

POLITECNICO DI TORINO

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



Relatore:

Prof. Davide PAPURELLO

Candidato:

Domenico ROMANIELLO

ANNO ACCADEMICO 2019 - 2020

Sommario

Introduzione	4
1. La concentrazione della radiazione solare	6
1.1 La radiazione solare.....	7
1.2 Radiazione termica e spettro solare.....	8
1.3 Radiazione diretta, diffusa e riflessa	12
1.4 Geometria Sole-Terra	13
1.5 Captazione e concentrazione della radiazione solare	16
1.6 Concentrazione della radiazione	19
1.7 Concentrazione teorica massima della radiazione solare	21
1.8 Temperatura massima teorica dell'assorbitore	24
1.9 Misurazione della radiazione solare.....	25
2. Cicli termochimici.....	31
2.1 Cicli volatili	33
2.2 Cicli non volatili	35
3 Tecnologia solare a disco	38
3.1 Collettore solare	39
3.2 Errori geometrici del collettore e materiali.....	44
3.3 Struttura del collettore.....	46
3.4 Dimensione del collettore	49
3.5 Tracciamento del Sole	50
3.6 Ricevitore	51
3.7 Perdite termiche.....	54
4. Modello di simulazione	56
4.1 Modellazione concentratore solare a disco	56
4.2 Modellazione ricevitore cilindrico	62
4.3 Simulazioni FEM	65
4.3.1 Simulazione 1:12 novembre 2019	66
4.3.2 Simulazione 2: 17 aprile 2019.....	69
4.3.3 Simulazione 3: mesi estivi.....	72
4.3.4 Simulazione 4: 12 febbraio 2019	80
5. Ciclo termochimico con Ossido di Cerio.....	83
5.1 Test sperimentali: Analisi Termogravimetrica (TGA).....	89
Conclusioni.....	97
Bibliografia	99

Abstract

Per permettere quella transizione verso una low carbon economy sono stati sviluppati e perfezionati processi di dissociazione combinata di CO₂ e H₂O, per la produzione di gas sintetico, basati sullo sfruttamento del calore di origine solare e di ossidi metallici. Un problema importante nella progettazione di tali sistemi sono le elevate temperature, la resistenza dei materiali e la separazione dei flussi gassosi. Altrettanto importante è la fonte solare, che non risulta essere costante durante i diversi mesi dell'anno e soprattutto durante l'arco della giornata.

Il seguente lavoro di tesi si pone l'obiettivo di studiare ed analizzare un concentratore solare parabolico a disco per la produzione di syngas. Inizialmente verranno introdotti i concetti teorici principali riguardanti la radiazione solare e le tecnologie di concentrazione solare, i cicli termochimici ed i materiali redox di interesse. Tra questi, l'ossido di Cerio si è affermato come materiale redox di riferimento per la realizzazione di cicli termochimici a due fasi e la conseguente generazione di combustibili sostenibili (CO e H₂).

Nella seconda parte analizzeremo il comportamento di un sistema reale: in collaborazione con l'Energy Center Lab di Torino verrà realizzato un accoppiamento diretto tra un impianto CSP e un ricevitore ceramico, con l'obiettivo, in particolare, di analizzare il comportamento ed i principali parametri del sistema al fine di comprenderne l'effettiva efficacia e fattibilità. Si focalizza l'attenzione sui 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. Fondamentale ai fini dell'ottimizzazione e della comprensione del funzionamento del sistema reale è il modello di simulazione implementato tramite COMSOL. Sarà possibile simulare la radiazione solare (metodo MonteCarlo) ed analizzare la distribuzione della temperatura e del flusso di potenza su un ricevitore.

Nel laboratorio di energetica del Politecnico di Torino, servendoci della TGA sarà inoltre analizzato il rendimento del ciclo termochimico di ossidoriduzione e valutata la quantità di combustibile prodotta.

Questo lavoro di tesi costituisce un buon punto di partenza per l'analisi di un sistema a concentrazione per la produzione di syngas ponendosi il fine di minimizzare i costi, massimizzare le prestazioni ed eventualmente permettere la diffusione di tale tecnologia su larga scala.

Introduzione

L'importanza delle fonti rinnovabili di energia è entrata nella consapevolezza di ampi strati della popolazione mondiale in concomitanza alla divulgazione di studi scientifici sui cambiamenti climatici connessi all'uso di fonti di energia fossili. Il surriscaldamento globale, infatti, rappresenta ormai un fenomeno inconfutabile, come dimostrano l'incremento della temperatura media di aria e oceani, lo scioglimento dei ghiacciai e l'innalzamento del livello del mare. Le attività umane rappresentano una delle principali cause di tale riscaldamento. Questo problema, sommato a questioni sempre più urgenti come la sicurezza degli approvvigionamenti energetici e la disponibilità di fonti fossili limitata nel tempo, ha spostato l'attenzione del dibattito internazionale sulla necessità impellente di rivedere l'attuale assetto del sistema energetico globale. In particolare, una riduzione delle emissioni nel settore energetico può avvenire solo in tre modi: utilizzando tecnologie e fonti energetiche a basse emissioni di carbonio, cosiddette low-carbon; consumando meno energia rispetto al passato; implementando tecnologie affidabili di cattura e sequestro del carbonio.

Tra le varie tecnologie, sicuramente, quella solare 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. Come conseguenza del graduale esaurimento dei combustibili fossili sono stati sviluppati e perfezionati processi di dissociazione combinata di CO_2 e H_2O , per la produzione di gas sintetico (syngas), basati sullo sfruttamento del calore di origine solare e di ossidi metallici. Tra questi, l'ossido di Cerio si è affermato come materiale redox di riferimento per la realizzazione di cicli termochimici a due fasi e la conseguente generazione di combustibili sostenibili (CO e H_2). La produzione di solar fuel per via termochimica è una delle soluzioni più attraenti nel panorama energetico mondiale. Con il termine combustibile solare si fa riferimento ad ogni vettore energetico che può essere trasportato, conservato e soprattutto prodotto sfruttando processi ad

energia solare. L'idrogeno gassoso molecolare è un combustibile pulito e dal più alto contenuto energetico per unità di massa rispetto a tutti gli altri combustibili, 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. Tramite lo stesso processo chimico sarà possibile ottenere carbonio, sotto forma di CO, a partire dall'anidride carbonica. 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 CO₂ 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. In collaborazione con l'Energy Center Lab di Torino verrà realizzato un accoppiamento diretto tra un impianto CSP e un ricevitore ceramico, con l'obiettivo, in particolare, di analizzare il comportamento ed i principali parametri del sistema al fine di comprenderne l'effettiva efficacia e fattibilità. Si focalizza l'attenzione sui 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'obiettivo del lavoro di tesi sarà quello di fornire un utile modello previsionale che consenta di effettuare una stima realistica della producibilità del sistema per i diversi periodi dell'anno che saranno poi verificati sul campo. 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 un andamento della temperatura e della radiazione solare che si ripete ciclicamente. 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.

1. La concentrazione della radiazione solare

Negli ultimi anni il crescente interesse nell' utilizzo dell'energia solare come fonte per processi ad alta temperatura ha portato allo sviluppo di numerosi prototipi di reattori solari. In essi l'energia solare concentrata viene assorbita e trasmessa ad un fluido di lavoro in vista di una conversione termica oppure termochimica. Per rendere l'energia solare un'alternativa economicamente competitiva ai combustibili fossili o all'energia nucleare è necessario sviluppare sistemi di conversione energetica (e di conseguenza reattori) ad alta efficienza. La configurazione di un reattore dipende fortemente da numerosi parametri relativi allo specifico processo termico/termochimico in esame: basti pensare che oltre alle temperature e alle pressioni di esercizio, le caratteristiche termodinamiche e cinetiche delle reazioni chimiche di interesse impongono restrizioni notevoli nella scelta della forma e delle dimensioni del reattore, nei materiali utilizzabili e nelle modalità di funzionamento. Inoltre, nel caso di reattori solari, è necessario considerare che lo sviluppo di un apparato efficiente dipende fortemente dalle caratteristiche del sistema di captazione e concentrazione solare con il quale deve essere accoppiato [Meier A., 1996]. Pertanto risulta di fondamentale importanza evidenziare anche tutte quelle grandezze che, pur essendo di competenza del sistema di captazione e concentrazione, comportano vincoli, spesso rilevanti, nella progettazione del ricevitore. In quest'ottica viene di seguito riportata una breve introduzione riguardante le caratteristiche della radiazione solare e gli aspetti fondamentali delle metodologie di captazione e concentrazione oltre a un'approfondita analisi bibliografica volta a riassumere lo stato dell'arte relativo ai ricevitori/reattori solari sviluppati per operare ad elevate temperature.

1.1 La radiazione solare

Il Sole è una stella al centro del nostro sistema solare ed ha un diametro di circa 1 392 000 Km (approssimativamente il diametro di 109 pianeti Terra) ed una massa di circa $2 \cdot 10^{30}$ Kg (330 000 volte la massa della Terra). Il Sole è composto da una massa gassosa di elementi e presenta una struttura a strati come riportato in figura.

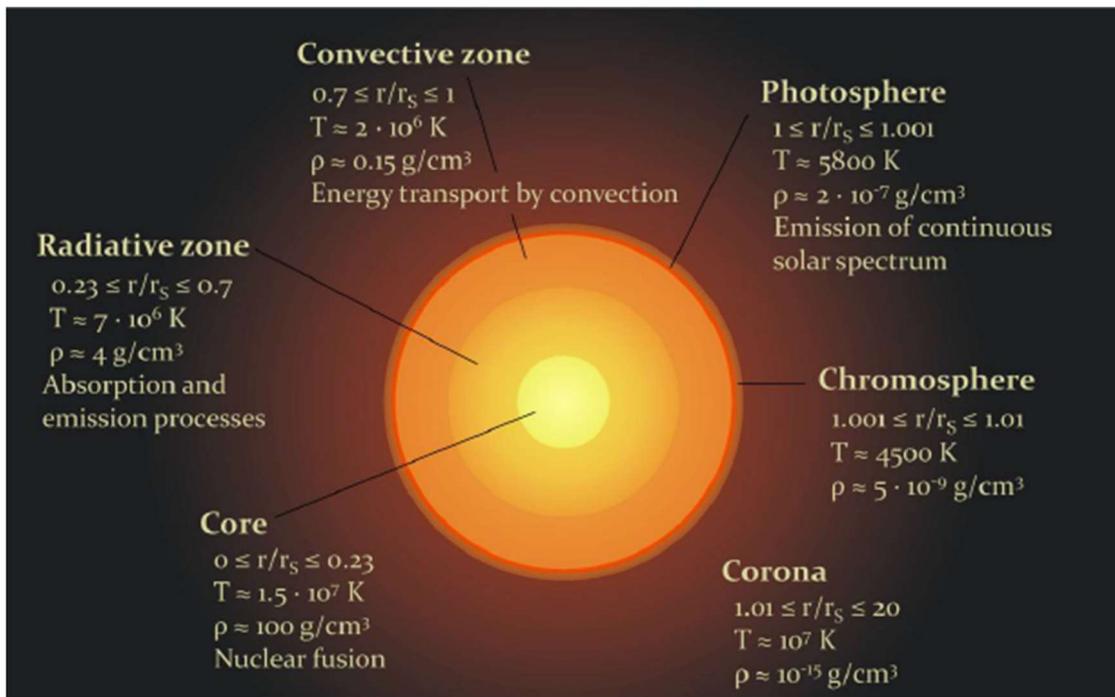
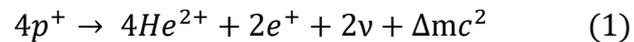


Figura 1.1. Struttura del Sole

Il centro del Sole ("Core") si estende per un valore pari allo 0,23 del raggio solare ed è caratterizzato da densità, pressione e temperatura (circa 15 000 000 K) molto elevati. Nel core abbiamo il processo di fusione nucleare: in questo processo i nuclei di idrogeno si fondono producendo nuclei di Elio. Il processo di fusione dell'idrogeno in elio caratterizza la fase iniziale della vita di una stella. Il Sole, essendosi formato oltre quattro miliardi e mezzo di anni fa, si trova in tale fase e vi permarrà per qualche miliardo di anni ancora. Tale prospettiva temporale fa sì che l'energia del Sole possa considerarsi inesauribile e quindi rinnovabile. La composizione percentuale in peso è la seguente: 75% Idrogeno, 23% Elio ed il 2% di altri elementi.

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



Lo strato adiacente è la zona radioattiva, che va dallo 0,23 allo 0,7 del raggio solare, con una temperatura media di 7 000 000 K. Anche per quanto riguarda pressione e densità si hanno valori nettamente inferiori rispetto al core. L'energia generata viene trasmessa per irraggiamento. Nella zona convettiva il plasma solare ha una densità molto bassa (circa 0.15 g/m^3) ed una temperatura di circa 2 milioni di Kelvin. L'energia viene trasmessa tramite fenomeni convettivi. La superficie visibile del Sole viene detta Fotosfera. Ha uno spessore che va dal centinaio al migliaio di chilometri con una densità molto ridotta ed una temperatura di circa 5800 K. Poi abbiamo la cromosfera e la sua corona, che è visibile solamente durante l'eclissi solare e rappresenta l'atmosfera solare.

1.2 Radiazione termica e spettro solare

L'energia solare è emessa nello spazio sotto forma di radiazione elettromagnetica ed è espressa attraverso varie grandezze radiometriche. Tale emissione è costante nel tempo, il che fa presupporre che il processo di fusione nucleare all'interno del Sole sia continuo e stabile e sia uguale in ogni direzione (isotropa). Tutti gli oggetti emettono radiazione elettromagnetica. La luce è una forma di radiazione elettromagnetica in un range specifico di frequenza e di lunghezza d'onda. Ma non tutti i corpi emettono luce, anzi, spesso noi li percepiamo non per la luce che emettono ma per quella che riflettono e che viene originata da altre fonti. Tuttavia, se riscaldiamo sufficientemente alcuni corpi, essi emetteranno luce: inizialmente saranno caratterizzati da una fioca luce rossa, e continuando a riscaldare, la luce tenderà prima al giallo e poi al bianco. Si può quindi osservare una dipendenza della

radiazione elettromagnetica emessa dalla temperatura, così come dipende dal materiale e dalle caratteristiche della superficie. La radiazione emessa da un corpo, collegata alla sua temperatura, è detta radiazione termica. Una comune idealizzazione è il corpo nero: un corpo che non riflette la luce incidente e che assorbe completamente la radiazione elettromagnetica.

La legge di Planck descrive la composizione spettrale della radiazione di un corpo nero in funzione della sua temperatura.

$$M(\lambda, T) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^2} \cdot \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1} \quad (2)$$

Dove: $h=6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ è la costante di Planck, $k=1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$ la costante di Boltzman e $c=2,998 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ la velocità della luce. La composizione spettrale della radiazione elettromagnetica per un corpo nero per temperature differenti è rappresentata in figura 1.2.

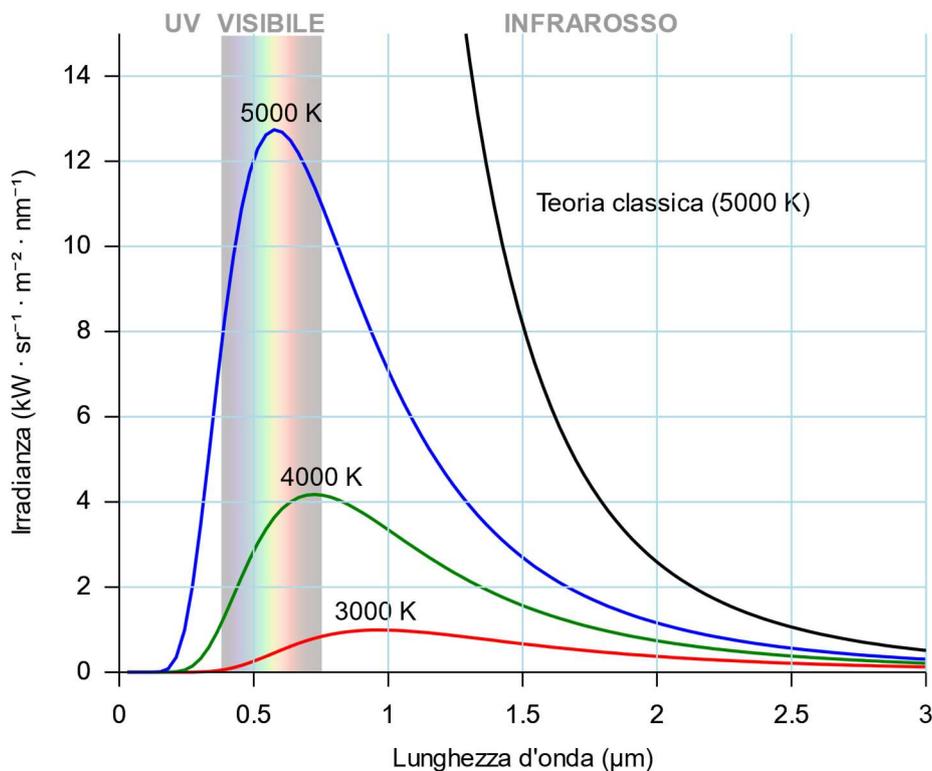


Figura 1.2. Legge di Planck per un corpo nero. In figura è riportata anche la curva che rappresenta la teoria classica di Rayleigh-Jeans: non è presa in considerazione in quanto non riproduce affatto i dati sperimentali. [1]

È possibile osservare che per ogni valore di temperatura abbiamo un massimo di intensità di radiazione che corrisponde ad un certo valore di lunghezza d'onda. Maggiore la temperatura, minore sarà il valore della lunghezza d'onda nel suo punto di massimo. Questa proprietà è espressa dalla legge di Wien (la lunghezza d'onda nel punto di massima emissione spettrale è inversamente proporzionale alla temperatura):

$$\lambda_{max} = b/T \quad (3)$$

con $b = 2,8978 \cdot 10^{-3} \text{ mK}$. Fondamentale è anche la legge di *Stefan-Boltzman* che mostra la dipendenza della potenza irradiata da un corpo nero dalla sua temperatura.

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

Dove $\sigma = \frac{2\pi^5 k^5}{15c^2 h^3} = 5,67 \cdot 10^{-8} \frac{W}{m^2 K^4}$ è la costante di Stefan-Boltzman ed A è la superficie del corpo. Queste tre relazioni ci permettono di definire completamente il fenomeno della radiazione termica e della radiazione solare. Dal punto di vista radiativo il Sole è un emettitore perfetto: ciò significa che si comporta come un corpo che assorbe tutta la radiazione incidente senza riflessione alcuna mentre il suo spettro di emissione, ossia la distribuzione dell'intensità energetica della radiazione in funzione della lunghezza d'onda, è descritto dalla legge di Plank e dipende solo dalla temperatura della superficie esterna. Il corpo nero è una idealizzazione, tuttavia la radiazione spettrale del Sole è simile allo spettro della radiazione di un corpo nero a circa 5780 K. L'area sottesa alle due curve in fig.1.4 risulta essere la stessa, ma le due curve non sono identiche. La radiazione con una lunghezza d'onda superiore ai 700 nm viene detta infrarossa (IR), mentre quella con valori inferiori ai 400 nm viene detta ultravioletta (UV). Esse occupano una porzione dello spettro ridotta rispetto alla luce visibile che ha un range che varia tra i 360-400 nm ed i 760-830 nm. I raggi caratterizzati da lunghezze d'onda molto piccole (raggi gamma, X, ultravioletti) sono i più energetici, viceversa le lunghezze d'onda più grandi sono associate ai raggi infrarossi e alle onde radio, che sono meno energetici.

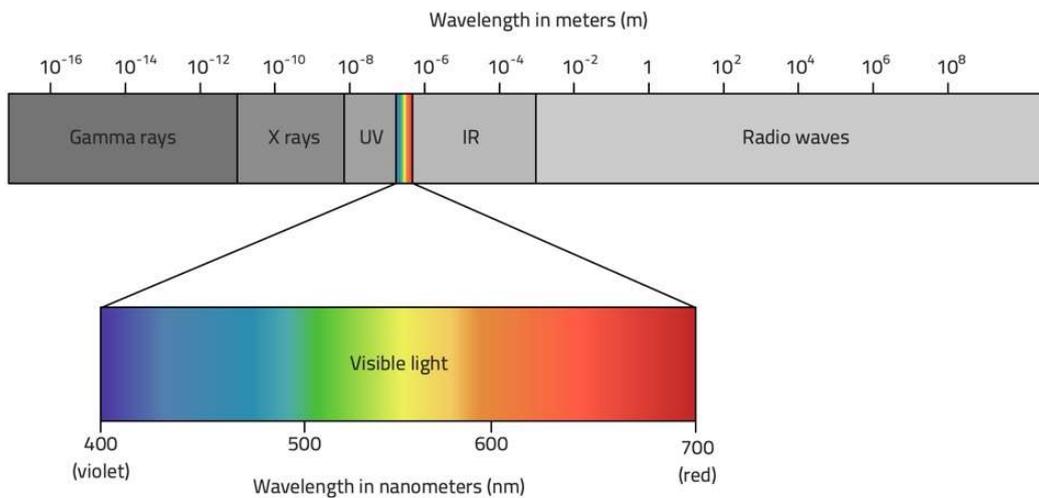


Figura 1.3. Spettro elettromagnetico.

Nell'attraversare l'atmosfera, una frazione dei raggi solari viene assorbita o deviata (scattering) a seguito degli urti con le molecole dell'atmosfera stessa (la riflessione è un caso particolare della dispersione o *scattering*). L'attenuazione interessa tutte le lunghezze d'onda dello spettro, però in maniera differenziata, per cui lo spettro elettromagnetico risultante assume un profilo irregolare (fig. 1.4).

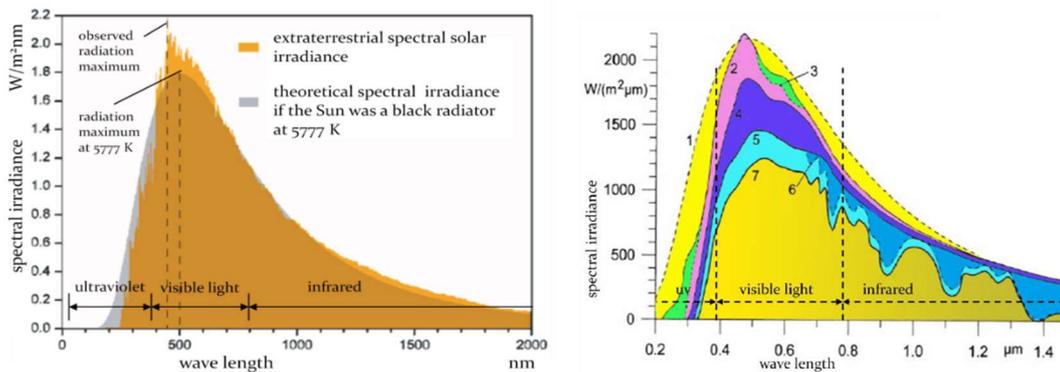


Figura 1.4. Spettro solare e radiazione che raggiunge superficie terrestre. È possibile distinguere: 1. Curva di Plank a $T=5780K$ ad una distanza media Sole-Terra; 2. Spettro solare al di fuori della atmosfera terrestre; 3. Assorbimento dovuto all'Ozono; 4. Assorbimento dovuto ad Ossigeno ed Azoto; 5. Scattering; 6. Assorbimento da vapore acqueo; 7. Radiazione solare massima che raggiunge la superficie terrestre [2, p. 25]

L'assorbimento atmosferico quindi riduce la radiazione solare che raggiungerà la superficie terrestre. L'Ozono (O_3) è responsabile dell'assorbimento quasi completo della radiazione con lunghezza d'onda inferiore ai 290 nm. Anche vapore acqueo e diossido di carbonio contribuiscono in questo processo soprattutto per quanto riguarda la radiazione infrarossa. Infine, Ossigeno ed Azoto sono responsabili dell'assorbimento per valori di lunghezza d'onda piuttosto elevati. La dispersione è un processo che provoca la deviazione della radiazione dalla loro traiettoria rettilinea. Nel caso della radiazione solare possiamo distinguere due tipi di *scattering*: Raylight-scattering e Mie-scattering. Raylight-scattering: è la dispersione della radiazione elettromagnetica da parte di particelle che sono caratterizzate da dimensioni molto inferiori rispetto alla lunghezza d'onda della radiazione. Quindi nel caso della luce, che ha una lunghezza d'onda caratterizzata tra i 380 nm ed i 780 nm, si parla di atomi o molecole. Il Raylight-scattering è direttamente proporzionale a λ^{-4} : avremo quindi che la luce caratterizzata da una lunghezza d'onda inferiore sarà dispersa più facilmente. Il Mie-scattering: è la dispersione dovuta a particelle molto più grandi con diametro della stessa dimensione della lunghezza d'onda. Quindi questo fenomeno è dovuto alle goccioline d'acqua e all'aerosol presenti in atmosfera e dipende fortemente dalle condizioni locali (presenza di nuvole o inquinamento dell'aria).

1.3 Radiazione diretta, diffusa e riflessa

I diversi fenomeni di estinzione fanno sì che non tutta la radiazione raggiunga la superficie terrestre. Lo scattering provoca inoltre che parte della radiazione solare non raggiunga il suolo come radiazione diretta ma come radiazione riflessa (che non ha una direzione ben definita). La radiazione diretta raggiunge la superficie terrestre seguendo una traiettoria rettilinea. L'irradianza globale sarà quindi il contributo di radiazione diretta, diffusa e riflessa (che dipende principalmente dalla riflettività del terreno). Un CSP può sfruttare solamente la radiazione diretta essendo caratterizzata da una direzione ben definita. La radiazione diffusa non può quindi essere usata in

questi sistemi, poiché, al fine di poter concentrare la radiazione solare, è necessario conoscere la direzione dei raggi solari e quindi la posizione apparente del Sole rispetto ad un osservatore. La posizione del Sole rispetto ad un osservatore terrestre dipende dai seguenti aspetti: la posizione dell'osservatore sulla Terra, la geometria Sole-Terra, fenomeni di rifrazione nell'atmosfera ed infine le condizioni meteorologiche. Il calcolo della posizione apparente del Sole è abbastanza complesso. Per determinare la direzione dei raggi sono disponibili diversi algoritmi come il *Michalsky algorithm* oppure il *NREL algorithm*.

1.4 Geometria Sole-Terra

È possibile considerare due prospettive diverse per determinare la posizione relativa tra Sole e Terra: quella Eliocentrica e quella Geocentrica. Partiamo dalla prospettiva Eliocentrica. Il moto della Terra intorno al Sole è detto di Rivoluzione, mentre quello di Rotazione, avviene intorno all'asse polare terrestre. Il piano di Rivoluzione viene detto piano ellittico. Il piano equatoriale, ovvero il piano perpendicolare all'asse terrestre, è inclinato rispetto al piano ellittico di circa 23.5° . Quindi questa inclinazione dell'asse terrestre rispetto alla normale del piano ellittico provoca una variazione periodica (annuale) delle condizioni di irraggiamento nei due emisferi caratterizzando l'alternarsi delle stagioni. Durante l'equinozio di primavera e di autunno le condizioni di irraggiamento per l'emisfero Nord e Sud sono le stesse. Durante il solstizio d'estate l'irraggiamento è massimo nell'emisfero nord e sarà minimo nell'emisfero sud. Il contrario avviene durante il solstizio d'inverno. Poiché la rivoluzione della Terra intorno al Sole si compie su un'orbita ellittica, la distanza tra i due non è costante nell'arco dell'anno. La distanza media è di poco meno di 150 milioni di km. Il Sole è situato in uno dei due fuochi: il Perielio (punto più vicino dell'orbita terrestre al Sole) è raggiunto verso gennaio, mentre l'Afelio agli inizi di luglio.

La forma della traiettoria del moto apparente di rivoluzione del Sole intorno alla Terra (fig.1.6) dipende dalla posizione dell'osservatore sulla Terra e più esattamente

dalla sua latitudine. Il piano orizzontale divide la volta celeste in due parti: la parte superiore è visibile per l'osservatore, la parte inferiore no. L'angolo compreso tra il piano orizzontale e quello equatoriale è pari a $90^\circ - \phi$, dove ϕ rappresenta la latitudine dell'osservatore. Ogni punto del pianeta è definito secondo le proprie coordinate geografiche: la longitudine, rispetto al meridiano di grado zero passante per Greenwich, e la latitudine, pari all'angolo che la verticale di un punto sulla superficie della Terra forma con il piano equatoriale, espresso in gradi Nord e Sud.

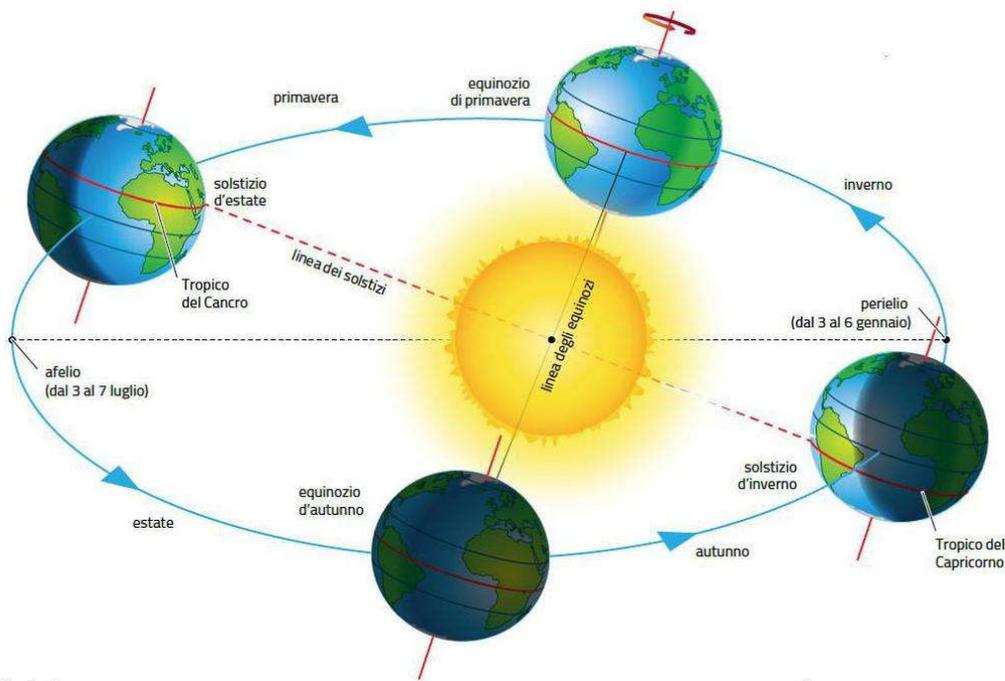


Figura 1.5. Punto di vista Eliocentrico. [3]

La linea verticale passante per l'osservatore interseca la volta celeste in un punto chiamato zenit. Nadir invece è il punto sulla volta celeste opposto allo zenit. L'intersezione dell'asse polare (asse passante per l'osservatore e perpendicolare al piano equatoriale) con la volta celeste determina il polo nord ed il polo sud celeste.

