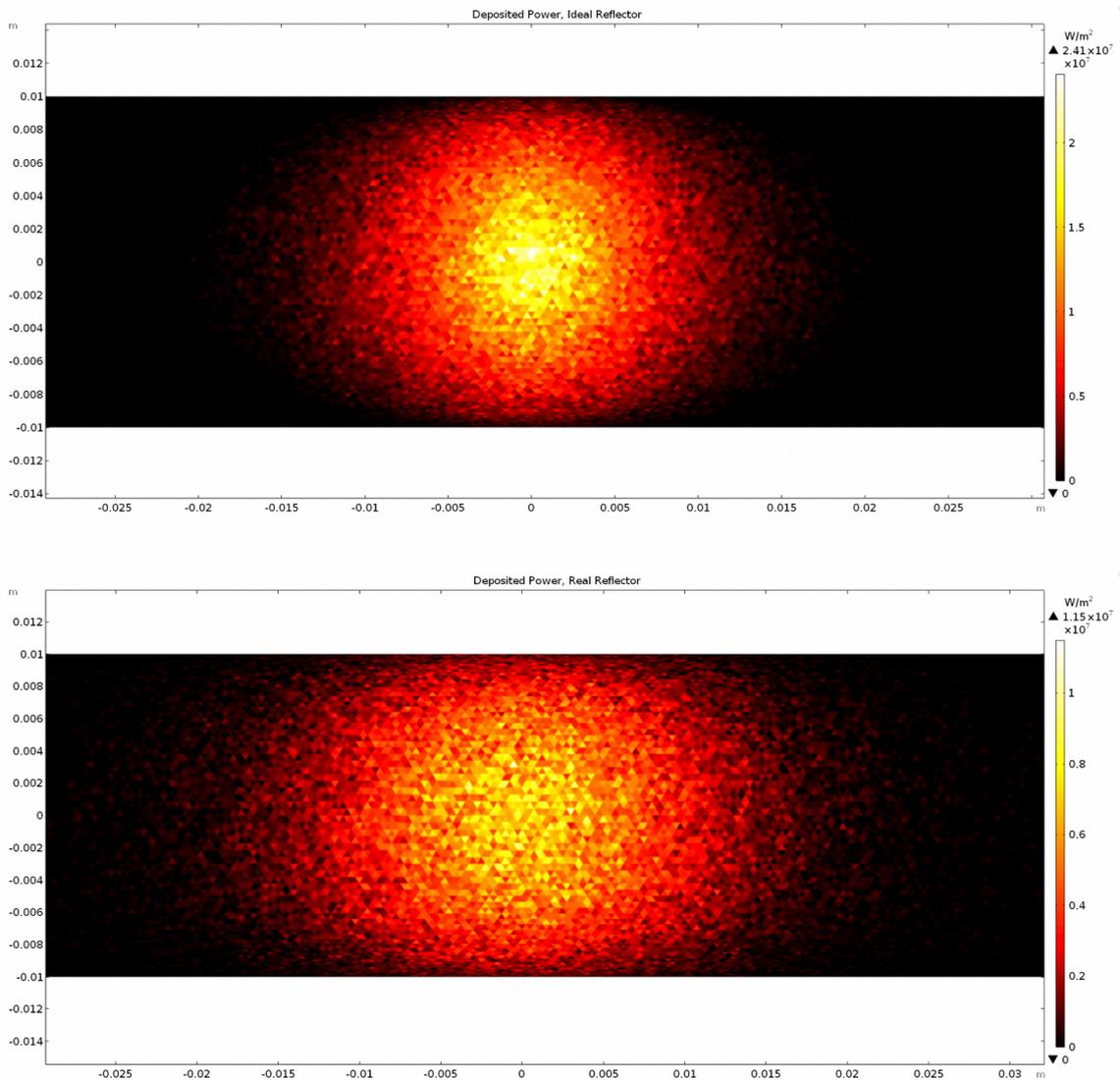
Deposited Ray Power → Flusso termico incidente nel piano focale [W/m<sup>2</sup>]

Le principali condizioni e i parametri di funzionamento relativi alla superficie collocata nel fuoco del concentratore, calcolati con riferimento alla geometria del nostro sistema, sono stati valutati in funzione delle condizioni ideali di irradianza solare pari a  $800 \text{ W/m}^2$ , in accordo con il flusso radiativo massimo riportato sul manuale di utilizzo del paraboloide [18].

I raggi solari che raggiungono la superficie del piano focale sono arrestati dalla funzione "Wall" e una stima del flusso termico depositato viene effettuata utilizzando la funzione "Deposited Ray Power" in Comsol Multiphysics.

Poiché l'energia solare viene captata da una vasta area, decisamente più estesa della superficie assorbente del piano focale, la potenza termica depositata è estremamente elevata. La sezione centrale del ricevitore cilindrico orizzontale impiegato nel lavoro di ricerca ha lo scopo di accumulare il calore necessario al raggiungimento delle condizioni di temperatura tali per cui possono aver luogo le reazioni termochimiche di interesse. A tal proposito si effettua un'analisi comparativa tra le temperature e le potenze depositate nel piano focale del ricevitore quando investito dai raggi riflessi del concentratore idealizzato (fig. 2.12) e del concentratore reale (fig. 2.14). È interessante notare come per il caso ideale (fig. 2.15 in alto) si osservi un flusso termico depositato molto elevato, con un valore massimo di circa  $2.41 \cdot 10^7 \text{ W/m}^2$  in prossimità del centro del piano focale.

Anche la distribuzione risulta alquanto omogenea e dalla forma approssimativamente circolare. Una situazione differente si verifica per il caso reale (fig. 2.15 in basso): la maggior dispersione dei raggi riflessi da parte del concentratore non idealizzato provoca un allargamento della superficie di concentrazione, caratterizzata questa volta da una forma ellittica. Ne consegue ulteriormente una minor concentrazione del flusso termico, che raggiunge un valore massimo di  $1.15 \cdot 10^7 \text{ W/m}^2$ .



*Figura 2.15 – Distribuzione del flusso termico depositato nel piano focale del ricevitore – Caso ideale (sopra): riflettore parabolico perfettamente liscio e riflettente. Si trascura il fenomeno del solar limb darkening. – Caso reale(sotto): riflettore parabolico in cui vengono inclusi fattori quali rugosità superficiale, assorbimento e solar limb darkening.*

Come la rugosità superficiale, gli effetti del sunshape tendono a diffondere il flusso termico su una regione più ampia nel piano focale. Inoltre, quando i raggi vengono rilasciati da punti diversi dal centro del disco solare, la loro intensità iniziale si riduce come effetto diretto del fenomeno di oscuramento del bordo solare (limb darkening). Il flusso reale incidente nel piano focale tridimensionale, riportato in figura 2.16, mostra come la distribuzione sia molto più diffusa e copra una superficie maggiore rispetto al caso ideale, in quanto la concentrazione dei raggi non è caratterizzata dalla stessa precisione per via di tutti quei fenomeni che impediscono

il funzionamento del sistema reale come un disco privo di imperfezioni. Anche il flusso massimo risulta notevolmente ridotto, raggiungendo un valore di picco inferiore alla metà rispetto al caso ideale.

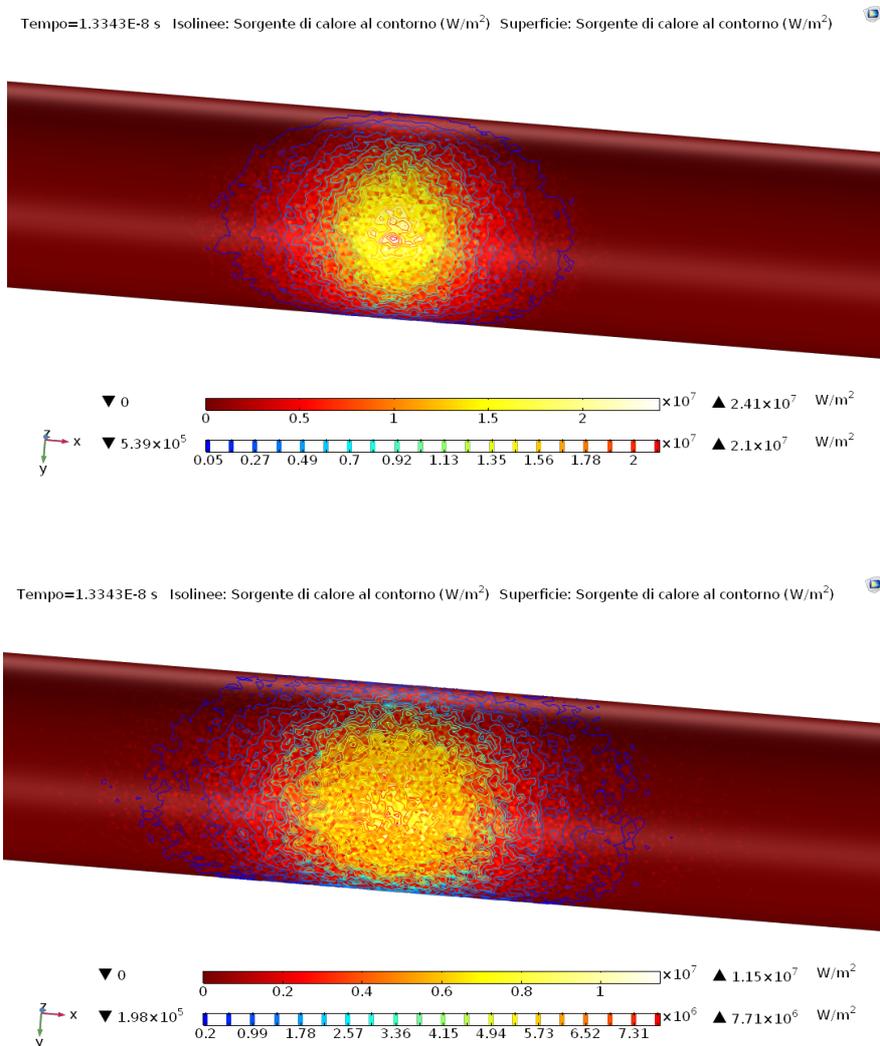


Figura 2.16 - Distribuzione 3D del flusso termico depositato nella sezione centrale del ricevitore – Caso ideale (sopra): riflettore parabolico perfettamente liscio e riflettente. Si trascura il fenomeno del solar limb darkening. – Caso reale(sotto): riflettore parabolico in cui vengono inclusi fattori quali rugosità superficiale, assorbimento e solar limb darkening.

Caso	Flusso termico massimo depositato nel piano focale del ricevitore [W/m <sup>2</sup> ]	Area di target [m <sup>2</sup> ]	Potenza massima nel target [kW]
Ideale	2.41 10 <sup>7</sup>	3.141 10 <sup>-4</sup>	7.57
Reale	1.15 10 <sup>7</sup>	(r = 1 cm)	3.61

Tabella 2.1 – Valori di flusso termico massimo depositato nel piano focale del ricevitore e relativa potenza massima nel target valutata ipotizzando un'area di concentrazione con raggio pari a 1 cm

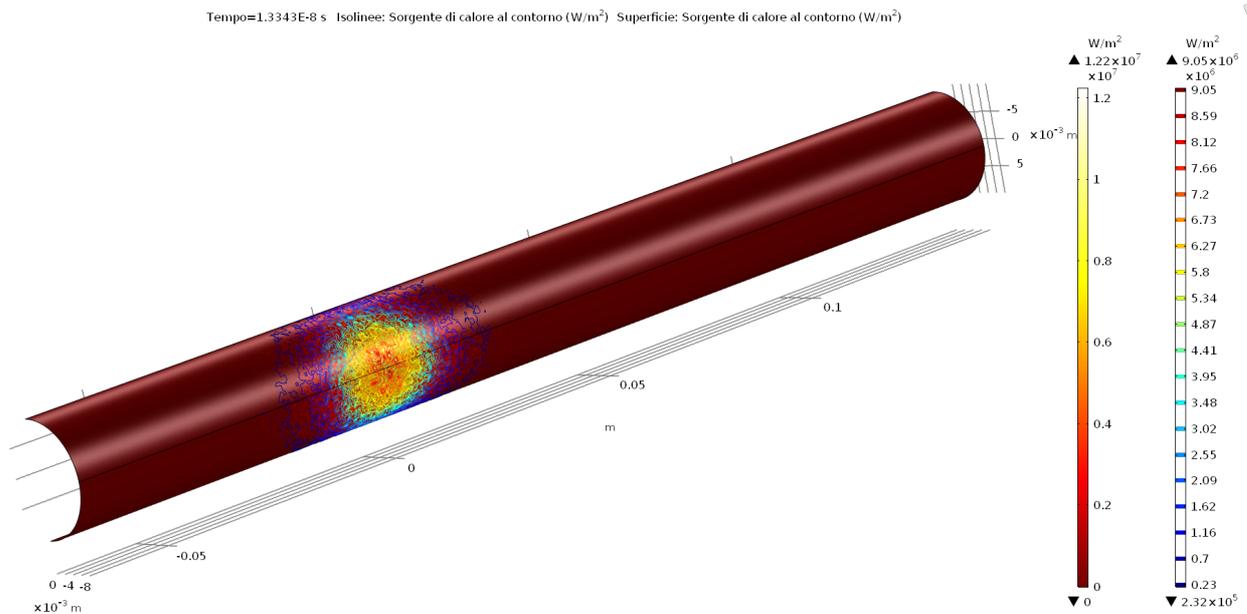
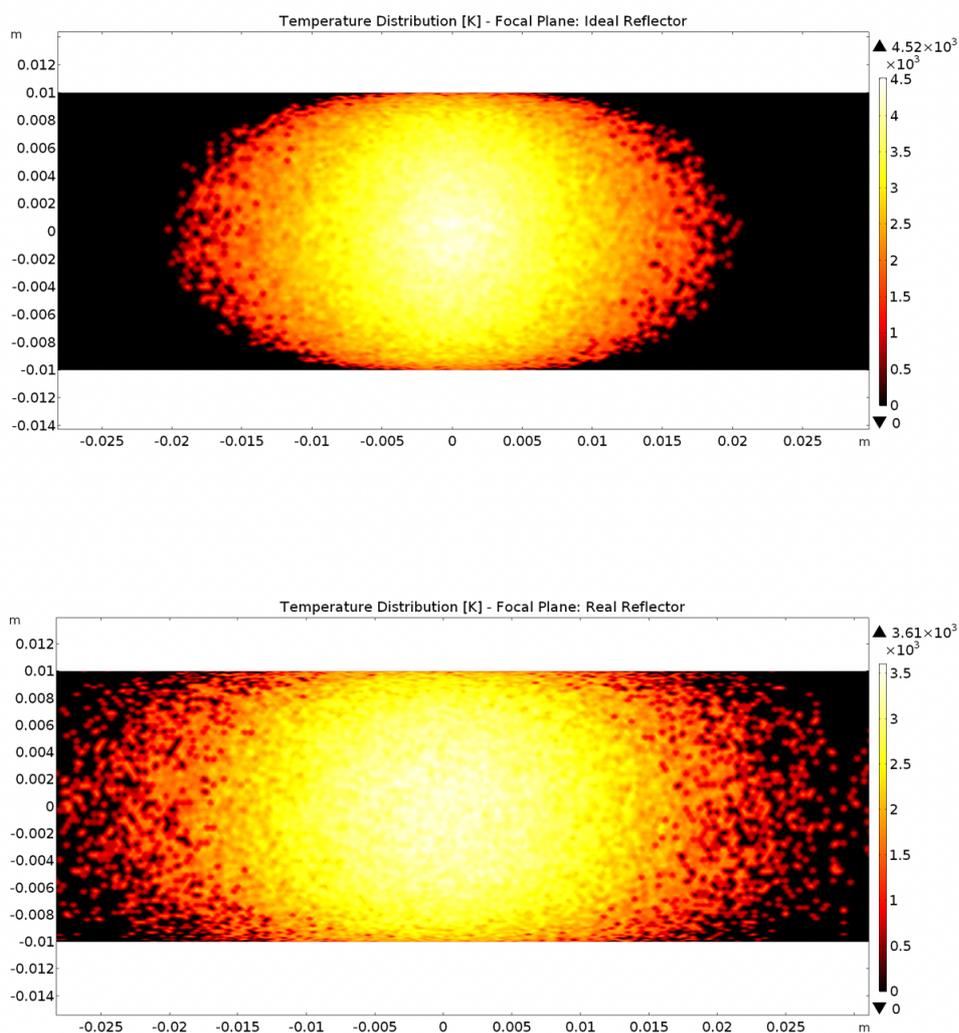


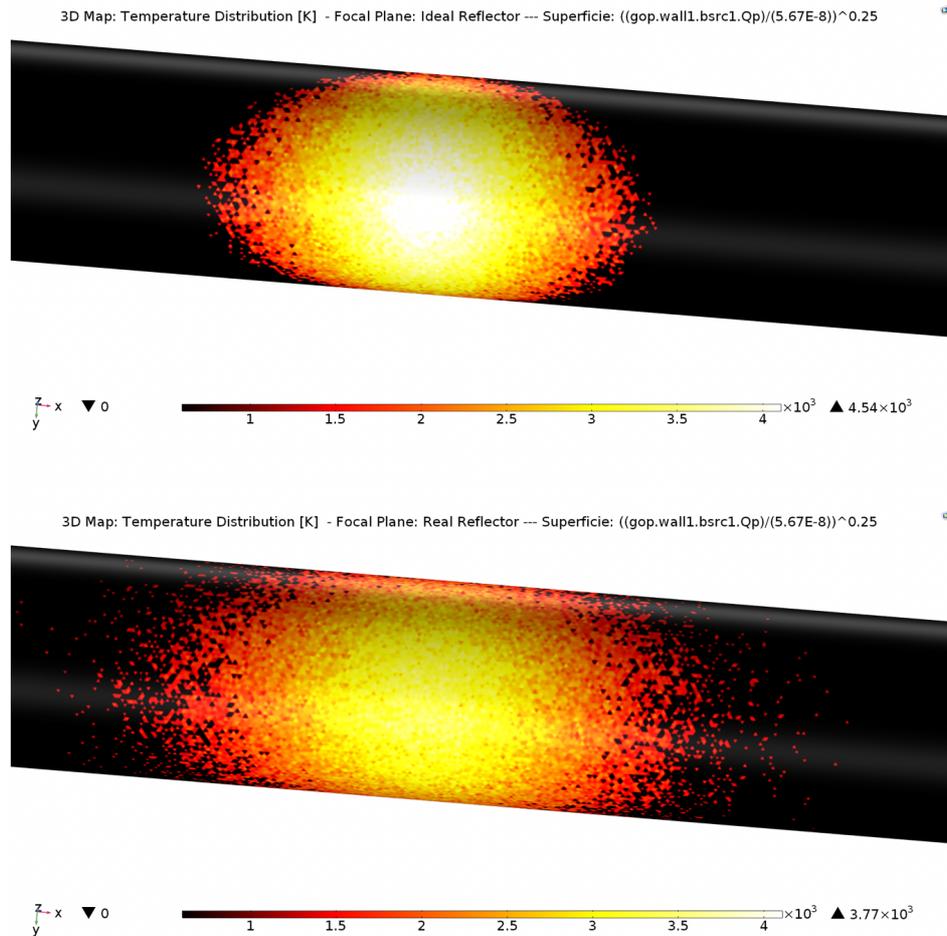
Figura 2.17 - Distribuzione 3D del flusso termico nella sezione centrale del ricevitore - Caso reale: rappresentazione della geometria parziale del ricevitore cilindrico orizzontale impiegato.

La distribuzione della temperatura nel piano focale rispecchia esattamente quella del flusso termico. Si effettua di seguito un'analisi delle mappe di temperatura bidimensionali e tridimensionali per la sezione centrale del ricevitore, al fine di comprendere meglio la risposta termica del componente esposto al fascio di radiazione solare riflessa dal concentratore. Come per la valutazione del flusso depositato, anche in questo caso sono state effettuate due diverse simulazioni di Monte Carlo ray tracing mantenendo invariata la geometria e l'intensità di potenza dei raggi (pari a 800 W/m<sup>2</sup>), ma modificando le proprietà relative al disco solare. La situazione relativa alla simulazione realizzata considerando un riflettore parabolico ideale (fig. 2.18 in alto) presenta il raggiungimento di una temperatura di picco estremamente elevata, pari a circa 4500 K, mentre i raggi incidenti appaiono poco dispersi rispetto al centro del piano focale, grazie alla perfetta riflessione del paraboloide. Ne deriva una distribuzione omogenea e contraddistinta da una forma quasi circolare.

Risulta invece evidente come per un concentratore reale, non più perfettamente riflettente e influenzato dal fenomeno di limb darkening, la distribuzione di temperatura nel piano focale sia maggiormente eterogenea e caratterizzata da una dispersione dei punti molto più marcata: questo si traduce in una maggior temperatura media nel piano focale. La temperatura massima nel centro della superficie di concentrazione si avvicina ai 3600K (fig. 2.18 in basso).



*Figura 2.18 - Distribuzione 2D di temperatura nel piano focale del ricevitore – Caso ideale (sopra): riflettore parabolico perfettamente liscio e riflettente. Si trascura il fenomeno del solar limb darkening. – Caso reale(sotto): riflettore parabolico in cui vengono inclusi fattori quali rugosità superficiale, assorbimento e solar limb darkening.*



*Figura 2.19 – Rappresentazione 3D della temperatura nel piano focale del ricevitore cilindrico orizzontale determinata mediante il metodo di ray tracing con riflettore ideale (sopra) e reale (sotto)*

Le simulazioni di ray tracing permettono quindi di valutare i principali parametri di interesse in una zona molto limitata del ricevitore, corrispondente appunto al piano focale ubicato nella sezione centrale del componente. La trattazione condotta finora esclude inoltre molti effetti che tendono a ridurre ulteriormente i valori di flusso e di temperatura nel piano focale. Sarà pertanto fondamentale implementare una modellizzazione aggiuntiva che focalizzi l'attenzione su uno studio più realistico del campo termico nel ricevitore. L'obiettivo diventa quello di prevedere le temperature alle estremità del ricevitore, in modo da valutare quali possano essere i materiali più opportuni da impiegare per i cavi, le termocoppie e per la raccorderia (teflon o ottone).

Per creare una modellizzazione bidimensionale maggiormente realistica, che permetta di avere una visione completa della distribuzione di temperatura sull'intera superficie del ricevitore, la procedura adottata seguirà i passaggi qui sotto riportati:

- a) Valutazione del flusso termico medio e della temperatura media nel piano focale a partire dalle distribuzioni 2D ricavate mediante le simulazioni di ray tracing effettuate considerando il riflettore reale (fig. 2.15/fig. 2.18). I dati esportati da Comsol sono stati importati in Matlab per l'elaborazione.

