POLITECNICO DI TORINO

Facoltà di ingegneria

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Energetica e Nucleare



Tesi di Laurea Magistrale

Cicli termochimici per la produzione di combustibili solari mediante solare termico a concentrazione

Relatore

Dr. Davide Papurello

Candidato

Giulio Lisanti

Anno Accademico 2020-2021

INDICE

Abstra	ct	,
I.	PREMESSE4	
1. IN	PIANTI SOLARI A CONCENTRAZIONE6	
1.1	Caratteristiche della radiazione solare	ý
1.2	Coordinate solari	3
1.3	Fattore di concentrazione della radiazione solare e limiti teorici10)
1.4	Fattori pratici riducenti le prestazioni dei concentratori1	3
1.5	Tecnologie a concentrazione solare14	4
1	.5.1 Collettori parabolici lineari	5
1	.5.2 Collettori a disco parabolico1	7
1	.5.3 Impianti a torre centrale1	8
1.6	Tipologie di ricevitori solari18	8
1.7	Efficienza dei ricevitori solari2	1
2. E	CONOMIA DELL'IDROGENO2	5
2.1	L'idrogeno come vettore energetico2	5
2.2	Prospettive future	5
2.3	Accumulo trasporto e distribuzione	3
2.4	Metodi di produzione dell'idrogeno30	0
2	.4.1 Steam e dry reforming del gas metano	1
2	.4.2 Ossidazione parziale non catalitica di idrocarburi	2
2	.4.3 Gassificazione del carbone	2
2	.4.4 Gassificazione e pirolisi delle biomasse	4
2	.4.5 Elettrolisi dell'acqua	5
2	.4.6 Fotogenerazione tramite cella foto-elettrochimica	6
2	.4.7 Produzione foto-biologica	7
2	.4.8 Cicli termochimici	8
	2.4.8.1 Cicli basati sullo zolfo	2
	2.4.8.2 Cicli che prevedono come sostanze di ricircolo Ca e Br4	3
	2.4.8.3 Cicli basati sugli ossidi metallici	4
3. R	EATTORI SOLARI PER LA PRODUZIONE DI COMBUSTIBILI	2
3.1	Reattori per i cicli ad ossidi metallici	5
3	1.1 Reattore CR5	5
3	.1.2 Reattore a letto fluido per i cicli ad ossidi metallici non volatili	7

4. ANALISI TERMOGRAVIMETRICA	59
4.1 Caratteristiche dell'analisi e degli strumenti di misura	
4.2 Analisi termogravimetrica applicata al ciclo ad ossidi di ferro	61
4.2.1 Realizzazione del ciclo con ossidazione in aria	61
4.2.2 Riduzione in presenza di idrogeno e ossidazione con CO2	
5. MODELLAZIONE NUMERICA DEL REATTORE SOLARE.	74
5.1 Modellazione della concentrazione solare	74
5.2 Risultati della sperimentazione	77
5.3 Modellazione dello scambio termico per convettivo	79
6. CONCLUSIONI	85
II. BIBLIOGRAFIA	

Abstract

Nello scenario attuale, la transizione energetica, da un sistema produttivo basato principalmente sui combustibili di origine fossile ad un nuovo sistema alimentato dalle energie rinnovabili adottando tecniche sostenibili, è un passaggio obbligato e non posticipabile e, negli ultimissimi anni, l'impegno delle istituzioni statali, sovrastatali e dei principali attori del settore ha mostrato segnali di maggiore concretezza rispetto al passato. I processi termochimici possono essere utilizzati per la conversione di calore ad alta temperatura in combustibili solari accumulabili e trasportabili quali l'idrogeno ed il syngas. A questo scopo, le tecnologie ideali per alimentare tali processi sono quelle solari a concentrazione sia per quanto riguarda l'aspetto della sostenibilità che per il soddisfacimento di vincoli tecnici come le elevate temperature necessarie. Dall'analisi della letteratura risulta che la scissione termochimica dell'acqua e dell'anidride carbonica possa avere le potenzialità per realizzare nel lungo termine la produzione su larga scala di combustibili solari. Tra i numerosi cicli termochimici presentati, quelli ad ossidi metallici hanno dimostrato buone produttività di combustibile, buona stabilità termochimica, e sufficiente semplicità di realizzazione delle tecnologie necessarie. I principali cicli ad ossidi metallici, descritti in questo elaborato, sono basati sulle coppie ZnO/Zn per quanto riguarda il caso dei volatili e sulle coppie Fe_3O_4/FeO , sulle ferriti miste, sui cicli non stechiometrici dell'ossido di cerio e delle perovskiti per i non volatili. Nella seconda parte di questo elaborato sono riportati i risultati dell'analisi sperimentale termogravimetrica per il ciclo ad ossidi di ferro, articolata in una due prove isoterme cicliche, la prima delle quali focalizzata sulla fase di riduzione in cui l'ossidazione è stata condotta in presenza di aria, e la seconda volta ad analizzare la producibilità di monossido di carbonio in cui la riduzione è stata facilitata introducendo idrogeno in bassa percentuale. Successivamente, si è voluta analizzare, mediante simulazioni numeriche, la fattibilità dell'accoppiamento, per quanto riguarda la potenza depositata sul ricevitore ed il campo di temperatura prodotto, di un disco solare parabolico con il ciclo ad ossidi di ferro

I. PREMESSE

Raggiungere zero emissioni nette di gas serra entro il 2050, come recentemente stabilito dall'accordo di Parigi, a firma della gran parte dei paesi del mondo, è un impegno tanto urgente quanto lontano se guardiamo alla situazione climatica attuale. Indubbiamente il settore produttivo che fornisce il contributo più importante, circa i tre quarti delle emissioni globali, è quello legato alla produzione e all'uso di energia. A detta di molti addetti ai lavori, le linee guida da seguire per produrre sostanziali miglioramenti sono essenzialmente tre: è necessario, in primo luogo, ottimizzare le tecnologie in uso per ridurre i consumi, in secondo luogo, elettrificare gli usi finali in modo da trasformare la domanda di combustibili fossili in domanda di energia elettrica, ed infine, convertire i modi di produzione dell'energia elettrica verso tecnologie a zero emissioni. In questo contesto, l'interesse della comunità scientifica per la ricerca di nuovi metodi di produzione dell'energia da fonti rinnovabili e per lo sviluppo e l'efficientamento di quelle già in uso sta diventando sempre più forte, e difatti, è proprio il settore energetico che sta facendo da pioniere, seppur con tutti i limiti del caso, nel processo di decarbonizzazione del sistema produttivo. A sostegno di quanto detto, nell'ultimo anno le fonti rinnovabili hanno avuto il peso maggiore nell'incremento della potenza elettrica generata (340 TWh), seguite dal gas naturale (220 TWh). Parte di questi incrementi sono avvenuti a spese della potenza prodotta da carbone, che ha avuto una riduzione importante (-270TWh), di circa 1.5 punti percentuali sulla generazione totale. [1] Tra le fonti rinnovabili, negli ultimi anni, i segnali più incoraggianti vengono dal solare. Nel 2020 è prevista l'installazione di 115 gigawatt di potenza solare nel mondo, che è maggiore della somma di tutte le altre tecnologie. Seppure non molti anni fa le tecnologie rinnovabili fossero non competitive sul mercato, stando alle statistiche prodotte da enti come IRENA e Lazard, il costo della generazione di elettricità da fotovoltaico è diminuito del 82 percento dal 2010, diventando inferiore di quello da combustibili fossili in un numero sempre maggiore di paesi, soprattutto se si tiene conto del tempo di generazione, dato che l'elettricità ha costo maggiore durante le ore diurne. Le tecnologie legate al solare a concentrazione (CSP), che paragonate al fotovoltaico sono sicuramente meno diffuse anche in ragione della loro più recente comparsa, con una capacità installata globalmente di soli 5 gigawatt, seguono la stessa tendenza con una diminuzione del costo dell'elettricità generata del 47 percento dal 2010. [2] Uno dei problemi maggiori legati alla diffusione delle tecnologie da fonte solare, e in generale delle fonti rinnovabili, è la disponibilità intermittente e non programmabile di queste, un problema che si intende arginare con lo sviluppo di sistemi di accumulo che garantiscano la continua disponibilità degli impianti a produrre energia. Tra le varie tecnologie di accumulo che si stanno affermando di recente, bisogna sicuramente menzionare gli accumuli termici. I più utilizzati sono quelli a calore sensibile accoppiati ad impianti solari a concentrazione. In questi impianti acqua, sabbia o sali fusi vengono riscaldati per immagazzinare energia, un esempio notevole è il Crescent Dunes Solar Energy Project della Solar Reserve che, utilizzando sali fusi, ha una capacità di stoccaggio di 1,100 megawatt ed è in grado di conservare energia per 40 anni senza degradarla. Una ulteriore possibilità, attualmente in fase di ricerca e non ancora commercializzata, è quella di utilizzare energia solare per innescare reazioni chimiche che producano combustibili, immagazzinando l'energia solare sotto forma di legami chimici. Tali combustibili, chiamati 'combustibili solari', vengono prodotti a partire da acqua ed anidride carbonica per generare idrogeno, monossido di carbonio oppure miscele dei due gas nel caso del syngas. L'elevata densità di potenza, la facilità di trasporto ed accumulo ed i numerosi anni di esperienza nello sviluppo di motori a combustione interna sono tutti fattori che hanno avvantaggiato l'utilizzo dei combustibili fossili nei decenni passati e che potrebbero favorire, in un futuro prossimo, la transizione verso i combustibili

solari. Questi combustibili possono giocare un ruolo chiave nello stoccaggio giornaliero, infrasettimanale e stagionale di energia elettrica rinnovabile attraverso le cosiddette tecnologie power-to-gas. Inoltre, nell'ottica di rendere comunicanti sistema elettrico ed infrastruttura del gas, che con ogni probabilità manterrà una rilevanza strategica nel sistema energetico del futuro, l'idrogeno può, ad esempio, essere inserito in miscela nel metano di rete in percentuali attorno al 5%, e diverse sperimentazioni a riguardo sono già in atto in Europa ed in Italia.[3] Per dare un quadro della situazione attuale, la produzione globale di idrogeno ha raggiunto le 70 milioni di tonnellate per anno, triplicando i dati del 1975. Più del 95% della produzione è ottenuto tramite processi chimici in cui i combustibili fossili, principalmente gas naturale e carbone, sono sia le materie prime che verranno trasformate, che i vettori energetici necessari ad alimentare tali processi. La restante parte viene prodotta da elettrolisi dell'acqua utilizzando perlopiù energia proveniente da fonte fossile. È chiaro che questi metodi di produzione portano con sé tutti gli svantaggi, dal punto di vista ambientale, legati alla produzione ed allo sfruttamento dei combustibili fossili. La produzione di idrogeno è attualmente responsabile di emissioni annuali di CO_2 paragonabili alla somma delle emissioni di Regno Unito ed Indonesia. Il passaggio da fonte fossile a fonte rinnovabile nei processi produttivi dell'idrogeno è, quindi, parte importante della transizione verso un sistema decarbonizzato. L'idrogeno prodotto da fonti rinnovabili mediante processi di elettrolisi è definito nella letteratura scientifica come 'green hydrogen' o 'idrogeno rinnovabile', mentre, ulteriore possibilità sotto la lente dei ricercatori è il 'blue hydrogen' o 'idrogeno decarbonizzato', ossia prodotto dal reforming catalitico di gas naturale integrato con sistemi di cattura dell'anidride carbonica. Per produrre idrogeno rinnovabile è necessario disporre di calore ad alta temperatura, motivo per cui gli impianti solari a concentrazione sono adatti a questo scopo. Numerosi e diversi tipi di reattori solari, con i relativi processi termici o termochimici, sono stati sviluppati in via sperimentale e verranno approfonditi nel seguito di questa tesi.

1. IMPIANTI SOLARI A CONCENTRAZIONE

1.1 Caratteristiche della radiazione solare

Il sole è una stella nana gialla avente massa 2×10^{30} kg, che da sola rappresenta il 99,86% della massa complessiva del sistema solare, e diametro $1,39 \times 10^9$ m. È costituito per circa il 71% in peso da idrogeno, per il 27% da elio e per la restante parte da altri elementi più pesanti. Il sole possiede una struttura interna ben definita costituita di involucri concentrici aventi caratteristiche fisiche diverse tra loro. La pressione diventa via via più elevata spostandosi verso il nucleo della stella, che è dove avviene la gran parte delle reazioni di fusione dell'idrogeno in elio principalmente ma anche in altri elementi. Tali reazioni generano una enorme quantità di energia che viene emessa nello spazio sotto forma di radiazioni elettromagnetiche, flusso di particelle anche detto vento solare e neutrini. La radiazione solare emessa ha lunghezza d'onda compresa tra 0.17 e 4 µm, sebbene il grosso del contenuto energetico sia emesso nel campo della luce visibile e degli infrarossi, ed è approssimabile a quella di un corpo nero della temperatura di 5780 K. La radiazione che arriva sul nostro pianeta, nell'attraversare l'atmosfera terrestre, è in parte riflessa dalle nubi, dal pulviscolo e dal vapore, in parte viene assorbita dai gas e dall'acqua e, solamente circa una metà, in termini di contenuto energetico, è trasmessa sulla crosta terrestre. La potenza istantanea del campo elettromagnetico incidente sull'unità di superficie prende il nome di irraggiamento solare (W/m2). Parte di questa energia raggiunge la superficie esterna dell'atmosfera terrestre con un irraggiamento medio di circa 1367 W/m2 detta costante solare. Tale valore non è esattamente costante perché varia in funzione dell'attività solare e della distanza della terra dal Sole a causa dell'orbita ellittica di rotazione della terra attorno al Sole. In effetti, la costante solare rappresenta il valore medio della potenza specifica, variabile entro un intervallo del $\pm 3\%$, con valore massimo nella stagione invernale e minimo in quella estiva. A causa dei fenomeni di assorbimento e riflessione anche la composizione spettrale della radiazione incidente al livello del mare è diversa rispetto a quella all'esterno dell'atmosfera, e inoltre, varia durante la giornata e durante l'anno a seconda dell'inclinazione dei raggi. Ad esempio, nelle ore della mattina la radiazione è attenuata maggiormente nel campo ultravioletto, mentre verso le ore centrali della giornata la riduzione è principalmente nel campo degli infrarossi. Per tener conto dei fenomeni connessi all'attraversamento dell'atmosfera della radiazione elettromagnetica incidente in un certo istante, in un determinato punto della superficie terrestre, a livello internazionale è stato definito l'indice di massa d'aria, identificato con la sigla AM (Air Mass) seguita da un numero, che vale:

$$AM = \frac{P}{P_0 * sen(\theta)} \tag{1.1}$$

dove P è la pressione atmosferica, P_0 vale 1,013·105 Pa, pressione al livello del mare in una giornata limpida e θ è l'angolo di elevazione del Sole sull'orizzonte all'istante considerato.

Quindi, con AM=0 ci si riferisce alla radiazione all'esterno dell'atmosfera, mentre con AM=1 all'attraversamento dello spessore minimo di atmosfera quando il Sole è perpendicolare sopra la testa dell'osservatore in una giornata limpida, misurato al livello del mare. Per indici maggiori, come AM=1.5, il Sole non è allo zenit, e quindi la radiazione attraversa spessori maggiori. La figura mostra il confronto

tra la distribuzione spettrale dell'irraggiamento di un corpo nero di 5900 K, dell'irraggiamento solare sulla superficie esterna dell'atmosfera terrestre, AM=0, e l'attenuazione osservata dopo il passaggio attraverso uno strato dell'atmosfera corrispondente a 1.5 di massa d'aria.



Figura 1.1 – Confronto tra lo spettro della radiazione di un corpo nero di 5900 K e lo spettro della radiazione solare extraterrestre e terrestre con massa d'aria 1,5

La radiazione che giunge a terra ha tre componenti:

- Diretta: dovuta all'irraggiamento diretto dal sole senza subire perturbazioni nell'atmosfera terrestre;
- Diffusa: che urtando le molecole dell'atmosfera subisce perturbazioni in intensità, direzione e frequenza;
- Riflessa: anche detta "albedo", è quella parte di radiazione che raggiunge l'osservatore dopo aver urtato il suolo o eventuali altri oggetti presenti nell'ambiente circostante.

Per effetto dell'inclinazione dell'asse terrestre, la radiazione solare diretta impatta normalmente ad una latitudine che varia nel corso dell'anno e che è compresa tra il Tropico del Cancro (latitudine Nord 23°27') ed il Tropico del Capricorno (latitudine Sud 23°27'). A mezzogiorno del 21 giugno, giorno del solstizio d'estate, il sole si trova allo zenit lungo il Tropico del Cancro, diversamente, a mezzogiorno del 22 dicembre, solstizio d'inverno, il sole è allo zenit al Tropico del Capricorno. A latitudini maggiori in valore assoluto di quella dei due tropici la radiazione non incide mai normalmente al terreno ed è quindi attenuata sia perché si distribuisce su superfici più ampie via via che cresce l'angolo compreso tra la direzione dei raggi solari e la normale al terreno e sia perché attraversa una massa d'aria maggiore. Per questi motivi l'irraggiamento è mediamente più elevato nella zona compresa tra i due tropici. La disponibilità locale di energia solare dipende fortemente dalla latitudine ma anche dalle condizioni climatiche generali del territorio e dall'altitudine del sito. In generale, l'energia solare assorbita durante l'anno da una superficie orizzontale diminuisce allontanandosi dall'equatore, ed inoltre, solo all'equatore il massimo dell'assorbimento si registra su superfici orizzontali. Infatti, la radiazione solare captata è

massima su superfici tanto più inclinate quanto maggiore è la latitudine in valore assoluto.

La mappatura della disponibilità solare al livello globale, regionale e nazionale è utile in molti campi di studio e per molte applicazioni pratiche, quali ad esempio, la previsione dell'energia prodotta dagli impianti solari e l'individuazione di siti vantaggiosi per la costruzione di nuovi impianti. Poiché la radiazione solare presenta carattere di aleatorietà per quanto riguarda la sua distribuzione, la mappatura è fornita su base statistica e probabilistica. Esiste un grosso numero di istituti che si occupa di produrre mappe solari. Queste generalmente sono costruite a partire da database derivati da immagini satellitari, come quella nella figura sotto, proveniente dal progetto *Global Solar Atlas* che utilizza i dati prodotti dall'istituto Solargis.



This map is published by the World Bank Group, funded by ESMAP, and prepared by Solargis. For more information and terms of use, please visit http://globalsolaratlas.info.

Figura 1.2 – Mappa solare mondiale prodotta da Solargis

In Italia, in una giornata limpida, l'intensità della radiazione globale è compresa tra 900 e 1200 W/m2. Di questa, la componente diffusa rappresenta in genere il 25%, con valori compresi tra 0 e 300 W/m2. Tenendo conto anche dei dati climatici, si vede che il valore della radiazione solare globale media è più basso nell'area dell'Appennino Tosco-Emiliano ed è massimo nella Sicilia meridionale con una differenza piuttosto importante tra le due zone.

1.2 Coordinate solari

Le misure dell'irraggiamento, di solito, vengono riferite alla superficie orizzontale, tuttavia per sfruttare al meglio l'energia solare conviene sempre orientare il dispositivo captante nella direzione della radiazione, quindi verso il sole. Per poter identificare la posizione del sole nella volta celeste si utilizzano diversi tipi di sistemi di riferimento. Descriviamo i due sistemi di utilizzo più comune per quanto riguarda l'ambito dei dispositivi a energia solare: il sistema di coordinate orizzontali ed equatoriali.

Nel sistema di coordinate orizzontali, l'osservatore si trova al centro ed il piano dell'osservatore è il piano fondamentale, ossia il piano che divide in due la sfera celeste, separando l'emisfero superiore visibile da quello inferiore non visibile. La circonferenza originata dall'intersezione tra il piano dell'osservatore e la sfera celeste è detta orizzonte. La posizione degli astri nella volta celeste è definita da due coordinate angolari: l'altezza (h) è la distanza angolare dell'astro dall'orizzonte, ha valori compresi tra 0° e 90°; l'azimut (A) è la distanza angolare tra la direzione sud e la proiezione dell'astro sulla linea dell'orizzonte con valori assunti convenzionalmente positivi ad est e negativi ad ovest.

Il sistema di coordinate equatoriali ha per piano fondamentale il piano equatoriale, ossia il piano passante per l'equatore terrestre. Le due coordinate angolari necessarie a definire la posizione degli astri nella sfera celeste sono la declinazione (δ) e l'angolo orario (ω). La declinazione rappresenta la distanza angolare dell'astro dall'equatore, misurata in gradi. L'angolo orario è la distanza angolare tra la proiezione dell'astro sul piano equatoriale e l'intersezione tra il meridiano locale ed il piano equatoriale. Nel caso della posizione del Sole nella sfera celeste, l'angolo di declinazione solare è una funzione che varia continuamente durante l'anno, con massimi e minimi di valore $\pm 23^{\circ}27'$ a causa dell'inclinazione dell'asse terrestre. Per il calcolo della declinazione solare si utilizza la formula approssimata di Cooper, dove "n" è il giorno ordinale dell'anno:

$$\delta = 23,27 * \sin\left(360 * \frac{284 + n}{365}\right) \tag{1.2}$$

Osservando il Sole dalla Terra, l'angolo solare orario è un'espressione di tempo misurato in gradi, a partire dal mezzogiorno solare. A mezzogiorno solare, alla longitudine dell'osservatore, l'angolo orario è di zero gradi, mentre il tempo prima di mezzogiorno è espresso in gradi negativi e, viceversa, quello dopo mezzogiorno in gradi positivi. Per calcolare l'angolo orario è necessario conoscere il tempo solare, che dipende dalla longitudine del luogo, dal giorno dell'anno e dall'ora standard.

$$\omega = (Ora \ locale - 12) * 15^{\circ} \tag{1.3}$$

Per descrivere la posizione relativa tra il Sole ed una superficie captante di cui conosciamo la posizione sulla superficie terrestre, abbiamo bisogno di specificare altre due grandezze: l'inclinazione o tilt (β) e l'orientamento o azimut della superficie (γ). L'inclinazione che massimizza l'assorbimento di energia è quella per cui la superficie captante è ortogonale rispetto alla direzione dei raggi, da cui segue che per il caso di dispositivi dotati di meccanismi di tracking inclinazione e orientamento seguono la traiettoria del Sole. Nel caso di dispositivi fissi, invece, l'inclinazione ideale dipende dalla latitudine e dal periodo dell'anno, tipicamente alle nostre latitudini si adoperano inclinazioni maggiori durante la stagione invernale, mentre l'orientamento ideale è sempre quello a sud indipendentemente dal periodo dell'anno. Un altro elemento da tenere in conto nel valutare la disposizione migliore della superficie captante è quello del possibile ombreggiamento. Il diagramma della traiettoria del Sole, che per una data latitudine, mostra il percorso apparente del Sole nella volta celeste e su cui vengono riportati la linea d'orizzonte e i profili degli ostacoli è utile per valutare ed ottimizzare eventuali ombreggiamenti, anche gli ombreggiamenti reciproci tra gli specchi o tra i collettori solari.

1.3 Fattore di concentrazione della radiazione solare e limiti teorici

Un parametro fondamentale per valutare i sistemi a concentrazione solare è il fattore di concentrazione. Le due differenti definizioni in uso del fattore di concentrazione sono le seguenti:

- Concentrazione geometrica: in termini strettamente geometrici, la concentrazione è definita come il rapporto tra l'area di apertura della parabola e l'area assorbente.

$$C_{geom} = \frac{A_{ap}}{A_{abs}} \tag{1.4}$$

 Concentrazione effettiva: è data dal rapporto tra l'irradianza all'apertura del concentratore (Iap) e quella sull'assorbitore (Iabs), coinvolgendo quindi, rispetto al caso precedente, le proprietà ottiche del sistema. Può pertanto essere visto come il prodotto tra il fattore di concentrazione geometrico ed il rendimento ottico.

$$C_{eff} = \frac{I_{ap}}{I_{abs}} = C_{geom} \times \eta_{opt}$$
(1.5)

Generalmente, le tecnologie a concentrazione solare vengono utilizzate per alimentare una macchina termica con il fine di produrre energia elettrica. Dalla termodinamica sappiamo che il lavoro massimo estraibile da una macchina ideale, disponendo della quantità di calore Q, è:

$$L_{max} = \left(1 - \frac{T_F}{T_C}\right) * Q \tag{1.6}$$

Dove T_c e T_F sono rispettivamente la temperatura della sorgente calda e fredda con cui la macchina termica scambia calore. Dal rendimento di Carnot sappiamo che per massimizzare l'efficienza termica è necessario massimizzare la differenza di temperatura tra le due sorgenti, ossia, sapendo che la temperatura della sorgente fredda è la temperatura dell'ambiente, si vuole poter disporre di calore alla temperatura più elevata possibile per la sorgente calda. Un sistema a concentrazione, per raggiungere alte temperature, deve avere un valore del fattore di concentrazione il più elevato possibile, oltre ad essere realizzato in maniera tale da minimizzare le perdite di energia sia ottiche che termiche. La concentrazione ottica della radiazione solare presenta delle caratteristiche intrinseche che portano a stabilire dei limiti teorici e pratici oltre i quali non ci si può spingere. Il primo di questi limiti è dato dal fatto che il sole, visto dalla terra, non è un punto ma un disco che ha raggio angolare θ_s di 4,653 mrad. Per questo motivo, i raggi solari arrivano sulla terra non perfettamente collimati ma formando un cono, ed allo stesso modo vengono riflessi sul ricevitore, mantenendo la forma di un cono della stessa apertura. Il fatto che un sistema di concentrazione sia affetto dalla dispersione dei raggi riflessi ha come conseguenza l'impossibilità di focalizzare tutta la radiazione che viene raccolta dal collettore in un unico punto, e questo significa che esiste un valore limite del rapporto geometrico di concentrazione.



