

POLITECNICO DI TORINO

Corso di Laurea Magistrale in
Ingegneria Energetica e Nucleare

Tesi di Laurea Magistrale

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



Relatore

Prof. Davide Papurello

Ph.D. Domenico Ferrero

Candidato

Matteo Olearo

Anno accademico 2020-2021

Indice

Introduzione.....	1
1. Concentrazione solare	3
1.1 Il sole.....	3
1.2 La radiazione solare	4
1.3 Radiazione solare sulla superficie terrestre.....	7
1.4 Geometria Sole-Terra	9
1.5 Sistemi per la concentrazione della radiazione solare	13
1.6 Concentrazione della radiazione solare	18
1.7 Limiti di concentrazione della radiazione solare	21
1.8 Temperatura massima teorica del ricevitore	26
1.9 Errori geometrici ed ottici del sistema	27
1.10 Perdite termiche al ricevitore	29
1.11 Sistemi di misura della radiazione solare	31
2. I dischi solari	34
2.1 Introduzione ai dischi solari.....	34
2.2 Concentratori solari a disco parabolico.....	36
2.3 Sistemi di tracciamento solare	41
2.4 Ricevitori solari.....	42
2.5 Generazione di potenza.....	45
3. L'idrogeno.....	48
3.1 Caratteristiche dell'idrogeno.....	48
3.2 Produzione dell'idrogeno.....	50
3.3 Stoccaggio dell'idrogeno	55
4. Cicli termochimici.....	59

4.1	Produzione di combustibili gassosi tramite cicli termochimici	59
4.2	Accoppiamento CSP-cicli termochimici	62
4.3	Cicli volatili	64
5.	Modelli di Simulazione	85
5.1	Descrizione dell'impianto	85
5.2	Modellazione del concentratore	86
5.3	Modellazione del ricevitore cilindrico	93
6	Analisi termogravimetrica	104
6.1	La termogravimetria	104
6.2	Fase sperimentale	107
	Conclusioni	120
	Bibliografia	124

Introduzione

Il settore energetico è da decenni dominato dai combustibili fossili, i quali sono una fonte energetica facile da trasportare e da utilizzare in tecnologie ampiamente conosciute ed ottimizzate. Il loro progressivo esaurimento e i problemi relativi all'inquinamento, ed in particolare al surriscaldamento globale, che questi provocano impongono la ricerca di soluzioni alternative. Le fonti rinnovabili e in particolare il solare si vanno ad inserire in questo contesto come un'ottima soluzione per la riduzione dell'emissione di gas climalteranti, in particolare della CO₂. Il solare è una fonte energetica inesauribile e distribuita, con intensità e disponibilità diverse, su tutta la superficie terrestre e non è causa di emissioni di CO₂. Allo stesso tempo, il solare, come molte altre fonti rinnovabili, soffre del problema dell'intermittenza, la radiazione non è disponibile per tutto l'arco della giornata e varia d'intensità durante l'anno. È necessario trovare quindi una soluzione che permetta di stoccare l'energia solare nei periodi dove questa è disponibile in modo da utilizzarla quando non è presente o lo è in basse quantità.

Sono stati proposti negli anni sistemi per lo stoccaggio delle fonti di energia rinnovabile e di particolare interesse sono quelle che prevedono la loro conversione in combustibili. Questo sistema di stoccaggio è molto interessante perché lo sfruttamento dei combustibili permetterà di continuare ad utilizzare tecnologie già consolidate per quanto riguarda stoccaggio, trasporto e combustione. I sistemi interessanti sono quelli la cui produzione non prevede la liberazione di gas ad effetto serra che comporterebbero i problemi di emissione che il nostro sistema si pone di eliminare. Per evitare questo i prodotti non devono derivare da altri combustibili ma essere invece prodotti da quelli che saranno poi i prodotti della loro combustione. Per questo motivo il combustibile più interessante è l'idrogeno che, pur non essendo presente in natura, può essere prodotto partendo da altri materiali in qui è molto presente, in particolare dall'acqua. Questa soluzione permette di evitare le emissioni climalteranti durante l'intero ciclo di produzione. Un'altra soluzione molto interessante è il monossido di carbonio prodotto a partire dall'anidride carbonica. Nonostante la sua combustione preveda la liberazione di CO₂, la produzione di monossido di carbonio recupera e riutilizza un prodotto di scarto ed inquinante sfruttandolo più di una singola volta e riducendo così le emissioni. Idrogeno e monossido di carbonio

possono essere miscelati o prodotti contemporaneamente in modo da produrre syngas o essere trasformati in combustibili liquidi sintetici.

Questa tesi sarà composta da una prima parte descrittiva dell'energia solare e su come sfruttarla tramite la concentrazione della radiazione. In seguito si passerà a descrivere l'idrogeno ed i sistemi coi quali può essere prodotto, tra questi ci si concentrerà sui cicli termochimici che permettono la dissociazione di acqua o anidride carbonica attraverso una serie di diverse reazioni abbassandone la temperatura di termolisi. I cicli termochimici prevedono l'utilizzo di ossidi di metallo che tramite una serie di reazioni provocano la scissione di acqua o anidride carbonica producendo ossigeno e combustibile. Al termine del ciclo l'ossido di metallo si ritroverà nella sua forma di partenza. L'ossido di metallo più utilizzato è quello del cerio. Per concludere la parte descrittiva si farà riferimento ad alcuni progetti sperimentali di ricevitori-reattori per la produzione di combustibile tramite ciclo termochimico sfruttando l'energia solare.

Terminata la parte descrittiva, sono stati costruiti, utilizzando COMSOL Multiphysics e con il supporto di Matlab, due modelli che permettono il calcolo della radiazione concentrata sul ricevitore da un disco solare e della temperatura superficiale raggiunta dal ricevitore. In questo modo si potrà valutare la fattibilità dell'accoppiamento tra concentratore solare e ciclo termochimico. I modelli precedentemente prodotti sono stati utilizzati per valutare l'utilizzabilità della tecnologia nei diversi mesi dell'anno. Tale tesi è stata svolta con la collaborazione dell'Energy Center Lab di Torino, proprietario del sistema di concentrazione e del Living Lab che ci ha fornito i dati meteo necessari alle analisi. Infine sono stati analizzati i dati ottenuti da una prova di laboratorio di analisi termogravimetrica effettuata utilizzando l'ossido di cerio non stechiometrico in modo da osservarne il comportamento e valutarne l'efficienza del ciclo termochimico.

1. Concentrazione solare

1.1 Il sole

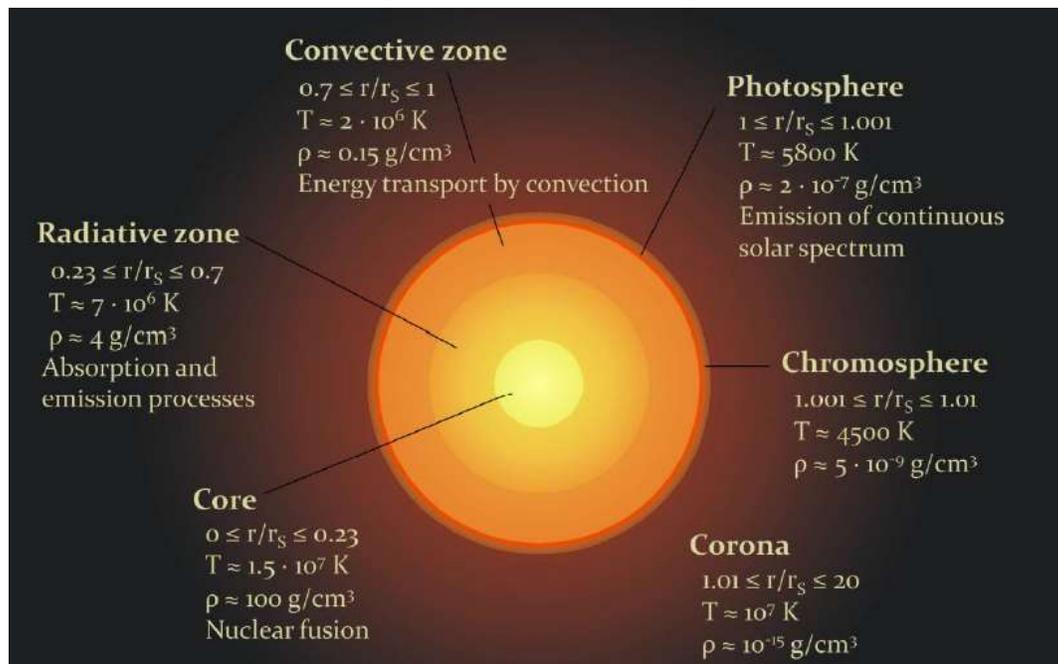


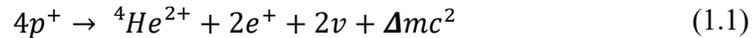
Figura 1.1 – Struttura del sole [1]

Il Sole è la stella che si trova al centro del sistema solare. Il suo diametro è 1392000 Km, circa 10^9 volte quello della terra. Il sole ha una struttura a strati come mostrato in figura.

Il centro del sole è formato dal nucleo che si estende per lo 0.23 del raggio del sole. Questa zona, detta core, è caratterizzata da densità, temperatura e pressione molto alti. La temperatura è di circa $15 \cdot 10^6$ K. Il core è il punto dove avviene la fusione nucleare e quindi dove viene prodotto il calore che riscalda tutto il sole e che lo lascia sotto forma di radiazione elettromagnetica o energia cinetica delle particelle. La zona adiacente è lo strato radiativo che va dal 0.23 a 0.7 del raggio sole. La temperatura è di circa $7 \cdot 10^6$ K, anche densità e pressione sono minori rispetto al core. La zona convettiva è quella che va da 0.7 a 1 del raggio del sole, il plasma solare ha una densità di soli 0.15 g/m³ e temperatura di $2 \cdot 10^6$ K. La superficie visibile del sole è la fotosfera, qui avviene

l'emissione della radiazione solare con il suo spettro continuo e la sua temperatura è di circa 5800 K. La cromosfera e la corona sono visibili solo durante gli eclissi solari e rappresentano l'atmosfera solare.

Il processo di fusione nel core prevede la conversione dell'idrogeno in elio. Allo stato attuale, la composizione in massa del sole è per il 75 % in idrogeno e per il 23 % in elio con il 2 % di altri elementi. La reazione più frequente che avviene è: ^[1]



I protoni dei nuclei di idrogeno sono fusi in elio rilasciando positroni e neutrini. Questo provoca un difetto di massa e quindi un rilascio di energia pari a 26.7 MeV. La massa solare ha una riduzione di $4.3 \cdot 10^9$ Kg/s. In accordo con l'equivalenza massa energia, $E=mc^2$, l'emissione di potenza del sole è 10^{26} W.

1.2 La radiazione solare

Per lo studio della radiazione solare vanno definite le seguenti terminologie:

- Radiazione: è il fenomeno di trasporto tramite il quale l'energia si propaga attraverso lo spazio. La radiazione considerata solare è di tipo elettromagnetico.
- Energia radiante: energia delle onde elettromagnetiche
- Potenza radiante: energia radiante per unità di tempo
- Irradianza: potenza radiante incidente per unità di area
- Radiazione emessa: Potenza radiante emessa per unità di area della superficie ^[1].

Tutti i corpi emettono radiazione elettromagnetica ma non tutti gli oggetti emettono luce. La luce è la radiazione elettromagnetica avente un certo range di lunghezza d'onda. La maggior parte degli oggetti non emettono luce propria ma sono visibili per la luce che riflettono. Un oggetto inizierà ad emettere luce propria solo se scaldato a sufficienza, inizialmente emetterà luce rossa, poi aumentando la temperatura questa diventerà gialla e poi bianca. Il comportamento emissivo dipende dalla temperatura, dal materiale dell'oggetto e dalle sue proprietà superficiali. La radiazione emessa da un corpo dovuta alla sua temperatura è detta radiazione termica. Un corpo è detto nero se assorbe tutta la radiazione elettromagnetica incidente su di esso. La radiazione termica emessa è descritta in primo luogo come emessa da un corpo nero e, in seguito, il comportamento del corpo

reale è derivato da esso. La legge di Planck per la radiazione del corpo nero descrive la composizione della radiazione di un corpo nero in funzione della temperatura. Una formulazione di questa legge è: [1]

$$M(\lambda, T) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} * \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1} \quad (1.2)$$

Dove h è la costante di Planck e vale $6.626 \cdot 10^{-34}$ Js, k è la costante di Boltzmann pari a $1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K e $c=2.998 \cdot 10^8$ m/s è la velocità della luce. Lo spettro elettromagnetico emesso dal corpo nero alle diverse temperature è rappresentato nella figura a lato. La radiazione termica ha uno spettro continuo e per ogni temperatura la radiazione ha un massimo ad una specifica lunghezza d'onda. La legge del dislocamento di Wien determina a quale lunghezza d'onda si ha questo massimo: [1]