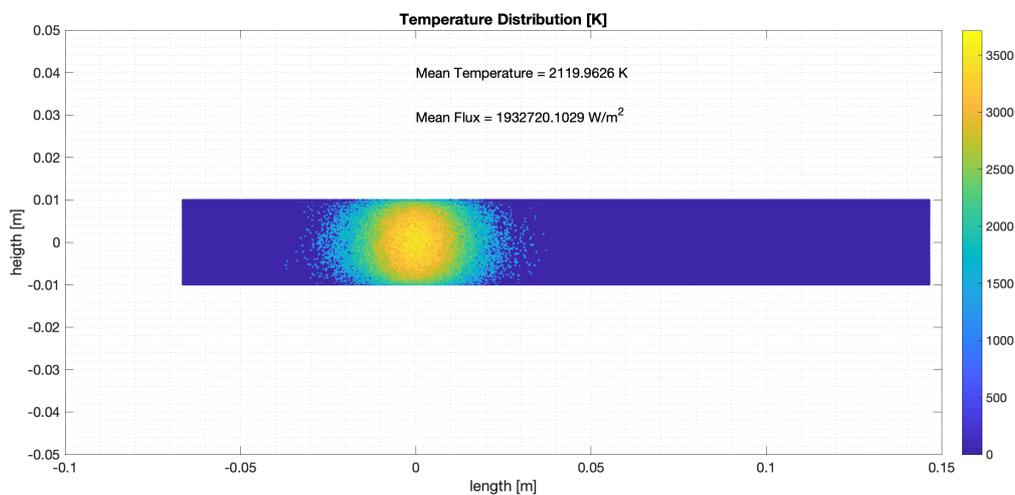


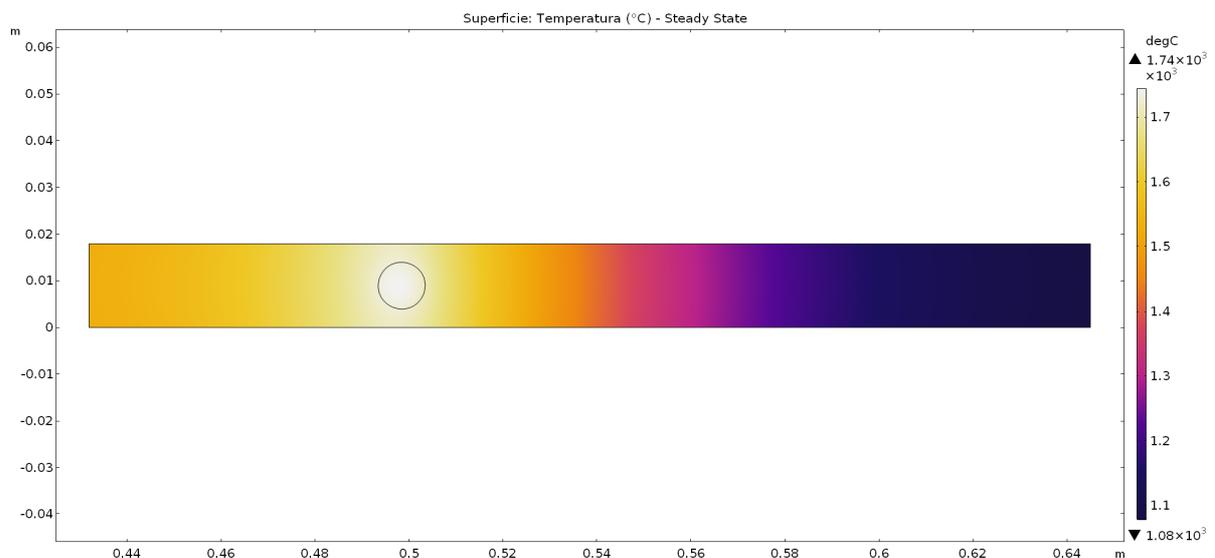
Figura 2.20 - Calcolo della temperatura media e del flusso termico medio per la superficie di concentrazione del ricevitore.

- b) Modellizzazione geometrica 2D del ricevitore con una superficie di concentrazione avente forma circolare (il diametro approssimativo è stato stimato grazie alla formula 1.36).
- c) Simulazione di uno studio stazionario inserendo le seguenti condizioni:
- Temperatura iniziale ricevitore:  $T_{ambiente} = 293.15K$
  - Imposizione del flusso termico medio e costante calcolato al punto a) per l'intera area di concentrazione determinata in b). La sorgente di calore imposta nel fuoco del ricevitore si misura come:

$$P [W] = \phi_{medio} \cdot A_{piano\ focale} \quad (2.4)$$

- Flusso termico convettivo in uscita dai bordi esterni del ricevitore (convezione con aria esterna).

Il risultato così ottenuto (fig. 2.21) fornisce una temperatura massima nel fuoco, con una radiazione solare ideale di  $800 \text{ W/m}^2$ , pari a circa  $1800 \text{ }^\circ\text{C}$ , esattamente la stessa temperatura dichiarata dalla casa costruttrice per il concentratore operante in condizioni di massima irradiazione disponibile. Ovviamente il modello di simulazione ray tracing realizzato con Comsol è "idealizzato" per via dei molti effetti del tutto trascurati, motivo per cui i valori di temperatura ottenuti in figura 2.18 risultano decisamente più elevati. La convezione con l'aria esterna e la conseguente dissipazione del calore con l'ambiente circostante provocano una notevole riduzione della temperatura rispetto al caso idealizzato.



*Figura 2.21 – Mappa 2D di temperatura per il ricevitore cilindrico orizzontale considerando l'effettiva esposizione del componente all'atmosfera esterna e la conseguente dissipazione del calore per via convettiva.*

### *Previsione teorica per lo sviluppo futuro*

A differenza del caso ideale, in cui è stato ipotizzato il funzionamento continuativo del sistema sottoposto a condizioni di massima irradianza solare incidente, nella situazione reale occorre spostare l'attenzione sul comportamento effettivamente riscontrato da parte dell'impianto quando costretto ad operare in condizioni reali di irraggiamento variabile sia durante la giornata che all'alternarsi delle stagioni. Proprio per questo motivo si è deciso di implementare una simulazione aggiuntiva inerente il caso reale, in modo da fornire un utile modello previsionale che consenta di effettuare una stima realistica della producibilità del sistema per i diversi periodi dell'anno. Una simile soluzione appare ragionevole visto il perenne ripetersi delle stagioni che, a meno di repentine e imprevedibili variazioni di temperatura dovute ai cambiamenti climatici, manifestano puntualmente e ciclicamente simili andamenti globali di radiazione e temperatura massima o minima a seconda della località considerata. I valori di irradianza sono stati rilevati mediante il solarimetro (piroeliometro/piranometro) collocato sul tetto dell'Energy Center e, confrontando gli stessi periodi appartenenti a diversi anni solari, emerge chiaramente come ciascun mese sia soggetto ad un tasso completamente aleatorio di variazione delle condizioni climatiche, ragion per la quale non conviene valutare il trend di radiazione globale, sia a livello mensile che stagionale, a partire dalla media complessiva dei dati di irraggiamento solare in nostro possesso. La procedura più ragionevole consiste pertanto nel produrre un confronto tra gli andamenti della radiazione globale per le quattro diverse stagioni meteorologiche dell'anno, dove per ogni curva i valori puntuali di radiazione corrispondenti ai singoli istanti di tempo sono il risultato della media tra i valori relativi al giorno centrale di ogni mese nel caso di giornata limpida e soleggiata. In alternativa ci si sposta ai giorni adiacenti fino a trovare i dati relativi alla giornata che offre i valori migliori, in termini di limitare l'effetto aleatorio della nuvolosità e piovosità. Una volta individuati i giorni di riferimento per i vari mesi dell'anno, si procede al calcolo della media tra i tre valori,

ricavando così le distribuzioni stagionali di radiazione globale, come riportato in fig. 2.22.

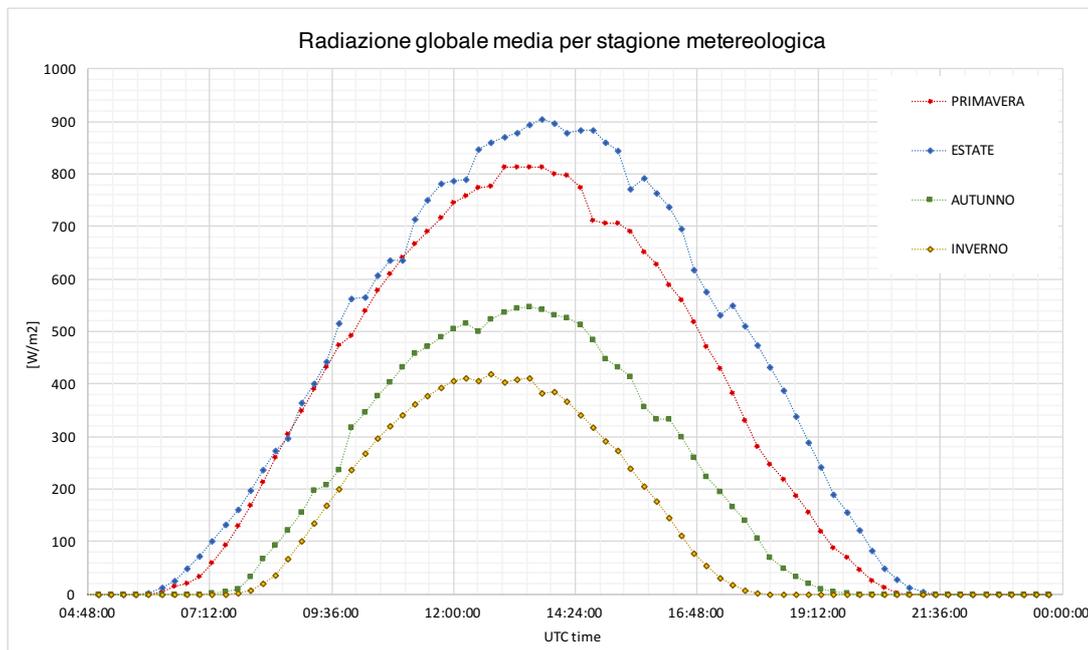


Figura 2.22 – Andamento della radiazione globale media durante il giorno per le diverse stagioni meteorologiche. I valori temporali sono stati ricavati come media dei valori di radiazione per le giornate più limpide e soleggiate di ciascun mese.

Risulta evidente come le curve più esterne, in particolare quella estiva, offrano valori di radiazione considerevoli e per un arco temporale decisamente più esteso rispetto agli altri periodi. Il fatto di poter esporre il disco solare a valori così elevati di intensità radiativa si traduce in una maggior resa dell'impianto nei mesi più caldi, per via della maggior energia assorbita dal concentratore, rendendo così l'intera tecnologia analizzata molto interessante e pregevole.

A questo punto si determinano le corrispondenti distribuzioni di temperatura in prossimità del reattore al variare del tempo. Siccome il lavoro di ricerca è iniziato ad ottobre, per la stagione invernale si è potuto procedere analogamente alla valutazione della radiazione globale, disponendo delle informazioni sperimentali misurate dalle termocoppie posizionate nel ricevitore. Nel caso dei mesi estivi invece, siccome si possiedono soltanto i dati di radiazione globale per i mesi del 2019, si ricavano matematicamente i valori di temperatura del reattore grazie alla modellizzazione del disco solare e del ricevitore 2D, appositamente designata per

questo scopo. Un modello previsionale così strutturato permetterebbe di simulare l'effettivo comportamento del sistema soggetto all'inevitabile ciclicità stagionale. L'obiettivo è principalmente quello di stimare i principali parametri di processo che riscontrati nei mesi più caldi e soleggiati, durante i quali i valori di irraggiamento sono prossimi a quelli ideali. In tale situazione un eventuale reattore solare termochimico opererebbe in condizioni ottimali di producibilità, garantendo la massima resa di composti chimici a seconda del processo di interesse. I valori di temperatura del reattore sono quindi stati ricavati a partire dai valori medi stagionali di irradianza variabile, opportunamente importati in Comsol al fine di effettuare una simulazione dell'intero sistema sfruttando la funzionalità dello sweep parametrico. I dati relativi alle mappe di flusso 2D sono stati successivamente esportati e processati in Matlab per ricavare valori medi di flusso termico e temperatura nel piano focale, utilizzati a loro volta in un modello 2D semplificato. Va ricordato infatti che il modello 3D non tiene conto di tutti quegli effetti che riducono ulteriormente la temperatura nel fuoco del ricevitore, quali la conduzione e la convezione con l'ambiente esterno, considerati invece nel modello 2D. Si riportano quindi le temperature del reattore corrispondenti a ciascun valore medio di radiazione:

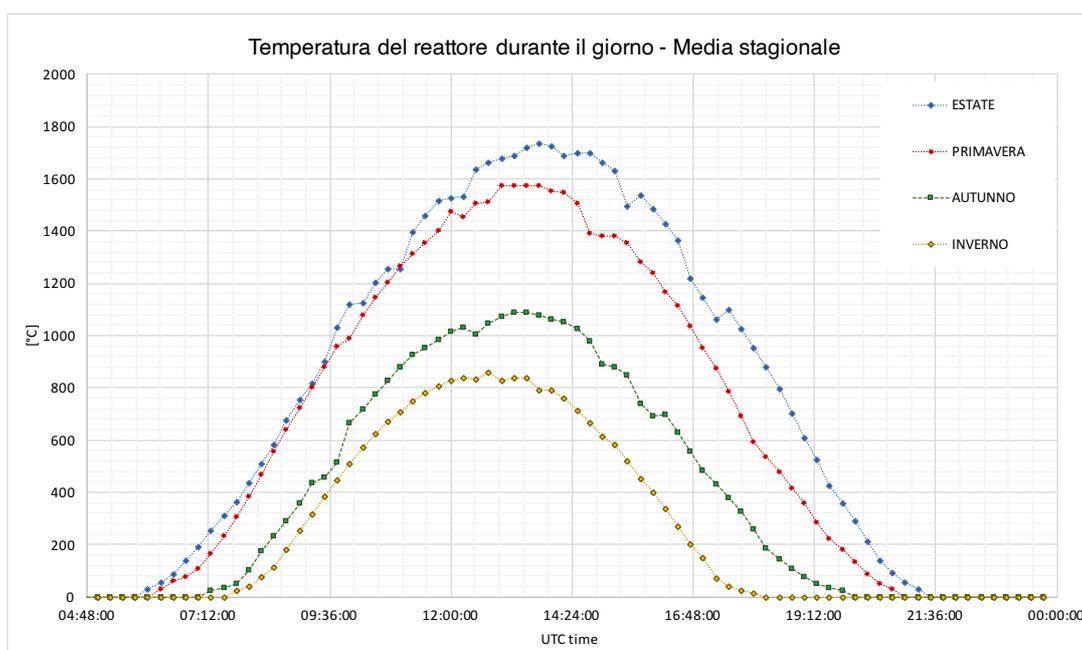


Figura 2.23 – Curve di temperatura del reattore durante il giorno per le diverse stagioni meteorologiche. I valori temporali sono stati ricavati come output della modellizzazione 2D effettuata su Comsol.

## CAPITOLO 3

### 3. Applicazioni ad alta temperatura per la realizzazione di cicli termochimici

---

I combustibili convenzionali continueranno a coprire gran parte dei crescenti fabbisogni energetici mondiali nel prossimo futuro, principalmente per via della loro elevata densità energetica, della facilità di trasporto e di stoccaggio, unite ai molti anni di sviluppo nelle tecnologie dei motori a combustione interna, che hanno posto i carburanti liquidi e gassosi in una posizione privilegiata. Le infrastrutture estese ed esistenti rappresentano un ulteriore incentivo al loro sfruttamento, garantendone la distribuzione capillare su tutto il territorio in maniera pratica e sicura.

In questa prospettiva, l'uso diretto di carburanti sintetici di origine non fossile ritrae un'alternativa allettante ed intensamente perseguibile. Attualmente, il termine "combustibile sintetico (synfuel)" si riferisce a un combustibile liquido o gassoso prodotto su scala commerciale da fonti carboniose a basso contenuto energetico, come carbone, gas naturale e altre biomasse, che vengono valorizzate a spese di ulteriore energia. I processi di conversione esotermica per la produzione di idrocarburi sono di crescente importanza e praticati commercialmente da molto tempo. Il risultato consiste in una miscela gassosa sintetica, anche detta syngas, contenente quantità variabili di idrogeno e monossido di carbonio.

Tali procedure diventano sicuramente più sostenibili e rispettose dell'ambiente se combinate con una fonte di energia rinnovabile, come l'energia solare.

Esistono sostanzialmente tre metodi per produrre syngas mediante l'utilizzo dell'energia solare: fotochimico/fotobiologico, termochimico ed elettrochimico [23].

Il primo procedimento si realizza a bassa temperatura e utilizza direttamente l'energia dei fotoni solari per i processi fotochimici e fotobiologici.

Il percorso termochimico utilizza invece il calore solare ad alta temperatura fornito dai sistemi a concentrazione (CSP) per eseguire molteplici reazioni termochimiche in grado di produrre syngas direttamente dalla trasformazione di combustibili fossili e non fossili. Tra i vari cicli termochimici (chemical looping) testati in abbinamento ai CSP, quelli basati su reazioni di ossido-riduzione sono direttamente adattabili alla scissione dell'anidride carbonica o alla scissione combinata di  $\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{O}$  per la produzione di CO o syngas rispettivamente. Troviamo anche il reforming del gas naturale con vapore, la gassificazione di materiali carboniosi solidi, come carbone o le biomasse, e il Water Splitting (WS) in idrogeno e ossigeno.

Inoltre, i sistemi CSP possono essere impiegati come alternativa al fotovoltaico per fornire l'elettricità destinata al processo di elettrolisi ad alta temperatura del vapore o delle miscele vapore /  $\text{CO}_2$ . Dalla sintesi indiretta per via elettrochimica, si ricava quindi il gas sintetico.

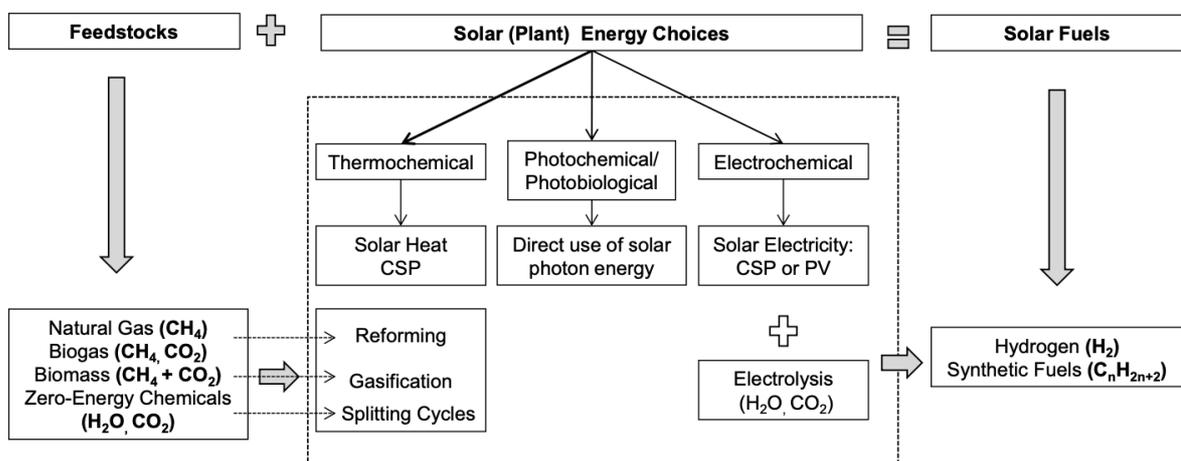


Figura 3.1 - Elenco delle possibili materie prime e dei metodi di produzione di combustibili sintetici mediante calore di origine solare [23]

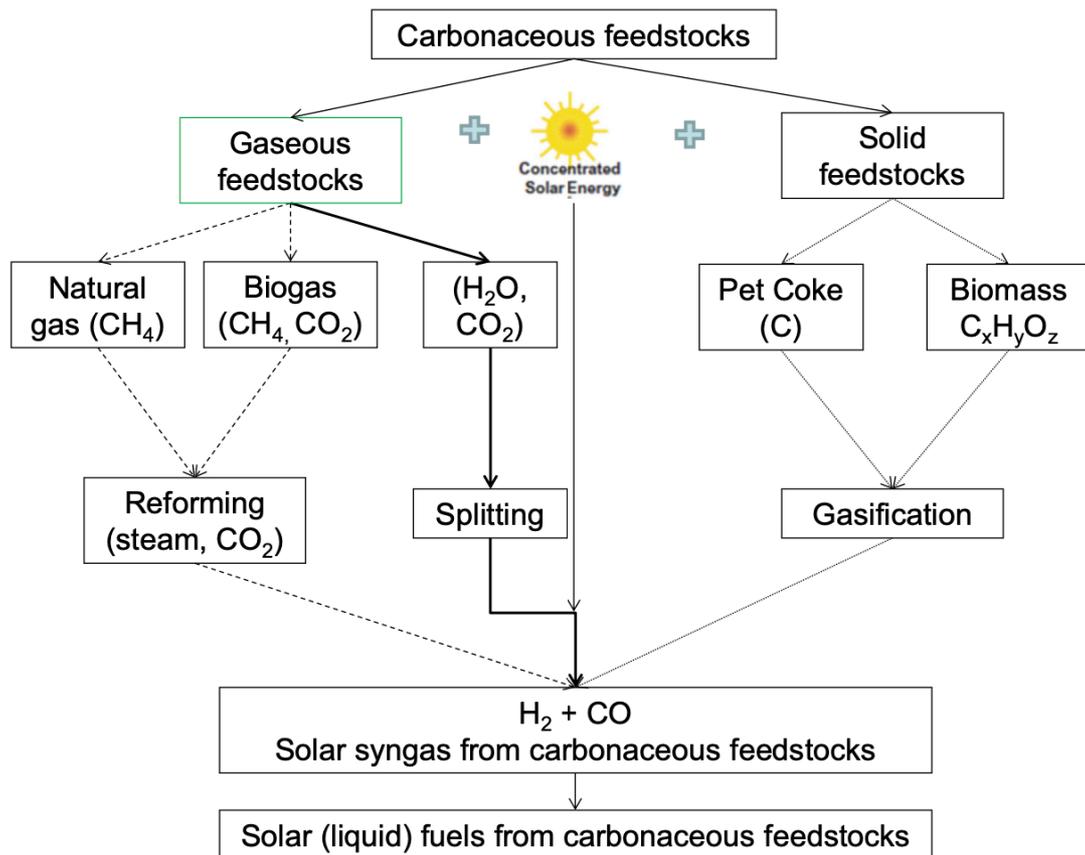


Figura 3.2 - Metodologie per la trasformazione dei vari combustibili fossili e non fossili in syngas mediante reazioni ad alta temperatura utilizzando la radiazione solare come fonte di energia [23]

Il presente capitolo espone lo sviluppo, l'evoluzione e lo stato attuale delle tecnologie disponibili per la produzione di syngas mediante CSP attraverso cicli termochimici basati sull'ossidazione. Inizialmente vengono presentate le varie tematiche inerenti le complessità chimiche incontrate in tali processi.

In seguito, si parlerà delle composizioni dei materiali (ossidi) testati per la scissione dell'acqua / anidride carbonica e verranno discusse le principali reazioni chimiche di ossido-riduzione. Vengono infine presentati i vari concetti di reattori solari impiegati per tali reazioni e il loro attuale stato di sviluppo.

### 3.1 *Produzione di syngas tramite cicli termochimici*

I cicli termochimici di "Water Splitting" sono stati proposti inizialmente per la produzione di idrogeno e ossigeno mediante dissociazione termica dell'acqua. Sebbene la scissione (termolisi) realizzata in un'unica fase sia concettualmente la reazione più semplice per dividere la molecola d'acqua, non è per nulla pratica a livello operativo a causa delle temperature necessarie molto elevate (sopra i 2500 K). Un altro problema è dato dalla possibile formazione di miscele esplosive come conseguenza della non perfetta ed efficace separazione di  $H_2$  e  $O_2$ .