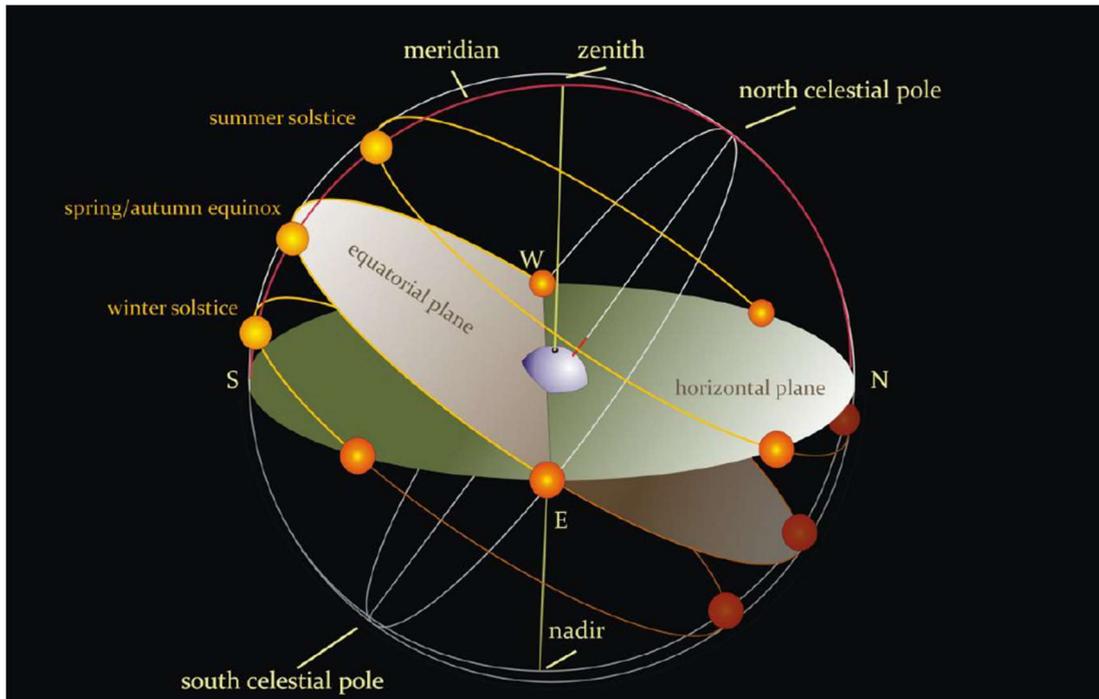


Figura 1.6. Punto di vista Geocentrico

Per descrivere la posizione del Sole (e quindi allo stesso tempo la direzione della radiazione solare) abbiamo bisogno di un sistema accurato di coordinate. Saranno necessari solo due angoli per descrivere la posizione del Sole rispetto alla Terra (non siamo interessati alla loro distanza). Avremo due sistemi di coordinate:

- a) sistema di coordinate equatoriale: considera il piano equatoriale come quello di riferimento. Le due coordinate sono la *declinazione* δ e l'*angolo orario* ω . La declinazione è l'angolo compreso tra il piano equatoriale e la linea osservatore-Sole. L'angolo orario è lo spostamento angolare verso est oppure verso ovest rispetto al meridiano locale. La declinazione è solo funzione del tempo ed assume un valore che oscilla tra i $23,45^\circ$ ed i $-23,45^\circ$. Non dipende dalla posizione geografica.

L'angolo orario è funzione dell'ora (hour of day "HoD"). Si tiene conto del movimento angolare apparente del Sole nel cielo e che la Terra ruota di circa 15° ogni ora.

$$\frac{\Delta\omega}{\Delta t} = \frac{15^\circ}{h} \quad (5)$$

- b) sistema di coordinate orizzontale: il piano orizzontale è assunto come piano fondamentale. Le due coordinate fondamentali sono l'altezza solare α_s , che è l'angolo compreso tra il piano orizzontale e la linea osservatore-Sole, e l'angolo di azimut γ_s , che indica lo spostamento angolare della proiezione del Sole sul piano orizzontale rispetto al Sud (negativo verso est e positivo verso ovest). È possibile esprimere le coordinate del sistema considerando anche l'angolo di zenit $\vartheta_z = 90^\circ - \alpha_s$.

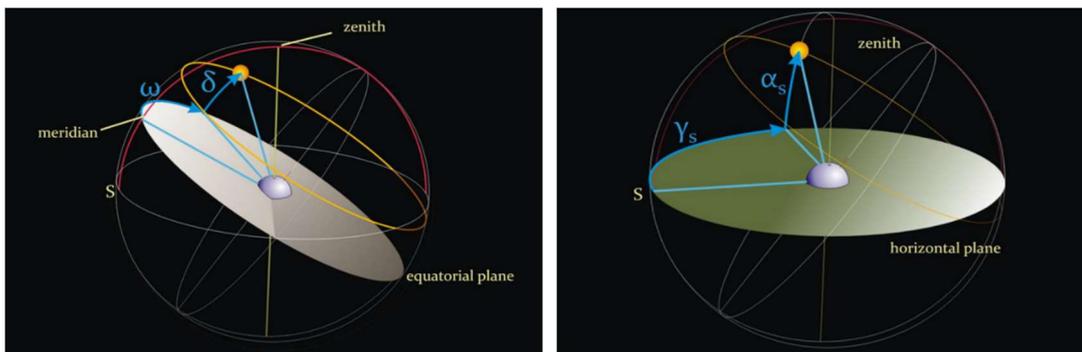


Figura 1.7. Sistema di coordinate equatoriale ed orizzontale

1.5 Captazione e concentrazione della radiazione solare

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

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

$$\cos(s) = \cos(\vartheta_z) = \cos\varphi \cdot \cos\delta \cdot \cos\omega + \sin\varphi \cdot \sin\delta \quad (6)$$

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

$$\gamma_s = \text{sign}(\omega) \left| \cos^{-1} \left(\frac{\sin\theta \cdot \cos\theta_z - \sin\delta}{\cos\phi \cdot \sin\theta_z} \right) \right| \quad (7)$$

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

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

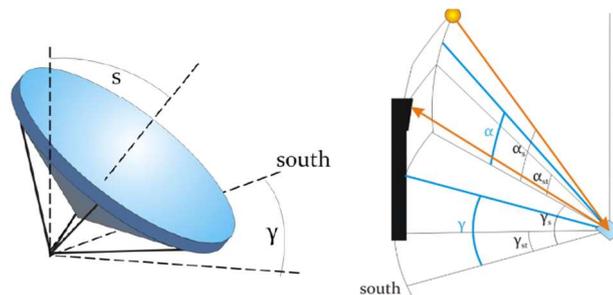


Figura 1.8. Angoli di riferimento in un sistema a concentrazione puntuale e per un impianto con torre solare

Valgono quindi le seguenti:

$$\gamma_{hs} = \frac{\gamma_{st} + \gamma_s}{2} \quad (8)$$

$$\alpha_{hs} = \frac{\alpha_{st} + \alpha_s}{2} \quad (9)$$

Questi due angoli vengono determinati per uno specifico campo solare e per una specifica torre solare.

Un sistema a concentrazione lineare richiede un sistema di tracciamento ad un asse. Teoricamente l'asse di tracking può essere orientato in qualunque direzione, ma gli

allineamenti est-ovest (consente un numero di regolazioni inferiori durante l'arco della giornata) ed il nord-sud sono i preferiti. Per il primo tipo di configurazione abbiamo quindi il vantaggio di avere a mezzogiorno che l'intera apertura è sempre rivolta verso il Sole, mentre a causa degli elevati angoli di incidenza avremo performances ridotte durante le prime e le ultime ore del giorno.

L'allineamento nord-sud ha il vantaggio di avere delle performance del collettore più equilibrate durante il giorno, ma presenta anche una differenza di prestazioni tra estate e inverno che risulta essere maggiore. Tra le due configurazioni la seconda risulta essere la preferita a livello commerciale, grazie alla maggiore resa energetica e alle già menzionate inferiori variazioni di potenza. L'orientamento può essere descritto dall'angolo di zenit del collettore s , che è l'angolo compreso tra il piano ottico e la linea verticale verso lo zenit, e l'angolo di azimut γ , che indica l'orientamento dell'apertura dello specchio rispetto all'orizzonte (dove: sud=0° ed ovest=90°).

$$\tan s = \tan \theta_z |\cos(\gamma - \gamma_s)| \quad (10)$$

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

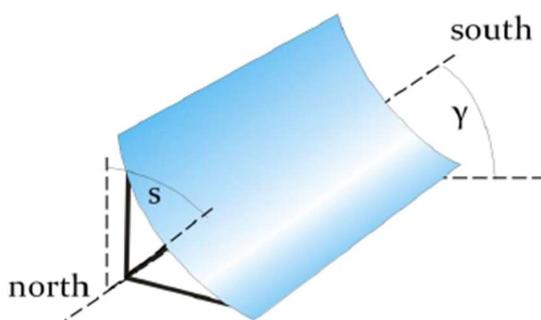


Figura 1.9. Angoli di tracking. In questo caso è mostrato l'allineamento nord-sud.

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

$$\tan s = \tan \theta_z |\cos \gamma_s| \quad (11)$$

In questo caso $\gamma = 0^\circ$ se $|\gamma_s| < 90^\circ$ oppure $\gamma = 180^\circ$ se $|\gamma_s| > 90^\circ$.

L'angolo di incidenza sui dischi solari è sempre pari a 0° in quanto abbiamo un sistema di tracking a due assi. Per quanto riguarda invece i sistemi di concentrazione solare in linea, l'angolo di incidenza dipende dalla posizione del Sole e dall'allineamento del collettore. Per l'allineamento nord-sud l'angolo di incidenza viene calcolato nel seguente modo:

$$\cos\theta = \sqrt{\cos^2\theta_z + \cos^2\delta \cdot \sin^2\omega} \quad (12)$$

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

$$\cos\theta = \sqrt{1 - \cos^2\delta \cdot \sin^2\omega} \quad (13)$$

1.6 Concentrazione della radiazione

Gli specchi parabolici possono avere un punto di concentrazione (dischi solari) oppure una linea focale (parabolic trough). Sfruttando le proprietà geometriche della parabola è possibile ridurre il problema della concentrazione ad un caso bidimensionale. La parabola ha un punto focale, il che vuol dire che la radiazione che arriva parallela al suo asse viene riflessa in modo tale da passare per tale fuoco. Considerando fig. 1.10, dove la parabola ha funzione $y=px^2$, le linee rosse rappresentano la radiazione solare entrante (parallele all'asse della parabola) e che riflesse, attraverseranno il fuoco F, qualunque sia il punto in cui essa colpisce lo specchio. La lunghezza focale sarà $f=1/(4p)$ e quindi possiamo esprimere la funzione della parabola come:

$$y = \frac{1}{4f}x^2 \quad (14)$$

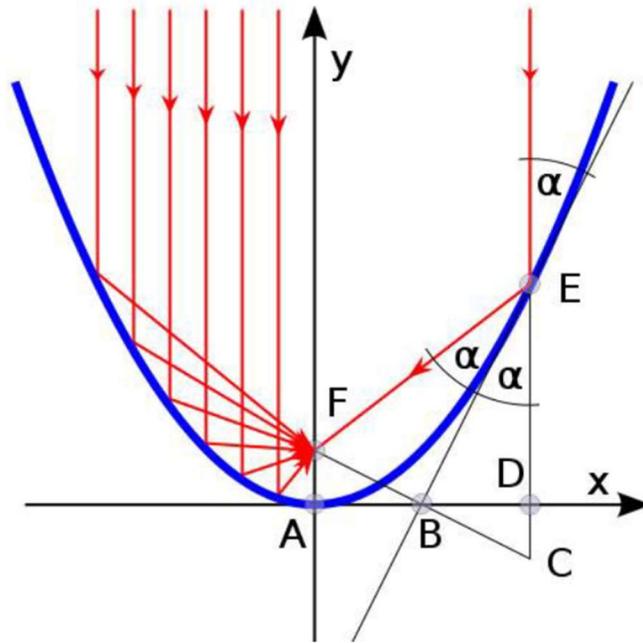


Figura 1.10. Traiettoria della radiazione parallela all'asse di uno specchio parabolico

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

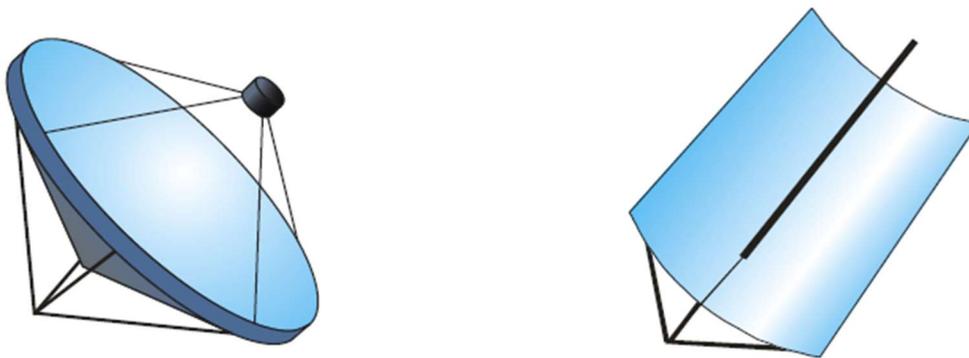


Figura 1.11. Concentrazione puntuale(paraboloide) e lineare (parabolic trough)

1.7 Concentrazione teorica massima della radiazione solare

Il rapporto di concentrazione C è definito come il rapporto tra il flusso radiante dopo la concentrazione e il flusso radiante prima della concentrazione. In molti casi questo rapporto può essere approssimato con il rapporto tra la superficie di apertura del sistema ottico e la superficie del ricevitore:

$$C = \frac{\text{superficie di apertura}}{\text{superficie del ricevitore}}$$

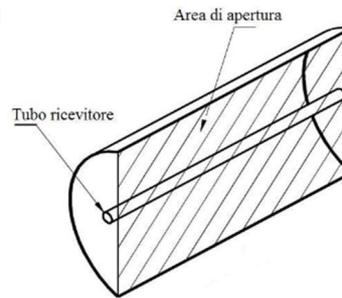


Figura 1.12. Area di apertura per generico ricevitore parabolico

Ricordando che la distanza Sole-Terra è una quantità finita avremo una diffusione angolare (angular spread) della radiazione solare diretta. Questo angolo viene detto *solar beam angle* $\alpha_D = 0,53^\circ$ e ci permette di valutare il valore massimo di concentrazione. La legge di conservazione di *étendue* prevede che in un sistema ottico ideale il prodotto tra l'area di apertura A e del ricevitore A' per l'angolo solido in cui si propaga la radiazione è costante. Un sistema ottico ideale è un sistema nel quale non abbiamo perdite di energia a causa dell'assorbimento: il coefficiente di riflessione è pari ad uno così come il coefficiente di trasmissione. È possibile riscrivere la legge di *étendue* considerando il quadrato del seno del *beam angle*:

$$A \sin^2 \frac{\alpha}{s} = A' \sin^2 \frac{\alpha'}{s}. \quad (15)$$

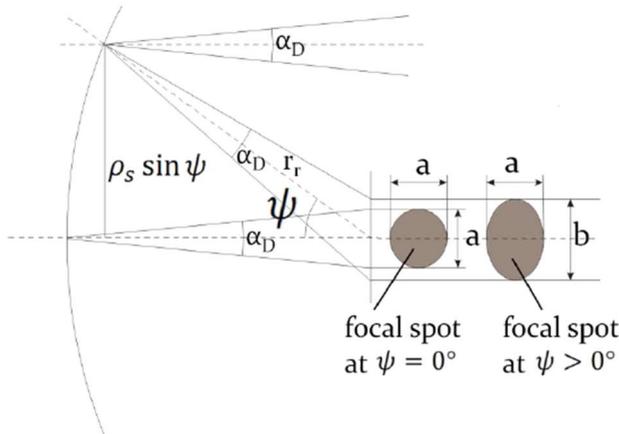
Il valore di concentrazione massimo si ottiene per un valore di $\frac{\alpha'}{2} = 90^\circ$.

$$C_{max} = \left(\frac{A}{A'} \right)_{max} = \left(\frac{\sin^2 \frac{\alpha'}{2}}{\sin^2 \frac{\alpha_D}{2}} \right)_{max} = \frac{1}{\sin^2 0,267^\circ} = 46200 \quad (16)$$

Queste considerazioni però valgono nel caso di concentrazione puntuale. Nel caso in cui invece la radiazione incidente viene concentrata linearmente non verrà più considerato il quadrato del seno.

$$C_{max} = \left(\frac{A}{A'}\right)_{max} = \left(\frac{\sin \frac{\alpha'}{2}}{\sin \frac{\alpha_D}{2}}\right)_{max} = \frac{1}{\sin 0,267^\circ} = 215 \quad (17)$$

Per il caso reale consideriamo ricevitori piani, assunzione realistica per i dischi solari ma non per i parabolic trough. Consideriamo prima uno specchio parabolico: l'immagine del Sole sul piano focale è un punto sfocato la cui dimensione e forma dipende dalla superficie di apertura e dal *rim angle* ψ .



$$a = r_r \alpha_D$$

$$b = \frac{r_r \alpha_D}{\cos \psi}$$

Figura 1.13. Punti focali per un paraboloide

Considerando che tutti i punti abbiano una stessa distanza dal fuoco F pari a r_r . L'immagine del Sole sul piano focale avrà una forma circolare con diametro $d_{im} = \frac{r_r \alpha_D}{\cos \psi'}$ con una superficie pari a $A_{im} = \frac{\pi r_r^2 \alpha_D^2}{4 \cos^2 \psi}$. La superficie di apertura è invece uguale a $A_{ap} = \pi r_r^2 \sin^2 \psi$ ottenendo quindi un rapporto di concentrazione

$$C = \frac{A_{ap}}{A_{im}} = \frac{4}{\alpha_D^2} \sin^2 \psi \cos^2 \psi. \quad (18)$$

Il valore massimo di concentrazione è ottenuto per $\psi = 45^\circ$:

$$C_{max} = 46200 \cdot 0,5 \cdot 0,5 = 11500 \quad (19)$$

Questo valore è nettamente inferiore rispetto a quello ottenuto precedentemente (46200) in quanto prima si faceva riferimento ad un massimo puntuale, mentre in questo caso si considera un valore medio di concentrazione dell'immagine solare.

Nel caso di un parabolic trough di lunghezza l , $A_{ap} = 2lr_r \sin\psi$ con l'immagine del sole pari a $A_{im} = \frac{\pi r_r \alpha_D}{4c\theta}$ ottenendo quindi:

$$C_{max} = 107,5$$

Anche questa volta il valore di concentrazione reale è inferiore. Questi valori risultano però validi solo in caso di specchi ideali e per la geometria specificata. Si può dire che in generale i valori ottenuti nel caso reale per uno specchio parabolico oscilla tra i 2000-6000, mentre per i parabolic trough si ottengono valori di concentrazione pari a 82. Quindi avremo che il valore della concentrazione massima reale è influenzato dai seguenti aspetti:

- Imperfezioni geometriche: imperfezioni (microscopiche o macroscopiche) sulla superficie dello specchio oppure l'errata orientazione del riflettore;
- Limitazioni del materiale: coefficiente di riflessione inferiore a 1, quindi parte della radiazione non sarà riflessa ma assorbita;

I valori di irradiazione che si ottengono nel punto focale non risultano essere omogenei. Nel caso di un disco solare si ottiene una distribuzione gaussiana come è possibile osservare dalla seguente figura.

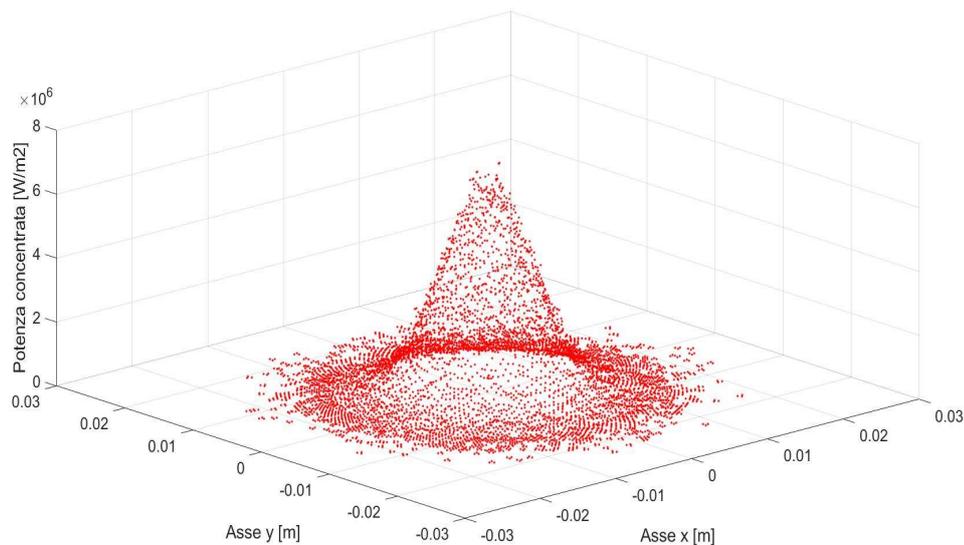


Figura 1.14. Distribuzione gaussiana della potenza nel punto focale. Prova sperimentale effettuata in data 12/11/2019 con il concentratore solare con un valore di irraggiamento di 400 W/m^2 .

1.8 Temperatura massima teorica dell'assorbitore

La temperatura massima raggiungibile sul ricevitore dipende dal rapporto di concentrazione. Secondo la legge di Stefan-Boltzman, l'emittanza (potenza emessa per unità di superficie) radiante di un corpo nero con superficie A e temperatura T è calcolata nel seguente modo:

$$P = A\sigma T^4 \quad (20)$$

L'emittanza radiante del Sole ($A = 4\pi r_s^2$, $T = T_s$) sarà:

$$P_s = 4\pi r_s^2 \sigma T_s^4 \quad (21)$$

La potenza che raggiunge l'apertura del collettore, considerando che r_{SE} è la distanza Sole-Terra, e trascurando l'influenza atmosferica, avremo:

$$\dot{Q}_{ap} = \frac{A_{ap} P_s}{4\pi r_{SE}^2} = \frac{A_{ap} 4\pi r_s^2 \sigma T_s^4}{4\pi r_{SE}^2} = A_{ap} \sigma T_s^4 \frac{r_s^2}{r_{SE}^2} \quad (22)$$

La potenza radiante dell'assorbitore, considerandolo come un corpo nero, ammonta a:

$$P_{ab} = A_{ab} \sigma T_{ab}^4 \quad (23)$$

La temperatura massima dell'assorbitore è ottenuta quando la potenza radiante dell'assorbitore eguaglia la potenza ricevuta sul collettore:

$$P_{ab} = A_{ab} \sigma T_{ab}^4 = \dot{Q}_{ap} = A_{ap} \sigma T_s^4 \frac{r_s^2}{r_{SE}^2} \quad (24)$$

Essendo α_D molto piccolo possiamo approssimare $\alpha_D \approx \tan \alpha_D = \frac{2r_s}{r_{SE}}$, quindi segue

che $\frac{\alpha_D^2}{4} = \frac{r_s^2}{r_{SE}^2}$. Considerando che $C = \frac{\text{superficie di apertura}}{\text{superficie del ricevitore}}$ otteniamo:

$$\frac{r_s^2}{r_{SE}^2} = \frac{1}{C_{max}} \quad (25)$$

Alla fine, quindi otterremo dalla seguente la temperatura dell'assorbitore:

$$A_{ab}\sigma T_{ab}^4 = A_{ap}T_S^4 \frac{1}{C_{max}} \quad (26)$$

Ma $\frac{A_{ap}}{A_{ab}} = C$, quindi:

$$T_{ab} = T_S \left(\frac{C}{C_{max}} \right)^{\frac{1}{4}} = 5780K \left(\frac{C}{46200} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (27)$$

Quest'ultima equazione mostra la dipendenza della temperatura dell'assorbitore dal rapporto di concentrazione. Maggiore è C, maggiore sarà la temperatura. Ma questa equazione tiene conto di un caso ideale: prima di tutto l'assorbitore è considerato come corpo nero e la presenza di un rivestimento selettivo del ricevitore può ridurre l'emissione radiale con conseguente incremento della temperatura. In secondo luogo, il ricevitore può essere protetto da un rivestimento (una protezione in vetro o plastica), che riflette oppure assorbe parte della radiazione provocando come nel caso precedente un incremento della temperatura dell'assorbitore. Abbiamo inoltre che in questo caso ideale è considerata solo la radiazione. Altri processi di scambio termico (conduzione e convezione) non sono stati presi in considerazione. Non è stato considerato anche l'effetto dell'atmosfera che riduce la radiazione solare che raggiunge il ricevitore e quindi la temperatura.

1.9 Misurazione della radiazione solare

I pianeti del sistema solare possono intercettare solo una frazione dell'energia irradiata dal Sole nello spazio. Nel caso della Terra la 'sezione' utile ai fini dell'intercettazione della radiazione solare corrisponde approssimativamente a un cerchio di raggio medio pari a 6367 km. Questo cerchio, considerata la distanza media della Terra dal Sole, se fosse disposto perpendicolarmente alla direzione di provenienza dai raggi solari e in assenza di atmosfera, riceverebbe una *potenza radiante* pari a 174 milioni di gigawatt. Se ora dividiamo questa potenza per l'area del cerchio terrestre "esposto" al Sole, abbiamo una *potenza radiante (W) per unità di*

area (m^2), detta *costante solare*, pari a $1366,9 W/m^2$ (watt solari che raggiungono un pannello di superficie pari a un metro quadro, purché disposto nelle stesse condizioni di prima, ossia perpendicolarmente ai raggi e senza il filtro dell'atmosfera). I valori di radiazione solare effettivamente riscontrabili sul suolo terrestre sono condizionati però dai seguenti fattori:

- la distanza della Terra dal Sole: il nostro pianeta raggiunge il punto più vicino al Sole in gennaio (*perielio*) e quello più lontano a luglio (*afelio*). Per tener conto di ciò nel calcolo dell'irradianza, occorre apportare alla costante solare una correzione la cui entità cambia anch'essa a seconda del periodo dell'anno. Si tratta in ogni caso di valori abbastanza ridotti: +3,5% a gennaio, quando si ha l'irradianza massima = $1414,7 W/m^2$, e -3,3% a luglio (irradianza minima = $1321,8 W/m^2$);
- la presenza dell'atmosfera: i vari strati dell'atmosfera terrestre costituiscono un filtro che attenua la luce solare. Il valore dell'irradianza sulla superficie del nostro pianeta scende a circa $1000 \div 1050 W/m^2$, raggiunto in condizioni di tempo sereno nelle zone in cui il Sole è allo zenit (ovvero i suoi raggi sono perpendicolari alla superficie);
- l'influenza delle nubi: questo è l'elemento meno quantificabile perché il fenomeno nuvoloso è irregolare nel tempo e molto variabile in intensità. Quando si manifestano condizioni d'intensa copertura nuvolosa, i raggi diretti del Sole sono completamente schermati dalle nubi e il contributo alla misura dell'irradianza al suolo proviene esclusivamente dalla radiazione "diffusa". Come risultato, l'irradianza stessa scende fino a valori dell'ordine di $50 \div 100 W/m^2$ e anche meno;
- la forma sferoidale della Terra. Sin qui, per calcolare l'irradianza, ci si è idealmente riferiti a una superficie disposta perpendicolarmente alla direzione d'arrivo dei raggi solari; con riferimento alla superficie terrestre, per definizione orizzontale, questa condizione si raggiunge nel momento in cui il Sole si dispone esattamente nel punto di *zenit*. Quando invece il Sole non è allo zenit, sebbene la potenza trasportata dai raggi sia la stessa, l'irradianza

che incide sulla superficie si attenua in misura tanto più pronunciata quanto più la direzione d'arrivo dei raggi si discosta dalla verticale. A causa della rotazione terrestre, durante il giorno il Sole cambia continuamente la propria posizione nella volta celeste e, ovviamente, nelle ore notturne scompare del tutto; inoltre, la forma approssimativamente sferica del nostro pianeta fa sì che lo stesso percorso giornaliero del Sole nella volta celeste differisca da un luogo geografico all'altro (più in alto nella fascia tropicale, meno alle nostre latitudini). Come conseguenza di tutto ciò, alle nostre latitudini, in nessun momento dell'anno il Sole arriva allo zenit, mentre nella fascia tropicale tale posizione viene raggiunta nel solo istante di mezzogiorno.

In sintesi, l'irradianza globale al suolo, su una superficie disposta orizzontalmente, varia da istante a istante, da stagione a stagione e da un luogo geografico all'altro; il fenomeno aleatorio delle nubi, poi, rende ancor più irregolare e imprevedibile l'andamento dei valori d'irradianza nel corso del tempo. Tenendo conto di tutte queste contingenze (giorno/notte, estate/inverno, sereno/nuvoloso ecc.) in Italia Centrale si riscontra, al suolo, un valor medio d'irradianza globale orizzontale pari a 1500 KWh/m² anno. Man mano che ci si sposta verso le regioni settentrionali questo valore diminuisce (1200 KWh/m² anno, pianura Padana), mentre al Sud, com'è facilmente intuibile, si registrano valori considerevolmente più alti (oltre 1700 KWh/m² anno). [4]

Questi dati sono preziosi: la progettazione, la taratura, e la scelta dell'orientazione degli elementi captanti degli impianti che sfruttano la fonte solare, richiedono una puntuale conoscenza della potenza effettivamente ricavabile dal Sole. I progetti che riguardano impianti ad energia solare richiedono dati affidabili sulla radiazione locale. Le misurazioni possono essere effettuate sul suolo o tramite satelliti. Le differenze principali sono che le misure da satellite richiedono un lavoro più complesso, ricoprono un'area ben più vasta e permettono di comparare diversi siti. Le misurazioni da terreno sono locali e richiedono un arco temporale ben più ampio per

ottenere dati affidabili (hanno un'affidabilità ed una precisione maggiore rispetto alle misurazioni da satellite).



Figura 1.15. Radiazione globale in ITALIA su superficie orizzontale. [5]

Per le misurazioni dal terreno abbiamo diversi strumenti utilizzati per misurare la radiazione diretta, quella diffusa e la radiazione globale. Il piranometro a termopila è uno strumento standard per la misurazione della radiazione globale: è costituito da una serie di termocoppie (termopila) ed una cupola in quarzo. La cupola ha una duplice funzione, quella di ridurre il range di misurazione per la radiazione infrarossa (range compreso tra i 300 ed i 3000 nm) e di proteggere il dispositivo dai diversi agenti

ambientali (es: inquinamento). Il principio di funzionamento si basa sulla misurazione della differenza di temperatura in due punti diversi dello strumento, il centro ed il bordo di una superficie assorbente nera. Questa superficie viene riscaldata dalla radiazione che attraversa la cupola. È possibile usare questi strumenti anche per la misurazione della radiazione diffusa equipaggiando il sistema con uno *shadow ring*, anello che ombreggia continuamente la superficie sensibile. Possiamo quindi determinare la radiazione diretta considerando che quest'ultima è la differenza tra radiazione globale e diffusa.