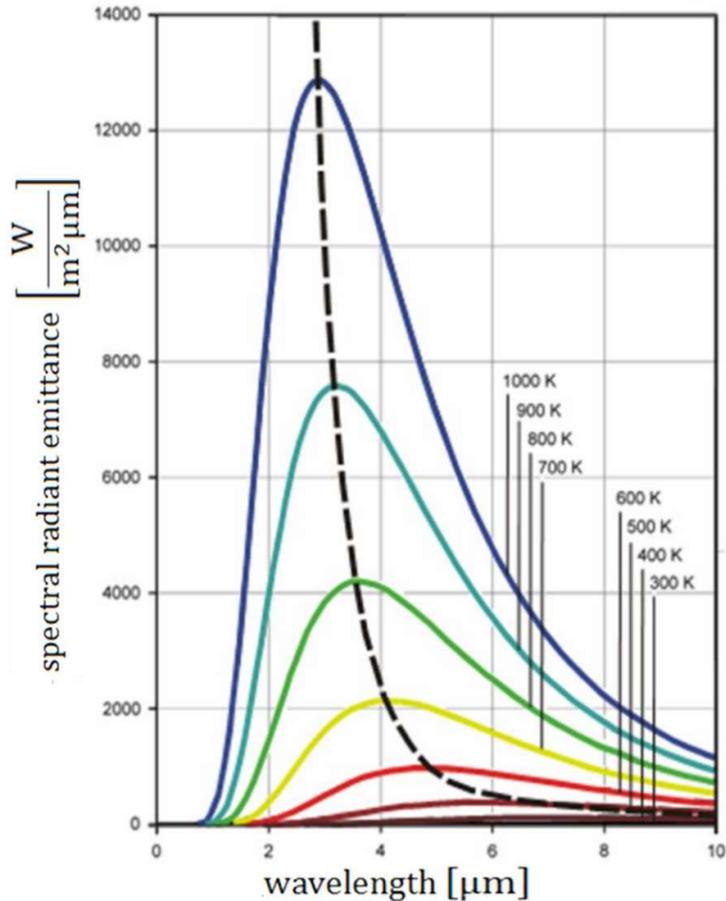


Figura 1.2 – Spettro della radiazione emessa in funzione di temperatura e lunghezza d'onda [1]

$$\lambda_{max} = b/T \quad (1.3)$$

Dove $b=2.8978 \cdot 10^{-3}$ mK. Tramite la relazione inversa è possibile determinare la temperatura di un corpo dallo spettro solare che ha emesso. La radiazione solare totale emessa è rappresentata dall'area sotto la curva alla data temperatura, più alta è la temperatura di emissione più alta sarà la radiazione emessa. La quantità di radiazione

emessa da un corpo nero, secondo la legge di Stefan-Boltzmann, è proporzionale alla quarta potenza della temperatura.^[1]

$$P = A\sigma T^4 \quad (1.4)$$

dove $\sigma = 5.67 * 10^{-8} \frac{W}{m^2K^4}$ è la costante di Stefan-Boltzmann e A la superficie del corpo emittente.

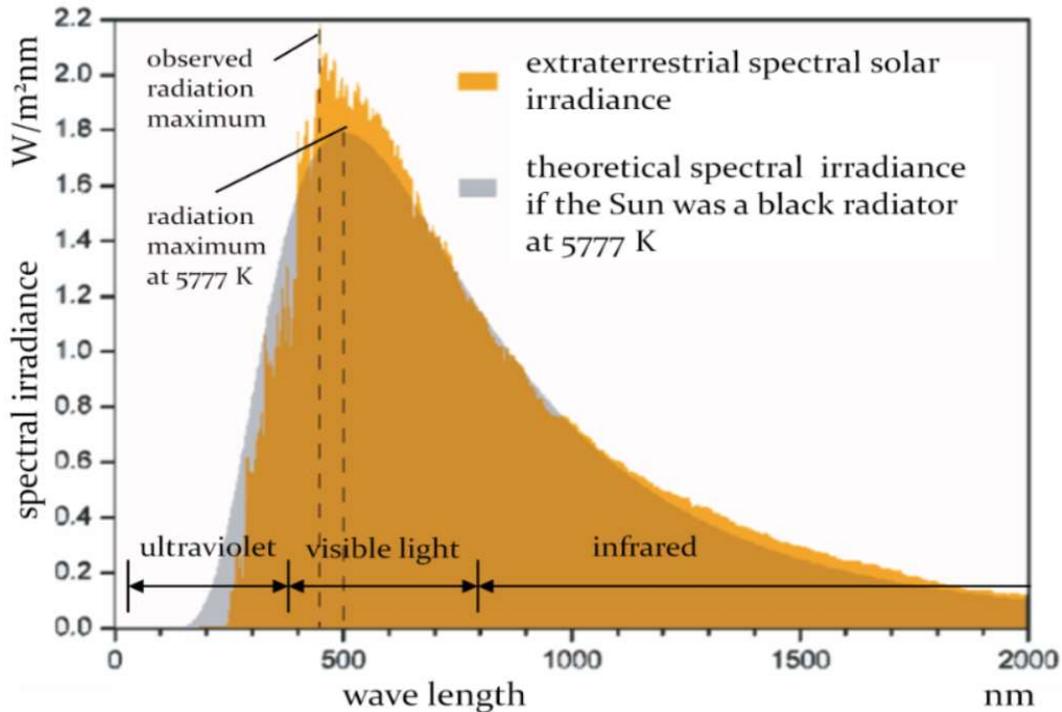


Figura 1.2 – Spettro solare confrontato ad un corpo nero a 5777 K [1]

Come abbiamo detto il corpo nero è un'idealizzazione che non è presente nella realtà, tuttavia, lo spettro di emissione del sole è simile a quello di un corpo nero ad una temperatura di 5777 K. ^[1] Questa similitudine tra le curve è il motivo per cui la temperatura del sole è indicata su questo valore. Le differenze tra le due curve sono principalmente dovute al fatto che il sole non è un corpo nero e che il sole non ha una temperatura uniforme, inoltre attraversando l'atmosfera la radiazione può subire assorbimento o scattering. Tutte le lunghezze d'onda subiscono questi fenomeni ma in maniera diversa e per questo il profilo dello spettro solare assume una forma irregolare.

1.3 Radiazione solare sulla superficie terrestre

Per conoscere la radiazione diretta sulla superficie terrestre che può essere sfruttata dell'impianto CSP dobbiamo innanzi tutto sapere la potenza radiante solare per unità d'area della superficie dell'atmosfera terrestre. Questa potenza è chiamata costante solare ed è pressoché costante. La costante solare dipende da temperatura del sole (considerato un corpo nero a 5777 K), dimensioni del sole (raggio $r_s=6.965 \cdot 10^8$ m) e dalla distanza Sole-Terra ($r_{SE}=1.496 \cdot 10^{11}$ m). Utilizzando la legge di Stefan-Boltzmann possiamo calcolare la potenza totale della radiazione solare: ^[1]

$$P_S = \sigma T^4 4\pi r_s^2 = 3.85 \cdot 10^{26} \text{ W} \quad (1.5)$$

Questa è la quantità di potenza solare emessa tenendo già conto delle perdite lungo il percorso per arrivare all'atmosfera. Considerando che la radiazione è emessa in ogni direzione intorno al sole, dalla distanza sole terra possiamo ricavare la potenza per unità di superficie depositata sulla superficie dell'atmosfera terrestre come: ^[1]

$$G_{SC} = \frac{P_S}{4\pi r_{SE}^2} = 1367 \frac{\text{W}}{\text{m}^2} \quad (1.6)$$

Questa potenza radiante arriva in modo diretto sulla superficie dell'atmosfera ma è un valore approssimato in quanto la distanza non è costante e il sole non è un corpo nero ideale, tuttavia può essere considerato come un valore medio. Considerando che la distanza varia di ± 1.7 % e quindi la potenza radiante del ± 3.3 % e che il massimo avviene durante i primissimi giorni dell'anno, valutiamo la radiazione normale sulla superficie atmosferica come: ^[1]

$$G_{ON} = G_{SC} \left(1 + 0.033 \cos \left(\frac{360 \cdot n^\circ \text{giorno}}{365} \right) \right) \quad (1.7)$$

Questa radiazione viene fortemente attenuata nel percorso attraverso l'atmosfera terrestre, in particolare può subire assorbimento o scattering. Si parla di assorbimento quando la radiazione è assorbita dalla materia. L'Ozono assorbe quasi la totalità della radiazione sotto i 290 nm, il vapore acqueo e la CO₂ assorbono nell'infrarosso mentre O₂ e N₂ assorbono su di un ampio range di lunghezze d'onda. Lo scattering è un processo per cui la radiazione è deviata dalla sua direzione originale dall'interazione con degli ostacoli come possono essere delle molecole, esistono principalmente due diverse tipologie di scattering. Il Rayleigh scattering avviene quando la particella ha dimensioni molto inferiori della lunghezza d'onda della radiazione. Ad essere particolarmente interessati da

queste da questo fenomeno sono le particelle con lunghezze d'onda comprese tra 380 nm e 780 nm, cioè le lunghezze d'onda inferiori, che subiscono scattering da molecole e atomi. Questo fenomeno dipende in modo particolare della quantità d'aria che la radiazione deve attraversare per raggiungere la superficie. Il Mie scattering è causato dalle particelle

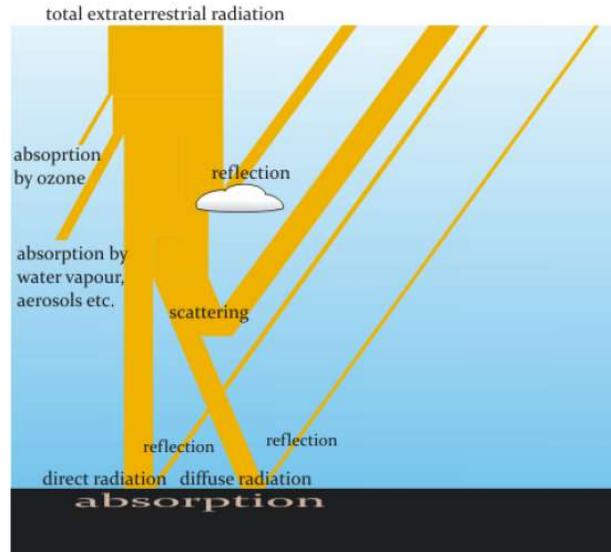


Figura 1.3 – Bilancio della radiazione solare in atmosfera [1]

che hanno pressoché il raggio pari alla lunghezza d'onda delle particelle o superiore. I maggiori responsabili del fenomeno sono le gocce d'acqua, i cristalli di ghiaccio e gli aerosol. Questo fenomeno è più distribuito tra le diverse lunghezze d'onda ed è poco selettivo per una specifica lunghezza d'onda. Il Mie scattering dipende fortemente dalla tipologia di aria attraversate e quindi dalle condizioni locali dell'atmosfera come la nuvolosità e l'inquinamento.

A seguito del passaggio in atmosfera non tutta la radiazione giunge direttamente sulla superficie terrestre. La radiazione sulla superficie terrestre si distingue in tre diverse componenti: diretta, diffusa, riflessa. La radiazione diretta G_B è quella che arriva sulla terra direttamente dal sole non subendo cambi di direzione ed è quella che può essere sfruttato da un impianto a Concentrazione solare. La radiazione diffusa G_D è quella parte di radiazione che ha subito scattering e nonostante la deviazione alla sua direzione incide ugualmente sulla superficie terrestre. La radiazione riflessa G_R è la parte di radiazione incidente sulla superficie terrestre che viene riflessa dal terreno, questa quota dipende dal tipo di superficie terrestre e varia molto da una all'altra, il valore medio di riflessione terrestre è di circa il 40 %. L'irradianza totale su una superficie qualsiasi è la somma di queste tre componenti. [1]

$$G = G_B + G_D + G_R \quad (1.8)$$

1.4 Geometria Sole-Terra

La parte di radiazione solare che giunge sulla superficie terrestre che è utilizzabile da un sistema solare a concentrazione è quella diretta in quanto ha una direzione ben definita e può essere riflessa e concentrata in un determinato punto. Per stabilire la direzione della radiazione solare diretta bisogna conoscere la posizione del sole rispetto alla terra, quella dell'osservatore sulla terra, i processi di rifrazione che avvengono in atmosfera e l'ora del giorno. La posizione del sole rispetto alla terra varia in base al giorno durante l'anno e in base all'ora durante il giorno. Il calcolo esatto della posizione del sole è complesso ed è eseguito tramite algoritmi come quello di Michalsky o quello del NREL. [1] Approssimiamo il sistema non considerando la rifrazione e l'altitudine a cui si trova il sistema di ricevimento.

Per la descrizione della geometria Sole-Terra è possibile utilizzare due diverse prospettive, quella eliocentrica o quella geocentrica. Entrambi questi sistemi considerano le variazioni angolari tra stelle e pianeti ma se nel primo caso viene considerato il sole al centro del sistema, nel secondo la terra è posta al centro del sistema di riferimento. La posizione dell'osservatore sulla terra è determinata con latitudine e longitudine. La latitudine è l'angolo che si forma tra la retta passante per l'osservatore e per il centro della terra con il piano dell'equatore. La longitudine è l'angolo formato dal piano meridiano del luogo con quello di Greenwich.