Figura 1.3 – Rappresentazione del cono solare rispetto ad un punto sulla superficie terrestre con relativo semiangolo di apertura θ_s di 4,653 mrad [4]

Approcciando la questione dal punto divista energetico e termodinamico possiamo dire che l'irradianza solare che giunge alla Terra, considerando la disposizione geometrica illustrata in figura sopra, si calcola come:

$$G = G_0 \left(\frac{r^2}{R^2}\right) = G_0 \left(\frac{(Rsin\theta_s)^2}{R^2}\right) G_0 sin^2 \theta_s = \sigma T_s^4 sin^2 \theta_s$$
(1.7)

Nell'ipotesi di concentrare senza perdite la radiazione solare sulla superficie del ricevitore, A_R , dispositivo ideale con le caratteristiche di un corpo nero a temperatura T_R , uguagliando l'espressione ottenuta in precedenza per l'irradianza con la potenza assorbita dal ricevitore, si ha che:

$$G = \sigma T_S^4 \sin^2 \theta_s = \sigma T_R^4 A_R \tag{1.8}$$

Per la seconda legge della termodinamica, la temperatura del ricevitore non potrà mai essere superiore di quella del sole, e ponendo il caso ideale di temperatura del ricevitore pari a quella del sole, si ricava il limite massimo raggiungibile per un sistema a concentrazione puntuale:

$$C_{max3D} = \frac{1}{\sin^2(\theta_s)} \cong 46200 \tag{1.9}$$

[4] Questo limite, che è estremamente alto e permetterebbe al ricevitore di raggiungere la stessa temperatura utilizzata nel calcolo per il sole. È un limite puramente teorico e nella pratica irraggiungibile poiché per il suo calcolo sono state fatte alcune ipotesi semplificative, quali aver considerato sia il sole che il ricevitore come corpi neri, non aver tenuto conto delle perdite termodinamiche del ricevitore e non aver considerato l'attenuazione della radiazione nell'attraversare l'atmosfera. Inoltre, il vincolo più restrittivo per il fattore di concentrazione non è dato dalla termodinamica ma da considerazioni ottiche legate alla non perpendicolarità della radiazione solare con l'asse del dispositivo concentratore. Nel caso di collettori di forma parabolica e paraboloidale, la radiazione non viene riflessa unicamente nel fuoco ma nella regione circostante. Per un disco solare paraboloidale con ricevitore di tipo piano e di forma circolare si ha che l'immagine del sole proiettata nel punto focale ha forma e dimensione che dipendono dall'angolo di apertura o '*rim angle* ϕ_R ' della parabola. In particolare, la radiazione riflessa da un qualsiasi punto del disco produce un'immagine di forma ellittica. La distanza tra i due fuochi dell'ellisse è massima per i punti al bordo del disco e diminuisce via via che ci si sposta verso il vertice del disco, punto in cui l'immagine proiettata degenera in un cerchio. Nel suo complesso l'immagine prodotta da tutti i punti del disco è un cerchio con irradianza non omogenea ma molto più elevata al centro che ai bordi seguendo una distribuzione gaussiana.



Figura 1.4 – Sezione di paraboliode solare con ricevitore di tipo "flat" [4]

Per ricavare il limite ottico di concentrazione di un paraboloide con ricevitore piano scriviamo l'equazione:

$$C_{g,flat} = \frac{\pi (\frac{W}{2})^2}{\pi (\frac{d}{2})^2} \cong \frac{\sin^2 2\phi_R}{4\sin^2 \theta_s}$$
(1.10)

uguagliando a zero la derivata dell'espressione della concentrazione per trovare il massimo, si ha:

$$\frac{\partial C_{g,flat}}{\partial \phi_R} = \frac{4sin2\phi_R cos2\phi_R}{4sin^2\theta_s} = 0$$
(1.11)

$$\phi_{R,max} = \frac{\pi}{4} \rightarrow C_{g,flat,max} = \frac{1}{4sin^2\theta_s} = 11600$$
 (1.12)

[4] Svolgendo calcoli analoghi per il paraboloide solare con ricevitore di tipo sferico e per il cilindro parabolico con ricevitore piano e cilindrico si ricavano i limiti ottici delle geometrie considerate, sintetizzati nella tabella riassuntiva:

	Limite termodinamico	Limite ottico
Disco con ricevitore piano	46200	11600
Disco con ricevitore sferico	46200	11600
Cilindro con ricevitore piano	215	108
Cilindro con ricevitore sferico	215	68,5

Tabella 1.1 – Tabella riassuntiva di limiti ottici e termodinamici per concentratori puntuali e lineari

L'aggiunta di un secondo stadio di concentrazione della radiazione, prima che questa raggiunga il ricevitore, può portare al superamento dei limiti ottici. Ad esempio, dispositivi come i Compound Parabolic Concentrators (CPC) accettano la radiazione riflessa dal primo stadio di concentrazione e, attraverso riflessioni multiple che avvengono all'interno del dispositivo, direzionano i raggi sul fondo dove è posizionato l'assorbitore. I dispositivi CPC sono in grado di aumentare la concentrazione della radiazione perché aumentano *l'acceptance angle* del ricevitore, ossia l'ampiezza dell'angolo da cui il ricevitore è in grado di ricevere la radiazione.

1.4 Fattori pratici riducenti le prestazioni dei concentratori

Oltre ai limiti teorici descritti precedentemente, i dispositivi a concentrazione solare sono affetti da perdite legate ai difetti costruttivi, alle proprietà non ideali dei materiali utilizzati e ad altri fattori. Tutto ciò causa perdite di efficienza nei dispositivi reali, diminuendo il valore del fattore di concentrazione effettivamente realizzabile.

Le perdite ottiche sono dovute a:

- Rugosità microscopica superficiale degli specchi, dovuta al processo di fabbricazione, che produce riflessione della radiazione in direzione errata (specularity errors);
- Pendenza errata della superficie degli specchi dovuta a piccole imperfezioni localizzate della scala da alcuni millimetri a pochi centimetri (surface slope errors);
- Deformazione della struttura del dispositivo concentratore dovuta ad incorretta fabbricazione oppure a carichi termici o al carico del vento. Spesso i dispositivi concentratori sono costituiti da più specchi assemblati tra loro, l'incorretta orientazione di questi durante l'assemblaggio porta ad una struttura deformata rispetto al progetto con conseguente riflessione della radiazione in direzione indesiderata (shape errors);
- Imperfetto funzionamento dei meccanismi di inseguimento solare, dovuti alle tolleranze degli azionamenti o alle imprecisioni nella calibrazione. I meccanismi di inseguimento possono ruotare attorno a più assi, generalmente due per i concentratori puntuali, e l'errore complessivo è dato dalla somma dei vari contributi. Inoltre, i supporti dei concentratori possono non essere perfettamente normali al suolo, provocando uno sfasamento nei meccanismi di inseguimento (tracking errors);

Tutti i difetti costruttivi menzionati sopra possono essere combinati in un unico errore complessivo. Modellando i singoli contributi come errori random con distribuzione normale:

$$\sigma_{tot} = \sqrt{\sigma_{specularity}^2 + \sigma_{surface \ slope}^2 + \sigma_{shape}^2 + \sigma_{tracking}^2}$$
(1.13)

[5] Altri due fattori di perdita da tenere in conto per alcuni casi particolari di dispostivi a concentrazione sono:

- Riduzione della radiazione incidente sul riflettore nel caso in cui la normale dello specchio e la direzione della radiazione non siano allineati, come ad esempio accade per gli eliostati degli impianti a torre centrale (cosine losses);
- Per quanto riguarda i collettori parabolici lineari e i riflettori di Fresnel, quando il sole non si trova esattamente al di sopra dello specchio la radiazione riflessa dalle estremità dello specchio non riesce a raggiungere il ricevitore ma viene dispersa in atmosfera (end losses).

1.5 Tecnologie a concentrazione solare

I sistemi a concentrazione solare utilizzano combinazioni di specchi o lenti che concentrano la radiazione solare diretta su una superficie di dimensioni ridotte per produrre forme utili di energia.

La concentrazione solare, dai documenti rinvenuti, viene descritta per la prima volta già nel 200 a.C. ad opera di Archimede, per poi essere ripresa da diversi studiosi nel corso dei successivi secoli. Il primo motore a vapore ad alimentazione solare venne costruito da Auguste Mouchout nel 1866 ed un secolo più tardi, nel 1968, a Sant'Ilario, vicino Genova, entrò in produzione il primo impianto a concentrazione solare della potenza di 1 MW. La diffusione degli impianti solari a concentrazione si ebbe negli anni '80, in California, con la costruzione di nove impianti con concentratori a cilindro parabolico per un totale di 345 MWe di potenza installata. [6] Nel decennio successivo, fino ai primi anni del 2000, si ebbe una battuta d'arresto degli investimenti legati a nuovi progetti di impianti a concentrazione solare, e più in generale di impianti da fonti rinnovabili, dovuta al crollo del prezzo del petrolio, mentre negli ultimi quindici anni sono stati numerosi gli impianti entrati in produzione o che attualmente sono in fase di costruzione in diverse aree del pianeta. Il più grande di questi impianti, Ouarzazate Solar Power Station, situato in Marocco, è entrato in produzione nel 2018 con una capacità di 510 MWe, mentre, altri paesi che stanno investendo nelle tecnologie solari a concentrazione sono U.S.A, Spagna, India, Israele, Sud Africa e Cina. Seppure la capacità totale installata sia di un ordine di grandezza inferiore rispetto al fotovoltaico ed il costo dell'energia continui ad essere a favore di quest'ultimo, la possibilità di dotare gli impianti a concentrazione di grossi accumuli termici e la produzione di combustibili solari sono elementi a favore del potenziale sviluppo e della diffusione del solare a concentrazione nei prossimi decenni. Prendendo a riferimento le curve costi-capacità installata di altre tecnologie rinnovabili più mature, il mercato dell'energia prevede un periodo di rapida crescita della capacità installata e, parallelamente, una riduzione dei costi dovuta alle migliorie tecniche che si avrebbero considerando un più grande impegno di ricerca, per la costruzione di impianti di più grossa taglia che permetterebbero di utilizzare componenti più efficienti in termini energetici e di costo e per la distribuzione dei costi fissi di investimento su volumi produttivi maggiori.

Distinguiamo le tecnologie a concentrazione solare attualmente in uso in due ampie categorie:

- Fotovoltaico a concentrazione;
- Concentrated Solar Power (CSP) systems.

I pannelli fotovoltaici a concentrazione sono dispositivi di recentissima diffusione sul mercato, che fino ai primi anni del 2000 erano ritenuti economicamente svantaggiosi per le scarse efficienze delle celle al silicio e che hanno destato interesse grazie allo sviluppo delle celle multigiunzione. Tramite fotovoltaico a concentrazione si ha produzione diretta di energia elettrica come nei tradizionali impianti fotovoltaici con la particolarità che il pannello di silicio è accoppiato ad uno specchio concentrante la radiazione solare. In questo modo si ha una dimensione del pannello fotovoltaico sensibilmente ridotta a parità di rendimento, motivo per cui i pannelli utilizzati in questo tipo di impianti sono realizzati con sistemi di produzione e utilizzando materiali che permettono migliori efficienze ma hanno costo troppo elevato per i pannelli tradizionali. Sono presenti, tuttavia, una serie di complicazioni o svantaggi quali la necessità di dissipare molto più calore dal pannello rispetto al fotovoltaico tradizionale, le perdite di efficienza legate al sistema ottico ed il fatto che, poiché il sistema ottico è in grado di concentrare la radiazione solare diretta ma non quella diffusa, questo tipo di pannelli è realmente competitivo con i tradizionali pannelli fotovoltaici solamente se installato in aree geografiche ad alta irradianza diretta.



Figura 1.5 – Grafico realizzato dal National Renewable Energy Laboratory riportante l'efficienza delle celle solari prodotte fino al 2018 [7]

I sistemi CSP possono essere descritti tutti da uno stesso schema funzionale. La radiazione solare viene concentrata attraverso appositi dispositivi ed è indirizzata sulla superficie del ricevitore. Nel ricevitore questa viene convertita in un'altra forma di energia, che nella gran parte dei casi è energia termica. L'energia termica può essere utilizzata sul posto per essere ulteriormente convertita in energia elettrica oppure la conversione può avvenire in un impianto distante dal ricevitore trasportando un fluido riscaldato dall'uno all'altro. Il fluido riscaldato nel ricevitore può cedere energia ad un accumulo termico prima di essere utilizzato per la conversione finale.



Figura 1.6 – Schema generale di funzionamento di impianti a concentrazione solare per la produzione di energia elettrica [4]

I dispositivi a concentrazione solare attualmente utilizzati, suddividendoli tra sistemi lineari e puntuali a seconda di come viene concentrata la radiazione solare, sono: collettori parabolici lineari e sistemi riflettori di Fresnel per il caso dei sistemi lineari, impianti a torre centrale e collettori parabolici a disco per il caso dei puntuali. I sistemi puntuali hanno valori del fattore di concentrazione solare che può variare da 500 fino a poche migliaia di soli ed è quindi nettamente più elevato rispetto ai sistemi lineari per i quali il fattore è nell'intervallo 50-100 soli. Per questo motivo, i sistemi puntuali sono più adatti alle applicazioni in cui è necessario raggiungere alte temperature, come per il caso dei cicli termochimici.

1.5.1 Collettori parabolici lineari

In un riflettore parabolico, la radiazione incidente sulla parabola con direzione parallela all'asse della parabola viene riflessa nel fuoco della parabola stessa. Prolungando la sezione bidimensionale sopra descritta lungo una terza dimensione otteniamo il prospetto del collettore parabolico lineare, nel quale il punto focale della parabola è diventato per prolungamento un asse focale. In corrispondenza dell'asse focale si trova il ricevitore che molto spesso è costituito da due tubi concentrici, uno esterno in vetro, un'intercapedine sottovuoto tra i due ed uno interno metallico all'interno del quale scorre il fluido termovettore. Il sistema costituito da specchio parabolico e tubo ricevitore, solidali tra loro, è montato su una struttura, orientata in direzione nord-sud, che permette la rotazione intorno ad un solo asse per seguire il movimento giornaliero del sole. Generalmente, un collettore parabolico è lungo circa una decina di metri, e ha un'apertura che varia da circa 2 ai 5 metri. I collettori sono disposti in sequenza in file parallele lunghe anche un centinaio di metri, e gli impianti sono formati da diverse file affiancate di collettori. L'intervallo di temperatura in cui lavorano i sistemi a collettori parabolici va dai 150 ai 400°C circa. La temperatura di lavoro del sistema è molto importante, in quanto determina anche la natura del fluido termovettore utilizzato. Infatti, i sistemi che operano a temperature superiori a 200°C non possono usare acqua come fluido termovettore, in quanto si svilupperebbero pressioni troppo elevate, e questo richiederebbe la realizzazione di circuiti e tubature più robuste in grado di resistere alla forte sollecitazione

meccanica. Per temperature superiori vengono utilizzati in sostituzione all'acqua degli oli termici sintetici, che tuttavia presentano alcuni inconvenienti. Questi oli hanno in genere un calore specifico inferiore a quello dell'acqua e viscosità più elevata per cui si rende necessario spendere un lavoro di pompaggio maggiore per la circolazione. Altri svantaggi sono legati all'alta temperatura di solidificazione, intorno ai 10°C, alla bassa temperatura di ebollizione alla pressione ambiente, attorno ai 250°C, per cui è necessario che il fluido sia pressurizzato ed alla temperatura critica oltre la quale l'olio subisce alterazioni chimiche che rappresenta il limite superiore di circa 400°C per questi impianti. [8]

1.5.2 Collettori a disco parabolico

Un collettore a disco parabolico (solar dish system) è un sistema indipendente che integra concentratore e ricevitore in un unico dispositivo. Lo specchio di un collettore parabolico a disco ha la forma di un paraboloide ellittico, ottenuto ruotando la parabola attorno al proprio asse. Il diametro del paraboloide va può variare da 1 finanche a 20 metri [9] ed il ricevitore è ancorato al bordo del disco per mezzo di un braccio solidale a questo. La superficie riflettente del paraboloide può essere realizzata in diversi modi, tramite l'unione di tante superfici più piccole, oppure tramite l'utilizzo di più membrane elastiche tese sul bordo della struttura in modo tale da ottenere la forma desiderata. I primi prototipi di collettori indipendenti erano costituiti da più specchi di forma sferica, montati uno accanto all'altro sulla struttura portante del sistema. I raggi solari incidenti sulla superficie dello specchio vengono riflessi in un unico punto, fuoco del paraboloide, nel quale si trova il ricevitore. Il ricevitore assorbe l'energia irraggiata dal sole e la converte in energia termica che può essere utilizzata per riscaldare un fluido termovettore oppure usata direttamente nel ricevitore per produrre energia elettrica, solitamente tramite motori Stirling o microturbine a gas. Per cui, le caratteristiche più importanti per i ricevitori sono un alto tasso di assorbimento e ridotte perdite termiche verso l'esterno. I ricevitori si suddividono in esterni e a cavità: quelli esterni sono solitamente sferici e risultano più adatti a collettori con elevata curvatura, mentre, quelli a cavità sono dotati di un'apertura attraverso la quale passa la radiazione e minimizzano decisamente le perdite termiche sia radiative che convettive. La maggior parte dei dischi parabolici installati in impianti per la produzione di energia elettrica utilizza il motore Stirling a pistone libero perché massimizza l'efficienza di questi sistemi e necessita di scarsa manutenzione. Il motore Stirling è integrato all'interno del ricevitore rendendo il singolo disco un'unità modulare autonoma e, quindi, la potenza complessiva dell'impianto è determinata dal numero di dischi installati. La struttura che sorregge lo specchio permette la rotazione di questo attorno a due assi ortogonali tra loro, per far sì che il paraboloide sia sempre indirizzato verso il sole. I sistemi a disco parabolico sono capaci di erogare una potenza che varia da circa 5 kWe fino a 25 kWe o poco più. Con i collettori solari a disco parabolico si ottengono rapporti di concentrazione anche superiori a 3000 soli, e temperature di lavoro che possono superare i 750°C. L'efficienza complessiva di un collettore a disco parabolico dipende ovviamente dalle prestazioni dei singoli componenti, ossia del concentratore, del ricevitore, del motore Stirling e del generatore elettrico. Per via della buona efficienza dei moderni motori Stirling, che si attesta a valori intorno al 40% e poiché l'esigua distanza nei collettori a disco parabolico tra il ricevitore e il motore riduce al minimo ogni forma di perdita energetica, l'efficienza complessiva di questi dispositivi è da considerarsi di un livello veramente alto. Infatti, per i collettori solari accoppiati con motore Stirling l'efficienza media è di circa il 25%, e l'efficienza di picco è superiore al 30%. Da questi valori emerge che i dischi parabolici sono i dispositivi

più efficienti per la concentrazione solare, e la coppia disco parabolico e motore Stirling ha le migliori efficienze di conversione dell'energia solare in elettrica. Nonostante i numerosi vantaggi elencati questa tecnologia è quella che ha avuto fino ad oggi un impiego minore probabilmente a causa dei costi elevati di realizzazione.

1.5.3 Impianti a torre centrale

In un impianto solare a torre, i riflettori sono una serie di specchi piani o leggermente concavi, detti eliostati. Generalmente, ogni singolo eliostato è dotato di un sistema di tracciamento che permette la rotazione intorno a due assi con il fine di intercettare la radiazione solare diretta e proiettarla sul ricevitore. Gli azionamenti del sistema di tracking consistono spesso in motori passo-passo dotati di controllo a retroazione. Gli eliostati sono distribuiti, secondo una geometria volta a massimizzare l'efficienza, su una porzione di terreno adiacente la torre solare sulla cui sommità si trova il ricevitore. Il posizionamento degli eliostati dipende fondamentalmente dal tipo di ricevitore. Un ricevitore esterno di forma cilindrica può ricevere la radiazione da tutte le direzioni, e quindi, il parco di eliostati circonderà la torre. Nel caso di ricevitori a cavità gli eliostati saranno disposti solamente nella regione conica antistante l'apertura. La prima configurazione permette di progettare torri più basse e quindi meno costose mentre la seconda configurazione minimizza le perdite termiche del ricevitore. Un altro tipo di ricevitore, ricercato a partire dagli anni '90, è quello volumetrico. In questo caso la superficie assorbente è costituita, invece che da tubi metallici, da uno strato spesso di un materiale a matrice porosa all'interno del quale avviene la cessione di calore verso il fluido termovettore. I ricevitori volumetrici possono operare a pressione ambiente oppure a pressioni più elevate, isolando l'apertura del ricevitore con un vetro. La scelta del fluido termovettore ricade solitamente su acqua/vapore, sodio liquido, sali fusi, ma sono stati progettati ricevitori di svariati tipi: ad olio, aria, anidride carbonica, elio, idrogeno, metalli fusi, carbonati fusi, sabbia e carburo di silicio. Gli impianti a torre solare hanno il vantaggio di avere un unico ricevitore centrale, ciò riduce al minimo la necessità di trasportare energia termica con conseguente beneficio per le relative perdite e per il risparmio in fase di costruzione dell'impianto. L'elevato fattore di concentrazione realizzabile rende questi impianti adatti ad applicazioni ad alte temperature. Attualmente, l'utilizzo che viene fatto di questi impianti è la produzione di energia elettrica ma potenzialmente sarebbero adatti ad alimentare processi termochimici per la produzione di combustibili solari o anche processi industriali che richiedono calore ad alta temperatura. Essendo impianti di taglia grande rispetto agli altri sistemi a concentrazione solare beneficiano dell'economia di scala riducendo alcune voci di costo.

1.6 Tipologie di ricevitori solari

La scelta del ricevitore per impianti ad alte temperature incide notevolmente sulle performance e sulla modalità di funzionamento del ciclo associato. Esiste, sia in letteratura che negli impianti produttivi installati globalmente, una grande varietà di ricevitori solari con caratteristiche anche sostanzialmente diverse. È possibile classificare i ricevitori in base a vari fattori, tra cui i materiali utilizzati, la geometria,

il tipo di fluido termovettore impiegato, i meccanismi di scambio termico coinvolti.

Una prima distinzione è quella tra ricevitori esterni e ricevitori a cavità. Nei ricevitori esterni la radiazione solare concentrata incide sulle pareti esterne che si riscaldano e trasmettono il calore al fluido di lavoro contenuto al loro interno. Nei ricevitori a cavità la radiazione riflessa dai concentratori è indirizzata verso l'apertura del ricevitore, la quale spesso è dotata di una finestra di vetro o di altro materiale trasparente e la cui superficie è piccola rispetto alla superficie complessiva del ricevitore in modo da minimizzare le perdite termiche radiative e convettive. Il fatto che l'apertura sia piccola fa in modo che solamente una quota ridotta della radiazione riemessa dal ricevitore sia riflessa in atmosfera e la presenza di una finestra che isola l'apertura limita lo scambio convettivo tra l'interno e l'esterno e può inoltre permettere il mantenimento di pressioni maggiori di quella ambiente all'interno della cavità. Bisogna tener conto che, per fare in modo che la radiazione riflessa raggiunga l'assorbitore, i concentratori solari devono essere necessariamente posizionati nell'area antistante l'apertura del ricevitore, e quindi, non è possibile disporre i concentratori tutt'attorno al ricevitore a meno che quest'ultimo non sia dotato di più aperture.

Una seconda distinzione può essere fatta tra ricevitori tubolari e volumetrici. Nei ricevitori tubolari il fluido termovettore passa all'interno dei tubi che vengono esternamente riscaldati dalla radiazione incidente. I ricevitori devono resistere a temperature operative assai elevate, corrosione e importanti transitori di flusso solare che portano a stress termici e affaticamento. Pertanto, è necessario ottimizzare il design e studiare con attenzione il comportamento termico. Generalmente, un ricevitore esterno cilindrico tubolare è composto da diversi pannelli disposti verticalmente e formati da tubi paralleli attraverso i quali fluisce il fluido termovettore. La superficie esterna è rivestita da un materiale ad alta assorbività e ogni pannello include un collettore di ingresso ed i relativi ugelli di immissione, i tubi ed il collettore di uscita. I fluidi più comunemente utilizzati nei ricevitori tubolari sono acqua/vapore e sali fusi. Nel caso di cicli a vapore si ha il vantaggio di poter utilizzare lo stesso fluido nel ricevitore e nella turbina, eliminando uno scambiatore, tuttavia, il flusso termico ammissibile sulle pareti del ricevitore per limitare le sollecitazioni meccaniche è relativamente basso, non potendo superare i 600 $\frac{kW}{m^2}$ e per immagazzinare energia è necessario trasferire calore ad un secondo fluido di lavoro, essendo l'accumulo di vapore in pressione troppo costoso. I sali fusi sono costituiti da una proporzione 60:40 di nitrato di sodio e nitrato di potassio, sostanze non tossiche, stabili e di medio costo. La conducibilità termica è leggermente maggiore rispetto all'acqua permettendo di incrementare flusso termico ammissibile fino a $800 \frac{kW}{m^2}$, tuttavia, la temperatura operativa non può superare i 600 °C oltre i quali le sostanze saline diventano chimicamente instabili. [10] La necessità di migliorare l'efficienza degli impianti a concentrazione solare sta portando a ricercare fluidi più performanti come, per esempio, il sodio liquido. L'elevata conducibilità termica del sodio liquido permette di progettare assorbitori di dimensioni ridotte che quindi hanno basse perdite termiche anche nel caso di ricevitori esterni. Tuttavia, alcuni fattori ostacolanti la diffusione di questo vettore energetico negli impianti solari sono il rischio derivante dalla reazione con acqua, la corrosività, il costo non trascurabile e l'inadeguatezza ad essere utilizzato come mezzo di accumulo termico per la bassa densità e la bassa capacità termica.



Figura 1.7 – Schema di (a) un ricevitore tubolare esterno e (b) un ricevitore tubolare a cavità

I ricevitori volumetrici sono costituiti da materiali con una struttura metallica a nido d'ape oppure da una ceramica porosa grazie alla quale la radiazione concentrata penetra all'interno del volume del ricevitore, dove avviene lo scambio termico con il fluido, in genere aria o altro gas, il quale viene forzatamente fatto passare attraverso i pori del materiale. Questa configurazione permette una riduzione del flusso sulla superficie ed ha quindi meno problemi legati agli stress termici ed alla fatica meccanica dei componenti. Grazie alla capacità della struttura di assorbire la radiazione solare al suo interno si hanno temperature della superficie esterna più basse rispetto ai ricevitori tubolari con conseguente riduzione delle perdite radiative. I ricevitori volumetrici sono in grado di riscaldare l'aria fino agli 800-1000°C per le strutture metalliche, 1200°C per quelle ceramiche e addirittura 1500°C per quelle realizzate in carburo di silicio. L'aria può successivamente essere utilizzata per riscaldare un secondo fluido termovettore, ad esempio vapore per alimentare un ciclo Rankine, oppure può essere utilizzata direttamente in una turbina a gas. La prima soluzione è largamente utilizzata nel caso di ricevitori aperti mentre la seconda si preferisce per ricevitori chiusi che permettono di operare con gas in pressione. Alcune difficoltà incontrate durante lo sviluppo di progetti sperimentali sono legate alla non uniformità dinamica del flusso di gas che ha portato a surriscaldamenti localizzati ed in alcuni casi al danneggiamento della struttura. Le difficoltà di progetto sono legate anche alla variazione delle proprietà dinamiche dei gas con la temperatura che rende non banale l'ottimizzazione del problema. [11]

Delle quattro tipologie sopra descritte, sono stati sviluppati ricevitori in tutte le combinazioni possibili, vale a dire, sia ricevitori tubolari esterni o a cavità che ricevitori volumetrici esterni o a cavità.

Altra categoria di notevole interesse ed attualmente in fase di ricerca è quella dei ricevitori a particelle solide. In questo tipo di ricevitori a cavità si è in grado di raggiungere temperature superiori ai 1000°C tramite irraggiamento diretto delle particelle costituite generalmente da sabbie silicee oppure da particolato ceramico. Proprietà ricercate per il particolato sono alta capacità termica, buone densità energetica, resistenza agli shock meccanici e termici, resistenza alla sinterizzazione termica, alta assorbività, bassa emissività, basso costo e buona disponibilità sul mercato. Esistono diversi tipi di configurazioni ideate, tra cui la più semplice è probabilmente quella a caduta libera delle particelle che vengono trasportate nella parte superiore del ricevitore ed aumentano la loro temperatura durante la

caduta quando sono esposte alla radiazione solare. Quest'ultima tecnologia sembra esser vantaggiosa per il fatto di utilizzare un materiale termovettore di costo quasi nullo e che al pari dei sali fusi ha scarsissima dispersione dell'energia termica immagazzinata. Per queste caratteristiche, tali impianti hanno il vantaggio di poter immagazzinare direttamente la sabbia riscaldata in serbatoi di accumulo, riducendo le perdite per scambio termico.