Un processo di chemical looping, o ciclo termochimico, consiste in una serie di reazioni chimiche consecutive realizzate sotto forma di ciclo chiuso. Lo scopo è quello di generare effetti utili in uno o più steps intermedi, come la produzione di combustibili dall'elevato contenuto energetico e valore economico, rigenerando infine gli stessi composti chimici di partenza [24].

Inoltre, la fase endotermica più critica del processo è caratterizzata da una temperatura massima inferiore rispetto a quella della reazione di dissociazione dell'acqua a step singolo. A tal proposito, i cicli termochimici aggirano il problema della scissione diretta in  $H_2$  e  $O_2$  e consentono il funzionamento a temperature moderatamente elevate. Tuttavia, poiché comportano un passaggio altamente endotermico, risulta indispensabile l'apporto di energia dall'esterno, che deve essere fornito da una fonte di calore ad alta temperatura. Il calore richiesto per realizzare il ciclo viene ricavato da impianti solari a concentrazione, nel nostro caso da un paraboloide.

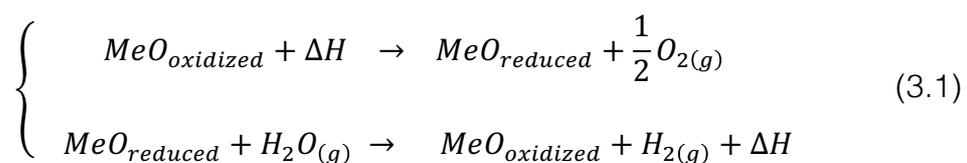
Le procedure più comuni di chemical looping prevedono la produzione di combustibili liquidi, il cui risultato "netto" è la scissione di  $H_2O$  in  $H_2$  e  $O_2$ , la decarbonizzazione di miscele di combustibili o la cattura di  $CO_2$  (carbon capture and sequestration, CCS) e conseguente trasformazione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

L'interesse nella ricerca e sviluppo dei cicli termochimici si è confermato negli ultimi anni con l'intenzione di produrre di idrogeno come vettore energetico a zero contenuto di carbonio e dalla cui combustione non si originano gas serra. I sistemi CSP si sono inoltre confermati come le più importanti fonti di energia, migliori anche rispetto al nucleare [3].

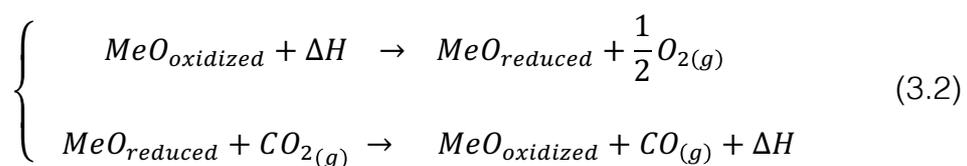
Tra i vari cicli termochimici, di particolare interesse sono quelli a due fasi basati su reazioni di ossido-riduzione. Nella maggior parte dei casi, un chemical looping prevede l'impiego di diversi stati di ossidazione di uno o più metalli, di conseguenza si ricorre a reazioni di ossidoriduzione di ossidi metallici nella forma  $M_xO_y$ .

Le reazioni avvengono in base al principio di transizione tra la forma ossidata (valenza più elevata,  $MeO_{oxidized}$ ) e ridotta (valenza inferiore,  $MeO_{reduced}$ ) dell'ossido metallico che presenta più stati di ossidazione. Durante la prima fase endotermica a temperatura elevata, l'ossido ad alta valenza è soggetto a riduzione termica: in seguito alla fornitura di calore dall'esterno rilascia una quantità di ossigeno e si modifica ad uno stato di valenza inferiore. In una successiva fase esotermica, a temperatura più bassa, l'ossido ridotto viene ossidato allo stato di valenza più elevata prendendo ossigeno dall'acqua e producendo idrogeno.

Viene perciò stabilita un'operazione ciclica secondo le reazioni seguenti:



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



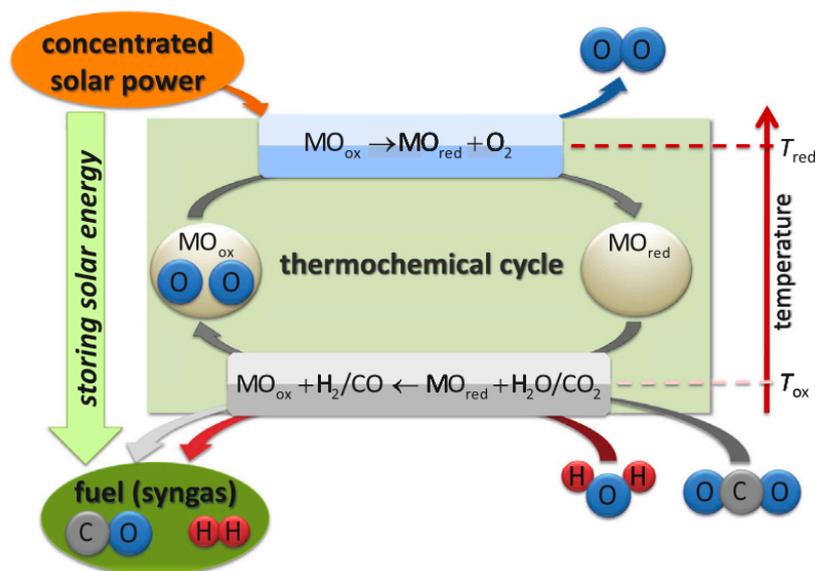


Figura 3.3 - Schema generale del ciclo termochimico a due fasi per la dissociazione chimica tramite calore solare. Grazie alle reazioni di ossidoriduzione viene realizzata la scissione di  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$  rispettivamente (syngas) [23]

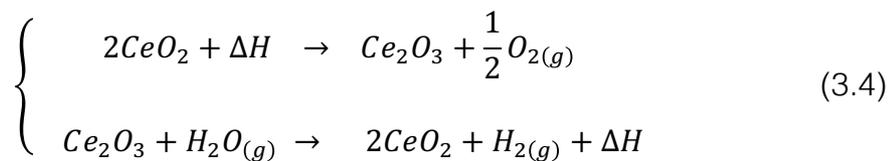
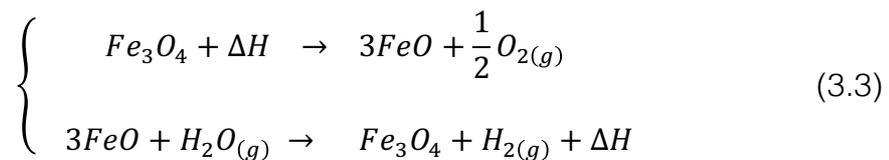
La flessibilità che contraddistingue il ciclo sopra riportato consiste nel fatto che le varie reazioni possano essere combinate per dar vita al syngas tramite particolari reattori solari. Adottando uno specifico materiale e un opportuno reattore termochimico, i processi redox (WS e CDS) si possono eseguire separatamente l'uno dall'altro, producendo un flusso di  $\text{H}_2$  e uno di  $\text{CO}$ . D'altra parte i processi eseguiti simultaneamente, quando vapore e  $\text{CO}_2$  vengono co-alimentati al materiale redox, avranno come risultato un unico flusso di gas sintetico.

La resa di ossigeno durante la prima fase ad alta temperatura dipende dall'entità della reazione di riduzione: la forma ossidata del materiale, con il catione metallico alla sua massima valenza, può essere ridotta ad un ossido metallico di valenza inferiore o ridotta del tutto fino a ottenere il rispettivo metallo con valenza nulla.

In linea di principio si perseguono i gradi più elevati di dissociazione, poiché la successiva riacquisizione dell'ossigeno rilasciato durante la fase dissociazione con l'ossigeno prelevato da  $\text{H}_2\text{O}$  /  $\text{CO}_2$  durante l'ossidazione porta ad una maggior producibilità di  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$  per massa di materiale redox, e quindi a maggiori efficienze del ciclo [23].

Le efficienze globali correlano il valore del potere calorifico superiore del combustibile prodotto all'energia introdotta nel ciclo termochimico, nonché la quantità di calore che deve essere fornito per eseguire l'intero ciclo.

Per la generazione di idrogeno / syngas, attraverso i cicli termochimici di ossido-riduzione precedentemente descritti, esistono sistemi ad ossido di metallo / metallo (ZnO / Zn) o, maggiormente diffusi, sistemi a coppie di ossido di metallo / ossido di metallo. Esempi tipici di quest'ultimo caso sono gli abbinamenti con ossidi di un metallo multivalente come  $Fe_3O_4 / FeO$ ,  $Mn_3O_4 / MnO$  o, il più recente testato,  $CeO_2 / Ce_2O_3$ . In questi casi, partendo da un ossido metallico nello stato di valenza superiore e supponendo che tutti i cationi metallici modificano la loro valenza dallo stato più alto a quello più basso durante la riduzione, e viceversa durante l'ossidazione, le reazioni relative ai sistemi  $Fe_3O_4 / FeO$  e  $CeO_2 / Ce_2O_3$  possono essere scritte con la seguente stechiometria:



Calcoli termodinamici hanno dimostrato che per i sistemi ad ossidi che potrebbero essere facilmente ridotti termicamente a pressione atmosferica e a temperature moderate le rese di idrogeno durante la fase di idrolisi sono troppo basse per essere di interesse economico [23]. Da qui l'esigenza a operare ad elevate temperature, raggiungibili proprio grazie agli impianti CSP.

In pratica, la maggior parte delle installazioni e dei reattori sperimentali usano un gas inerte per asportare l'ossigeno dalla camera di reazione e mantenere l'ambiente a bassa pressione parziale di ossigeno. In questo caso, tuttavia, il riciclo del gas

inerte comporta ulteriori penalizzazioni a livello energetico. Un'opzione alternativa è quella di ridurre l'ossido di metallo "sottovuoto". In effetti, i calcoli hanno provato l'effetto benefico della pressione ridotta sulla fase di riduzione per una varietà di ossidi.

La classificazione dei processi termochimici prevede la distinzione dei cosiddetti cicli "volatili" da quelli "non-volatili" a seconda che le specie chimiche contenenti metallo rimangano o meno allo stato solido durante l'intero processo.

Poiché le temperature richieste per le reazioni di dissociazione termica sono molto elevate, spesso si superano le temperature di ebollizione degli ossidi metallici durante la fase di riduzione. Per le coppie redox volatili (esempio ZnO/Zn) impiegate in cicli a due step si verifica, nel processo di riduzione, una transizione di fase solido-gassosa da parte di tutte le specie chimiche diverse dall'ossigeno, cioè il metallo stesso o l'ossido ad un basso livello di valenza. Tale transizione di fase è termodinamicamente vantaggiosa, poiché offre un notevole contributo in termini di entropia. D'altro canto, si verificano problematiche dovute alla ricombinazione dei prodotti della dissociazione con l'ossigeno a formare di nuovo il reagente iniziale, ovvero il metallo ossidato, nel flusso di gas prodotto [25].

I cicli non volatili impiegano coppie redox di ossidi metallici che rimangono allo stato solido durante l'intero processo, evitando così il problema di ricombinazione riscontrato per i cicli volatili. Le caratteristiche fisico-chimiche, come la dimensione delle particelle e la porosità, diventano importanti per la realizzazione della reazione con il vapore e la CO<sub>2</sub>. Va comunque tenuto presente che il problema dei materiali redox nei cicli termochimici è quello di mantenere quanto più possibile invariate le proprietà di elevata area superficiale, porosità ed efficacia nella riduzione, durante le effettive condizioni operative incontrate nel funzionamento "reale", ad energia solare, che comportano temperature molto elevate e ripetuti cicli termici.

### 3.2 *Accoppiamento della chimica di ossidoriduzione all'energia solare*

Una volta selezionato un sistema redox, il passo successivo è accoppiarlo all'energia solare affinché sia fornito il quantitativo opportuno di calore per le reazioni chimiche. Il primo passaggio di un processo a energia solare richiede la riflessione e la concentrazione della radiazione diretta mediante collettori o eliostati. L'energia solare è concentrata su un punto focale dagli specchi, fornendo così un calore a temperatura medio-alta. Viene utilizzato uno scambiatore di calore (ricevitore), situato nel campo di concentrazione della radiazione. Il ricevitore è il fulcro del processo di conversione dell'energia: il suo compito è quello di assorbire la radiazione solare concentrata e trasferirla ad un fluido termovettore (aria, acqua o sali fusi) alla massima temperatura possibile. Le applicazioni termochimiche solari utilizzano le stesse tecnologie di concentrazione solare ma, invece di un ricevitore tradizionale, la radiazione solare concentrata è focalizzata su un ricevitore-reattore dove vengono eseguite reazioni chimiche.

Oltre alla chimica dei processi, particolare attenzione va attribuita ai meccanismi di trasferimento del calore, ottimizzando nel miglior modo l'accoppiamento tra il ricevitore e il reattore solare. Nel caso particolare dei cicli termochimici a base di ossidi, oggetto della sperimentazione in Energy Center, sono necessarie temperature di processo superiori ai 1200 K, pertanto solo i parabolidi e le torri solari restano le alternative valide. Inoltre, considerando che gli impianti di produzione di idrogeno / syngas richiedono una certa dimensione e tenendo conto della limitazione dimensionale ed energetica di un singolo disco solare, la maggior parte dell'attività di ricerca e sviluppo in questo ambito si è concentrata sull'esecuzione dei cicli termochimici in vista di una possibile estensione del progetto su vasta scala.

## *Tipologie di ricevitori solari per applicazioni ad alta temperatura*

Con il presente paragrafo si è cercato di analizzare gli aspetti legati alla progettazione di apparati, come ricevitori e reattori solari, dedicati alla realizzazione di processi chimici alimentati a calore solare. Lo scopo sarà quello di suggerire soluzioni efficienti, convalidando e perfezionando le attività progettuali con i dati sperimentali emersi dalle principali ricerche effettuate in tale campo.

Per scegliere la tipologia di reattore più adatta alle specifiche richieste, o per poterne definire una sua nuova configurazione, è necessario un'analisi preliminare orientata alla descrizione di uno stato dell'arte che sia il più completo ed esaustivo possibile. Pertanto, viene di seguito proposta un'indagine bibliografica estesa anche a ricevitori e reattori solari operanti a elevate temperature e progettati per applicazioni differenti da quella di interesse.

Esistono vari tipi di ricevitori solari, la cui classificazione dipende da vari fattori, tra cui i materiali, il tipo di fluido termovettore impiegato e i meccanismi di scambio termico coinvolti. Sostanzialmente i ricevitori solari si possono dividere in due tipologie: i ricevitori esterni e i ricevitori a cavità.

Nei ricevitori esterni la radiazione solare concentrata incide sulla superficie esterna del sistema. Generalmente consistono in superfici assorbenti esposte alla radiazione solare concentrata, attraverso le cui pareti il calore viene trasferito al fluido termico. I ricevitori tubolari convenzionali rappresentano la tipologia più diffusa e di semplice realizzazione, in quanto costituiti da tubi all'interno dei quali il fluido termovettore (ad esempio un gas o un sale fuso) si muove in direzione perpendicolare rispetto a quella della radiazione solare incidente. Uno dei problemi principali degli impianti a concentrazione con sali fusi come fluido termovettore è l'affidabilità e la stima della durata dei ricevitori centrali. I ricevitori devono resistere a temperature operative assai elevate, corrosione e importanti transitori di flusso solare che portano a stress termici e affaticamento. Pertanto, è necessario ottimizzare il design e studiare con attenzione il comportamento termico.

Generalmente, un ricevitore esterno cilindrico tubolare del tipo rappresentato in figura 3.4 è composto da diversi pannelli disposti verticalmente e formati da tubi paralleli attraverso i quali fluisce il fluido termico (HTF). La superficie esterna è rivestita da un materiale ad alta assorbività e ogni pannello include un collettore di ingresso ed i relativi ugelli di immissione, i tubi, gli ugelli e il collettore di uscita [26].

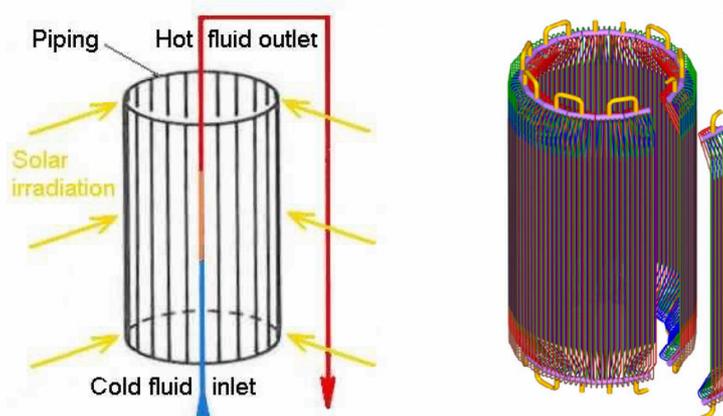


Figura 3.4 – Schema di un tradizionale ricevitore tubolare esterno

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

radiazione termica può essere minimizzata da questa tecnologia riducendo l'apertura di ingresso nella cavità. Le cavità rispettano precisi vincoli geometrici ed angolari a differenza dei ricevitori esterni che di solito sono di forma cilindrica. Un esempio schematico di ricevitore a cavità è mostrato in fig. 3.5:

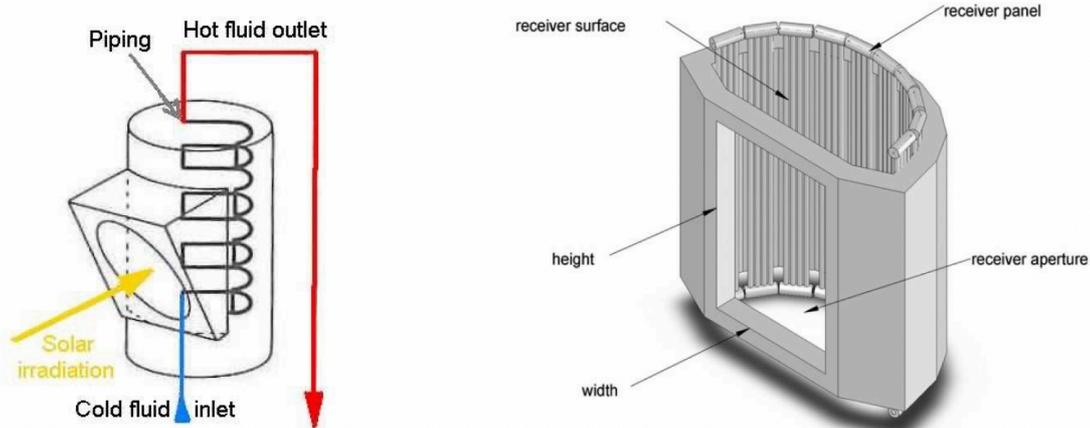


Figura 3.5 – Configurazione di un tipico ricevitore a cavità

In alternativa, i ricevitori a irraggiamento diretto utilizzano fluidi o particelle solide direttamente esposte alla radiazione solare concentrata; sono anche chiamati ricevitori "volumetrici" poiché consentono alla radiazione solare concentrata di penetrare e di essere assorbita nell'intero volume dell'assorbitore [27].

In base al modello considerato, l'assorbitore può essere una matrice stazionaria (griglia, rete metallica, struttura a nido d'ape, ecc.) o un insieme di particelle solide in movimento. I ricevitori a caduta di particelle solide rientrano nella categoria dei ricevitori ad assorbimento diretto, che si basa sulla diretta esposizione del mezzo di trasferimento di calore all'irradiazione solare concentrata. Questa configurazione rappresenta un'opzione molto interessante e promettente in quanto le polveri utilizzate hanno la capacità di gestire temperature elevate fino a 2000 °C e flussi termici di picco pari a 2 MW/m<sup>2</sup> [28]. Inoltre, non sono necessari pareti assorbenti, ma solo una struttura di contenimento. Il design con polveri come mezzo di trasferimento del calore offre il vantaggio che le particelle hanno un comportamento selettivo e l'energia solare viene assorbita direttamente. Le tecnologie

convenzionali, con ricevitore centrale funzionante a sali fusi, funzionano con temperature limitate pari a circa 600 °C, oltre le quali le sostanze saline diventano chimicamente instabili. Al contrario, i ricevitori ad assorbimento diretto, che utilizzano particelle solide rilasciate attraverso un fascio di radiazione concentrata, hanno il potenziale di assorbire il calore aumentando la temperatura massima operativa oltre i 1.000 °C. Una volta riscaldate, le particelle possono essere immagazzinate in un serbatoio isolato o utilizzate per riscaldare un fluido di lavoro secondario (ad esempio vapore, anidride carbonica, aria). Un esempio di base di un ricevitore a particelle è raffigurato in fig. 3.6:

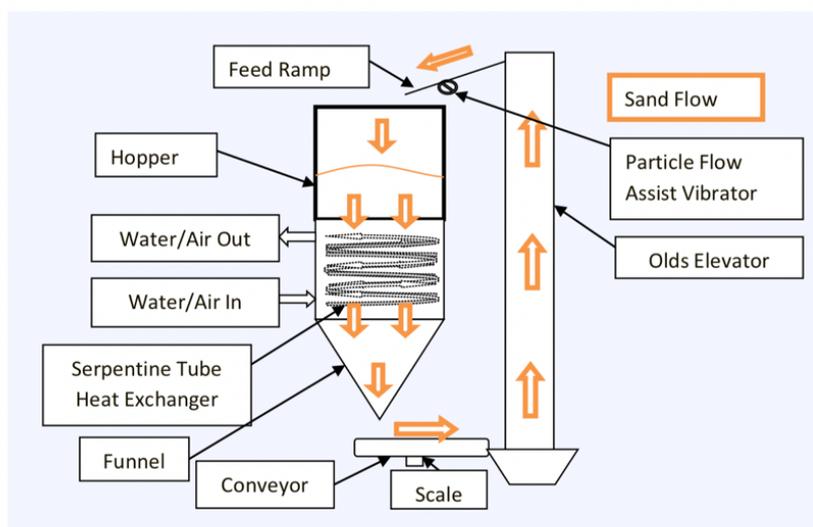


Figura 3.6 – Ricevitore ad assorbimento diretto (tipologia DIR) in cui il mezzo di trasferimento del calore è un flusso di polveri (particelle solide)

La tecnologia su cui si basano i ricevitori volumetrici prevede l'impiego di un materiale poroso che assorbe la radiazione concentrata che penetra all'interno del volume della struttura e trasferisce il calore a un fluido, in genere aeriforme, il quale viene fatto passare forzatamente attraverso i pori del materiale. Ciò consente l'uso di aria come mezzo di trasferimento del calore nonostante il suo basso coefficiente di trasferimento termico. Con la tecnica di ricezione volumetrica tutti gli effetti che in generale sono fenomeni di superficie in questo caso possono essere considerati volumetrici: la deposizione di calore avviene nell'intera struttura tridimensionale.

Tra i principali vantaggi emerge di sicuro la buona deposizione termica pur mantenendo la superficie direttamente esposta all'ambiente a temperature relativamente basse. L'effetto volumetrico consente inoltre di raggiungere una temperatura più alta dell'aria di uscita rispetto a quella delle pareti del ricevitore [28], poiché il contatto diretto tra la superficie dell'assorbitore e il fluido di lavoro permette un trasferimento di calore molto efficiente. Un ricevitore volumetrico di tipo aperto, riportato in fig. 3.7, opera direttamente a pressione atmosferica.