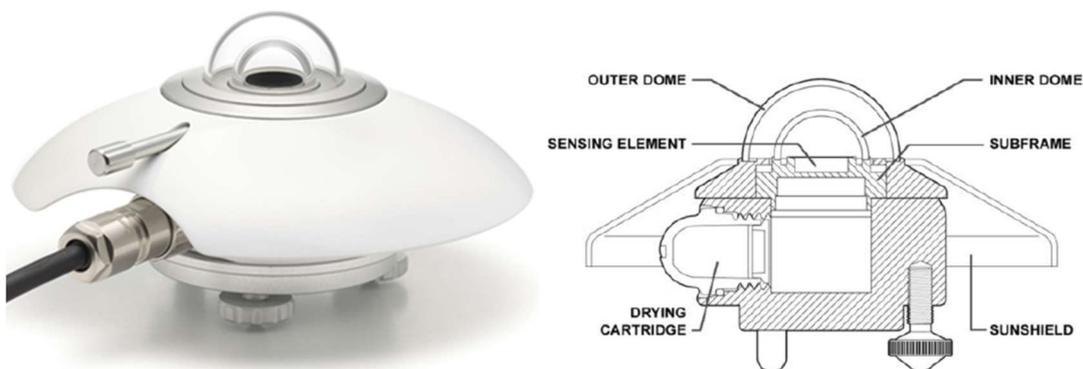


Figura 1.16. Piranometro [6]

Questa è la soluzione più economica per la misurazione della radiazione diffusa. Per misurare la radiazione diretta un altro strumento è il pireliometro: l'apertura frontale è dotata di una finestra di quarzo che funziona come filtro per la radiazione solare con un range compreso tra i 200 nm ed i 4000 nm. Il principio di funzionamento è lo stesso del piranometro ma in questo caso il dispositivo deve sempre essere orientato verso il Sole e quindi necessita di un sistema di tracking biassiale. La precisione di misurazione del pireliometro è molto elevata, con un errore inferiore al 2%, ma richiede continua manutenzione e pulizia. Ottenere una misura *in situ* sufficientemente esatta della radiazione solare richiede molto tempo ed è soprattutto costosa. Inoltre se la misurazione non è effettuata nell'arco dell'intero anno non può essere considerata affidabile. Questo tipo di misurazioni sono locali e non forniscono informazioni per regioni molto estese. Una possibile alternativa è l'utilizzo di dati satellitari che ricoprono regioni ben più vaste e permettono di confrontare rapidamente potenziali siti solari [7].

Il Politecnico di Torino è dotato di una stazione meteo che rileva le principali grandezze meteorologiche (temperatura, umidità relativa, velocità e direzione del vento, irradianza solare) ed è previsto il rilievo della qualità dell'aria. La strumentazione installata presso la sede centrale, prodotta dalla società EKO, comprende principalmente un inseguitore solare sul quale sono montati un piranometro, un pireliometro ed uno spettro radiometro.



Figura 1.17. STR-22G SunTracker equipaggiato con pireliometro, piranometro e shadow ball

Il sistema di inseguimento è molto preciso, essendo dotato non solo di un sensore solare, ma anche di un sistema di controllo in grado di calcolare la posizione del sole. Nella modalità sensore solare un rivelatore a fotodiode consente di individuare il sole e di compensare il disallineamento del localizzatore causato, ad esempio, da un'errata installazione. Quando il sole è oscurato dalle nuvole, il dispositivo segue il percorso solare mediante un sistema di calcolo in loop. In generale, la modalità di tracciamento verrà commutata automaticamente in base alle condizioni di radiazione solare per mantenere la massima precisione di tracciamento possibile. Per la misurazione della DNI viene usato un pireliometro MS-56.

2. Cicli termochimici

Con il termine syngas si fa riferimento ad una miscela di gas, principalmente H₂ e CO con percentuali molto basse di CH₄ e CO₂. Ci sono principalmente tre modi per produrre syngas sfruttando l'energia solare:

1. Fotochimica/fotobiologica;
2. Termochimica;
3. Elettrochimica;

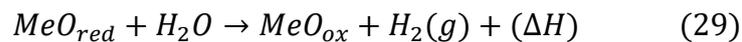
Mentre il primo processo è caratterizzato da basse temperature e quindi permette di sfruttare direttamente l'energia dei fotoni solari, nel secondo caso invece si richiede l'ausilio di un sistema CSP (*Concentrated Solar Power*). Infatti i cicli termochimici sfruttano calore ad elevata temperatura che viene ottenuta mediante la concentrazione della radiazione solare su un particolare ricevitore. Tra le possibili reazioni chimiche avremo: il reforming del gas naturale, la gassificazione ed i cicli di dissociazione (esempio: dissociazione dell'acqua '*Water Splitting (WS)*'). Un sistema CSP può essere sfruttato per ottenere indirettamente il syngas fornendo l'elettricità necessaria per far avvenire il processo di elettrolisi. La reazione di reforming solare richiede una temperatura inferiore rispetto ad un processo di dissociazione, che però sfrutta la CO₂ come reagente. Quest'ultimo aspetto è molto importante in quanto rientra perfettamente nell'idea di "valorizzare" la CO₂ (e quindi sfruttarla come fonte) piuttosto che considerarla semplicemente come prodotto di scarto.

La reazione chimica di WS permette di ottenere idrogeno e ossigeno dalla dissociazione dell'acqua. La dissociazione termica dell'acqua (termolisi) in un singolo step risulta essere teoricamente la soluzione più conveniente ma richiede temperature molto elevate, nell'ordine dei 2500 K. Un altro problema è la separazione dei prodotti, ovvero H₂ ed O₂, al fine di evitare mix esplosivi. Un ciclo termochimico, cioè una serie di reazioni chimiche in numero maggiore o uguale a due, consente di lavorare con temperature inferiori: la temperatura massima di un qualsiasi step è sempre inferiore rispetto a quella ottenibile nella reazione di

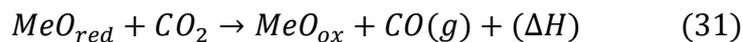
termolisi. I cicli termochimici, a differenza della termolisi, permettono quindi di bypassare il problema della separazione di H₂/O₂ e quindi operare a temperature inferiori.

La ricerca sui cicli termochimici iniziò nel 1960, per poi ottenere i maggiori risultati tra il 1970 ed il 1980. Gran parte degli sforzi furono portati avanti da industrie e da quegli enti di ricerca impegnati nel settore nucleare al fine di diversificare l'uso dell'energia termica fornita dai reattori nucleari. I principali risultati furono raggiunti dal Joint Research centre di Ispra in Italia, dalla Westinghouse negli U.S.A e dall'istituto di ricerca nucleare giapponese.

Di particolare interesse sono i cicli termochimici a due step basati su reazioni di ossidazione-riduzione: durante il primo step, che è endotermico e a temperatura molto elevata, l'ossido metallico (a valenza maggiore), è soggetto ad una riduzione termica che porta alla formazione di un ossido caratterizzato da uno stato di valenza inferiore. Nel secondo step, che invece è esotermico, l'ossido che è stato ridotto viene ossidato di nuovo ottenendo il composto iniziale ottenendo idrogeno. Avremo quindi un'operazione ciclica, come è possibile vedere nel seguente schema di reazione:



Un vantaggio di questo ciclo termochimico è che è possibile sfruttarlo anche per ottenere monossido di carbonio fornendo nel secondo step CO₂ anziché H₂O:



È possibile distinguere i cicli termochimici in "non volatile" e "volatile" a seconda che la specie contenente il metallo rimanga allo stato condensato o meno durante l'intero processo [8].

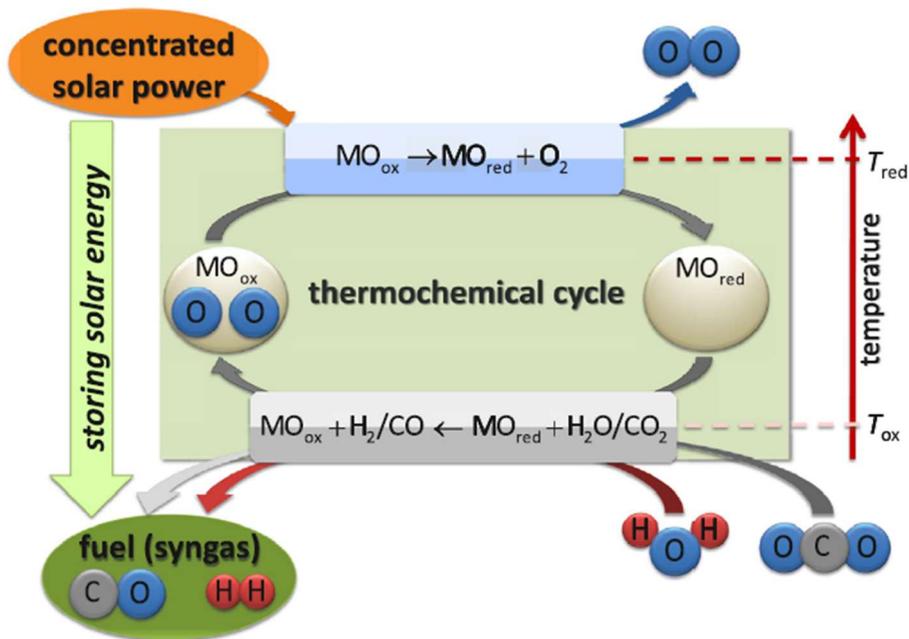


Figura 2.1. Schema generale di un ciclo termochimico, in cui il calore necessario per la riduzione viene fornito mediante CSP

2.1 Cicli volatili

Le temperature richieste per le reazioni di decomposizione termica sono molto elevate e spesso superano il valore della temperatura di fusione delle specie riducenti. Così, i cicli volatili tipicamente mostrano una transizione di fase solido-gas del metallo oppure dell'ossido, che risulta essere benefica dal punto di vista termodinamico in quanto si ottiene un maggiore guadagno di entropia. Uno dei problemi comuni di questi cicli è la ricombinazione dei prodotti di dissociazione nell'ossido di partenza.

Tra i vari ossidi metallici/metalli che è possibile considerare per il processo di dissociazione dell'acqua, particolare importanza assume il sistema ZnO/Zn. Lo Zinco è caratterizzato da una serie di caratteristiche termodinamiche favorevoli: ha un peso atomico ridotto, è abbastanza non-prezioso per reagire con l'acqua e presenta un elevato contenuto energetico rendendolo interessante come vettore energetico trasportabile. La temperatura di dissociazione di ZnO è di circa 2300 K, mentre lo

Zinco fonde a 692 K ed ha un punto di ebollizione pari a 1180 K. Alcune ricerche condotte dal gruppo di ricerca del Swiss Federal Institute of Technology hanno mostrato che confrontando due cicli termochimici che sfruttano energia solare concentrata quali Zn/ZnO e FeO/Fe₃O₄ si ottengono delle efficienze di conversione pari al 39% e al 29% rispettivamente [9]. Studi più recenti, basandosi sull'analisi della seconda legge della termodinamica, hanno cercato di verificare il potenziale per produrre syngas da questo ciclo. A 2235 K e pressione di 1 bar, con ΔG=0, per ottenere syngas con rapporto molare H₂:CO uguale a 2, l'efficienza del ciclo raggiunge il 31,5%, non considerando però il recupero di calore. È possibile ottenere efficienze maggiori, superiori al 52,1%, considerando il recupero del calore sensibile e latente dei prodotti caldi che escono dal reattore. I prodotti di reazione vanno immediatamente raffreddati per evitare la ricombinazione: l'efficienza di raffreddamento dipende dal rapporto di diluizione di Zn(g) con il gas inerte e dalla temperatura della superficie sulla quale questi prodotti sono raffreddati. Il secondo step è caratterizzato dall'ossidazione del metallo elementare usando H₂O/CO₂ ottenendo H₂/CO e l'ossido metallico che viene recuperato e "riciclato". Questo step non necessita del calore solare, ed essendo i due step disaccoppiati, la produzione di H₂ e/o CO può avvenire su domanda e quindi anche indipendentemente dalla disponibilità solare del sito [10].

1° step: riduzione endotermica di ZnO (T>2000K)



2° step: ossidazione esotermica di Zn in ZnO con produzione di gas (T<1300K)



L'ossidazione esotermica di Zn per ottenere H_2/CO è stata analizzata e si è notato che la presenza dell'inerte ZnO influenza sia la cinetica di ossidazione che la conversione finale di Zn. [11]

La presenza di altri inerti come Al_2O_3 non ha effetto positivo sulla conversione di Zn al contrario invece di ZnO. Altri esempi di cicli volatili sono:

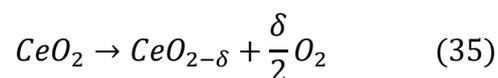
- Ciclo CdO/Cd;
- Ciclo SnO_2/SnO ;
- Ciclo GeO_2/GeO .

2.2 Cicli non volatili

In questo tipo di ciclo di ossidazione-riduzione gli ossidi rimangono allo stato solido durante l'intero processo, bypassando il problema della ricombinazione. Diversi materiali possono essere sfruttati, e poiché rimangono allo stato solido, proprietà come area superficiale specifica, dimensione delle particelle e porosità sono molto importanti. Una delle maggiori difficoltà riscontrate nello studio di queste caratteristiche, però, non risulta essere quello di produrre materiali con elevata area superficiale oppure alta porosità, ma di conservare tali proprietà ad elevate temperature e soprattutto al ripetersi di diversi cicli. Uno dei problemi comuni riguarda la procedura di screening dei materiali. Le proprietà spesso sono determinate tramite test effettuati in condizioni di ricottura, che sono parecchio meno severe rispetto a quelle di funzionamento (reazioni di riduzione termica e dissociazione dell'acqua). Quindi non è sempre garantito che, ad esempio, tutti gli additivi utilizzati durante il processo di sintesi siano stati rimossi e non si hanno certezze riguardo i meccanismi che hanno luogo durante la reazione di riduzione termica o nella reazione dell'ossido con H_2O/CO_2 . Bisogna anche tenere conto che, per quanto riguarda la temperatura di riduzione termica, valori ottenuti da diversi test su materiali appartenenti alla stessa famiglia hanno determinato valore di temperatura differenti. Questa variazione è legata alla presenza di specie organiche

che non sono state completamente rimosse prima del TR-WS test. La pre-calcinazione, processo di riscaldamento ad alta temperatura protratto per un tempo necessario ad eliminare tutte le sostanze volatili da una miscela solida o da un singolo composto, consente di evitare questo tipo di problema. Anche il processo di riduzione stesso presenta alcune difficoltà: in diversi studi vengono considerati test di riduzione chimica piuttosto che termica utili per confrontare vari materiali e la loro capacità di rilasciare ossigeno. In molti casi, per questi tipi di test (chiamati *Temperature Programmed Reduction*) viene usato H₂ come riducente. Tale test, però, non garantisce che un materiale ridotto chimicamente mostri lo stesso comportamento di un materiale ridotto termicamente e quindi non è detto che rilasceranno una stessa quantità di ossigeno. Un metodo più “oggettivo” consiste nel testare i materiali nelle loro condizioni di funzionamento: cicli di riduzione termica con le elevate temperature ottenute tramite concentrazione solare e ossidazione con H₂O e/o CO₂ [12].

Uno dei materiali più utilizzati è l’ossido di cerio non stechiometrico: la reazione di riduzione avviene a temperature superiori a 1500 K, mentre l’ossidazione richiede temperature inferiori ai 1000 K:



La composizione di equilibrio, ovvero il valore del difetto di ossigeno δ in funzione della temperatura e della pressione parziale dell’ossigeno, risulta essere di particolare importanza. La quantità di prodotti ottenibili da un intero ciclo dipende dalla massa di ossigeno che può essere rimossa dal reticolo cristallino durante lo step di riduzione. In letteratura è presente una grande quantità di dati, non solo riguardanti CeO₂ e Ce₂O₃ ma molte altre fasi distinte. Interessante è il Cerio non stechiometrico CeO_{2- δ} con δ che ha un valore inferiore a 0,29 e che consiste in una soluzione solida di Ce³⁺ in CeO₂. La legge di azione di massa prevede che δ sia proporzionale a $p_{O_2}^{-1/6}$ oppure $p_{O_2}^{-1/4}$. [13]

Sono in corso anche studi per fornire alla comunità scientifica maggiori informazioni riguardanti l'effetto delle specie dopanti. L'utilizzo di dopanti introduce difetti di ossigeno estrinseco nella struttura cristallina del Cerio a causa degli stress legati alla differenza di dimensioni tra il dopante e Ce^{4+} . Utilizzando ioni Th^{4+} la struttura cristallina si espande incrementando il contenuto di Th^{4+} . Allo stesso tempo l'energia di riduzione per Ce^{4+}/Ce^{3+} viene a diminuire. Invece con Hf^{4+} (ione di acido fluoridrico) e con Zr^{4+} (Zirconio) avremo un trend opposto. Sarà quindi possibile modificare le proprietà chimiche (riduzione) e fisiche (trasporto) scegliendo il tipo di catione più adatto. [14]

3 Tecnologia solare a disco

I concentratori solari a disco sono tra le tecnologie più piccole, se confrontate con gli altri CSP. Le taglie tipiche sono comprese tra i 5 KW_e ed i 25 KW_e , ma possiamo avere sistemi di dimensioni ancora più ridotte per utilizzo domestico, che consentono anche un funzionamento decentralizzato e off-grid. Essendo un sistema modulare sono possibili anche applicazioni su larga scala. Un esempio è l'impianto realizzato in Georgia nel 1980, costituito da 114 concentratori a disco con una potenza totale di 450 KW_e . L'impianto ha funzionato fino al 1990 ed era anche in grado di fornire potenza termica (sotto forma di calore a 173 °C) ad una fabbrica. Quella dei dischi solari è una tecnologia piuttosto antica. Delle proprietà geometriche ed in particolare delle proprietà ottiche di un paraboloide se ne parlava già nel 200 a.C., in Grecia, con Diocle. Le applicazioni nel campo moderno comprendono: antenne satellitari, telescopi riflettenti, riscaldatori solari. Anche la fiamma olimpica viene accesa sfruttando l'energia solare che viene concentrata tramite un disco parabolico.



Figura 3.1. Disco solare con motore Stirling, Sandia National Laboratories, Albuquerque, New Mexico. [15]

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

3.1 Collettore solare

Come in ogni sistema a concentrazione solare, il parametro più importante è il rapporto di concentrazione, definito come il rapporto della densità del flusso radiante nel punto focale (oppure allo stesso tempo l'immagine del Sole G_{im}) con la radiazione diretta sulla superficie di apertura del collettore $G_{b,ap}$. Quest'ultima, però, coincide con la radiazione normale diretta (*Direct Normal Irradiance*), quindi:

$$C = \frac{G_{im}}{G_{b,ap}} = \frac{G_{im}}{DNI} \quad (37)$$

Possiamo approssimare il tutto considerando il rapporto di concentrazione geometrico, dato dal rapporto dell'area di apertura del collettore (proiezione) con l'area del punto focale:

$$C_G = \frac{A_{ap}}{A_{im}} \quad (38)$$

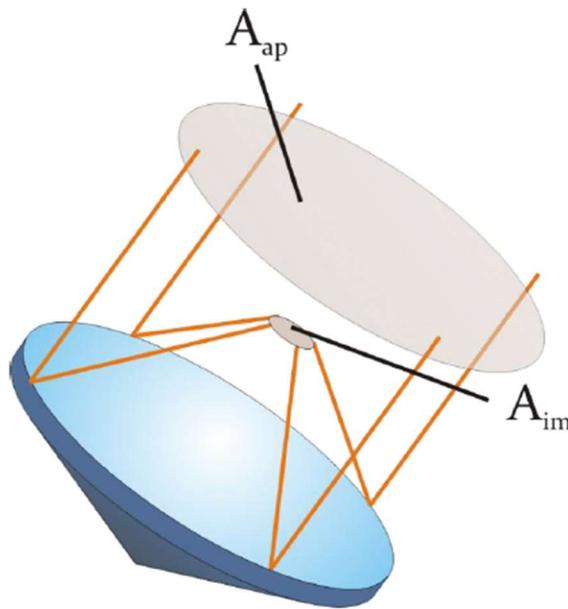


Figura 3.2. Superficie di apertura e del punto focale

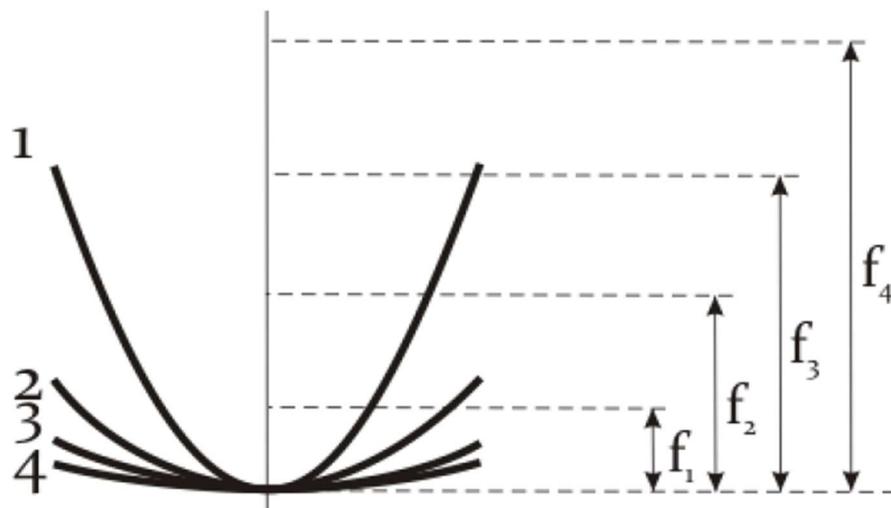


Figura 3.3. Lunghezza focale come parametro di forma

Un disco solare ha la forma di un paraboloide: la figura geometrica di un paraboloide è infinita nella sua dimensione, mentre uno specchio parabolico copre solo una sezione finita. Due semplici parametri definiscono la forma e la dimensione del collettore. Il paraboloide è circolare (non ellittico o iperbolico), quindi un disco solare è un paraboloide rotazionale ottenibile dalla rivoluzione della parabola intorno al proprio asse. Analiticamente un paraboloide può essere descritto in un sistema di coordinate cartesiane come $x^2 + y^2 = 4fz$, dove f è la lunghezza focale.

In uno specchio parabolico tutti i punti sul bordo sono alla stessa distanza dal vertice. La superficie del paraboloide può essere descritta considerando l'area di apertura, il diametro di apertura e l'angolo di *rim* ψ , ovvero l'angolo compreso tra l'asse ottico e la linea tra il punto focale ed il bordo dello specchio.

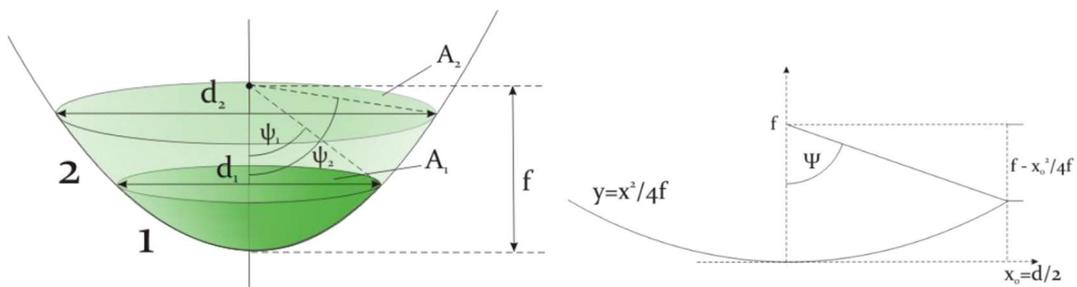


Figura 3.4. Parametri geometrici parabola

Spesso la dimensione assoluta del collettore non è di nostro interesse. Fondamentale è la sua forma: due collettori hanno la stessa forma se sono geometricamente simili (se ingrandendo o rimpicciolendo un collettore ottengo esattamente l'altro). In questo caso è necessario un solo parametro, l'angolo di *rim* ψ :

$$\tan\psi = \frac{x_0}{f - \frac{x_0^2}{4f}} \quad (39)$$

Considerando che $2x_0=d$, dove d è il diametro del collettore, possiamo scrivere:

$$\tan\psi = \frac{\frac{d}{f}}{2 - \frac{1}{8}\left(\frac{d}{f}\right)^2} \quad (40)$$

Considerando l'eq.40, è possibile mostrare la relazione tra la lunghezza focale f e l'angolo di rim ψ :

$$\frac{d}{f} = -\frac{4}{\tan\psi} + \sqrt{\frac{16}{\tan^2\psi} + 16} \quad (41)$$

Questa corrispondenza è evidente nella seguente figura:

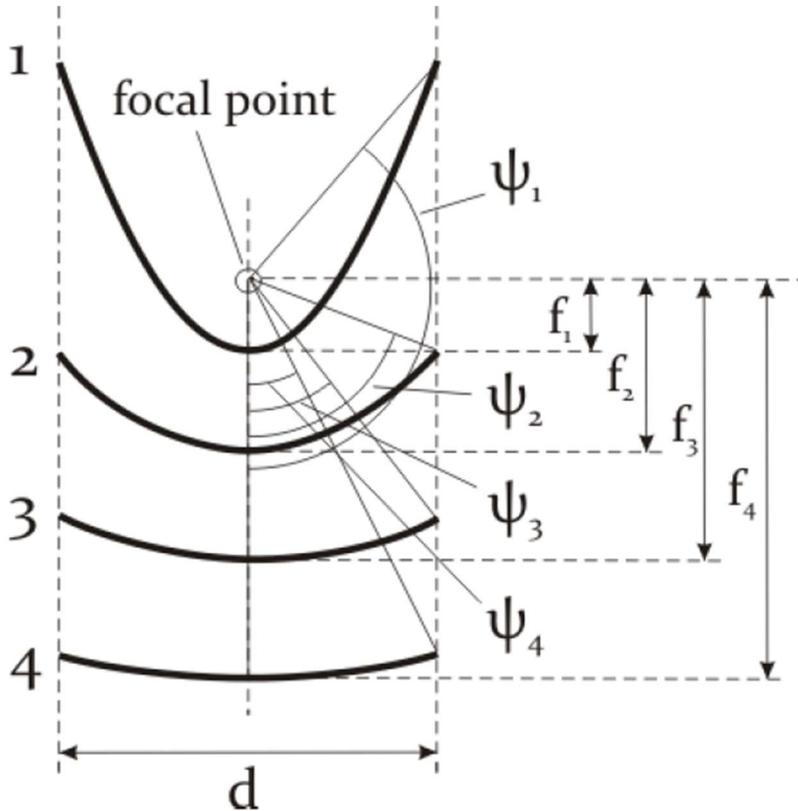


Figura 3.5. Corrispondenza tra ψ ed f

È evidente che ad un angolo di rim ψ piccolo corrisponde una lunghezza focale elevata (fissato il diametro d) e viceversa. L'angolo di rim è un parametro costruttivo fondamentale in quanto influenza il rapporto di concentrazione:

1. Considerando specchi parabolici ideali abbiamo già mostrato che il rapporto di concentrazione massimo si ottiene per $\psi = 45^\circ$ (per ricevitori solari piatti). Se ψ è molto piccolo (per un diametro fissato) avremo che lo specchio sarà lontano dal punto focale, il che vuol dire che la diffusione dei raggi solari, inevitabile a causa della maggiore estensione del disco solare, provoca una

immagine del Sole molto più larga. Questo effetto provoca un rapporto di concentrazione inferiore e quindi angoli di rim molto ridotti non sono adatti per questo tipo di applicazioni. Da un altro punto di vista, però, abbiamo che anche elevati angoli di rim influenzano negativamente il rapporto di concentrazione. Anche in questo caso avremo un allargamento del punto focale che sarà provocato da angoli di incidenza diversi, che sulla superficie di apertura saranno maggiori in corrispondenza delle zone più esterne dello specchio. Per evitare questi due fenomeni deve quindi essere considerato un valore intermedio, corrispondente a $\psi = 45^\circ$.

2. Avremo un comportamento simile per effetto degli errori di pendenza (*slope error*). Per elevati valori di distanza focale gli errori di pendenza generano una elevata aberrazione così come nel caso di angolo di incidenza elevato. Avremo quindi una situazione sfavorevole per entrambi i casi, con angolo di rim troppo piccolo o troppo grande.
3. Un vantaggio di un angolo di rim ridotto è che la forma parabolica ideale può essere approssimata ad una sfera. Più piccolo è l'angolo di rim, minore sarà la differenza tra la qualità ottica del paraboloide e dello specchio sferico. In realtà però risulta essere sconveniente produrre specchi con un angolo di rim così ridotto. La soluzione sarà quella di costruire collettori solari costituiti da più specchi con forma sferica in modo tale da avere una forma complessiva che sarà comunque quella di una parabola.
4. Consideriamo ora la relazione tra l'angolo di rim e il tipo di ricevitore. Un ricevitore a cavità è in grado di ricevere radiazione solare caratterizzata da una tolleranza angolare ridotta, quindi essi sono usati solo quando abbiamo a disposizione un angolo di rim piccolo (inferiore ai 50°). Questo tipo di ricevitori sono adatti per applicazioni ad elevata temperatura in quanto sono caratterizzati da perdite di calore contenute. Limitare l'angolo di rim è quindi fondamentale per i dischi solari che richiedono elevate temperature. I ricevitori esterni invece vengono utilizzati quando abbiamo angoli di rim più elevati.

5. A parità di diametro di apertura, più grande è l'angolo di rim, maggiore sarà la superficie dello specchio. Questo si traduce in un incremento del peso del collettore e del materiale impiegato per la costruzione. La superficie dello specchio sarà:

$$A = \frac{8}{3}\pi f^2 \left(\left(1 + \frac{d^2}{16f^2} \right)^{\frac{3}{2}} - 1 \right) \quad (42)$$

3.2 Errori geometrici del collettore e materiali

Le perdite ottiche nel collettore sono il risultato di errori geometrici e funzione dei limiti di riflessione del materiale. Tra gli errori geometrici possiamo distinguere:

1. Errore di pendenza: La superficie di un disco ideale ha la forma di un paraboloide circolare. Le aberrazioni angolari della superficie dello specchio in relazione alla forma ideale sono chiamati errori di pendenza (*slope errors*). Queste imperfezioni possono essere causate dall'inevitabile tolleranza considerata durante il processo di produzione oppure in seguito a deformazioni in fase di montaggio (peso eccessivo). Il valore dell'errore può essere valutato per ogni punto dello specchio oppure si può considerare un valore medio, indicando così una generale qualità geometrica dello specchio.
2. Errore di allineamento delle porzioni di specchio: nel caso di collettori caratterizzati dalla presenza di più specchi che possono causare errori di riflessione a causa dell'errato assemblaggio.
3. Errori di posizionamento del riflettore: il sistema di tracking a due assi può fallire e ciò implica che l'asse ottico del sistema non sia allineato con il Sole.

Le principali proprietà del riflettore sono:

1. Superficie di riflessione: è la proprietà più importante, il riflettore deve avere una superficie altamente riflessiva. Valori tipici per questo tipo di tecnologia sono compresi tra i 0,7 ed i 0,95. Anche il valore della specularità (specchio in

grado di riflettere simmetricamente la radiazione solare) deve essere elevato. La superficie riflettente può essere in acciaio inossidabile lucidato, in alluminio, in vetro argentato oppure in film plastico.

2. Resistenza climatica: Per assicurare una riflessività elevata per tempi molto lunghi, il concentratore ed il suo rivestimento devono essere resistenti alle differenti condizioni climatiche. I tipici stress climatici sono la luce UV e le variazioni elevate di temperatura. Anche le tempeste di sabbia devono essere considerate come un possibile fattore di stress.
3. Peso: Un peso ridotto è un vantaggio perché consente un trasporto più semplice con una fondazione ed una struttura di sostegno di dimensioni ridotte (costo inferiore).

Tra i materiali migliori che possono essere utilizzati abbiamo il metallo lucido, l'alluminio e l'acciaio inossidabile. Sono economici e facili da produrre, inoltre hanno un valore elevato di riflettività. Tra i problemi legati all'utilizzo di questi materiali, ci possono essere la ridotta specularità e l'eccessivo degrado dovuto all'influenza delle condizioni ambientali.

Un'alternativa può essere l'utilizzo di vetri rivestiti sulla parte posteriore. Il rivestimento è in argento oppure in alluminio: la riflettività è elevata ma tende a diminuire all'aumentare dello spessore del vetro. L'argento ha il valore di riflettività più elevato tra tutti i materiali metallici utilizzabili. L'argento lucidato raggiunge valori pari al 98%, ma poiché la radiazione solare attraversa due volte lo specchio il valore complessivo tende a ridursi. Per minimizzare l'assorbimento nel vetro, verranno usati materiali a basso contenuto di ferro, al fine di ottenere un valore finale di riflettività pari al 95%. Gli specchi sono abbastanza resistenti alle variazioni climatiche e tra le tecnologie più utilizzate c'è lo specchio argento-vetro. Uno degli svantaggi è l'elevato peso degli specchi. Non è possibile, inoltre, modificare la forma degli specchi a causa della loro elevata rigidità.