Figura 1.8 – Elemento poroso di un ricevitore volumetrico e sua integrazione in impianti CSP

1.7 Efficienza dei ricevitori solari

Riuscire a progettare ricevitori solari efficienti vuol dire cercare di minimizzare i numerosi fattori di perdita di tipo sia termico che ottico, cercando di trovare il valore ottimale di parametri progettuali ed operativi per bilanciare tali perdite. In effetti, aumentando le dimensioni dell'assorbitore si assiste ad una diminuzione della radiazione dispersa in atmosfera e ad un generale miglioramento delle prestazioni ottiche, ma allo stesso tempo, si causa un incremento delle perdite termiche. Per trovare le soluzioni più vantaggiose si procede simulando il funzionamento del sistema per mezzo di software di tracciamento della radiazione che utilizzano metodi di calcolo statistici come il metodo Monte Carlo e modellizzazioni ad elementi finiti per descrivere il flusso termico ed il campo di temperatura.

Considerando un generico ricevitore, è possibile scrivere il bilancio energetico come:

$$\dot{Q}_{useful} = \dot{Q}_{conc} - \dot{Q}_{spil} - \dot{Q}_{refl} - \dot{Q}_{emit} - \dot{Q}_{conv} - \dot{Q}_{cond}$$
(1.14)

[5] dove:

- \dot{Q}_{useful} è la potenza termica trasmessa al fluido termovettore che può essere trasformata in potenza elettrica con le relative perdite di conversione;
- \dot{Q}_{conc} è la potenza radiativa riflessa dal concentratore data dalla superficie riflettente complessiva moltiplicata per l'irradianza al livello del sito;
- \dot{Q}_{spil} è la radiazione riflessa dal concentratore che non incide sull'assorbitore. In questo termine vengono comprese le perdite per ombreggiamento degli specchi da parte di oggetti circostanti, quelle dovute alla radiazione riflessa che incontra ostacoli e non raggiunge il ricevitore, situazione che si verifica di frequente nei campi di eliostati e le perdite dovute ai difetti costruttivi degli specchi, descritti in precedenza, che deviano la radiazione riflessa in direzione errata;
- \dot{Q}_{refl} è la radiazione riflessa dall'assorbitore. Dipende dall'assorbività del materiale di cui è fatta la superficie dell'assorbitore. Per le superfici piane il valore di questo coefficiente può essere considerato con buona approssimazione costante, mentre per le altre geometrie bisogna tener conto dell'effetto delle riflessioni multiple. Inoltre, per effettuare un'analisi più precisa bisogna considerare il coefficiente di assorbività funzione sia dell'angolo di incidenza che della frequenza della radiazione. Per ridurre le perdite per riflessione nei ricevitori tubolari la superficie assorbente viene rivestita con particolari vernici resistenti alle alte temperature ed ai gradienti termici;
- \dot{Q}_{emit} è la radiazione emessa in atmosfera dall'assorbitore, corrispondente alle perdite radiative. Il valore di questo fattore di perdita è direttamente proporzionale alla quarta potenza della temperatura secondo la legge $\dot{Q} = \sigma \varepsilon A T^4$. L'emissività dell'assorbitore, come per l'assorbività, è una funzione sia spettrale che direzionale, anche se in alcuni casi come quello di superfici piane isoterme, può essere considerata costante introducendo un errore trascurabile. Molto spesso, tuttavia, i ricevitori hanno geometrie particolari e gradienti di temperatura per cui è necessario risolvere problemi di bilancio radiativo più complicati facendo ricorso al fattore di vista delle superfici e ai metodi di radiosità. Per ridurre le perdite per irraggiamento, le due strategie comunemente utilizzate sono quella di ridurre il fattore di vista esterno delle superfici del ricevitore che raggiungono le temperature più elevate e l'utilizzo di rivestimenti selettivi che offrano elevato assorbimento della radiazione solare e bassa emissività termica.
- \dot{Q}_{conv} perdite termiche dovute alla convezione naturale e forzata. Alle temperature operative di questi tipi di impianti, le perdite per convezione hanno un peso minore rispetto a quelle radiative, fenomeno che diventa sempre più importante al crescere della temperatura. La convezione naturale è causata dall'aumento della densità dell'aria in prossimità della superficie del ricevitore mentre la convezione forza è data dall'azione del vento sulle sue pareti. La potenza termica dispersa per convezione è data dall'equazione semplificata:

 $\dot{Q}_{conv} = hA(\bar{T}_{ext} - T_{amb})$, dove \bar{T}_{ext} è la temperatura media della parete esterna del ricevitore ed h, coefficiente convettivo, è ricavato tramite relazioni differenti per la convezione naturale e per quella forzata. L'utilizzo di finestre trasparenti per isolare i ricevitori del tipo a cavità migliora le perdite convettive ma può aumentare quelle per riflessione sulla superficie vetrata. Soluzione alternativa è l'utilizzo di un getto d'aria al di fuori dell'apertura per impedire la fuoriuscita delle correnti calde dalla cavità;

 \dot{Q}_{cond} perdite per conduzione dovuto allo scambio termico interno al ricevitore. Il calore dell'assorbitore deve essere trasferito al fluido di lavoro, cosa che avviene con perdite termiche, trascurabili rispetto a quelle complessive, dovute alla resistenza termica dei materiali. Ad esempio,

nel caso di ricevitori tubolari bisogna considerare la resistenza del rivestimento, del metallo e quella dovuta allo scambio termico convettivo tra parete interna e fluido termovettore. Le perdite per conduzione aumentano in proporzione all'aumentare del flusso termico che attraversa il tubo, per cui, sebbene assorbitori di dimensione minore riducano le altre perdite, il contributo delle perdite per conduzione aumenta.



Figura 1.9 – Rappresentazione delle perdite ottiche e termiche per un ricevitore a cavità con pareti interne rivestite di ricevitori tubolari [5]

Espandendo i termini sopra descritti si ricava l'equazione:

$$A_{ext} \frac{(\bar{T}_{ext} - \bar{T}_{fluid})}{R_{wall}}$$

$$= \alpha \bar{C} G A_{apert} - \sigma \varepsilon A_{apert} (\bar{T}_{ext}^4 - T_{amb}^4) - h A_{ext} (\bar{T}_{ext} - T_{amb})$$

$$- A_{ext} \frac{(\bar{T}_{ext} - \bar{T}_{amb})}{R_{cond}}$$

$$(1.15)$$

dove il termine $A_{ext} \frac{(\bar{T}_{ext} - \bar{T}_{fluid})}{R_{wall}}$ è la potenza utile trasmessa al fluido di lavoro ed il termine $\alpha \bar{C} G A_{apert}$ è la potenza termica assorbita corrispondente a $\dot{Q}_{conc} - \dot{Q}_{spil} - \dot{Q}_{refl}$.

L'equazione può essere risolta iterativamente rispetto all'incognita \overline{T}_{ext} , temperatura media della parete esterna del ricevitore. Nota \overline{T}_{ext} è possibile ricavare l'efficienza del ricevitore definita come:

$$\eta_{ric} = \frac{\dot{Q}_{useful}}{\dot{Q}_{conc}} = \alpha - \frac{\sigma \varepsilon (\bar{T}_{ext}^4 - T_{amb}^4)}{\bar{C}G} - \frac{hA_{ext}(\bar{T}_{ext} - T_{amb})}{\bar{C}GA_{apert}}$$
(1.16)

Le curve ricavate da questa definizione di efficienza per diversi valori del fattore di concentrazione *C* mostrano come al crescere della temperatura le perdite termiche riducano l'efficienza e, tuttavia, questa riduzione è meno drastica per concentrazioni elevate, questo perché a parità di flusso termico trasmesso le dimensioni dell'assorbitore si riducono ed allo stesso modo le perdite per irraggiamento e convezione.



Figura 1.10 – Efficienza di un ricevitore al variare del fattore di concentrazione e della temperatura. Le curve tratteggiate indicano l'efficienza considerando anche le perdite per convezione [5]

Volendo considerare l'efficienza complessiva del sistema, supponendo che il fluido riscaldato nel ricevitore alimenti una macchina termica di Carnot, si ha $\eta_{sys} = \eta_{ric} * \eta_{carnot}$. Questo modello mostra che esiste una temperatura \overline{T}_{ext} ottimale corrispondente ad ogni valore di \overline{C} , come mostrato nel grafico sotto.



Figura 1.11 – Efficienza complessiva del sistema costituito da ricevitore solare e macchina di Carnot [5]

2. ECONOMIA DELL'IDROGENO

L'idrogeno è l'elemento più abbondante dell'universo. È presente nel sole per circa il 90%, e sebbene sia disponibile in natura combinato con altri elementi e non allo stato puro, nella crosta terrestre è uno degli elementi più diffusi. A temperatura ambiente è un gas incolore, inodore e praticamente insolubile in acqua. Generalmente poco attivo a freddo, esso dà luogo a caldo o in presenza di catalizzatori a numerose reazioni chimiche. Utilizzato come combustibile nei sistemi elettrochimici è estremamente performante per via dell'elevata reattività e dell'ottima diffusività. È un buon combustibile anche in sistemi termochimici avendo temperatura di autoaccensione simile a quella degli idrocarburi e bassa emissività della fiamma. L'idrogeno, nonostante abbia il potere calorifico massico più elevato tra tutti i combustibili, per conseguenza della sua bassa densità, ha potere calorifico volumico decisamente più basso dei combustibili fossili, ciò rende lo stoccaggio ed il trasporto più difficoltoso.

Proprietà	Idrogeno	Paragone
Densità (stato gassoso)	$0.089 \frac{kg}{m^3}$ (0 °C, 1bar)	$\frac{1}{10}$ del gas naturale
Densità (stato liquido)	$70,79\frac{kg}{m^3}$ (-253 °C, 1bar)	$\frac{1}{6}$ del gas naturale
Temperatura di ebollizione	-252,76°C (1 bar)	90 °C più bassa del gas naturale
Energia per unità di massa (LHV)	120,1 $\frac{MJ}{kg}$	3 volte quella della benzina
Densità di energia (condizioni standard, LHV)	0,01 <u>MJ</u>	$\frac{1}{3}$ del gas naturale
Energia specifica (stato liquido, LHV)	$8,5 \frac{MJ}{l}$	$\frac{1}{3}$ del gas naturale
Velocità di fiamma	$346 \frac{cm}{s}$	8 volte quella del metano
Range di accensione (in	4÷77 % in aria	6 volte più ampio rispetto al
volume)		metano
Temperatura di autoaccensione	585 °C	220 °C per la benzina
Energia di accensione	0,02 MJ	$\frac{1}{10}$ del metano

Tabella 2.1 – Alcune proprietà dell'idrogeno a confronto con altri comuni combustibili [13]

2.1 L'idrogeno come vettore energetico

L'interesse a considerare l'idrogeno come vettore energetico risale all'inizio degli anni '70, durante la crisi petrolifera, per la disponibilità di energia elettrica a basso costo. Il primo studio di ricerca in questo senso fu l'*Energy Depot* presentato al dipartimento USA della difesa con l'obiettivo di costruire un sistema facilmente trasportabile, che permettesse di ottenere combustibili liquidi per autotrazione partendo da materiali ubiquitari ed abbondanti come aria ed acqua. Dopo sei anni di studio, in un rapporto finale, veniva presentato un progetto che sfruttava energia nucleare per la produzione di energia elettrica che, successivamente, veniva utilizzata da elettrolizzatori per produrre idrogeno. L'idrogeno, combinato con

l'azoto in un apposito reattore, formava ammoniaca che era quindi trasferita in un ulteriore reattore dove condensava a formare idrazina. L'idrazina è un liquido incolore, vischioso, miscibile con l'acqua, che bolle a 113°C ed ha energia libera di formazione pari a 12 kcal mol-1. Pur avendo energia di formazione positiva, ed essendo quindi un composto instabile, l'idrazina è stabile cineticamente in quanto la velocità di reazione, a temperatura ambiente, è lentissima. Al contrario, se scaldata, l'idrazina è facilmente esplosiva e può essere utilizzata in motori a combustione interna o in celle a combustibile. Anche se il progetto fu ritenuto fattibile da un punto di vista teorico, nel rapporto si concludeva che non si vedeva, allo stato della tecnologia attuale e prospettata per i successivi dieci anni, la possibilità di realizzarlo ed il "Deposito d'Energia" fu definitivamente congedato. [12] Finita la crisi e salito il prezzo dell'elettricità, i progetti di ricerca legati all'utilizzo dell'idrogeno come vettore e deposito energetico sono stati progressivamente abbandonati, fino alla recente riscoperta di questo combustibile dovuta alla necessità di sviluppare un sistema energetico sostenibile. Fin dagli inizi, la possibilità di utilizzare idrogeno come vettore energetico ha incontrato opposizioni principalmente per il costo. Al contrario, molti degli entusiasti nel campo dell'idrogeno hanno sottostimato i costi complessivi considerando il costo di produzione come costo principale e trascurando altri costi accessori necessari per l'utilizzo pratico. In definitiva, la diffusione di questo combustibile come vettore energetico ha ancora molte barriere da superare per poter essere realizzata sia nell'ambito della sua produzione che per quanto riguarda l'accumulo ed il trasporto, e le difficoltà relative a questi ambiti saranno trattate nei paragrafi successivi. Ad oggi, la produzione di idrogeno è comunque sostenuta dall'industria nel quale è utilizzato in diversi settori produttivi. In quello energetico, per la raffinazione dei combustibili fossili, in quello chimico per la sintesi dell'ammoniaca e per la produzione di metanolo e nel metallurgico per la produzione di acciaio.

2.2 **Prospettive future**

In uno scenario di trasformazione dello sfruttamento energetico orientato alla sostenibilità ambientale, considerando l'impegno dell'Unione europea e di molti altri paesi nell'abbattimento delle emissioni di CO_2 , l'idrogeno, parallelamente allo sviluppo delle tecnologie da fonti rinnovabili e ad un ripensamento del sistema produttivo dei paesi industrializzati e del mercato globale in un'ottica di miglior utilizzo delle risorse energetiche, incremento dell'efficienza e decrescita delle attività energivore non essenziali, può contribuire alla sicurezza energetica. La riduzione del costo delle rinnovabili e l'atteso aumento di importanza di queste nel mix energetico è il fattore chiave per lo sviluppo di un'economia all'idrogeno. Se la produzione da rinnovabili divenisse sufficientemente economica e diffusa, potrebbe essere utilizzata non solamente per generare energia elettrica pulita, ma anche per produrre idrogeno verde che sostituisca i combustibili fossili nel trasporto, nel riscaldamento, nell'industria e, con poche eccezioni, in tutte le applicazioni inadatte all'elettrificazione. All'interno dell'infrastruttura elettrica, l'elettricità può essere convertita in idrogeno e viceversa rendendo gli usi finali meno dipendenti da una specifica fonte ed accrescendo la resilienza della fornitura energetica. Ad oggi sono diversi i progetti per rendere energeticamente indipendenti le utenze isolate, in luoghi non serviti dalla rete elettrica e scomodi da alimentare con generatori, sfruttando la combinazione di impianti rinnovabili ed accumulo energetico basato sull'idrogeno. [19] Il suo utilizzo in sostituzione dei combustibili fossili nei centri densamente abitati produrrebbe benefici per quanto riguarda l'inquinamento locale. Utilizzato per alimentare il

trasporto ed il riscaldamento degli edifici, l'idrogeno ha un effetto benefico non solamente perché evita la produzione di CO_2 , ma anche perché riduce le concentrazioni in atmosfera del particolato e degli ossidi di zolfo ed azoto. L'inquinamento dei centri urbani e i problemi collegati alla salute umana sono, in molto casi, aspetti di grande rilevanza per gli amministratori locali e per i governi nazionali che dovrebbero portare allo stanziamento di fondi e incentivi. Difatti, soprattutto nella fase iniziale, lo sviluppo dell'economia all'idrogeno sarà difficilmente realizzabile senza il sostegno di politiche e di investimenti statali e sovrastatali. Il rischio è che i governi mantengano un approccio neutrale alla questione e lascino al mercato la scelta sulle tecnologie da adottare, anche se in questo senso un segnale promettente è dato dal fatto che il numero di paesi che sta introducendo la carbon tax per scoraggiare l'utilizzo dei combustibili fossili è in aumento. Come già detto, sono molti i settori in cui nel lungo termine l'idrogeno ha le potenzialità per imporsi come nuovo vettore energetico a patto che il costo di produzione e di utilizzo diventi competitivo. Creare le condizioni per cui ciò si verifichi implica un grande investimento di denaro in progetti di ricerca e sviluppo per migliorare l'efficienza ed affidabilità e ridurre il costo delle tecnologie necessarie. In particolare, sono richiesti avanzamenti negli impianti di produzione del combustibile, nei dispositivi di generazione di potenza elettrica, dai cicli termici alle celle a combustibile, nei dispositivi per applicazioni specifiche, come motori a combustione interna e celle a combustibile per il settore automotive, nei dispositivi di accumulo e, soprattutto, è richiesto lo sviluppo di una infrastruttura dell'idrogeno per il trasporto e la distribuzione agli utenti finali che ad oggi è praticamente inesistente e sulla quale sono ancora presenti alcuni dubbi riguardo le migliori modalità per renderla fattibile. Nonostante l'idrogeno possa essere prodotto localmente con elettrolizzatori, la produzione in impianti di grossa taglia come i reattori a concentrazione solare, ma anche in reattori alimentati da nucleare ed in impianti fossili con cattura dell'anidride carbonica, ridurrebbe i costi beneficiando dell'economia di scala, ma richiederebbe la costruzione di idrogenodotti. Allo stesso modo, per lo sviluppo del trasporto su strada ad idrogeno è necessaria una rete di stazioni di rifornimento. L'utilizzo delle celle a combustibile alimentate ad idrogeno è una delle opzioni più promettenti, nel medio-lungo termine, per lo sviluppo di mezzi di trasporto efficienti e sostenibili. Rispetto ad altre tecnologie in grado di ridurre le emissioni e diversificare le fonti energetiche come i biocombustibili, i combustibili sintetici e l'elettrico alimentato a batteria oppure ibrido, la coppia idrogeno-fuel cell è sicuramente competitiva sia nella produzione che nella conversione del combustibile, anche se per queste tecnologie alternative non si pone il problema di dover costruire una nuova infrastruttura. Infatti, i motori alimentati da fuel cell hanno efficienze sensibilmente più elevate dei convenzionali motori a combustione a parità di prestazioni in termini di autonomia, velocità massima ed accelerazione. Tra i vari tipi di fuel cell, le Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell (PEMFC) sono le più adatte per il settore automobilistico essendo caratterizzate da basse temperature operative, alta densità di potenza e transitori rapidi di accensione, spegnimento e variazione del carico. Nonostante i progressi significativi, sono ancora necessari avanzamenti tecnologici prima di vedere i veicoli a fuel cell ampiamente diffusi. Oltre ad una vasta rete di trasporto e distribuzione dell'idrogeno ed a tecnologie affidabili e sicure per l'accumulo del combustibile sul mezzo, è necessario allungare la durata di vita delle celle fino ad almeno 5000 ore e soprattutto ridurre i costi di produzione. Per poter esser competitive sul mercato le fuel cell dovrebbero costare non più di 30-50 €/kW, essendo il costo medio di un motore a combustione interna circa 20-30 €/kW. [15]

In conclusione, i passi da compiere sono ancora molti ed inoltre ancora bisogna che ci sia un reale confronto nell'opinione pubblica rispetto all'utilizzo di questo combustibile, soprattutto riguardo alcuni aspetti negativi quali i costi elevati da fronteggiare inizialmente e la sicurezza di utilizzo del combustibile.

Per questi motivi, il rischio che l'attuale interesse nei confronti dell'idrogeno non si concretizzi è assolutamente reale.

2.3 Accumulo, trasporto e distribuzione

Lo stoccaggio, il trasporto e la distribuzione dell'idrogeno sono problemi fondamentali da risolvere tecnologicamente ed economicamente per definire il suo utilizzo come combustibile. Affinché l'idrogeno rivesta un ruolo principale nel sistema energetico pulito e flessibile del futuro sarà necessario poterne accumulare in grande quantità per lunghi periodi e poterlo trasportare per lunghe distanze. Quando occorre scegliere come accumulare l'idrogeno, il principale vincolo è spesso costituito dagli spazi a disposizione. La valutazione degli ingombri, dunque, è quasi sempre il primo parametro da considerare per la scelta del sistema più idoneo. I volumi complessivi in gioco, però, non dipendono solo dalla quantità di idrogeno stoccata, ma sono pesantemente condizionati dalle strutture di contenimento: dunque, quando occorre confrontare più sistemi in termini di densità energetica occorre anche considerare ingombri e pesi dei serbatoi. Le difficoltà legate alla bassa densità dell'idrogeno possono, in alcuni casi, rendere conveniente la conversione del combustibile in ammoniaca oppure in altri composti organici liquidi (Liquid Organic Hydrogen Carriers - LOHC). Convertire l'idrogeno in ammoniaca richiede tra il 7% ed il 18% dell'energia inizialmente contenuta nel combustibile, con rendimenti di conversione simili per il processo inverso. l'ammoniaca liquefa a -33°C, temperatura molto più elevata rispetto a quella dell'idrogeno, ed ha una densità 1,7 volte superiore dell'idrogeno liquido. [13] Esiste già una rete per la distribuzione dell'ammonica anche se non particolarmente estesa essendo l'utilizzo di questo composto piuttosto limitato. Il trasporto dell'ammoniaca richiede particolari accortezze dato che è una sostanza tossica e questo la rende inadatta ad essere utilizzata in alcune applicazioni finali. L'idrogeno può essere convertito in composti organici, che in condizioni ambiente si trovano allo stato liquido. Questi composti si legano all'idrogeno attraverso reazioni di idrogenazione esotermiche che avvengono in presenza di catalizzatori e, al contrario, lo rilasciano attraverso reazioni endotermiche di de-idrogenazione. La possibilità di trasportare idrogeno in tali composti è nota fin dagli anni '70 ma lo sviluppo di questa tecnologia è ancora agli inizi. Dalle ricerche condotte nell'ultimo decennio è stato individuato il Dibenziltoluene come vettore maggiormente adatto al trasporto e l'accumulo ed il Netilcarbazolo per le applicazioni legate alla mobilità. [14] L'ammoniaca e i vettori organici hanno densità di energia più elevata dell'idrogeno in pressione, ma questo vantaggio deve esser confrontato con la perdita di energia per la conversione ed il costo degli impianti di conversione.

Per quanto riguarda i sistemi di accumulo, al di là di tecniche ancora in fase di sperimentazione e studio, esistono sostanzialmente tre tecnologie più o meno consolidate. L'idrogeno, infatti, può essere accumulato:

- in forma gassosa all'interno di serbatoi in pressione;
- in forma liquida;
- in forma solida mediante idruri metallici.

L'idrogeno compresso a 700 bar ha solamente il 15% della densità energetica della benzina, perciò, immagazzinare la stessa quantità di energia richiederebbe un serbatoio circa sette volte più grande e tuttavia, rispetto alle batterie agli ioni di litio, l'idrogeno ha maggiore densità energetica. La ricerca sta proseguendo nello scopo di trovare modi per ridurre la dimensione dei serbatoi, requisito particolarmente necessario nelle aree densamente popolate. Attualmente sono in fase di studio serbatoi di accumulo sotterranei che possano sopportare pressioni di 800 bar. L'accumulo in forma liquida è la soluzione energeticamente più dispendiosa per la temperatura di ebollizione dell'idrogeno di -252.8°C a pressione ambiente, mentre le tecnologie di accumulo mediante idruri metallici sono in fase di sviluppo da non molti anni a questa parte, anche se potenzialmente potrebbero raggiungere densità energetiche superiori di quelle dei serbatoi in pressione. [18] Invece, parlando dei grossi accumuli necessari, ad esempio, ad essere accoppiati ad impianti di produzione di grossa taglia, i giacimenti esausti di gas naturale, petrolio e falde acquifere sono tutte possibili opzioni per l'accumulo di lungo termine. Questi depositi naturali vengono attualmente utilizzati per l'accumulo di gas naturale con ottima efficienza operativa (data dalla quantità di gas utilizzabile su quella iniettata), bassi costi operativi e basso consumo di terreno, caratteristiche che rendono queste soluzioni di accumulo più economiche rispetto ai serbatoi. L'accumulo del gas naturale in caverne sotterranee ricavate in alcuni depositi di sale è adoperato nel Regno Unito dagli anni '70 e dagli Stati Uniti dagli anni '80, quindi si tratta di tecnologie già consolidate.

La gran parte del gas naturale e del petrolio prodotto è trasportato per lunghe distanze in gasdotti/oleodotti oppure su navi cisterna. Entrambe queste soluzioni possono essere utilizzate per il trasporto dell'idrogeno. Sarebbe possibile trasportare idrogeno anche via treno seppure questo metodo sia più costoso degli altri. Sono attualmente installati nel mondo più di 5000 km di tubature per il trasporto dell'idrogeno, quota poco significativa se la si paragona ai circa 3 milioni di chilometri del gas naturale, che vengono utilizzati principalmente dall'industria chimica e della raffinazione. Stando alle stime dell'*International Energy Agency (IEA)* il costo del trasporto dell'idrogeno per 1500 km in fase gas ammonterebbe ad 1 USD/kg. Il costo di conversione dell'idrogeno in ammoniaca è di circa 1 USD/kg e, sommando il costo di trasporto dell'ammoniaca per 1500 km, si ha un costo complessivo di 1,5 USD/kg. Aumentando la percorrenza, convertire l'idrogeno in ammoniaca diventa meno svantaggioso ed oltre una certa distanza vantaggioso. Per quanto riguarda il trasporto di liquidi organici in tubature, questo è non conveniente per la necessità di riportare al loro posto di provenienza le molecole con cui viene legato l'idrogeno alla fine del processo.

Una volta trasportato al terminale di importazione l'idrogeno deve essere distribuito localmente agli utenti finali. La distribuzione di idrogeno oggi è principalmente affidata al trasporto su strada per distanze inferiori ai 300 km, nonostante questa sia una soluzione piuttosto costosa. In teoria, un autotreno potrebbe trasportare fino a 1100 kg di idrogeno per corsa in recipienti in pressione a 500 bar, ma nella pratica non si raggiunge mai il pieno carico per le limitazioni della pressione massima imposte dai regolamenti. [13] Le alternative alla distribuzione dell'idrogeno per mezzo di autotreni sono le stesse descritte precedentemente per il trasporto per lunghe distanze, ovvero la creazione di un gasdotto per il trasporto dell'idrogeno oppure dell'ammoniaca o, ancora, la distribuzione con autotreni di liquidi organici. I fattori determinanti per la scelta della soluzione migliore sono il volume, la distanza e le necessità degli utenti finali. Per lunghe distanze la costruzione di un gasdotto diventa più vantaggiosa della distribuzione con autotreni. Anche l'aumento del volume causa una diminuzione del costo specifico di distribuzione in gasdotto, infatti, per volumi maggiori è sufficiente utilizzare tubature di diametro maggiore con incremento dell'investimento iniziale poco significativo rispetto ai guadagni. Inoltre, come

ultima considerazione, convertire ammonica e liquidi organici per ottenere idrogeno con scarsissime impurità è un processo abbastanza costo, e questo va tenuto in conto per le applicazioni finali che richiedono idrogeno puro.