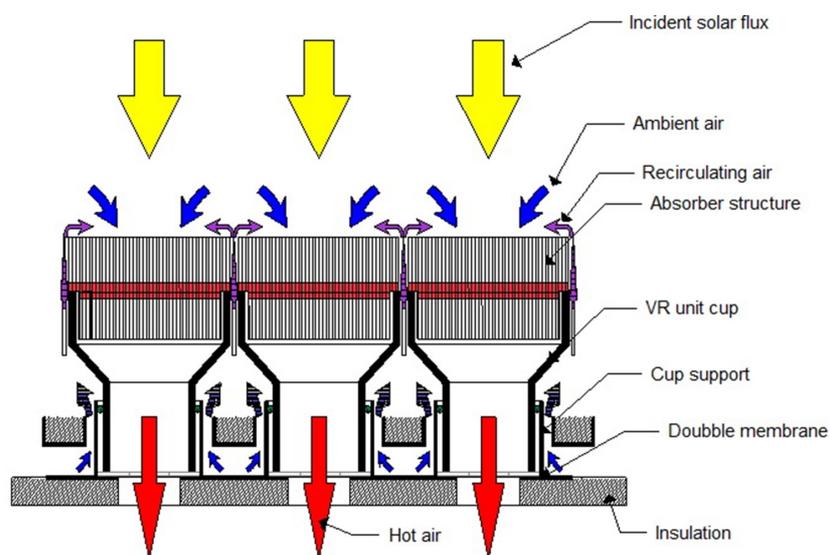


Figura 3.7 - Ricevitore volumetrico ad aria [28]

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

struttura. La superficie estesa di trasferimento termico compensa il trasferimento di calore relativamente scarso tra il fluido (aria) e il materiale assorbente poroso. La grande differenza di temperatura all'ingresso dell'assorbitore abbassa le temperature del materiale costituente l'assorbitore volumetrico.

Nei ricevitori volumetrici si verifica, durante lo scambio termico, un fenomeno noto come effetto volumetrico, dovuto al fatto che il gas che esce dal ricevitore ha una temperatura maggiore di quella della parete esterna di quest'ultimo [27]. La figura seguente mostra lo scambio termico per i due tipi di ricevitori.

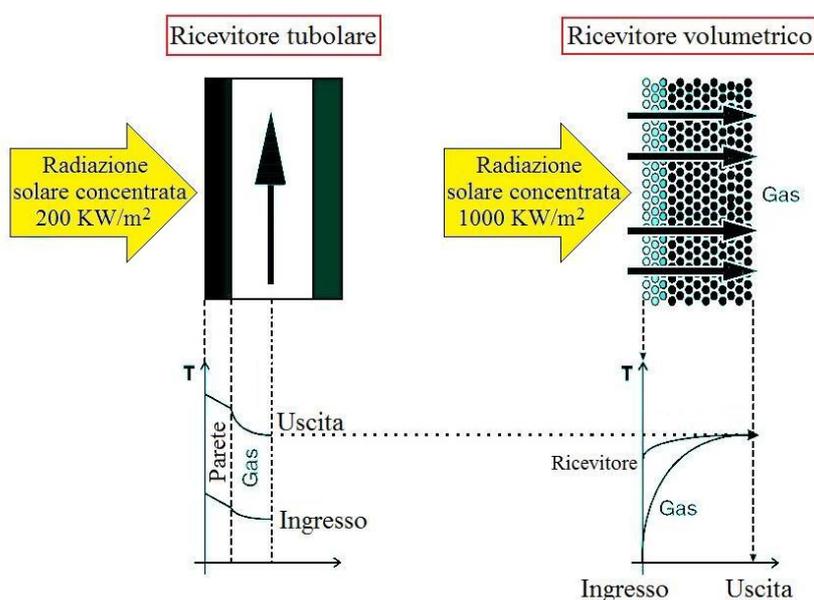


Figura 3.8 – Meccanismi di scambi termico in un ricevitore solare tubolare (sinistra) e un ricevitore solare volumetrico (destra). In particolare, si osserva l'andamento della temperatura del fluido operativo tra la sezione di ingresso e di uscita del corrispondente ricevitore [29].

Per quanto riguarda i ricevitori solari a cavità impiegati nei collettori a disco parabolico, essi possono essere divisi in due tipi diversi, a seconda del metodo di trasferimento del calore utilizzato: i ricevitori di tipo diretto e quelli di tipo indiretto. Nei ricevitori del primo tipo il fluido che trasporta il calore derivante dalla radiazione solare è lo stesso gas che compie il ciclo di Stirling all'interno del motore, solitamente idrogeno o aria ad alta pressione, mentre nei ricevitori del secondo tipo è presente un fluido diverso che funge da mediatore tra il ricevitore e il motore.

## Prestazioni ed efficienza dei dispositivi di ricezione solare

Il ricevitore di un sistema solare parabolico ha il compito di convertire le radiazioni che vengono proiettate su di esso in calore e di trasportare il calore stesso a tubazioni o intercapedini interne per il funzionamento di unità di conversione in elettricità o la realizzazione di chemical loopings. La classe di ricevitori da valutare per il lavoro di ricerca è quella relativa alle applicazioni che coinvolgono i cicli termochimici per la produzione di syngas o di combustibili liquidi.

Il ricevitore deve soddisfare diversi requisiti geometrici e fisici e per ottenere prestazioni significative sono molto importanti l'elevato assorbimento e le basse perdite di calore. Un altro rilevante vincolo costruttivo è dato dall'espansione del ricevitore a causa delle variazioni di temperatura tra stato non operativo e di regime. Le perdite ottiche e termiche (radiative, convettive e conduttive) sulle superfici dei componenti del ricevitore dovrebbero essere ridotte quanto più possibile. A tale scopo vengono applicati rivestimenti speciali e misure di isolamento termico. Di seguito sono elencati i principali materiali impiegati per i ricevitori tubolari, con le rispettive temperature di funzionamento, e i materiali per gli assorbitori dei ricevitori volumetrici.

<b>Materials for receiver tubes</b>		[°C]
Typically steel alloys	Incoloy 800HT	600
	Inconel 625 – LCF	565
	Haynes 230	565
	Inconel 625 coated with Pyromark 2500 selective surface	>500
Ceramic	Austenitic stainless steels	>800
	Silicon-carbide	1500
	Alumina-silica	1200

<b>Materials for volumetric receiver absorbers</b>		[°C]
Porous materials (HEM)	Wire mesh	1000
	Ceramic foam	1700

*Tabella 3.1 - Elenco dei materiali più diffusi impiegati per i ricevitori tubolari e volumetrici. Sono inoltre riportate le corrispondenti temperature operative [30]*

Viene effettuata un'analisi quantitativa delle perdite ottiche e termiche per un ricevitore a cavità le cui pareti interne sono ricoperte da un assorbitore tubolare, del tipo già discusso in fig. 3.5. Il bilancio energetico ha come obiettivo la valutazione delle prestazioni del dispositivo che dovrà essere progettato e ottimizzato per operare in condizioni di massima efficienza [13].

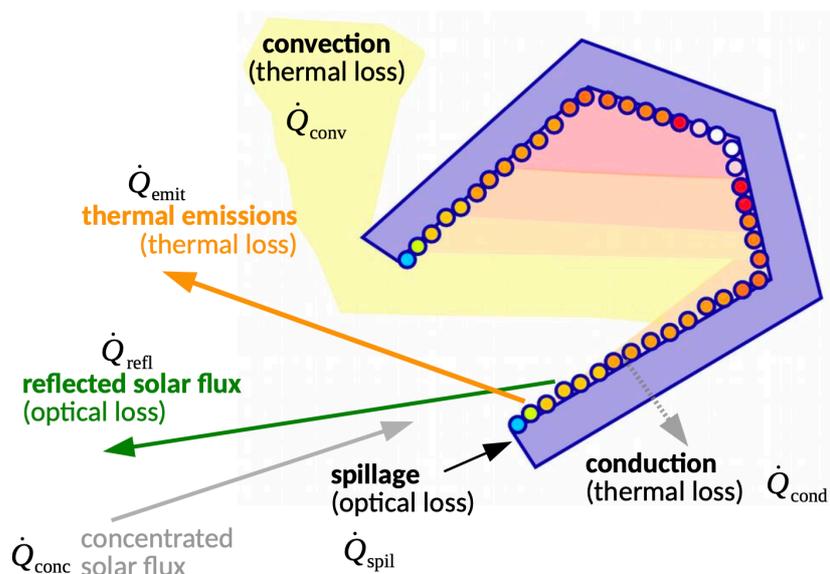


Figura 3.9 - Rappresentazione delle perdite ottiche e termiche per un ricevitore a cavità con pareti interne rivestite da ricevitori tubolari

Una simulazione di tracciamento dei raggi del tipo “Monte Carlo ray tracing”, descritta ed effettuata nel capitolo 2, consente di quantificare le prestazioni del sistema di ricezione del disco solare analizzando i termini del bilancio ottico in maniera indipendente dagli effetti legati alla temperatura (perdite termiche) [30]. In altre parole, effettuando la simulazione di ray tracing per il sistema che include sia il collettore che il ricevitore, si possono confrontare i flussi termici depositati in prossimità del ricevitore nel caso ideale e in quello reale, stimando così le perdite ottiche. Una quantificazione delle perdite totali, ottiche e termiche, può comunque essere descritta matematicamente dal bilancio:

$$\dot{Q}_{useful} = \dot{Q}_{conc} - \dot{Q}_{spill} - \dot{Q}_{refl} - \dot{Q}_{emit} - \dot{Q}_{conv} - \dot{Q}_{cond} \quad (3.5)$$

dove:

- $\dot{Q}_{conc}$  radiazione concentrata in direzione del ricevitore
- $\dot{Q}_{spill}$  radiazione che non incide sull'apertura del ricevitore (spillage loss)
- $\dot{Q}_{refl}$  radiazione riflessa all'esterno del ricevitore
- $\dot{Q}_{emit}$  perdite per emissione di radiazione termica
- $\dot{Q}_{conv}$  perdite termiche dovute a convezione naturale/forzata
- $\dot{Q}_{cond}$  perdite conduttive dovute allo scambio termico interno

La radiazione assorbita è correlata al rapporto medio di concentrazione ottica, all'irradianza normale diretta  $G$  e al coefficiente di assorbimento effettivo come indicato di seguito [28]:

$$\dot{Q}_{abs} = \alpha_{eff} \bar{C} G A_{apert} = \dot{Q}_{conc} - \dot{Q}_{spill} - \dot{Q}_{refl} \quad (3.6)$$

Il fattore di concentrazione ottica è dato dal rapporto tra l'intensità della radiazione sul ricevitore e l'intensità solare (non concentrata). Può anche essere valutato come un valore mediato sull'intera area di apertura del ricevitore:

$$C_{local\ optical} = \frac{I}{I_{solar}} \quad \rightarrow \quad \bar{C}_{average\ optical} = \frac{\int I dA_{apert}}{I_{solar} A_{apert}} \quad (3.7)$$

Per una superficie piana, l'assorbimento effettivo coincide con l'assorbimento del materiale. Per cavità e altre superfici non convesse, un'analisi più sofisticata richiederebbe un calcolo effettuato includendo l'effetto delle molteplici riflessioni e dell'assorbimento direzionale e spettrale. Adottando la procedura semplificata (assorbimento del materiale), il bilancio di formula 3.5 diventa:

$$\dot{Q}_{useful} = \dot{Q}_{abs} - \dot{Q}_{emit} - \dot{Q}_{conv} - \dot{Q}_{cond} \quad (3.8)$$

I ricevitori reali non hanno in genere una semplice superficie piana, pertanto la radiazione emessa a volte colpisce un'altra superficie dell'assorbitore e può essere nuovamente riflessa o assorbita. Questo comportamento modifica l'effettiva emissività dei ricevitori rispetto alle proprietà emissive di una superficie piana. Per

un ricevitore isoterma con l'area della superficie di apertura  $A_{apert}$  e quella della superficie di cavità  $A_{cav}$ , l'emissività effettiva si calcola come:

$$\varepsilon_{eff} = \frac{\varepsilon}{\frac{A_{apert}}{A_{cav}} + \varepsilon \left(1 - \frac{A_{apert}}{A_{cav}}\right)} \quad (3.9)$$

Tutta la superficie riscaldata irradia energia sotto forma di emissioni termiche, secondo la legge di Stefan-Boltzmann. L'emittanza, ovvero la potenza emessa per irraggiamento termico si quantifica come segue:

$$\dot{Q}_{emit} = \sigma \varepsilon_{eff} A_{apert} (\bar{T}_{ext}^4 - T_{amb}^4) \quad (3.10)$$

Adottare un ricevitore a cavità appare come un'ottima strategia per minimizzare le perdite radiative, diminuendo così le riflessioni verso l'esterno e le emissioni termiche. Il target dovrebbe essere quello di progettare un dispositivo captante in cui la superficie esterna, caratterizzata dal fattore di vista più elevato, abbia temperature superficiali quanto più ridotte possibili. D'altro canto, sono ovviamente desiderate temperature elevate nella zona superficiale interna della cavità, corrispondenti alle sezioni con il fattore di vista esterno inferiore.

Come già fatto notare nel capitolo precedente, una strategia alternativa potrebbe essere quella di servirsi di rivestimenti selettivi che offrano elevato assorbimento della radiazione solare e bassa emissività termica da parte delle pareti calde del ricevitore.

Le perdite convettive dipendono dal coefficiente di scambio termico, a sua volta combinazione degli effetti di convezione naturale e forzata sulla superficie esterna del ricevitore [17]. La convezione naturale dipende dalla variazione locale di densità dell'aria riscaldata dalle superfici calde del ricevitore. La correlazione per il calcolo del coefficiente adimensionale di Nusselt relativo al trasferimento di calore per convezione naturale da un piano verticale isoterma è la seguente:

$$Nu_{nat} = \left[ 0.825 + \frac{0.387 Ra^{1/6}}{\left[ 1 + \left( \frac{0.492}{Pr} \right)^{9/16} \right]^{8/27}} \right]^2 \quad (3.11)$$

Il coefficiente di Nusselt per la convezione forzata dovuta al vento che lambisce le pareti esterne del ricevitore fa riferimento alla correlazione per il trasferimento di calore da un piano isoterma:

$$Nu_{forced} = 0.332 Re_L^{1/2} Pr^{1/3} \quad (3.12)$$

Nu diminuisce leggermente con l'aumentare della temperatura del ricevitore, mentre aumenta invece il coefficiente di trasferimento del calore a causa della maggiore conducibilità termica  $k$  dell'aria [6]. Si perviene infine alla relazione finale per il calcolo del coefficiente  $h$  e della potenza termica convettiva dispersa:

$$h = \frac{Nu k}{L} \quad (3.13)$$

$$\dot{Q}_{conv} = h A_{ext} (\bar{T}_{ext} - T_{amb}) \quad (3.14)$$

Modificare la forma della cavità può aiutare a ridurre le perdite per convezione naturale e forzata da parte delle superfici interne. Le dispersioni per convezione naturale sono generalmente nell'ordine dell'1%  $Q_{conc}$  per i ricevitori cilindrici, inferiori per i ricevitori a cavità. Le perdite per convezione forzata sono invece dell'ordine del 2-3% di  $Q_{conc}$  per i ricevitori cilindrici. La possibile minimizzazione delle perdite convettive può essere realizzata racchiudendo la superficie del ricevitore da una finestra trasparente o, per i ricevitori a cavità, utilizzando un flusso d'aria per trattenere le correnti d'aria calda all'interno del ricevitore. Le finestre del ricevitore aumentano le perdite per riflessione, ma possono aiutare a ridurre le perdite per emissione termica. Inserendo un vetro con una bassa trasmissività per le lunghezze

d'onda nel campo infrarosso si crea un utile effetto serra contenitivo, che trattiene il calore nell'ambiente della cavità.

L'ultimo termine di eq. 3.5 si riferisce al flusso conduttivo attraverso la parete del ricevitore, direttamente proporzionale alla differenza di temperatura e inversamente proporzionale alla resistenza conduttiva  $R_{cond}$  funzione del materiale considerato:

$$\dot{Q}_{cond} = A_{ext} \frac{\bar{T}_{ext} - T_{amb}}{R_{cond}} \quad (3.15)$$

Per produrre effetto utile il calore assorbito deve essere trasferito al fluido di lavoro. Ciò significa che, per un ricevitore di forma tubolare ad esempio, il flusso termico dovrà attraversare la resistenza termica del rivestimento selettivo superficiale, dello spessore di materiale della parete e dello strato limite convettivo all'interno del tubo.

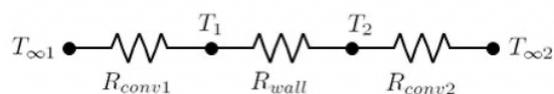


Figura 3.10 - Schema semplificato della serie di resistenze che il flusso termico incontra nel percorso dalla cavità interna del ricevitore fino al fluido che circola nelle pareti tubolari.

Le resistenze termiche in fig. 3.10 implicano una differenza di temperatura tra il volume interno della cavità e il fluido termovettore che varia a seconda del flusso termico che attraversa la parete del tubo. Per effettuare il calcolo del calore utile effettivo (eq. 3.16) si ricorre alla resistenza globale  $R_{tot}$ , somma delle varie resistenze termiche, riferita alla superficie di assorbimento esterna. Sebbene per flussi elevati i ricevitori debbano ridurre quanto più possibile le perdite, talvolta predisponendo superfici minori, imponendo un flusso maggiore attraverso la parete ricevente l'effetto di resistenza termica tende a limitare il beneficio della maggior disponibilità di calore. Questo perché, con temperatura del fluido di lavoro mantenuta costante, le temperature della parete esterna risultano più elevate, così come le perdite termiche. Si giunge così all'espressione del calore utile come riportato nell'eq. 3.16.

$$\dot{Q}_{useful} = A_{ext} \frac{(T_{ext} - \bar{T}_{fluid})}{R_{tot}} \quad (3.16)$$

Per lo studio stazionario, il bilancio energetico globale di eq. 3.8 può essere scritto inserendo i termini relativi ai flussi termici precedentemente calcolati:

$$\begin{aligned} A_{ext} \frac{(\bar{T}_{ext} - \bar{T}_{fluid})}{R_{wall}} &= \\ &= \alpha_{eff} \bar{C} G A_{apert} - \sigma \varepsilon A_{apert} (\bar{T}_{ext}^4 - T_{amb}^4) - h A_{ext} (\bar{T}_{ext} - T_{amb}) \\ &- A_{ext} \frac{\bar{T}_{ext} - T_{amb}}{R_{cond}} \end{aligned} \quad (3.17)$$

Fissando la temperatura del fluido, mantenuta costante al valore di interesse in base al tipo di applicazione che si intende realizzare, e conoscendo il valore dei restanti parametri, l'equazione 3.17 può essere risolta iterativamente in modo da ricavare la temperatura media della superficie esterna del ricevitore. Una volta nota quest'ultima, si procede alla valutazione dell'efficienza energetica del generico ricevitore solare, data dal rapporto il flusso termico utile, al netto delle perdite ottiche e termiche, e la radiazione concentrata incidente. Per semplicità si trascurano inoltre le perdite conduttive e gli errori di geometria e/o posizionamento (spillage losses = 0;  $\dot{Q}_{inc} = \dot{Q}_{apert} = \bar{C} G A_{apert}$ ):

$$\begin{aligned} \eta_{ric} = \frac{\dot{Q}_{useful}}{\dot{Q}_{conc}} &= \frac{\alpha \bar{C} G A_{apert} - \sigma \varepsilon A_{apert} (\bar{T}_{ext}^4 - T_{amb}^4) - h A_{ext} (\bar{T}_{ext} - T_{amb})}{\bar{C} G A_{apert}} \\ &= \alpha - \frac{\sigma \varepsilon_{eff} (\bar{T}_{ext}^4 - T_{amb}^4)}{\bar{C} G} - h A_{ext} \frac{(\bar{T}_{ext} - T_{amb})}{\bar{C} G A_{apert}} \end{aligned} \quad (3.18)$$

Viene di seguito presentato un grafico utile in cui si mostrano gli andamenti della relazione ricavata sopra per l'efficienza del ricevitore in funzione del fattore di concentrazione ottico e della temperatura media della cavità.

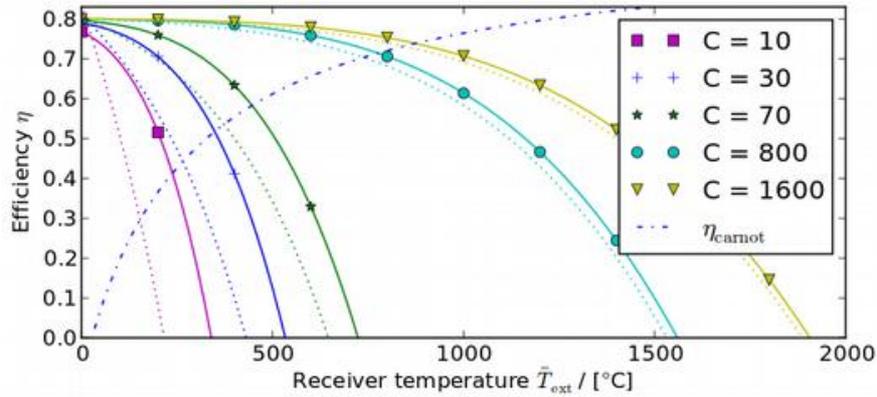


Figura 3.11 – Andamento tipico delle curve di efficienza di un ricevitore al variare del fattore di concentrazione ottica e della temperatura interna media della cavità. Le curve tratteggiate delineano l'efficienza in cui le perdite convettive sono state considerate [13]

Si è quindi dimostrato come la progettazione di un ricevitore con alte prestazioni debba porre l'attenzione a una serie di diverse perdite termiche e ottiche, la cui somma deve essere minimizzata quanto più possibile.

Normalmente i meccanismi di dissipazione termica sono proporzionali alle dimensioni del ricevitore stesso, di conseguenza una riduzione della superficie di apertura potrebbe contribuire ad una minor dispersione del calore. Un'area più estesa però permetterebbe di catturare una quantità maggiore di radiazioni, riducendo in particolare le cosiddette "spillage losses", ovvero le perdite dovute ai raggi che non incidono perfettamente sulla superficie del ricevitore a causa di una bassa precisione di tracciamento o di imperfezioni superficiali negli specchi. Un compromesso tra questi due aspetti darebbe come risultato una dimensione ottimale della superficie di apertura del ricevitore, fissati un certo valore di flusso e di temperatura. Modificare la forma della cavità potrebbe invece aiutare a ridurre le perdite per convezione naturale e forzata dalle superfici interne.

## Reattori solari impiegati per sperimentazioni termochimiche

Per la progettazione e il funzionamento ottimale dei reattori abbinati ai ricevitori solari descritti nel paragrafo precedente, le nozioni di base dei reattori chimici tradizionali dovrebbero essere combinate con le modalità per assicurare un riscaldamento efficiente attraverso la concentrazione della radiazione solare.