I film plastici sono una possibile alternativa come materiale protettivo per lo strato metallico applicato sul lato posteriore. Sono flessibili e possono essere adattati a diverse forme. Per di più sono leggeri ed economici e permettono di raggiungere una

riflettività pari al 96%. I principali svantaggi sono la ridotta resistenza agli stress meccanici e la riduzione delle prestazioni a causa del degrado dovuto all'esposizione agli UV.

3.3 Struttura del collettore

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



Figura 3.6. Configurazione collettore solare con membrana unica. [16]

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



Figura 3.7. Disco solare multi-facet. [17]

Tra i vari processi di produzione, un metodo altrettanto valido e che consente di ottenere una curvatura approssimativamente parabolica consiste nell'applicazione di una certa pressione su una membrana. Si può considerare la membrana come la pelle di un tamburo che poggia su di un supporto circolare e che per effetto della pressione atmosferica acquisisce una forma sferica (non parabolica). Questa tecnica permette di ottenere collettori solari molto leggeri con strutture abbastanza stabili. È possibile anche combinare il processo con tecniche complementari al fine di ottenere una forma parabolica: applicando un ulteriore carico sul lato concavo (es: acqua) sarà possibile ottenere una qualità geometrica piuttosto elevata.



Figura 3.8. Il concentratore solare a disco installato sul tetto dell'Energy Center

Il prototipo installato sul tetto dell'Energy Center di Torino, prodotto dalla società El.Ma. Srl, è un paraboloide in alluminio rivestito internamente di un film polimerico caratterizzato da riflettività ad elevata efficienza ottica. L'impianto dispone di un sistema di inseguimento solare automatico a due assi indipendenti (azimut ed elevazione) che consente di orientare la parabola in modo tale da ottimizzare l'angolo di incidenza della radiazione grazie al calcolo delle coordinate solari in funzione di ora, data, longitudine e latitudine. Il concentratore a disco ha un diametro di 1,80 m con un peso complessivo di 550 Kg ed un'altezza totale di 3 m.

Il sistema di tracking è dotato di due motori 24 V_{DC} con una potenza massima superiore a 200 W l'uno. Con una superficie captante di 4,5 m², con un rendimento ottico dell'80% ed una radiazione diretta media pari a 800 W/m², la potenza concentrata, in condizioni ottimali, risulta pari a circa 2,8 kW. Nel punto di fuoco si possono raggiungere temperature superiori a 1800°C.

3.4 Dimensione del collettore

La dimensione del collettore solare dipende principalmente dalla potenza elettrica desiderata, dalla radiazione solare e dall'efficienza di conversione. Essendo note la radiazione normale e l'efficienza del sistema, l'area di apertura del collettore e quindi il diametro sono determinati nel seguente modo:

$$A_{ap} = \frac{P_{el}}{\eta_{sys} \cdot DNI} \quad (43)$$

$$d = 2 \sqrt{\frac{P_{el}}{\pi \cdot \eta_{sys} \cdot DNI}} \quad (44)$$

Dove P_{el} è la potenza elettrica del sistema, η_{sys} l'efficienza di conversione solare-elettrico e DNI è la radiazione normale nel punto considerato. Un sistema deve essere progettato in modo tale da ottenere un valore di efficienza elevato. Valori tipici di efficienza oscillano tra il 15% ed il 25%.

3.5 Tracciamento del Sole

I collettori a concentrazione puntuale necessitano di un sistema di inseguimento a due assi in modo tale da essere sempre puntati verso il Sole e consentire quindi che l'asse ottico della parabola sia sempre parallelo alla radiazione solare incidente. Due differenti sistemi di coordinate (equatoriale ed orizzontale) consentono di definire altrettante possibili opzioni per valutare la direzione del collettore solare.

- Tracking polare: Uno dei due assi è diretto parallelamente all'asse terrestre, mentre l'altro è perpendicolare ad esso (con direzione est-ovest). I parametri che permettono di descrivere l'orientazione del collettore saranno quindi l'angolo orario e la declinazione (*'declination'*). L'angolo orario ω , che indica la posizione angolare del Sole in relazione al suo moto apparente intorno all'asse terrestre è determinato come:

$$\frac{\Delta\omega}{\Delta t} = \frac{15^\circ}{1h} \quad (45)$$

Lo specchio, ruotando attorno all'asse parallelo a quello terrestre, ha una velocità angolare pressoché costante. La declinazione, che indica invece la posizione angolare del sole in relazione al piano equatoriale, è calcolata nel seguente modo:

$$\delta(DoY) = 23,45^\circ \cdot \sin\left(360^\circ \frac{284 + DoY}{365}\right) \quad (46)$$

Dove DoY (*'Day of the Year'*) è il giorno dell'anno. Il movimento del collettore intorno all'asse perpendicolare a quello terrestre è molto lento (al massimo possiamo avere uno spostamento di $0,016^\circ$ ogni ora).

- Tracking altitudine-azimut: Un asse ha orientamento orizzontale (a mezzogiorno ha direzione nord-sud), mentre l'altro ha orientamento verticale. I due parametri utilizzati per il tracking saranno quindi l'angolo di azimut e di altitudine. L'angolo di altitudine α indica l'orientamento del collettore rispetto al piano orizzontale ed è determinato come:

$$\alpha(t) = \sin^{-1}(\sin\phi\sin\delta(DoY) + \cos\phi\cos\delta(DoY)\cos\omega(t)) \quad (47)$$

Dove ϕ indica la latitudine e $\alpha = 90^\circ - \theta_z$, con θ_z che rappresenta l'angolo di zenith. L'angolo di azimut γ indica l'orientazione del collettore sul piano orizzontale rispetto al sud.

$$\gamma(t) = \text{sign}(\omega(t)) \left| \cos^{-1} \left(\frac{\sin\alpha(t)\sin\phi - \sin\delta(D\circ Y)}{\cos\alpha(t)\cos\phi} \right) \right| \quad (48)$$

La funzione $\text{sign}(\omega)$ è uguale a +1 se ω è positivo e viceversa. Questo tipo di configurazione è caratterizzato da una struttura meccanica semplificata ma con un algoritmo di controllo più complesso rispetto al tracking polare.

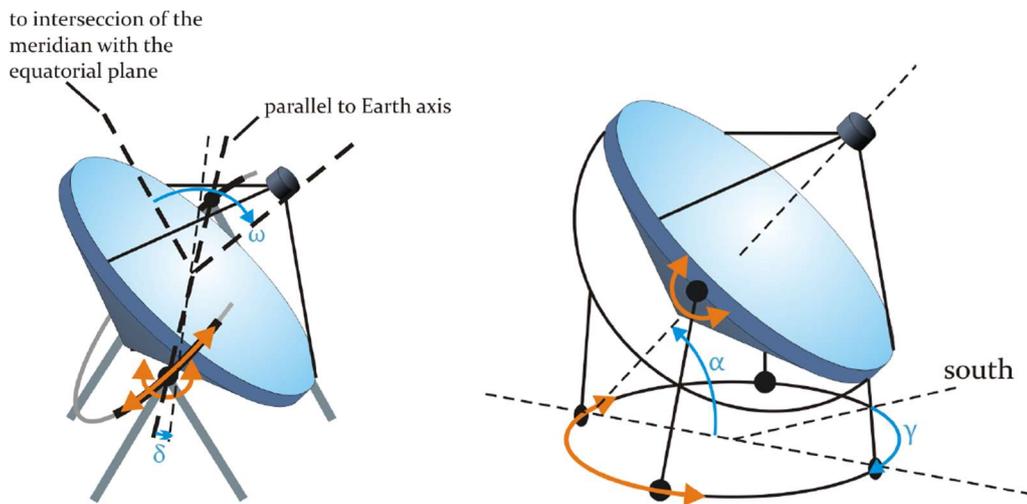


Figura 3.9. Tracking polare e altitudine-azimut

3.6 Ricevitore

Il ricevitore di un sistema solare a disco è l'interfaccia tra il concentratore ed il motore termico (Motore Stirling oppure microturbina a gas). Nel nostro caso particolare avremo, però, un reattore nel quale avviene uno specifico processo chimico al posto di un motore termico. Le funzioni principali di un ricevitore sono di assorbire la maggior parte della radiazione riflessa dal collettore, convertirla in calore e di trasferirlo al fluido di lavoro del motore. Il ricevitore sarà caratterizzato da un coefficiente di trasferimento termico e da un valore di assorbimento sufficientemente elevati.

Un motore Stirling ed una turbina a gas richiedono due tipi di ricevitori diversi; le due principali tecnologie sono:

1. Ricevitore esterno: è solitamente di forma sferica ed assorbe la radiazione proveniente dalle diverse direzioni. Per questo può essere utilizzato anche con collettori che hanno un valore elevato dell'angolo di rim;
2. Ricevitore a cavità: è caratterizzato da un'apertura dalla quale passa la radiazione solare. Le perdite di calore radiativo sono inferiori rispetto al caso precedente, così come le perdite convettive. La dimensione dell'assorbitore solitamente è diversa rispetto a quella dell'apertura, che viene collocata nel punto focale.

Un ricevitore a cavità risulta essere la soluzione più adatta per un sistema con motore Stirling, in quanto consente di ottenere valori ottimi di assorbimento con perdite termiche ridotte. Al contrario, i ricevitori esterni sono utilizzati per quelle applicazioni che richiedono temperature inferiori. Risultano quindi di maggiore interesse i ricevitori a cavità, che sono distinti in: ricevitori ad illuminazione diretta e ricevitori ad illuminazione indiretta.

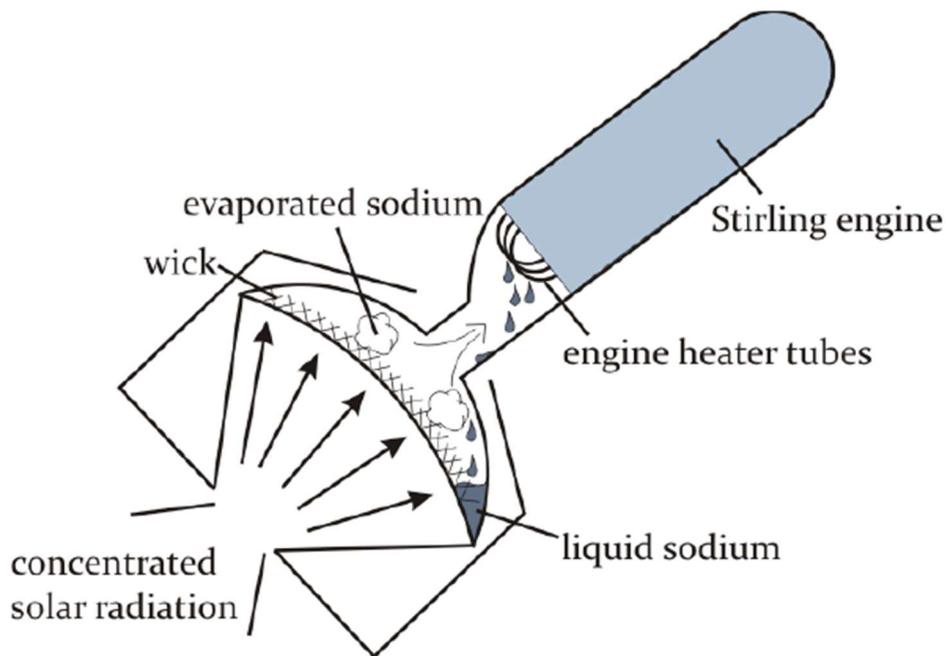


Figura 3.10. Ricevitore ad illuminazione indiretta

Nei ricevitori ad illuminazione diretta la radiazione è concentrata direttamente sul fluido di lavoro (gas) che viene riscaldato in un fascio di tubi. Un esempio può essere quello del SBP Euro Dish system: il ricevitore è costituito da 78 tubi connessi al motore termico. I tubi sono in lega di Nickel che li rende resistenti alle elevate temperature ed alla corrosione. La temperatura massima ottenibile è circa 900 °C. Nei ricevitori ad illuminazione indiretta, invece, il gas di lavoro viene riscaldato mediante un fluido termovettore intermedio. Questo fluido termovettore, evaporando, trasferisce il calore al gas di lavoro del motore Stirling, per poi condensare e ritornare all'assorbitore. Il fluido termovettore solitamente è un metallo liquido, come il sodio.

Il vantaggio principale di questo sistema è che si opera ad una temperatura uniforme. Nel ricevitore ad illuminazione diretta, infatti, si possono verificare gradienti termici lungo la direzione dei tubi che riducono le prestazioni e la vita utile dell'impianto. Un altro vantaggio è che questo tipo di tecnologia consente una maggiore velocità di trasferimento del calore consentendo quindi di incrementare l'efficienza complessiva del motore Stirling. In più, l'utilizzo del fluido termovettore permette di disaccoppiare il ricevitore ed il motore, rendendo quindi possibile progettare ricevitori più efficienti ed allo stesso tempo ottimizzare le prestazioni del motore. Questo, però, è un tipo di tecnologia più complesso, che richiede quindi particolari considerazioni:

- Esiste un limite di ebollizione, in cui le condizioni di surriscaldamento causano la formazione di bolle;
- Il liquido in fase di ritorno all'evaporatore viene bloccato parzialmente dal flusso di vapore;
- Abbiamo un limite di velocità del vapore, dove l'attrito causa cadute di pressione non trascurabili nei condotti del vapore tra l'evaporatore ed il condensatore;
- L'integrità del sistema può essere compromessa dalla corrosione o dal fallimento di componenti ad elevate temperature.

Un'ulteriore classificazione dei ricevitori ad illuminazione indiretta è in ricevitori pool-boiler e ricevitori heat-pipe. La differenza riguarda il modo in cui il metallo liquido è

trasferito all'assorbitore: la superficie di assorbimento può essere sempre immersa in una piscina di metallo liquido oppure uno stoppino di collegamento può prelevare il sodio da una coppa e quindi bagnare l'assorbitore (heat-pipe). Il secondo sistema permette di rispondere più rapidamente alle variazioni di radiazione solare in quanto presenta una massa termica inferiore e di conseguenza le perdite termiche legate ad una copertura nuvolosa transitoria sono inferiori. Da un altro punto di vista però il modello heat-pipe presenta un numero di cicli termici di stress superiore sul ricevitore e sul motore termico con conseguente aumento della differenza della potenza in output.

3.7 Perdite termiche

Le elevate temperature permettono di raggiungere valori di efficienza molto alti. Le temperature massime, però, saranno limitate principalmente dalla resistenza termica del materiale del ricevitore. I sistemi esistenti operano in un range di temperature compreso tra i 700 °C ed i 800 °C, con la temperatura dell'assorbitore che non supera mai i 900 °C. Maggiori sono le temperature, maggiori saranno le perdite di tipo termico, causando quindi una riduzione dell'efficienza. Il contributo maggiore di queste perdite proviene dalla radiazione. Generalmente ad elevate temperature le perdite di calore radiativo crescono proporzionalmente alla quarta potenza della temperatura della superficie (legge di Stefan-Boltzman), mentre le perdite di tipo conduttivo e convettivo crescono linearmente al variare della differenza di temperatura tra ambiente e ricevitore. I ricevitori a cavità, grazie alla loro forma concava, permettono di ridurre sensibilmente le perdite di tipo radiativo dall'assorbitore, riassorbendo parte della radiazione emessa. Queste perdite possono essere ridotte ulteriormente incrementando il coefficiente di assorbimento, aumentando la superficie della cavità, riducendo il diametro di apertura oppure aggiungendo una cover su di essa. La superficie di assorbimento è rivestita in nero opaco. I rivestimenti selettivi, che riducono l'emissione di radiazione nel range infrarosso, non sono molto utilizzati nelle applicazioni ad elevata temperatura. Molti

di questi rivestimenti, infatti, si degradano velocemente presentando una notevole riduzione di efficienza a causa della sovrapposizione dello spettro solare assorbito e lo spettro di emissione dell'assorbitore a 700/800 °C. Bisogna anche tenere in considerazione che le proprietà ottiche dell'assorbitore interno in un ricevitore a cavità non sono molto importanti.

Consideriamo ora le perdite di tipo convettivo. Fenomeni di convezione forzata sono causati dal vento, mentre la convezione naturale è causata semplicemente dalla differenza di temperatura con l'ambiente. La convezione dipende in entrambi i casi dall'orientazione del ricevitore, mentre per la convezione forzata abbiamo anche una dipendenza dalla direzione del vento.

- Convezione naturale: le perdite termiche sono inferiori quando il ricevitore assume una posizione verticale con l'apertura orientata verso il basso (ad esempio a mezzogiorno). Le perdite sono maggiori al mattino ed al pomeriggio e dipendono dalla stagione e dalla latitudine.
- Convezione forzata: le perdite termiche sono molto elevate. Ad esempio, con una velocità del vento pari a 4,5 m/s le perdite saranno pari a quattro volte quelle del caso precedente.

Le perdite di tipo convettivo possono essere ridotte significativamente utilizzando una finestra in quarzo oppure in vetro sull'apertura, causando però anche una riduzione della radiazione che raggiunge l'assorbitore. Le perdite di tipo conduttivo rappresentano una quota molto bassa delle perdite totali del sistema e possono essere controllate semplicemente modificando lo spessore di isolante utilizzato per il ricevitore.

4. Modello di simulazione

Nella prima fase di questo progetto di tesi le simulazioni sperimentali su campo sono state sempre accompagnate da quelle numeriche, effettuate con il software Comsol. COMSOL Multiphysics® è una piattaforma di simulazione che comprende tutti i passaggi del flusso di lavoro di modellazione: dalla definizione di geometrie, proprietà materiali e della fisica per la descrizione di fenomeni specifici, fino alla risoluzione e al post-processing per produrre risultati accurati e affidabili. La tecnica di simulazione del programma utilizza il Metodo degli elementi finiti (FEM), il cui obiettivo è la risoluzione in forma discreta e approssimata di sistemi di equazioni alle derivate parziali.

Nel nostro caso specifico abbiamo considerato due modelli. Il primo descrive l'intero sistema e comprende il concentratore parabolico ed il ricevitore, mentre il secondo modello focalizza l'attenzione solo sul ricevitore, consentendo di determinare la distribuzione delle temperature. L'obiettivo principale di queste ricerche non è stato solo quindi quello di determinare le temperature ottenute e di conseguenza individuare i materiali più opportuni per l'assemblaggio dell'intero sistema, ma anche quello di valutare la fattibilità del processo termochimico (e quindi la produzione di gas sintetico) nelle diverse stagioni dell'anno.

4.1 Modellazione concentratore solare a disco

Il primo modello consente principalmente di determinare il flusso di potenza concentrato nel punto focale ed altri parametri ottici, quali la traiettoria dei raggi dopo la riflessione. Tra i risultati finali avremo anche il rapporto di concentrazione, utile al fine di valutare le performance di riflessione del paraboloide. In figura 4.1 si possono osservare il concentratore (definitivo) ed il ricevitore che in questo caso è a puro scopo di rappresentazione e non richiama le dimensioni effettive del pezzo.

Il ricevitore è un cilindro cavo di 0,997 m di lunghezza con diametro esterno pari a 10 cm.

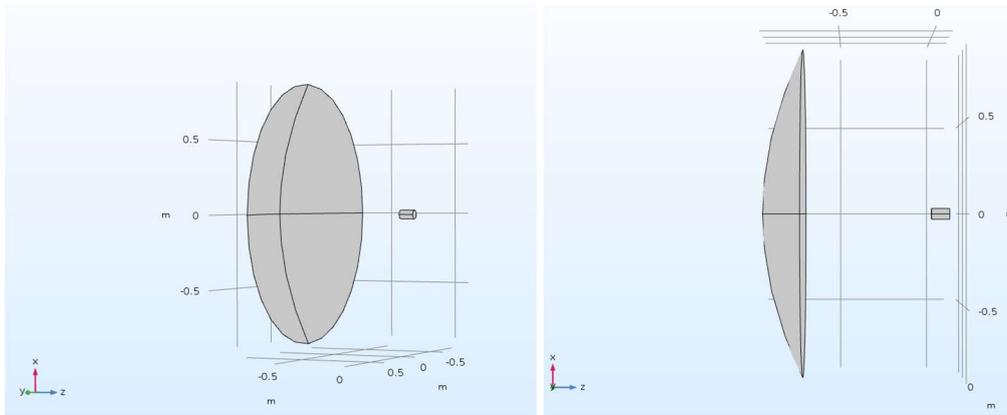
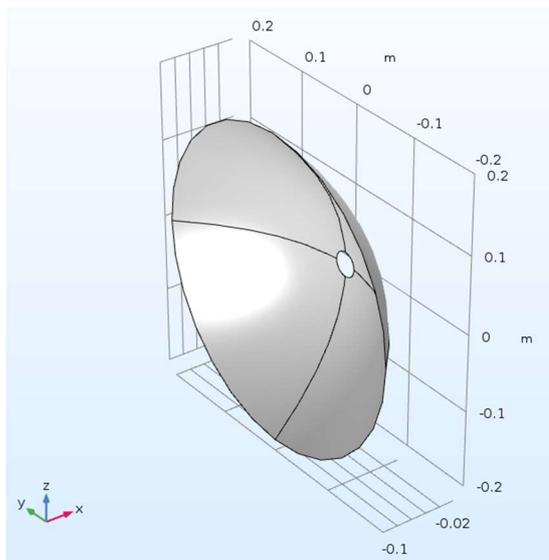


Figura 4.1. Concentratore, vista su piano xz

Le dimensioni geometriche della parabola sono riportate in figura:



f	Lunghezza focale	0,92 m
ψ	Angolo di rim	0,9028 rad
d	Diametro	1,8 m

Figura 4.2. Concentratore parabolico e parametri geometrici

Dopo aver modellato la geometria si definisce il materiale e quindi la fisica del problema. Il ricevitore è in Allumina (Ossido di Alluminio: Al_2O_3) ovvero l'ossido ceramico dell'alluminio. Tra le sue principali proprietà chimico-fisiche che ne consentono l'applicazione in questo campo vi è la buona resistenza alla corrosione sia in ambienti acidi che alcalini e l'ottima resistenza all'usura. Il materiale inoltre non è soggetto al fenomeno di ossidazione.

In questo primo modello è stata scelta l'interfaccia "ottica geometrica" che permette di modellare la propagazione delle onde elettromagnetiche quando la lunghezza d'onda è di molto inferiore alla più piccola entità geometrica nel modello. Include strumenti integrati per il calcolo di intensità, fase e lunghezza del cammino ottico dei raggi. È possibile anche scegliere una trattazione multi-fisica, ovvero aggiungere più fisiche al problema (es: ottica più trasmissione del calore), ma in questo caso la scelta definitiva è caduta su due modelli con due interfacce fisiche distinte al fine di non appesantire troppo il programma di calcolo. Il modello consente di calcolare parametri sia in condizioni ideali che reali. Il caso ideale semplicemente non considera l'effetto dell'assorbimento della radiazione sulla superficie parabolica e le perturbazioni fisiche dovute alla rugosità superficiale del concentratore e il fenomeno di oscuramento al bordo del disco solare.

Per analizzare il sistema dal punto di vista ottico il Ray Optics Module risulta essere il più efficace. Lo strumento di simulazione permette di modellare la propagazione delle onde elettromagnetiche, l'interazione con le superfici e quindi di calcolare il percorso della luce. L'approccio probabilistico adottato per le simulazioni si basa sul metodo Montecarlo, in quanto la generazione dei raggi solari avviene con modalità puramente aleatoria. Le onde propagate sono trattate come raggi che possono essere riflessi, rifratti o assorbiti dalle superfici del modello [18]. I risultati ottenuti dalle simulazioni permettono di valutare la potenza nel punto focale, la traiettoria dei raggi ideale e reale ed il rapporto di concentrazione. Nelle figure che seguono si è considerato a titolo di esempio un valore di concentrazione solare pari a 800 W/m^2 . L'intera superficie della parabola contribuisce alla riflessione dei raggi, ma la zona centrale è quella che influisce maggiormente. Dalla figura 4.3 infatti si nota una densità di potenza [W] che va via via diminuendo spostandosi verso l'esterno della superficie. La direzione dei raggi generati dipende dalla direzione del vettore del raggio in entrata e dalla normale alla superficie. I raggi simulati vengono rilasciati da 100 000 punti distinti e le loro direzioni saranno poi deviate di un angolo casuale. Ogni raggio è caratterizzato da un valore di potenza (intensità del raggio incidente),

il cui valore dipende dalla potenza totale della sorgente. Consideriamo ora il caso ideale.

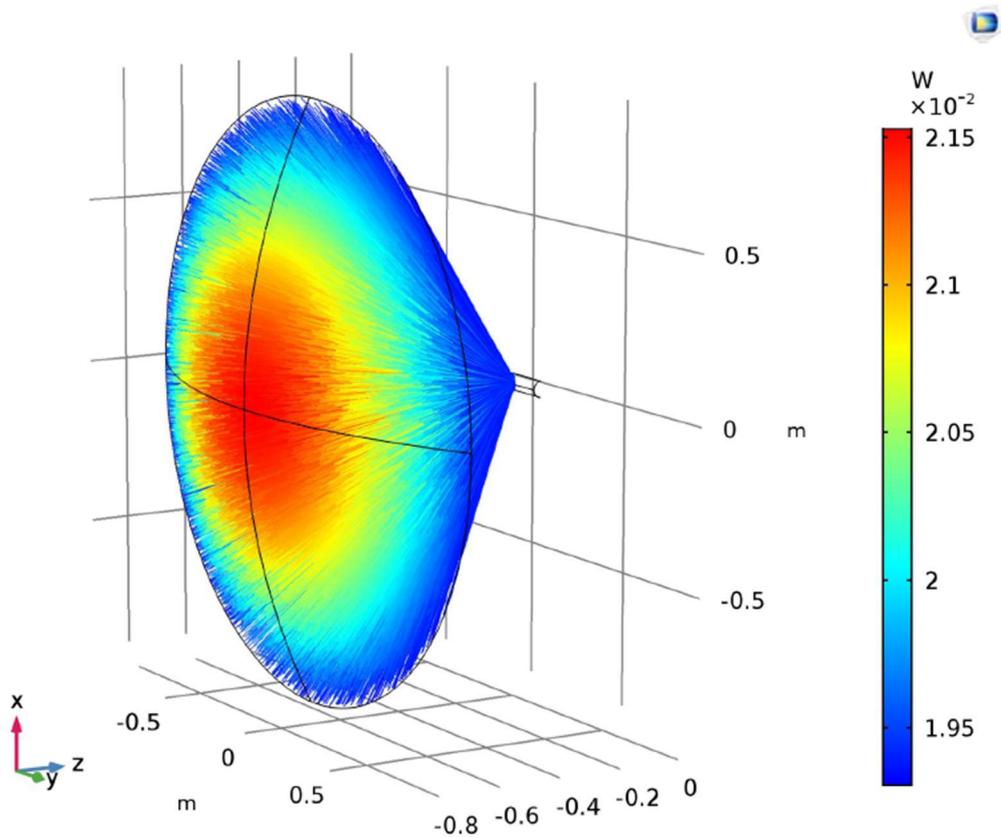


Figura 4.3. Traiettorie raggi solari, caso ideale.

Quasi la totalità dei raggi colpisce il ricevitore, solo una piccola parte riesce a propagare oltre il piano focale. Il flusso termico incidente che colpisce il ricevitore è mostrato in fig. 33. I valori sono estremamente alti, con un valore medio di $1,65 \cdot 10^6 W/m^2$ ottenuto nel centro del piano focale. Anche il rumore statistico è evidente, poiché in qualche punto della mesh il flusso termico supera di molto il valore medio raggiungendo anche i $2,67 \cdot 10^7 W/m^2$. La distribuzione è pressoché omogenea e con forma circolare.

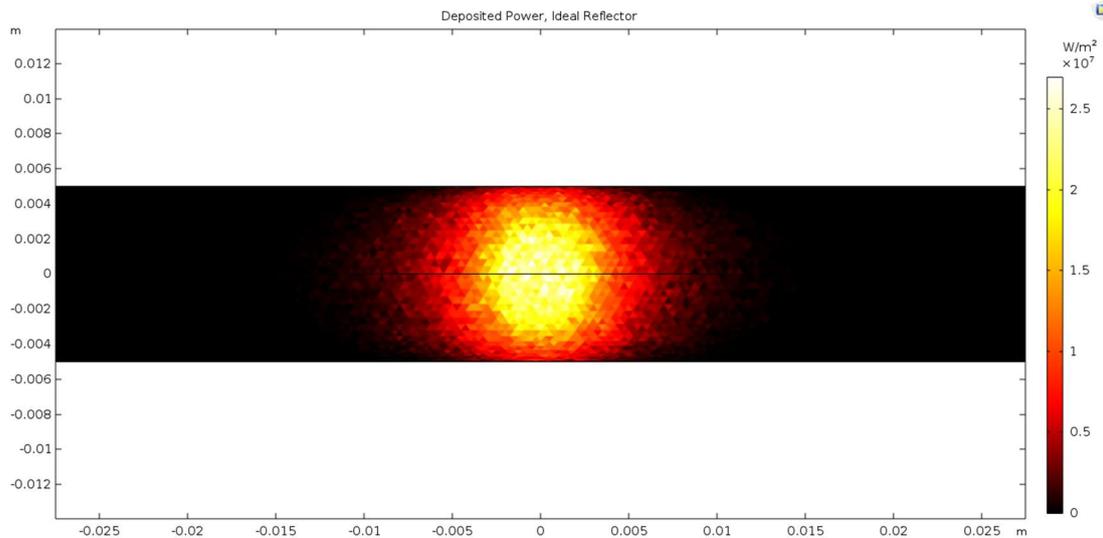


Figura 4.4. Flusso termico ideale sul piano focale

Il caso considerato è un modello ideale che non tiene conto di diversi fattori quali assorbimento, scabrosità superficiale e *Sunshape*. Con il termine *Sunshape* si fa riferimento alla distribuzione radiale dell'energia solare incidente sul piano focale [19]. Questa distribuzione dipende dal *Solar limb darkening* e dal fenomeno di scattering. Il *limb darkening* è un effetto ottico osservato nelle stelle (e quindi nel Sole), in cui la parte centrale del disco appare più luminosa del bordo o del *limb*. La maggiore densità e la maggiore temperatura al centro della sfera solare quindi comportano una radiazione più intensa rispetto al bordo. Anche il diametro della sorgente influenza l'idealità della simulazione. Considerando una sorgente radiativa molto piccola, si verrebbero a generare dei raggi tutti paralleli tra di loro. In questo caso però, nonostante i 150 milioni di chilometri che lo separano dalla Terra, il Sole è ancora troppo grande, ed i raggi incidenti saranno comunque caratterizzati da angoli molto diversi. In questo modello la radiazione circumsolare ($CSR=0$) e l'effetto dell'assorbimento (coefficiente di assorbimento $\alpha = 0$) saranno trascurati.

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 secondo studio considera invece il caso reale, simulando nel modello tutti quei fenomeni che provocano una riduzione delle prestazioni. Ad esempio, una maggiore rugosità superficiale causerà una non perfetta riflessione ed i raggi avranno una direzione diversa da quella ideale. Come conseguenza un maggiore numero di raggi mancherà il ricevitore causando una riduzione dell'efficienza. Aumentando la dimensione del piano focale ovviamente il numero di raggi che "sfugge" sarà inferiore.