Notes: Hydrogen transported by pipeline is gaseous; hydrogen transported by ship is liquefied. Costs include the cost of transport and any storage that is required; costs of distribution and reconversion are not included. More information on the assumptions is available at <u>www.iea.org/hydrogen2019</u>.

Figura 2.1 – A sinistra: costo in USD per il trasporto tramite gasdotti di idrogeno ed ammoniaca. Al centro: costo per il trasporto con navi cisterna di idrogeno, liquidi organici ed ammonica. A destra: costo di liquefazione dell'idrogeno e di conversione in liquidi organici ed ammoniaca [13]

2.4 Metodi di produzione dell'idrogeno



Figura 2.2 – Schema riassuntivo dei metodi ad emissioni zero di produzione dell'idrogeno e successivi utilizzi

L'idrogeno può essere prodotto tramite:

- Steam e dry reforming del gas metano;
- Ossidazione parziale non catalitica di idrocarburi;
- Gassificazione del carbone;
- Gassificazione e pirolisi delle biomasse;
- Elettrolisi dell'acqua;
- Fotogenerazione tramite cella fotoelettrochimica;
- Produzione fotobiologica;
- Cicli termochimici.

2.4.1 Steam e dry reforming del gas metano

A livello industriale il processo più utilizzato per la produzione dell'idrogeno è lo steam methane reforming (SMR), attraverso il quale si produce oltre il 48% dell'idrogeno mondiale. Tale metodo non è adatto alla conversione in idrogeno di idrocarburi pesanti perché questi contengono molte più impurità che possono contaminare il gas prodotto, per cui si ricorre ad altri metodi come per esempio l'ossidazione parziale. Lo steam reforming altro non è che la reazione di metano e vapor d'acqua in presenza di catalizzatori. Su scala industriale tale processo richiede una temperatura operativa di circa 800 °C ed una pressione di 4 bar. È possibile suddividere il processo in due fasi, prima si ha la decomposizione del metano in idrogeno e monossido di carbonio:

$$CH_4 + H_2 O \to 3H_2 + CO$$
 $\Delta H = 224,85 \, kJ/mol_{CH_4}$ (2.1)

E successivamente, per aumentare la quantità di idrogeno prodotto, avviene una seconda reazione, detta "shift reaction", in cui il monossido di carbonio, reagendo con il vapore, si trasforma in biossido di carbonio:

$$CO + H_2O \to H_2 + CO_2$$
 $\Delta H = -41,0 \, kJ/mol_{CO}$ (2.2)

La reazione netta è perciò:

$$CH_4 + 2H_2O \to 4H_2 + CO_2$$
 (2.3)

Il prodotto è una miscela gassosa costituita principalmente da H_2 contenente anche CO_2 , CO, H_2O e CH_4 che deve essere purificata in funzione dell'utilizzo finale tramite assorbimento chimico o PSA (Pressure Swing Absorption). Il rendimento del processo si aggira attorno al 65%. Nello steam reforming tradizionale, gli idrocarburi sono la fonte sia dell'energia chimica, sia dell'energia termica: circa il 45% del consumo degli idrocarburi è destinato alla produzione di calore. I costi dello SMR sono notevolmente inferiori rispetto ad altri metodi come l'elettrolisi e competitivi con quelli delle altre tecnologie. Una delle innovazioni al processo, volta a migliorarne l'efficienza, è denominato Sorption Enhanced Reforming

(SER). A differenza del processo tradizionale di steam reforming, nel SER la produzione di idrogeno avviene a temperatura decisamente più bassa ed è previsto un processo di rimozione selettiva dell'anidride carbonica. Con il SER si ottengono flussi separati sia di idrogeno che di CO_2 , entrambi aventi elevata purezza e per questo non è necessario progettare costosi sistemi di purificazione.

Il processo di dry reforming si basa sulla reazione del metano con l'anidride carbonica in presenza di catalizzatori:

$$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2H_2 + 2CO$$
 $\Delta H = 258,9 \, kJ/mol_{CH_4}$ (2.4)

Il dry reforming è meno conveniente dello steam reforming per via del maggior calore necessario, viene utilizzato principalmente per processi che richiedono un'alta proporzione di monossido di carbonio nel gas di sintesi.

2.1.1 Ossidazione parziale non catalitica di idrocarburi

Un secondo metodo attraverso il quale l'idrogeno viene commercialmente prodotto è l'ossidazione parziale degli idrocarburi non pesanti, dove non pesanti sta ad indicare qualsiasi idrocarburo che può essere compresso. L'efficienza complessiva del processo, che si aggira attorno al 50%, è minore di quella dello SMR ed utilizzando metano come combustibile di partenza, l'efficienza raggiunge solamente il 70% di quella dello SMR. Il processo segue le reazioni di ossidazione parziale e di "shift" del monossido di carbonio:

$$C_x H_y + \frac{1}{2} x O_2 \to x C O + \frac{1}{2} y H_2$$
 (2.5)

$$CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$$
 Partial Oxidation Shift Conversion (2.6)

Tale reazione, essendo esotermica, non richiede calore dall'esterno, così come, a causa delle elevate temperature, non è richiesto l'uso di catalizzatori. [17] L'ossigeno necessario alla reazione è quello contenuto nell'atmosfera per cui mescolato con una grande quantità di azoto, dunque con l'ossidazione parziale si ottiene un flusso di idrogeno impuro fortemente contaminato dall'azoto. L'ossidazione parziale è un sistema rapido che consente però di ottenere modeste quantità d'idrogeno, tanto quanto ne contiene il combustibile di partenza. Attualmente non è molto diffuso, difatti, solamente due compagnie, Texaco e Shell, dispongono di questa tecnologia di conversione.

2.1.2 Gassificazione del carbone

La gassificazione è definita come la reazione fra combustibili solidi o liquidi con aria, oppure ossigeno o vapore o ancora una miscela di essi, a temperature sufficientemente elevate, in modo da produrre un gas

adatto allo scopo a cui è destinato. Tramite la gassificazione il carbone viene convertito, parzialmente o completamente, in combustibili gassosi i quali, dopo essere stati purificati vengono utilizzati come combustibili, materiali grezzi per processi chimici o per la produzione dei fertilizzanti. In alcuni casi, dove il costo del carbone è particolarmente basso, la produzione di idrogeno può essere economicamente vantaggiosa utilizzando come materia prima carbone piuttosto che metano.

Nel processo di gassificazione, ossigeno e vapore d'acqua vengono immessi nel gassificatore ed attraversano la zona in cui è contenuto il carbone per produrre una miscela gassosa contenente anidride carbonica, monossido di carbonio, vapore d'acqua ed idrogeno. L'agente ossidante introdotto nel reattore deve essere insufficiente a produrre combustione completa del carbone. Il calore necessario a questo scopo può essere fornito da fonti esterne, per cui si parla di processo allotermico, oppure direttamente prodotto all'interno del gassificatore da reazioni esoterniche, per cui si ha processo autotermico. Il gas prodotto può essere successivamente modificato nella sua composizione per incrementare la percentuale di idrogeno tramite la reazione di *"water gas shift"*:

Water/gas shift reaction:
$$CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$$
 $\Delta H = -41,0 \text{ kJ/mol}$ (2.7)

durante la fase di gassificazione si sviluppano le seguenti reazioni all'interno del reattore:

Reazione di Boudouard:	$C + CO_2 \rightarrow 2CO$	$\Delta H = 159,9 \ kJ/mol$	(2.9)
Combustione:	$C + O_2 \rightarrow CO_2$	$\Delta H = -406,0 \ kJ/mol$	(2.10)
Ossidazione parziale:	$C + \frac{1}{2}O_2 \to CO$	$\Delta H = -111,0 \ kJ/mol$	(2.11)
Reforming del carbone:	$C+H_2 0 \to H_2 + C 0$	$\Delta H = 118,8 \ kJ/mol$	(2.12)
Metanazione:	$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$	$\Delta H = -75,0 \ kJ/mol$	(2.13)

I tre principali processi di gassificazione sono, a secondo della geometria del gassificatore utilizzato: a letto trascinato, fluido, e mobile. Tutti questi metodi impiegano vapore, ossigeno o aria, per ossidare parzialmente il carbone. I gassificatori a letto fisso operano a basse temperature, 425÷650 °C, producendo un gas contenente oltre ai prodotti descritti in precedenza altri composti quali metano, etano ed un flusso di idrocarburi liquidi contenente nafta, catrame ed oli fenolici. I gassificatori a letto trascinato lavorano ad elevata temperatura, intorno ai 1300 °C, con elevata produttività ma bassa efficienza termica. Il flusso di carbone finemente polverizzato e di gas si muove all'interno del reattore con la stessa direzione e con bassi tempi di residenza. Per le condizioni operative del processo, metano, catrami ed altri composti inquinanti sono presenti in bassissima percentuale nel gas prodotto. I gassificatori a letto fluidificato, producono un gas con presenza di composti secondari inferiore dei gassificatori a letto fisso e superiore di quelli a letto trascinato. Un vantaggio di quest'ultima tecnologia sta nel fatto che operando con ceneri fluide e non secche, permette di utilizzare un maggior numero di tipi di carbone di alimentazione. [17] La composizione dei prodotti oltre a dipendere dalla temperatura e dal tipo di gassificatore, dipende anche dalle pressioni e dalla quantità degli agenti ossidanti utilizzati.

Se la presenza di composti secondari può non essere un problema, sicuramente le sostanze inquinanti, che sono principalmente ceneri, ossidi di zolfo e ossidi di azoto, devono essere eliminate perché il gas sia

adatto ad essere utilizzato nelle applicazioni finali. I sistemi per la separazione delle impurità si dividono in due categorie: sistemi a caldo e sistemi a freddo. La produzione di idrogeno tramite gassificazione del carbone ha costi leggermente più elevati di quelli dello SMR, ed ha un impatto ambientale notevole sia in termini di produzione di anidride carbonica che di sfruttamento ed inquinamento di acqua necessaria allo svolgimento del processo.

2.1.3 Gassificazione e pirolisi delle biomasse

Il processo di pirogassificazione consiste nella conversione della biomassa in un gas a basso o medio potere calorifico attraverso una prima reazione di pirolisi, in cui i composti volatili sono liberati, seguita da una seconda reazione di gassificazione del carbone rimasto a valle della fase di devolatilizzazione. Dato che la biomassa ha un contenuto di composti volatili nettamente maggiore rispetto al carbone, la fase di pirolisi riveste un ruolo di particolare importanza in confronto a quanto avviene per la gassificazione del carbone. La pirolisi consiste nella decomposizione termica della biomassa in assenza di ossigeno al di fuori di quello contenuto nella biomassa stessa. Tale decomposizione avviene nel campo di temperature 400 – 800°C. in questo processo le molecole delle sostanze organiche vengono trasformate in elementi più semplici producendo tre fasi distinte:

- frazione solida: 20 ÷ 30% in peso del materiale iniziale, con elevato contenuto di carbonio. Per il contenuto di carbonio ha buon potere calorifico (8000 kcal/kg) e può quindi essere utilizzato anche come combustibile;
- frazione liquida: 50 ÷ 60% in peso, può essere considerata come un bio-olio, contiene paraffine, isoparaffine e olefine, idrocarburi aromatici come benzene, toluene e xileni e numerose sostanze ossigenate, clorurate e solforate in relazione al materiale di partenza. Ha contenuto energetico di 22 ÷ 23 MJ/kg su base secca e 16 ÷ 18 MJ/Kg con il 20% di acqua;
- frazione gassosa: costituisce il 15 ÷ 30% in peso, è chiamato anche gas di pirolisi ed è composto prevalentemente da idrogeno, monossido di carbonio, anidride carbonica, idrocarburi leggeri. Generalmente è caratterizzato da un potere calorifico medio-alto, sui 15 ÷ 22 MJ/kg e può essere utilizzato per diversi scopi come essiccare il materiale di partenza, generare potenza elettrica, oppure può essere immagazzinato e venduto a terzi. [22]

Il processo pirolitico può avvenire secondo modalità diverse, che si differenziano sostanzialmente per la temperatura e per le tempistiche, dando prodotti che si differenziano nella composizione:

- la pirolisi lenta o convenzionale, avviene a temperature moderate circa 500 °C, con lunghi tempi di reazione da cui si ottengono approssimativamente le tre frazioni sopra descritte in uguale proporzioni;
- la carbonizzazione, il più antico e conosciuto processo di pirolisi, avviene a temperature comprese tra i 300 e 500 °C. Da tale processo si recupera solo la frazione solida che sarebbe carbone vegetale mentre le altre fasi sono presenti in percentuale decisamente più bassa;
- la pirolisi veloce (*fast pyrolysis*), avviene a temperature nell'intervallo 500 ÷ 650 °C, in cui la gassificazione del materiale solido avviene in tempi piuttosto brevi, inibendo la formazione di

composti intermedi. La produzione della frazione liquida è preponderante, con percentuali fino al $70 \div 80\%$ in peso della biomassa in entrata;

 la *flash pyrolysis* è realizzata in modo da mantenere gli stessi tempi di contatto della pirolisi veloce, ma a temperature leggermente più elevate, 650 °C o poco superiori, dando prodotti di processo con percentuale della fase gassosa leggermente più elevata del caso precedente. [22]

Il processo di pirolisi può essere a sua volta suddiviso in tre sotto-processi, riassumibili in:

- 1. 25-150 °C essiccamento della biomassa;
- 2. 150-250 °C: liberazione dell'acqua di idratazione chimica e rottura dei legami chimici più deboli;
- 3. oltre i 250°C: decomposizione termica per disidratazione, depolimerizzazione, deidrogenazione e cracking termico. [22]

A seguito della fase di pirolisi, il prodotto solido o liquido ottenuto può essere gassificato per mezzo di diverse tipologie di gassificatori come descritto per la gassificazione del carbone. Un'ulteriore complicazione deriva della presenza nel gas prodotto di composti organici con temperatura di ebollizione superiore a quella del benzene, di circa 80°C, che vengono raggruppati sotto il nome di "tars". Questi composti rendono il gas prodotto non adatto all'utilizzo sia nei motori a combustione interna che nelle celle combustibile poiché condensando causano intasamento di filtri ed iniettori nel primo caso e della struttura porosa degli elettrodi nel secondo. La realizzazione del processo di gassificazione a temperature superiori a 1200 °C eviterebbe la presenza di tali composti nel gas prodotto in quanto a temperature particolarmente elevate si verifica cracking termico. Tuttavia, non è possibile operare ad elevate temperature nei casi di alcune biomasse contenenti ceneri bassofondenti che tendono ad agglomerarsi e a danneggiare il reattore. Inoltre, bisogna considerare la riduzione di efficienza dovuta alle maggiori termiche che si hanno operando a temperature elevate. Attualmente i moderni impianti utilizzano dei catalizzatori che favoriscono il cracking termico del tar anche a temperature più basse consentendo al processo di svilupparsi nell'intervallo degli 800 ÷ 900°C, oppure utilizzano dispositivi detti "scrubber" che effettuano l'assorbimento fisico dei tar in colonne di assorbimento in contro-corrente.

2.1.4 Elettrolisi dell'acqua

Circa il 4% di tutto l'idrogeno prodotto è ricavato dall'elettrolisi dell'acqua. Il costo dell'idrogeno prodotto da elettrolisi è considerevolmente più elevato dei metodi precedentemente descritti e dipende sostanzialmente dal costo dell'elettricità. L'elettrolisi alimentata da energia elettrica proveniente da impianti solari è una tecnologia ad emissioni nulle di gas serra, ed in questo modo, l'idrogeno così prodotto viene detto *green hydrogen*. Questo metodo produttivo è stato recentemente utilizzato in vari contesti quali isole, zone isolate e comunità a bassa intensità energetica per raggiungere la completa autonomia per ragioni quali la difficoltà e gli alti costi di collegamento alla rete. Tipicamente si utilizza l'elettrolisi per applicazioni in cui si ha bisogno di idrogeno estremamente puro. In questo caso, il costo della rimozione delle impurità dall'idrogeno prodotto a partire da combustibili fossili rende l'elettrolisi
economicamente vantaggiosa. Nel corso degli ultimi due secoli sono stati adoperati diversi sistemi per realizzare l'elettrolisi dell'acqua. I primi elettrolizzatori utilizzavano una soluzione acquosa alcalina come elettrolita, tecnologia in uso ancora oggi. Più recentemente si sono affermate la cella elettrolitica a membrana polimerica (PEMEC) e quella ad ossidi solidi (SOEC).

L'elettrolisi dell'acqua è un processo nel quale il passaggio di corrente elettrica causa la decomposizione dell'acqua in ossigeno e idrogeno gassosi. La cella elettrolitica è composta generalmente da due elettrodi di un metallo inerte immersi in una soluzione elettrolitica e connessi ad una sorgente di corrente. La molecola d'acqua viene dissociata negli ioni H^+ e OH^- per effetto della corrente elettrica. Sotto l'effetto del campo elettrico esterno, gli ioni H^+ tenderanno ad accumularsi presso l'elettrodo negativo, il catodo, gli ioni OH^- presso l'elettrodo positivo, l'anodo. L'eccesso di cariche positive in prossimità del catodo è eliminato da una reazione di semi-reazione di riduzione.

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$$
 (reazione catodica) (2.14)

Ugualmente l'eccesso di cariche negative in prossimità dell'anodo è eliminato da una semi-reazione di ossidazione.

$$20H^- \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \qquad (reazione anodica) \tag{2.15}$$

In definitiva, sotto l'effetto del campo elettrico avviene la seguente reazione di ossido-riduzione:

$$H_2 0 \rightarrow H_2 + \frac{1}{2} O_2$$
 (reazione completa) (2.16)

L'energia elettrica necessaria per la dissociazione elettrolitica dipende dalle prestazioni dell'elettrolizzatore; mediamente, per produrre 1 kg di idrogeno occorrono circa 180 MJ ovvero 50 kWh. Se il processo fosse completamente reversibile, si produrrebbe 1 kg di idrogeno con 142 MJ. Bisogna poi considerare che seppure l'efficienza delle celle elettrolitiche sia abbastanza alta, attorno all' 80%, questa diminuisce all'aumentare della densità di corrente e quindi all'aumentare della portata di idrogeno prodotta. Un altro limite sulla portata prodotta deriva dal livello di sicurezza della cella. Difatti, La percentuale di miscela idrogeno-ossigeno che non è possibile separare è altamente esplosiva e brucia ad una velocità di mille volte superiore a quella caratteristica di idrocarburi volatili di origine petrolifera.

2.1.5 Fotogenerazione tramite cella fotoelettrochimica

A differenza degli elettrolizzatori alimentati da impianti fotovoltaici, le celle foto-elettrochimiche o celle PEC integrano sistemi di assorbimento di energia solare e di elettrolisi dell'acqua in un unico dispositivo. Il processo può essere rappresentato come un processo fotovoltaico seguito da uno elettrolitico. Nelle celle PEC, l'anodo è un foto-elettrodo realizzato con materiali semiconduttori immerso in una soluzione acquosa di elettrolita. La radiazione solare incidente sull'anodo con sufficiente energia produce il passaggio di elettroni dalla banda di valenza a quella di conduzione del semiconduttore. In questa situazione, le molecole d'acqua in contatto con il foto-elettrodo vengono ossidate, cedendo elettroni che andranno ad occupare le posizioni vacanti nella banda di valenza. La separazione delle cariche genera una differenza di potenziale che permette il trasporto degli elettroni al catodo, dove si ricombinano con gli ioni H+ per formare idrogeno. All'anodo ed al catodo avvengono rispettivamente le reazioni:

$$H_2 O \to 2H^+ + 2e^- + \frac{1}{2}O_2$$
 (2.17)

$$2H^+ + 2e^- \to H_2 \tag{2.18}$$

Il vantaggio offerto dal sistema foto-elettrolitico, rispetto ai due sistemi, fotovoltaico ed elettrolitico, separati, sarebbe quello di una maggiore efficienza dovuta all'eliminazione della fase elettrica intermedia. Assumendo una efficienza del fotovoltaico di circa 11-12 % e dell'80% per il processo elettrolitico, si ricava una efficienza globale del sistema descritto pari a circa il 9%.

I primi studi sulle celle PEC risalgono ai primi anni '70. In linea di massima, le celle PEC sono di più semplice fabbricazione rispetto ai sistemi fotovoltaico-elettrolizzatore, tuttavia, hanno bisogno di molto spazio a terreno, hanno durata di vita bassa, soffrono di alcuni problemi ai materiali e alcuni dettagli operativi/tecnici sono ancora sconosciuti [21].

2.1.6 Produzione foto-biologica

La scoperta della produzione di idrogeno da parte di microrganismi risale al 1939 quando Hans Gaffron osservò che particolari alghe verdi unicellulari erano in grado di produrre idrogeno in presenza di luce. [23] Alcuni sistemi biologici sono in grado di produrre idrogeno in un processo a due fasi: una prima fase in cui si ha fermentazione in assenza di luce anche detta *dark fermentation* all'interno di un bio-reattore ed una seconda fase fotofermentativa in cui alcuni particolari sistemi biologici tra cui, batteri, cianobatteri e micro-alghe assorbendo l'energia solare, con l'azione di enzimi cellulari che svolgono il ruolo di catalizzatori, riescono a scindere la molecola d'acqua in idrogeno e ossigeno. Esistono numerose attività di ricerca che studiano i meccanismi alla base della produzione di idrogeno da parte di sistemi biologici. Gli studi indicano per questi processi un livello di efficienza (rapporto tra l'ammontare di energia prodotta sotto forma di idrogeno e quantità di radiazione solare sfruttata) di circa il 2% e quindi, per il momento, non adeguato ad una produzione su larga scala.

2.1.7 Cicli termochimici

La produzione di idrogeno tramite cicli termochimici viene realizzata per dissociazione di acqua sfruttando calore ad alta temperatura. Il processo termochimico più semplice dal punto di vista concettuale è la termolisi diretta delle molecole d'acqua, che avviene spontaneamente alla temperatura di 2300°C ed ha una resa accettabile a temperature non inferiori ai 3000 °C. Queste temperature sono difficilmente raggiungibili e particolarmente problematiche per la scelta dei materiali. Un altro importante problema è dato dalla necessità di separare in tempi sufficientemente rapidi i prodotti gassosi per prevenire la ricombinazione ed evitare l'esplosione del reattore. Metodi alternativi alla termolisi diretta si basano sull'utilizzo di una serie di reazioni chimiche, che generando e consumando ciclicamente gli stessi composti, hanno lo stesso effetto netto ma possono ridurre la temperatura richiesta fino agli 800 ÷ 1000°C, di modo che il processo sia più facilmente gestibile e meno costoso e, inoltre, si ha la possibilità di produrre idrogeno e ossigeno in punti separati dell'impianto. [24] Il campo di temperature necessario alla realizzazione dei cicli termochimici rende questi processi adatti ad essere alimentati da sistemi solari a concentrazione. L'utilizzo di sola energia solare come vettore energetico e di acqua, ed eventualmente anidride carbonica per il caso della produzione di syngas, come materie prime rende il processo completamente rinnovabile e compatibile con le strategie di sviluppo sostenibile. Tuttavia, volendo fare un'analisi più accurata rispetto all'impatto ambientale prodotto dalle varie tecnologie bisogna tenere in conto di tutta la filiera che dalla produzione arriva al consumo, in cui si considerano tutti i materiali impiegati ed i relativi metodi di estrazione e lavorazione. Per mezzo dei cicli termochimici si riesce ad avere una discreta efficienza di conversione dell'energia solare in energia chimica che almeno in linea teorica è superiore a quella della produzione di combustibili solari tramite elettrolisi dato che quest'ultima prevede il passaggio intermedio di conversione in energia elettrica che è causa di perdite non trascurabili, considerato il rendimento massimo degli elettrolizzatori attualmente disponibili di circa il 70% per l'elettrolisi alcalina e dell'80% per le tecnologie a membrana polimerica. [25]

Lo studio di ricerca sui cicli termochimici ebbe inizio nel 1974, quando un ricercatore N. Verzigoglu ipotizzò di riconsiderare l'idea originaria dell'Energy Depot per scopi civili. Venne proposto in quella occasione, di utilizzare l'energia termica di reattori nucleari per produrre idrogeno tramite cicli termochimici e di utilizzare l'idrogeno prodotto per fornire energia alle industrie ed alle abitazioni civili. Nel giro di pochi anni il numero di pubblicazioni sui cicli termochimici aumentò rapidamente. I primi studi, basandosi su metodi di alimentazione da fonte nucleare, si concentrarono su cicli ad alto numero di reazioni coinvolte e a temperatura massima inferiore ai 900°C, molti dei quali si dimostrarono troppo complicati per applicazioni pratiche. Questo in accordo con l'analisi termodinamica fatta da Abraham e Schreiner (1974), che indica che il minimo numero di step per un ciclo termodinamico operante tra i 20°C ed i 730°C è tre, sulla base della variazione di entropia necessaria. I cicli più semplici, quelli a due step, pur richiedendo temperature più elevate dimostrarono mediamente migliori efficienze. Dopo un decennio di enfasi, l'interesse per i cicli termochimici andò progressivamente diminuendo per la difficoltà di trasferire il ciclo dalla scala di laboratorio ad un prototipo preindustriale. Con il nuovo millennio, l'interesse sui cicli termochimici si è di nuovo destato in quanto è stata presa in considerazione la possibilità di utilizzare calore solare concentrato come fonte di energia primaria [12]. Un programma realizzato dall' U.S. Energy Department ha identificato più di 400 cicli per la produzione di idrogeno da fonte solare, molti dei quali non sono praticamente realizzabili perché economicamente ed energeticamente troppo dispendiosi. I cicli termochimici vengono identificati e classificati in base alla diversa efficienza, alle temperature richieste, al numero ed alla natura dei processi separativi, alla

corrosività, stabilità ed allo stato di aggregazione degli elementi e dei composti coinvolti. Volendo descrivere le caratteristiche e le problematiche di alcuni dei cicli di maggiore interesse, è utile dividerli in tre macrocategorie:

- Cicli basati sullo zolfo;
- Cicli che prevedono come sostanze di ricircolo Ca e Br;
- Cicli basati sugli ossidi metallici.

Di questi cicli mi sono soffermato maggiormente sui cicli ad ossidi metallici, su cui è incentrata l'attività di ricerca svolta nel seguito della tesi.