Vi è una particolare analogia tra la situazione nel caso di coppie redox e quella relativa a reazioni catalitiche in cui le specie gassose reagiscono sulla superficie di un catalizzatore solido per essere convertite in prodotti utili. Nell'ingegneria chimica "tradizionale", i reattori catalitici possono essere suddivisi in due tipologie a seconda che le particelle di catalizzatore siano distribuite casualmente (reattori "non strutturati" a letto fluido) o siano disposte con criterio nello spazio (sistemi catalitici "strutturati" a nido d'ape, a schiuma e a membrana) [23]. Con riferimento alle applicazioni convenzionali, entrambe le categorie possono essere adattate per operare come reattori chimici solari funzionanti con materiali redox a ossidi solidi. Le particelle solide, analogamente alle strutture porose, possono essere inserite all'interno di ricevitori tubolari esposti al sole (IIR) o essere direttamente irradiate dai raggi (DIR). Vi sono, tuttavia, differenze sostanziali tra le applicazioni chimiche tradizionali e quelle solari che devono essere prese in considerazione.

Nel caso dei ricevitori-reattori direttamente irradiati (DIRR) le particelle catalitiche solide assorbono la radiazione solare concentrata e riscaldano i gas reagenti fino alla temperatura di reazione. Da notare come nelle reazioni solido-gas, il reagente, solitamente un ossido di metallo, non è un catalizzatore presente in quantità inferiori rispetto ai reagenti gassosi, ma possiede una massa non trascurabile e si esaurisce progressivamente con l'avanzare della reazione, pertanto deve essere reintegrato. La fase di riduzione termica a temperatura più elevata richiede livelli di temperatura tra i 1600-1900 K, a seconda del materiale redox utilizzato, pertanto le condizioni di funzionamento del reattore sono piuttosto impegnative, senza contare inoltre che le reazioni di scissione (WS/CDS) sono favorite da condizioni diverse.

La riduzione termica è agevolata dalle alte temperature e dalle basse pressioni parziali di ossigeno, mentre la scissione è favorita da basse temperature e alte pressioni parziali di  $H_2O/CO_2$ . Tuttavia, per garantire cinetiche di reazione soddisfacenti sono necessarie temperature elevate, ma al di sotto di limiti ben definiti, in modo da evitare il verificarsi simultaneo della riduzione e della scissione termica.

La maggior parte dei reattori sono DIRR e utilizzano particelle solide o strutture direttamente esposte alla radiazione solare concentrata. Si possono differenziare due tipi di reattori solari in base alla chimica redox relativa ai cicli volatili e non volatili. La peculiarità dei cicli volatili è che durante la fase di riduzione termica si manifesta una miscela gassosa composta dalla fase ridotta, nella forma di ossido o di metallo, che insieme all'ossigeno necessita di un trattamento speciale per evitare la ricombinazione alla forma ossidata di partenza. Sistemi del genere sono costituiti quindi da due reattori separati: nel primo avviene il processo di riduzione da cui si ottiene una fase ridotta condensata insieme all'ossigeno gassoso, mentre nel secondo reattore, dedicato al processo di ossidazione tramite vapore o  $CO_2$ , la fase condensata viene ossidata per produrre l'effetto utile di WS/CDS. Il disaccoppiamento di tali operazioni cicliche permette di effettuare la riduzione termica durante il giorno e la produzione di syngas di notte, per questo motivo i reattori solari per cicli volatili sono stati progettati per eseguire solo la fase di riduzione termica a temperatura più elevata.

I cicli che impiegano coppie redox non volatili, che rimangono condensate durante l'intero processo, aggirano il problema di ricombinazione riscontrato nei cicli volatili, ed i reattori ad essi abbinati sono predisposti per eseguire entrambe le fasi del ciclo. Sulla base delle distinzioni sopra menzionate, in tabella 3.2 viene proposta una panoramica dei vari reattori solari sperimentali testati finora con materiali redox e suddivisi in base ai meccanismi di scambio termico e di ricezione della radiazione solare concentrata (directly/indirectly irradiated).

Heat transfer concept	Redox cycle							
	Volatile cycles (only TR cycle step)				Non-volatile cycles (both cycle steps)			
	Reactor concept							
	Non-structured reactors		Structured reactors		Non-structured reactors		Structured reactors	
Movement								
	Non-moving particles	Moving particles	Non-moving structures	Moving structures	Non-moving particles	Moving particles	Non-moving structures	Moving structures
Directly-irradiated		Rotating cavities Entrained beds		Moving fronts	Packed beds	Spouted beds Moving beds	Honeycombs Foams	Rotary cylinders Rotating fins
Indirectly-irradiated		Aerosols	Sintered plates		Packed beds			

*Tabella 3.2 – Classificazione dei diversi reattori solari designati per la realizzazione dei cicli termochimici di WS/CDS. Le distinzioni principali riguardano il metodo di trasferimento del calore e la tipologia di ricezione della radiazione solare concentrata [23]*

Dalla ricerca bibliografica, tra i reattori di maggior rilievo, non strutturati e funzionanti ad irraggiamento diretto, che eseguono soltanto la fase di riduzione termica con particelle solide in movimento, vi è il cosiddetto ROCA: “rotating cavity reactor”. Si tratta di un reattore rotativo a cavità sviluppato per la dissociazione dell’ossido di zinco (ZnO) e per la successiva produzione di syngas [25]. Consiste in una cavità rotante dotata di una finestra al quarzo, per l’ingresso della radiazione solare, fissata ad una struttura non rotante e raffreddata ad acqua. Il reattore sfrutta l’azione di forze centrifughe generate dalla rotazione per muovere le particelle di ZnO verso le pareti esterne così da formare su di esse un rivestimento di ZnO direttamente esposto alla radiazione solare concentrata. Con questa disposizione, le polveri di ZnO svolgono contemporaneamente le funzioni di assorbitori radiativi, isolanti termici e reagenti chimici [25]. Il processo viene costantemente alimentato con un flusso gassoso per il raffreddamento e la pulizia della finestra al quarzo, mentre i prodotti della reazione (Zn e O<sub>2</sub>) sono rimossi in continuo e direzionati verso un dispositivo per il raffreddamento.

Prove solari effettuate con un prototipo da 10 kW a temperature oltre i 2000 K hanno dimostrato la bassa inerzia termica del sistema, la sua resistenza agli shock termici e la funzionalità dell’intero progetto tecnico [6].

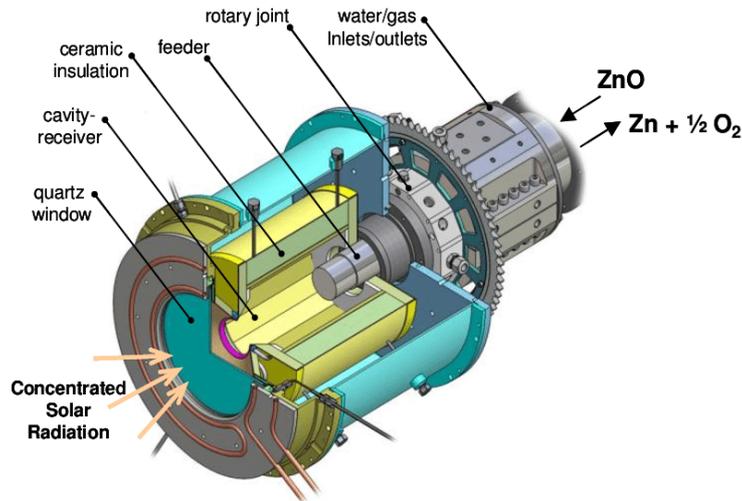


Figura 3.12 – Schema di funzionamento di un reattore rotativo a cavità per la dissociazione termica dell'ossido di zinco (ZnO) [25]

Tra i dispositivi solari non strutturati e direttamente irradiati, che realizzano entrambe le fasi del ciclo termochimico, troviamo i reattori del tipo mostrato in fig. 3.13 funzionanti a schiume ceramiche porose prodotte interamente con materiali redox. Nella cavità di tali ricevitori è collocato un cilindro poroso monolitico composto da ossido di cerio, le cui pareti interne sono colpite dalla radiazione solare concentrata che entra da un'apertura finestrata. I gas reagenti sono introdotti radialmente attraverso la struttura porosa fino a raggiungere la cavità interna, mentre i gas prodotti escono assialmente dalla cavità tramite un'apertura di uscita collocata sul fondo del reattore. Una soluzione di questo tipo è interessante in quanto, installando il reattore volumetrico nel fuoco di un paraboloide solare, e fornendo così il quantitativo di calore necessario, permetterebbe di realizzare i processi di WS e CDS, generando un flusso di CO, H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> a partire da una portata di vapore e CO<sub>2</sub>. La riduzione termica dell'ossido di cerio (CeO<sub>2</sub>) viene eseguita a circa 1873 K e in seguito al riscaldamento si verifica inoltre un notevole rilascio di ossigeno [31]. La seconda fase, relativa all'ossidazione, viene effettuata separatamente rispetto alla prima. La produzione di idrogeno è stata osservata introducendo vapore a 1073K portando a completa ossidazione la CeO<sub>2</sub> ridotta. Per la dissociazione della CO<sub>2</sub> invece sono state necessarie temperature di circa 1173 K.

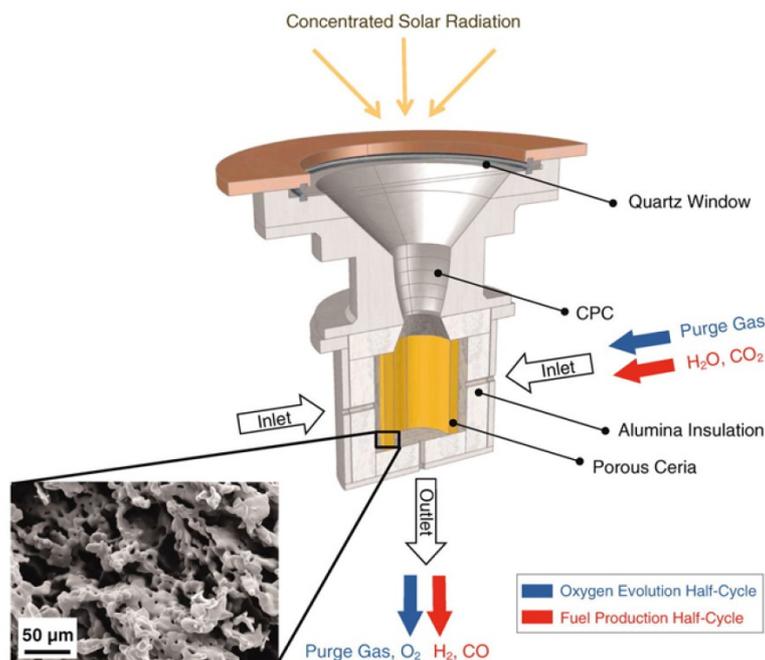


Figura 3.13 – Schema di funzionamento del primo reattore solare progettato per operare mediante schiume ceramiche, contenente un cilindrico monolitico a base di ossido di cerio

L'evoluzione della tecnologia dei reattori a cavità a base di  $\text{CeO}_2$  per la produzione termochimica di combustibili a energia solare è sicuramente un'opzione interessante e promettente, sebbene siano necessari ulteriori perfezionamenti, per questo motivo in un successivo lavoro di ricerca è stato impiegato un ricevitore solare a cavità contenente  $\text{CeO}_2$  porosa direttamente esposta alla radiazione termica concentrata da un simulatore solare. La fase di riduzione è stata eseguita a 1800 K mentre l'ossidazione, con una miscela gassosa di  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$ , a 1100 K. Il syngas così prodotto vantava rapporti molari  $\text{H}_2/\text{CO}$  variabili da 0.25 a 2.34. Non sono comunque mancati fenomeni di sublimazione della  $\text{CeO}_2$ , dovuti alle temperature estreme. Sulla base dell'esperimento sopra menzionato, hanno recentemente testato in laboratorio differenti schiume di ceramica porosa reticolate preparate per resistere alle condizioni termiche imposte.

Un'ulteriore ottimizzazione del reattore solare per la combinazione dei due cicli termochimici di scissione per la sintesi di syngas solare e successiva produzione di carburanti per aviazione è stata proposta dalla SOLAR-JET [32].

A tal proposito viene riportata in fig. 3.14 la configurazione sperimentale realizzata per la produzione di cherosene solare da  $H_2O$  e  $CO_2$  attraverso il ciclo redox termochimico a base di  $CeO_2$  [33].

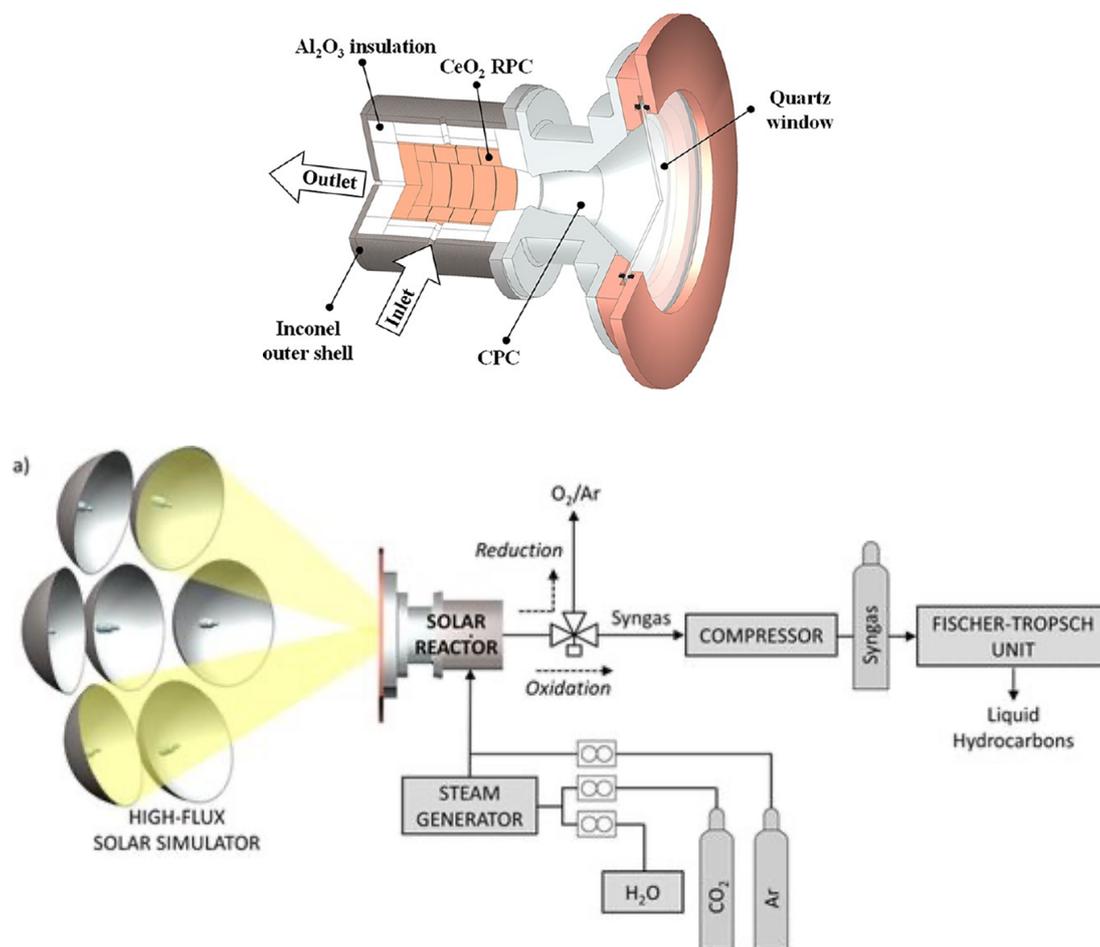


Figura 3.14 – Descrizione generale dell'impianto di produzione di carburanti per aviazione (cherosene) realizzato da SOLAR-JET, costituito dal simulatore solare (High Flux Solar Simulator) e dal reattore a cavità funzionante a schiume ceramiche a base di  $CeO_2$

### 3.3 *Ciclo termochimico con ossido di Cerio: Ceria cycle*

#### *Riduzione termochimica della Ceria in un reattore solare ad aerosol*

I cicli termochimici basati su reazioni redox ad ossidi metallici sono in grado di scindere H<sub>2</sub>O e/o CO<sub>2</sub> in H<sub>2</sub> e/o CO utilizzando energia solare concentrata. La ceria non stechiometrica è attualmente considerata il punto di riferimento tra i materiali redox non volatili per via della sua stabilità e rapida cinetica. L'ossido di Cerio offre numerosi vantaggi, rispetto ai sistemi alternativi ad ossidi metallici, poiché in carenza di ossigeno mostra un'ottima reattività con l'acqua e una resa soddisfacente nella produzione di H<sub>2</sub>. Tuttavia, non sono assenti complicazioni: la più rilevante è data dalle elevate temperature richieste per la riduzione termica, al fine di raggiungere una significativa efficienza di dissociazione. A tali temperature, superiori a 1800 K, oltre ai problemi di compatibilità e resistenza dei materiali del reattore, può verificarsi una parziale sublimazione dell'ossido di Cerio che quindi diminuisce gradualmente la sua effettiva predisposizione alla riduzione [34].

La coppia CeO<sub>2</sub> / Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> è stata ampiamente utilizzata nel controllo delle emissioni automobilistiche come sistema di stoccaggio dell'ossigeno grazie alla sua capacità di accumulo e rilascio di ossigeno in condizioni rispettivamente di alte e basse concentrazioni di O<sub>2</sub>. Alcuni esperimenti hanno successivamente stimolato l'interesse per i cicli termochimici funzionanti con coppie redox CeO<sub>2</sub> / Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> per la produzione sia di idrogeno, tramite "Water Splitting", che di CO, per "Carbon Dioxide Splitting". La dissociazione di CeO<sub>2</sub> in Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> è stata ottenuta tramite un reattore solare a pressioni di 100-200 mbar e a temperature superiori a 2220 K, con CeO<sub>2</sub> già allo stato liquido [35].

Sulla base degli elementi sopra descritti, è stato anche ideato un ciclo simile basato sulla riduzione non stechiometrica dell'ossido di Cerio (CeO<sub>2</sub> - CeO<sub>2-x</sub>) che, oltre i 1200K reagisce in modo più efficace con H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> all'aumentare della concentrazione. I risultati degli studi che hanno confrontato la termodinamica dei processi di WS e CDS, considerando il CeO<sub>2</sub> come materiale redox, hanno indicato

che a qualsiasi temperatura inferiore ai 1800 K la riduzione di  $\text{CO}_2$  in CO a partire da  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  è favorita termodinamicamente. Si è osservata un'energia di attivazione più elevata per la dissociazione di  $\text{CO}_2$  (in CO e  $\text{O}_2$ ) rispetto alla riduzione di  $\text{H}_2\text{O}$ , specialmente a temperature superiori a 1100 K.

Prima di procedere alla dimostrazione sperimentale della riduzione/ossidazione termochimica dell'ossido di cerio mediante un "simulatore solare" utilizzato nel laboratorio del dipartimento di Energia del Politecnico, si riporta una descrizione dell'attività di ricerca svolta da un gruppo di ricercatori di Zurigo, i quali hanno studiato un reattore solare ad aerosol realizzando un ciclo redox termochimico per la scissione di  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$ . Il prototipo sviluppato consiste in un ricevitore a cavità all'interno del quale è stato posizionato verticalmente un tubo di allumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), attraversato da un flusso di particelle solide di cerio diretto verso il basso per effetto della gravità. Il flusso controcorrente che risale i tubi è invece costituito da gas inerte, in genere argon, per garantire l'effettiva separazione della ceria ridotta dall'ossigeno e per ridurre lo stress termico dei materiali viste le elevate temperature operative.

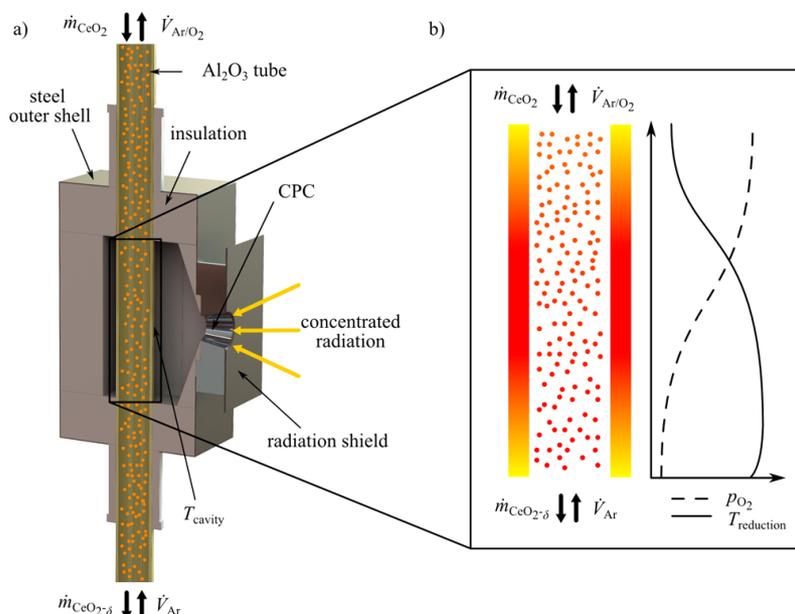
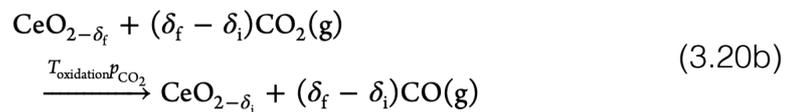
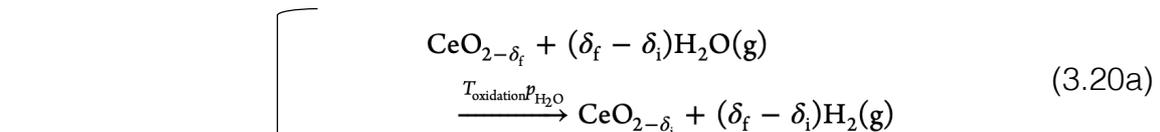
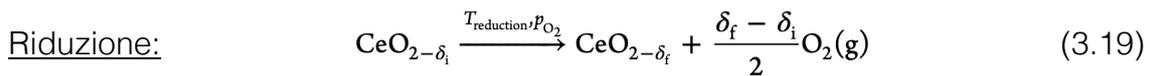


Figura 3.15 – Rappresentazione schematica del ricevitore solare in cui sono indicati i componenti principali e le portate (a) insieme ad una raffigurazione dei profili di pressione parziale di  $\text{O}_2$  e temperatura di riduzione relativi alla zona di reazione (b) [36].

Vengono quindi esaminate le prestazioni sperimentali del reattore solare ad aerosol fabbricato in scala con un singolo tubo e testato in condizioni realistiche, attuando le reazioni con tempi di permanenza inferiori ad 1 s [36]. La cavità del ricevitore è stata riscaldata dalla radiazione concentrata fornita dal HFSS (high flux solar simulator) con una potenza radiativa nell'intervallo tra i 2.28 -2.8 kW.