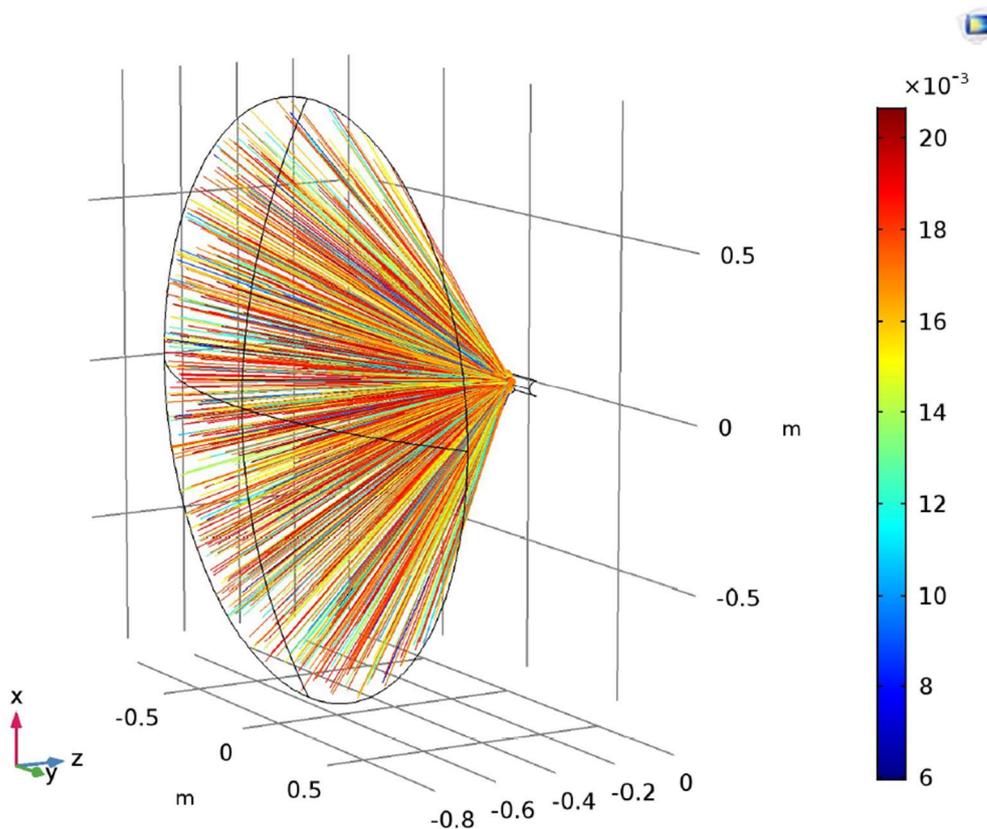


Figura 4.5. Traiettorie raggi solari riflessi, caso reale.

Il valore del coefficiente di assorbimento in questo caso è pari a 0,2, quindi l'80% della radiazione incidente sarà riflessa dal concentratore. A causa della riflessione non ideale il valore del flusso di potenza ottenuto nel caso reale è ovviamente inferiore. Si può notare anche un'immagine non molto ben definita, più sfocata, e con forma ellittica. Il valore medio è $1,32 \cdot 10^6 \text{ W/m}^2$ ovviamente inferiore rispetto al caso precedente con un picco di $1,26 \cdot 10^7 \text{ W/m}^2$. Le dimensioni della superficie

illuminata sono quindi maggiori e non più limitate ad un piccolo disco come nel caso ideale.

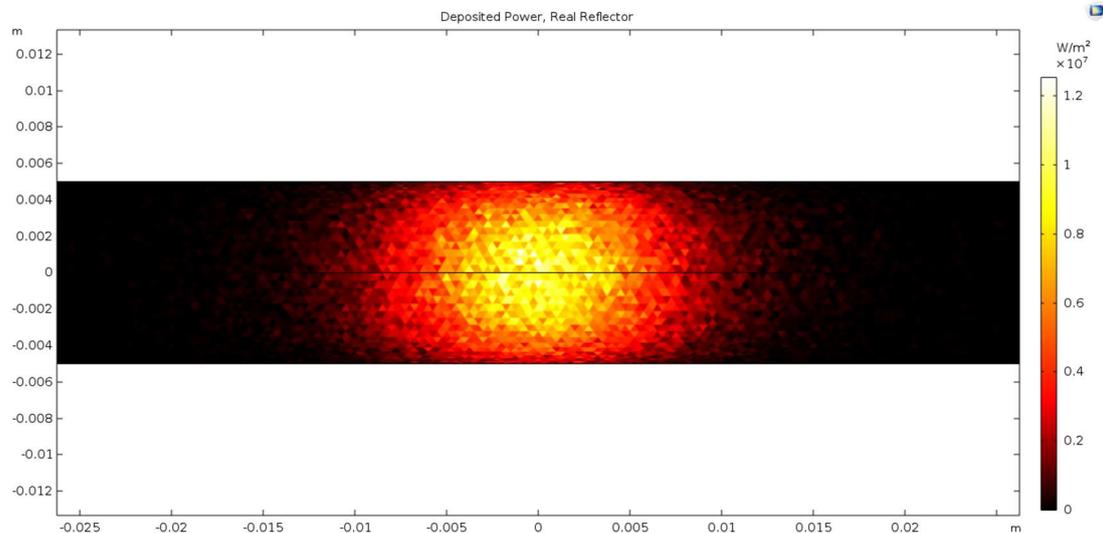


Figura 4.6. Flusso termico reale sul piano focale

4.2 Modellazione ricevitore cilindrico

Nel secondo modello si è considerato solo il ricevitore cilindrico. Come già detto precedentemente, è un ricevitore cilindrico di Allumina. Lo studio consente di valutare la distribuzione della temperatura sulla sua superficie imponendo un flusso di potenza (ottenuto dal primo modello) nel fuoco. Si è tenuto presente anche delle diverse condizioni ambientali, in particolare il vento, imponendo un moto convettivo forzato. Si assume che il fuoco sia una superficie circolare di $4,993 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$, quindi con raggio pari a 12,6 mm, nel quale imponiamo il flusso di potenza termica.



Figura 4.7. Vista in sezione del ricevitore cilindrico con le due termocoppie: B-type (in blu, termocoppia ambientale) e K-type (in rosso). Le quote riportate sono in [mm].

I dati meteorologici necessari per le simulazioni sono forniti dalla stazione meteo del Politecnico di Torino [20]. Come sarà possibile vedere in seguito, il modello risulta essere un valido strumento di simulazione considerando che, imponendo una radiazione di 800 W/m^2 , è stata ottenuta una temperatura di circa 1800 °C , pari al valore ottenibile sperimentalmente dal prototipo reale (dato dichiarato dal costruttore) [21].

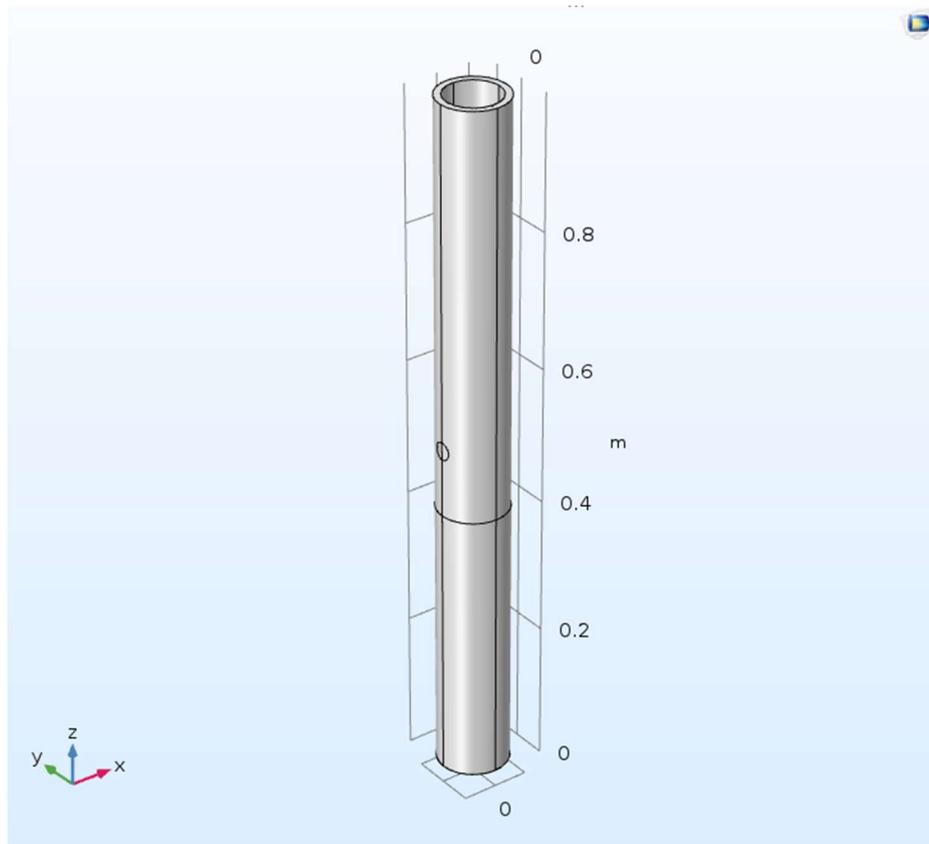


Figura 4.8. Ricevitore di lunghezza 0,997 m, $D_f=4 \text{ mm}$, $D_e=10 \text{ mm}$.

Il valore medio di potenza che viene imposto nel punto focale è ottenuto considerando il valore medio dei 6407 dati di flusso non nulli ottenuti dal modello reale. Il software consente di implementare facilmente il fenomeno della convezione forzata. I dati meteo (velocità del vento, radiazione solare) possono essere inseriti manualmente oppure importati automaticamente dai database della stazione meteo di Torino Caselle. Com'è possibile notare dall'immagine, la temperatura è tanto maggiore quanto più si è vicini al punto focale. Avvicinandoci

alle estremità del cilindro troveremo infatti temperature sempre più basse dovute ai fenomeni di convezione naturale e forzata. Si registra anche una temperatura di picco superiore ai 2200 K, valore giustificabile essendo un modello che trascura alcuni effetti reali.

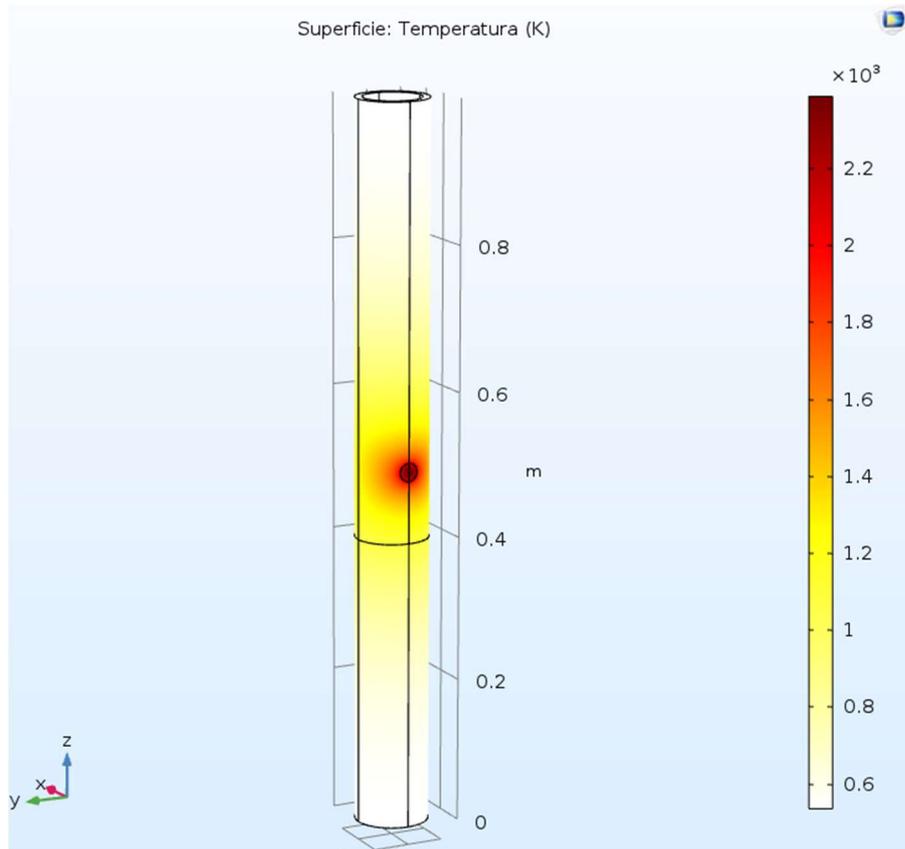


Figura 4.9. Distribuzione temperatura.

4.3 Simulazioni FEM

Le prime simulazioni sono state effettuate per valutare la distribuzione delle temperature sul reattore. I punti di particolare interesse sono le due estremità, in prossimità dei raccordi, ed il punto focale. Sarà necessario valutare le temperature nei punti di giunzione al fine di individuare infatti un materiale sufficientemente resistente dal punto di vista termico. Successivamente si è cercato di valutare la temperatura raggiunta sul piano focale e quindi la fattibilità della reazione di red-ox del Cerio non stechiometrico, che richiede temperature nell'ordine dei 1600 °C. Il valore medio del flusso di potenza [W/m^2] sul ricevitore ottenuto dal modello ottico, verrà usato come dato di input per la superficie circolare (punto 3, che modella il fuoco) nel secondo modello. Si procede quindi con il calcolo delle temperature nei punti di nostro interesse.

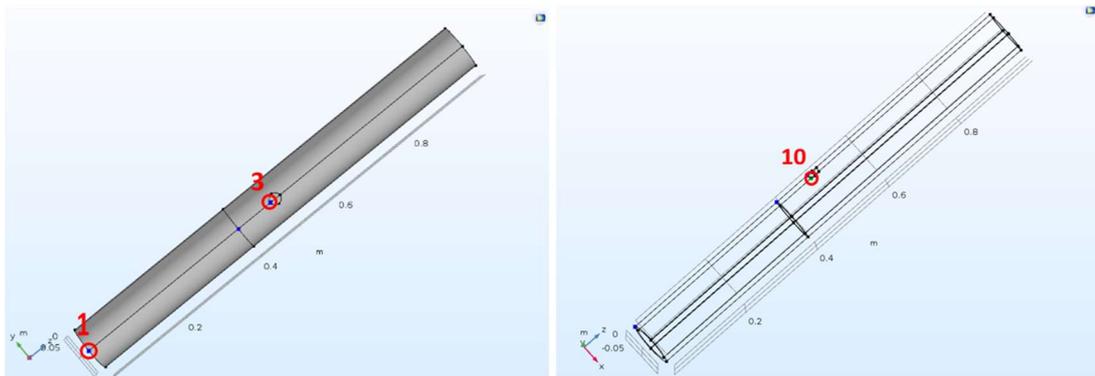


Figura 4.10. Punti di interesse nei quali viene misurata la temperatura: il punto 10 rappresenta un punto nella superficie interna cava del cilindro in prossimità del fuoco, mentre il punto 3 è sulla superficie esterna

Tutti i sensori sono posizionati sulla superficie esterna del cilindro. L'unica eccezione è il punto 10 che invece rappresenta un sensore collocato nella superficie interna e che non sarà soggetto direttamente al fenomeno di convezione forzata. Il modello, nonostante si avvicini molto al funzionamento reale, non prevede la simulazione del flusso di gas interno al ricevitore.

Considereremo ora diversi casi relativi alle quattro differenti stagioni meteorologiche e valuteremo come varia la temperatura in base all'ora del giorno ed in base alle condizioni meteo (irraggiamento, vento).

4.3.1 Simulazione 1:12 novembre 2019

La valutazione e quindi il confronto dei dati ottenuti sul campo e quelli del modello computazionale è uno dei passaggi fondamentali in questo lavoro di ricerca. Sarà infatti possibile stabilire se i risultati restituiti dal modello corrispondono alla realtà. Una prima prova sperimentale, per verificare il corretto funzionamento del concentratore, è stata svolta il 12 novembre in un arco temporale che va dalle 14:22 alle 16:32. Parte dei dati ottenuti però, come conseguenza di questo primo avviamento, risultano essere errati e non coerenti. Tenendo anche conto che il concentratore solare reale necessita di un certo tempo di riscaldamento al fine di poter raggiungere le temperature di operazione è stata effettuata una selezione di questi valori. Le temperature, infatti, non si stabilizzano immediatamente ad un valore di regime ma bisogna attendere in media circa 10 minuti. Trascureremo quindi in questa analisi le fasi di transitorio.

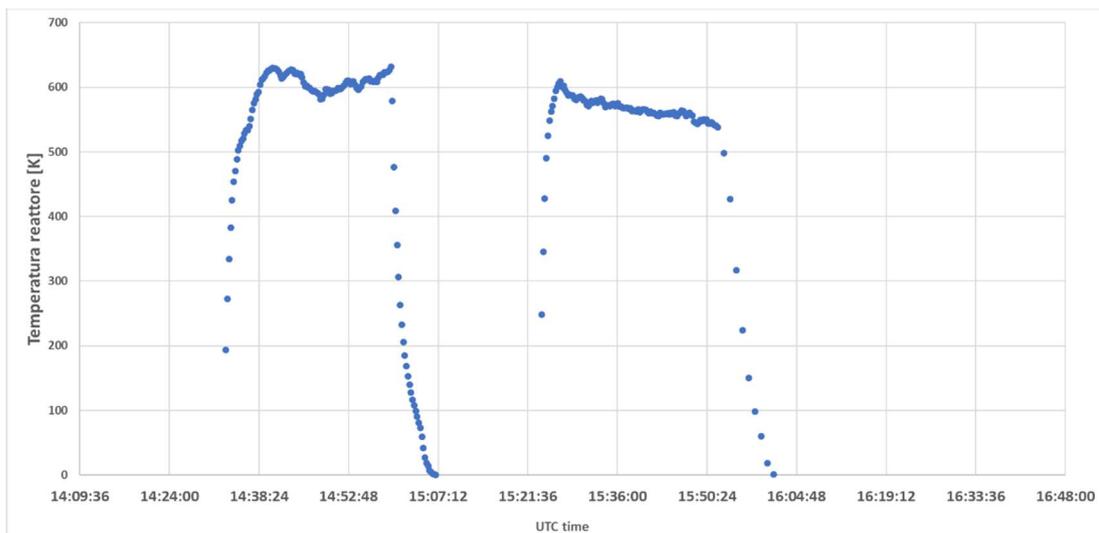


Figura 4.11. Andamento delle temperature in prossimità del punto focale

Come si può notare dalla fig. 4.11 per raggiungere una temperatura di 600 K sono necessari alcuni minuti, in questo caso 14 min. Si può osservare, dopo una fase stabile e abbastanza piatta, un crollo della temperatura intorno alle 15:06 dovuto principalmente ad errori di misurazione nel sensore di temperatura (termocoppia K-type). Dopo aver acquisito i dati meteorologici (disponibili sia in forma tabulare che

grafica) relativi all'arco temporale in questione procediamo con la simulazione del modello.

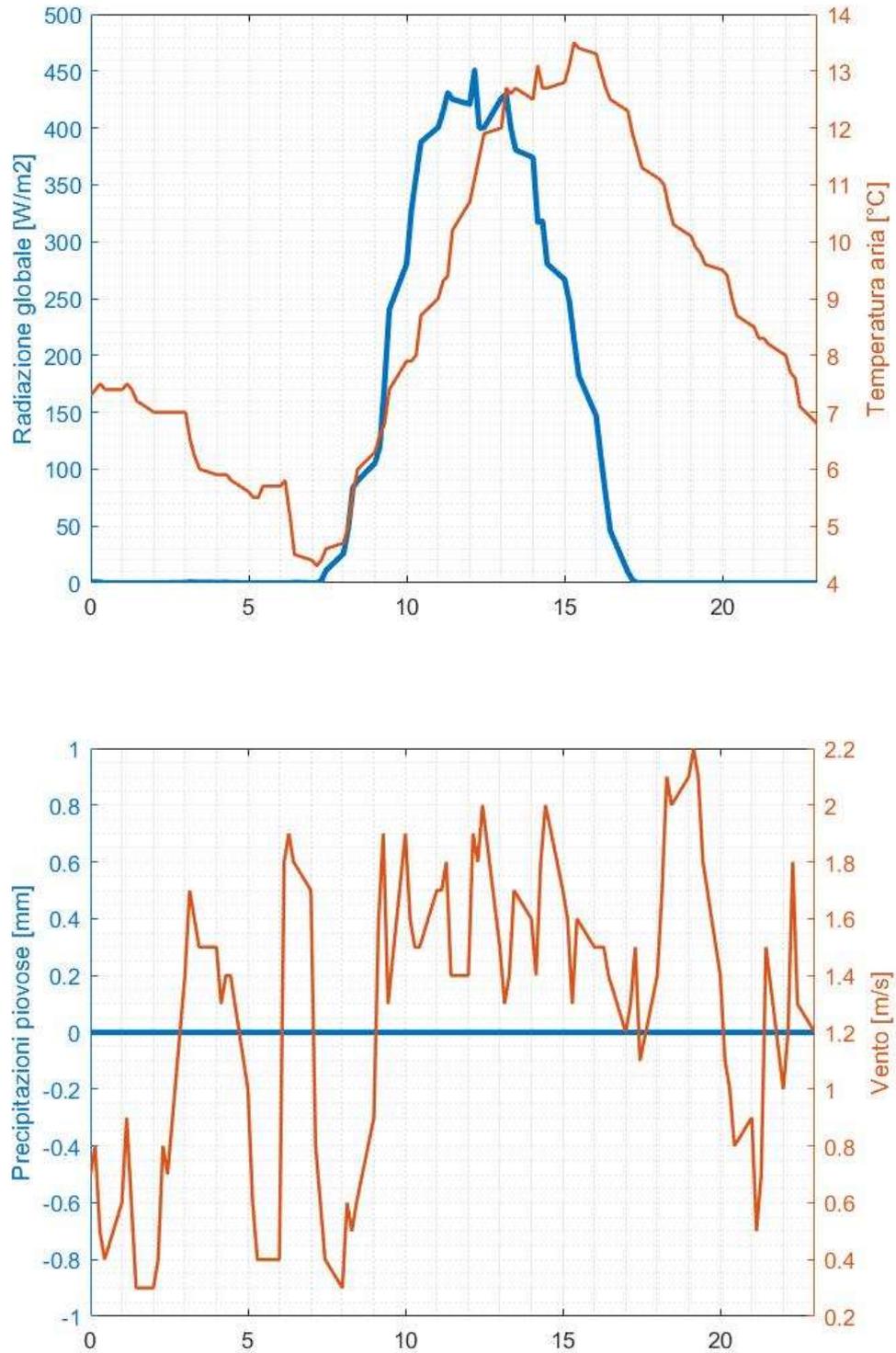


Figura 4.12. Dati meteorologici relativi al 12/11/2019

I dati di nostro interesse saranno la radiazione globale e la velocità del vento. A disposizione avremo anche i valori dell'umidità relativa, la temperatura dell'aria e precipitazioni. Al fine di poter confrontare i dati bisogna anche considerare la differente frequenza di campionatura: per il concentratore reale i dati sono registrati con frequenza di 15 secondi, mentre i risultati delle simulazioni numeriche, che dipendono dalle registrazioni meteo, ci consentono di ottenere al massimo i valori desiderati ogni 15 minuti. Considerando quindi l'intervallo di tempo compreso tra le 14:33 e le 16:00, su 323 dati registrati ne sono stati considerati solo 6 di riferimento, definendo un valore di temperatura di riferimento (indicata in tabella come "T sperimentale") e trascurando tutti i valori non idonei ottenendo il seguente grafico.

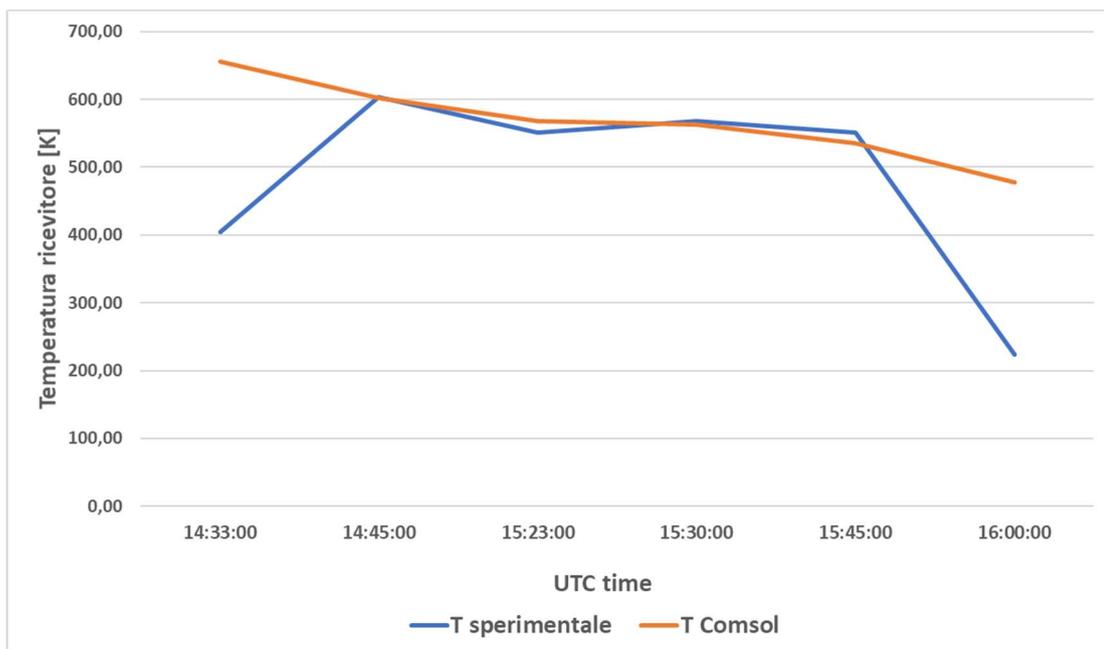


Figura 4.13. Confronto temperature misurate sul reattore

Tabella 1. Confronto modello e dati sperimentali

Ora	Radiazione [W/m ²]	Vento [m/s]	T sperimentale [k]	T Comsol [k]	Errore [%]
14:33	318	1,8	404,18	655,84	62,3
14:45	280	2	603,88	601,97	0,3
15:23	250	2	551,22	568,21	3,1
15:30	213	1,3	568,08	562,97	0,9
15:45	182	1,1	551,12	535,42	2,8
16:00	146	1,3	224,22	477,8	113,1

Osservando la tabella 1 e la fig. 4.13 si può notare un andamento delle temperature pressoché uniforme con una variazione percentuale dell'errore molto bassa che va dallo 0,3 al 2,8%. Le uniche due eccezioni sono i due valori ottenuti nei due istanti iniziale e finale (fase di transitorio termico). Per questi due valori di temperatura bisogna anche tenere in considerazione l'influenza e la sensibilità del sensore di temperatura, che determina temperature relativamente basse rispetto ai valori di radiazione presenti. Il modello utilizzato può essere considerato uno strumento valido per valutare la variazione delle temperature nell'arco della giornata all'alternarsi delle stagioni e quindi un mezzo che consenta di determinare la fattibilità dell'intero progetto.

4.3.2 Simulazione 2: 17 aprile 2019

Il procedimento adottato per le simulazioni numeriche è sempre lo stesso. A partire dai dati metereologici si determina la distribuzione della temperatura ed in particolare verranno plottati l'andamento della temperatura sulla superficie interna del ricevitore (punto 10) in funzione della radiazione solare. Infine, in un grafico a parta sarà mostrato l'effetto del vento sui punti più estremi del ricevitore (punto 1) dove appunto l'effetto della convezione forzata è maggiormente visibile.

La temperatura nel fuoco del reattore, fig. 4.14, dipende principalmente dalla radiazione globale. Le due curve seguono un andamento pressoché uniforme: risulta evidente anche l'influenza del vento, che con velocità superiori ai 2 m/s, provoca delle riduzioni non trascurabili di temperatura. La temperatura massima è raggiunta dopo le 13 e supera i 1800 °C. Valori di irraggiamento troppo ridotti, determinando temperature troppo basse, non sono stati presi in considerazione. Nel mese di aprile è possibile ottenere temperature superiori a quella richiesta (1600 °C) in un arco limitato di tempo (tra le 12 e le 14).

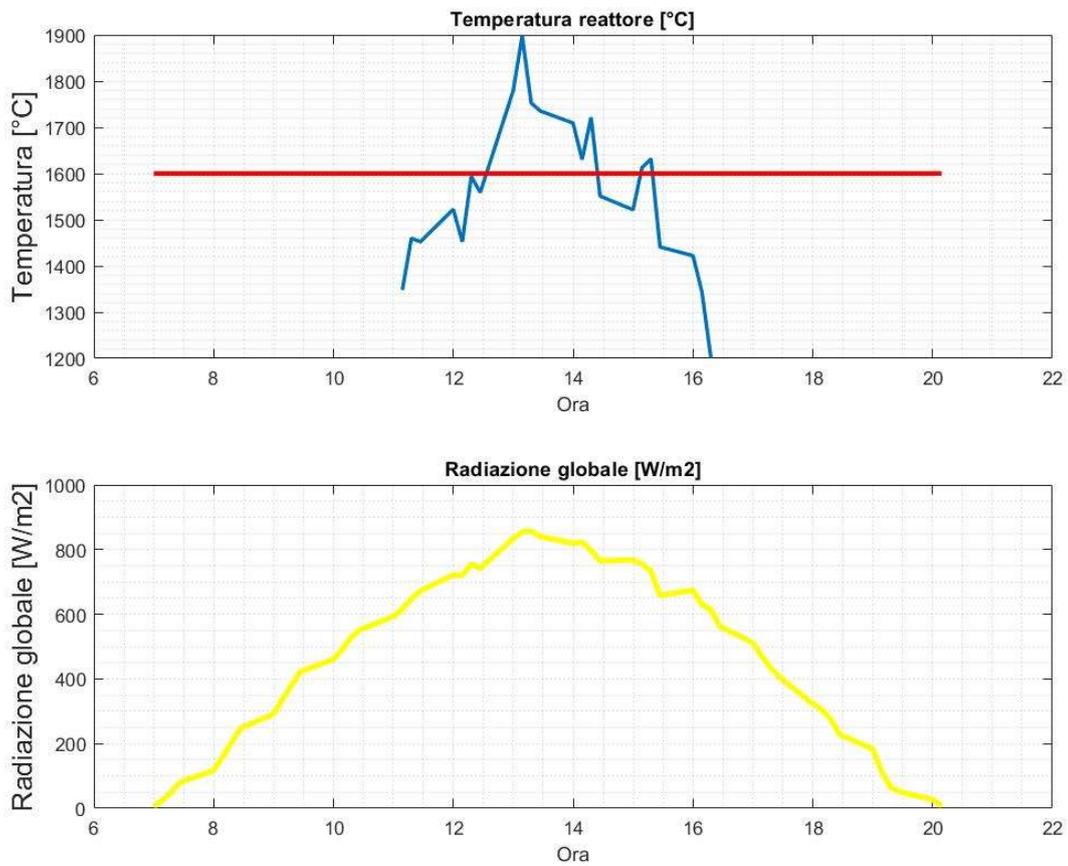


Figura 4.14. Andamento temperature nel fuoco, Aprile 2019

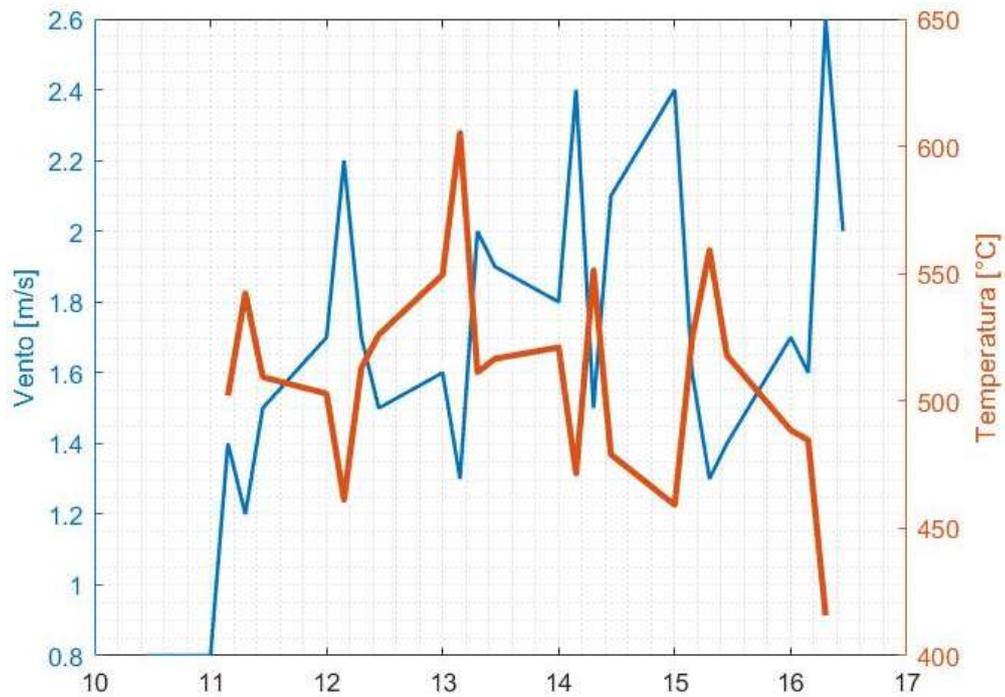


Figura 4.15. Variazione della temperatura (nel punto 1) in funzione del vento

Utile al fine di ottenere un modello quanto più completo possibile è la valutazione dell'influenza della nuvolosità. Questo è l'elemento meno quantificabile perché il fenomeno nuvoloso è irregolare nel tempo e molto variabile. I raggi diretti del Sole sono completamente schermati dalle nubi e il contributo alla misura dell'irradianza al suolo proviene esclusivamente dalla radiazione "diffusa". Confrontando due giorni consecutivi di aprile è possibile notare la differenza nei valori di irradiazione e la presenza di picchi verso il basso dovuti alla maggiore nuvolosità. Ovviamente un valore inferiore di radiazione globale comporta temperature inferiori.