Tecnologia		Stato di	Emissioni dirette	Tipo di produzione	
		sviluppo	di CO ₂	Distribuita	Centralizzata
	senza	In commercio	Medie/ alte		\checkmark
Reforming del	CCS				
gas naturale	Con	Sviluppo di	Basse	\checkmark	
	CCS	prototipi			
	senza	In commercio	Alte		\checkmark
Gassificazione	CCS				
del carbone	Con	Sviluppo di	Basse		\checkmark
	CCS	prototipi			
Gassificazione di biomassa		Impianti	Basse	\checkmark	\checkmark
		pilota			
Processi foto-biologici		Laboratorio	Basse		\checkmark
		In commercio	Dipendono dalla	\checkmark	\checkmark
Elettrolisi da rete elettrica			generazione di		
			elettricità		
	solare	Ricerca e	Nulle		\checkmark
Cicli		sviluppo			
termochimici	nucleare	Ricerca e	Nulle		\checkmark
		sviluppo			

Tabella 2.2 – Tabella riassuntiva di alcune caratteristiche principali relative ai diversi metodi di produzione dell'idrogeno

Nella tabella sopra, diversi metodi di produzione dell'idrogeno sono messi a confronto paragonando caratteristiche come lo stato di sviluppo, le emissioni di CO_2 ed il tipo di produzione. Le valutazioni espresse sono molto generiche per la pretesa di definire complessivamente una grande vastità di impianti tecnologici. Nel lavoro di ricerca di Wulf e Kaltschmitt del 2018 [16], una *Life Cycle Analysis* comparativa di dieci diversi impianti finalizzati alla produzione di idrogeno da distribuire in Germania nell'anno 2032, i risultati prodotti sono più specifici e più precisi. Tra gli impianti confrontati ci sono elettrolizzatori alcalini e PEM alimentati da energia elettrica proveniente da eolico direttamente installati ti nei siti di distribuzione, un elettrolizzatore ad alta temperatura (*Solid Oxide Electrolyzer Cell*) ed un impianto per la realizzazione del ciclo termochimico zolfo-iodio. Questi ultimi due impianti sono entrambi alimentati da

solare a concentrazione a temperature comprese tra i 700°C ed i 1000 °C ed installati in nord Africa per massimizzare l'efficienza dell'impianto solare. Si è ipotizzata poi la conversione del combustibile prodotto in liquidi organici, trasporto su gomma e via nave e riconversione in idrogeno a destinazione raggiunta. Altri processi produttivi analizzati sono lo steam reforming di metano e biometano, la gassificazione del carbone e di biomassa, il processo chimico-industriale cloro-soda (indicato con la voce substitute) e la foto-fermentazione.



Figura 2.3 – Catena produttiva analizzata nella LCA di Wulf e Kaltschmitt [16]

Alcuni dei risultati prodotti da questa LCA, relativi alle emissioni equivalenti di CO_2 ed al costo del combustibile, sono illustrati nelle figure 2.4 e 2.5.

Come si nota dai grafici nelle figure 2.4 e 2.5 le emissioni climalteranti meno impattanti, per quanto riguarda la sola produzione, sono quelle degli elettrolizzatori e del ciclo S-I. Quest'ultimo, assieme all'elettrolisi ad alta temperatura aumenta presenta un ulteriore importante contributo dato dal trasporto. Per quanto riguarda il costo complessivo la tecnologia più economica è lo SMR. I costi raddoppiano per l'elettrolisi a bassa temperatura mentre sono tra le 5 e le sei volte più elevati per il ciclo S-I.



Figura 2.4 - Emissioni equivalenti di CO_2 per kg di idrogeno disponibile alle utenze finali [16]



Figura 2.5 – Costo specifico della fornitura di idrogeno alle utenze finali [16]

2.1.7.1 Cicli basati sullo zolfo

I cicli termochimici basati sullo zolfo sono stati analizzati con molto interesse, soprattutto grazie alle basse temperature necessarie. Dall'analisi della letteratura sul tema, alcuni principali cicli presi in considerazione per l'accoppiamento ad impianti a concentrazione solare sono il ciclo zolfo-iodio (ciclo S-I), il ciclo ibrido a zolfo (ciclo HyS), ed il ciclo ibrido zolfo-bromo (ciclo SB). Tutti questi cicli hanno in comune la reazione di scomposizione ad alta temperatura dell'acido solforico in biossido di zolfo ed acqua, processo abbastanza problematico per la corrosione dei materiali dovuta alla presenza di sostanze acide ad alta temperatura.

Il ciclo zolfo-iodio è stato descritto per la prima volta dalla General Atomics negli anni '70. Negli anni successivi è stato più volte riproposto ideando diversi schemi di processo, i primi basati su alimentazione da fonte nucleare ed i più recenti da fonte solare.

Il ciclo Si compone delle tre reazioni:

$$H_2 SO_4 \to H_2 O + SO_2 + \frac{1}{2}O_2$$
 (2.19)

$$2H_2O + I_2 + SO_2 \to H_2SO_4 + 2HI$$
 (2.20)

$$2HI \to I_2 + H_2 \tag{2.21}$$

La prima reazione è la decomposizione dell'acido solforico, reazione endotermica che avviene alla temperatura di circa 850°C, per produrre acqua, biossido di zolfo e ossigeno. In questo step l'acido solforico inizialmente in fase liquida viene vaporizzato e deidratato secondo la seguente reazione:

$$H_2 SO_4 \to SO_3 + H_2 O$$
 (2.22)

Seguita dalla scomposizione dell'anidride solforica:

$$SO_3 \to SO_2 + \frac{1}{2}O_2$$
 (2.23)

L'acido solforico in ingresso alla prima reazione proviene dalla seconda reazione e si trova in soluzione acquosa. Tale soluzione va concentrata ed il livello di concentrazione che si raggiunge è un parametro di fondamentale importanza poiché, da un lato un incremento del livello di concentrazione comporta una maggiore potenza termica che deve essere fornita, dall'altro vanno raggiunte elevate concentrazioni di acido solforico al fine di favorire il processo di scissione dello stesso. [20]

Nella seconda reazione, reazione leggermente esotermica, anche nota come reazione di Bunsen, il biossido di zolfo reagisce con acqua e iodio rigenerando l'acido solforico e producendo acido iodidrico, questi acidi prodotti ad una temperatura di circa 120°C si trovano entrambi in fase liquida ed avendo proprietà gravimetriche differenti possono essere separati in colonna di distillazione. La regolazione di

questa reazione è abbastanza complicata, per la formazione di prodotti indesiderati quali lo zolfo o l'acido solfidrico dalle reazioni:

$$H_2SO_4 + 6HI \to S + 3I_2 + 4H_2O$$
 (2.24)

$$H_2SO_4 + 8HI \to H_2S + 4I_2 + 4H_2O$$
 (2.25)

Nella terza ed ultima reazione, endotermica, l'acido iodidrico viene decomposto alla temperatura di circa 300°C in idrogeno e iodio molecolare, che viene riutilizzato nella reazione di Bunsen. Tale reazione è lenta e da prodotti in fase gassosa. Complessivamente nel ciclo zolfo-iodio abbiamo produzione di idrogeno e ossigeno a partire da acqua ed energia termica, tutti gli altri composti sono prodotti intermedi.



Figura 2.6 – Schema di funzionamento del ciclo a zolfo per la produzione di idrogeno

2.1.7.2 Cicli che prevedono come sostanze di ricircolo Ca e Br

Uno dei primi cicli oggetto di ricerca fu individuato dall'istituto italiano ISPRA, e da questo prende il nome *Ispra Mark 1*. Il ciclo si compone delle quattro reazioni:

$$CaBr_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(OH) + 2HBr \qquad 1003K \qquad (2.26)$$

$$Hg + 2HBr \rightarrow HgBr_2 + H_2$$
 523K (2.27)

$$HgBr_2 + Ca(OH) \rightarrow CaBr_2 + HgO + H_2O \qquad 473K \qquad (2.28)$$

$$Hg0 \to Hg + \frac{1}{2}O_2$$
 873K (2.29)

la temperatura massima richiesta è di 730°C, è un ciclo praticamente realizzabile ma ha il limite di utilizzare mercurio, elemento fortemente tossico e poco disponibile sulla crosta terrestre.

Il più conosciuto dei cicli a base di calcio e Bromo è sicuramente il ciclo UT-3. Questo ciclo fu per la prima volta descritto all'università di Tokyo nel 1979. Il processo raggiunge la temperatura massima di 900°C e si compone di quattro reazioni principali che avvengo in quattro differenti reattori a letto fisso:

$$CaBr_2 + H_2O \rightarrow CaO + 2HBr \qquad 1170K \qquad (2.30)$$

$$3FeBr_2 + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 6HBr + H_2$$
 810K (2.31)

$$Fe_3O_4 + 8HBr \rightarrow 3FeBr_2 + 4H_2O + Br_2$$
 130K (2.32)

$$CaO + Br_2 \to CaBr_2 + \frac{1}{2}O_2$$
 700K (2.33)

La prima reazione è più lenta dal punto di vista cinetico rispetto alle altre e pertanto costituisce un fattore limitante per l'intero ciclo poiché le reazioni avvengono tutte in contemporanea. Un altro aspetto penalizzante consiste nella natura stessa delle reazioni eterogenee gas-solido. Affinché queste possano avvenire in reattori a letto fisso, il flusso gassoso attraverso di essi si deve invertire ogni due ore, cosicché dove prima avvenivano reazioni endotermiche si avranno reazioni esotermiche e viceversa. [20]

2.1.7.3 Cicli basati sugli ossidi metallici

I cicli fin ora analizzati, pur avendo il vantaggio di operare a temperature inferiori ai 1000 °C, spesso sono costituiti da reazioni incomplete o da reazioni sia elettrolitiche che termochimiche, da cui deriva il nome di cicli ibridi. In alcuni casi i composti o gli elementi coinvolti sono tossici oppure altamente corrosivi, il che si traduce in difficoltà di realizzazione per la necessità di dover utilizzare materiali specifici costosi e poco diffusi. In questo contesto, i cicli basati sugli ossidi metallici possono costituire una valida alternativa per la loro semplicità, generalmente sono cicli a due step in cui si formano composti non tossici e non corrosivi, a partire da materie prime facilmente reperibili e poco costose. Il principale ostacolo alla realizzazione di questi cicli è la temperatura richiesta compresa tra i 1000°C ed i 2000°C, tuttavia, negli ultimi anni sono stati fatti significativi progressi nel campo della progettazione dei reattori solari aumentando le temperature ammissibili e rendendoli adatti ad operare nei campi di temperatura necessari per i cicli ad ossidi metallici. Concettualmente, un ciclo basato sull'utilizzo degli ossidi metallici a due step prevede una prima reazione, endotermica, in cui si realizza la rigenerazione dell'ossido metallico e la produzione di ossigeno. Nella seconda reazione, esotermica e a temperatura inferiore rispetto alla prima, l'ossido ridotto reagisce con l'acqua per produrre idrogeno gassoso e dando luogo alla riformazione dell'ossido metallico alla valenza maggiore per essere riciclato al primo step.



Figura 2.7 – Schema di funzionamento del ciclo ad ossidi metallici per la produzione di idrogeno [24]

I cicli termochimici basati sulle coppie di ossidi metallici possono essere utilizzati anche per la trasformazione dell'anidride carbonica in monossido di carbonio e quindi per la produzione di syngas usando come materie prime sia acqua che anidride carbonica. In tal caso le reazioni diventano:

$$M_x O_x \to xM + \frac{y}{2}O_2 \tag{2.34}$$

$$xM + yCO_2 \to M_xO_x + yCO \tag{2.35}$$

La maggior parte dei cicli basati su coppie ossido/metallo non sono realizzabili perché richiedono temperature troppo elevate della reazione di riduzione. Alcuni esempi del caso appena descritto sono le coppie MoO_2/Mo , SnO_2/Sn , TiO_2/TiO_{2-x} , MgO/Mg, CaO/Ca. Al contrario, per altre coppie quali ad esempio Co_3O_4/CoO , Mn_3O_4/MnO la reazione di idrolisi è fortemente endotermica e rende il processo non realizzabile praticamente. [25]

Gli ossidi metallici vengono distinti in volatili e non volatili a seconda dello stato di aggregazione dei prodotti della reazione di riduzione che avviene nel primo step. Nei cicli ad ossidi metallici volatili, il metallo prodotto nel primo reattore, in fase gassosa, deve essere condensato rapidamente per evitare la ricombinazione con l'ossigeno. Alcuni cicli di notevole interesse sono basati sulle coppie ZnO/Zn per quanto riguarda il caso dei volatili, mentre sulle coppie Fe_3O_4/FeO , $CeO_2/CeO_{2-\delta}$, le ferriti miste e le perovskiti per i non volatili.

Il ciclo ad ossido di zinco è in via di sperimentazione a partire dai primi anni 2000, soprattutto presso il PSI in Svizzera dove sono state effettuate numerose prove utilizzando un reattore a cavità rotante da 10 kW denominato ROCA. Il ciclo è composto dai due step reattivi:

$$ZnO \to Zn + \frac{1}{2}O_2 \tag{2.36}$$

$$Zn + H_2 O \to ZnO + H_2 \tag{2.37}$$

Nel primo step avviene la dissociazione dell'ossido di zinco all'interno del reattore solare a temperatura di circa 1800°C. L'elevata temperatura della reazione di riduzione richiede che il reattore sia realizzato con materiali estremamente resistenti. Per ridurre la temperatura si può introdurre un gas inerte che favorisca la reazione che, tuttavia, può essere difficile da separare dall'ossigeno introducendo una ulteriore complicazione. Lo zinco prodotto nel primo reattore in fase gassosa deve essere trasportato al secondo reattore evitando che si verifichi ricombinazione con l'ossigeno, fenomeno che tende ad avvenire essendo entrambe le specie in fase gassosa. La separazione dei prodotti gassosi è un aspetto di cruciale importanza per questo ciclo. La ricerca si è concentrata sul diluire e raffreddare bruscamente i prodotti fino a portarli a temperature inferiori al punto di saturazione dello zinco. È stato dimostrato che l'efficienza del processo separativo aumenta se lo zinco viene diluito con un gas inerte, di modo da diminuire i siti di nucleazione dell'ossido. Poiché il raffreddamento rapido del vapore di zinco introduce irreversibilità di processo dovute al rapido raffreddamento sono in fase di ricerca metodi elettrolitici per la separazione dei gas ad alta temperatura. Nel secondo step si ha la reazione dello zinco con l'acqua per produrre idrogeno oppure con l'anidride carbonica per produrre monossido di carbonio. In questa fase la formazione di uno strato di ossido di zinco sulla superficie dello zinco solido o fuso rallenta il processo, per cui, perché questa reazione sia efficace e più completa, lo zinco fornito all'idrolizzatore deve essere vaporizzato sotto forma di nanoparticelle e il calore necessario allo scopo può essere fornito direttamente dall'idrolisi che è una reazione esotermica.



Figura 2.8 – Schema di funzionamento del ciclo ZnO/Zn per la produzione di syngas [26]

Il ciclo Fe_3O_4/FeO , presentato per la prima volta nel 1977 da Nakamura, si basa sulla riduzione della magnetite (Fe_3O_4) per produrre wustite (FeO). Questa reazione, a pressione ambiente, è termodinamicamente efficiente per temperature superiori ai 2000°C. La wustite prodotta nel reattore

solare sarà poi idrolizzata a temperatura inferiore agli 800°C per ottenere idrogeno e magnetite. Le due reazioni sono rispettivamente:

$$Fe_3O_4 \to 3 FeO + \frac{1}{2}O_2$$
 (2.38)

$$3 FeO + H_2O \to Fe_3O_4 + H_2$$
 (2.39)

Come per il ciclo ad ossido di zinco, la prima reazione di riduzione è fortemente endotermica mentre la seconda reazione di scomposizione dell'acqua è leggermente esotermica.

Questo ciclo ha il vantaggio di evitare il problema della ricombinazione del metallo con l'ossigeno grazie al fatto che il metallo prodotto nel primo reattore non è in fase gassosa e, inoltre, permette la rimozione continua dell'ossigeno favorendo l'avanzamento della reazione. La quantità di energia solare necessaria a produrre 1 kg di idrogeno corrisponde alla somma del calore sensibile richiesto per portare 1 mole di magnetite dai 600°C ai 2100°C (446.51 kJ), dell'entalpia della reazione di riduzione (242.84 kJ) e del calore sensibile e di vaporizzazione necessario a riscaldare l'acqua da 25°C a 600°C (64.9 kJ). Da questi valori e dal potere calorifico superiore dell'idrogeno (286 kJ/mol) si ricava una efficienza teorica del processo pari al 37.1%, tuttavia se si riuscisse a recuperare tutto, o gran parte del calore rilasciato nella fase di raffreddamento dei prodotti di riduzione, il rendimento potrebbe raggiungere anche il 60% [29].



Figura 2.9 – Schema di funzionamento del ciclo ideale ad ossidi di ferro Fe₃O₄/FeO con flussi di calore scambiati tra le temperature operative di 600 K e 2300 K

La fusione della magnetite (1597°C) e della wustite (1377°C) avviene a temperature inferiori a quelle necessarie alla reazione di riduzione, e per questo motivo si verifica agglomerazione delle particelle di Fe_3O_4 e degradazione delle prestazioni del ciclo per l'alternarsi di fusione e solidificazione dell'ossido.

Per questo motivo sarebbe utile ridurre la temperatura della reazione di riduzione della magnetite, cosa che avrebbe effetti benefici anche sull'efficienza del processo per la richiesta energetica e per le perdite termiche più basse. Tale riduzione di temperatura può essere ottenuta con l'abbassamento della pressione parziale dell'ossigeno nel reattore e/o dopando con altri metalli l'ossido di ferro.

La riduzione della pressione parziale dell'ossigeno fino a valori compresi tra $10^{-7} \div 10^{-10}$ bar ridurrebbe sostanzialmente la temperatura della reazione di riduzione portandola a circa 1350 °C. Tuttavia, bisogna considerare che le apparecchiature necessarie a mantenere tali pressioni comporterebbero maggiori costi ed altri input energetici nell'impianto. [29]

Altra soluzione per ridurre la pressione parziale dell'ossigeno è di lavorare, invece che in presenza di aria atmosferica, in un flusso di gas inerte detto sweep gas. Come sweep sono stati presi in considerazione azoto, argon o altri gas non condensabili che, tuttavia, richiedono elevata energia per essere separati ed espansi a pressioni fortemente subatmosferiche. Il vapore stesso può essere utilizzato come sweep gas poiché risulta inerte durante la riduzione della magnetite. Esistono tuttavia delle problematiche legate all'utilizzo di uno sweep gas; esso risulta come un carico termico parassita e può rallentare la riduzione intralciando il trasporto di massa dell'ossigeno prodotto dalla superficie.



Figura 2.10 - Energia libera di Gibbs in funzione della temperatura per la riduzione di Fe_2O_3 alle pressioni parziali di ossigeno di 0.001, 1 e 6 bar [39]

La sostituzione parziale del ferro nella matrice della magnetite con altri metalli quali ad esempio manganese, cobalto, nichel o zinco forma ferriti miste del tipo $(Fe_{1-x}M_x)_3O_4$ che permettono di abbassare notevolmente la temperatura della reazione di riduzione, portandola nel range 1350 ÷ 1450 °C, ed allo stesso tempo producono specie ridotte del tipo $Fe_{1-x}M_xO$ che conservano una buona efficienza nella produzione di idrogeno. Un problema riscontrato sia nel ciclo magnetite/wustite che nei cicli a ferriti miste è dato dalla sinterizzazione dell'ossido di ferro dopo pochi cicli. Tale sinterizzazione consiste in un aumento delle dimensioni delle particelle che riducono così la resa di idrogeno. Una soluzione a questo problema è quello di depositare i reagenti su un supporto di ossido di zirconio monoclinico (m- ZrO_2) che limita il processo di agglomerazione e sinterizzazione delle particelle di ferrite poichè ha punto di fusione più alto ed inoltre non interagisce chimicamente nel processo. [30] In alternativa, composti ceramici come t-PSZ (partially-stabilized tetragonal zirconia) e c-YSZ (yttria-stabilized cubic zirconia) possono essere utilizzati come supporti inerti al posto del m- ZrO_2 . Il ciclo delle ferriti con supporto di c-YSZ riesce a ridurre il fenomeno della sinterizzazione delle particelle di ferrite per la incorporazione degli ioni di ferro all'interno della struttura cristallina di YSZ a temperature superiori ai 1400°C, formando una nuova soluzione solida avente caratteristiche migliori.

La ricerca si è concentrata non solamente sull'ottimizzazione del ciclo e dei materiali coinvolti ma anche sullo sviluppo di ricevitori/reattori che garantiscano una buona produttività di idrogeno. Per la complessità del ciclo termochimico ad ossidi di ferro o di ferriti appena descritto, si intuisce la progettazione del reattore solare è un compito non banale. Tra le principali tipologie di reattori solari proposte per questi cicli ci sono: i reattori volumetrici con strutture a nido d'ape o a schiume ceramiche rivestite di magnetite o di ferriti di vario tipo descritte dal progetto europeo HYDROSOL; il reattore ad anelli rotanti *CR5* proposto da Driver et al. in cui delle alette di materiale reattivo attaccate agli anelli attraversano ciclicamente le due zone del reattore in cui avviene la riduzione dell'ossido e la scissione dell'acqua; il reattore a letto fluido proposto da Gokon in cui reagiscono ferriti del tipo $NiFe_2O_4$ supportate da m- ZrO_2 .

Per quanto riguarda la fase di idrolisi, la cinetica di reazione peggiora con il passare del tempo per la formazione di uno strato di Fe_3O_4 avente bassa permeabilità sulla superficie delle particelle che si ispessisce gradualmente e per cui si rende necessario far precedere alla reazione con il vapore d'acqua un processo di polverizzazione meccanica della wustite. Inoltre, dalle previsioni basate sulla termodinamica e confermate dagli esperimenti effettuati per la riduzione della magnetite ad alta temperatura all'interno di reattore solare, si è osservata la formazione non stechiometrica di fasi della wustite del tipo $Fe_{1-y}O$ invece della formazione stechiometrica di *FeO*. Questo fenomeno si verifica perché i processi termici solari, essendo caratterizzati da transitori di riscaldamento e raffreddamento piuttosto rapidi, favoriscono la formazione di difetti e vacanze nella struttura microscopica dell'ossido. In definitiva, l'efficienza del processo di idrolisi è influenzata sia dai difetti presenti nella struttura fisica, che dalla dimensione delle particelle utilizzate, oltre alla temperatura di reazione ed al tempo di permanenza all'interno del reattore.

Nel 2006 Abanades e Flamant dimostrarono per primi la possibilità di produrre idrogeno o syngas tramite un ciclo termochimico a due step basato sigli ossidi di cerio. Le due reazioni di riduzione solare e di idrolisi sono:

$$2CeO_2 \to Ce_2O_3 + \frac{1}{2}O_2 \tag{2.40}$$

$$Ce_2O_3 + H_2O \to 2CeO_2 + H_2$$
 (2.41)

Negli esperimenti svolti da questi due ricercatori, Ce_2O_3 viene prodotto nella reazione di riduzione solare a temperatura di 2000 °C in atmosfera inerte ed a pressione subatmosferica, condizioni nelle quale CeO_2 si trova allo stato liquido, cosa che introduce complicazioni per la possibilità che vapori di ossido possano fuoriuscire dal reattore con eventuale perdita di reagenti e per la riduzione dell'efficienza nella separazione dell'ossigeno data dalla riduzione della superficie disponibile perché la reazione avvenga. L'ossido prodotto dalla riduzione è polverizzato in particelle del diametro di 50 ÷ 150 µm e, successivamente, è fatto reagire con vapore d'acqua. L'interesse per questo ciclo è dovuto soprattutto all'ottima reattività dell'ossido di cerio (III) nella reazione di idrolisi. Infatti, la produttività di idrogeno per grammo di reagente di 2,9 mmol/g è sensibilmente più alta della gran parte dei cicli termochimici sin ora proposti, anche se più bassa di quella del ciclo ad ossido di zinco (12,3 mmol/g) e del ciclo magnetite/wustite (4,3 mmol/g) per cui bisogna tenere in conto delle problematiche già menzionate, ossia della ricombinazione dei prodotti gassosi nel ciclo ad ossido di zinco e dell'elevata sinterizzazione dovuta alla temperatura di riduzione simile a quella di fusione della magnetite nel ciclo ad ossidi di ferro. Per ridurre la temperatura di riduzione e quindi evitare il problema della liquefazione di *CeO*₂ sono stati condotti studi sul dopaggio dell'ossido di cerio con Zr, Sm oppure con ossidi dei metalli di transizione MO_x (dove il metallo sarebbe Mn, Ni, Fe oppure Cu) che seppure abbiano effetti benefici per la riduzione riducono l'efficienza della reazione di idrolisi rispetto all'ossido di cerio puro.

Un gruppo di ricerca del California Institute of Technology ha proposto un ciclo basato sulla riduzione non stechiometrica dell'ossido di cerio (IV), che ha resa di idrogeno inferiore rispetto al ciclo stechiometrico ma diminuisce sensibilmente la temperatura di riduzione risolvendo i problemi dati dalla liquefazione dell'ossido, del tipo:

$$Ce_{2-\delta_{ox}} \rightarrow Ce_{2-\delta_{red}} + (\frac{\delta_{red} - \delta_{ox}}{2})O_2$$
 (2.42)

$$Ce_{2-\delta_{red}} + (\delta_{red} - \delta_{ox})H_2O \rightarrow Ce_{2-\delta_{ox}} + (\delta_{red} - \delta_{ox})H_2$$
 (2.43)

Dove δ_{red} rappresenta la non stechiometria successiva alla reazione di riduzione δ_{ox} quella successiva alla reazione di ossidazione con acqua. La rimozione dell'ossigeno avviene tramite introduzione di vacanze nella struttura cristallina di CeO2, che non cambia durante l'intero ciclo grazie alle ottime proprietà fisiche di questo materiale. Maggiore è il grado di non-stechiometria che si riesce a realizzare, aumentando la temperatura e diminuendo la pressione parziale di ossigeno del reattore, e maggiore sarà la quantità di ossigeno separato e conseguentemente di idrogeno prodotto. I valori di $\delta_{red}=0$ e $\delta_{red}=0,5$ corrispondono rispettivamente ai due ossidi di cerio IV e III, infatti, per δ_{red} =0,5 si ha riduzione completa di CeO_2 in Ce_2O_3 con mutazione della struttura cristallografica (δ =0,5 \rightarrow $CeO_{2-\delta}$ = $CeO_{1,5} \equiv Ce_2O_3$). I valori di δ compresi tra questi due estremi originano una notevole quantità di fasi intermedie, e, come dimostrato tramite l'analisi termogravimetrica (TGA) è possibile raggiungere valori molti prossimi allo 0,5 con tempi di reazione dell'ordine di pochi minuti. La riduzione è tipicamente condotta a temperature di 1500°C e a pressioni parziali di ossigeno comprese tra $10^{-6} \div 10^{-6}$ bar, mentre l'ossidazione con vapore d'acqua avviene a 600 ÷ 1000 °C e pressioni parziali di ossigeno decisamente più basse, comprese tra $10^{-20} \div 10^{-10}$ bar, per evitare che l'ossigeno possa reagire con l'ossido al posto dell'acqua introducendo perdite di efficienza. La variazione, notevole se paragonata ad altri materiali utilizzati in cicli non-stechiometrici, dell'entropia di CeO2 associata al trasferimento di ossigeno garantisce una bassa differenza di temperatura tra i due step del ciclo e cinetica delle reazioni abbastanza rapida.[31] Le dimostrazioni pratiche condotte in laboratorio per la produzione di idrogeno o di syngas tramite cicli ad ossido di cerio alimentati da reattori solari hanno prodotto efficienze solar-tofuel che si aggirano attorno allo 0,5% per i primi esperimenti ed hanno raggiunto il 5,25% utilizzando un reattore a cavità di seconda generazione che migliora lo scambio termico e di massa [31]. Allo stato attuale, la produzione commerciale su larga scala di combustibili solari tramite cicli ad ossidi di cerio è ancora limitata dalla scarsa efficienza di conversione energetica.