La disposizione controcorrente tra il flusso di particelle e il gas inerte offre un miglior trasferimento di calore e massa, inoltre la  $p_{O_2}$  diminuisce all'aumentare della temperatura delle particelle, generando così un rilascio di ossigeno da parte dell'ossido metallico ridotto. Una volta raggiunte le condizioni isoterme, una portata  $\dot{m}_{CeO_2}$  di ceria ( $D = 70 \mu m$ , purezza 99,9%) è stata introdotta dalla sommità del tubo e trasportata alla zona di reazione per gravità. Il ciclo realizzato consiste in due fasi:



Durante la prima fase endotermica (eq. 3.19), la ceria viene ridotta termicamente utilizzando il calore di origine solare. L'entità della riduzione, funzione del difetto molare finale  $\delta_f$ , dipende dalla temperatura di riduzione e dalla pressione parziale di ossigeno nell'atmosfera gassosa circostante. Prima di ogni ciclo, le particelle ridotte del precedente esperimento sono state esposte all'aria a 573 K per più di 8 ore per garantire uno stato completamente ossidato ( $\delta_i = 0$ ). Dopo la riduzione, la ceria viene ossidata con  $H_2O$  (eq. 3.20a) e/o  $CO_2$  (eq. 3.20b) ad una temperatura di ossidazione generalmente inferiore ai 1273 K in modo da riacquisire il numero di moli di partenza  $\delta_i$  per formare  $H_2$  e/o  $CO$ . Una stima di  $\delta_f$  è stata effettuata

analizzando i valori misurati di  $\dot{m}_{\text{CeO}_2}$  e  $p_{\text{O}_2}$ : in figura 3.16 si ha un riepilogo delle condizioni operative e dei risultati principali per tre diversi cicli sperimentali.

case	$\dot{m}_{\text{CeO}_2}$ [ $\text{g s}^{-1}$ ]	$\dot{V}_{\text{Ar}}$ [ $\text{L min}^{-1}$ ]	$T_{\text{cavity}}$ [K]	$P_{\text{solar}}$ [kW]	$\delta$ [-]	$\eta_{\text{solar-to-fuel}}$ [%]
1	$0.15 \pm 0.0015^b$	2	$1902 \pm 8^a$	2.28	$0.0162 \pm 0.0004^b$	0.18
2	$0.17 \pm 0.0026$	4	$1919 \pm 8$	2.28	$0.0463 \pm 0.0012$	0.56
3	$1.50 \pm 0.0167$	2	$1886 \pm 8$	2.80	$0.0042 \pm 0.0001$	0.37

<sup>a</sup>Given by manufacturer. <sup>b</sup>95% confidence interval.

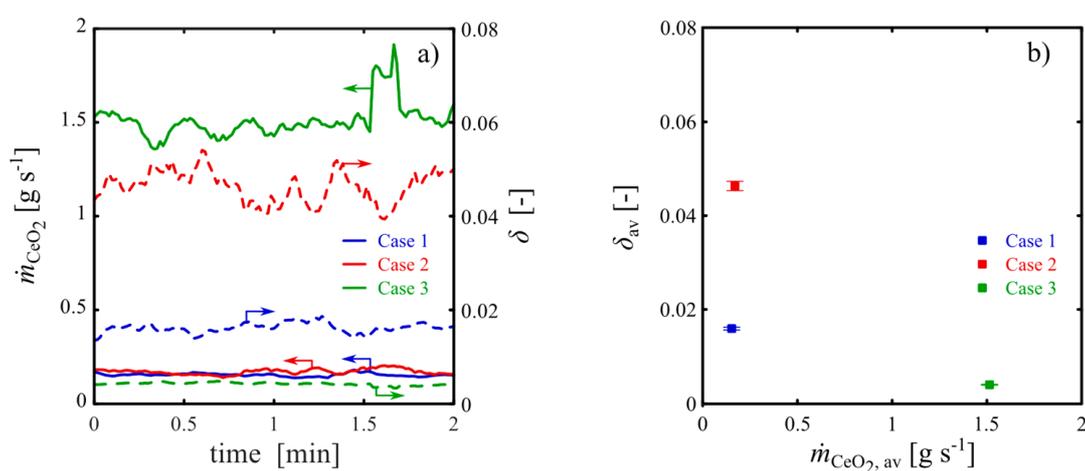


Figura 3.16 – Fig. a) evoluzione temporale della portata di ceria e corrispondenti entità di riduzione (differenza molare  $\delta$ ) per tre diverse condizioni operative. Fig. b) estensioni medie della riduzione in funzione delle tre diverse portate di ceria [36]

Per il caso 1 la differenza molare media misurata è di 0.0162 all'equilibrio termodinamico (calcolato in base a  $T_{\text{reduction}} = T_{\text{cavity}}$  e  $p_{\text{O}_2} = 2 \cdot 10^{-4}$  atm), corrispondente a un'efficienza di conversione dello 0.18%. Nel caso 2 la portata di gas (argon) è stata raddoppiata mantenendo invariata la portata massica di ceria, ottenendo un valore di differenza molare quasi triplicato e pari a 0.0463, con un'efficienza pari a 0.56%. Un aumento di  $\dot{V}_{\text{Argon}}$  di un fattore 2 ha quindi incrementato il rendimento solar-to-fuel per via di una  $p_{\text{O}_2}$  locale più bassa, spostando così l'equilibrio termodinamico a valori di differenza molare  $\delta$  più elevati. Per il caso 3 la portata massica di ossido di cerio è stata decuplicata e la  $P_{\text{solar}}$  aumentata da 2.28 a 2.8 kW: la differenza molare è diminuita a 0.0042 mentre l'efficienza di conversione ha raggiunto lo 0.37 %.

## Reattore ad aerosol per la dissociazione termica di $H_2O$ e $CO_2$

Un caso interessante che si avvicina molto a quanto dimostrato sperimentalmente nel laboratorio del Politecnico è fornito da un reattore ad aerosol la cui configurazione prevede un flusso di particelle di ceria diretto verso il basso ed un flusso controcorrente di argon. La ceria subisce un riscaldamento pressoché istantaneo ed è pertanto ridotta termicamente con tempi di permanenza nella zona calda inferiori al secondo. L'obiettivo del prototipo di reattore adottato rimane sempre lo stesso: garantire un'efficace separazione della ceria ridotta dall' $O_2$  gassoso, operando isotermicamente durante il giorno e disaccoppiando le fasi di riduzione e ossidazione nello spazio e nel tempo per la potenziale generazione di syngas durante le 24 ore [37].

La maggior parte dei reattori sperimentali eseguono le fasi di riduzione e ossidazione nello stesso ambiente. I sistemi rotativi sono in grado di funzionare ininterrottamente se esposti ad un flusso costante di radiazione solare, ma pur sempre facendo i conti con parti in movimento difficili da gestire. I prototipi che invece operano in modalità batch sono di semplice progettazione e funzionamento, ma risentono fortemente dell'esposizione intermittente alla radiazione solare.

I reattori funzionanti con flussi di particelle offrono la possibilità di disaccoppiare le fasi di riduzione e ossidazione, operare in modo continuo e isoterma ed evitare il fenomeno di sinterizzazione delle polveri grazie alla dinamica delle particelle in movimento. Inoltre, le piccole dimensioni delle particelle utilizzate (100 nm-100  $\mu$ m), rendono tali reattori in grado di lavorare con elevati tassi di trasferimento di calore e di massa, comportando tempi di reazione di circa 1 s [38].

Uno schema relativo alla configurazione sperimentale è mostrato in figura 3.17. È costituito da un dispositivo che fornisce particelle di ceria attraverso un orifizio regolabile. La zona di reazione è costituita da un tubo di allumina posizionato verticalmente all'interno di un forno riscaldato elettricamente. Le particelle che cadono dal tubo cadono su un recipiente di raccolta posto sopra una bilancia che

misura la portata massica di ceria ( $\dot{m}_{CeO_2}$ ) e la massa totale ridotta rilasciata ( $m_{CeO_2}$ ). Una portata gassosa di argon viene invece introdotta attraverso la parte superiore dell'alimentatore e il lato destro del settore contenitivo.

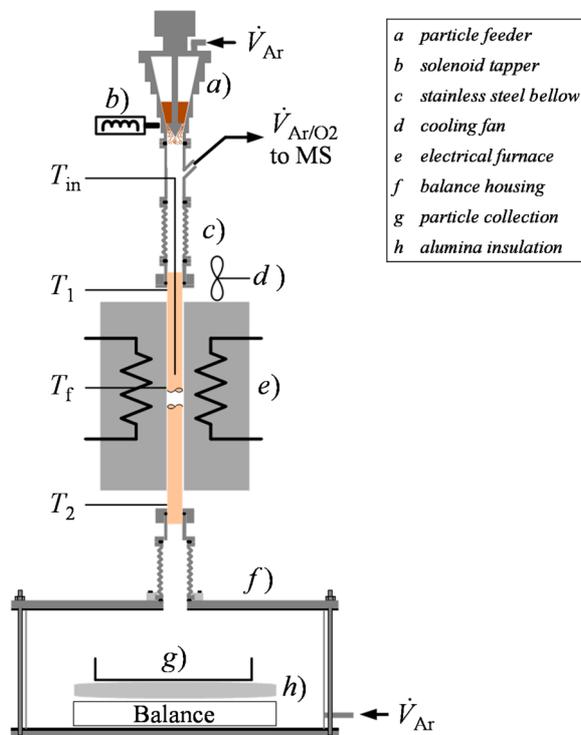


Figura 3.17 – Prototipo del reattore a flusso di particelle per la riduzione endotermica ad alta temperatura della ceria

Durante una tipica prova sperimentale, il forno è stato riscaldato ad una temperatura isoterma nell'intervallo tra 1723-1873 K con un gradiente termico di 20 K/min ed a pressioni parziali di ossigeno comprese tra  $5 \cdot 10^{-5}$  e  $1,2 \cdot 10^{-4}$  atm. Una portata di argon pari a 50 ml/min è stata introdotta dall'alto, mentre la portata gassosa a cui le particelle sono esposte durante la riduzione consiste in  $200 \div 800$  ml/min di argon erogato attraverso la parte bassa.

La risposta termica data dall'analisi termogravimetrica (fig. 3.18 a sinistra) rivela come in seguito all'introduzione di circa 105 mg di ceria nel reattore a 1873 K con un flusso controcorrente di argon (800 ml/min) la massa di ceria aumenti rapidamente già dopo 5 secondi. Trascorsi 10 secondi quasi tutta la ceria raggiunge l'equilibrio ed esce dalla zona di reazione. In seguito all'accrescimento della massa di ceria, è stato rilevato un rapido aumento di  $O_2$  (g), seguito da una

lenta riduzione fino a circa 140 s. La differenza molare media della ceria ridotta è risultata essere pari 0.035. In generale si osserva in fig. 3.18 (a destra) che quando la massa ridotta di ceria aumenta da ~18 a ~50 mg, l'estensione della riduzione  $\delta$  diminuisce rapidamente da un valore iniziale di 0.045 fino a 0.028.

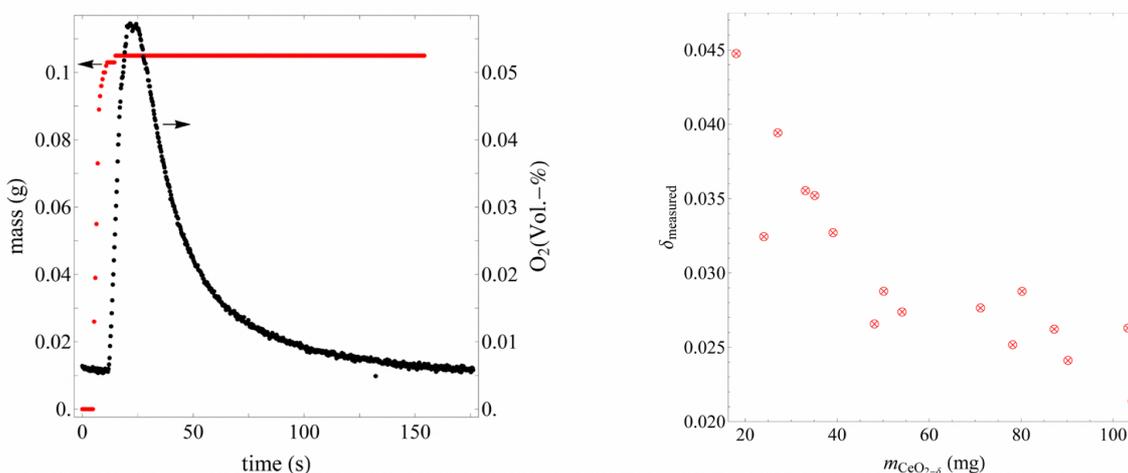


Figura 3.18 – A sinistra si riporta l'analisi termogravimetrica sperimentale che rappresenta la risposta termica della ceria come variazione di massa, insieme all'evoluzione temporale dell'ossigeno gassoso rilasciato. A destra sono raffigurati i valori di differenza molare in funzione della massa di ceria in seguito alla riduzione termica a 1773 K [37].

Una possibile spiegazione dell'evidente riduzione di  $\delta$  all'aumentare di  $m_{\text{CeO}_{2-\delta}}$  si collega alle possibili limitazioni termodinamiche relative alla maggior pressione parziale di ossigeno che circonda le particelle di ceria. Tale comportamento, in altre parole, è dovuto ad una riduzione di masse più grandi di ceria a cui segue un quantitativo maggiore di O<sub>2</sub>(g) rilasciato che non viene rimosso in maniera sufficientemente rapida. La termodinamica prevede infatti che l'aumento della  $p_{\text{O}_2}$  comporti una riduzione delle estensioni di riduzione a temperatura costante, provocando una diminuzione il calo di  $\delta$  all'aumentare di  $m_{\text{CeO}_{2-\delta}}$  [39].

A questo punto potrebbe essere utile stimare la producibilità di syngas, conoscendo i valori di  $\delta$  e  $m_{\text{CeO}_{2-\delta}}$  e risalendo quindi alle moli di CO e H<sub>2</sub> in accordo con la stechiometria di formula 3.20a/3.20b. In generale si riscontra che le moli di CO/H<sub>2</sub> prodotte durante la fase di ossidazione sono sempre il doppio rispetto a quelli di ossigeno rilasciando nella riduzione termica.

Questo significa che da una massa di ceria pari a  $m_{CeO_2-\delta} = 50$  mg, a cui corrisponde un'estensione della riduzione  $\delta = 0.028$ , si otterranno in prima approssimazione 0.056 moli di CO/H<sub>2</sub>, nonché 0.001254 m<sup>3</sup> di CO/H<sub>2</sub>. Se si disponesse di una portata continuativa di ceria, sarebbe logico supporre che la portata regolare di syngas prodotto a partire da  $\dot{m}_{CeO_2-\delta} = 50$  mg/s vedrebbe un flusso costante formato da 0.001254 m<sup>3</sup>/s di CO e H<sub>2</sub> rispettivamente.

L'efficienza con cui l'energia termica viene convertita in energia chimica è una misura importante al fine di valutare l'effettività del processo di riduzione della ceria:

$$\eta_{thermochemical} = \frac{2 \dot{n}_{O_2} \Delta h_{stored}}{P_{th} + E_{inert} \dot{n}_{inert}} \quad (3.21)$$

Dove:

- $\Delta h_{stored}$ : energia chimica contenuta nella ceria ridotta (entalpia molare O<sub>2</sub>)
- $\dot{n}_{O_2}$ : è la portata molare di ossigeno rilasciata dalla riduzione della ceria
- $P_{th}$ : potenza termica erogata dalla fornace elettrico al reattore
- $E_{inert}$ : energia richiesta per separare 1 mole di argon (20 kJ/mol)
- $\dot{n}_{inert}$ : portata molare di argon che attraversa il reattore

Come visibile in figura 3.19 l'efficienza termochimica aumenta notevolmente con la portata  $\dot{m}_{CeO_2}$ .

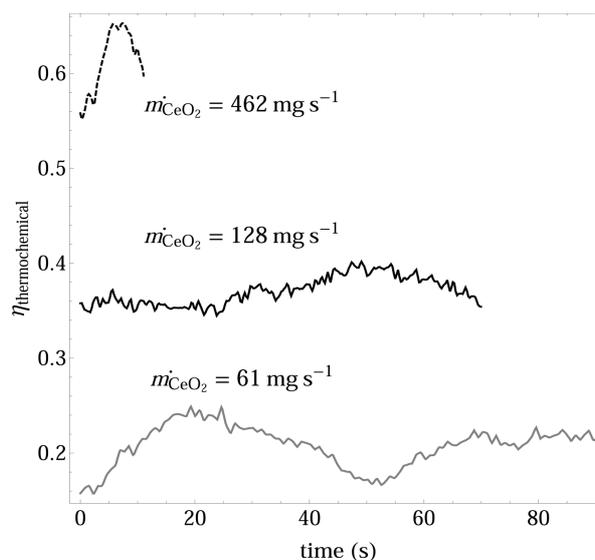


Figura 3.19 – Variazione temporale dell'efficienza termochimica per tre diversi valori di portata di ceria. Le condizioni sperimentali per le prime due curve sono:  $\dot{n}_{inert} = 800$  ml/min e  $T_f = 1823$  K. Per la curva in basso:  $\dot{n}_{inert} = 500$  ml/min e  $T_f = 1818$  K [37].

Il grande vantaggio delle tecnologie ad aerosol esposte finora consiste nell'opportunità di poter modulare e scalare l'intero sistema, ad esempio implementando un maggior numero di tubi, in modo da renderne fattibile l'impiego industriale su larga scala.

### Dimostrazione sperimentale: analisi termogravimetrica (TGA)

Presso il laboratorio del dipartimento di Energia del Politecnico di Torino si è realizzato sperimentalmente il processo continuo di ossidoriduzione termochimica della ceria, concentrandosi principalmente sul ciclo redox a due fasi per la scissione di  $\text{CO}_2$ . Per comprendere meglio la fisica del sistema e gli effetti di ciclicità, sono stati condotti esperimenti in condizioni controllate usando un termogravimetro, ovvero uno strumento che rileva la variazione di peso di un materiale in seguito ad un riscaldamento, come risultato delle possibili decomposizioni che esso subisce in seguito al rilascio di prodotti gassosi. In generale, l'analisi termogravimetrica TGA è un'analisi termica quantitativa che consente di valutare la stabilità termica di un certo composto misurando quanta massa viene persa dal campione ad una certa temperatura, senza però distinguere la natura delle specie rilasciate [40]. I risultati ottenuti consistono in grafici, detti curve termogravimetriche, che riportano la massa in funzione della temperatura e contengono rilevanti informazioni sulla stabilità termica, le velocità e i processi di reazione e la composizione del campione. Un esempio tipico di curve termogravimetriche è mostrato in fig. 3.20:

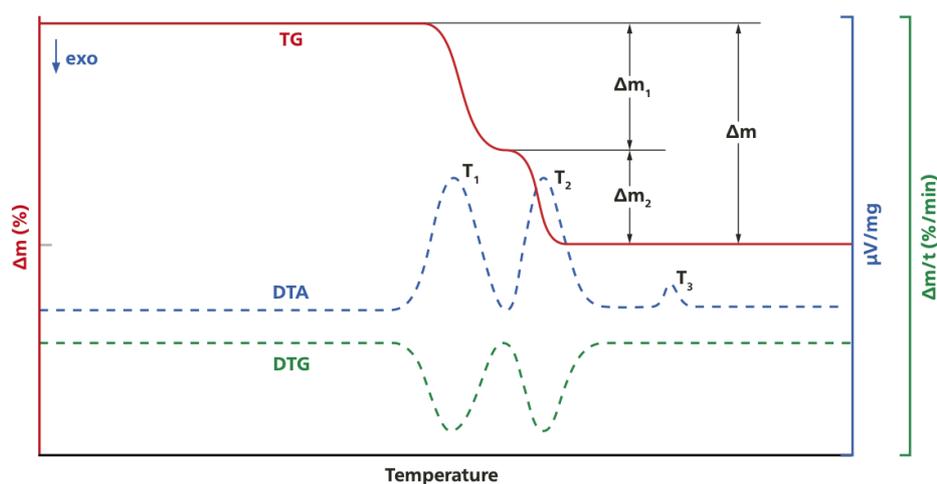


Figura 3.20 – Curva termogravimetrica TG (fenomeni accompagnati da cambiamenti di peso) abbinata all'analisi termica differenziale DTA (comportamento termico in seguito a riscaldamento) in funzione della temperatura.

La TGA rivela solo fenomeni accompagnati da cambiamenti di peso mentre la DTA mostra anche quelli (come le transizioni di fase) non accompagnati da variazioni di peso. La curva DTG assomiglia alla curva DTA e il loro confronto permette di distinguere le trasformazioni che avvengono con variazioni di peso e entalpia da quelle che avvengono con sola variazione di entalpia [41].

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

- Bilancia termica o termobilancia: si tratta di una bilancia di estrema precisione in cui il campione viene riscaldato progressivamente dalla temperatura ambiente fino a superare i 1500 °C con rampe di salita/discesa termica programmabili. La tecnologia disponibile si basa sull'uso di un sistema di monitoraggio elettronico a fotodiodi ad elevata sensibilità, utilizzati per il rilevamento continuo della posizione dei due bracci della bilancia: uno inserito nella fornace contenente il campione e uno sul quale viene posto un portacampione vuoto di riferimento [42].
- Fornace: realizzata generalmente in materiale refrattario (allumina  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con  $T_{\text{fusione}} > 2000$  °C o quarzo con  $T_{\text{fusione}} > 1700$  °C)
- Crogioli: contenitori destinati al contenimento del campione e al contrappeso di riferimento. Sono fabbricati con materiali inerti, come l'acciaio (per applicazioni a  $T < 600-650$  °C), platino o allumina.
- Sistema con gas di spurgo che garantisce un'atmosfera controllata all'interno della fornace, mantenendo la giusta ventilazione e il ricircolo dei gas: in questo modo si espellono eventuali sostanze gassose rilasciate a seguito della decomposizione del materiale analizzato.
- Sistema di monitoraggio della temperatura: fondamentale per garantire la corretta realizzazione dei programmi termici, dal mantenimento della temperatura (isoterma) ad azioni transitorie di riscaldamento/raffreddamento (rampa di temperatura); la misurazione in continuo è realizzata mediante

termocoppie in platino rivestite con materiale ceramico e poste all'interno della fornace in prossimità del campione analizzato [43].

- Interfaccia digitale per il controllo dello strumento, l'acquisizione e la visualizzazione dei dati.