Consideriamo il sistema eliocentrico, la terra impiega un anno per eseguire un giro intorno al sole e un giorno per eseguire un giro intorno al proprio asse. Il piano dell'eclittica è il

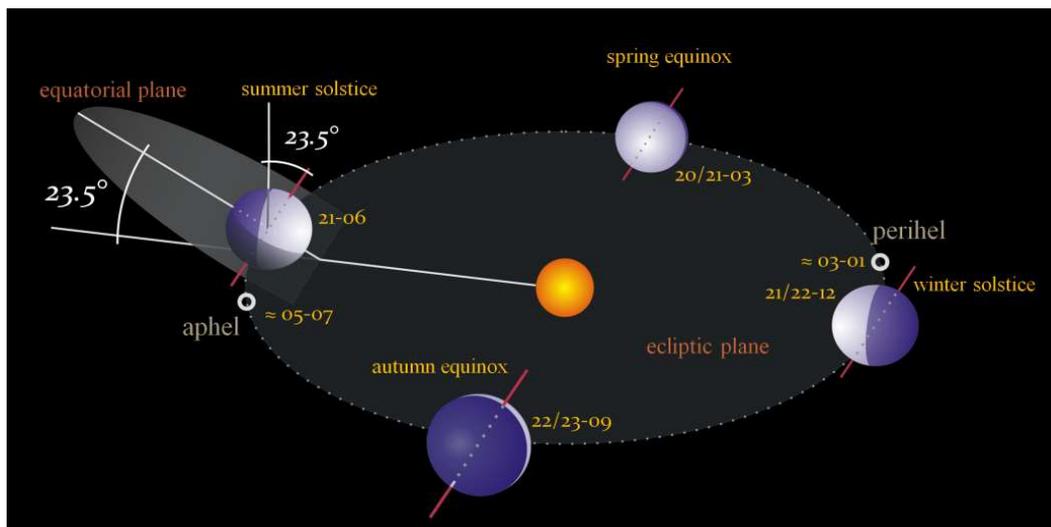


Figura 1.4 – Geometria sole terra da un punto di vista eliocentrico. [1]

piano di rivoluzione della terra intorno al sole. Il piano equatoriale è il piano perpendicolare all'asse di rotazione terrestre ed è inclinato di 23.5° rispetto al piano dell'eclittica, l'asse di rotazione terrestre è inclinato, a sua volta, di 23.5° rispetto alla normale al piano piano dell'eclittica. Queste inclinazioni provocano le diverse condizioni climatiche durante il periodo dell'anno nei due emisferi terrestri e giustifica le diverse stagioni. Il sole è nel piano equatoriale agli equinozi di primavera e autunno e le condizioni d'irradianza nell'emisfero nord e sud sono identiche. Il solstizio d'estate dell'emisfero nord è il punto dove l'irradianza è massima in questo emisfero e minima in quello sud. Allo stesso modo, il solstizio d'inverno dell'emisfero nord è il punto dove l'irradianza è minima nell'emisfero sud e massima in quello nord. L'orbita terrestre è un'ellisse e il sole è posto in uno dei due fuochi, il punto più vicino al sole è raggiunto ad inizio gennaio mentre quello più lontano all'inizio di luglio. [1]

Nel sistema geocentrico la volta celeste è rappresentata come una superficie sferica con al centro la terra. Il piano passante per l'osservatore è denominato piano orizzontale e divide il cielo in due emisferi, quello superiore è visibile dalla posizione dell'osservatore e quello inferiore che non è visibile dalla posizione dell'osservatore. La retta verticale,

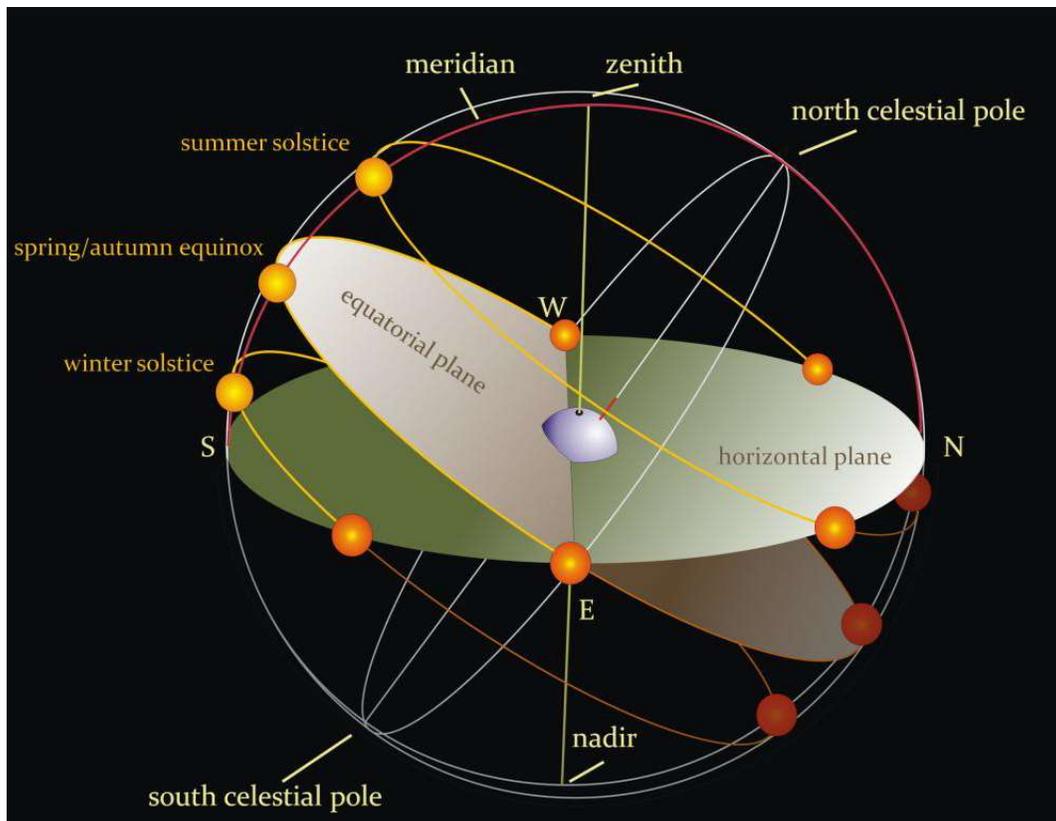


Figura 1.5 – Geometria Sole-Terra da un punto di vista geocentrico. [1]

perpendicolare al piano orizzontale e passante per l'osservatore, interseca la volta celeste allo Zenit mentre il suo opposto è il Nadir. Il sole si muove sulla volta celeste percorrendo orbite giornaliere ellittiche appartenenti a piani paralleli tra loro e al piano passante per l'osservatore parallelo all'equatore. La retta passante per l'osservatore e perpendicolare all'equatore interseca in alto la volta celeste al Polo Nord e al Polo Sud. I piani passanti per Polo Nord e Polo Sud sono detti meridiani. La proiezione della retta che interseca i due poli sul piano orizzontale determina i punti Nord e Sud e con la perpendicolare i punti Est e Ovest. L'angolo che si forma tra il piano orizzontale e il piano equatoriale è di $90 - \Phi$, dove Φ è la latitudine della posizione dell'osservatore.

Di fondamentale importanza per lo studio della radiazione solare è la definizione degli angoli in quanto non siamo interessati alla distanza tra Sole e Terra ma solo alla direzione della radiazione rispetto al punto dell'osservatore. Sono sufficienti due angoli per identificare la posizione di un corpo rispetto alla terra nella volta celeste e sono possibili due diversi sistemi di coordinate: quello equatoriale e quello orizzontale. [1]

Il sistema di coordinate equatoriali considera il piano equatoriale come piano di riferimento e la posizione del Sole rispetto alla terra è descritta tramite:

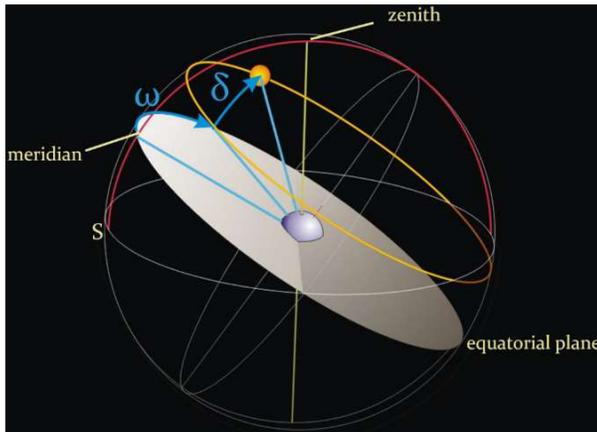


Figura 1.6 – Sistema di coordinate equatoriali. [1]

- Declinazione δ : angolo formato dalla la retta Sole – Terra e il piano equatoriale terrestre (positivo verso

Nord). La declinazione è funzione del solo tempo, in particolare del giorno dell'anno, e non della posizione geografica. Corrisponde all'inclinazione dell'asse terrestre che varia tra 23.45° e $- 23.45^\circ$ durante l'anno. Si può calcolare come: [2]

$$\delta = 23.45^\circ \sin \left(360^\circ \frac{284 + DoY}{365} \right) \quad (1.9)$$

- Angolo orario ω : angolo formato dal piano meridiano passante per l'osservatore con il piano meridianiano passante per il sole (positivo verso ovest). Dipende dalla rotazione della terra intorno al proprio asse e quindi dall'ora del giorno. Considerando che la velocità di rotazione terrestre è 15° all'ora e che ω vale 0° a

mezzogiorno dell'ora solare necessitiamo di conoscere l'ora di culminazione locale per poter poi calcolare ω . E' possibile calcolare l'ora solare considerando la differenza di longitudine (l) tra il piano meridiano della posizione e il piano meridiano di riferimento del fuso orario, la correzione dell'ora legale (COL) e l'equazione del tempo (ET) che è una funzione del giorno dell'anno che tiene conto della variazione dell'ora solare dovuta all'azione combinata di inclinazione dell'asse e eccentricità dell'orbita della terra, ha un massimo di 16 min e 25 sec il 31 ottobre e un minimo di -14 min e 15 sec il 12 di febbraio. [2]

$$\text{Ora di culminazione} = 12 + \frac{l-l_{ref}}{15^\circ} + ET + COL \quad (1.10)$$

Considerando quanto detto prima possiamo ottenere ω come:

$$\omega = (\text{Ora locale} - \text{Ora di culminazione}) * \frac{15^\circ}{h} \quad (1.11)$$

Il sistema di coordinate orizzontali utilizza invece il piano orizzontale dell'osservatore come piano di riferimento e la posizione del Sole rispetto alla terra è descritta tramite:

- Angolo solare α_s : angolo formato dalla retta Sole – Terra con il piano dell'orizzonte. In alternativa all'angolo solare è possibile utilizzare anche l'angolo zenitale θ_z che è l'angolo formato dalla retta

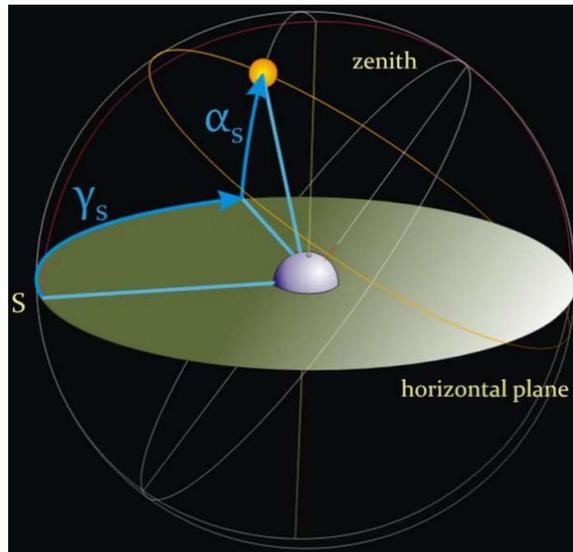


Figura 1.7 – Sistema di coordinate orizzontali. [1]

Sole – Terra con la direzione dello zenit e si calcola come $\theta_z=90 - \alpha_s$. Questi due angoli possono essere calcolati in funzione della latitudine Φ come: [2]

$$\sin \alpha_s = \cos \theta_z = \sin \Phi \sin \delta + \cos \Phi \cos \delta \cos \omega \quad (1.12)$$

- Azimut γ_s : angolo formato dalla proiezione della retta Sole – Terra sul piano dell'orizzontale con la direzione del Sud (positivo verso W). Può essere calcolato in funzione della latitudine Φ come: [2]

$$\cos\gamma_S = \frac{\sin\alpha_S\sin\phi - \sin\delta}{\cos\alpha_S\cos\phi} \quad (1.13)$$

Data la simmetria del coseno rispetto a $x=0$, l'equazione non contiene informazioni sul segno di γ_S . È necessario inserirlo per capire se il sole è ad est, assumendolo negativo, o ad ovest del sud, assumendolo positivo, esattamente come quello dell'angolo orario. Data questa considerazione possiamo determinare l'azimut come: ^[2]

$$\gamma_S = \text{sign}(\omega) \left| \cos^{-1} \left(\frac{\sin\alpha_S\sin\phi - \sin\delta}{\cos\alpha_S\cos\phi} \right) \right| \quad (1.14)$$

1.5 Sistemi per la concentrazione della radiazione solare

Un impianto solare a concentrazione è costituito da un sistema di specchi o altri strumenti che captano e riflettono l'energia solare e la concentrano su un ricevitore in modo da aumentarne notevolmente la temperatura e da riscaldare un fluido termovettore. L'alta distribuzione dell'energia solare non ne permette un utilizzo ad alta temperatura se non dopo la concentrazione. Nella maggior parte dei sistemi questa energia termica viene trasformata in energia meccanica tramite l'espansione in turbina e poi in elettrica tramite un alternatore. Soluzioni a temperature di almeno 1600 °C sono raggiungibili solo con sistemi di tipo puntuale e permettono di sfruttare questa energia anche in processi di Chemical Looping. I sistemi maggiormente utilizzati sono:

- Impianti parabolici lineari
- Impianti lineari Fresnel
- Impianti a torre centrale
- Impianti a dischi parabolici

Gli impianti parabolici lineari sono la tipologia di CSP più diffusa. Si tratta di specchi parabolici che riflettono i raggi nel fuoco dov'è posto il tubo assorbitore. Il tubo assorbitore attraversa per lungo gli specchi che vengono posti in serie e ha il compito di convertire la radiazione in energia termica. Un sistema di tracciamento e la struttura portante permettono di ruotare gli specchi in modo che la parabola abbia il fuoco costantemente posto sul tubo. Gli specchi sono montati su strutture di alluminio poste in file parallele che possono essere lunghe anche centinaia di metri. Il sistema dev'essere rigido per evitare deviazioni della parabola dalla posizione ideale e in modo da non

risentire della forza del peso della struttura o di quella prodotta dal vento che, data la grande area di esposizione, può diventare considerevole. La rigidità della struttura dev'essere abbinata alla leggerezza in modo da essere soggetta alla minor forza peso possibile e richiedere un minor