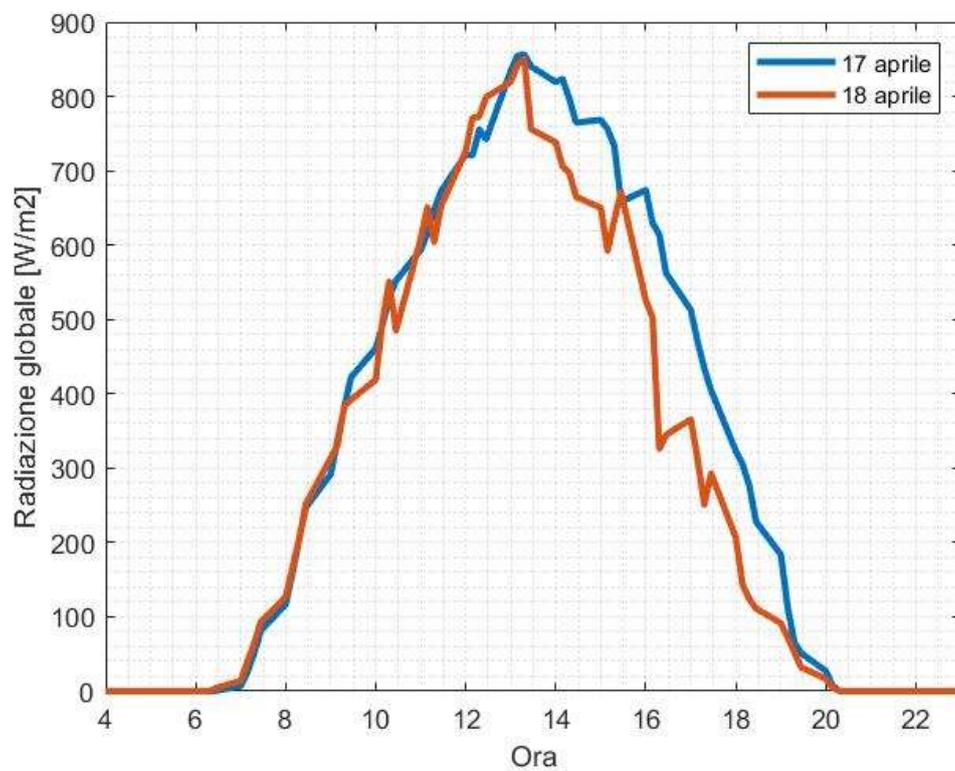


Figura 4.16. Effetto della nuvolosità sulla radiazione globale

4.3.3 Simulazione 3: mesi estivi

Il valore della radiazione globale nei mesi estivi è certamente più elevato, di conseguenza lavorando con una tecnologia solare i risultati migliori in termini di prestazioni ed efficienza sono raggiunti in tale periodo. Verrà preso in considerazione l'intera stagione estiva, che va dal 22 giugno al 22 settembre, e saranno analizzati i parametri di interesse.

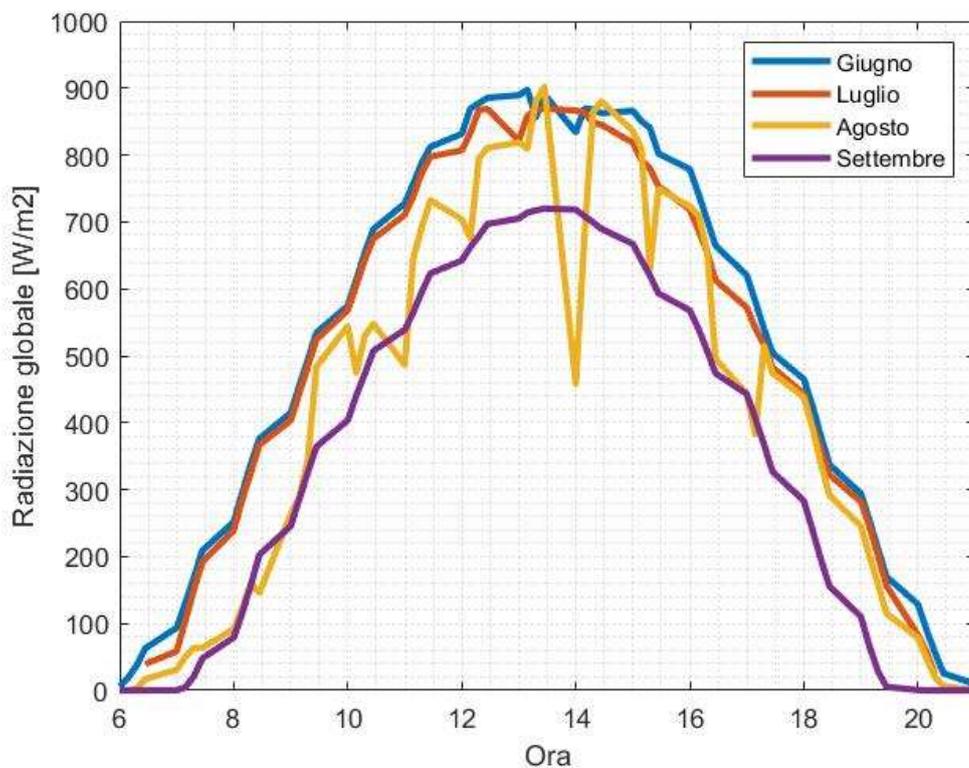


Figura 4.17. Irraggiamento giornaliero estate 2019

Per una convenzione di carattere meteorologico, alle medie latitudini temperate le stagioni sono sfasate, in anticipo di circa 20 giorni, rispetto all'effettiva data di equinozi e solstizi. Mantenendo immutata la durata tipica di tre mesi si ha che il periodo estivo corrisponde ai mesi di giugno, luglio ed agosto. Questi tre mesi sono caratterizzati da un valore di irraggiamento pressoché uguale. L'unica eccezione, in questo caso, riguarda il mese di agosto: il giorno individuato per la simulazione è stato scelto appositamente per valutare l'influenza della nuvolosità sui risultati finali.

influenza i valori di irraggiamento registrati. Si possono infatti notare dei picchi verso il basso nella curva gialla di fig.4.18.

Ovviamente la nuvolosità influenza anche le temperature registrate nel punto di fuoco. La finestra temporale scelta per le simulazioni va dalle 9 alle 18. Infatti, nei mesi estivi, già dalle prime ore del mattino si possono verificare valori di irraggiamento sufficientemente elevati. Temperature superiori ai 1500 °C possono essere raggiunte già a partire dalle 10:30 e nonostante le leggere variazioni vengono mantenute fino alle 16.

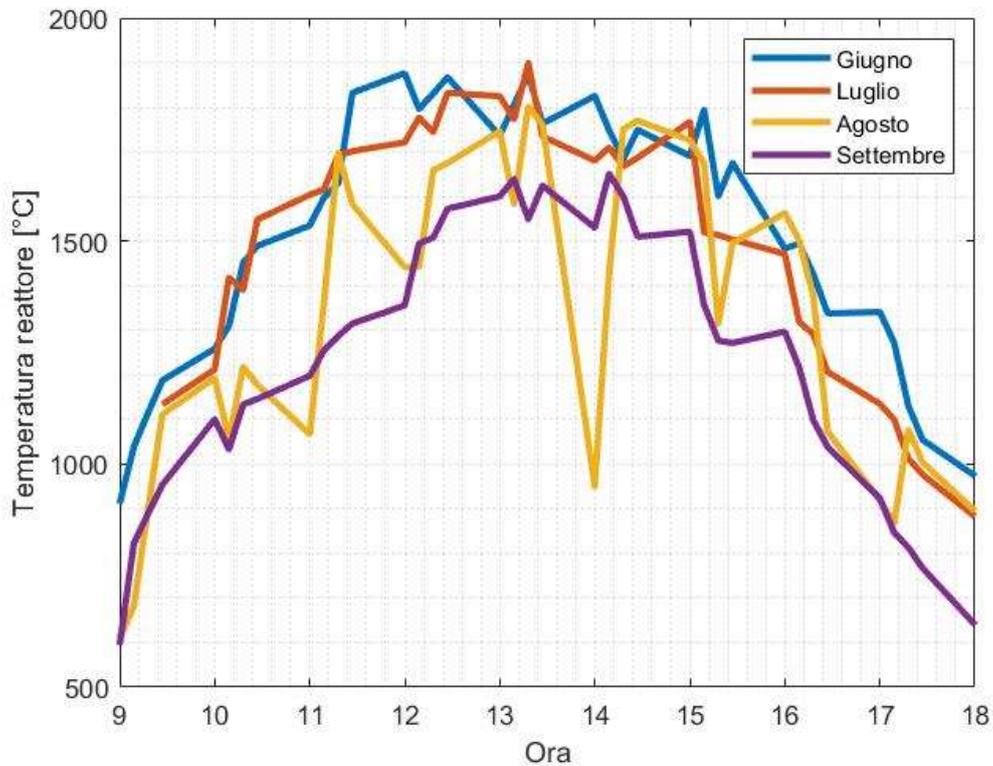


Figura 4.18. Temperatura nel punto di fuoco

Diverso il discorso per il mese di settembre, che, come già anticipato prima, secondo la classificazione delle stagioni meteorologiche, non viene considerato come estivo: le temperature ottenibili sono inferiori e l'intervallo utile si riduce sensibilmente.

Analizzando in particolare il mese di luglio, ad esempio, di particolare rilevanza sarà il valore di radiazione massima (972,1 W/m² raggiunto il 21 luglio) e l'andamento pressoché costante della radiazione globale nell'arco dell'intero mese. Anche la Altri

parametri di riferimento sono la velocità del vento, che si mantiene su medie basse (il valore medio varia tra i 1,66-1,71 m/s con un picco di 8 m/s), ed i giorni con precipitazioni piovose.

L'intervallo utile in cui viene raggiunta una temperatura superiore ai 1600 °C è più ampio rispetto al mese di aprile. Il picco della temperatura viene raggiunto intorno alle 13:45 con un valore di 1899,25 °C.

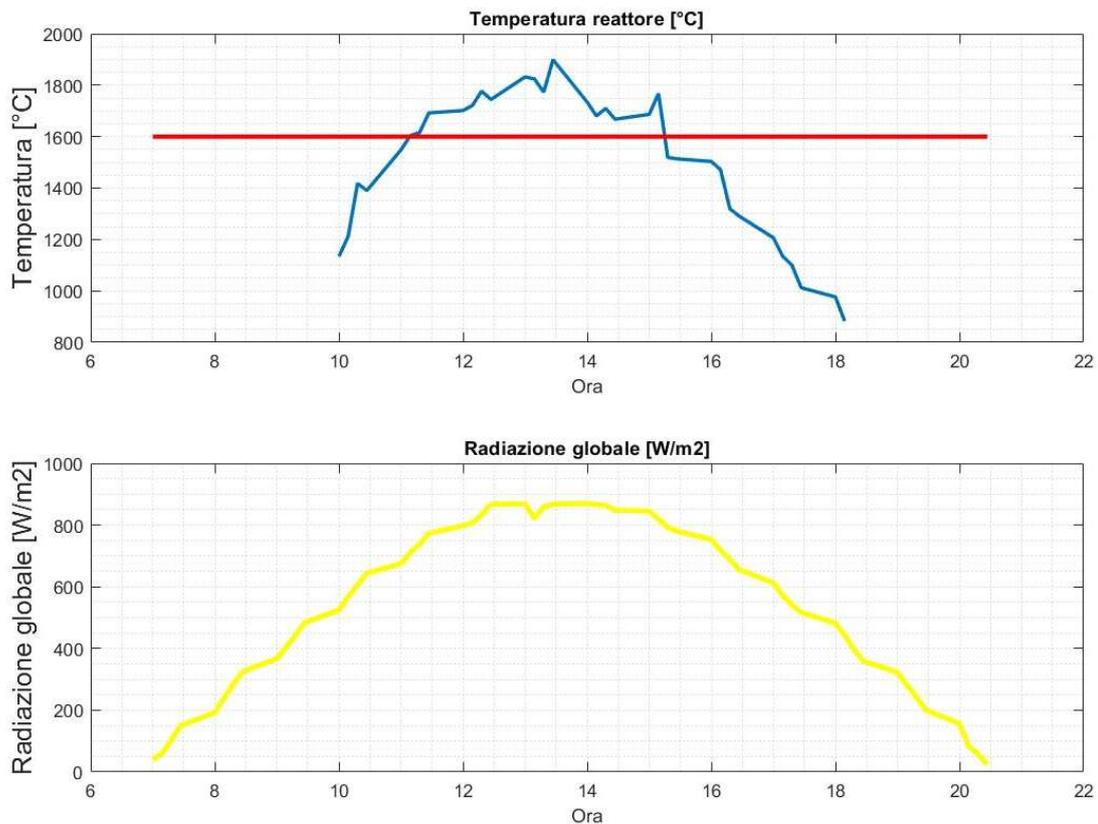


Figura 4.19. Andamento temperature Luglio 2019

Tra i vari parametri ottenibili è possibile valutare anche il rapporto di concentrazione. Con il valore massimo di irraggiamento pari a 869 W/m² otteniamo un valore di picco pari a 16312 che tende quindi a diminuire allontanandoci dal punto focale. Questo però è un valore ideale, in quanto considera un massimo puntuale. Sappiamo infatti, dalla copiosa letteratura presente per il caso in esame, che nel caso reale si raggiungono valori del rapporto di concentrazione che oscillano tra i 2000 ed i 6000 [22].

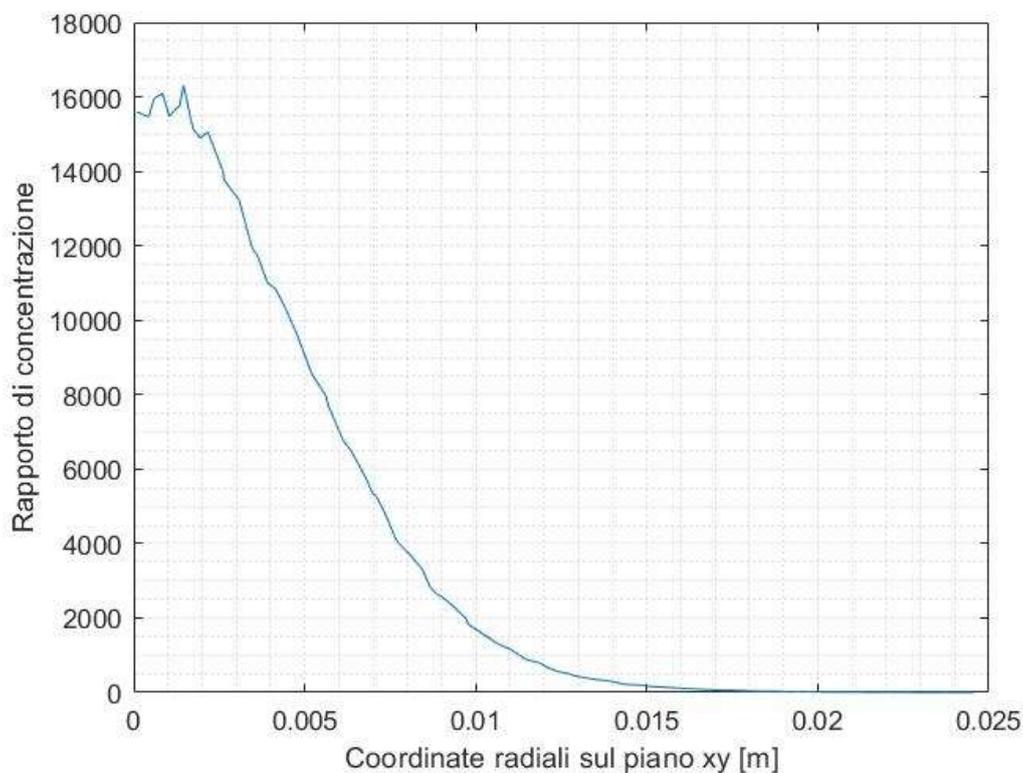


Figura 4.20. Rapporto di concentrazione

Lo stesso tipo di informazione può essere visualizzata diversamente considerando altri tipi di grafici. Il fuoco, posizionato al centro del nostro sistema di riferimento, avrà coordinate (0;0). Le seguenti figure, ottenute elaborando i dati delle simulazioni su Matlab, rappresentano la potenza depositata (vista 3D e 2D) e la corrispondente temperatura. Verranno quindi plottati solo i punti in prossimità del fuoco che hanno un valore non nullo di potenza.

La distribuzione del flusso di potenza è limitata ad una superficie molto ristretta, meno di $0,02 \times 0,02 \text{ m}^2$, ovvero 4 cm^2 . La rappresentazione 3D mostra un andamento regolare con il picco che si ottiene nel centro della distribuzione. Le temperature ottenibili sono estremamente alte e si avvicinano ai 4000 K nel centro della superficie del ricevitore. La concentrazione della radiazione di potenza genera quindi una distribuzione gaussiana.

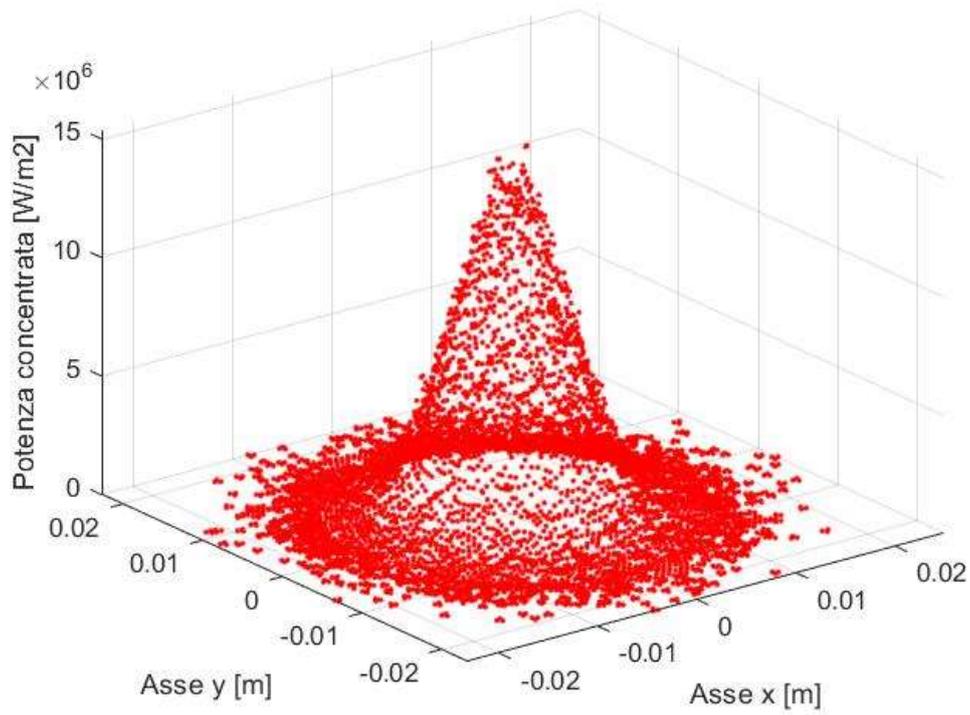


Figura 4.21. Potenza reale concentrata nel punto focale, caso 3D

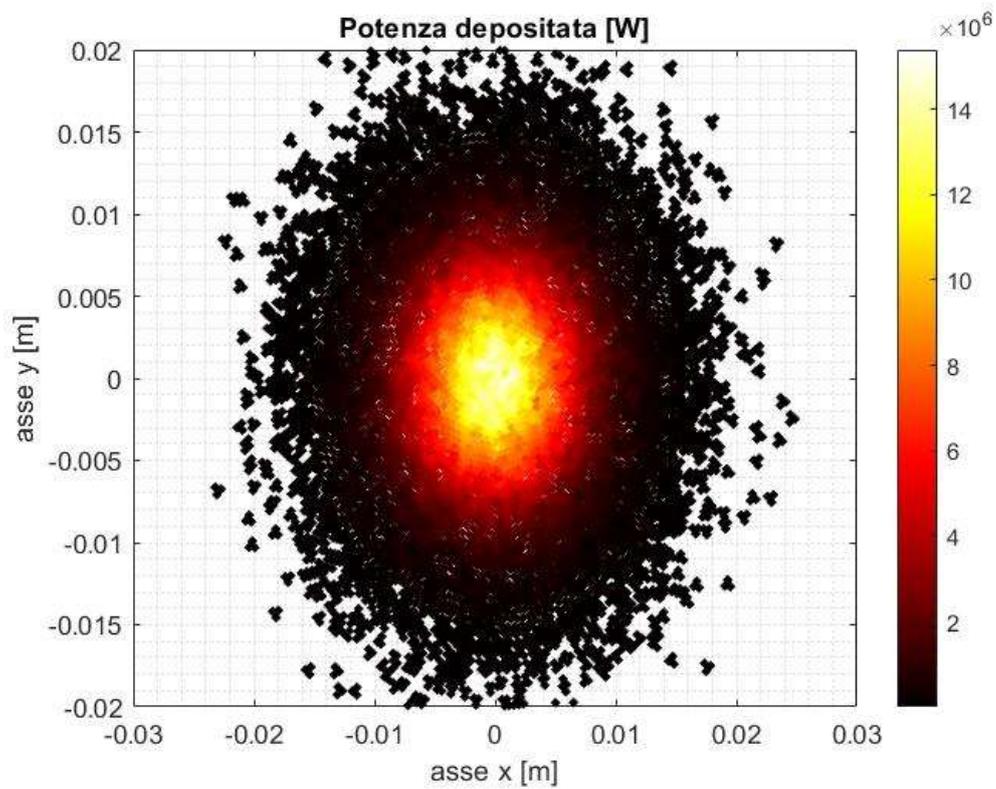


Figura 4.22. Potenza concentrata [W] nel punto focale

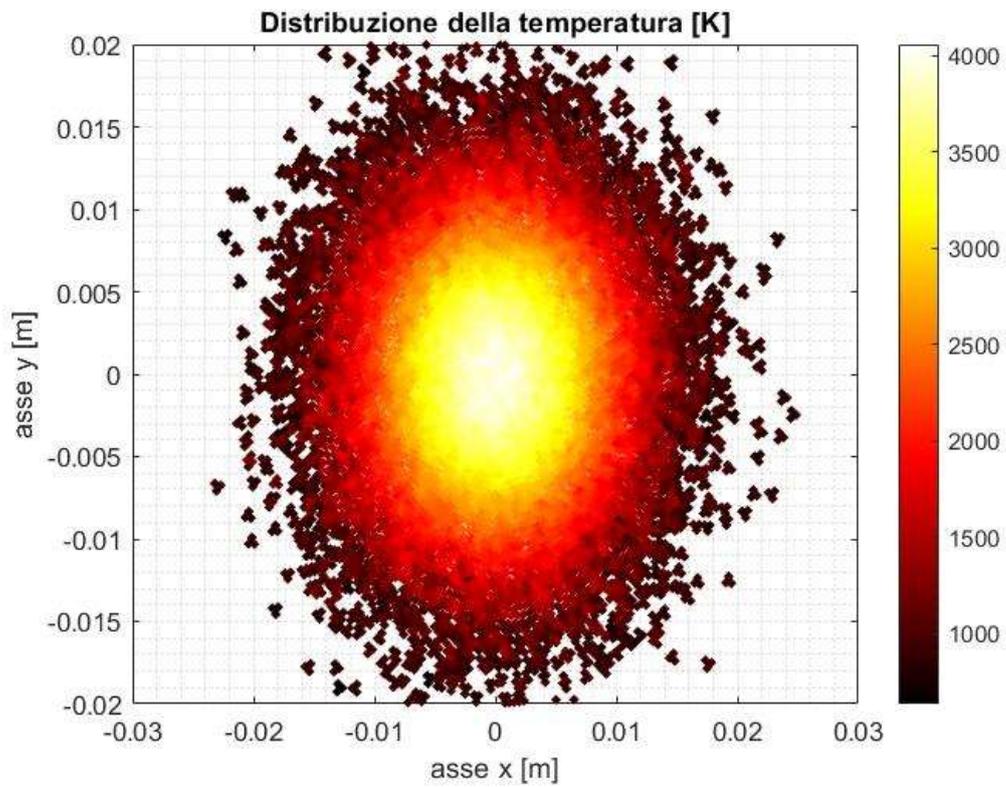


Figura 4.23. Temperature [K] ottenute nel punto di fuoco

Infine, riportiamo l'andamento delle temperature in funzione della velocità del vento.

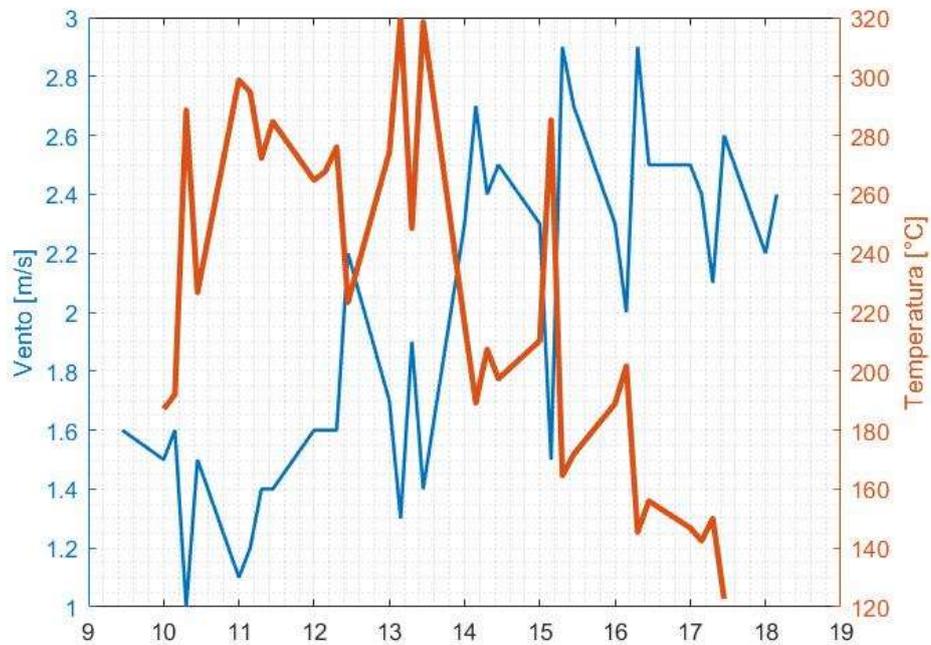


Figura 4.24. Influenza del vento sulla temperatura misurata all'estremità (punto 1) del reattore

Per dimostrare la dipendenza della distribuzione di temperatura sul reattore dalla velocità del vento è stato considerato un valore costante di radiazione solare di 850 W/m^2 . In figura viene mostrato l'andamento della temperatura in un punto a 10 cm dal punto focale in funzione di valori crescenti della velocità del vento. La maggiore pendenza della curva in corrispondenza dei valori fino ai 2 m/s manifesta una forte dipendenza che tende ad appiattirsi spostandoci su velocità superiori ai 5 m/s.

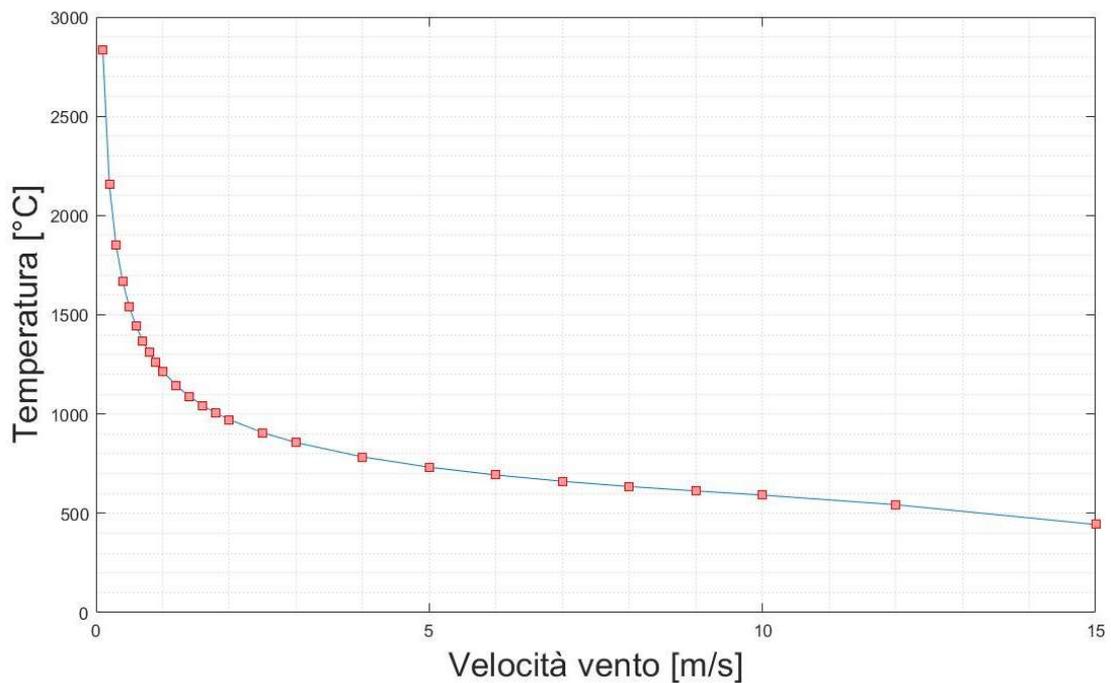


Figura 4.25. Temperatura registrata sul reattore in funzione della velocità del vento

Come si può osservare anche dalla tabella le maggiori variazioni percentuali di temperatura si registrano nell'intervallo compreso tra $0,1 \div 1 \text{ m/s}$ e vanno riducendosi man mano che ci si muove verso velocità del vento maggiori. Ovviamente si tratta di una stima molto pessimistica, infatti, con un aumento di velocità da 0 a 1 m/s si osserva un dimezzamento della temperatura registrata. Velocità superiori ai 15 m/s non sono prese in considerazione, in quanto sono condizioni estreme di funzionamento: il concentratore è spento, in "posizione di sicurezza" e la sua operazione non è consentita. Bisogna anche tener conto che difficilmente vengono registrati tali valori di ventosità nella città di Torino.