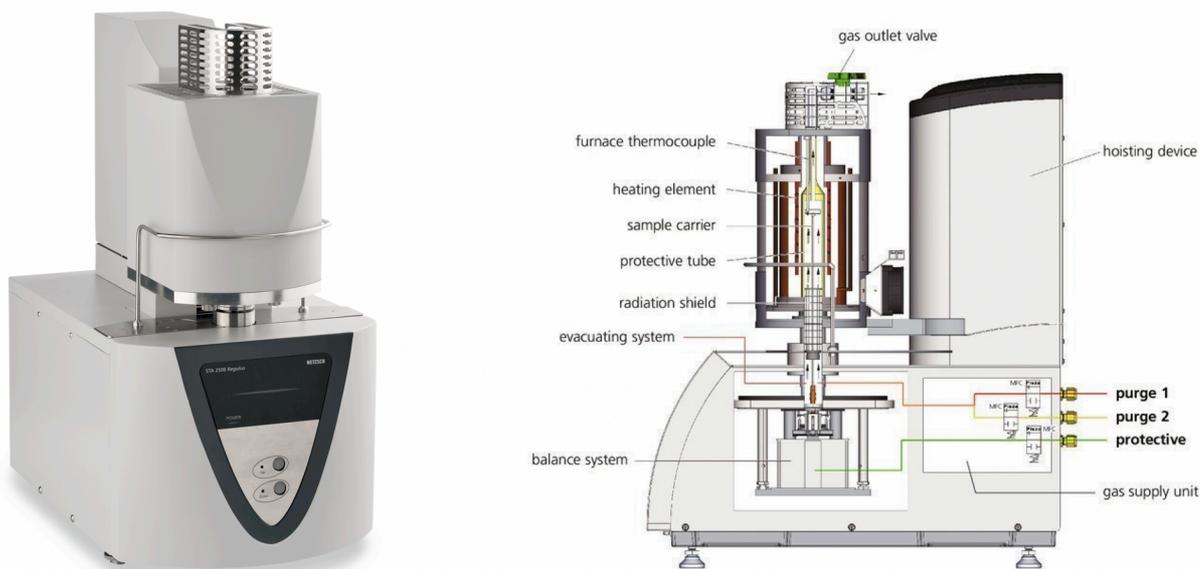


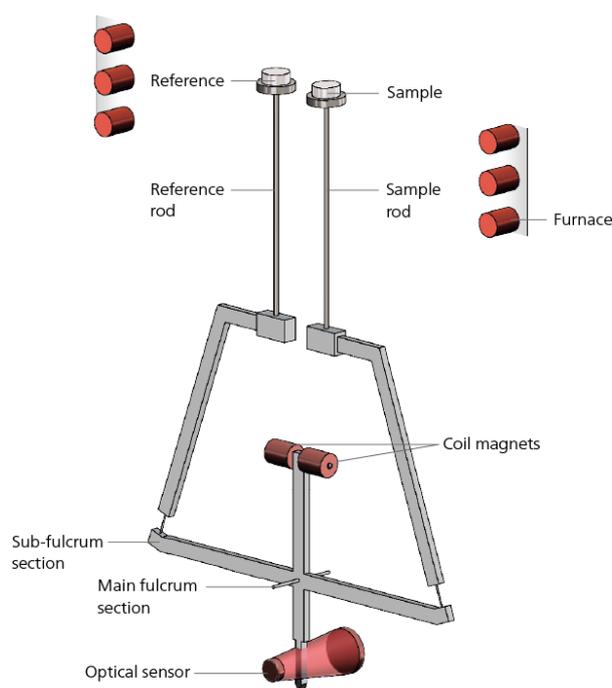
Figura 3.21 – Termogravimetro NETZSCH STA 2500 Regulus utilizzato per l'analisi TGA nel laboratorio del dipartimento di Energia. L'immagine sulla destra raffigura la vista in sezione dello strumento con indicati i componenti interni principali.

I principali effetti termogravimetrici quantificabili grazie allo strumento sopra descritto riguardano le curve TGA al variare della massa assoluta (mg) o della massa relativa (%), i fenomeni di dissociazione chimica, la termocinetica delle reazioni, il comportamento redox e la composizione chimica del materiale [44].

<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>

Figura 3.22 – Specifiche tecniche del termogravimetro NETZSCH STA 2500 Regulus

Il termogravimetro STA 2500 è dotato di un bilanciamento differenziale con carico dall'alto avente una risoluzione termogravimetrica estremamente bassa. La bilancia differenziale auto compensante (fig. 3.23) opera grazie a due sottili bracci simmetrici, collegati rispettivamente all'asta su cui è posizionato il crogiolo di riferimento e all'asta relativa al crogiolo contenente il campione da analizzare. Entrambe le aste con i rispettivi crogioli sono collocate all'interno del forno. Il sistema di compensazione, costituito da due bobine magnetiche, è controllato da un sensore ottico ad alta precisione. Ciò evita i movimenti dell'asta garantendo un equilibrio stabile ed accurato con una tolleranza di pesatura pari a  $\pm 250$  mg. L'impostazione del bilanciamento differenziale serve inoltre a compensare i possibili effetti di galleggiamento che si potrebbero verificare durante le variazioni del flusso gassoso.



*Figura 3.23 – Rappresentazione schematica della bilancia differenziale a carico dall'alto dello STA 2500 Regulus*

Il test termogravimetrico (TGA) del campione di ceria è stato condotto in laboratorio utilizzando il NETZSCH STA 2500 Regulus. Una volta conclusa la calibrazione del termogravimetro al fine di equilibrare il crogiolo di campionatura con quello di riferimento, il campione è stato riscaldato progressivamente dalla temperatura

ambiente fino a 1600 °C programmando opportune rampe di salita/discesa termica. Le misurazioni sono state eseguite adoperando un crogiolo in allumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) avente una massa di 100 mg e riempito con polvere di ceria (circa 9.58 mg) posizionata in modo da esporre costantemente la superficie del campione all'ambiente interno riscaldato. In seguito alla stabilizzazione termica realizzata per 5 minuti a 20 °C, al fine di rimuovere l'umidità residua e ossidare costantemente il campione prima della fase di riduzione, ogni ciclo sperimentale è iniziato con un fase di riscaldamento della polvere sottoposta ad una portata gassosa di argon pari a 40 ml/min riscaldando da 20 °C a 1600 °C con un gradiente di 50 K/min. Successivamente il campione è stato mantenuto a 1600 °C costanti per 30 min in modo da ottenere la riduzione termica della CeO<sub>2</sub> con conseguente rilascio di O<sub>2</sub>. A seguire si ha una fase di raffreddamento fino a 800 °C, temperatura alla quale avviene il processo di ossidazione termica, compreso tra due fasi di stabilizzazione a 800 °C, e relativa produzione di CO.

#SEG. 1:	20°C/00:05/20°C	Stabilizzazione termica T <sub>amb</sub>
#SEG. 2:	20°C/50,0(K/min)/1600°C	Fase di riscaldamento
#SEG. 3:	1600°C/00:30/1600°C	Riduzione termica @1600°C
#SEG. 4:	1600°C/50,0(K/min)/800°C	Fase di raffreddamento
#SEG. 5:	800°C/00:05/800°C	Stabilizzazione termica @800°C
#SEG. 6:	800°C/00:15/800°C	Ossidazione termica @800°C
#SEG. 7:	800°C/00:05/800°C	Stabilizzazione termica @800°C
#SEG. 8:	800°C/50,0(K/min)/1600°C	Fase di riscaldamento
#SEG. 9:	1600°C/00:30/1600°C	Riduzione termica @1600°C
#SEG. 10:	1600°C/50,0(K/min)/800°C	Fase di raffreddamento
#SEG. 11:	800°C/00:05/800°C	Stabilizzazione termica @800°C
#SEG. 12:	800°C/00:15/800°C	Ossidazione termica @800°C
#SEG. 13:	800°C/00:05/800°C	Stabilizzazione termica @800°C
#SEG. 14:	800°C/50,0(K/min)/1600°C	Fase di riscaldamento
#SEG. 15:	1600°C/00:30/1600°C	Riduzione termica @1600°C
#SEG. 16:	1600°C/50,0(K/min)/800°C	Fase di raffreddamento
#SEG. 17:	800°C/00:05/800°C	Stabilizzazione termica @800°C
#SEG. 18:	800°C/00:15/800°C	Ossidazione termica @800°C
#SEG. 19:	800°C/00:05/800°C	Stabilizzazione termica @800°C

*Tabella 3.3 – Segmenti di programmazione delle diverse rampe termiche di salita/discesa, fasi intermedie di stabilizzazione termica e processi di ossidazione/riduzione.*

La dimostrazione sperimentale è stata programmata in modo da compiere 3 cicli redox consecutivi ciascuno dei quali caratterizzato da una riduzione termica della ceria a 1600°C con una portata di argon pari a 40 ml/min e una successiva ossidazione a 800 °C con una miscela composta da 40 ml/min di CO<sub>2</sub> e 40 ml/min di argon.

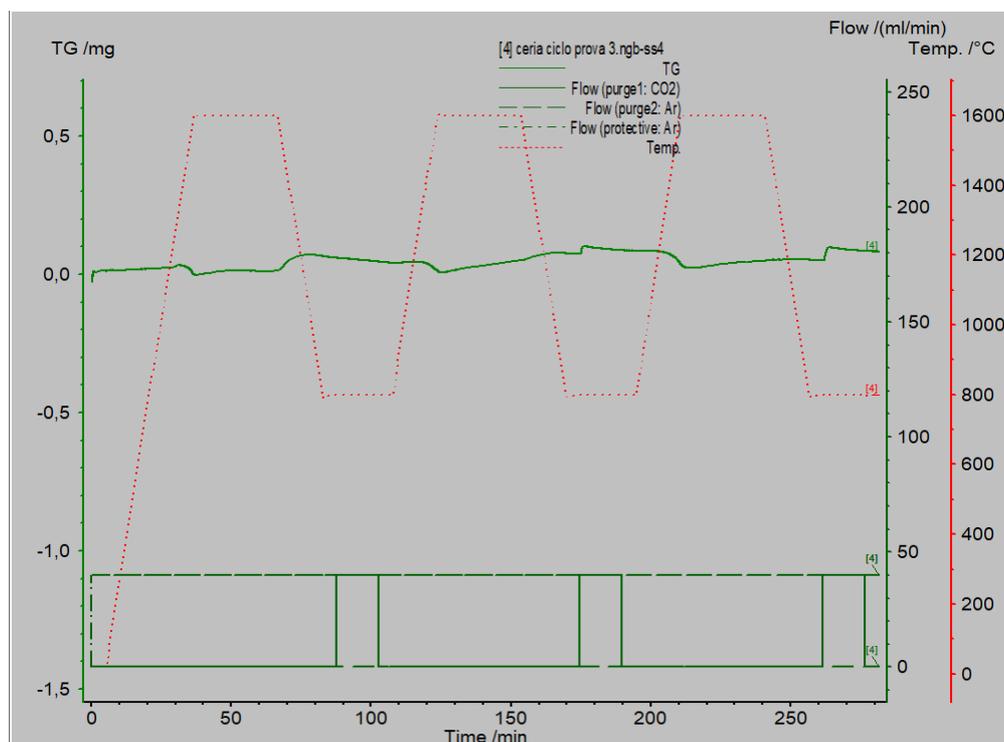


Figura 3.24 – Output grafico del test termogravimetrico TGA condotto mediante il NETZSCH STA 2500 Regulus

Nella parte alta di fig 3.24 sono visibili le rampe di temperatura relative ai differenti transitori termici programmati e l'andamento della curva TG connessa alla variazione di massa del campione. Nella zona bassa sono raffigurati gli andamenti della portata di argon (linea verde tratteggiata), con funzione protettiva e di smaltimento, e della portata di ossidante (CO<sub>2</sub>: linea verde continua).

Relativamente al primo ciclo, nel grafico TGA di riduzione si osserva una diminuzione di massa in corrispondenza della fase stabile a 1600 °C (segmento termico n°3). Il successivo aumento di massa del campione, relativo al processo di ossidazione, si verifica prima di raggiungere la fase stabile a 800 °C.

La situazione è leggermente diversa per il secondo ciclo, dove la ceria rilascia ossigeno, diminuendo di peso, esattamente all'inizio della fase stabile a temperatura massima. L'ossidazione avviene invece con un lieve ritardo rispetto all'inizio della fase stabile a 800 °C: lo si può osservare dal brusco incremento di massa relativa poco dopo l'avvio del segmento termico n°12.

Nel terzo e ultimo ciclo la perdita di peso del campione inizia quasi contemporaneamente con la fase stabile a 1600 °C (segmento termico n°15) mentre l'ossigeno viene riacquisito rapidamente all'inizio del segmento termico n°18.

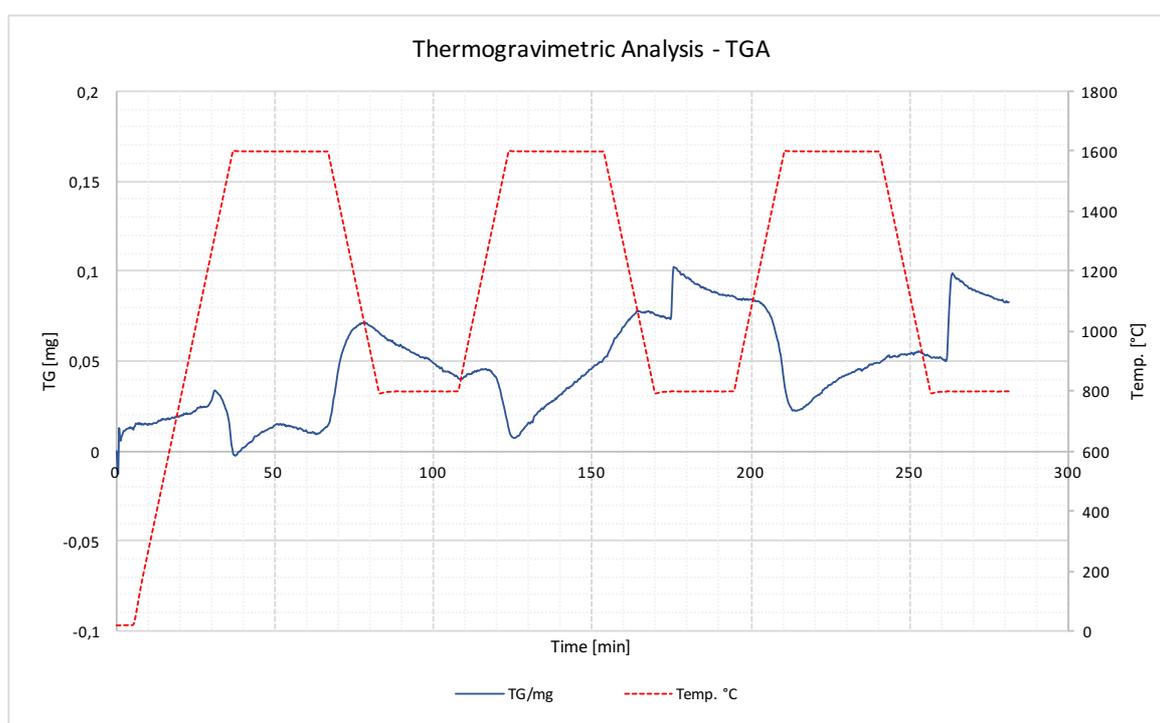
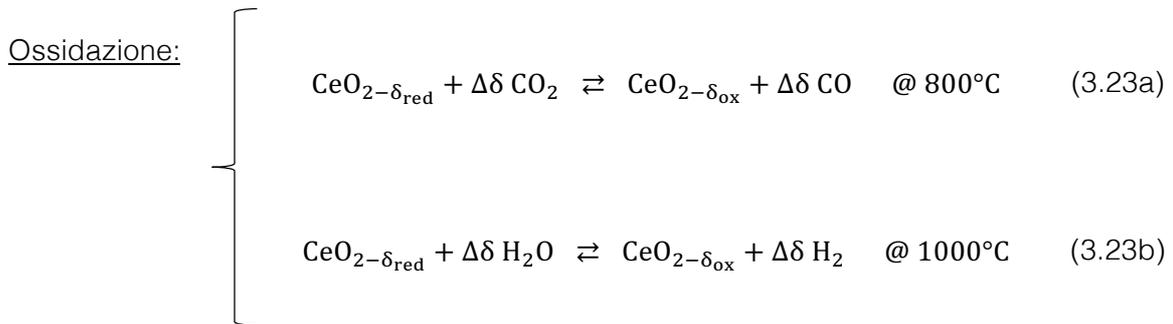
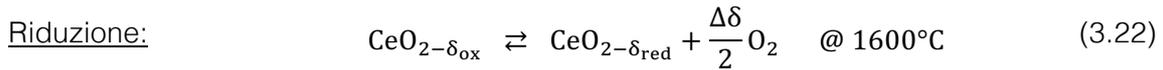


Figura 3.25 – Variazioni di massa (curva TGA) e temperatura monitorati dal termogravimetro NETZSCH STA 2500 Regulus durante 3 cicli redox consecutivi

In una prima fase, il calore di processo ad alta temperatura, che nella realtà sarà fornito dal paraboloide solare, consente di ridurre endotermicamente la ceria ad elevata temperatura e bassa pressione parziale di  $O_2$ , producendo  $O_2$  gassoso e generando dei difetti interstiziali di ossigeno all'interno della fase solida di  $CeO_2$ , altrimenti definiti "vacanze" (spostamento di un atomo dalla sua posizione ideale [45]). Le posizioni vuote di ossigeno sono riempite nella seconda fase in cui la ceria viene ossidata esotermicamente per estrarre ossigeno da  $CO_2$  e produrre  $CO$  (eq.

3.23a) o da H<sub>2</sub>O per rilasciare H<sub>2</sub> (eq. 3.23b). Nella sperimentazione effettuata in laboratorio è stata osservata soltanto la reazione di ossidazione 3.23b, disponendo di un flusso di CO<sub>2</sub>. Qualora il sistema fosse predisposto alla scissione in parallelo di CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, si avrebbe una produzione combinata di syngas sfruttando entrambe le reazioni di separazione.



La differenza tra la non stechiometria dell'ossigeno termochimicamente stabile del materiale redox nelle condizioni di ossidazione ( $\delta_{\text{ox}}$ ) e nelle condizioni di riduzione ( $\delta_{\text{red}}$ ) coincide con la capacità di scambio di ossigeno (OEC: oxygen exchange capacity,  $\Delta\delta = \delta_f - \delta_i = \delta_{\text{red}} - \delta_{\text{ox}}$ ) [46]. L'OEC ( $\Delta\delta$ ) è un parametro chiave di ottimizzazione, in quanto è direttamente correlato alla quantità specifica di combustibile (nel nostro caso monossido di carbonio) che può essere prodotta ad ogni ciclo per unità di massa di CeO<sub>2</sub>. Il valore di OEC è stato valutato dai dati TGA come differenza relativa tra peso del campione in seguito alla riduzione e il peso del campione perfettamente ossidato (tabella 3.4).

Si definisce inoltre l'efficienza media di conversione dell'energia solare in combustibile  $\eta_{\text{solar to fuel}}$  come definito dall'equazione 3.24 [36].

$$\eta_{\text{solar to fuel}} = \frac{2 \text{HHV}_{(\text{H}_2)} \cdot \Delta\delta \cdot \int \dot{n}_{\text{CeO}_2} dt}{P_{\text{th}} + E_{\text{inert}} \cdot \dot{n}_{\text{inert}}} \cong \frac{\text{HHV}_{(\text{H}_2)} \cdot \dot{V}_{\text{H}_2} + \text{HHV}_{(\text{CO})} \cdot \dot{V}_{\text{CO}}}{P_{\text{th}} + E_{\text{inert}} \cdot \dot{n}_{\text{inert}}} \quad (3.24)$$

Dove:

- $HHV_{(H_2)}$ : potere calorifico superiore  $H_2$  pari a  $141.9 \text{ MJ/kg} = 11.89 \text{ MJ/m}^3$
- $\Delta\delta$ : capacità di scambio di ossigeno  $OEC = \delta_f - \delta_i = \delta_{red} - \delta_{ox}$
- $\dot{n}_{CeO_2}$ : portata molare di ceria
- $n_{CeO_2}$ : il numero di moli di ceria (derivato dal peso del campione)
- $P_{th}$ : potenza radiativa concentrata nell'intorno della zona di reazione
- $E_{inert}$ : energia richiesta per la separazione del gas inerte (argon):  $20 \text{ kJ/mol}$
- $\dot{n}_{inert}$ : portata molare di gas inerte

L'efficienza calcolata con eq. 3.24 proviene dal semplice rapporto tra la potenza utile ricavabile dalle portate gassose prodotte e la potenza spesa per la realizzazione del processo. Al numeratore si ha infatti la potenza relativa alla portata di syngas prodotto, costituita dalle portate volumetriche di  $H_2$  e  $CO$  moltiplicate per i rispettivi poteri calorifici inferiori, mentre al denominatore troviamo la somma della potenza termica assorbita dal termogravimetro e quella richiesta per la fase di separazione del gas inerte dal combustibile. Seguendo il ragionamento esposto a pag. 129 si tenta di pervenire ad un valore di portata volumetrica partendo dai valori di differenza massica/molare della ceria e dai valori di estensione della riduzione. Ipotizzando sempre che la reazione di riduzione avvenga molto rapidamente, con tempi inferiori al secondo, il numero di moli prodotte di  $H_2/CO$  è stato quindi convertito in  $m^3$  e successivamente in  $m^3/s$ .

Per ciascun ciclo di ossidoriduzione si verifica una diminuzione della massa di  $CeO_2$  già verso la fine della fase di riscaldamento, che precede la riduzione termica a  $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ . La differenza tra il peso del campione perfettamente ossidato e il peso dello stesso campione una volta ridotto corrisponde alla quantità di ossigeno rilasciata durante la fase di riduzione. Dalla conversione di quest'ultima in moli di  $O_2$  si ricava il parametro chiave  $\Delta\delta$  riferito alla capacità globale di scambio di ossigeno da parte della polvere di ceria sottoposta alle condizioni termiche descritte dal grafico TGA in figura 3.25. Si osserva subito la stretta correlazione tra  $\Delta m_{CeO_2}$  e  $\Delta\delta$ :

quanto maggiore è riduzione di massa del campione di CeO<sub>2</sub>, tanto maggiore sarà il rilascio di ossigeno e, di conseguenza, il valore del difetto molare  $\Delta\delta$ .