Figura 1.8 – Archimede, ENEL, Priolo Gargallo, Italia [3]

quantitativo di energia per il tracciamento solare. Il sistema di tracciamento dell'impianto può acquisire i dati tramite algoritmi matematici o tramite opportuni sensori. Alcuni sensori si occupano di registrare le condizioni del meteo come la velocità del vento, in caso di condizioni di pericolo per l'impianto, i collettori vengono posti in condizioni di sicurezza. La posizione di sicurezza prevede gli specchi in posizione quasi verticale con gli specchi leggermente inclinati verso il basso, questa posizione è sempre assunta durante la notte. Il ricevitore ha il compito di trasportare il fluido termovettore e di convertire l'energia della radiazione in energia termica. Il tubo deve avere alto assorbimento delle radiazioni e basse perdite termiche, è solitamente in acciaio inox ricoperto da materiali altamente assorbenti e inguainato in un tubo di vetro Pirex sottovuoto. All'interno del ricevitore scorre il fluido termovettore che può raggiungere i 400 °C, solitamente vengono usati oli sintetici, Sali fusi o vapore pressurizzato. Se il fluido termovettore non è vapore viene utilizzato in un generatore di vapore per far evaporare l'acqua. Il vapore prodotto viene mandata in turbina per produrre energia meccanica e quindi, tramite un alternatore, energia elettrica che può essere inviata alla rete. Gli impianti attualmente utilizzati hanno potenze inferiori ai 100 MWe. L'alta riflessività è la caratteristica più importante degli specchi e indica la frazione di energia, della radiazione incidente sulla superficie, che viene riflessa e dipende dalla lunghezza d'onda della radiazione. Per gli specchi dei ricevitori viene utilizzata una riflessività pesata in modo da tenere conto della diversa quantità di energia alle diverse lunghezze d'onda dello spettro solare. La riflessione può essere speculare, cioè la riflessione avviene in una direzione precisa, o diffusa, quando la radiazione è riflessa in una vasta gamma di direzioni. Solo la radiazione riflessa in modo speculare contribuisce alla riflessività dei sistemi a concentrazione in quanto andrà ad incidere sul ricevitore. Il materiale più usato nei sistemi parabolici lineari è lo specchio

rivestito d'argento. Si tratta di una struttura multistrato in cui sotto al vetro si ha lo strato d'argento che è lo strato riflettente. Sotto l'argento è posto uno strato di rame e quindi tre strati di vernici epossidiche. Nello strato d'argento e in quello di rame è presente anche una parte di piombo. Questi vetri garantiscono un'ottima durabilità e dopo 10 anni di utilizzo la riflessività è pressoché invariata.

Gli impianti lineari Fresnel sono costituiti da un campo di eliostati lineari tra loro discontinui che riflettono e concentrano la radiazione solare su un tubo ricevitore posto in una posizione orizzontale fissa. Gli eliostati possono ruotare lungo l'asse longitudinale in modo

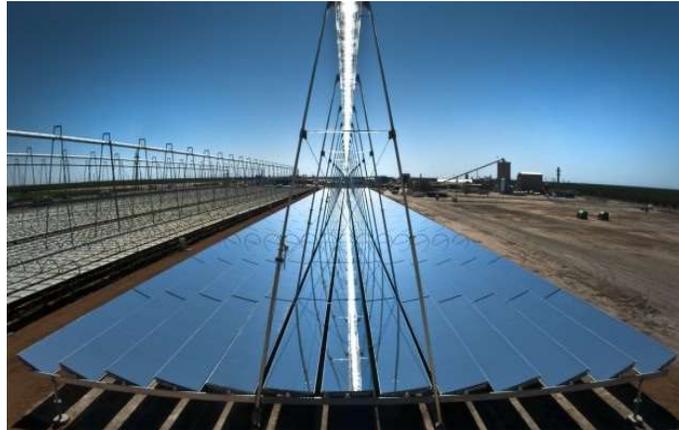


Figura 1.9 – Dhursar, Rajasthan Sun Technique Energy, Dhursar, India. [4]

indipendente. Gli eliostati, come nel caso dei sistemi parabolici lineari sono costituiti da un sistema multistrato composto da vetro, argento e rame. I parametri importanti del sistema sono la larghezza delle strisce, la larghezza dell'intero collettore, il numero di strisce, la distanza tra le strisce e l'altezza dell'assorbitore sopra il piano degli specchi. Il ricevitore di un impianto di tipo Fresnel ha la particolarità di avere un secondo concentratore dietro al fuoco in modo da indirizzare sul tubo eventuali perdite dovute alla minor precisione del sistema di tracciamento. Solitamente il tubo ricevitore è in acciaio inox protetto da vetro ma non prevede il vacuum e le temperature operative si aggirano intorno ai 300 °C. Il vacuum può essere eliminato perché il concentratore secondario funziona esso stesso anche da isolante per il ricevitore riducendone le perdite termiche. Il tracciamento prevede che ogni fila di specchi si muova con pressoché la stessa velocità angolare, anche se gli specchi hanno ognuno una propria angolazione iniziale. Queste considerazioni permettono due diversi sistemi di tracciamento, il primo prevede l'uso di un unico sistema di tracciamento per tutte le file, il secondo prevede un sistema indipendente per ogni fila permettendo un tracciamento più preciso ma più costoso. Quest'ultimo è il sistema attualmente più utilizzato. I costi di tracciamento sono inferiori rispetto ai sistemi parabolici lineari. Gli impianti di tipo Fresnel hanno il vantaggio di

permettere di risparmiare spazio rispetto agli impianti parabolici lineari e hanno costi di installazione minori per via del minor quantitativo di materiale utilizzato, di contro i rendimenti sono inferiori per via delle minori temperature raggiunte, i maggiori ombreggiamenti e la mancanza di isolamento sottovuoto del ricevitore.

Il sistema a Torre centrale è costituito da un campo di eliostati che riflettono e concentrano la radiazione in un ricevitore posizionato su di una torre alta anche più di 200 m. Gli eliostati sono specchi di grosse dimensioni, piani capaci di concentrare la



Figura 1.10 - Ivanpah Solar Electric Generating Station, BrightSource Energy, Primm (NV), USA. [5]

radiazione anche a 1 Km di distanza. La loro forma permette di risparmiare a livello costruttivo, di manutenzione e di pulizia rispetto a specchi parabolici. Gli eliostati sono posizionati radialmente intorno alla torre ed ognuno di essi richiede un proprio sistema di tracciamento a due assi che permette uno specifico orientamento rispetto alla posizione del sole e della torre. È necessario un opportuno studio della disposizione degli eliostati per limitare le perdite, le opzioni maggiormente utilizzate sono la soluzione a ventaglio e quella a campo circolare. Le perdite più importanti in un impianto a torre centrale sono dovute a:

- Shadowing: proiezione dell'ombra di un eliostato su quello posteriore.
- Blocking: intercettazione della radiazione riflessa da un eliostato su quello posto anteriormente.
- Spillage: frazione di radiazione riflessa da un eliostato che non centra l'obiettivo.

La torre è posta al centro dell'impianto e in cima ad essa è posto il ricevitore. Al suo interno scorre il fluido termovettore che riscaldato ad alta temperatura è poi sfruttato per produrre energia elettrica in turbina. Il fluido termovettore può essere acqua se si vuole avere produzione di vapore ad alta pressione direttamente nel ricevitore oppure aria o sali

fusi se il vapore viene prodotto successivamente in un generatore di vapore. Trattandosi di un sistema di concentrazione puntuale questa tecnologia opera a temperature più alte rispetto ai sistemi lineari, solitamente tra i 500 e i 1000 °C. Le maggiori temperature comportano una maggiore efficienza. Le potenze di questi impianti sono solitamente inferiori ai 200 MWe. Sistemi come questo richiedono una grande estensione territoriale e per questo sono perfetti per essere installati in zone desertiche.

Gli impianti a disco parabolico o Dish-Stirling sono generatori solari termoelettrici di piccole dimensioni. In questi impianti un paraboloide di alcuni metri di diametro concentra la radiazione su un ricevitore. La particolarità di questa tecnologia è che la conversione dell'energia avviene direttamente nel ricevitore in cui è posto un motore Stirling. Le potenze del singolo disco non superano i 150 KWe e solitamente si assestano tra i 5 KWe e i 25 KWe. Altre soluzioni sono l'impiego di piccole turbine a

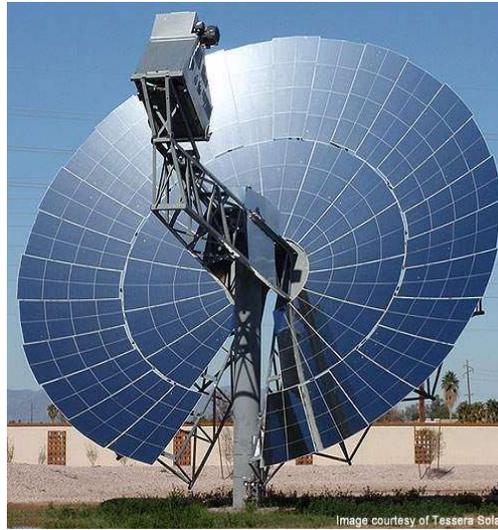


Figura 1.11 - Maricopa Solar Project, Tessera Solar, Peoria (AZ), USA. [6]

gas o, come nel nostro caso studio, l'impiego di un reattore dove avviene la riduzione di un ossido di metallo soggetto ad un ciclo termochimico. Un vantaggio di questi motori è il minimo consumo d'acqua di questi impianti rispetto alle altre tecnologie. Le temperature operative possono essere molto elevate e variano tra i 300 e 1800 °C. Hanno il vantaggio di essere sistemi completamente autonomi, di poter lavorare in totale autonomia o in campi solari, di avere elevata efficienza, che può superare il 30 %, e di essere facili da installare. Il sistema di tracciamento è a due assi per permettere la concentrazione puntuale della radiazione e garantire un'alta concentrazione della radiazione che permette di lavorare a queste alte temperature e quindi ad alte efficienze. Il concentratore deve garantire riflessività speculare nello spettro solare compresa tra 0.7 e 0.95, devono avere alta resistenza agli eventi atmosferici e alle variazioni di temperatura, infine devono essere il più leggeri possibile per garantire meno problemi durante il trasporto e costi inferiori sia di produzione che di tracciamento. Le soluzioni più utilizzate per la superficie riflettente sono l'acciaio inox o lo specchio rivestito

d'argento. Il ricevitore ha il compito di assorbire la radiazione incidente e convertirla in calore e di trasferirla al gas per produrre energia nel motore. Le caratteristiche necessarie al ricevitore per svolgere queste operazioni sono un buon coefficiente di assorbimento e buone caratteristiche di trasferimento termico. Le due tipologie di ricevitore più utilizzate sono quelli esterni e quelli a cavità.

1.6 Concentrazione della radiazione solare

I sistemi di concentrazione solare sfruttano la radiazione diretta del sole, tramite la riflessione la deviano e concentrano in un punto. La direzione dei raggi solari cambia continuamente e per questo è necessario un sistema di tracciamento che permetta alla radiazione solare di colpire il concentratore in una determinata direzione. I sistemi di concentrazione si distinguono in sistemi a concentrazione puntuale, che necessitano due assi di tracciamento e i sistemi a concentrazione lineare che richiedono un asse di tracciamento.

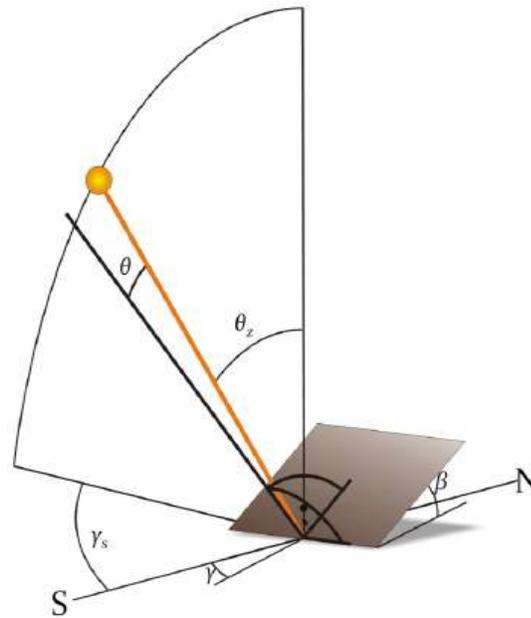


Figura 1.12 - Incidenza radiazione diretta su piano inclinato. [1]

Partiamo considerando un piano inclinato in una data posizione geografica, vogliamo determinare l'angolo d'incidenza dei raggi solari su di esso. L'angolo d'incidenza θ dipende dalla posizione geografica, dal giorno dell'anno, dall'ora e dall'orientamento del piano. L'orientamento della superficie è in generale identificato tramite l'inclinazione β e l'azimut γ del piano. L'inclinazione è positiva verso sud e negativa verso nord mentre l'azimut indica una rotazione verso ovest in modo positivo e verso est in modo negativo. Conoscendo questi angoli possiamo calcolare l'angolo di incidenza come: ^[1]

$$\begin{aligned} \cos \theta = & \sin \delta \sin \Phi \cos \beta - \sin \delta \cos \Phi \sin \beta \cos \gamma + & (1.15) \\ & \cos \delta \cos \Phi \cos \beta \cos \omega + \\ & \cos \delta \sin \Phi \sin \beta \cos \gamma \cos \omega + \cos \delta \sin \Phi \sin \beta \sin \gamma \sin \omega \end{aligned}$$

Consideriamo ora i sistemi a concentrazione a disco, si tratta di sistemi a tracciamento puntuale, gli angoli utilizzati per gestire il sistema di tracciamento sono:

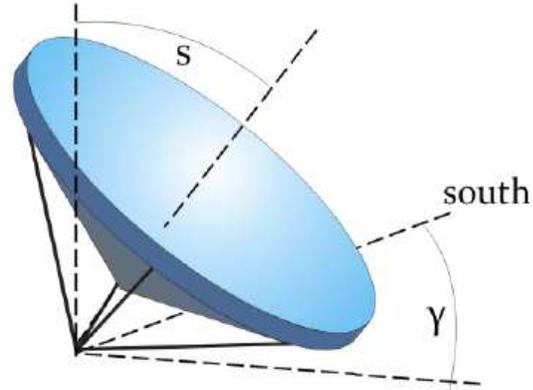


Figura 1.13 – Angoli concentratori a disco. [1]

- Angolo di Zenit s : indica l'inclinazione dello specchio in relazione alla verticale ed è pari all'angolo di Zenit θ_z . Può essere quindi calcolato secondo la 1.12 come segue: [1]

$$\cos s = \cos \theta_z = \sin \alpha_s = \sin \Phi \sin \delta + \cos \Phi \cos \delta \cos \omega \quad (1.16)$$

- Angolo di Azimut γ del concentratore è uguale all'Azimut solare per cui, secondo la 1.14: [1]

$$\gamma = \gamma_s = \text{sign}(\omega) \left| \cos^{-1} \left(\frac{\sin \alpha_s \sin \delta - \sin \delta}{\cos \alpha_s \cos \delta} \right) \right| \quad (1.17)$$

Gli eliostati di un impianto a torre solare sono sistemi a concentrazione puntuale per cui richiedono un sistema di tracciamento a due assi ma devono tener conto anche della posizione degli eliostati rispetto alla torre.