Più recentemente, materiali del gruppo delle perovskiti del tipo $ABO_{3-\delta}$, simili a quelli utilizzati nelle membrane permeabili delle celle a combustibile e nelle batterie metallo-aria, sono stati proposti come alternativa all'ossido di cerio per i cicli non stechiometrici con l'obiettivo di migliorare l'efficienza della reazione di riduzione e di ridurre le temperature del ciclo. Il ciclo a due step delle perovskiti, analogamente a quello dell'ossido di cerio, è descritto dalle reazioni:

$$ABO_{3-\delta_{ox}} \to ABO_{3-\delta_{red}} + (\frac{\delta_{red} - \delta_{ox}}{2})O_2$$
(2.44)

$$ABO_{3-\delta_{red}} + (\delta_{red} - \delta_{ox})H_2O \to ABO_{3-\delta_{ox}} + (\delta_{red} - \delta_{ox})H_2$$
(2.45)

I valori più elevati di δ ottenibili nel ciclo delle perovskiti causano una produttività di idrogeno teorica maggiore rispetto a quello dell'ossido di cerio. Gli elementi dopanti questo materiale possono essere inseriti nei siti cationici sia A che B e perciò il numero di composti potenzialmente realizzabile è decisamente elevato, con almeno 27 elementi sostituibili nel sito A e 35 nel sito B, permettendo di avere una grande variabilità delle proprietà termodinamiche. Alcuni composti dalle prestazioni notevoli sono: le perovskiti LSM (Lantanio-Stronzio-Manganese $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$) per l'elevata attività della reazione di idrolisi; i composti del tipo $LaAlO_3$ dopati con Sr e Mn $(La_{1-x}Sr_xMn_yAl_{1-y}O_{3-\delta})$ con produttività di idrogeno, migliore di quella di CeO2, di circa 300 µmol/g per un ciclo con temperatura di riduzione di 1350°C e temperatura di ossidazione di 1000°C.[25] Rispetto a CeO2 i potenziali composti da utilizzare in un ciclo termochimico dovrebbero avere maggiore variazione di entropia data dal trasferimento di ossigeno, che produrrebbe una diminuzione della temperatura operativa tra i due step del ciclo. In aggiunta, dovrebbero avere variazione di entalpia piccolo per elevata non stechiometria data dalle vacanze di ossigeno ed al contrario, variazione di entalpia significativa per bassi valori di δ , questo produrrebbe rilascio di ossigeno a temperature inferiori ed ossidazione a temperature superiori rispetto ai materiali con entalpia costante al variare della stechiometria. Inoltre, nella valutazione dei materiali, è importante condurre gli esperimenti per la stima dell'efficienza utilizzando bassi rapporti del gas ossidante sul combustibile prodotto ($H_20: H_2$; $C0_2: C0$) inferiori a 10:1 per evitare di sovrastimare le prestazioni del ciclo. [31]

3. REATTORI SOLARI PER LA PRODUZIONE DI COMBUSTIBILI

Negli impianti a concentrazione solare finalizzati alla produzione di combustibili green, in cui, quindi, l'energia solare piuttosto che essere convertita in energia elettrica da immettere in rete ed utilizzare in tempi brevi viene accumulata sotto forma di legami chimici con la possibilità di essere conservata per lunghi periodi, le tecnologie per la concentrazione solare sono del tutto simili a quelle descritte nei paragrafi precedenti mentre il ricevitore/reattore è, in questo caso, un dispositivo che svolge la doppia funzione di captare la radiazione solare e far avvenire al suo interno reazioni chimiche utili alla produzione del combustibile. Le temperature necessarie alla realizzazione dei cicli termochimici sono piuttosto variabili considerata la notevole quantità dei cicli ad oggi individuati ed in generale si aggirano all'interno del range 800 ÷ 2000 °C, motivo per cui è preferibile alimentare questi processi sfruttando la concentrazione della radiazione solare tramite collettori a disco parabolico per impianti da pochi kW oppure tramite impianti a torre centrale per potenze di un ordine di grandezza superiore rispetto al disco parabolico. Inizialmente, la ricerca si è concentrata sulla realizzazione di cicli termochimici alimentati da calore proveniente da impianti nucleari. In questo caso la progettazione del reattore è semplificata perché non è necessario che lo stesso dispositivo svolga la doppia funzione di ricevitore e reattore, ma il calore è trasportato all'interno del reattore da un fluido termovettore. Dopo alcuni anni, l'attenzione si è spostata sui reattori solari sia per la diffusione degli impianti solari a concentrazione sia per le basse temperature raggiungibili utilizzando calore di recupero da impianti nucleari. Gli impianti solari rendono realizzabili un maggior numero di cicli, tra cui tutti i cicli a due soli step come per il caso degli ossidi metallici. La fase di riduzione termica degli ossidi metallici richiede reattori in grado di operare a temperature di 1300°C e superiori, che ha richiesto il concepimento di nuove tipologie di reattori in grado di rispondere a requisiti ancora più stringenti rispetto alle configurazioni a cavità isolata che fino a pochi anni fa rappresentavano l'avanzamento ultimo della tecnologia in questo campo. Difatti, per queste temperature e per la presenza di ambiente ossidante si utilizzano materiali ceramici per il rivestimento interno che non sono resistenti agli shock termici caratteristici degli impianti solari per l'intermittenza della radiazione. I criteri possibili per la classificazione dei reattori solari sono diversi. Una prima generica classificazione è basata sul meccanismo di trasferimento del calore all'interno del reattore di tipo diretto o indiretto. Analogamente a quanto visto in precedenza per i ricevitori, si hanno reattori:

ad irraggiamento diretto (DIRs), in cui la radiazione solare è direttamente incidente sul materiale reagente all'interno del reattore che può essere un fluido o, più spesso, solido sotto forma di particolato oppure in una struttura solida. Questo tipo di ricevitori è di tipo volumetrico in quanto la radiazione penetra e viene assorbita all'interno dell'intero volume dell'assorbitore. Spesso le condizioni operative richiedono che l'assorbitore sia fisicamente separato dall'ambiente esterno, per mezzo di una finestra vetrata, per garantire condizioni di pressione non atmosferica oppure perché la reazione di scomposizione termica avviene in presenza di gas inerte e non di aria. Nel caso delle strutture solide, che sono matrici o schiume metalliche e ceramiche oppure strutture di canali a nido d'ape, l'assorbitore è rivestito di materiale reagente ed è necessario che oltre ad assorbire bene la radiazione abbia un buono scambio termico con l'esterno per riscaldare il vapore d'acqua o l'anidride carbonica. Il flusso termico scambiato durante la reazione di riduzione può essere decisamente elevato, considerato che il raffreddamento è dovuto sia all'endotermicità della reazione che alla differenza di temperatura tra il flusso di gas e la struttura solida. Questo tipo di design, tuttavia, ha lo svantaggio di poter fissare una massa limitata di materiale riducente sul supporto solido, riducendo la superficie attiva disponibile per lo sviluppo della reazione. Per questo motivo, nel singolo ciclo si ha produzione di combustibile limitata e per raggiungere produttività soddisfacenti sono necessari molti cicli e quindi una cinetica di reazione spinta [Kodama, 2017]. D'altro canto, i reattori a particolato solido, su cui è stato fatto un grande lavoro di ricerca nei tre decenni passati, garantiscono scambio termico efficiente verso una grande massa di materiale riducente senza produrre eccesive sollecitazioni nei materiali che rivestono le pareti interne del ricevitore. La progettazione non è banale per la necessità di mantenere in sospensione il particolato per mezzo di correnti di gas ed evitando il contatto con la superficie trasparente. Per i reattori a letto fluido sono state proposte nuove configurazioni dei concentratori solari di tipo *beam down*, quindi con la radiazione entrante nel ricevitore da un'apertura sul soffitto, che sono vantaggiose per la possibilità di costruire reattori di grossa taglia installati al livello del suolo ed in cui il letto fluido non è a diretto contatto con la finestra vetrata [33];



Figura 3.1 – Schema di funzionamento di reattori ad irraggiamento diretto: (a) a particolato solido e (b) a letto fluido

ad irraggiamento indiretto (IIRs), in cui la radiazione viene assorbita delle superfici esposte del ricevitore e successivamente trasmessa per conduzione e convezione al materiale reagente. Il vantaggio principale è quello di evitare l'utilizzo della superficie trasparente che rappresenta una delle difficoltà tecnologiche maggiori per quanto riguarda la scelta dei materiali. L'esempio più comune di questa categoria è quello dei ricevitori tubolari e, tuttavia, nel campo della produzione di combustibili solari si preferisce utilizzare ricevitori ad irraggiamento diretto per via delle temperature più elevate rispetto ad altre applicazioni, alle quali i problemi legati alla resistenza meccanica dei materiali, ai flussi termici ammissibili, ed alle perdite nel trasferimento di calore dovute resistenza termica elevata delle pareti esterne dell'assorbitore a quelle temperature.

Una classificazione più specifica può, invece, essere fatta sulle modalità di funzionamento dei reattori, secondo lo schema in figura sotto:



Figura 3.2 – Classificazione dei reattori in base alla tipologia [zsembinski]

Dall'analisi della letteratura fatta da Zsembinszki et Al. [34] nel 2018 è emerso che sono state sviluppate 68 diverse configurazioni di reattori per la produzione di combustibili solari ad alta temperatura, di cui 48 di questi operanti a temperatura superiore a 1000°C. la maggior parte dei reattori (81%) è del tipo ad irraggiamento diretto e la tipologia costruttiva più diffusa è a letto fisso (50%), cui seguono quelli a letto fluido (21%) e quelli rotativi (15%). I reattori a letto fisso, in cui il catalizzatore viene mantenuto in uno spazio solidale con il reattore stesso, sono generalmente più semplici da modellizzare e più economici da realizzare, non consumano energia per scopi necessari allo svolgimento del processo ma possono avere numerosi problemi per il trasferimento di massa e di calore inefficiente, per le perdite di pressione elevate e per la difficolta di irraggiare uniformemente i reagenti. In un reattore a letto fluido un flusso di gas o liquido passa attraverso il letto solido e va a riempire lo spazio interparticellare. Ad una certa velocità di flusso, per garantire la quale occorre spendere energia, il solido inizia ad espandersi e la superficie superiore del letto assume un profilo mobile. Ciò garantisce un eccellente mescolamento dei reagenti ed ottimo scambio termico, che avviene direttamente tra le fasi solide e gassose. Nelle applicazioni solari ad alta temperatura i reattori a letto fluido possono soffrire corrosione dei componenti interni ed è decisamente complicato modellizzare la fluidodinamica interna.

È evidente che non esiste un unico tipo di configurazione dei reattori solari che può essere utilizzata per tutti i processi termochimici e la diversità dei problemi riguardanti i diversi cicli ha portato a sviluppare configurazioni piuttosto diverse tra loro. In ogni caso, il livello di maturità di queste tecnologie è ancora scarso e significativi miglioramenti devono essere fatti per garantire efficienze di conversione solare che rendano la produzione di combustibili solari competitiva sul mercato. In alcuni casi poi, la scarsità di dati reperibili in letterature non permette di avere informazioni chiare sull'efficienza effettiva. [34].

3.1 Reattori per i cicli ad ossidi metallici

Per quanto riguarda i cicli ad ossidi metallici, non in tutti i reattori sono progettati per ospitare l'intero ciclo. In alcuni reattori avviene solamente la fase di riduzione termica dell'ossido mentre in altri si ha anche la scissione dell'acqua e dall'anidride carbonica. Nei cicli volatili i prodotti della reazione di riduzione sono in fase gassosa, con l'ossido metallico o con il metallo miscelato con l'ossigeno. Per la separazione delle specie e per evitarne la ricombinazione è necessario un raffreddamento brusco della miscela cosa che impedisce la realizzazione dei due step del ciclo all'interno dello stesso reattore. Per questi casi è necessario progettare due reattori, uno solare in cui avviene la reazione di riduzione ed un altro in cui avviene la produzione del combustibile, nel quale il calore prodotto dalla reazione esotermica può essere sfruttato per mantenere il livello di temperatura necessario. Con questo tipo di configurazione di impianto le due fasi del processo sono disaccoppiate, con la conseguenza che non è necessario che avvengano contemporaneamente: la reazione di riduzione avviene sfruttando l'energia solare per cui durante le ore di luce, mentre il combustibile può essere prodotto in qualsiasi momento. Per i cicli ad ossidi metallici, le due fasi del processo hanno condizioni operative sensibilmente differenti. La riduzione dell'ossido è favorita alle alte temperature, che difficilmente riescono ad andare al di sotto dei 1400°C, alle basse pressioni parziali di ossigeno ed in presenza di gas inerte piuttosto che di aria atmosferica. La seconda fase, quella in cui viene prodotto il combustibile, è favorita da temperature più basse e da pressione parziale elevata di vapore d'acqua o anidride carbonica. Riguardo la temperatura generalmente compresa tra i 700°C ed i 1000°C, si vuole che questa sia bassa per la necessità di evitare la riduzione dell'ossido metallico contemporaneamente alla separazione dei gas reagenti, fenomeno che diventa significativo al di sopra di determinati valori che dipendono dalla specifica reazione, ma allo stesso tempo non troppo bassa per non rallentare la cinetica della reazione. Per massimizzare l'efficienza dell'intero ciclo, la differenza di temperatura tra le due fasi deve essere tenuta in conto ed il calore rimosso al termine della prima fase deve essere recuperato e riutilizzato. [30]

3.1.1 Reattore CR5

Tra le configurazioni di reattori proposte per il ciclo degli ossidi di ferro e per quello delle ferriti miste si riporta quella denominata CR5 (counter rotating ring receiver/reactor/recuperator) sviluppata da un gruppo di ricercatori nei *Sandia National Laboratories*. In questo reattore avvengono entrambe le fasi del ciclo, la riduzione termica dell'ossido a valenza maggiore e l'ossidazione dell'acqua o dell'anidride carbonica. Questo dispositivo è particolarmente interessante per la capacità di trasportare i reagenti attraverso le due diverse aree del reattore, operare in continuo, separare i prodotti gassosi ed inoltre, può essere facilmente accoppiato con concentratori a disco. l'assorbitore volumetrico e mobile è funzionale a mitigare gli svantaggi del flusso solare non uniforme e, soprattutto, è in grado di recuperare il calore di scarto della riduzione termica. Consiste in una serie di anelli o dischi controrotanti con alette lungo il perimetro. Le alette contengono la ferrite, solitamente su un supporto. Ciascun anello ruota nella direzione opposta rispetto ai due adiacenti ad una velocità nell'ordine di 1 rpm o meno. Lo spessore delle alette reattive è minore rispetto a quello dell'anello in mode che la radiazione solare riesce a penetrare in profondità e i flussi gassosi ad essere trasportati adeguatamente attraverso la ferrite. Il flusso solare irradia

le alette sul bordo per una lunghezza nominale di circa un quarto del perimetro, mentre sul lato opposto avviene l'idrolisi dell'acqua. Le restanti due zone sono adiabatiche e necessarie al recupero di calore controcorrente, che avviene soprattutto per scambio radiativo. Viene mantenuta la stessa pressione in tutte le zone del reattore per minimizzare il passaggio di gas attraverso le sezioni del recuperatore.



Figura 3.3 – Schema di funzionamento del reattore CR5

L'utilizzo di uno sweep gas inerte come argon, elio o azoto facilita il trasporto dell'ossigeno fuori dal dispositivo e ne riduce la pressione parziale nella zona di riduzione termica. Per la vaporizzazione e il preriscaldamento dell'acqua, si può utilizzare il calore di scarto proveniente dalla reazione esotermica, tenendo conto delle inefficienze del recuperatore. Inoltre, dato che il materiale reagente è presente in un supporto, il CR5 è compatibile con diversi orientamenti a prescindere dalla gravità, quindi può essere utilizzato assieme ad un collettore parabolico.

Il CR5 necessità particolari caratteristiche sul materiale. Gli anelli ceramici, tutti i componenti meccanici necessari alla rotazione e le alette di materiale reattivo devono mantenere l'integrità della struttura ed alta reattività lungo migliaia di cicli termici esposti a temperature fino ai 1500 °C. La superficie deve essere ampia per favorire le interazioni gas – solido e l'assorbimento della radiazione solare indicente e quindi deve possedere anche elevata assorbanza. Per le alette È stata definita una struttura monolitica con geometria tridimensionale complessa realizzata tramite la tecnica del *robocasting*, sviluppata dai laboratori del Sandia. Componenti robotici controllati da un computer depositano un impasto ceramico composto di polvere ceramica e acqua al 15% circa con tracce di altri componenti chimici attraverso una siringa su delle basi riscaldate di forma prestabilita secondo le esigenze. Come materiale hanno utilizzato una miscela composta dal 25% in peso di ferrite al cobalto ($Co_{0,67}Fe_{02,33}O_4$) supportata da materiale ceramico del tipo YSZ per miglioramento delle prestazioni della reazione di riduzione e per limitare i problemi legati alla fusione della ferrite. [35]

Prove di laboratorio risalenti al 2011 hanno mostrato resistenza dei componenti del reattore per alcune centinaia di cicli ed efficienze di conversione *solar-to-fuel* attorno al 2%, ancora decisamente lontane dall'obiettivo iniziale del 20%.

3.1.2 Reattori a letto fluido per i cicli ad ossidi metallici non volatili

Nel 2008, Kodama et al. hanno proposto un reattore con configurazione a letto fluido per i cicli ad ossidi metallici non volatili, che nelle sperimentazioni svolte negli anni successive è stato testato prevalentemente con ferriti ed ossidi di cerio. Il reattore è costituito da un cilindro di acciaio inossidabile avente un'apertura nella parte superiore, isolate dall'esterno con un vetro, da cui entra la radiazione solare, che lo rende utilizzabile unicamente con concentratori solari del tipo *beam down*. I gas sono introdotti nel reattore dal basso mentre il letto fluido è direttamente irraggiato attraverso l'apertura superiore. Al centro del reattore è presente un tubo cilindrico che divide la zona del letto fluido in una regione interna ed una anulare. La circolazione del particolato solido costituente il letto fluido, che raggiunge naturalmente temperature più elevate nella regione superiore esposta alla radiazione, avviene dall'alto verso il basso nella regione anulare e viceversa in quella interna, garantendo una distribuzione di temperatura più uniforme rispetto ai convenzionali reattori a letto fluido. Un altro vantaggio rispetto ai normali design a letto fluido è che il flusso di gas è necessario solamente nella regione interna del tubo cilindrico, che è piccola rispetto al volume totale, con conseguente risparmio energetico per la fluidificazione. [32]



Figura 3.4 – Schema di funzionamento del reattore a letto fluido proposto da Kodama [32]

Durante prove svolte con ferriti del tipo $NiFe_2O_4$ supportate da ossido di zirconio monoclinico (m-ZrO₂) con portata di gas fluidificante di azoto e simulatore solare da 2,6 kW, la superficie del letto ha raggiunto la temperatura di 1200÷1600 °C mentre il fondo era a 1000÷1200 °C, a seconda della portata di azoto utilizzata. Il materiale riducente è stato preparato utilizzando particelle di ossido di zirconio e rivestendole di ferrite per ottenere un prodotto la cui percentuale in peso di ferrite era del 18,5% con un diametro delle particelle nel range 200÷700 µm. Dopo l'irraggiamento, la ferrite ridotta veniva trasferita in un secondo reattore a letto fisso per reagire con vapore d'acqua a 1000 °C. Circa il 24÷44 % di $NiFe_2O_4$ era convertito nella fase ridotta che al termine della reazione era completamente riossidata. In questo sistema non era necessaria la polverizzazione dei grani di ferrite e ossido di zirconio, in quanto la produttività del ciclo rimaneva invariata al variare della dimensione del particolato. Per questo motivo, i successivi reattori sono stati progettati per ospitare entrambe le fasi del ciclo semplicemente variando la portata di gas introdotto da azoto a vapore d'acqua. A distanza di pochi anni, nel 2012, la stessa configurazione di reattore è stata utilizzata per realizzare il ciclo ad ossidi di cerio da Omori et al., e nel 2016 all'università di Niigata è stato installato un prototipo di reattore di taglia più grande accoppiato ad un simulatore solare da 30 kW composto da 19 lampade allo xenon e specchi ellittici con cui vengono attualmente condotte prove utilizzando ossidi di cerio. [33]

4. ANALISI TERMOGRAVIMETRICA

4.1 Caratteristiche dell'analisi e degli strumenti di misura

L'analisi termogravimetrica (TGA) è una tecnica sperimentale in cui la massa di un campione è misurata in funzione della temperatura oppure del tempo. Le prove possibili sono di tre tipologie: isoterme o statiche in cui la massa è misurata in funzione del tempo a temperatura costante; quasistatiche in cui la temperatura viene aumentata in step sequenziali alternati da intervalli isotermi durante i quali il campione raggiunge la stabilità prima del riscaldamento successivo; dinamiche quando la temperatura aumenta continuamente in maniera lineare fino al valore massimo imposto. I risultati dell'analisi termogravimetrica sono riportati sul grafico cartesiano avente per ordinata i valori misurati della variazione di massa e per ascissa la temperatura oppure il tempo. La curva ottenuta in questo modo è detta curva TG. È necessario correggere le misure rilevate dallo strumento per l'errore di misura introdotto della variazione di densità del gas contenuto nella fornace al variare della temperatura. Infatti, senza applicare questa correzione il campione misurato mostrerà un aumento di massa non veritiero. Quando un corpo di volume *V* viene immerso in un fluido, riceve una spinta idrostatica proporzionale al volume del fluido spostato secondo la relazione:

$$F(T) = V * \rho(T) * g \tag{4.1}$$

dove $\rho(T)$ è la densità del gas, la cui dipendenza dalla temperatura è descritta da:

$$\rho = \rho_0 \frac{T_0}{T} \tag{4.2}$$

 $con \rho_0$ densità del gas in condizioni standard e T_0 =298K è la temperatura standard.

Per correggere questo errore solitamente si effettua una prova "a vuoto", per poi sottrarre la curva "a vuoto" da quella effettiva. In questo modo si rimuove il contributo dato dalla variazione di densità non solo del gas, ma anche di tutti i componenti che si trovano all'interno della fornace, anche se non si tiene in conto della variazione di densità del campione, che di solito introduce un errore trascurabile.

Un'altra curva significativa ricavabile direttamente dalla curva TG è la sua derivata prima, che rappresenta il tasso di variazione di massa in funzione della temperatura o del tempo e prende il nome di curva DTG (*Differential Thermogravimetric*). [36] Le termobilance moderne, poi, sono equipaggiate per registrare i segnali della DTA (*Differential Thermal Analysis*). L'analisi termica differenziale misura la differenza di temperatura che si produce tra un campione ed un riferimento inerte, facendo variare la temperatura nel tempo. Uno strumento DTA è costituito da un portacampione che integra una termocoppia, da una fornace, da un sistema di programmazione della temperatura e da un sistema di registrazione dei dati. Le due termocoppie sono collegate ad un voltmetro: una misura la temperatura del riferimento inerte e l'altra la temperatura del campione da analizzare. All'aumentare della temperatura, quando il campione subisce una trasformazione di fase o altri processi endo o esotermici, si registra una differenza di temperatura tra campione e riferimento che viene letta sul voltmetro che collega le termocoppie. Questo perché il calore fornito non è più correlato alla temperatura mediante il solo calore specifico, ma parte del calore diviene

calore latente o il calore prodotto da reazioni esotermiche provoca un maggiore aumento di temperatura nel campione. L'area del picco di un fenomeno può essere correlata alla variazione di Entalpia mediante la seguente equazione:

$$A = \frac{m * \Delta H}{\lambda * g} \tag{4.3}$$

dove λ è la conducibilità termica del campione mentre g è un fattore geometrico. [37]

Inoltre, la termogravimetria abbinata all'analisi dei gas mediante spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FTIR) o gascromatografia (GC)oppure spettrografia infrarossa permette di analizzare qualitativamente e quantitativamente i componenti gassosi rilasciati dal campione in esame. Questo tipo di approccio, che prevede l'accoppiamento di almeno due dispositivi, è conosciuto come EGA o *Evolved Gas Analysis*.

Lo strumento utilizzato per le prove svolte in laboratorio è il termogravimetro modello NETZSCH STA 2500 Regulus. Le componenti principali di questo strumento sono:

Termobilancia con risoluzione di 0,03 µg e capacità massima di carico di 1 g, costituita da due bracci simmetrici che fungono da supporti: uno per il riferimento, l'altro, inserito nella fornace, per il campione. La tecnologia è basata sul monitoraggio elettronico tramite fotodiodi per il rilevamento continuo della posizione dei bracci della bilancia. Il caricamento del campione avviene dall'alto per garantire protezione contro la condensazione e la contaminazione. Questo particolare dispositivo è dotato di un sistema automatico per la compensazione della spinta idrostatica su un vasto range di temperature, per cui non si rende necessario eseguire la misura "a vuoto";



Figura 4.1 - design schematico della termobilancia presente nel NETZSCH STA 2500 Regulus [38]

- Fornace realizzata in materiale refrattario per il raggiungimento di temperature fino a 1600 °C
- Crogioli per il contenimento del campione in materiale inerte e refrattario;
- Sistema di controllo della temperatura realizzato mediante l'utilizzo di termocoppie in platino rivestite di materiale ceramico poste all'interno della fornace in prossimità del campione da analizzare;
- Sistema di ventilazione e ricircolo dei gas utile a controllare l'atmosfera all'interno della fornace ed eliminare eventuali gas prodotti a seguito della degradazione del materiale analizzato. Le misure possono essere effettuate in atmosfera inerte, ossidante oppure in condizioni di vuoto e grazie ad un controllore dedicato è possibile variare il flusso di gas introdotto durante la prova;
- Sistema di registrazione in continuo del peso del campione con curve TG prodotte in valore assoluto della variazione di massa (mg) oppure in valore relativo (%). [38]

4.2 Analisi termogravimetrica applicata al ciclo ad ossidi di ferro

4.2.1 Realizzazione del ciclo con ossidazione in aria

La prima prova, svolta nei laboratori del Politecnico il 26 ottobre utilizzando il termogravimetro descritto nel paragrafo precedente, è stata condotta utilizzando come riferimento il lavoro di ricerca di Bush e Loutzenhiser [39] in cui viene condotta un'analisi termodinamica e cinetica del ciclo Fe_2O_3/Fe_3O_4 per la produzione di monossido di carbonio da energia solare servendosi dei risultati prodotti dall'analisi termogravimetrica. L'analisi termogravimetrica è consistita in una prova isoterma alla temperatura di 1350°C, alla quale le reazioni di riduzione ed ossidazione sono entrambe termodinamicamente favorite. All'interno della fornace, dopo una fase di stabilizzazione di 5 minuti alla temperatura ambiente si è impostato un primo transitorio di riscaldamento con variazione lineare di temperatura di 20 °C/min fino al raggiungimento dei 1350°C. Successivamente, mantenendo costante la temperatura si sono realizzati 10 cicli composti da una prima fase di riduzione termica della durata di 15 minuti in atmosfera inerte prodotta tramite un flusso costante di Argon di 80 ml/min ed una seconda fase di ossidazione, anche questa di 15 minuti, in atmosfera ossidante con flusso di gas di 80 ml/min avente composizione 50% aria e 50% Argon, avente sia funzione di gas protettivo per il dispositivo che di sweep gas utile allo smaltimento dei prodotti di reazione. Il campione analizzato nei laboratori del Politecnico è di 21,495 mg di polvere di Fe_2O_3 disponibile in laboratorio, di cui non si hanno informazioni riguardo alla purezza ed alla morfologia. La polvere è stata disposta in un crogiolo di allumina rivestito di platino e la temperatura è stata misurata con una termocoppia tipo S. Nel grafico sotto è riportata la curva TG relativa alla prova sopra descritta.