Il successivo processo di ossidazione, condotto ad una temperatura costante di 800 °C, viene effettuato esponendo le polveri ad una portata di CO<sub>2</sub> pari a 40 ml/min, con l'obiettivo di riportare la ceria al suo completo stato ossidato ( $\delta_{ox} = 0$ ) e generare l'effetto utile ricercato che consiste nella produzione di CO, il cui numero di moli sarà doppio rispetto a quello di O<sub>2</sub> ( $\Delta\delta/2$ ) rilasciate durante la fase di riduzione, in accordo con il bilancio di equazione 3.23a. A questo punto si hanno tutte le informazioni per stimare anche l'efficienza termochimica del processo, che quantifica il tasso di conversione dell'energia termica in energia chimica dei composti ottenuti. In tabella 3.4 si riportano quindi i risultati dei principali parametri per i tre diversi cicli redox sperimentali:

Ciclo	$\Delta m_{CeO_2}$ [mg]	$\Delta moli_{CeO_2}$ [mol]	$\Delta\delta$ [-]	$\dot{n}_{inert}$ [mol/s]	T <sub>riduz</sub> [°C]	P <sub>th</sub> [kW]
1	0.0363	0.21 10 <sup>-6</sup>	0.11 10 <sup>-5</sup>	2.976	1600	2
2	0.0384	0.23 10 <sup>-6</sup>	0.12 10 <sup>-5</sup>	2.976	1600	2
3	0.0643	0.37 10 <sup>-6</sup>	0.21 10 <sup>-5</sup>	2.976	1600	2

Ciclo	$moli_{H_2/CO}$ [mol]	$V_{H_2}/V_{CO}$ [m <sup>3</sup> ]	$\dot{V}_{H_2}/\dot{V}_{CO}$ [m <sup>3</sup> /s]	$\eta_{s.f.}$ [%]
1	0.227 10 <sup>-5</sup>	0.508 10 <sup>-7</sup>	0.508 10 <sup>-7</sup>	0.199 10 <sup>-2</sup>
2	0.241 10 <sup>-5</sup>	0.539 10 <sup>-7</sup>	0.539 10 <sup>-7</sup>	0.211 10 <sup>-2</sup>
3	0.402 10 <sup>-5</sup>	0.901 10 <sup>-7</sup>	0.901 10 <sup>-7</sup>	0.353 10 <sup>-2</sup>

Tabella 3.4 – Parametri di maggior rilievo relativi alle condizioni operative riscontrate durante la dimostrazione sperimentale effettuata con il termogravimetro STA 2500

Per avere un'ulteriore conferma dei rilasci di O<sub>2</sub> e CO, la portata in uscita dal termogravimetro è stata poi inviata ed analizzata da uno spettrometro di massa, al fine di rilevare l'abbondanza relativa dei vari ioni in fase gassosa. L'analisi spettrometrica è una tecnica analitica che consiste nella ionizzazione di molecole in fase gassosa, bombardate con un fascio di elettroni, e sulla successiva

separazione dei diversi ioni prodotti di diverso rapporto massa / carica [47]. Per effettuare un opportuno confronto tra l'analisi TGA e quella spettrometrica, andando così a mettere in evidenza le zone di riduzione/ossidazione con i quantitativi rilevati per i diversi composti chimici, occorre tener conto del ritardo temporale dell'analisi spettrometrica rispetto alla TGA, dovuta al tempo di percorrenza della portata gassosa all'interno del condotto che collega il termogravimetro allo spettrometro. Il calcolo del tempo di ritardo è molto semplice:

$$t_{delay} = \frac{V_{tube} [m^3]}{\dot{V}_{argon} \left[ \frac{m^3}{s} \right]} = \frac{A_{section} \cdot L_{tube}}{\dot{V}_{argon}} = \frac{1.25 \cdot 10^{-5} \cdot 2.3}{667 \cdot 10^{-9}} \cong 43 \text{ s} \quad (3.25)$$

A questo punto si riporta il grafico a doppio asse per la comparazione diretta tra l'analisi TGA e il test spettrometrico, riferiti entrambi agli stessi istanti temporali. Si osserva in particolare come in tutti e tre i processi di ossidazione, con l'esposizione diretta del campione ad una portata di CO<sub>2</sub> la produzione di CO riscontra un picco per poi stabilizzarsi ad un valore costante.

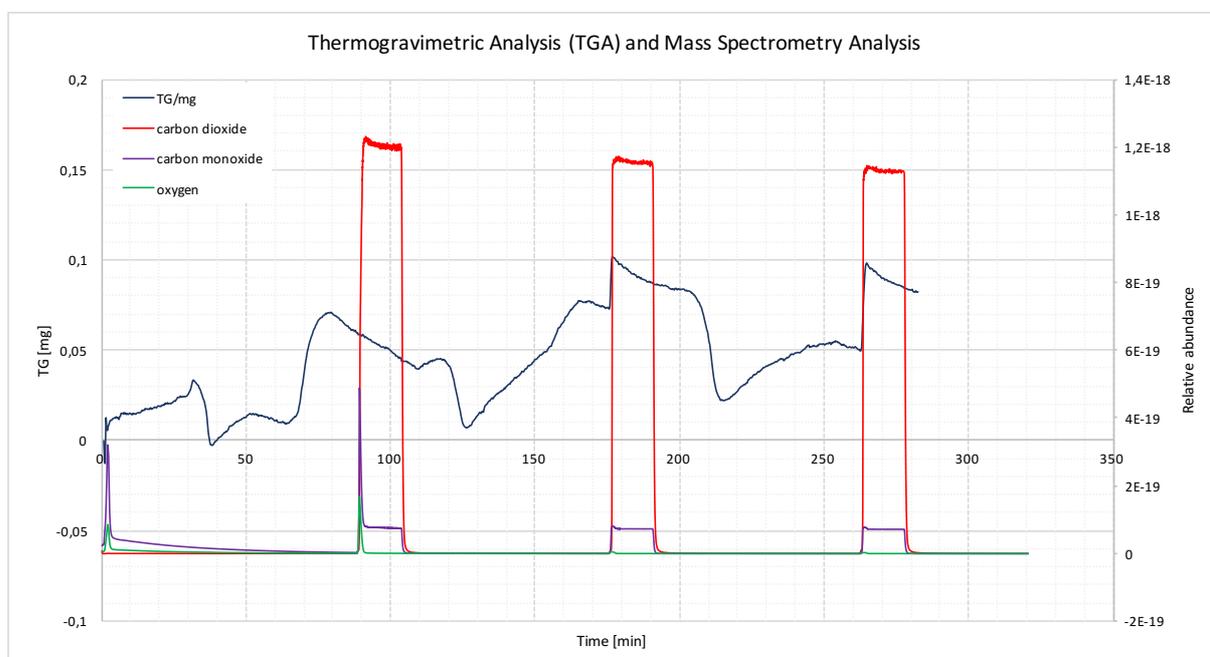


Figura 3.26 – Comparazione diretta tra il test TGA (effetti legati alla variaizone di massa del campione di ceria) e l'analisi spettrometrica (abbondanza relativa dei diversi ioni in fase gassosa)

Proprio in questa fase la polvere di ceria riacquisisce l'ossigeno ceduto nello step di riduzione, incrementando il proprio peso in maniera repentina di un valore pressoché simile alla massa persa nella riduzione. Il calo di massa risulta ben visibile nei grafici sottostanti, in cui viene mostrato come al diminuire della massa di ceria corrisponda un picco di  $O_2$  rilasciato dal campione durante la fase di riduzione del secondo e terzo ciclo.

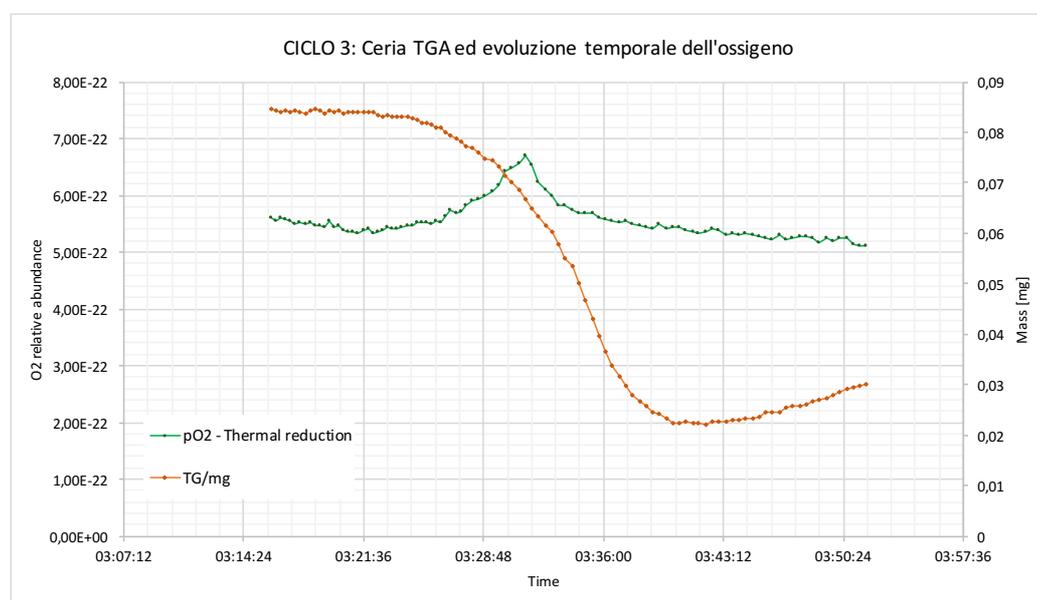
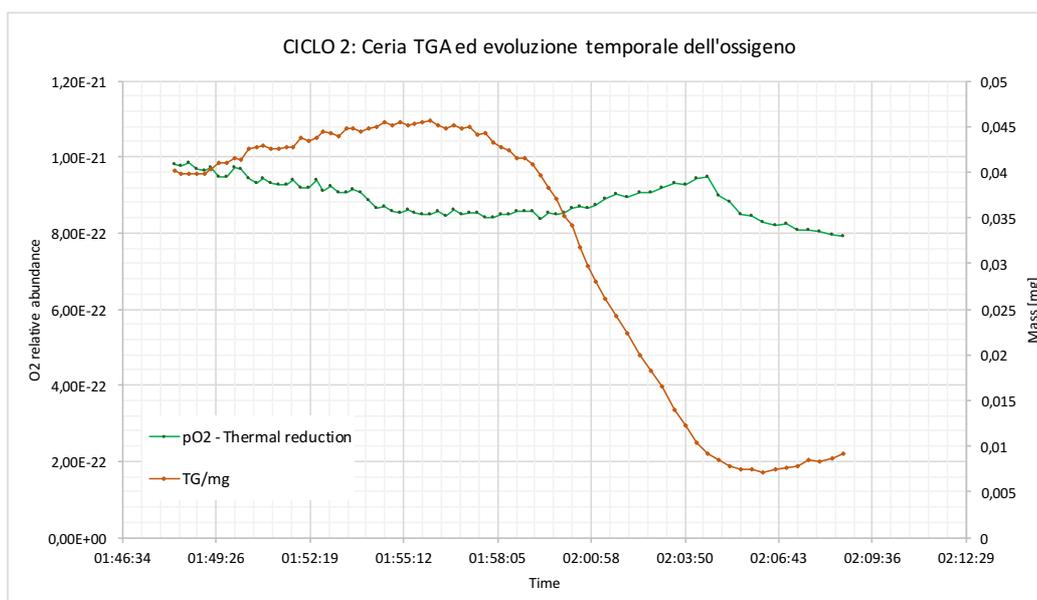


Figura 3.27 – Riduzione termica ciclo 2 (figura in alto): diminuzione di massa del campione di ceria rilevata dall'analisi TGA e corrispondente picco di  $O_2$  rilasciato. Riduzione termica ciclo 3 (figura in basso): in questo caso il picco di  $O_2$  rilasciato si verifica immediatamente con il calo di massa del campione.

## *Conclusioni*

Dall'evidenza sperimentale è emerso come la producibilità di CO sia fortemente legata alla capacità di scambio di ossigeno dell'ossido di cerio. L'adozione di un reattore solare a cavità, del tipo proposto al paragrafo 3.3, rappresenta sicuramente una valida soluzione per la riduzione termica continuativa della ceria. Disaccoppiando i processi, non solo fisicamente, ma anche a livello temporale, si ha la possibilità di gestire la successiva fase di ossidazione, con conseguente produzione di syngas, in un reattore separato. Questo grande vantaggio conferisce una notevole flessibilità all'intero sistema, in quanto rende possibile la produzione notturna di gas sintetico sfruttando la ceria ridotta durante il giorno. Un possibile aspetto negativo legato alla configurazione del reattore solare tubolare è legato al fatto di avere particelle in movimento, il che implica una notevole complessità nella gestione di grandi portate di polveri attraverso la zona calda in cui avviene la reazione. Non vanno inoltre escluse eventuali limitazioni imposte dai materiali dell'assorbitore, come la resistenza a flussi termici elevati, la massima temperatura operativa e la conducibilità termica variabile.

Per ottimizzare la produzione di CO occorre massimizzare il rilascio di ossigeno, a sua volta funzione della portata di gas inerte. Incrementando infatti la portata di argon si raggiungono valori di differenza molare  $\Delta\delta$  più elevati per via di una minore pressione parziale di ossigeno. In altre parole, uno smaltimento rapido ed efficace dell'ossigeno dalla zona di reazione ha sicuramente un effetto benefico sulla riduzione termica, poiché consente di ridurre quanto più possibile la polvere di ceria. I risultati dell'ossidoriduzione ottenuti in laboratorio, tramite il termogravimetro, forniscono una prova evidente della praticabilità dell'intero processo, seppur coinvolgendo masse limitate di campione. Le quantità di  $O_2/CO$  prodotte sono risultate esigue, ma occorre ricordare che la dimostrazione sperimentale consiste in un test termogravimetrico, che ha lo scopo di verificare l'effettiva fattibilità della reazione termochimica di interesse, e non in un test vero e proprio realizzato sul

campo. Le temperature dei mesi invernali non sono infatti sufficienti per poter portare a compimento le reazioni endotermiche sfruttando il solo calore di origine solare del paraboloide, ma grazie al modello teorico previsionale elaborato in vista di un possibile sviluppo futuro si è avuta conferma dell'idoneità del concentratore installato in Energy Center per la produzione di gas sintetico.

Accoppiare un disco solare, simile a quello installato in Energy Center, composto da meccanica, concentratore, motori con riduttori ed elettronica di inseguimento, dal costo indicativo di 18.000 €, con un reattore solare ad aerosol del tipo descritto al paragrafo 3.3 (il migliore attualmente tra quelli sperimentati), il cui prezzo si aggira intorno alle centinaia di migliaia di euro, rende tale tecnologia ancora non commercialmente sostenibile. Da una stima approssimativa della producibilità di syngas per milligrammo di ceria, ottenuto dalla sperimentazione in laboratorio, pari a circa  $0.00139 \frac{m^3 \text{ di } H_2/CO}{g \text{ di } CeO_2}$ , e considerando il costo dell'ossido di cerio sui 30 €/kg [48], sembra logico supporre un costo di produzione di H<sub>2</sub> e CO prossimo ai 21.58 €/m<sup>3</sup>. Tale cifra risulta ben distante dalle tariffe commerciali di vendita dell'idrogeno, prodotto mediante tradizionali processi di elettrolisi da fonti rinnovabili (costo H<sub>2</sub> ≈ 5-20 €/Nm<sup>3</sup>) [49]. Tuttavia, con la ricerca e lo sviluppo di ulteriori prototipi si persegue comunque l'obiettivo di ottimizzazione del processo e di abbattimento dei costi, in modo da rendere l'intero sistema più competitivo e progettabile su larga scala.

## Bibliografia

- [1] B. Ciborra, Enciclopedia delle Scienze, vol. Energia e Chimica, Novara: Istituto geografico De Agostani, 1999.
- [2] J. R. Scheffe e A. Steinfeld, Mater. Today, vol. 17, 2014, p. 341–348.
- [3] N. Armaroli e V. Balzani, Energia per l'astronave Terra, Bologna: Zanichelli, 2017.
- [4] G. V. Fracastoro, L'evoluzione delle fonti rinnovabili di energia nel contesto italiano ed europeo, Torino: Dipartimento di Energia - Politecnico di Torino, 2016.
- [5] M. Simonetti e G. Fracastoro, Dispense del corso di “Technology for renewable energy sources”, Politecnico di Torino.
- [6] M. Günther, Chapter 2 - Solar Radiation, Advanced CSP Teaching Materials a cura di, vol. 2, Kassel: Enermena - Deutsches Zentrum für Luft und Raumfahrt.
- [7] A. Giovannelli, Captatori solari ad alta temperatura per il ciclo termochimico zolfo iodio, Roma: Dottorato di Ricerca in Ingegneria Meccanica e Industriale, pp. 64-67.
- [8] S. Lambrughì e A. Serafino, Utilizzo dell'anidride carbonica in sistemi solari a concentrazione lineare, Milano: Facoltà di Ingegneria Industriale - Politecnico di Milano, 2011.
- [9] L. Scarpa, Nuove soluzioni progettuali per sistemi fotovoltaici con tensione di sistema maggiore di 1500 V, Torino: Tesi di Laurea Magistrale - Collegio di Ingegneria Elettrica, 2017.
- [10] «Sistema di coordinate equatoriali,» Febbraio 2020. [Online]. Available: [https://it.wikipedia.org/wiki/Sistema\\_di\\_coordinate\\_equatoriali](https://it.wikipedia.org/wiki/Sistema_di_coordinate_equatoriali).
- [11] «Sistema di coordinate eclittiche,» Giugno 2019. [Online]. Available: [https://it.wikipedia.org/wiki/Sistema\\_di\\_coordinate\\_eclittiche](https://it.wikipedia.org/wiki/Sistema_di_coordinate_eclittiche).
- [12] «Parabola solare con motore Stirling,» [Online]. Available: <http://www.rinnovabilandia.it/parabola-solare-con-motore-stirling-efficienza-temperatura/>.
- [13] J. Pye e K. Lovegrove, Fundamental principles of concentrating solar power (CSP) systems, Woodhead, 2012.
- [14] C. Zamparelli, «Collettori a concentrazione per l'impiego dell'energia termica solare,» Marzo 2012. [Online]. Available: [1] <http://www.solarconcentrators.eu/thermodynamic/it/introduzione-ai-concentratori-solari/35-descrizione-sistemi-solari-a-concentrazione/46-collettori-solari-a-concentrazione.html>.
- [15] J. Coventry e C. Andraka, Dish systems for CSP, vol. Solar Energy, 2017.
- [16] J. Cumpston, ANU - PhD thesis, 2016.
- [17] M. Günther, M. Joemann e S. Csambor, Parabolic Trough Technology, vol. Advanced CSP Teaching Materials, Kassel: Institute for Electrical Engineering, Rational Energy Conversion, University of Kassel.
- [18] Electronic Machining - El.Ma Srl, Manuale uso e manutenzione - Concentratore solare a disco, Riva del Garda, 2019.
- [19] A. Z. Hafez, A. Soliman, K. A. El-Metwally e I. Ismail, Design analysis factors and specifications of solar dish technologies for different systems and applications,

- Giza/Cairo University: Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016, p. 1019–1036.
- [20] C. Boucher, How to Model Solar Concentrators with the Ray Optics Module, COMSOL Blog, 2016.
- [21] L. Colombo, Studio parametrico delle prestazioni energetiche di collettori solari con concentratori parabolici composti (CPC) nella produzione di calore a media, Politecnico di Milano: Tesi di laurea in Ingegneria Energetica, 2012, pp. 53-54.
- [22] I. Encyclopædia Britannica, «Oscuramento al bordo,» Luglio 2019. [Online]. Available: [https://it.wikipedia.org/wiki/Oscuramento\\_al\\_bordo](https://it.wikipedia.org/wiki/Oscuramento_al_bordo).
- [23] C. Agrafiotis, M. Roeb e C. Sattler, A review on solar thermal syngas production via redox pair-based water/carbon dioxide splitting thermochemical cycles, Köln: Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014, pp. 254-285.
- [24] L. Ramponi e M. Santarelli, Polygeneration and advanced energy systems, Torino - PoliTo: Appunti del corso di PAES, 2019.
- [25] W. Villasmil, M. Brkic, D. Wuillemin e A. Steinfeld, Pilot scale demonstration of a 100-kWth solar thermochemical plant for the thermal dissociation of ZnO, vol. 136, ASME Journal of Solar Energy Engineering, 2014, pp. 1-11.
- [26] M. Rodríguez-Sánchez, R. Sánchez-González, C. Marugán-Cruz e D. Santana, New designs of molten-salt tubular-receiver for solar power tower, Madrid: SolarPACES, 2013.
- [27] U. Fabio, Analisi delle tecnologie solari termodinamiche a concentrazione, Cagliari: Università degli studi di Cagliari - Facoltà di Scienze, 2015, pp. 45-49.
- [28] J. Sattler, B. O'Connell e D. Norton, Solar Tower Technology, Advanced CSP Teaching Materials a cura di, vol. 8, Enermena - Deutsches Zentrum für Luft und Raumfahrt.
- [29] D. Y. Goswami e F. Kreith, Energy Conversion, vol. II, CRC Press, 2017.
- [30] J. Pye, M. Zheng, C. Asselineau e J. Coventry, An exergy analysis of tubular solar-thermal receivers with different working fluids, Beijing: Proceedings of the SolarPACES Conference, 2014, pp. 16-19.
- [31] A. Steinfeld, Solar thermochemical production of hydrogen, vol. 78, Solar Energy, 2005, pp. 603-615.
- [32] D. Marxer, P. Furler, J. Scheffe, H. Geerlings, C. Falter, V. Batteiger, A. Sizmann e A. Steinfeld, Demonstration of the Entire Production Chain to Renewable Kerosene via Solar Thermochemical Splitting of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>, vol. Energy & Fuels, 2015.
- [33] «SOLARJET demonstrates full process for thermochemical production of renewable jet fuel from H<sub>2</sub>O & CO<sub>2</sub>,» 2015. [Online]. Available: <https://www.greencarcongress.com/2015/04/20150428-solarjet.html>.
- [34] J. Scheffe e A. Steinfeld, Oxygen Exchange Materials for Solar Thermochemical Splitting of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>, vol. 17, Materials Today, 2014, pp. 341-348.
- [35] P. Furler, J. Scheffe e 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 Environ Sci, 2012, p. 98–103.
- [36] M. Welte, R. Barhoumi, A. Zbinden, J. R. Scheffe e A. Steinfeld, Experimental Demonstration of the Thermochemical Reduction of Ceria in a Solar Aerosol Reactor, vol. 55, 8092 Zürich, Switzerland and Gainesville, Florida 32611-6250, United States: Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, p. 10618–10625.

- [37] J. Scheffe, M. Welte e A. Steinfeld, Thermal Reduction of Ceria within an Aerosol Reactor for H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> Splitting, A. C. Society, A cura di, Zürich / Villigen: Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, pp. 2175-2182.
- [38] C. Perkins, P. Lichty e A. Weimer, Thermal ZnO dissociation in a rapid aerosol reactor as part of a solar hydrogen production cycle, vol. 33, Int. J. Hydrogen Energy, 2008, pp. 499-510.
- [39] R. J. Panlener, R. N. Blumenthal e J. E. Garnier, A thermodynamic study of nonstoichiometric cerium dioxide, vol. 36, J. Phys. Chem. Solids, 1975, pp. 1213-1222.
- [40] «Analisi termogravimetrica,» 13 Febbraio 2016. [Online]. Available: <https://www.chimicamo.org/chimica-analitica/analisi-termogravimetrica.html>.
- [41] «Analisi termica differenziale,» 4 Agosto 2013. [Online]. Available: <https://www.chimicamo.org/chimica-analitica/analisi-termica-differenziale.html>.
- [42] «Analisi termogravimetrica,» [Online]. Available: <http://www.wikipedia.org>.
- [43] «Termogravimetria,» [Online]. Available: <https://it.wikipedia.org/wiki/Termogravimetria>.
- [44] «Termogravimetria - Calorimetria differenziale a scansione in simultanea,» [Online]. Available: <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/it/prodotti-soluzioni/termogravimetria-calorimetria-differenziale-a-scansione-in-simultanea/sta-2500-regulus/>.
- [45] «Difetto di vacanza,» [Online]. Available: [https://it.wikipedia.org/wiki/Difetto\\_di\\_vacanza](https://it.wikipedia.org/wiki/Difetto_di_vacanza).
- [46] R. Jacot, R. Moré, R. Michalsky, A. Steinfeld e G. Patzke, Trends in the phase stability and thermochemical oxygen exchange of ceria doped with potentially tetravalent metals, vol. V, The Royal Society of Chemistry - Journal of Materials Chemistry, 2017, p. 19901–19913.
- [47] «Spettrometria di massa,» 2012. [Online]. Available: <https://www.chimicamo.org/chimica-analitica/spettrometria-di-massa.html>.
- [48] «Strumenti per analisi gemmologiche,» [Online]. Available: <http://www.gemmarum.it/macchine-da-taglio/polveri-di-lucidatura/ossido-di-cerio/37-022-2058-detail.html>.
- [49] G. Squadrito, Idrogeno da fonti energetiche rinnovabili, non solo un combustibile., Milano: Istituto di Tecnologie Avanzate per l'Energia "Nicola Giordano" (CNR-ITAE) - National Research Council of Italy, 2018.