Tabella 2. Dipendenza vento-temperatura e riduzione percentuale

Velocità del vento [m/s]	Δv [m/s]	Temperatura [°C]	Riduzione %
0,1	-	3108,9	-
0,2	0,1	2427,7	21,9
0,3	0,1	2123,6	12,5
0,4	0,1	1939,6	8,7
0,5	0,1	1812,4	6,6
0,6	0,1	1717,4	5,2
0,7	0,1	1642,9	4,3
0,8	0,1	1582,3	3,7
0,9	0,1	1531,5	3,2
1	0,1	1488,2	2,8
1,2	0,2	1417,6	4,7
1,4	0,2	1361,9	3,9
1,6	0,2	1316,2	3,4
1,8	0,2	1277,8	2,9
2	0,2	1245	2,6
2,5	0,5	1179,4	5,3
3	0,5	1129,6	4,2
4	1	1057,1	6,4
5	1	1005,5	4,9
6	1	966,01	3,9
7	1	934,33	3,3
8	1	908,08	2,8
9	1	885,79	2,5
10	1	864,89	2,4
12	2	816,43	5,6
15	3	716,75	12,2

4.3.4 Simulazione 4: 12 febbraio 2019

Considerando i dati meteo disponibili dell'anno 2019 relativi alla città di Torino risulta evidente che è possibile sfruttare al massimo delle potenzialità il reattore a partire dai mesi primaverili. Nel mese di febbraio si raggiungono solo sporadicamente valori superiori ai 600 W/m^2 , che comunque non sono sufficienti al fine di raggiungere la temperatura e quindi la quota di calore richiesta dalla reazione endotermica.

Nel giorno considerato si ha difficoltà persino a raggiungere temperature superiori ai $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Il trend è sostanzialmente lo stesso per tutti i mesi invernali, che, nonostante nella città di Torino sono caratterizzati da precipitazioni scarse e nuvolosità ridotta, presentano un irraggiamento globale molto modesto. Non risulta quindi essere conveniente attivare il sistema di concentrazione in tale periodo.

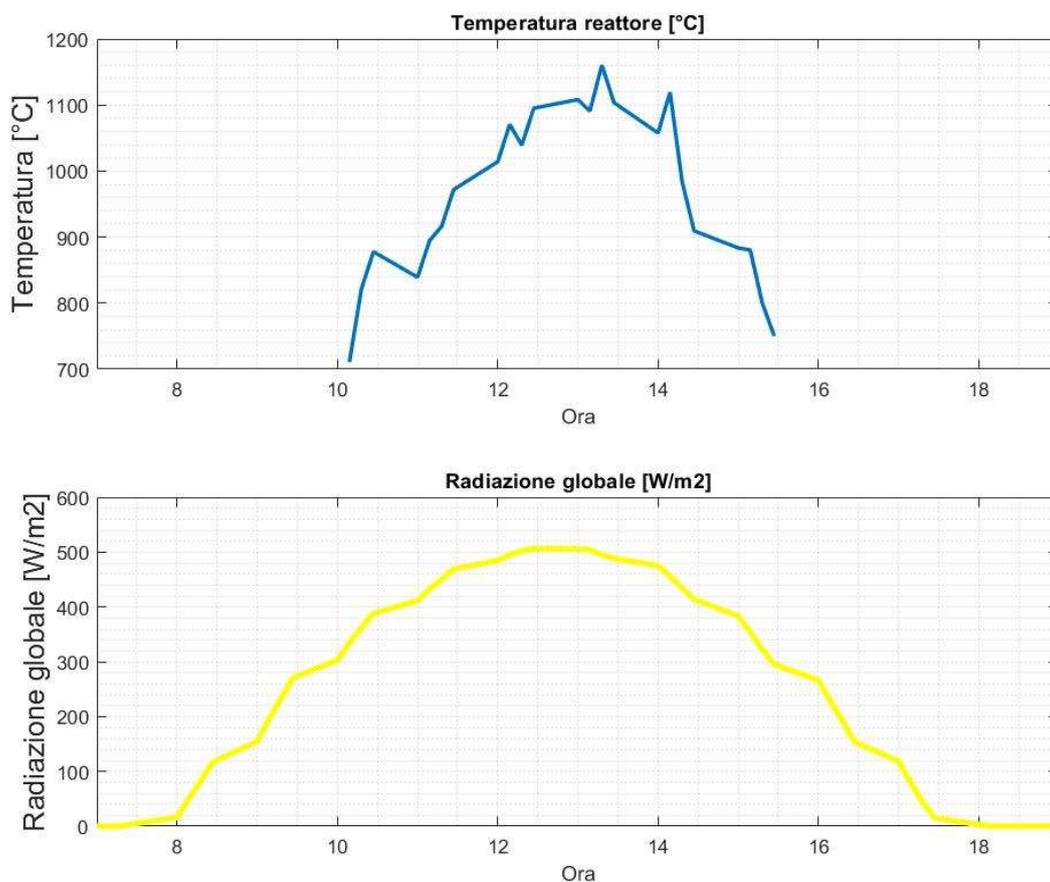


Figura 4.26. Temperature reattore nel mese di febbraio

In condizioni di “clear sky” il valore della radiazione che mediamente raggiunge la superficie terrestre è pari a 1000 W/m^2 , però i valori misurati sul suolo risultano essere diversi a causa dei fattori già citati nei primi capitoli. Valutando infatti l’andamento delle temperature ottenute sul reattore nell’arco dell’anno si ottiene il seguente andamento:

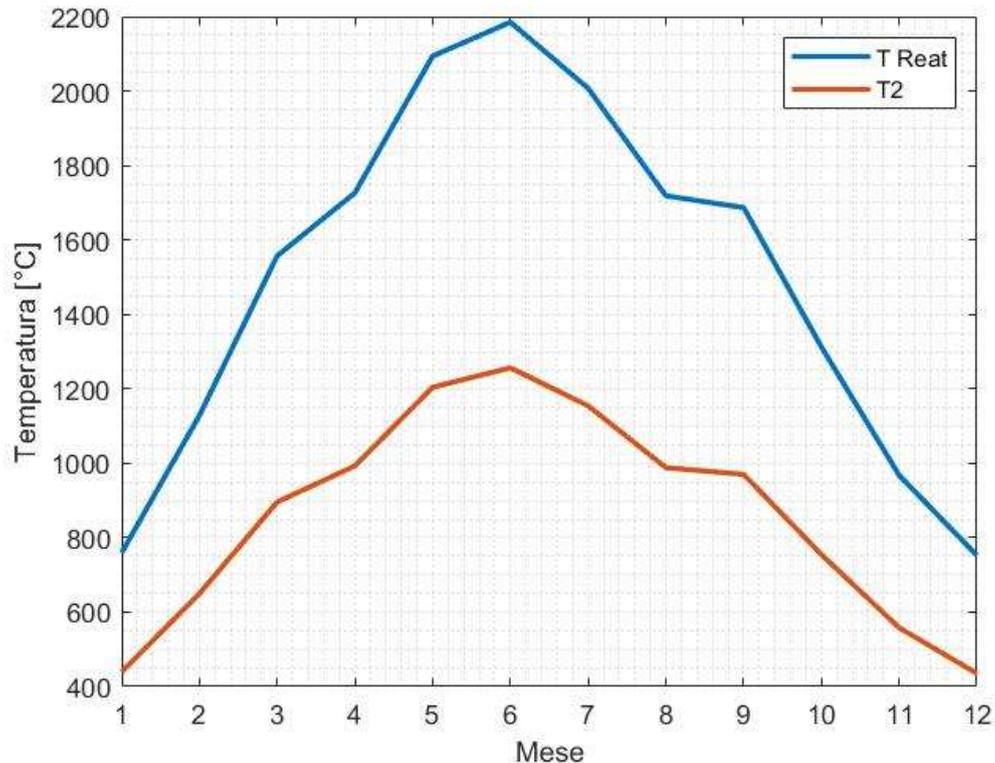


Figura 4.27. Andamento temperature ricevitore nel corso dell’anno solare.

Le temperature sono state valutate in due punti, nel fuoco (T Reat) e ad una distanza di 6,5 cm da quest’ultimo (T2). Per ogni mese è stato scelto un valore di radiazione globale massimo, con una velocità del vento media pari a 1,6 m/s. Bisogna quindi tenere in considerazione che nonostante ad esempio già da marzo siano ottenibili temperature di 1600 °C esse non consentono un completo sfruttamento dell’impianto solare in quanto limitate ad un breve arco temporale (poche ore). Spostandoci verso mesi più caldi questa finestra temporale tende ad ampliarsi e consente di lavorare con un’efficienza nettamente maggiore. I dati meteorologici fanno riferimento all’anno 2019, nel quale il mese più caldo è stato giugno (valore

massimo di irraggiamento pari a 1024 W/m^2) superando i mesi normalmente più soleggiati (giugno-luglio). Il valore massimo di ore di luce giornaliera si è registrato nel mese di giugno, il valore minimo nel mese di dicembre.

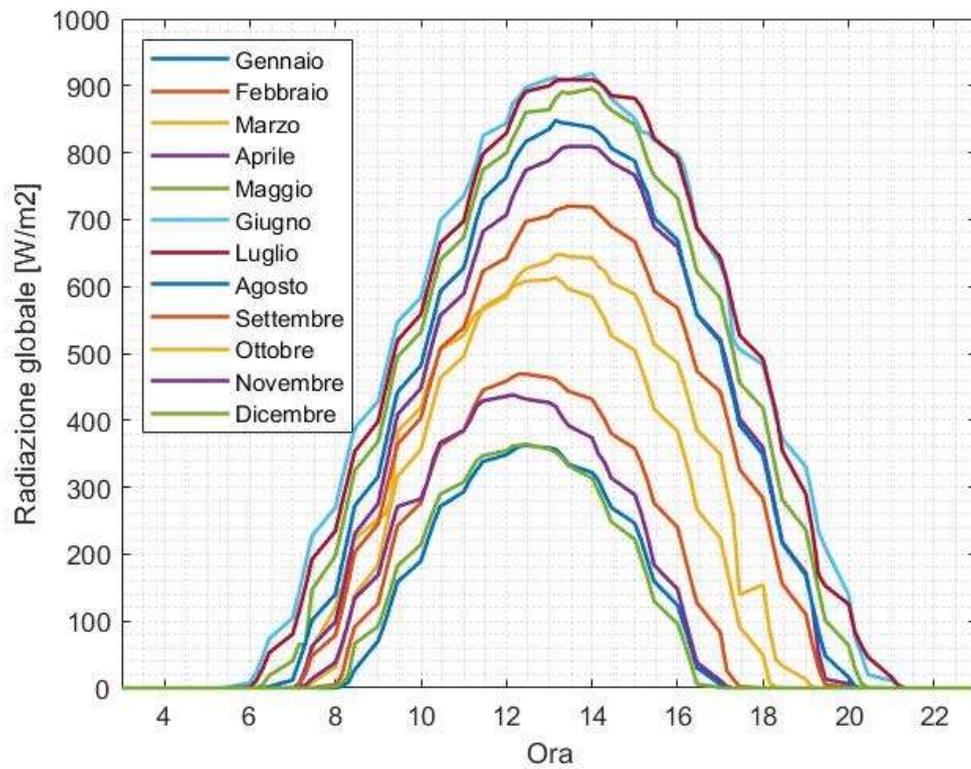


Figura 4.28. Irraggiamento medio orario giornaliero 2019

Tutte queste valutazioni sono state effettuate per la città di Torino. Bisogna considerare anche che valori di irraggiamento ben superiori si registrano spostandoci verso le regioni del Sud, ottenendo i risultati migliori nella regione Sicilia.

5. Ciclo termochimico con Ossido di Cerio

Per la progettazione ed un funzionamento efficiente di un reattore solare, bisogna tenere in considerazione quei concetti “tradizionali” relativi all’ingegneria dei reattori chimici ed il modo in cui accoppiarli con la tecnologia solare. Considerando il ciclo termodinamico in esame e la potenza termica richiesta per la fase di ossidazione, le uniche tecnologie in grado di soddisfare tali temperature sono le torri ed i dischi solari. Gli impianti di produzione di idrogeno/syngas, inoltre, sono caratterizzati da dimensioni notevoli e tenendo conto delle limitazioni legate ai dischi solari, al momento le torri mostrano maggiore flessibilità in tal senso. Essendo però quella dei dischi solari una tecnologia modulare risulta essere sensato il lavoro di ricerca su una singola installazione al fine poi di poterlo espandere su larga scala. Il ricevitore è uno scambiatore di calore che permette di trasferire l’energia solare concentrata ad un fluido di lavoro (aria, acqua oppure sali fusi) mantenendo le temperature maggiori possibili. I ricevitori per le applicazioni solari termochimiche non saranno quelli tradizionali, ma ricevitori-reattori nei quali ha luogo la reazione chimica. A questo punto il problema non sarà solo di natura chimica ma riguarda anche il tipo di reattore solare e come avverrà il trasferimento di calore. Una prima classificazione è in ricevitori solare direttamente ed indirettamente irradiati. La principale differenza riguarda il meccanismo di trasferimento di calore solare al fluido di lavoro. Nei ricevitori indiretti (“*Indirectly Irradiated Receivers*” *IIRs*) il calore viene trasferito al fluido di lavoro tramite una superficie di assorbimento che è esposta alla radiazione concentrata. Un esempio sono i convenzionali ricevitori tubulari che consistono in superfici cilindriche attraversate da gas oppure sali fusi con una direzione verticale rispetto al flusso incidente di radiazione. L’alternativa sono i ricevitori diretti (“*Directly Irradiated Receivers*” *DIRs*) che, per assorbire la radiazione solare incidente, sfruttano un flusso fluido oppure di particelle solide; vengono chiamati anche ricevitori volumetrici per via della loro capacità di sfruttare l’intero volume di assorbimento delle particelle [23].

Per quanto riguarda invece la configurazione geometrica abbiamo due alternative: ricevitori esterni e a cavità. Per i ricevitori a cavità bisogna tener conto sia della radiazione concentrata in ingresso che delle perdite termiche attraverso l'apertura: maggiori sono le dimensioni maggiore sarà l'energia concentrata in ingresso ma anche maggiori saranno le perdite. Altra classificazione dei reattori è in "strutturati" e "non strutturati": tale distinzione si basa sulla distribuzione delle particelle nel reattore. Se la distribuzione è casuale si parla di reattori a letto fluido, nel caso invece di reattori a schiuma, a membrana oppure a nido d'ape avremo un'organizzazione fissa e strutturata.

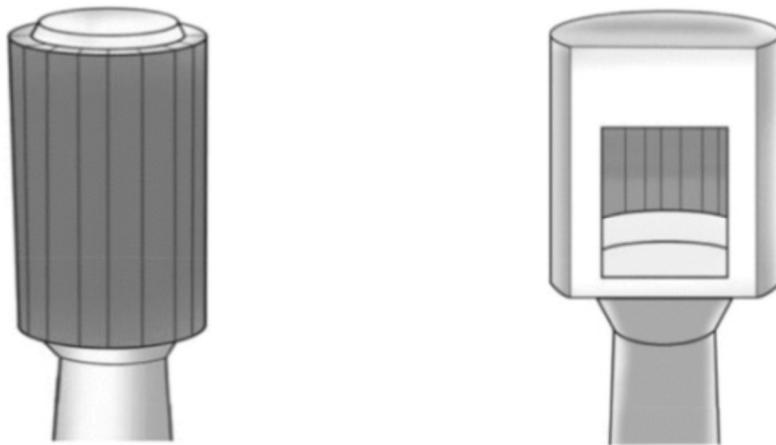


Figura 5.1. Rappresentazione schematica di un ricevitore esterno ed uno a cavità

I ricevitori considerati sono funzionali alle applicazioni solari ma necessitano di modifiche ed essere adattati per operare come ricevitori-reattori. Per il processo di ossidazione-riduzione ci sono però molte differenze tra la chimica "tradizionale" e quella "solare". Nel caso di un DIRRs (dove l'ultima "R" sta per reattore) il reagente solido (ossido metallico) è presente in grandi quantità, con massa non trascurabile, e che necessita di essere continuamente riscaldato fino alla temperatura di reazione e progressivamente rifornito a causa del suo esaurimento durante la reazione. Fondamentale, qualunque sia il tipo di reattore, è includere più reagente solido possibile al fine di evitare spreco di energia per riscaldare materiali inerti dal punto di vista chimico e quindi incrementare la resa volumetrica del prodotto. Le due reazioni di riduzione termica e di scissione di H_2O/CO_2 avvengono in condizioni

termodinamiche diverse: il primo processo richiede temperature elevate ed una ridotta pressione parziale dell'ossigeno, mentre l'altra è favorita da basse temperature ed elevata pressione parziale di $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$. Al fine di incrementare l'efficienza dell'intero processo sarà quindi fondamentale un *temperature swing* (altalena di temperatura), ovvero una variazione di temperatura tra una reazione e l'altra di circa 400 K. Questo tipo di operazione però comporta rilevanti perdite in termini di calore che potrebbe essere recuperato ed usato efficientemente. Un'alternativa a questo "recupero" potrebbe essere disaccoppiare le due reazioni servendoci di due reattori diversi.

Il ROCA fu uno dei primi prototipi da laboratorio realizzati per la dissociazione dell'ossido di Zinco. È un reattore rotante a cavità dotato di una finestra in quarzo che permette il passaggio della radiazione concentrata da componente parabolico. La forza centrifuga consente di realizzare una configurazione tale da sfruttare ZnO come assorbitore radiante, come isolante termico e come reagente chimico [24]. Nella parte posteriore del reattore è presente un alimentatore a vite per introdurre l'ossido di Zinco ed un dispositivo di raffreddamento che raccoglie il flusso di gas prodotto. Un flusso di gas inerte consente di mantenere pulita la finestra in quarzo e conservare l'elevata riflettività. I vari test eseguiti con un prototipo di 10 kW e con un picco di concentrazione solare superiore ai 3500 kW/m^2 hanno mostrato una ridotta inerzia termica (raggiunte temperature di 2000 K sulla superficie di ZnO in 2 s) ed un'elevata resistenza allo shock termico. I tassi di reazione ottenuti sono superiori ai 6 g/min, con un flusso medio di 2228 kW/m^2 e un flusso di gas inerte di 30 – 40 l/min. Lo zinco raccolto nel condensatore ha una purezza del 33%, mentre la parte rimanente è ZnO. In figura è rappresentato il reattore ZIRRUS, la generazione successiva del ROCA. Il prototipo sviluppato al Paul Scherrer Institute (PSI), con una taglia di 10 kW, presenta alcune differenze con il modello precedente: diversamente dal ROCA, nel quale la funzione di ZnO è quella di isolante e di reagente, lo ZIRRUS disaccoppia queste due funzioni servendosi di una parete cava interna, impermeabile alla diffusione di gas ma idoneo a lavorare in un ambiente corrosivo in presenza di Zn gassoso, ZnO solido ed O_2 . Uno strato di ZnO di spessore fissato è diffuso su questa

superficie. Questa configurazione permette di isolare meglio le superfici calde da quelle fredde e può operare con molta meno acqua di raffreddamento [25].

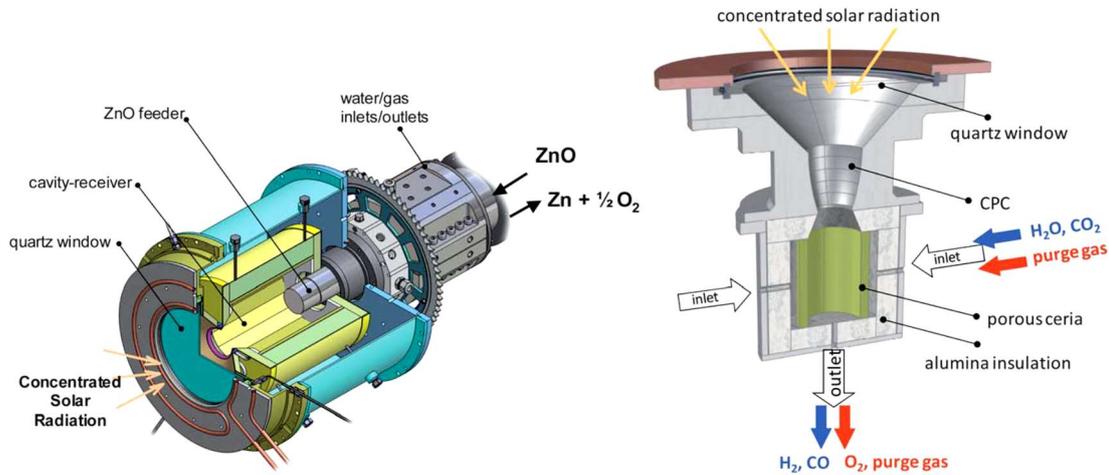


Figura 5.2. A sinistra il reattore solare ZIRRUS per il ciclo redox di Zn/ZnO. A destra il reattore solare per il ciclo redox dell'ossido di Cerio [26]

L'altro reattore in figura è un primo esempio di reattore strutturato e testato per applicazioni chimico-solari. I primi studi su questa tecnologia, basata su schiume ceramiche rivestite, furono effettuati in Giappone con materiali quali zirconia parzialmente stabilizzata in magnesia (MPSZ) rivestito con Fe_3O_4 [27]. Un reattore solare con una schiuma ceramica rivestita costituita solo dal materiale redox, in questo caso ossido di Cerio (CeO_2) è stato realizzato al PSI. Tra i possibili materiali candidati per la reazione di ossido-riduzione, gli ossidi a base di ferrite mostrano un basso tasso di reazione e perdite legate ad una volatizzazione incontrollata, mentre ZnO ed altri ossidi volatili analoghi che presentano sublimazione durante la decomposizione, richiedono un rapido raffreddamento. La ceria (ossido di Cerio) è emersa come materiale molto attrattivo per questi cicli redox a due step, mostrando una rapida cinetica di produzione ed elevata selettività. Ad oggi, gli studi sull'utilizzo dell'ossido di Cerio in un ciclo termochimico sono stati limitati a dimostrazioni da laboratorio sui singoli componenti oppure sulle singole fasi del ciclo di produzione del combustibile solare. Pertanto, informazioni sulla ciclabilità e sull'efficienza di conversione sono difficilmente ottenibili. Il reattore, testato al ETH di Zurigo con un simulatore di flusso solare, presenta al suo interno un cilindro composto da più strati di cerio poroso di 100 mm di altezza. La Ceria ed il materiale isolante in Allumina non

sono direttamente in contatto, al fine di evitare reazioni chimiche, ed è esposta direttamente alla radiazione solare. Con questa configurazione l'ossido di cerio è esposto direttamente alla radiazione solare. I gas (H_2O/CO_2 ed il gas di spurgo) entrano da quattro porte radiali, mentre i prodotti in uscita fuoriescono assialmente dal fondo del reattore. Prima di ogni test il reattore viene riscaldato per 10 minuti e depurato con un flusso di Argon di 2 l/min (questa portata viene mantenuta costante in entrambe le fasi di riduzione e ossidazione). Per la reazione di riduzione termica viene utilizzata una potenza termica di 3,6 kW e si interrompe quando la produzione di ossigeno cala al 20% del suo valore di picco. L'ossidazione ha inizio con l'iniezione di vapore e CO_2 ed ha una durata di circa 15 minuti. Alla fine della reazione i gas reagenti vengono espulsi mediante l'utilizzo di gas inerte. La figura 5.3 mostra dieci cicli di ossidazione-riduzione eseguiti in un arco temporale di 8 ore: durante la fase di ossidazione il reattore viene alimentato da un flusso di H_2O/CO_2 con rapporto molare costante e pari a 6,7.

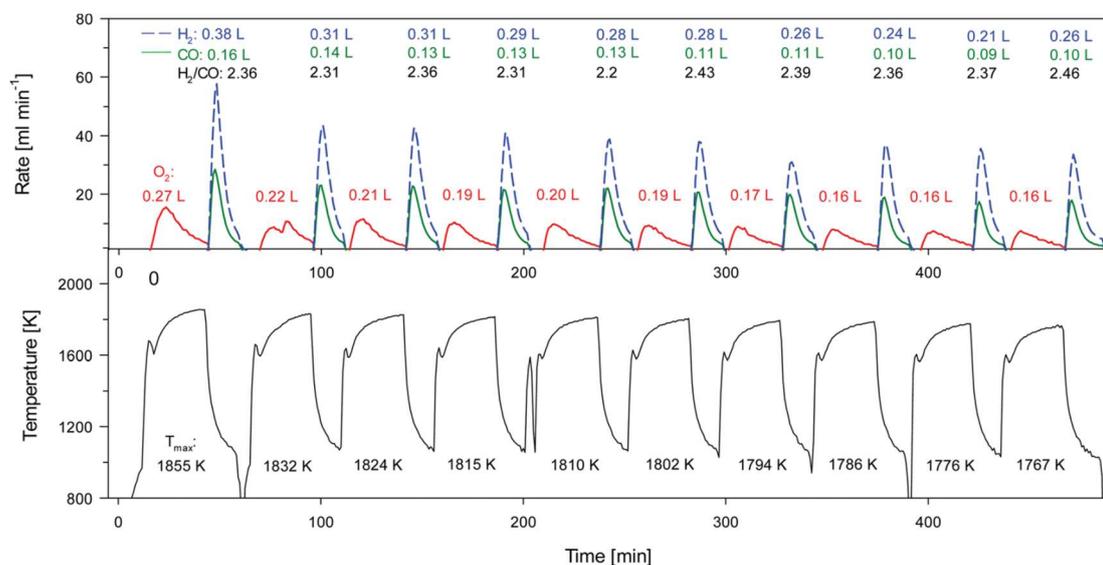


Figura 5.3. Temperatura del Cerio e produzione di gas durante dieci cicli consecutivi

La diminuzione della temperatura nominale nel reattore, dovuta ad un trasferimento di calore instabile, comporta una riduzione della resa dei prodotti e della O_2 rilasciata. Come si può osservare meglio dalla fig. 5.4, che rappresenta i risultati del test per un singolo ciclo redox, viene registrato un rapido incremento di temperatura del Cerio con un tasso di 400 K/min sotto 1600 K e successivamente di 20 K/min fino a

raggiungere temperature variabili tra i 1733 – 1920 K. L' O₂ rilasciato durante la fase di riduzione raggiunge un valore di picco pari a $0,21 \pm 0,02 \frac{ml}{min \cdot g} CeO_2$. Dopo la conclusione del primo step di reazione, la temperatura si riduce a 1200 K in circa 4 minuti. Introducendo H₂O/CO₂ si registra rapidamente la produzione di H₂/CO con un tasso di reazione di picco pari a $1,923 \pm 0,47 \frac{ml}{min \cdot g} CeO_2$. L'utilizzo dei gas reagenti nel punto in cui è massima la produzione di syngas è pari al 9,5%. La presenza di quantità eccessive di CO₂ nel syngas in uscita spesso non è un problema, il flusso di gas può essere trattato (processo di Fischer-Tropsch) ed ottenere il combustibile liquido desiderato. In alternativa, se la CO₂ deve essere rimossa, sono disponibili sul mercato diverse tecnologie di assorbimento chimico/fisico, membrane e processi di separazioni criogeniche della CO₂ [28]. Nel caso in esame, analizzando i prodotti in uscita si misura una selettività pari al 100%, ovvero non si registra deposizione di specie carboniose durante il ciclo di ossido-riduzione. Nonostante alcune differenze nel tipo di reattore, possiamo considerare questo come modello di riferimento utile per confrontare i dati ottenuti sperimentalmente nel laboratorio del Politecnico di Torino.

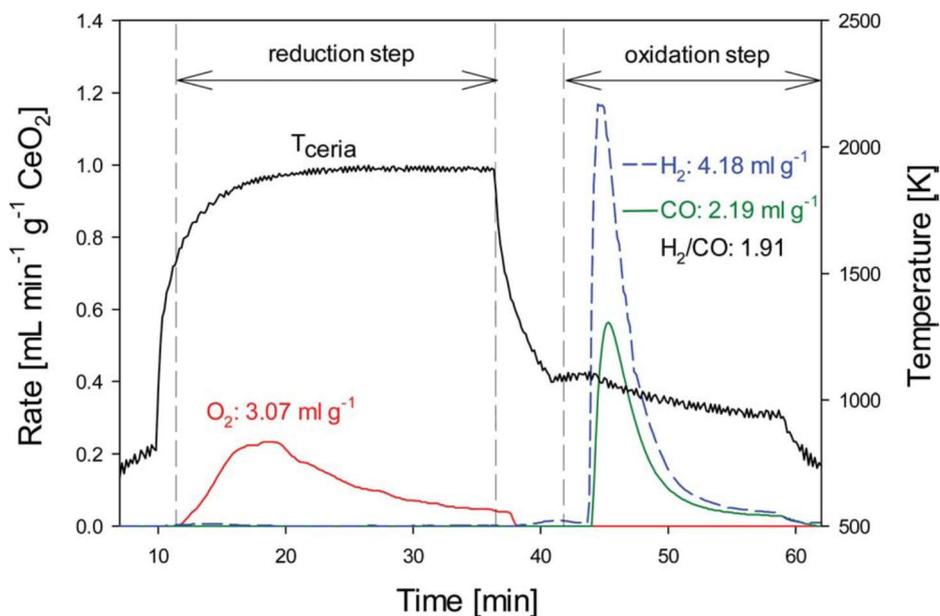


Figura 5.4. Evoluzione della temperatura del Cerio durante uno singolo ciclo redox

5.1 Test sperimentali: Analisi Termogravimetrica (TGA)

La termogravimetria tratta di quel ramo dell'analisi termica che studia la variazione in peso di una sostanza in funzione del tempo o della temperatura. Il profilo di variazione del peso viene registrato quando il campione viene sottoposto, in modo controllato, ad un riscaldamento oppure un raffreddamento. Quando la variazione di peso viene registrata in funzione del tempo, viene definita "modalità isotermica". In caso di "modalità scansione", la variazione di peso viene registrata in funzione della temperatura. Una dei principi alla base dell'analisi termogravimetrica (TGA) è che la variazione di massa di un campione può essere studiata in condizioni programmate. La TGA, perciò, è usata principalmente per comprendere meglio eventi termici quali: assorbimento, adsorbimento, sublimazione, vaporizzazione, decomposizione, ossidazione e riduzione. Risulta utile, in aggiunta, per valutare la perdita di prodotti gassosi o volatili durante queste reazioni chimiche per nanomateriali, polimeri, fibre, film e rivestimenti. La TGA, oltre alla stabilità termica, permette anche di studiare la cinetica delle reazioni chimiche in varie condizioni. I fattori che influenzano principalmente la variazione in massa sono:

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

È noto che le condizioni di temperatura possono portare variazioni alla massa del campione e che non tutte le variazioni termiche possono influenzare il cambiamento di peso del campione. Fenomeni come la fusione e la cristallizzazione, ad esempio, non possono essere studiati usando la TGA. La termobilancia è il cuore di una unità TGA. Comprende diversi componenti quali una microbilancia elettronica, il supporto del campione, il forno, un sistema di programmazione di temperatura ed un

dispositivo di registrazione. Il supporto del campione è anche chiamato crogiolo ed è posizionato sul braccio di pesata della microbilancia. Esistono diversi tipi di crogioli classificati in base alla forma, al materiale ed alla dimensione. A seconda del range di temperatura richiesto durante il test avremo vari tipi di materiali: acciaio, quarzo, allumina e platino sono tra quelli maggiormente utilizzati. È necessario che il crogiolo sia caratterizzato da una stabilità termica almeno di 100 °C superiore alle condizioni sperimentali di temperatura e che trasferisca uniformemente ed efficientemente il calore al campione [29]. Durante il test, il campione è posto nel forno e viene riscaldato o raffreddato. L'atmosfera è controllata mediante l'iniezione di un gas inerte che fluisce nell'ambiente campione. La curva termica TGA è rappresentata in un piano in cui l'asse x è il tempo o la temperatura, mentre l'asse y mostra il peso [mg] oppure il peso percentuale [%]. Il modello di termogravimetro utilizzato nei laboratori del dipartimento di energetica del Politecnico di Torino è un NETZSCH STA 2500 Regulus.