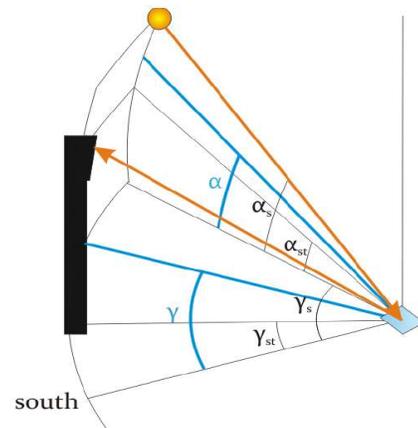


Figura 1.14 – Angoli sistemi a concentrazione a torre. [1]

- L'angolo di altitudine normale all'eliostato è la media aritmetica tra l'angolo di altitudine del sole (angolo solare) e l'angolo di altitudine della torre: [1]

$$\alpha_{hs} = \frac{\alpha_{st} + \alpha_s}{2} \quad (1.18)$$

- L'angolo di azimut normale all'eliostato è la media aritmetica tra angolo di azimut dell'eliostato e quello del sole: [1]

$$\gamma_{hs} = \frac{\gamma_{st} + \gamma_s}{2} \quad (1.19)$$

Nei sistemi a concentrazione lineari il sistema di tracciamento agisce su un unico asse. Il pannello può essere allineato in ogni direzione ma quelle privilegiate sono l'allineamento Nord-Sud e quello Est-Ovest. La soluzione Est-Ovest richiede una piccola regolazione durante la giornata e a mezzogiorno è completamente rivolto a sud. Le prestazioni sono abbastanza ridotte durante le prime e ultime ore del giorno per i grandi angoli di incidenza.

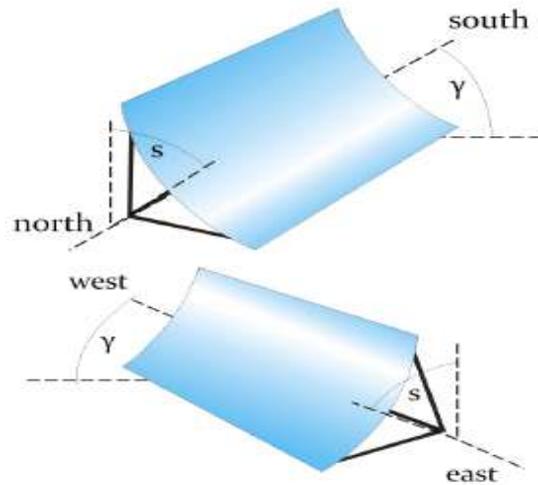


Figura 1.15 – Angoli sistema a concentrazione lineare. [1]

L'allineamento Nord-Sud invece ha performance abbastanza equilibrate durante la giornata con una maggior perdita percentuale verso mezzogiorno. Da un punto di vista stagionale, la differenza tra estate e inverno è maggiore nell'allineamento Nord-Sud rispetto all'Est-Ovest. L'allineamento Nord-Sud è maggiormente utilizzato per via della maggior resa annuale e la minor variazione energetica giornaliera. L'orientamento del collettore può essere descritto tramite l'angolo di Zenith del collettore s che per il caso Nord-Sud può essere calcolato come:

$$\tan s = \tan \theta_Z |\cos (\gamma - \gamma_s)| \quad (1.20)$$

Dove θ_Z è l'angolo di Zenith, γ_s è l'Azimut solare e γ è una correzione che vale -90° se γ_s è minore di 0° oppure 90° se γ_s maggiore di 0° in modo che lo specchio sia orientato verso est la mattina e verso ovest nel pomeriggio. Nel caso di allineamento Est-Ovest l'angolo di tracciamento è calcolato come:

$$\tan s = \tan \theta_Z |\cos \gamma_s| \quad (1.20)$$

L'apertura dello specchio è orientata verso sud se il sole è sotto la linea Est-Ovest ed è orientata verso nord se è sopra la linea Est-Ovest.

Infine consideriamo l'angolo di incidenza cioè l'angolo formato dal raggio solare con la normale alla superficie. Nel caso di dischi solari, vale sempre 0° per via del sistema di tracciamento a due assi. Nei sistemi a tracciamento lineare non è così, in quanto il sistema di tracciamento è ad un solo asse, e dipende dall'allineamento del collettore e dalla

posizione del sole. L'angolo di incidenza nel caso di allineamento Nord-Sud si calcola come: [1]

$$\cos \theta = \sqrt{\cos^2 \theta_z + \cos^2 \delta \sin^2 \omega} \quad (1.21)$$

Mentre per il caso dell'allineamento Est-Ovest: [1]

$$\cos \theta = \sqrt{1 - \cos^2 \delta \sin^2 \omega} \quad (1.21)$$

1.7 Limiti di concentrazione della radiazione solare

Una parabola è il luogo geometrico dei punti del piano equidistanti ad un punto detto fuoco e ad una retta detta direttrice, di conseguenza il fuoco è il punto che realizza la medesima distanza rispetto alla direttrice per ciascun punto della parabola. Una generica parabola sul piano cartesiano ha formula: $y=ax^2+bx+c$ e il suo fuoco F è posto nel punto $(-b/2a; (1-\Delta)/4a)$.

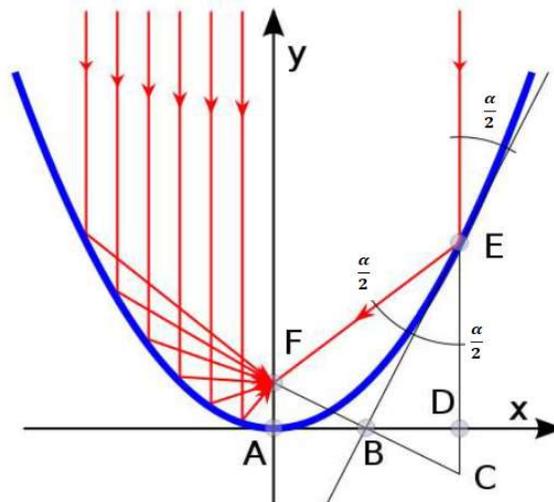


Figura 1.17 - Percorso dei raggi paralleli all'asse della parabola. [1]

La radiazione che incide sulla parabola con una direzione parallela all'asse della parabola viene riflessa nel punto focale. Riportando la parabola su tre dimensioni ci sono due diverse possibilità:

- Allungare la parabola lungo l'asse z e di conseguenza creare una linea focale generando quindi uno specchio parabolico lineare.
- Ruotare la parabola lungo il proprio asse mantenendo sempre lo stesso punto focale e generando un disco parabolico.

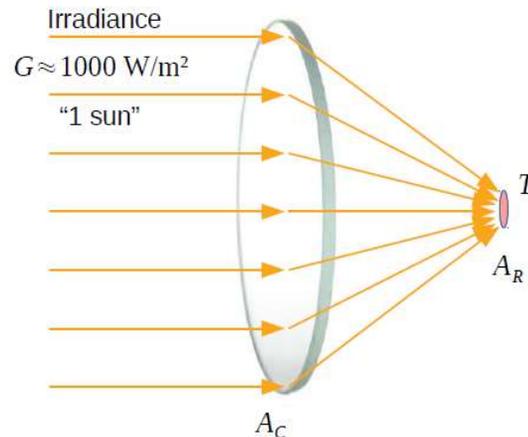


Figura 1.18 - Rapporto di concentrazione e definizione aree [7]

Come visto nel paragrafo precedente non tutti i sistemi sono derivanti da parabole. Le torri solari come i dischi parabolici hanno una concentrazione di tipo puntuale mentre il sistema Fresnel come i sistemi parabolici lineari hanno un sistema di concentrazione lineare.

Il rapporto di concentrazione è pari al rapporto tra il flusso concentrato al ricevitore e quello incidente sul concentratore. Il rapporto di concentrazione può essere approssimato come il rapporto dell'area di apertura del concentratore e l'area del ricevitore. [7]

$$C = \frac{\text{Area apertura concentratore}}{\text{Area apertura ricevitore}} = \frac{A_C}{A_R} \quad (1.22)$$

In condizioni ideali, per quanto visto precedentemente, sarebbe possibile ipotizzare che i rapporti di concentrazione possono raggiungere valori infinitamente alti immaginando un fuoco puntiforme. In realtà, anche con

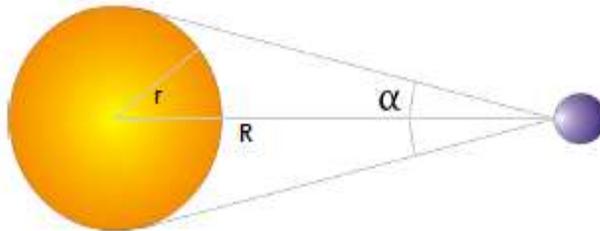


Figura 1.19 – Geometria sole terra [1]

specchi parabolici perfetti questo risultato è impossibile in quanto i raggi solari non arrivano sulla parabola con un'inclinazione esattamente parallela all'asse della parabola, il punto focale si allarga diventando un piano focale. Considerando le rispettive dimensioni dei pianeti e che la distanza tra sole e terra è finita si può trovare l'angolo di diffusione della radiazione diretta che impedisce la concentrazione puntuale ma permette di calcolare il valore massimo di concentrazione $\alpha=9.25$ mrad.

Per calcolare il massimo valore di concentrazione si usa la legge di conservazione di Etendue per un sistema ottico ideale. In queste condizioni, non sono considerate le perdite di assorbimento, quindi consideriamo il coefficiente di

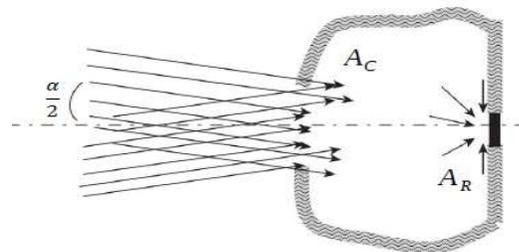


Figura 1.20 – Angoli in condizioni ideali [7]

riflessione pari a 1, e il coefficiente del mezzo ottico è anch'esso 1. La legge di conservazione di Etendue può essere scritta, per il caso di un disco parabolico, come: [2]

$$A_C \sin^2 \frac{\alpha}{2} = A_R \sin^2 \frac{\alpha'}{2} \quad (1.23)$$

Il valore massimo di concentrazione si ha massimizzando il rapporto A_C/A_R e quindi massimizzando $\sin^2(\alpha'/2)$ per cui $\alpha'=180^\circ$. Possiamo così trovare il rapporto di concentrazione massimo nel caso della concentrazione puntuale: [2]

$$C_{max} = \frac{A_C}{A_R} = \left(\frac{\sin^2(\alpha'/2)}{\sin^2(\alpha/2)} \right) = \left(\frac{1}{\sin^2(4.625\text{mrad})} \right) = 46200 \quad (1.24)$$

Il risultato è diverso nel caso di concentrazione lineare, in questo caso la legge di Etendue risulta: [1]

$$A_C \sin \frac{\alpha}{2} = A_R \sin \frac{\alpha'}{2} \quad (1.23)$$

Anche in questo caso si ha il massimo per $\alpha'=180^\circ$ e C_{max} risulta: [1]

$$C_{max} = \frac{A_C}{A_R} = \left(\frac{\sin(\alpha/2)}{\sin(\alpha'/2)} \right) = \left(\frac{1}{\sin(4.625\text{mrad})} \right) = 215 \quad (1.24)$$

Ovviamente il rapporto di concentrazione in un sistema lineare diminuisce in quanto aumenta l'area del ricevitore rispetto a quella del concentratore.