Ciclo nr.°	Segmento nr.º	T iniziale / Durata o ΔT / T finale
-	1	20°C / 00:05 / 20°C
-	2	20°C / 20,0(K/min) / 1350°C
1	3	1350°C / 00:15 / 1350°C
1	4	1350°C / 00:15 / 1350°C
2	5	1350°C / 00:15 / 1350°C
Z	6	1350°C / 00:15 / 1350°C
0	19	1350°C / 00:15 / 1350°C
)	20	1350°C / 00:15 / 1350°C
10	21	1350°C / 00:15 / 1350°C
10	22	1350°C / 00:15 / 1350°C
-	23	1350°C /-20,0(K/min) / 25°C

Tabella 4.1 - Programma termico della prova del 26 ottobre 2020



Fig. 4.2 - Curva TG per la prova isoterma sopra descritta. La curva in nero rappresenta la massa relativa con i valori indicati dall'asse secondario, quella in rosso la temperatura in misurata dalla termocoppia situata in prossimità del campione.

I valori riportati sull'asse verticale secondario, quelli della massa relativa sono ricavati a partire dalla misura iniziale della variazione di massa (Δm) tramite la relazione:

$$m_r = \frac{m_0 - \Delta m}{m_0} * 100 \tag{4.4}$$

dove m_0 sta ad indicare la massa la massa del campione completamente ossidato, al termine della fase di ossidazione del quinto ciclo. Assumendo di avere utilizzato un campione puro di 21,495 mg di Fe_2O_3 , dopo la completa riduzione si produce una massa di Fe_3O_4 di 20,778 mg, corrispondente al 96,6% della massa iniziale. Il bilancio si ricava dalla reazione:

$$4Fe_3O_4 + O_2 \leftrightarrow 6Fe_2O_3 \tag{4.5}$$

considerando la massa molare dell'ematite di 159,69 g/mol, la massa molare della magnetite di 231,54 g/mol e quella dell'ossigeno molecolare di 32 g/mol. [41] Da questi dati si capisce che nella prova svolta non si verifica mai riduzione completa dell'ematite in magnetite, al contrario dell'ossidazione per cui la conversione in ematite è completa. La diminuzione iniziale, fino al minuto 75 circa, della massa relativa non è reale ma dovuta alla stabilizzazione dello strumento di misura. Per lo stesso motivo, consideriamo le misure attendibili a partire dal quinto ciclo, in quanto l'aumento graduale della massa osservabile nei primi quattro cicli è anch'esso dovuto alla stabilizzazione dello strumento. Dal quinto ciclo in poi le misure sembrano avere una buona ripetibilità, anche se durante la fase di ossidazione l'altezza finale del plateau mostra un leggero aumento di ciclo in ciclo. Questo è il motivo per cui si è assunta la massa del campione al termine della fase di ossidazione del quinto ciclo come massa di riferimento del campione completamente ossidato. Questa ipotesi introduce in realtà un'approssimazione, seppure piccola, come dimostrato dal fatto che gli ultimi cicli raggiungono valori di massa relativa lievemente superiori al 100%.

Rispetto alla prova svolta nei laboratori del Politecnico, l'analisi termogravimetrica condotta da Bush e Loutzenhiser presenta alcune differenze sia per le caratteristiche della prova che nei risultati prodotti. Il flusso di gas utilizzato è di 100 ml/min di ossigeno e argon in percentuali rispettivamente 20% e 80% durante la fase di ossidazione e di solo argon durante la riduzione. Entrambe le prove sono isoterme alla temperatura di 1350°C e realizzano 10 cicli grazie alla variazione della pressione parziale di ossigeno tra le due fasi. Dall'analisi del grafico si nota come lo strumento di misura, un termogravimetro modello NETZSCH STA 449 F3 Jupiter, abbia prodotto misure stabili e ripetibili sin dal primo ciclo, che il campione di ossido utilizzato viene completamente ridotto ad ogni ciclo mentre non raggiunge la completa ossidazione, con variazioni leggere della quantità di materiale ossidato da un ciclo all'altro. Questa differenza nei risultati prodotti dalle due prove potrebbe essere dovuta alla diversa composizione del gas utilizzato oppure alla diversa struttura morfologica del campione utilizzato. Come accennato nei capitoli precedenti, la morfologia del materiale utilizzato può influenzare fortemente la cinetica di reazione andando a modificare il tasso di diffusione delle molecole di gas nella struttura del solido. [27] Sull'asse delle ordinate è riportata la variazione di massa relativa del campione, dove il valore 0 corrisponde ad ossidazione completa, dove l'intero campione è costituito di ematite, mentre il valore -3,33 corrisponde alla massa del campione completamente ridotto in magnetite. La spezzata verde, invece, sta ad indicare la percentuale di ossigeno presente nella miscela di gas protettivo.



Figura 4.3 - Curva TG per la prova di Bush e Loutzenhiser [39]

Per avere una raffigurazione che illustri con maggiore chiarezza l'evoluzione dei differenti cicli è utile sovrapporre sullo stesso grafico i tratti di curva relativi a cicli distinti. Per il presente lavoro la sovrapposizione è stata riportata solamente per i cinque cicli finali che, come già detto, sono quelli ritenuti validi. Un ciclo è composto dalla fase di riduzione e la successiva fase di ossidazione. Per ogni ciclo la massa iniziale è data dal valore di massa del campione nell'istante in cui inizia la sua riduzione, ovvero quando la curva DTG, derivata prima della curva TG interseca l'asse delle ascisse. Allo stesso modo si identifica la massa all'inizio della fase di ossidazione, la curva DTG si annulla e da quell'istante la curva TG comincia a crescere. Dal grafico sono evidenti le considerazioni fatte in precedenza sulla completa riduzione del campione nel lavoro di riferimento al contrario del presente lavoro. Si nota anche come nel primo caso il campione non venga completamente ossidato e la velocità della conversione sia piuttosto variabile di ciclo in ciclo, mentre nel secondo caso si ha ossidazione completa in tempi decisamente brevi rispetto alla durata del segmento di 15 minuti e con una buona ripetibilità.



Figura 4.4 – Curva TG con cicli sovrapposti. (a) grafico da Bush e Loutzenhiser [39]. (b) grafico dalle prove svolte nei laboratori del Politecnico

La conversione temporale da ematite a magnetite e viceversa è calcolata come:

$$\alpha(t) = \frac{m(t) - m_0}{m_{\infty} - m_0}$$
(4.6)

dove m_0 indica la massa iniziale ed m_∞ la massa all'istante finale della fase di riduzione o di ossidazione. Per la definizione data, il grado di avanzamento della reazione $\alpha(t)$ è una funzione che assume valori compresi tra 0 ed 1, ed in particolare in questo caso assume precisamente valore 0 all'inizio della reazione ed 1 alla fine, dalla definizione data di m_0 ed m_∞ come valori iniziale e finale e non come valori di conversione nulla e conversione completa del campione.



Figura 4.5 – Grado di avanzamento $\alpha(t)$ della reazione (a) di riduzione e (b) di ossidazione in funzione del tempo.

La velocità di reazione è la derivata di $\alpha(t)$ nel tempo:

$$r(t) = \frac{\partial \alpha}{\partial t} \tag{4.7}$$

I grafici di r(t) in figura sotto sono stati ricavati a partire dalla curva TG utilizzando il metodo delle differenze finite all'indietro, ed i valori ricavati sono espressi in s^{-1} .



Figura 4.6 – Tasso di avanzamento r(t) della reazione (a) di riduzione e (b) di ossidazione in funzione del tempo.

Entrambe le reazioni hanno velocità massima di avanzamento all'inizio del processo che poi tende gradualmente a zero. L'ossidazione completa del campione avviene in poco più di un minuto, intervallo di tempo sensibilmente inferiore dell'intera durata del segmento, e l'intervallo di campionamento dello strumento, di 15 secondi, è troppo ampio per mostrare con accuratezza l'andamento di r(t) nell'area del picco iniziale. La velocità massima di reazione ricavata dal grafico per l'ossidazione è più di due volte superiore rispetto alla riduzione. Osservando la r(t) per la fase di riduzione si nota come questa converga verso zero, per cui si può presuppore che il valore della massa relativa intorno a -0,7% raggiunto nella curva TG sia un valore asintotico, e che quindi pur aumentando la durata del segmento la riduzione del campione sarebbe comunque parziale alle condizioni in cui è stata svolta la prova.

Siccome l'ossidazione del campione è avvenuta ad opera dell'ossigeno presente nell'aria, non ha senso per questa prova parlare di produttività del combustibile. È possibile, tuttavia, analizzare i dati relativi alla produzione di ossigeno per avere indicazioni sull'efficienza della fase di riduzione, e del ciclo in generale. Per ricavare l'ossigeno prodotto durante ogni ciclo si è fatto riferimento alla variazione di massa del campione dall'inizio alla fine della fase di riduzione. Questa variazione è equivalente alla massa di ossigeno prodotto. Successivamente, passando per la massa molare dell'ossigeno si è ricavato il numero di moli prodotte. Considerando le moli prodotte relative alla massa di ossido inserita nella fornace, di 21,495 mg, si è arrivati alla produzione specifica di ossigeno per grammo di Fe_2O_3 illustrata in tabella sotto per i

differenti cicli.



Figura 4.7 – Produzione specifica di ossigeno per i cicli da 6 a 10

4.2.2 Riduzione in presenza di idrogeno ed ossidazione con CO2

La seconda prova svolta nei laboratori del Politecnico prende spunto dal lavoro di ricerca svolto da Farooqui, Lorca e Santarelli nel quale viene studiata la reattività e la cinetica del ciclo basato sugli ossidi di ferro per la separazione dell'anidride carbonica. Utilizzando anidride carbonica come agente ossidante la conversione di Fe_3O_4 in Fe_2O_3 avviene con cinetica di reazione decisamente più lenta rispetto all'ossidazione in aria in cui l'ossigeno è direttamente disponibile per la reazione. Ad esempio, a 900 °C livelli di monossido di carbonio di sole 10 ppm impediscono tale conversione. [41] Per questo motivo dopo una iniziale riduzione del campione iniziale di ematite in magnetite si assume di realizzare la conversione ciclica tra Fe_3O_4 ed FeO.



Figura 4.8 – Equilibrio termodinamico per l'ossidazione di FeO utilizzando anidride carbonica [40]

Il grafico sopra descrive l'equilibrio termodinamico a pressione ambiente delle reazioni:

R1
$$CO_2 + 3 FeO \rightarrow Fe_3O_4 + CO$$
 (4.8)

R2
$$CO_2 + 3,807 Fe_{0,947}O \rightarrow 1.202 Fe_3O_4 + CO$$
 (4.9)

R3
$$CO_2 + Fe \rightarrow FeO + CO$$
 (4.10)

$$R4 \qquad \qquad C + CO_2 \to 2 CO \qquad (4.11)$$

R5
$$3 FeO + 5 CO \rightarrow Fe_3C + 4 CO_2$$
 (4.12)

Tramite il calcolo della costante di equilibrio K_P data da:

$$K_P = e^{(\frac{-\Delta G_T}{RT})} = \frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} = \frac{P_{total} * x_{CO}}{P_{total} * x_{CO_2}} = \frac{x_{CO}}{x_{CO_2}} = \frac{1 - x_{CO_2}}{x_{CO_2}}$$
(4.13)

Le curve R1 ed R2 crescono con la temperatura perché l'ossidazione di *FeO*, sia stechiometrico che non stechiometrico, è endotermica. L'equilibrio della reazione R3, al contrario, si sposta verso i reagenti all'aumentare della temperatura perché la reazione è esotermica. Le reazioni R4, reazione di Boudouard, ed R5, di produzione di carburo di ferro, avvengono in concomitanza con effetti notevoli per temperature superiori agli 800 °C. [40] R5 ha l'effetto opposto di quello voluto, ossia consuma monossido di carbonio per produrre anidride carbonica. Per questo motivo la temperatura operativa della prova isoterma svolta è stata impostata ad 800 °C.

La prova è consistita in un riscaldamento iniziale di 20°C/min da temperatura ambiente fino ad 800°C del campione in un flusso di 80 ml/min di argon seguito da cinque cicli a temperatura costante. Ogni ciclo è composto di una fase di riduzione della durata di 15 minuti in presenza di una miscela di gas al 50%-Ar, 49,5%- N_2 , e 0,5%- H_2 ed una fase di ossidazione di 30 minuti con un flusso di 20%- CO_2 , 80%-Ar. Tra la fase di riduzione e quella di ossidazione c'è una fase di stabilizzazione di 5 minuti in presenza di solo argon per assicurarsi di rimuovere completamente l'idrogeno dalla fornace e, allo stesso modo, si ha una fase di stabilizzazione successiva all'ossidazione prima di cominciare il nuovo ciclo. La portata complessiva di gas immessa in tutte le fasi della prova è di 80 ml/min. La strumentazione utilizzata, compreso il crogiolo in allumina, è la stessa della prima prova, così come il campione utilizzato, polvere di Fe_2O_3 morfologicamente non caratterizzata, che in questo caso ha massa iniziale di 28,02 mg. Nella tabella sotto è illustrato il programma termico.

Sia nel presente lavoro, che in quello di riferimento la riduzione del campione di magnetite è realizzata, come già detto, in un flusso di argon e azoto inerti e con lo 0,5% di idrogeno come agente riducente. La riduzione della magnetite in wustite da parte dell'idrogeno avviene secondo la reazione:

$$Fe_3O_4 + H_2 \to 3FeO + H_2O$$
 (4.14)

mentre la riduzione termica in atmosfera inerte segue la reazione:

$$2 Fe_3 O_4 \to 6 FeO + O_2 \tag{4.15}$$

Quest'ultima reazione è decisamente più difficile da realizzare rispetto alla riduzione da parte di agenti riducenti come l'idrogeno ed il monossido di carbonio. In particolare, come già visto nel capitolo 2, per avere riduzione termica efficiente degli ossidi di ferro è necessario raggiungere temperature attorno ai 2000°C oppure operare a pressioni parziali di ossigeno molto basse da realizzare utilizzando pompe per vuoto, sweep gas inerti o vapore d'acqua. Perciò, poiché la prova è stata fatta alla temperatura di 800 °C che è bassa relativamente alla fase di riduzione, immettendo idrogeno, seppure in percentuale molto piccola, all'interno della fornace si migliorano le prestazioni di questa fase in termini di velocità e conseguentemente di grado di avanzamento della reazione. [42]

Ciclo nr.°	Segmento nr.º	T iniziale / Durata o ΔT / T finale
-	1	20°C / 00:05 / 20°C
-	2	20°C / 20,0(K/min) / 800°C
	3	800°C / 00:15 / 800°C
1	4	800°C / 00:5 / 800°C
1	5	800°C / 00:30 / 800°C
	6	800°C / 00:5 / 800°C
	19	800°C / 00:15 / 800°C
F	20	800°C / 00:5 / 800°C
5	21	800°C / 00:30 / 800°C
	22	800°C / 00:5 / 800°C
-	23	800°C /-20,0(K/min) / 25°C

Tabella 4.2 - Programma termico della prova del 27 ottobre 2020



Figura 4.9 - Curva TG per la prova isoterma sopra descritta

Anche in questo caso si osserva nella curva TG una iniziale fase di stabilizzazione del valore della variazione di massa per cui sono stati analizzati solamente gli ultimi quattro cicli, considerando il primo non valido. La misurazione è stata interrotta alcuni minuti prima della fine del transitorio finale di abbassamento della temperatura. Non avendo sottoposto il campione ad analisi strutturale al termine della prova, ad esempio tramite diffrazione dei raggi x, non si hanno informazioni certe sulla composizione degli ossidi prodotti e sulla presenza di altri composti quali, ad esempio, il carburo di ferro. Ipotizzando di avere una iniziale riduzione termica completa del campione da ematite in magnetite, la massa corrispondente passerebbe da 28,02 mg a 27,086 mg. Quest'ultimo valore è stato preso come massa del campione completamente convertito in Fe_3O_4 che, per come è stata costruita la curva TG, corrisponde valore mostrato al termine della fase di ossidazione del secondo ciclo. Se poi, durante i quattro cicli analizzati, si realizzasse conversione completa da Fe_3O_4 ad FeO e viceversa, la massa del campione oscillerebbe tra 27,086 mg e 25,214 mg, oppure esprimendola in termini di massa relativa tra il 100% ed il 93,09%, dove quest'ultimo valore rappresenta il riferimento per la completa conversione in wustite, non riportato sul grafico per chiarezza di visualizzazione. Quindi, osservando la curva TG si nota che la riduzione del campione è solamente parziale mentre l'ossidazione è completa e riporta il campione allo stato iniziale ad ogni ciclo.

La velocità di reazione r(t), illustrata in figura 4.11, sia per la riduzione che per l'ossidazione, come nella precedente prova e come era prevedibile, raggiunge valori massimi nei secondi iniziale della fase per poi decrescere gradualmente. Per quanto riguarda la fase di riduzione si ha un picco iniziale molto meno netto della fase di ossidazione e dopo questo, almeno per gli ultimi tre cicli, la pendenza della curva non è sempre negativa ma si osserva un massimo relativo attorno al minuto 8. Di ciclo in ciclo, il valore massimo della velocità è più elevato e viene raggiunto in tempi più stretti, per cui seppure i dati siano raccolti solamente per quattro cicli, le prestazioni della riduzione sembrano migliorare nel corso del tempo. Altro elemento da sottolineare è l'interruzione della fase di riduzione prima che questa sia completa e con valori della velocità di reazione ancora lontani dallo zero, da cui si deduce che, in queste condizioni operative, impostando tempi di riduzione più ampi la conversione del campione sarebbe più elevata. Al contrario, per quanto riguarda l'ossidazione la velocità di reazione converge a valori prossimi allo zero nei primi 10 minuti, per cui, l'intervallo scelto di 30 minuti è troppo ampio e sarebbe opportuno ridurlo per aumentare l'efficienza di conversione dell'anidride carbonica. Per i quattro cicli osservati, le prestazioni della reazione di ossidazione si riducono leggermente con il tempo, che si traduce in produttività di monossido di carbonio più bassa di ciclo in ciclo. Aumentando il numero di cicli della prova, magari modificando il programma termico come appena detto, si avrebbero informazioni più attendibili circa la stabilità e la ripetibilità del ciclo.



Figura 4.10 – Curva TG con sovrapposizione degli ultimi quattro cicli



Figura 4.11 – Tasso di avanzamento r(t) delle reazioni (a) di riduzione con la successiva stabilizzazione e (b) di ossidazione

La produzione specifica di ossigeno e di monossido di carbonio è stata ricavata analogamente a quanto fatto per la prova precedente. Per il monossido di carbonio si è tenuto conto del fatto che la variazione di massa del campione dall'inizio alla fine della fase di ossidazione equivale alla massa di ossigeno persa dall'anidride carbonica. Confrontando i dati ottenuti con quelli dell'articolo di riferimenti si nota come la produttività di *CO* del presente lavoro sia di un ordine di grandezza più bassa. Le differenze, in fase di impostazione e preparazione della prova sono numerose e le previsioni che possono essere fatte sono in linea con i risultati ottenuti. Nelle prove di Farooqui et Al., per prima cosa, il campione utilizzato è
composto dal 30% in peso di Fe_2O_3 supportato da allumina. Rispetto all'ossido puro, i campioni con supporti inerti come TiO₂, Al₂O₃, SiO₂, YSZ e ZrO₂ hanno mostrato velocità di reazione più elevata, grazie all'aumento della superficie disponibile per lo sviluppo della reazione, e stabilità fisica superiore del ciclo per la mitigazione del fenomeno dell'agglomerazione dei grani. [43] Il supporto di allumina è stato scelto tra gli altri per le migliori prestazioni dimostrate e, tuttavia, in cicli multipli di riduzione ad elevata temperatura si è visto che gli atomi di ferro si legano alla struttura di allumina e non sono più in grado di reagire con l'agente ossidante. Per questo motivo il supporto è stato pretrattato con cationi divalenti, come il magnesio, per giungere alla composizione finale 30%- Fe_2O_3 , 70%- $Al_{0.71}Mg_{0.29}O_{1.35}$ e dimensione media delle particelle 73 micron. [40] In secondo luogo, la portata di gas o miscela di gas utilizzata è di 120 ml/min rispetto agli 80 ml/min del presente lavoro. Questo produce risultati migliori sia durante la fase di riduzione del campione, in cui l'idrogeno presente per il 5% in miscela (0,5% nel presente lavoro) porta ad un avanzamento maggiore della reazione, che durante la fase di ossidazione in cui essendo la portata di anidride carbonica maggiore si ha cinetica di reazione più veloce. Altro fattore non trascurabile è dato dalla maggiore durata della fase di riduzione di 30 minuti rispetto ai 15 minuti, che come osservato in precedenza per il presente lavoro, non sono sufficienti per la conversione completa del campione e terminano mentre la riduzione è ancora in corso. Nella figura 4.13 sono riportati i valori di produzione specifica di monossido di carbonio per dodici differenti prove: a temperatura costante per le temperature di 700°C, 800°C, 900°C e 1000°C, e per ciascuna di queste temperature con concentrazione percentuale di CO_2 durante l'ossidazione del 20%, 30% e 40%. I valori più elevati di produttività si hanno per la prova a 900 °C e concentrazione di anidride carbonica del 40%, leggermente superiori rispetto alla prova a 1000 °C perché durante quest'ultima si ipotizza che la produzione di carburo di ferro sia negativamente impattante. Dai grafici si osserva ancora come la differenza di prestazioni per le prove a differente concentrazione di anidride carbonica sia abbastanza marcata a 700 °C ed 800°C mentre non così evidente per temperature superiori.



Figura 4.12 – Produzione specifica di ossigeno e monossido di carbonio per la prova svolta nei laboratori del Politecnico per i cicli da 2 a 5



Figura 4.13 – Produzione specifica di monossido di carbonio per le prove isoterme ad (a) 700 °C, (b) 800 °C, (c) 900 °C, (d) 1000 °C. [40]

5. MODELLAZIONE NUMERICA DEL REATTORE SOLARE

Il modello numerico sviluppato in questo capitolo è utile a simulare il sistema concentratore - reattore solare reale disponibile presso l'Energy Center Lab di Torino. La simulazione è stata sviluppata utilizzando il software COMSOL Multiphysics, una piattaforma di simulazione adatta a molti ambiti differenti in cui è possibile integrare tutti i passaggi del flusso di modellazione, partendo dalla definizione di geometrie, delle proprietà dei materiali e delle equazioni fisiche utilizzate per simulare uno specifico processo fino alla produzione dei risultati in forma numerica e grafica. Le simulazioni vengono effettuate utilizzando il metodo degli elementi finiti FEM, in cui si cercano soluzione approssimate dei problemi descritti da equazioni differenziali alle derivate parziali riducendole ad un sistema di equazioni algebriche. Nel presente caso sono state svolte due differenti simulazioni: la prima per modellare il concentratore parabolico, utile a verificare che la potenza termica depositata sul ricevitore ed il campo di temperatura prodotto sia compatibile con il processo di riduzione, mentre nella seconda simulazione i risultati prodotti nella prima parte sono stati adeguati al caso con trasferimento di calore per convezione dalle pareti del ricevitore verso l'aria esterna e verso il flusso di gas attraversante il ricevitore internamente. Il ricevitore - reattore a disposizione in laboratorio è un dispositivo estremamente semplice consistente in un cilindro di allumina in cui viene immesso un flusso di argon utile a rimuovere l'ossigeno prodotto nella regione centrale in cui è contenuto il materiale riducente.

5.1 Modellazione della concentrazione solare

Il disco parabolico modellato prende a riferimento il dispositivo presente presso l'Energy Center, un concentratore solare della El. Ma. Srl – Electronic Machining. È composto da un paraboloide in alluminio rivestito internamente di un film polimerico riflettente ad elevata efficienza ottica. Il sistema dispone di un sistema di inseguimento solare automatico a due assi indipendenti, azimut ed elevazione, finalizzato all'orientamento automatico del paraboloide in modo da ricevere la radiazione solare con il miglior angolo di incidenza possibile istante per istante, con precisione teorica di 0,015°. Questo concentratore ha una superficie captante di 4,5 m^2 con rendimento ottico dell'80%. Considerando una potenza media direttamente irradiata di 800 $\frac{W}{m^2}$, secondo la scheda tecnica del dispositivo, la potenza concentrata risulta pari ad 2,8 kW e nel fuoco si possono raggiungere temperature superiori a 1800 °C. [44] La geometria del dispositivo e completamente definita dai tre parametri: diametro dell'apertura, lunghezza focale e angolo di rim. Nota la lunghezza focale (f) del disco di 0,92 m ed il diametro dell'apertura (D) di 1,80 m è possibile ricavare l'angolo di rim secondo la relazione:

$$\psi = \arctan\left(\frac{\frac{D}{2}}{f - \frac{\left(\frac{D}{2}\right)^2}{4f}}\right) = 52,129^{\circ}$$
(5.1)

Il paraboloide solare è stato modellato utilizzando la libreria ottica integrata nel software che prende il nome di *Ray Optics Module*. Questo strumento permette di simulare la propagazione delle onde elettromagnetiche, l'interazione con le superfici e quindi di calcolare il percorso della luce. Tra i vari metodi disponibili si è scelto di utilizzare l'approccio probabilistico basato sul metodo Montecarlo, perché in questo modo si ha la possibilità di trattare i raggi generati come onde che possono essere riflesse rifratte o assorbite dalle superfici del modello, ed inoltre, consente di tenere in considerazione diversi fattori di influenza come, ad esempio, il *sunshape* e la rugosità superficiale dello specchio. Questo tipo di simulazione genera centomila raggi incidenti sulla superficie del concentratore in punti distinti che saranno poi riflessi verso il fuoco, tenendo conto di un angolo di deviazione aleatorio. A ciascun raggio viene assegnata una potenza fissa il cui valore dipende dalla potenza impostata per la sorgente luminosa. Nel modello approntato si è tenuto conto di diversi fattori, già trattati nei capitoli precedenti, per cui la radiazione non viene concentrata unicamente nel punto focale ma nella regione circostante il punto focale secondo una distribuzione descrivibile tramite una gaussiana:

- Assorbimento di parte della radiazione incidente da parte del concentratore per la riflessività non ideale dello specchio. Come specificato nella scheda tecnica del dispositivo la potenza riflessa è l'80% di quella incidente;
- Rugosità superficiale dello specchio che causa la modifica dell'angolo di riflessione della radiazione;
- Sunshape, termine con cui si fa riferimento alla distribuzione radiale dell'energia solare incidente sul piano focale. Questa distribuzione è causata dall'oscuramente del bordo solare o *limb darkening* e dallo scattering atmosferico. L'oscuramento del bordo solare è dovuto alla maggiore densità ed alla maggiore temperatura al centro della sfera solare che quindi emette radiazioni più intense rispetto al bordo. Ulteriore elemento da tenere in conto per quanto riguarda la distribuzione di energia nel piano focale è il non parallelismo dei raggi solari incidenti sulla terra. Come già visto nel capitolo 1, questo dipende dal diametro del disco solare e dalla distanza tra sole e terra che determinano un cono con semiangolo di apertura θ_s di 4,65 mrad per la radiazione incidente. In questo modello la radiazione circumsolare, ovvero quella parte di radiazione proveniente dalla regione luminosa che circonda il disco solare, è stata trascurata. [45]



Figura 5.1 – Riflessione della radiazione solare all'interno di un cono con semiangolo di apertura θ_s di 4,65 mrad a causa della dimensione apparente del disco solare [4]

Per questa simulazione si vuole valutare il flusso di potenza ed il campo di temperatura prodotto sulla superficie del ricevitore, qui modellato come un semplice cilindro cavo di allumina di raggio esterno pari a 10 mm. Nella realtà il ricevitore presenta una sezione centrale che funge da assorbitore ed al cui interno è contenuto il materiale redox che assorbe energia per irraggiamento indiretto, per questa simulazione, tuttavia, nella creazione del modello non è stato necessario distinguere le diverse sezioni in quanto si è voluto valutare la potenza termica depositata sulla superficie a reattore inattivo, ovvero senza che al suo interno si verifichi alcuna reazione.