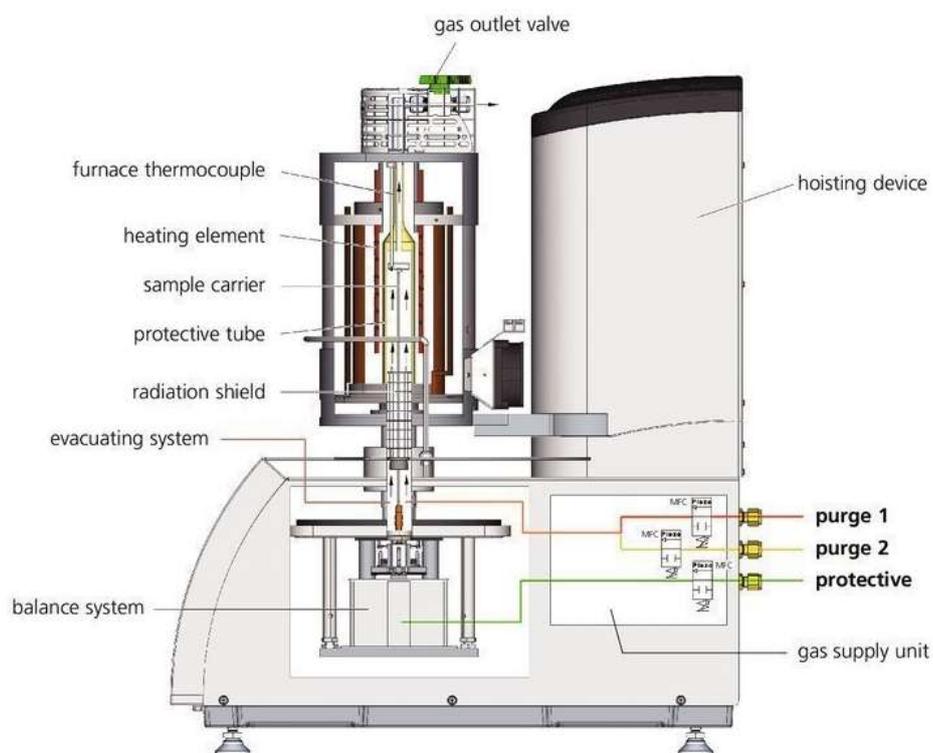


Figura 5.5. Analizzatore termogravimetrico e principali componenti

La particolarità di questo modello è il design a carica dall'alto che favorisce la protezione della bilancia dalla contaminazione e dal fenomeno di condensazione. La bilancia differenziale, costituita semplicemente da due bracci simmetrici sui quali poggiano il campione ed il crogiolo di riferimento, grazie ad un sistema di compensazione magnetico riesce ad eliminare le influenze di galleggiamento su un ampio intervallo di temperature con una risoluzione termogravimetrica di 0,03 µg. La fornace è realizzata in materiale refrattario con temperature di fusione superiori ai 1700/2000 °C con una velocità di riscaldamento variabile tra i 0,001 ai 100 K/min. Vi è la disponibilità di varie atmosfere: le misure possono essere eseguite in atmosfera inerte e ossidante, come pure sottovuoto.

Per studiare l'influenza di un processo ciclico sulle prestazioni del materiale, un campione di 43 mg di Ossido di Cerio è stato sottoposto a cinque cicli redox consecutivi. Ogni ciclo consiste in un riscaldamento a partire dalla temperatura ambiente di circa 20 °C, con una rampa termica di 50 °C /min, fino a 1600 °C. La camera viene mantenuta a questa temperatura per 30 min ed in tale intervallo viene inviato un flusso di gas inerte, in questo caso Argon (Ar), con funzione sia di protezione della macchina che di smaltimento dei prodotti di reazione. A 1600 °C avviene la reazione di riduzione della polvere di ceria con rilascio di O₂. La successiva fase di ossidazione richiede una temperatura di 800 °C ed un flusso di CO₂ pari a 40 ml/min per 15 minuti. Una volta terminata questo step, con conseguente produzione di CO, si ripeterà lo stesso identico ciclo, ma questa volta a partire da una temperatura di 800 °C impiegando circa 16 minuti per raggiungere la temperatura richiesta di 1600 °C. Lo svolgimento della prova viene riassunto in tabella, dove vengono riportati solo i primi segmenti termici che si ripetono ciclicamente fino alla fine del test per un totale di 33 segmenti termici.

Tabella 3. Segmenti termici e relative fasi del ciclo termochimico

Segmento termico	Temperatura iniziale [°C]	Temperatura finale [°C]	Durata [min]	Rampa termica [°C/min]	
#1	20	20	5	-	Stabilizzazione termica a 20 °C
#2	20	1600	-	50	Riscaldamento con rampa termica di 50 °C/min
#3	1600	1600	30	-	Riduzione termica a 1600 °C
#4	1600	800	-	50	Raffreddamento con rampa termica di 50 °C/min
#5	800	800	5	-	Stabilizzazione termica a 800 °C
#6	800	800	15	-	Ossidazione termica
#7	800	800	5	-	Stabilizzazione termica a 800 °C
#8	800	1600	-	50	Riscaldamento con rampa termica di 50 °C/min
⋮					
#31	800	800	5	-	Stabilizzazione termica a 800 °C
#32	800	40	-	50	Raffreddamento con rampa termica di 50 °C/min
#33	40	40	5	-	Stabilizzazione termica a 40 °C

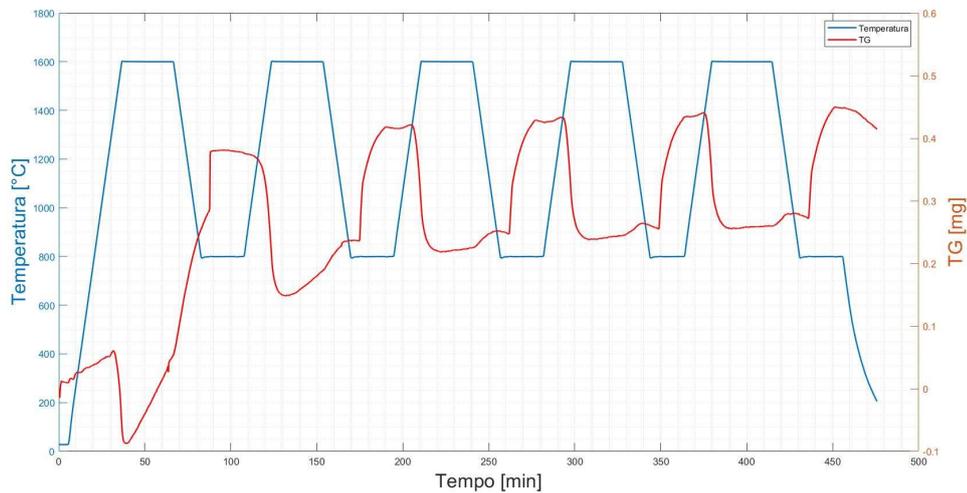


Figura 5.6. Analisi termogravimetrica di un campione di Ossido di Cerio.

La durata delle fasi di ossidazione/riduzione rimane pressoché invariata durante i cinque cicli. Si osserva una diminuzione della massa del campione in corrispondenza dell'inizio di ogni fase di riduzione termica dovuta al rilascio di ossigeno. L'ossido ridotto, poi, modificando il suo stato di ossidazione, mostra un incremento di massa subito dopo l'iniezione del flusso gassoso di CO₂.

I parametri fondamentali per valutare l'utilità e le prestazioni del ciclo termochimico saranno le efficienze e il tasso di produzione di O₂ e CO. Il recupero del calore durante il ciclo redox ed in particolare durante la fase di raffreddamento è di fondamentale importanza a causa della ridotta capacità specifica di scambio di ossigeno (OEC

“Oxygen Exchange Capacity”) della ceria per mole e per ciclo. In questi test però tale recupero di calore non sarà preso in considerazione influenzando, in negativo, il valore dell’efficienza.

L’efficienza di conversione $\eta_{solar-to-fuel}$ è definita come il rapporto tra l’energia immagazzinata nel combustibile con l’energia solare richiesta per produrlo.

$$\eta_{solar-to-fuel} = \frac{r_{fuel} \cdot \Delta H_{fuel}}{Q_{solar} + r_{inert} \cdot E_{inert}} \quad (49)$$

Dove:

- ΔH_{fuel} : potere calorifico superiore del combustibile, in questo caso monossido di carbonio;
- Q_{solar} : radiazione solare incidente;
- E_{inert} : energia richiesta per separare il gas inerte dall’aria (assunto 20 kJ/mol);
- r_{fuel} : tasso di produzione molare di CO [mol/s];
- r_{inert} : portata di gas inerte durante il rilascio di ossigeno (40 ml/min).

Nel caso in esame (CO₂ splitting) viene utilizzata l’entalpia di combustione della CO a temperatura ambiente al posto del potere calorifico superiore [30]. Il valore di radiazione solare concentrata viene assunto costante e pari a 2,28 kW che corrisponde ad un valore di concentrazione solare media di 3226 *sun* (1 *sun*=1 kW/m²) [31].

Accoppiando la TGA con dispositivi di spettrometria di massa (gas cromatografia oppure spettrografia infrarossa a trasformata di Fourier) è possibile analizzare la composizione funzionale di componenti gassosi rilasciati dal campione soggetto ad un programma a temperatura controllata. Questo tipo di approccio, che prevede l’accoppiamento di almeno due dispositivi, è conosciuto come EGA (*‘Evolved Gas Analysis’*). Grazie quindi allo spettrometro presente in laboratorio sarà possibile anche analizzare l’evoluzione dell’ossigeno e della CO. Al fine di confrontare i dati della TGA con quello dello spettrometro è necessario però tener conto del ritardo

temporale dovuto al collegamento tra i due dispositivi e che corrisponde al tempo necessario alla portata di gas di attraversare in lunghezza l'intero condotto.

$$t_{delay} = \frac{V_{tube}[m^3]}{\dot{V}_{argon}\left[\frac{m^3}{s}\right]} = \frac{A_{section} \cdot L_{tube}}{\dot{V}_{argon}} = \frac{1,25 \cdot 10^{-5} \cdot 2,3}{6,67 \cdot 10^{-7}} \cong 43 \text{ s} \quad (50)$$

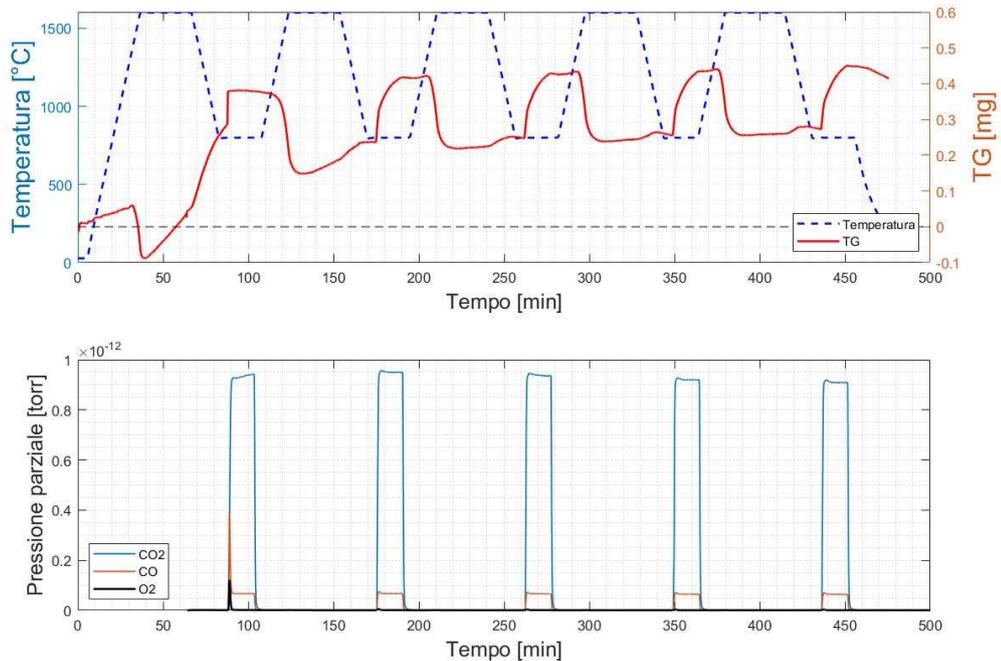


Figura 5.7. Accoppiamento TGA-spettrometro di massa

Sebbene l'andamento ciclico sia generalmente riproducibile in più intervalli, sono però evidenti alcune variazioni. L'evoluzione dell'ossigeno presenta un picco in corrispondenza del primo ciclo per poi ridursi drasticamente nei rimanenti quattro (fig.5.9). Considerando il bilancio di massa della reazione di riduzione termica dell'Ossido di cerio (equazione 35 e 36) ci si aspetterebbe un rapporto molare CO:O₂ pari a due, con uno sfruttamento completo dell'ossido non stechiometrico. La deviazione dal valore ideale, evidente anche dalla fig. 5.7, può essere attribuita a piccole perdite nel sistema di connessione dei due apparecchi e alla sensibilità del sistema di misurazione. Considerando la quantità di monossido di carbonio prodotto, non si registrano variazioni drastiche come nel caso dell'ossigeno, ma il suo rilascio durante la fase di ossidazione oscilla su valori pressoché costanti. La quantità di CO prodotta influenzerà l'efficienza, quindi sarà necessario quantificarne la produzione.

Verranno quindi determinati, per ogni ciclo, la variazione della massa dell'Ossido di Cerio durante la fase di riduzione e quindi le moli di CeO₂. La differenza tra il peso del campione perfettamente ossidato ed il peso dello stesso campione una volta ridotto corrisponde alla quantità di ossigeno rilasciata durante la fase di riduzione. Variazioni maggiori della massa del campione comportano un maggiore rilascio di ossigeno.

Tabella 4. Effetto della ciclicità sull'efficienza del ciclo termochimico

Ciclo	Δm_{CeO_2} [mg]	n_{O_2} [mol]	n_{CO} [mol]	r_{CO} [m ³ /s]	$\eta_{solar-to-fuel}$ [%]
1	0,1256	$3,93 \cdot 10^{-6}$	$7,85 \cdot 10^{-6}$	$1,75 \cdot 10^{-7}$	0,107
2	0,007	$2,18 \cdot 10^{-7}$	$4,38 \cdot 10^{-7}$	$9,8 \cdot 10^{-9}$	0,006
3	0,03372	$1,05 \cdot 10^{-6}$	$2,11 \cdot 10^{-6}$	$4,72 \cdot 10^{-8}$	0,029
4	0,04332	$1,35 \cdot 10^{-6}$	$2,71 \cdot 10^{-6}$	$6,06 \cdot 10^{-8}$	0,037
5	0,0382	$1,19 \cdot 10^{-6}$	$2,39 \cdot 10^{-6}$	$5,35 \cdot 10^{-8}$	0,033

I dati di efficienza ottenuti confermano ciò che è visibile già graficamente (fig 5.8). Il primo ciclo, caratterizzato da un rilascio molto elevato di CO e O₂, ha un valore di efficienza più alto. Quest'ultima dal secondo ciclo tende a stabilizzarsi su un valore inferiore, ma che ha una tendenza crescente fino a raggiungere un valore di picco relativo in corrispondenza del 4° ciclo. Già all'inizio del 2° ciclo le proprietà termiche dell'ossido tendono a stabilizzarsi, determinando solo leggere variazioni per quasi la totalità dei parametri. Oltre l'efficienza, infatti, anche la stabilità del materiale è un parametro di particolare importanza per valutare la praticabilità di un ciclo termochimico. Il quinto ciclo, invece, è caratterizzato da una leggera flessione del valore di efficienza, dovuto probabilmente ad un leggero degrado delle prestazioni della polvere di ceria.

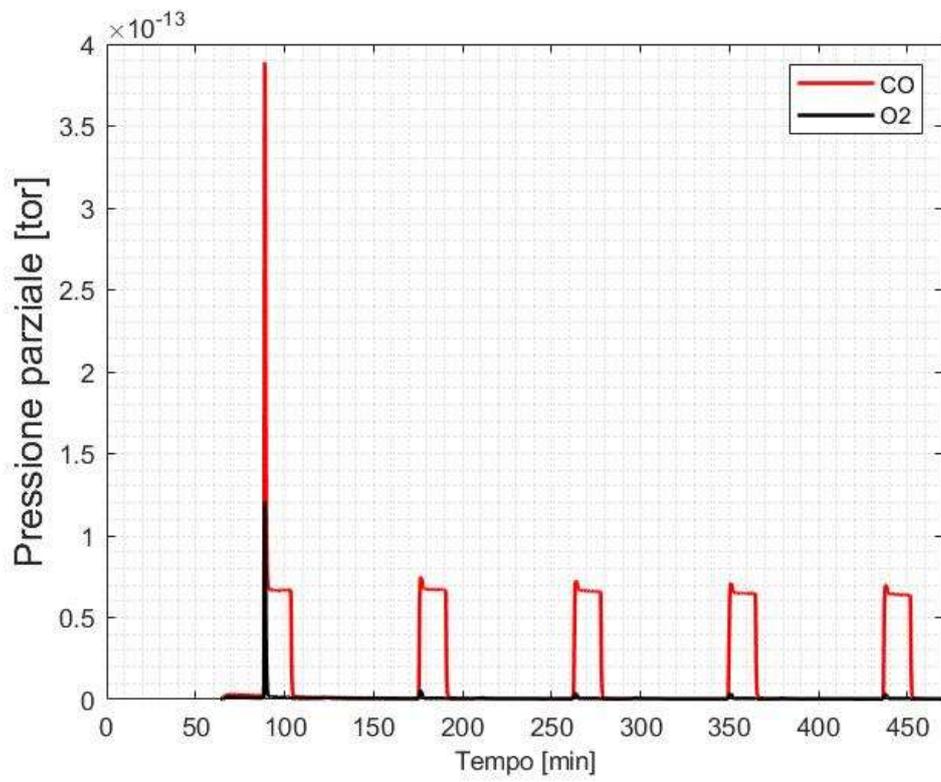


Figura 5.8. Evoluzione del monossido di carbonio e dell'ossigeno

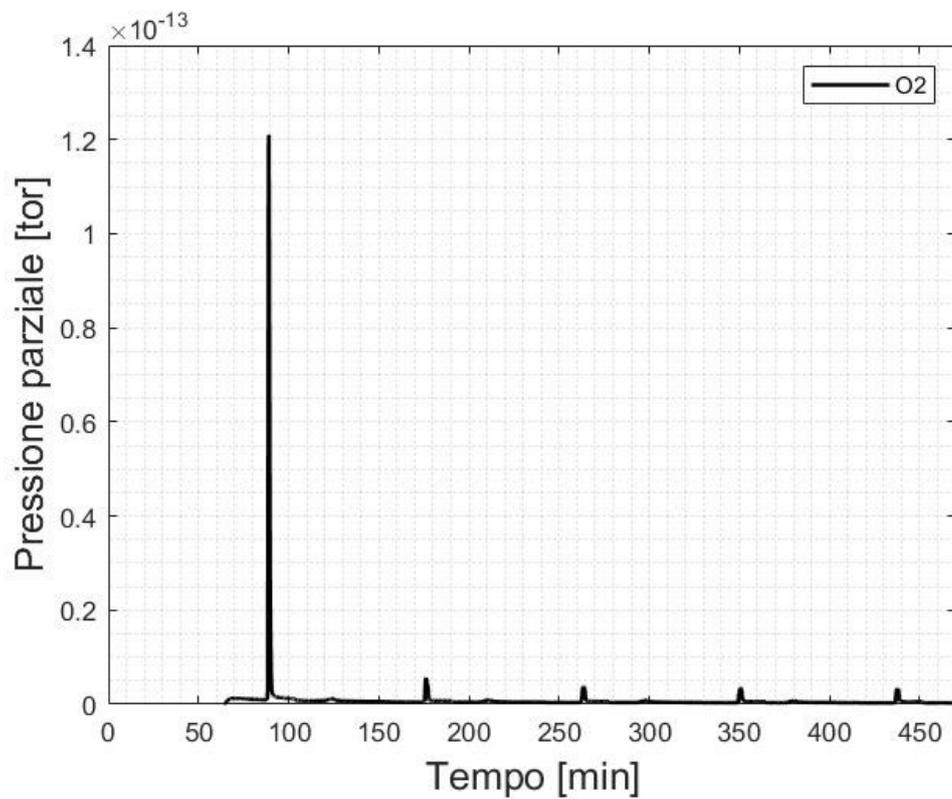


Figura 5.9. Dettaglio sull'evoluzione dell'ossigeno

Conclusioni

In questo lavoro di tesi si è analizzato come sia possibile produrre un gas sintetico pulito attraverso le tecnologie attualmente disponibili sul mercato. Sono stati discussi due aspetti principali per eventuali valutazioni sullo sfruttamento di questa grande risorsa: il campo di temperatura su un ricevitore cilindrico ottenuto tramite un CSP e l'efficienza complessiva del ciclo termochimico ad ossido di ceria. Dal modello di simulazione si evince che il funzionamento del concentratore solare a disco nei mesi invernali non risulta assolutamente conveniente. Le temperature nel reattore sono basse e non consentono di raggiungere le condizioni richieste per la reazione di riduzione termica. Tra i vantaggi di questo tipo di sistema, assemblato con un ricevitore in allumina, abbiamo la possibilità di separare fisicamente i due processi di ossidazione-riduzione e quindi evitare eventuali problemi di ricombinazione dei gas prodotti. Tra i possibili punti deboli vi sono le difficoltà di trattare flussi di particelle solide nella zona del reattore ad elevata temperatura e con tempi di residenza molto ristretti. Altro tema importante è la durata del reattore e dei componenti che sono soggetti ad elevate temperature con delle performance che, nel lungo periodo, saranno influenzate negativamente. Proprietà come la temperatura massima di funzionamento, la conducibilità termica e la resistenza agli shock termici diventano parametri fondamentali per la progettazione del sistema.

Importante in vista di uno sviluppo futuro sarà anche ricercare materiali che permettano una certa resa ad un costo relativamente ridotto. La ceria si presenta come uno dei materiali più promettenti ed utilizzati e soprattutto è abbondantemente presente sulla terra. Presenta caratteristiche di stabilità e ciclabilità ottime che possono essere comunque migliorate sfruttando le proprietà del vanadio [32].

I risultati TGA ottenuti in laboratorio hanno dimostrato la fattibilità dell'approccio termochimico per ottenere combustibili solari giustificando gli sforzi richiesti per trasformare questa tecnologia in un progetto su ampia scala: materiale, tassi di

reazione, ciclabilità, tecnologie del reattore ed efficienza di conversione energetica mostrano quelle caratteristiche adatte per ottenere prestazioni competitive.

Un sistema di questo genere se sviluppato anche ad un livello pre-commerciale può garantire una valida alternativa ai progetti esistenti e consentire quella transizione verso un'economia carbon neutral. Le opzioni esistenti per la produzione di gas sintetico solare sono numerose, ma la maggior parte degli impianti esistenti sono semplici prototipi comunque molto lontani dalle dimensioni degli impianti commerciali solari utilizzati per la produzione di elettricità. Estendendo il discorso al più generale idrogeno solare, le ragioni sono da ricercare all'interno dell'economia di mercato: basandoci sui concetti di domanda ed offerta, finché non si verifica una completa penetrazione come combustibile primario/vettore energetico, la sua domanda rimarrà bassa e non è probabile che vengano cercate alternative alla produzione. Attualmente le tecniche convenzionali che producono syngas dai combustibili fossili sono abbastanza competitive dal punto di vista economico, poiché sia la tassazione sulla CO₂ che quello delle risorse fossili è relativamente basso. Quindi al momento non risulterebbe essere conveniente investire grossi capitali per impianti solari di questo genere. La tendenza potrebbe essere invertita se le richieste del mercato energetico gradualmente iniziassero a cambiare, e un settore ad intenso consumo di energia, come quello dei trasporti facesse affidamento di più sui combustibili solari. La produzione tramite cicli termochimici è una delle tecnologie più interessanti ed i continui progressi fatti nel campo della ricerca hanno portato l'interesse di grandi investitori. L'utilizzo di dischi solari per la produzione di syngas è un'opzione molto promettente soprattutto per via delle loro dimensioni ridotte (rispetto alle torri solari), che permettono una rapida installazione in ambienti morfologicamente differenti.

Bibliografia

- [1] Wikipedia commons, 15 Settembre 2018. [Online]. Available: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Black_body_it.svg. [Consultato il giorno 12 Maggio 2020].
- [2] R. Pitz-Paal e C. Hoyer-Klick, 10 Giugno 2010. [Online]. Available: http://sfera.sollab.eu/downloads/Schools/Introduction_Pitz-Paal.pdf. [Consultato il giorno 18 Maggio 2020].
- [3] «Google immagini,» [Online]. Available: https://www.google.com/imgres?imgurl=http%3A%2F%2Fwww.eniscuola.net%2Fwp-content%2Fuploads%2F2016%2F06%2Fcuriosita_estate.jpg&imgrefurl=http%3A%2F%2Fwww.eniscuola.net%2F2020%2F03%2F20%2Fbentornata-primavera%2F&tbid=FPbgWe_GKaQzM&vet=10CAcQxiAoCGoXChMImK. [Consultato il giorno 18 Maggio 2020].
- [4] ENEA, «Atlante italiano della radiazione solare,» [Online]. Available: <http://www.solaritaly.enea.it/CalcComune/Calcola.php>. [Consultato il giorno 25 Maggio 2020].
- [5] «PVGIS; Ente: European Commission,» [Online]. Available: https://re.jrc.ec.europa.eu/pvg_download/map_pdfs/G_hor_IT.pdf. [Consultato il giorno 25 Maggio 2020].
- [6] [Online]. Available: <http://sensovant.com/productos/meteorologia/radiacion-solar/articulo/piranometro-estandar-secundario-secondary-standard-SR20-D1-MODBUS.html>. [Consultato il giorno 18 Maggio 2020].
- [7] M. Günther, «Advanced CSP Teaching Materials».
- [8] C. Agrafiotis, M. Roeb e S. Christian, «A review on solar thermal syngas production via redox pair-based water/carbon dioxide splitting thermochemical cycles,» vol. 42, pp. 254-285, 2015.
- [9] A. Steinfeld, «Solar hydrogen production via a two-step water splitting thermochemical cycle based on Zn/ZnO redox reaction,» 2002.
- [10] Moller S e R. Palumbo, «Solar thermal decomposition kinetics of ZnO in the temperature range 1950-2400 K,» 2001.
- [11] E. Koepf, I. Alxneit, C. Weickert e A. Meier, «A review of high temperature solar driven reactor technology: 25 years of experience in research and development at the Paul Scherrer Institute,» *Applied Energy*, vol. 188, pp. 620-651, 2017.
- [12] J. Miller, A. McDaniel e M. Allendorf, «Considerations in the design of materials for solar-driven fuel production from water using metal-oxide thermochemical cycles,» *Advanced Energy Materials*, 2014.
- [13] K. Otsuka, M. Hatano e A. Morikawa, «Hydrogen from water by reduced cerium oxide,» 1983.
- [14] A. Trovatielli e P. Fornasiero, «Catalysis by ceria and related material,» *Singapore: World Scientific Publishing*, 2013.
- [15] «mapio.net,» [Online]. Available: <https://mapio.net/pic/p-25904702/>.
- [16] «Advanced CSP Teaching Materials,» p. 10.
- [17] W. Schiel e D. Laing, «Survey on Solar-Electric Dish/Stirling Technology,» p. 5, 2001.
- [18] «COMSOL Multiphysics,» [Online]. Available: https://www.comsol.com/model/download/660561/models.roptics.solar_dish_receiver.pdf. [Consultato il giorno 30 Maggio 2020].
- [19] M. Schubnell, «Sunshape and its influence on the flux distribution in imaging solar,» *Journal of Solar Energy Engineering*, vol. 114, pp. 260-266, 1992.

- [20] P. d. Torino, «LivingLAB/Energy Manager-Ambiente esterno: Ente: Politecnico di Torino,» [Online]. Available: https://www.swas.polito.it/intra/w4e_living_lab/operatore/esterno/meteo_giorno.asp. [Consultato il giorno 25 Maggio 2020].
- [21] El. Ma. Srl Electronich machining, «Manuale uso e manutenzione concentratore solare a disco,» 2019.
- [22] P. Breeze, in *Solar Power generation*, Acedemic press, pp. 41-46.
- [23] M. Romero e S. A., «Concentrating solar thermal power and thermochemical fules,» *Energy Environ Sci*, 2012.
- [24] R. A., «Optical and thermal properties of compound parabolic concentrators.,» *Sol Energy*, 1976.
- [25] L. Schunk, P. W. s. Heaberling, D. Wuillemin, A. Meier e A. Steinfeld, «A receiver-reactor for the solar thermal dissociation of zinc oxide,» *Sol Energy*, 2008.
- [26] M. Romero e S. Aldo, «Concentrating solar thermal power and thermochemical fuels,» *Energy Environ*, 2012.
- [27] A. Bonk, A. Maier, M. Schlupp, D. Burnat, A. Remhof e R. Delmelle, «The effect of dopants on the redox performance, microstructure and phase formation of ceria.,» *Power Sources*, 2015.
- [28] P. Furler, R. Jonathan, Scheffea e S. A., «Syngas production by simultaneous splitting of H₂O and CO₂ via ceria redox,» *Energy Environ*, 2012.
- [29] S. Loganathan, B. Valapa, R. Mishra, G. Pugazhenthii e T. Sabu, «Thermogravimetric Analysis for Characterization of Nanomaterials».
- [30] C. e. a. Muhich, «Comparing the solar-to-fuel energy conversion efficiency of ceria and perovskite based thermochemical redox cycles for splitting H₂O and CO₂,» *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018.
- [31] M. Welte, R. Barhoumi, A. Zbinden, J. Scheffe e A. Steinfeld, «Experimental Demonstration of the Thermochemical Reduction of Ceria in a Solar Aerosol Reactor,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*.
- [32] A. Riaz, W. Lipiński e A. Lowe, «Enhanced oxygen exchange capacity in nano-structured vanadia–ceria multi-phase oxygen carriers for solar thermal fuel production,» *Journal of Materials Chemistry*, 2019.
- [33] Kipp & Zonen, [Online]. Available: https://www.rg-messtechnik.de/assets/files/Aktuelle-PDF/db_pyrheliometer_i.pdf. [Consultato il giorno 18 Maggio 2020].
- [34] G. Zanganeh, M. Commerford, A. Haselbacher, A. Pedretti e A. Steinfeld, «Stabilization of the outflow temperature of a packed-bed thermal energy storage by combining rocks with phase change materials,» *Appl Therm Eng*, 2014.