Consideriamo ora i sistemi parabolici reali ed in particolare consideriamo il ricevitore piano, tale assunzione è verosimile per i dischi solari ma non lo è per i sistemi parabolici lineari. La forma dell'immagine solare dipende

dall'apertura dello specchio e dall'angolo di rim ψ . L'angolo di rim, è l'angolo tra l'asse ottico della parabola e la retta che congiunge il fuoco con il bordo esterno della parabola. L'immagine è la proiezione di tutti i punti del concentratore sulla superficie del ricevitore e risulta essere un'ellisse con forma e dimensione dipendente dall'angolo di rim. L'ellisse che si viene a formare ha dimensioni: [1]

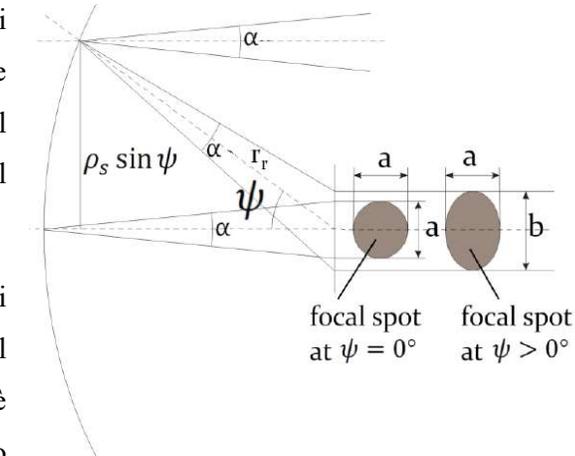


Figura 1.21 - Rappresentazione della proiezione dell'immagine del concentratore parabolico su ricevitore piano [7]

$$a = r_r \alpha \quad (1.25)$$

$$b = \frac{r_r \alpha}{\cos \psi} \quad (1.26)$$

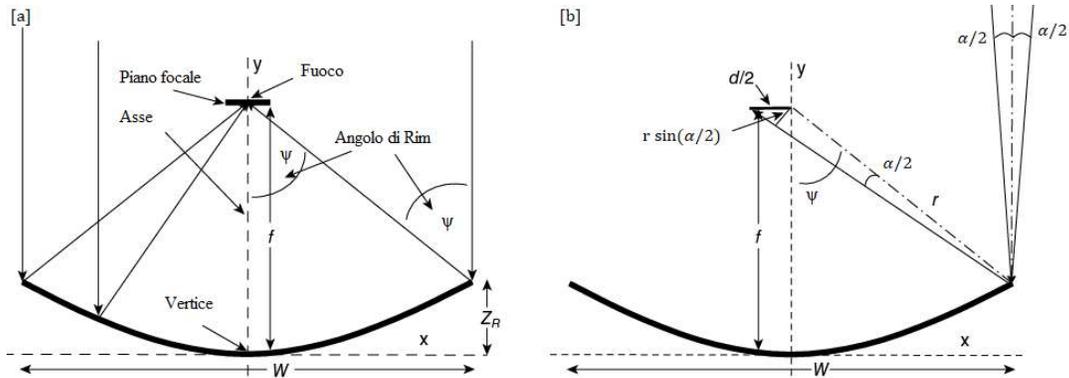


Figura 1.22 – [a] Rappresentazione con punto focale piano e [b] incidenza dell'angolo sole terra sul fuoco della parabola [2]

Considerando tutti i punti a una distanza r_r dal punto focale l'immagine sul piano focale è un cerchio avente diametro: [1]

$$d_{im} = b = \frac{r_r \alpha}{\cos \psi} \quad (1.27)$$

Tutti gli altri punti della parabola sono interni ai punti presi in considerazione dall'angolo di rim e quindi hanno un'immagine con diametro inferiore. Dal diametro dell'immagine possiamo trovare l'area dell'immagine: [1]

$$A_{im} = \frac{\pi}{4} d_{im}^2 = \frac{\pi}{4} \frac{r_r^2 \alpha^2}{\cos^2 \psi} \quad (1.28)$$

Ci resta da calcolare l'area di apertura della parabola, che, nel caso dei dischi parabolici, è quella di un cerchio avente raggio $r_r \sin \psi$. [1]

$$A_{ap} = \pi r_r^2 \sin^2 \psi \quad (1.29)$$

Possiamo calcolare il rapporto di concentrazione nel caso di dischi parabolici: [1]

$$C = \frac{A_{ap}}{A_{im}} = \frac{4}{\alpha^2} \sin^2 \psi \cos^2 \psi = 46200 \sin^2 \psi \cos^2 \psi \quad (1.30)$$

Il valore massimo di C si raggiunge per $\psi=45^\circ$. [1]

$$C_{max} = 46200 \sin^2 \psi \cos^2 \psi = 11550 \quad (1.31)$$

Il rapporto di concentrazione decresce perché il primo era un massimo puntuale mentre questo è riferito all'intera immagine solare. Il rapporto di concentrazione locale varia all'interno dell'immagine solare per cui ci sarà un massimo puntuale che è maggiore del rapporto di concentrazione medio.

Il discorso può essere eseguito anche per i sistemi parabolici lineari con lunghezza di concentratore e ricevitore pari ad l , il ricevitore ha larghezza b mentre il concentratore ha larghezza $2r_r \sin \psi$. Troviamo: ^[1]

$$A_{im} = l \frac{r_r \alpha}{\cos \psi} \quad (1.32)$$

$$A_{ap} = 2 l r_r \sin \psi \quad (1.33)$$

$$C = \frac{A_{ap}}{A_{im}} = 215 \sin \psi \cos \psi \quad (1.34)$$

Anche in questo caso il massimo può essere calcolato per un valore di ψ di 45° . ^[1]

$$C_{max} = 215 \sin \psi \cos \psi = 108 \quad (1.35)$$

Anche in questo caso, si ha una riduzione del rapporto di concentrazione dovuta al fatto che il primo era un massimo puntuale mentre questo è riferito all'intera immagine solare.

I valori reali di concentrazione, in entrambe le configurazioni sono inferiori ai massimi calcolati. In particolare per i sistemi a disco si aggirano tra 2000 e 6000 mentre per i sistemi parabolici lineari si aggirano intorno ad 80.

Come detto precedentemente, l'irradianza nel punto focale non è omogenea. La concentrazione ha il massimo nel centro del punto focale e decresce andando verso l'esterno attraverso una distribuzione gaussiana. Per applicazioni ad alta temperatura, si può decidere di sfruttare solo la parte interna del piano focale dove il rapporto di concentrazione è molto alto.

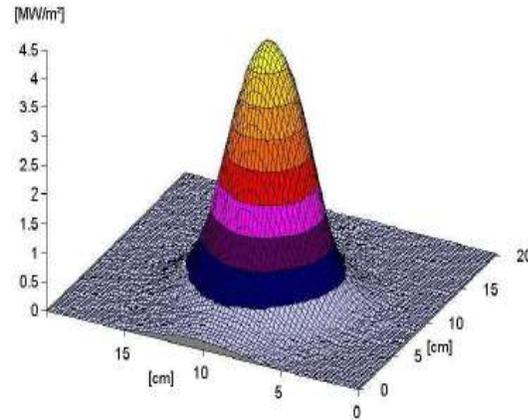


Figura 1.23 – Distribuzione dell'irradianza in un sistema di concentrazione parabolico al DLR test field a Colonia. ^[1]

La differenza tra il rapporto di concentrazione reale e quello teorico massimo è dovuta a:

- Imperfezioni geometriche, come imperfezioni dello specchio o errori dovuti ad un non corretto tracciamento.
- Limitazioni dei materiali, come un coefficiente di riflessione inferiore ad 1.

1.8 Temperatura massima teorica del ricevitore

La massima temperatura raggiungibile dal ricevitore dipende dal rapporto di concentrazione. Per calcolarla, partiamo dall'irradianza sull'atmosfera terrestre precedentemente calcolata nella formula (1.6) come: ^[1]

$$G_{SC} = \frac{P_S}{4\pi r_{SE}^2} = \frac{\sigma T_S^4 4\pi r_S^2}{4\pi r_{SE}^2} = 1367 \frac{W}{m^2} \quad (1.6)$$

Trascurando le interazioni dei raggi solari in atmosfera possiamo calcolare la potenza incidente sulla superficie del concentratore come: ^[1]

$$Q_{ap} = A_{ap} G_{SC} = A_{ap} \frac{\sigma T_S^4 4\pi r_S^2}{4\pi r_{SE}^2} \quad (1.36)$$

Consideriamo il ricevitore come un corpo nero avente area superficiale A_{ab} e una temperatura T_{ab} e che tutta la radiazione incidente sul concentratore sia trasferita al ricevitore: ^[1]

$$P_{ab} = \sigma A_{ab} T_{ab}^4 = Q_{ap} = A_{ap} \frac{\sigma T_S^4 4\pi r_S^2}{4\pi r_{SE}^2} \quad (1.37)$$

Il rapporto di concentrazione massimo può essere approssimato a $C_{max}=(r_{SE}/r_S)^2$, sostituendolo nell'equazione precedente, attuando le opportune semplificazioni e scrivendo l'equazione in funzione della temperatura del ricevitore possiamo trovare che la massima temperatura teorica raggiungibile dal ricevitore può essere calcolata come: ^[1]

$$T_{ab} = T_S \left(\frac{c}{C_{max}} \right)^{1/4} = 5780 \left(\frac{c}{46200} \right)^{1/4} \quad (1.38)$$

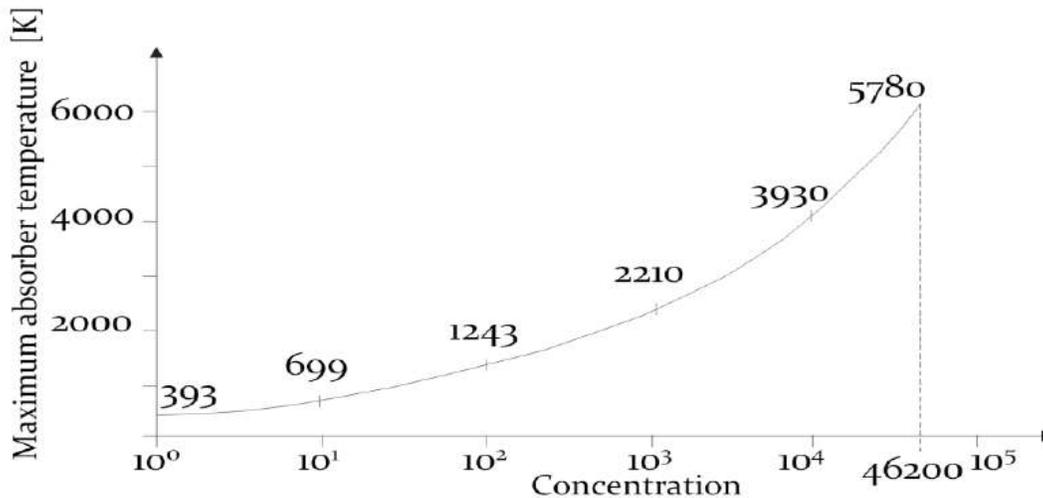


Figura 1.24 – Temperatura massima teorica a diversi rapporti di concentrazione. [1]

L'equazione della temperatura massima teorica mette in evidenza la sua dipendenza dal rapporto di concentrazione. Il C_{\max} utilizzato è quello dei dischi parabolici in condizioni ideali in quanto è il massimo C raggiungibile senza perdite. Maggiore è il rapporto di concentrazione maggiore sarà la temperatura al ricevitore. L'equazione è solamente teorica in quanto considera sole e ricevitore come corpi neri che in realtà non sono. Il ricevitore può avere rivestimenti selettivi che riducono l'emissività o protezioni in vetro e plastica che riflettono, assorbono e riemettono parte della radiazione diffusa dal ricevitore aumentandone la temperatura. Non vengono considerati scambi termici per conduzione e convezione ed è stata presa in considerazione la radiazione diretta all'ingresso dell'atmosfera che, come spiegato nei paragrafi precedenti, non è quella che raggiunge la superficie terrestre. Questi fattori impediscono al ricevitore di raggiungere la temperatura massima teorica che sarebbe la stessa del sole.

1.9 Errori geometrici ed ottici del sistema

I concentratori non sono elementi ideali e sono soggetti a diversi errori che impediscono una perfetta concentrazione della radiazione sul piano focale. Gli errori di tipo ottico possono essere problemi di fabbricazione o operazionali. Gli errori più importanti sono quattro:

- Errori di specularità σ_{sp} : tengono conto della differenza tra la riflessione reale e quella teorica dovuti alla rugosità superficiale del concentratore, che modifica l'angolo di riflessione, che risulterà sfasato rispetto all'angolo d'incidenza. Tutte le superfici hanno un certo errore dovuto alla loro rugosità derivante dalle proprietà microscopiche della superficie.
- Errori di pendenza σ_{sl} : si riferiscono a errori dovuti alle locali increspature e distorsioni superficiali. Si tratta di una deviazione della normale reale alla superficie rispetto alla normale ideale. Maggiore è questo errore maggiori saranno le dimensioni del piano focale e quindi diminuirà il rapporto di concentrazione.
- Errori di forma σ_{sh} : guardando al concentratore nel suo complesso, questo è composto da più specchi che possono avere orientazione non perfetta. L'errore può essere dovuto a problemi di fabbricazione, dell'espansione termica o di

sollecitazioni esterne come il vento. Questi fattori causano un disallineamento della normale alla superficie rispetto alla normale in condizioni ideali.

- Errori di tracciamento σ_{tr} : i sistemi di tracciamento non sono sempre perfetti e possono provocare degli scostamenti angolari che variano nel tempo. Possono essere causati da errori del sistema di tracciamento o da un non perfetto orientamento dei collettori rispetto al ricevitore. Questo errore è più rilevante in sistemi lineari ad un solo asse di tracciamento rispetto ai sistemi di concentrazione puntiforme.

Tutti questi errori concorrono insieme e contribuiscono alle perdite ottiche del sistema di concentrazione che può essere calcolato come: [7]

$$\sigma_{opt} = \sqrt{\sigma_{sp}^2 + \sigma_{sl}^2 + \sigma_{sh}^2 + \sigma_{tr}^2} \quad (1.39)$$

Queste perdite ottiche non sono le uniche che si verificano al concentratore. Gli specchi, fino ad ora, sono stati considerati come riflettori ideali aventi riflessività pari ad 1. La riflessività reale dei concentratori è inferiore e si deve trovare il giusto materiale in modo da aumentare il più possibile la riflessività (circa 0.94), mantenere le giuste caratteristiche meccaniche e impedire un eccessivo aumento dei costi. Durante il loro l'utilizzo, concentratori e ricevitori, devono essere puliti il più possibile per mantenere riflessività del concentratore ed assorbimento del ricevitore elevati. Un ultimo fattore da considerare sono le zone d'ombra, già considerate parlando di torri solari ma presenti anche negli altri impianti. Le zone d'ombra sono più rilevanti quanto più basso è il sole rispetto all'orizzonte e quindi maggiori le interazioni dei raggi con possibili ostacoli.