Nelle figure 5.1 (a) e (b) è illustrata la geometria del sistema ed un dettaglio ravvicinato del ricevitore. La figura 5.2 è un'illustrazione dei raggi riflessi dal concentratore ed assorbiti dal ricevitore. Come si vede, nel vertice del paraboloide si ha massima densità di potenza riflessa e spostandosi radialmente verso il bordo del disco questa diminuisce gradualmente. Ciò è dovuto al fatto che nel vertice la normale alla superficie ha la stessa direzione della radiazione incidente e per cui si la radiazione è depositata su una superficie più piccola rispetto al bordo, in cui l'angolo formato da normale alla superficie e radiazione incidente è massimo. Una parte dei raggi riflessi dal disco non centra l'assorbitore e viene dispersa in atmosfera. In questo specifico caso, questo effetto è dovuto al parametro σ impostato nell'ambiente di simulazione per tenere conto della rugosità superficiale dello specchio pari ad 1 mrad. Ovviamente, aumentando il diametro del ricevitore la percentuale di radiazione dispersa diminuisce o diventa nulla.



Figura 5.2 – (a) Geometria del modello implementato e (b) dettaglio del ricevitore cilindrico



Figura 5.3 – Traiettoria dei raggi solari riflessi dal concentratore

5.2 Risultati della sperimentazione

I risultati ottenuti dalle simulazioni permettono di valutare la potenza depositata sulla superficie del cilindro ricevitore il cui centro è stato posizionato nel fuoco del concentratore parabolico. La potenza della radiazione solare diretta incidente sul concentratore è stata impostata ad 800 $\frac{W}{m^2}$, e la potenza complessiva irradiata è data dal prodotto della sua superficie per l'irradianza:

$$P_{source} = S_{dish} * I_0 \tag{5.2}$$

Il valore del coefficiente di assorbimento impostato è di 0,2 che equivale a dire che l'80% della radiazione incidente sul disco viene riflessa. Il modulo dedicato all'ottica integrato in COMSOL, attraverso alcune funzioni dedicate permette la generazione dei raggi solari nella direzione dell'asse del paraboloide. I raggi hanno potenza variabile determinata dalla potenza assegnata alla fonte luminosa. Sempre attraverso funzioni dedicate è stato possibile tenere conto della dimensione del disco solare, del *limb darkening* e della rugosità superficiale dello specchio. La superficie dell'assorbitore è ideale in quanto tutta la radiazione incidente viene assorbita.

La distribuzione della potenza depositata sulla superficie del ricevitore è illustrata in figura 5.3. Come previsto si ha potenza massima al centro dell'assorbitore, con valori massimi raggiunti attorno a $8 \cdot 10^6 \frac{W}{m^2}$ che diminuisce gradualmente allontanandosi da questo. I contorni della superficie di concentrazione sono poco definiti, in accordo con i fenomeni precedentemente descritti che causano dispersione della radiazione. In figura 5.4 è illustrato, invece, il campo di temperatura prodotto che ha una distribuzione spaziale del tutto simile a quello della potenza depositata. I valori ricavati da questa simulazione sono decisamente elevati, la temperatura massima rilevata si avvicina ai 2750 °C, valore decisamente più elevato di quello dichiarato dal costruttore di 1800 °C. Tuttavia, nella presente simulazione non è stato tenuto in conto dello scambio termico convettivo e per irraggiamento con l'ambiente esterno che è un fattore di perdita determinante, soprattutto alle temperature operative del sistema in esame e che verrà analizzato nel paragrafo seguente.



Figura 5.3 – Potenza depositata sulla superficie dell'assorbitore



Figura 5.4 – Campo di temperatura prodotto sulla superficie dell'assorbitore

5.3 Modellazione dello scambio termico convettivo

Per analizzare l'effetto dello scambio termico convettivo e radiativo del ricevitore con l'ambiente esterno si è realizzata una simulazione nella quale si è scelto, per semplicità, di modellare unicamente il ricevitore, tralasciando il concentratore, e tuttavia l'effetto della radiazione concentrata è stato tenuto in conto definendo una sorgente di calore nella regione dell'assorbitore di potenza equivalente a quella ricavata dalla precedente simulazione. Anche in questo caso si è utilizzato COMSOL, sfruttando i moduli dedicati al trasferimento di calore ed al flusso di fluido. Nel modello costruito si ha un cilindro cavo di dimensioni specificate in tabella 5.1, in cui viene immesso un flusso di argon e la cui superficie esterna ha una regione circolare in cui si ha generazione di calore. La geometria del problema è illustrata in figura 5.5. Una simulazione di questo tipo può essere utile per avere delle indicazioni sul campo di temperatura prodotto sulla superficie del ricevitore più attendibili del caso precedente, rispetto al quale si è tenuto conto dello scambio termico del cilindro di allumina con l'aria esternamente e con il flusso di gas inerte internamente, e tuttavia, anche in questo caso non è stato considerato lo svolgimento della reazione di riduzione. Dal punto di vista termico, non aver considerato lo svolgimento della reazione di calore. Per cui, si prevede che i valori di temperatura prodotti in questo studio siano più elevati del caso reale.

Lunghezza [mm]	Diametro esterno [mm]	Diametro interno [mm]	Superficie della sorgente di
			calore [mm^2]
500	10	7	3,14

Tabella 5.1 – Dati geometrici utilizzati nel modello per il ricevitore



Figura 5.5 – Geometria del ricevitore (a) in 3D e (b) nel piano yz. Nella regione evidenziata in blu si ha generazione di calore.

Sulla base di quanto visto nella precedente simulazione per la deposizione di potenza sull'assorbitore, la generazione di calore è stata definita su una superficie circolare di $3.14 \cdot 10^{-4} m^2$, corrispondente ad un raggio di 1 cm. Per quanto riguarda la distribuzione della generazione di calore sulla superficie di interesse, piuttosto che adottare una distribuzione gaussiana, si è fatta l'ipotesi semplificativa di distribuzione omogenea, considerando che la superficie in cui si ha generazione di calore è piuttosto piccola rispetto al ricevitore. Il valore del flusso termico generato è stato stabilito derivando dal precedente caso, all'interno dell'ambiente di simulazione, il valore medio superficiale di potenza depositata nell'area di interesse, corrispondente a $4,08 \cdot 10^6 \frac{W^2}{m}$.

Le proprietà dei materiali utilizzati nella simulazione sono riportate nella tabella 5.2.

Allumina	Calore specifico a pressione costante	$900 \frac{J}{kg \cdot K}$
	Conducibilità termica	$27 \frac{W}{M \cdot K}$
	Densità	$3900 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
Argon	Viscosità dinamica	$\eta(T)^*$
	Rapporto dei calori specifici (gamma)	1,4
	Calore specifico a pressione costante	$c_p(T)^*$
	Conducibilità termica	$k(T)^*$
	Densità	$ ho(p,T)^*$
Aria	Conducibilità termica	$k(T)^*$
	Coefficiente di espansione volumetrica	$eta(p,T)^*$
	Densità	$ ho(p,T)^*$
	Diffusività termica	$\alpha(T)^*$
	Diffusività cinematica	$\nu(T)^*$

* Il valore numerico non è riportato perché la grandezza è funzione delle variabili in parentesi

Tabella 5.2 – Proprietà dei materiali utilizzate per la simulazione

Il sistema è stato modellato tramite due sotto-modelli: uno descrivente lo scambio termico ed un secondo per il flusso di fluido. Lo studio è stato condotto sia in condizioni stazionarie che nel transitorio dall'inizio del riscaldamento fino al raggiungimento della temperatura massima. Per lo studio in transitorio è stata imposta una temperatura iniziale di tutto il sistema pari alla temperatura dell'ambiente, ossia 20 °C mentre per quanto riguarda il flusso di gas, è stata impostata una velocità iniziale nulla del flusso di gas nel ricevitore. Per quanto riguarda le condizioni al contorno nello spazio si è impostata la velocità del flusso di argon all'ingresso del cilindro di $10 \frac{cm}{s}$ e la pressione all'uscita di 1 atm. Per lo scambio termico si hanno diverse condizioni al contorno: flusso termico nullo sulla faccia di ingresso del ricevitore per la sola sezione esterna di allumina mentre su tutta la faccia, sezione esterna di allumina e quella interna di argon, per l'uscita. Nella sezione del flusso di argon sulla faccia di ingresso è stata specificata la temperatura fissa di 20 °C. Sulla superficie esterna del cilindro è stato specificato un flusso termico uscente dato dalla convezione naturale con l'aria atmosferica. Per la definizione del valore del coefficiente convettivo si è utilizzata la correlazione: [48]

$$h = \frac{k}{D_{ext}} N u_D = \frac{k}{D_{ext}} \left(0.6 + \frac{0.387 R a_D^{\frac{1}{6}}}{(1 + (\frac{0.559}{Pr})^{\frac{9}{16}})^{\frac{8}{27}}} \right)^2, \quad 10^{-5} \le R a_D \le 10^{12}, \quad \forall Pr \quad (5.3)$$

$$Ra_D = \frac{g\beta\Delta TD^3}{\alpha\nu}$$
(5.4)

$$Pr = \frac{\nu}{\alpha} \tag{5.5}$$

dove h è il coefficiente di convezione naturale, k è la conducibilità termica dell'aria, Ra è il numero di Rayleigh, g è l'accelerazione di gravità, β è il coefficiente di espansione volumetrica dell'aria, α è la diffusività termica, ν la diffusività cinematica e Pr il numero di Prandtl dell'aria.

Per quanto riguarda la fluidodinamica del problema, Il valore del flusso di gas immesso all'interno del ricevitore non era prestabilito, ed andrebbe determinato in via sperimentale per questo specifico reattore con l'obiettivo di ottimizzare la cinetica di reazione. In linea torica, aumentando il flusso di sweep gas nel reattore durante la fase di riduzione, diminuirebbe la pressione parziale dell'ossigeno nella sezione in cui è contenuto il materiale riducente. Per questa simulazione, anche basandosi su esperimenti simili descritti in letteratura, si è impostato un valore della velocità del flusso di argon di $10 \frac{cm}{s}$, per cui il numero di Mach è abbondantemente inferiore a 0,3 ed il moto è detto subsonico incomprimibile. In aggiunta, anche il numero di Reynolds calcolato per questa velocità di flusso è ampiamente al di sotto della soglia di turbolenza, per cui si ha moto laminare. Sulla parete interna del cilindro è stata imposta la condizione di scorrimento nullo del fluido. In figura 5.6 sono presentati due dettagli della mesh realizzata per la risoluzione del problema.



Figura 5.6 – Mesh utilizzata per la simulazione: (a) mesh sulla superficie esterna del cilindro e (b) mesh nella sezione trasversale d'ingresso

In figura 5.7 sono illustrati graficamente i risultati prodotti dalla simulazione per quanto riguarda il campo di temperatura. La figura (a) mostra la superficie esterna del ricevitore, in cui è possibile osservare la regione circolare su cui viene concentrata la radiazione che raggiunge la temperatura massima al suo centro e temperature progressivamente più basse via via che ci si allontana dal fuoco, nonostante la generazione di calore sia stata definita in maniera uniforme. Nel fuoco si raggiungono temperature leggermente superiori a 1800 °C, in accordo con quanto dichiarato dal costruttore del concentratore solare. Nella sezione di ingresso è stata impostata la temperatura, e, difatti è possibile vedere come la temperatura superficiale in prossimità della sezione di uscita sia abbastanza più elevata rispetto all'ingresso, ciò è dovuto al riscaldamento del flusso di argon durante l'attraversamento del ricevitore. Nella figura (b) è mostrata la distribuzione della temperatura nella sezione centrale del ricevitore sia per la struttura di allumina del cilindro che per la sezione interna in cui c'è flusso di argon. La differenza di temperatura dall'estremità irradiata del cilindro a quella opposta è di circa 300 °C, motivo per cui si presume un notevole stress meccanico del materiale ceramico, soprattutto in condizioni di irradianza variabile, come avviene nella realtà.



Figura 5.7 – Campo di temperatura (a) sulla superficie del ricevitore e (b) nella sezione trasversale al centro del ricevitore

In una prova con il dispositivo reale, ci si aspetta che la temperatura misurata sulla superficie del dispositivo sia più bassa di quella evidenziata dalla presente simulazione per almeno due motivi. In primo luogo, per questa simulazione si è supposta irradianza diretta costante di 800 $\frac{W}{m^2}$, condizione ideale che non tiene in conto della variazione giornaliera e stagionale della radiazione solare incidente e nemmeno dell'attenuazione dovuta a condizioni climatiche sfavorevoli. In secondo luogo, in una prova sperimentale per analizzare la riduzione di un campione poroso di magnetite bisogna tenere conto dell'assorbimento di calore dovuto al procedere della reazione endotermica, effetto trascurato nella simulazione numerica effettuata.

In figura 5.8 sono illustrati i risultati, per quanto riguarda la temperatura, dello studio in transitorio, in due punti della superficie esterna del ricevitore. Il punto A corrisponde al punto focale ed è il punto in cui si ha la temperatura massima raggiunta. Il punto B è preso sulla sezione di uscita del ricevitore in modo da poter valutare le temperature che dovrebbero sopportare gli elementi strutturali come i supporti del ricevitore o eventuali strumenti di misura installati. Tra la sezione di ingresso e quella di uscita si è preferito mostrare l'andamento della temperatura in quest'ultima, perché come già detto raggiunge temperature maggiori. Le condizioni stazionarie vengono raggiunte dopo un transitorio di approssimativamente 5000 s. Nella figura (b) e (c) sono mostrati gli andamenti della temperatura per i punti A e B rispettivamente. Nella sezione di uscita la variazione di temperatura è decisamente più lenta rispetto al centro del ricevitore. Si nota come tra la sezione centrale e quella di uscita che si distano tra loro solamente 25 cm la differenza di temperatura sia superiore a 1500 °C, cosa che lascia supporre uno stress termomeccanico molto elevato nel componente.



Figura 5.8 – (a) Punti A e B per cui sono riportati i profili di temperatura, rispettivamente (b) e (c), dall'inizio della simulazione fino al raggiungimento delle condizioni stazionarie

Per ultimo, in figura 5.9 è riportato il campo di velocità del flusso di argon nella sezione centrale del ricevitore. I risultati sono coerenti con quanto previsto per un flusso di gas che attraversa un condotto con moto laminare e con condizione di scorrimento nullo sulle pareti interne del condotto.



Figura 5.9 – Profilo della velocità del fluido nella sezione trasversale al centro del ricevitore

6. CONCLUSIONI

In questo elaborato, si è svolta una revisione dei principali metodi di produzione di idrogeno attualmente disponibili o ancora in fase di studio ponendo l'attenzione sulla valutazione delle efficienze energetiche e sulla convenienza economica dei processi. Le tecnologie che si basano sui combustibili fossili, le quali sono ad un livello di maturazione completo, presentano i rendimenti più elevati, con margini di intervento che sembrano ridotti. Queste tecnologie sono conseguentemente anche quelle che portano ai minori costi di produzione dell'idrogeno e, tuttavia, nello scenario attuale in cui il discorso sulla necessità di attuare la transizione energetica verso tecnologie a più basso impatto ambientale diventa sempre più diffuso e pressante, l'attenzione si è decisamente spostata verso le fonti rinnovabili. Processi da fonte rinnovabile con efficienze elevate sono anche quelli che sfruttano le centrali idroelettriche per alimentare elettrolizzatori, ma la letteratura ha dimostrato che questo accoppiamento è economicamente poco vantaggioso. Gli altri sistemi produttivi basati sull'utilizzo di fonti rinnovabili presentano ad oggi rendimenti relativamente bassi e costi di produzione elevati. Essendo molti di questi processi in una fase iniziale dello sviluppo tecnologico si presuppone che il margine di intervento sia ancora elevato per l'aspetto tecnologico ed anche quello economico, ipotesi supportata anche dai valori molto frastagliati ricavati dalla letteratura soprattutto in termini di costi di produzione. Uno dei sistemi produttivi innovativi che viene considerato più promettente dalla letteratura è quello dei cicli termochimici, in cui le tecnologie sviluppate utilizzano una grande varietà di materiali diversi che, come si è visto, implicano processi con criticità specifiche differenti tra loro.

Nella parte di analisi sperimentale condotta in questo studio, l'attenzione è stata posta sulla categoria dei cicli termochimici ad ossidi metallici per alcuni significativi vantaggi rispetto ad altre categorie. Primo tra questi vantaggi è la semplicità operativa dovuta principalmente al fatto che si tratta di cicli basati su due soli step reattivi e che i materiali coinvolti sono non tossici e generalmente di facile reperibilità. Tra i diversi cicli ad ossidi metallici, quelli basati sugli ossidi di ferro, principalmente per la buona reattività e conseguente produttività di combustibile, ed il ciclo non stechiometrico dell'ossido di cerio, per la buona stabilità e produttività considerate le temperature relativamente basse, sono stati quelli maggiormente studiati nel corso degli ultimi due decenni. Negli ultimissimi anni, tra i cicli non stechiometrici si è puntato sui cicli basati sulle perovskiti, materiali già utilizzati per altre applicazioni come, ad esempio, le celle a combustibile ad ossidi solidi, con l'obiettivo di abbassare le temperature operative e migliorare la produttività rispetto all'ossido di cerio, grazie al maggiore grado di non stechiometricià.

L'analisi sperimentale si è articolata in due parti: una prima volta ad analizzare in maniera qualitativa e quantitativa la producibilità di combustibili solari attraverso il ciclo ad ossidi di ferro. Questa prima parte, è consistita a sua volta in due differenti prove, entrambe costituite da una serie di cicli isotermi, mirate a valutare il grado di avanzamento, la cinetica di reazione e la produttività di ossigeno ed anidride carbonica. La prima prova mirata a valutare il grado di avanzamento, la cinetica di avanzamento, la cinetica di reazione e la produttività di ossigeno ed anidride carbonica. La prima prova mirata a valutare il grado di avanzamento, la cinetica di reazione e la produttività di ossigeno per la fase di riduzione termica. In questa prova l'ossidazione è stata condotta in aria. La seconda prova è focalizzata sulla fase di ossidazione utilizzando anidride carbonica come agente ossidante, mentre la fase di riduzione è stata favorita introducendo una piccola percentuale, lo 0,5% di idrogeno, nel flusso di gas utilizzato. I risultati dell'analisi termogravimetrica sono poi stati paragonati con quelli trovati in letteratura per prove condotte in condizioni operative simili da cui è emersa analogia tra i diversi studi sul piano qualitativo con alcune differenze su quello quantitativo.

La seconda parte dell'analisi sperimentale è consistita in una simulazione numerica volta ad analizzare il campo di temperatura prodotto su un ricevitore cilindrico utilizzando un concentratore solare a disco. Il

ricevitore cilindrico è un dispositivo molto semplice - i ricevitori solari in fase di studio per un eventuale sviluppo di questa tecnologia su larga scala, come visto nel capitolo 3, sono generalmente più complessi ed in alcuni permettono lo sviluppo delle due fasi di riduzione ed ossidazione simultaneamente all'interno dello stesso dispositivo – che in questa simulazione è utile per una prima stima approssimativa della distribuzione spaziale e dei valori massimi della temperatura da tenere in considerare per progettare componenti in grado di sopportare le sollecitazioni termomeccaniche di un impianto del tipo analizzato. Nella simulazione numerica approntata non è stato considerato lo sviluppo delle reazioni di ossidoriduzione e non è stata quindi valutata la concentrazione delle specie chimiche, la produttività di combustibile e l'efficienza del processo. Questa è sicuramente una delle direzioni possibili per proseguire ed estendere il presente lavoro.

II. BIBLIOGRAFIA

[1] BP - Statistical Review of World Energy, 69th edition, 2020

[2] IRENA - Renewable Power Generation Costs in 2019

[3] Articolo sulla rivista online RIENERGIA "Perchè l'idrogeno?" - P. Leone, A. Lanzini, 2019

[4] W. Stein e K. Lovegrove, Concentrating solar power technology. Principles, developments and applications, Woodhead, 2012.

[5] Dispense del corso "Technology for renewable energy sources" – M. Simonetti, J. Pye, 2019

[6] "Concentrated solar power," Wikipedia, The Free Encyclopedia. (Consultato a dicembre 2020) - Wikipedia contributors

[7] Sito web di NREL, National Renewable Energy Laboratory, "www.nrel.gov".(Consultato a dicembre 2020)

[8] Tecnologie solari a concentrazione. Produzione di calore a media temperatura – L. Rubini, G. Habib, M. Lavra, 2011

[9] Design analysis factors and specifications of solar dish technologies for different systems and applications – A. Z. Hafez, A. Soliman, K. A. El-Metwally, I. M. Ismail, 2016

[10] C. K. Ho e B. D. Iverson, «Review of high-temperature central receiver designs for concentrating solar power», Renew. Sustain. Energy Rev., vol. 29, pagg. 835–846, 2014.

[11] Inherent limitations of volumetric solar receivers, journal of solar engineering – A. Kribus, H. Ries, W. Spirkl, 1996

[12] La scissione termochimica dell'acqua: mito o realtà – P.P. Prosini, 2009

[13] IEA (2019), The Future of Hydrogen, Report prepared by the IEA for the G20, Japan

[14] Potential Liquid-Organic Hydrogen Carrier (LOHC) Systems: A Review on Recent Progress – P. C. Rao, M. Yoon, 2020

[15] Hydrogen as Future Energy Carrier: The ENEA Point if View on Technology and Application Prospects – M. Conte, F. Di Maio, A. Iacobazzi, A. Mattucci, A. Moreno, M. Ronchetti, 2009

[16] Hydrogen supply chains for mobility. Environmental and economic assessment – C. Wulf, M. Kaltschmitt, 2018

[17] Produzione di idrogeno da fonti fossili e rinnovabili - Chiaramonti, Martelli, Galante

[18] Survey of the Economics of Hydrogen Technologies - C. Padrò, V. Putsche, 1999

[19] Dispense del corso "Polygeneration and advanced energy systems" – M. Santarelli

[20] Captatori solari ad alta temperatura per il ciclo termochimico zolfo iodio - A. Giovannelli, 2009

[21] Solar hydrogen production: A comparative performance assessment. International Journal of Hydrogen Energy 36 – A.S. Joshi, I. Dincer, B.V. Reddy, 2010.

[22] Pirolisi e pirogassificazione delle biomasse – Risorsa online da "sites.unica.it", Università di Cagliari. consultato a dicembre 2020

[23] Sistemi innovativi di produzione di idrogeno da energie rinnovabili – Progetto FIRS energie rinnovabili, 2006

[24] A review of solar thermochemical processes - D. Yadav, R. Banerjee, 2015

[25] Metal Oxides Applied to Thermochemical Water-Splitting for Hydrogen Production Using Concentrated Solar Energy – S. Abanades, 2019

[26] Review of the Two-Step H_2O/CO_2 -Splitting Solar Thermochemical Cycle Based on Zn/ZnO Redox Reactions – P.G. Loutzenhiser, A. Meier, A. Steinfield, 2010

[27] Two-step water splitting thermochemical cycle based on iron oxide redox pair for solar hydrogen production – P. Charvin, S. Abanades, G. Flamant, F. Lemort, 2006

[28] Fondriest Environmental, Inc. "Solar Radiation and Photosynethically Active Radiation." Fundamentals of Environmental Measurements. 2014. Web.

[29] Thermochemical Cycles for High-Temperature Solar Hydrogen Production. Chemical review – T. Kodama, N. Gokon, 2007

[30] A review on solar thermal syngas production via redox pair-based water/carbon dioxide splitting thermochemical cycles – C. Agrafiotis, M. Roeb, C. Sattler, 2014

[31] Advances and trends in redox materials for solar thermochemical fuel production – R. J. Carrillo, J. R. Scheffe, 2017

[32] Application of an internally fluidized bed for windowed solar chemical reactor with direct irradiation of reacting particles – T. Kodama, S. Enomoto, T. Hatamachi, N. Gokon, 2008

[33] Particle reactors for solar thermochemical processes – T. Kodama, S. Bellan, N. Gokon, H. S. Cho, 2017

[34] Review of Reactors with Potential Use in Thermochemical Energy Storage in Concentrated Solar Power Plants – G. Zsembinszki, A. Solé, C. Barreneche, C. Prieto, A. I. Fernández, L. F. Cabeza, 2018

[35] Testing of a CR5 solar thermochemical heat engine prototype – R. B. Diver, N. P. Siegel, J. E. Miller, T. A. Moss, 2010

[36] Matthias, Wagner. "Thermogravimetric Analysis." Thermal Analysis in Practice - Fundamental Aspects. Hanser, 2018. 1. Web.

[37] L'analisi termica differenziale (DTA) e la calorimetria differenziale a scansione (DSC) – Alfatest, strumentazione scientifica, 2020. Web

[38] NETZSCH STA 2500 Regulus – Technical specifications. Web

[39] Solar electricity via an Air Brayton cycle with an integrated two-step thermochemical cycle for heat storage based on Fe2O3/Fe3O4 redox reactions: Thermodynamic and kinetic analyses – H. E. Bush, P. G. Loutzenhiser, 2018

[40] Reactivity assessment and oxidation kinetic model for CO2 splitting on Fe-based oxygen carrier – A. E. Farooqui, J. Lorca, M. Santarelli, 2019

[41] Kinetics of Magnetite (Fe3O4) Oxidation to Hematite (Fe2O3) in Air for Chemical Looping Combustion – E. R. Monazam, R. W. Breault, R. Siriwardane, 2014

[42] Kinetics of reduction of iron oxides by H2. Part II. Low temperature reduction of magnetite – A. Pineau, N. Kanari, I. Gaballah, 2007

[43] Utilization of alumina aerogel as high surface area support for the fabrication of oxygen carriers in the chemical looping combustion process – D. Karami, N. Mahinpey, 2019

[44] Manuale di uso e manutenzione del concentratore solare a disco – El. Ma. Srl Electronic Machining

[45] Sunshape and its influence on the flux distribution in imaging solar – M. Schubnell, Journal of Solar Energy Engineering, 1992

[46] COMSOL Multiphysics ver. 5.6 - Reference Manual

[47] How to model solar concentrators with the Ray Optics Module, COMSOL Blog – C. Boucher, 2016

[48] Convection heat transfer – A. Bejan, Wiley, 2013