La distribuzione della radiazione nella zona focale del ricevitore può essere calcolata in diversi modi ma il più comune è il camera target method. Nella zona focale viene posta una superficie Lambertiana, solitamente in allumina, che riflette la radiazione ugualmente in ogni direzione. È necessario raffreddare costantemente la superficie Lambertiana per permetterne un funzionamento il più possibile vicino a quello ideale. Tramite un'apposita camera si può avere un'immagine della distribuzione del flusso nella zona focale. Conoscendo la riflessività della superficie si può ricavare l'irradianza sul ricevitore. Dalle irradianze su ricevitore e concentratore è possibile calcolare l'efficienza ottica del concentratore. [7]

$$\eta_{opt} = \frac{\int_t \int_{A_{ric}} G_{ric}(t) dA_{ric} dt}{\int_t A_{conc} G_{sol}(t) dt} \quad (1.40)$$

Tutti gli errori aumentano le dimensioni della regione focale e una conseguente riduzione del rapporto di concentrazione. È necessaria una zona focale di dimensioni maggiori per evitare che troppi raggi non incidano sul bersaglio ma di contro un'eccessiva dimensione del fuoco provocherà maggiori perdite radioattive e convettive al ricevitore.

1.10 Perdite termiche al ricevitore

Nel ricevitore avviene la conversione della radiazione in calore. Proprio per questo è soggetto a diverse perdite di tipo termico che avvengono sul piano focale e in tutte le superfici calde a lui correlate. Maggiore è la temperatura raggiunta maggiori saranno le perdite che crescono più che proporzionalmente rispetto alla differenza di temperatura ricevitore ambiente. Consideriamo il ricevitore in condizioni stazionarie, l'energia riflessa dal concentratore su esso è pari al flusso di energia assorbito dal fluido termovettore sommata alle perdite al ricevitore.

$$\dot{Q}_{out} = \dot{Q}_{in} - \dot{Q}_{loss} \quad (1.41)$$

La potenza entrante nel ricevitore può essere calcolata come: ^[7]

$$\dot{Q}_{in} = \int_t \int_{A_{ric}} G_{ric}(t) dA_{ric} dt \quad (1.41)$$

Le perdite al ricevitore sono distinte in riflessioni, perdite per irraggiamento, perdite convettive e perdite conduttive, quindi:

$$\dot{Q}_{loss} = \dot{Q}_{rif} + \dot{Q}_{irr} + \dot{Q}_{conv} + \dot{Q}_{cond} \quad (1.43)$$

L'efficienza del ricevitore può essere calcolata come:

$$\eta_{ric} = \frac{\dot{Q}_{out}}{\dot{Q}_{in}} = \frac{\dot{Q}_{in} - \dot{Q}_{loss}}{\dot{Q}_{in}} \quad (1.44)$$

Analizziamo ora le diverse tipologie di perdite. Le prime perdite sono quelle dovute alla riflessione del ricevitore e cioè quelle dovute al mancato assorbimento. La frazione di energia che non viene assorbita dal ricevitore dipende dalla sua geometria. Per esempio, nei ricevitori a cavità per sistemi puntuali la radiazione riflessa da un punto inciderà su un altro permettendo un aumento dell'assorbimento totale del sistema. Le perdite per riflessione possono essere approssimate usando un coefficiente di assorbimento netto del

ricevitore. Il coefficiente di assorbimento varia anche in base alla lunghezza d'onda della radiazione ed è pesato in base allo spettro della radiazione incidente: [7]

$$\dot{Q}_{rif} = (1 - \alpha_{net}) A \dot{Q}_{in} \quad (1.45)$$

Le perdite per irraggiamento tengono conto dell'emissione di energia sotto forma di radiazione dovuta alla differenza di temperatura. Tutti i corpi emettono ed assorbono energia sotto forma di radiazioni elettromagnetiche. Tra due sistemi materiali a diversa temperatura avviene uno scambio di energia per radiazione termica. Lo scambio termico è proporzionale alla differenza delle temperature elevate alla quarta e all'emissività ϵ del corpo. Anche in questo caso, la geometria del ricevitore influisce sulle perdite in quanto parte del calore emesso dal corpo può essere intercettato dal ricevitore stesso. La parte di radiazione che lascia il ricevitore e non viene riassorbita è tenuta conto dal coefficiente F_{RS} . Nei sistemi lineari per ridurre le perdite per irraggiamento il ricevitore è spesso rivestito da un materiale composito di ceramica e metallo, il CERMET. Le proprietà di questo materiale permettono di avere alto assorbimento solare e basse emissioni termiche oltre a garantire una buona resistenza alla corrosione. Ipotizzando una temperatura del ricevitore uniforme, possiamo calcolare le perdite per irraggiamento come: [7]

$$\dot{Q}_{irr} = \sigma A \epsilon F_{RS} (T_{ric}^4 - T_{amb}^4) \quad (1.46)$$

Le perdite per convezione si verificano ogni qual volta sono posti in contatto due sistemi a diversa temperatura di cui almeno uno dei due fluido, nel nostro caso ricevitore e aria dell'ambiente esterno. La convezione nel solare a concentrazione si verifica per il movimento relativo dell'aria rispetto alla superficie calda del ricevitore. La convezione può essere sia naturale che forzata in base alla geometria del ricevitore e alla velocità del vento. La convezione forzata è dipendente dalla velocità e dalla direzione del vento mentre quella naturale dipende solamente dalla differenza di temperatura. La convezione, nel nostro caso, è di tipo esterno in quanto il movimento dell'aria si verifica intorno alla superficie ed in assenza di ulteriori vincoli al contorno. Per ridurre queste perdite possono essere utilizzate diverse soluzioni in base al tipo di concentratore, coperture di vetro al ricevitore sono usate per ridurre tali dispersioni. L'uso di vetri evacuati, in cui il vuoto tra i due vetri riduce le perdite per convezione, è una soluzione per i sistemi lineari. I ricevitori dei sistemi puntuali possono essere dotati di una finestra di quarzo capace di resistere ad alti flussi solari causando però una riduzione dell'assorbimento, oppure, da cavità aperte capaci di intrappolare al loro interno l'aria calda in modo da ridurre il più

possibile le perdite convettive. Le perdite convettive possono essere calcolate utilizzando il coefficiente di scambio termico medio del ricevitore: [8]

$$\dot{Q}_{conv} = hA(T_{ric} - T_{amb}) \quad (1.47)$$

Le perdite per conduzione avvengono tramite le coperture isolanti poste sul retro del ricevitore e in ogni possibile percorso tra la superficie calda del ricevitore e l'ambiente esterno. Queste perdite sono linearmente proporzionali alla differenza di temperature e inversamente proporzionali alla resistenza termica del materiale che dipende dalla geometria e dalla conduttività. Solitamente queste perdite rappresentano una piccola quota di tutte le perdite del sistema e vengono gestite modificando lo spessore degli isolanti del sistema. Consideriamo una struttura isolante piana, composta da un singolo strato, avente spessore L e conducibilità termica k , l'equazione per calcolare le perdite per conduzione è: [7]

$$\dot{Q}_{cond} = \frac{(T_{ric} - T_{amb})}{R_{th}} = \frac{kA}{L} (T_{ric} - T_{amb}) \quad (1.48)$$

Per il calcolo esatto dei diversi flussi di energia sono necessari modelli di difficile costruzione per via della non stazionarietà e dalle diverse interazioni che si verificano tra le diverse tipologie di scambi termico che spesso richiedono semplificazioni. Modelli semplificati permettono di rendere l'idea del sistema ma sono soggetti ad errori molto elevati.

1.11 Sistemi di misura della radiazione solare

La fase di progettazione di un impianto solare necessita dati precisi ed affidabili sui valori di radiazione attesi del sito. Abbiamo visto che l'irradianza media sull'atmosfera risulta essere pari alla costante solare di 1367 W/m^2 ma questo valore non può essere riscontrato sulla superficie terrestre. Il valore dell'irradianza misurato sulla superficie terrestre è infatti influenzato dalla posizione sulla terra, dalla distanza tra sole e terra, dalla forma ellittica e non sferica della terra, dalle interazioni tra raggi solari ed atmosfera e dal meteo. Tutti questi fenomeni fanno sì che la radiazione al suolo varia istante per istante e punto a punto del pianeta, essa può essere misurata tramite sistemi di misura sul suolo o tramite sistemi di misurazione satellitari e le misurazioni sono registrate in opportuni database.

I sistemi di misurazione sul suolo sono sistemi che misurano i valori di radiazione in un punto preciso e garantiscono una grande precisione dei dati calcolati ma richiedono tempi ampi per ottenere dei dati affidabili in quanto, anche se i dati sono presi su un anno intero, i risultati non essere abbastanza affidabili per gli anni successivi. Ci sono diversi strumenti di misurazione sul suolo e variano in base all'obiettivo che può essere la misurazione della radiazione globale, della radiazione diffusa, della radiazione diretta o della radiazione in determinate lunghezze d'onda.

I piranometri a termopila sono sistemi per la misurazione della radiazione globale. Questi sistemi basano il loro funzionamento sulla differenza di temperatura che si registra tra una superficie di colore nero esposta alla radiazione e una superficie non esposta ai raggi solari. Opportune termocoppie misurano la differenza di temperatura e calcolano la



Figura 1.25 – Esempio di piranometro. [9]

Un vetro di quarzo ricopre il corpo nero per proteggerlo dagli agenti atmosferici e dall'inquinamento. L'elemento captante dev'essere il più possibile vicino alle caratteristiche del corpo nero e quindi avere ottime caratteristiche di assorbimento. Il vetro deve permettere la trasmissione della radiazione sulla maggior parte dello spettro solare escludendo la radiazione infrarossa. È necessario che il vetro abbia uno spessore il più possibile uniforme.

I piranometri con shadow ring permettono la misura della sola radiazione diffusa. Questo anello impedisce alla radiazione diretta di raggiungere sull'elemento captante consentendo di misurare la sola radiazione diffusa. L'anello è inclinato di 90° meno la latitudine del punto d'installazione. La combinazione di un piranometro e un piranometro con shadow rings permette inoltre il calcolo della radiazione diretta che è la differenza delle due misure.



Figura 1.26 – Esempio di piranometro con shadow ring. [1]

Il pireliometro è uno strumento per la misura della radiazione diretta. In questo caso il corpo nero è posto in fondo ad una cavità cilindrica assimilabile ad un corpo nero dove la

componente diffusa non riesce ad arrivare. Questo sistema necessita un sistema di tracciamento a due assi in quanto dev'essere sempre posto in posizione parallela alla direzione dei raggi solari causando un aumento dei prezzi.



I sistemi di misurazione satellitari sono sistemi che misurano i valori di radiazione su larghe regioni e permettono di confrontare tra loro diversi siti e di costruire database a lungo termine. I dati dei satelliti possono essere acquistati permettendo, a prezzi minori, di ottenere dati che coprono aree e fasce temporali più ampie, seppur con una minor precisione. Diversi sistemi sono stati sviluppati e attivati, tra questi c'è l'Heliosat method che permette di misurare la radiazione globale e diretta con conseguente calcolo di quella diffusa. Questo sistema, tramite opportuni algoritmi, calcola prima la radiazione nei vari punti in assenza di nuvolosità e in seguito ne prevede il valore considerando la nuvolosità istante per istante.

Figura 1.27 – Esempio di pireliometro. [10]

La selezione di un sito per l'installazione di un impianto solare a concentrazione viene eseguita tramite una prima valutazione dei dati satellitari per poi, in secondo luogo, valutare quelli locali al suolo. L'insieme di dati ricavati da sistemi satellitari e sistemi al suolo possono essere inseriti in opportuni database i quali sono classificati in base ai tipi di dati che possiedono in: database di misure al suolo, database di misure satellitari, database di misure al suolo con interpolazione anche satellitare.

2. I dischi solari

2.1 Introduzione ai dischi solari

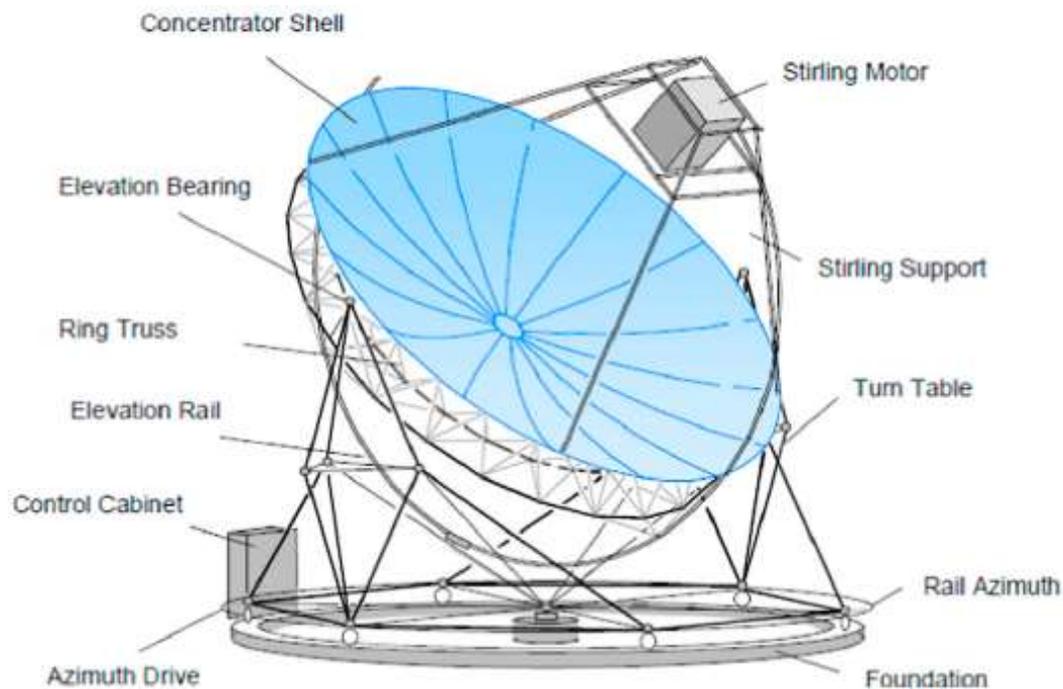


Figura 2.1 – Schema concentratore a disco e componenti principali. [11]

Come visto nel capitolo precedente, i sistemi di concentrazione a disco sono costituiti da un concentratore a forma di parabola troncata e ruotata su sé stessa. Tali sistemi operano con l'ausilio di un sistema di tracciamento e concentrano la radiazione solare diretta su un ricevitore, in modo da raggiungere alti rapporti di concentrazione e quindi alte temperature. Il sistema di tracciamento è di tipo biassiale ed è alimentato da un motore elettrico allacciato alla rete. La posizione di tracciamento solare può essere calcolata tramite sensori oppure tramite opportuni algoritmi in base a posizione del concentratore, data e ora. Il ricevitore è posto nel fuoco del disco parabolico ed ha la doppia funzione di assorbire la maggior quantità di radiazione solare possibile e di trasferire l'energia. Il calore può essere trasferito al fluido di lavoro ed essere utilizzato come fonte di calore per produrre energia elettrica o essere trasferito ad un fluido termovettore ed essere sfruttato in seguito. La soluzione maggiormente utilizzata è quella di porre un motore Stirling direttamente in corrispondenza del ricevitore. Questa caratteristica rende il

sistema adatto per essere utilizzato anche in zone con scarsa disponibilità d'acqua, in quanto questi cicli non ne richiedono l'impiego. Utilizzi diversi dalla classica produzione di energia riguardano processi di desalinizzazione dell'acqua e i cicli termochimici per la produzione di idrogeno o syngas. Un problema, come per ogni tecnologia solare, è la discontinuità nella disponibilità della fonte. I sistemi di concentrazione necessitano la maggior quantità e continuità di radiazione solare possibile e quindi specifiche caratteristiche ambientali. L'installazione solitamente deve avvenire in zone desertiche e quindi lontane dai centri abitati con la necessità di costruire nuove reti elettriche per il trasporto dell'energia prodotta.

Rispetto agli altri sistemi di concentrazione solare, quelli a disco, sono i più efficienti ed hanno i più alti rapporti di concentrazione della radiazione, che possono raggiungere valori che vanno da 2000 ad anche 6000, inoltre hanno il vantaggio di poter lavorare singolarmente o in un campo solare. La potenza di un singolo sistema di concentratore a disco varia tra i 5 e i 25 KW ma possono lavorare in opportuni campi solari aventi potenze di decine di MW. I sistemi con motore Stirling permettono di raggiungere un'efficienza di conversione del 30 % della radiazione diretta incidente sul concentratore. I rendimenti delle altre tecnologie di concentrazione sono molto inferiori e nel caso dei sistemi parabolici lineari si limitano a valori di circa 18 %. Per la valutazione delle prestazioni di un impianto di produzione di energia di fondamentale importanza sono il capacity factor (CF) e il levelized cost of energy (LCOE). Il CF rappresenta il rapporto tra l'energia prodotta in un certo intervallo di tempo e quella che sarebbe possibile produrre nello stesso intervallo di tempo se l'impianto fosse sempre operativo alla sua potenza nominale. Il CF per i sistemi di concentrazione a disco ha un valore medio annuo che si aggira intorno 25-28 %. A differenza del rendimento, il CF è inferiore rispetto ai sistemi di concentrazione lineari che possono attestano intorno al 40 % nei sistemi parabolici e possono raggiungere il 55 % nei sistemi Fresnel ^[12]. Il LCOE rappresenta il ricavo medio per unità di energia generata necessario a recuperare tutti i costi previsti durante il ciclo di vita dell'impianto. I costi di cui tenere conto sono i costi d'investimento, di combustibile e i costi fissi e variabili dovuti ad esercizio e manutenzione. Il Levelized Costs of New Generation Resources in the Annual Energy Outlook 2021 pubblicato dall'EIA (U.S. Energy Information Administration) indica come valori di riferimento per sistemi a solare fotovoltaico 42.2 \$/MWh mentre per l'eolica onshore 31.5 \$/MWh

mentre per gli impianti a ciclo combinato 34.5 \$/MWh ^[13]. Gli studi più recenti e più ottimistici, per impianti di grossa taglia e in zone con condizioni climatiche desertiche e quindi ottimali, prevedono LCOE di 133.8 \$/MWh per l'installazione di impianti solari a concentrazione a disco ^[12]. È evidente come l'elevato costo rispetto ad altri sistemi consista in un limite per lo sviluppo attuale di questa tecnologia e che siano necessarie ulteriori ricerche e sviluppo per renderla più economica e quindi competitiva sul mercato. Allo stesso tempo, la necessità di politiche green, in ottica della riduzione delle emissioni di gas GHG in atmosfera, e il continuo aumento dei consumi, favoriscono la ricerca di nuove soluzioni e in quest'ottica si inseriscono i dischi solari. I sistemi di concentrazione a disco, al momento sono la tecnologia meno utilizzata commercialmente tra i sistemi a CSP nonostante siano la più efficiente a causa degli alti costi, proprio questo giustifica gli sforzi nella ricerca al fine di renderli competitivi e realizzabili con costi accettabili in sviluppi futuri.

2.2 Concentratori solari a disco parabolico

Il compito di un concentratore solare è quello di intercettare la radiazione solare incidente su una grande area e rifletterla in modo da concentrarla sul ricevitore in un'area più piccola possibile. I concentratori a disco parabolico hanno la forma di una parabola ruotata intorno al proprio asse e troncata. L'obiettivo è intercettare la radiazione solare diretta e concentrarla nel fuoco del paraboloide. Prescindendo dalla tipologia di ricevitore, che vedremo in seguito, nel trattare i concentratori lo consideriamo area piana A_{im} in prossimità del punto focale. Come visto nei capitoli precedenti, per massimizzare il rendimento bisogna massimizzare il rapporto di concentrazione $C=A_{conc}/A_{im}$ che come valore massimo può raggiungere in condizioni ideali 11550. Dal rapporto di concentrazione e l'irradianza si potrà calcolare il flusso di potenza nel fuoco.

$$Q_{in} = CI\rho \left[\frac{W}{m^2} \right] \quad (2.1)$$

dove I è l'irradianza e ρ la riflessività del concentratore.

Il paraboloide così generato può essere rappresentato, in un sistema tridimensionale di coordinate x , y , z , dall'equazione:

$$x^2 + y^2 = 4fz \quad (2.2)$$

Dove xy è il piano di apertura, z è l'asse coincidente a quello del paraboloide e f è la lunghezza focale. Definiamo D_{conc} il diametro della circonferenza all'altezza a cui il paraboloide viene troncato. La radiazione incidente totale sul paraboloide cresce proporzionalmente con l'area di apertura del concentratore e quindi col quadrato del suo diametro di apertura:

$$A_{conc} = \frac{\pi}{4} D_{conc}^2 \quad (2.3)$$

L'area del concentratore non è quella di superficie ma è l'area in cui viene intercettata la radiazione diretta proveniente dal sole e per questo motivo si tratta di un cerchio di diametro D_{conc} .

Il rapporto fuoco/diametro definisce la forma del paraboloide e la posizione relativa del fuoco rispetto al concentratore. La forma può essere definita anche dall'angolo di rim che, come visto in precedenza, è l'angolo tra l'asse ottico della parabola e la retta che congiunge il fuoco con il bordo esterno della parabola ed è indicatore della curvatura della parabola. I dischi parabolici per

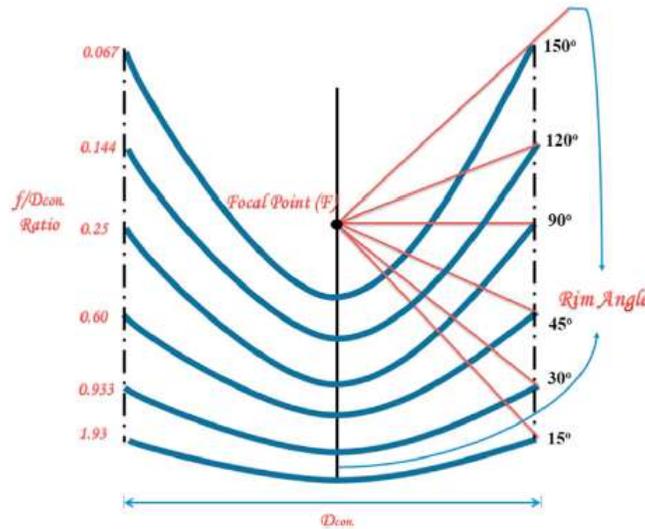


Figura 2.2 – Variazione della lunghezza focale e del rapporto f/d al variare dell'angolo di rim mantenendo il diametro di apertura del concentratore costante. [11]

la concentrazione solare hanno angolo di rim, ψ_{rim} , che varia da meno di 10° fino a più di 90° . f/D_{conc} può essere messo in relazione con l'angolo di rim tramite la relazione:^[11]

$$\frac{f}{D_{conc}} = \frac{1}{4 \tan\left(\frac{\psi_{rim}}{2}\right)} \quad (2.4)$$

Il rapporto f/D_{conc} cresce al diminuire dell'angolo di rim. Più basso è l'angolo di rim, più il paraboloide assomiglierà ad una sfera, avrà bassa curvatura e il fuoco sarà lontano dal concentratore. Possiamo calcolare poi l'altezza h della parabola nel punto di troncatura rispetto a suo vertice lungo l'asse z :^[11]

$$h = \frac{D_{conc}^2}{16f} \quad (2.5)$$

ψ_{rim} può essere calcolato come:

$$\psi_{rim} = 2 \arctan \frac{D_{conc}}{4f} \quad (2.6)$$

Considerando uno specchio parabolico ideale, un angolo di rim di 45° massimizza il flusso di potenza al ricevitore. Il fuoco non sarà un punto ma avrà un diametro in quanto il sole ha un proprio diametro e i raggi non sono perfettamente paralleli all'asse della parabola. Più piccola sarà l'immagine del fuoco, più alta sarà la temperatura raggiunta e quindi maggiore il rendimento del sistema. Il diametro del fuoco cresce per via degli errori ottici che, per il concentratore, abbiamo visto essere di pendenza e di forma. La riduzione di questi errori prevede l'aumento dei costi di produzione del concentratore. In fase di progettazione è necessario trovare un compromesso tra costi di produzione ed efficienza ottica del sistema.

La dimensione della parabola dipende dalla potenza che si vuole produrre. I concentratori sono solitamente progettati ipotizzando una irradianza solare di 1000 W/m^2 e imponendo la potenza che si vuole produrre viene calcolata la dimensione del disco. I concentratori hanno un diametro che varia da 1 a 20 m con conseguenti aree di apertura che vanno dai 5 ai 300 m^2 . I dischi più piccoli e conseguenti potenze minori sono utilizzati per attività di ricerca.

La progettazione del concentratore è molto importante perché esso ricopre circa il 25 % dei costi dell'intero sistema. Al fine di ridurre il più possibile questi costi sono state testate diverse soluzioni. La struttura può essere composta da un'unica superficie oppure da una serie di specchi, ognuno con una propria curvatura, fissati tra loro tramite una struttura di supporto. Un collettore costituito da un unico grande specchio è più costoso, più difficile da costruire e più difficile da trasportare ma permette di avere una miglior qualità ottica. La soluzione a più specchi, nonostante la minor qualità ottica, è la soluzione preferita per la costruzione di dischi solari, soprattutto se di grandi dimensioni. La forma della struttura portante degli specchi è di tipo parabolico, deve garantire sufficiente rigidità, sopportare le forze della natura, tra tutte il vento, e deve dare la forma al concentratore mentre i singoli pannelli possono essere di tre diversi tipi: piani, parabolici o sferici. Gli specchi sferici a piccola curvatura sono la scelta più frequente in quanto approssimano un paraboloide quando la zona di concentrazione è distante molti diametri dalla superficie riflettente.^[14] Gli elementi strutturali sono di tipo tubolare o a travature reticolari e

sorreggono gli elementi ottici. Queste strutture approssimano la forma di un paraboloide, sono abbastanza leggere, sono resistenti agli agenti atmosferici come il vento e consentono maggior precisione rispetto alle superfici ottiche-strutturali. Un'alternativa sono i sistemi a membrana che garantiscono pesi inferiori, una struttura semplice e bassi costi mantenendo buone prestazioni ottiche anche se la superficie è sferica e quindi la lunghezza focale alta. Una sottile membrana riflettente viene tesa lungo una circonferenza con una seconda membrana che ha il compito di chiudere lo spazio retrostante.^[14] Tra le due membrane si genera un vuoto così da conferire forma concava alla struttura, anche in questo caso è possibile la soluzione a più specchi o ad unico specchio.

La scelta del materiale viene effettuata nel tentativo di massimizzare la riflessività cioè la percentuale di radiazione incidente riflessa dalla superficie e la specularità cioè l'abilità di riflettere la radiazione in modo coincidente con l'angolo d'incidenza. Il disco solare dev'essere leggero in modo da richiedere una struttura di sostegno di dimensioni inferiori e minori perdite di orientazione dovute all'azione del motore del sistema di tracciamento. Il concentratore sarà costantemente situato in un ambiente soggetto a eventi climatici che non lo devono danneggiare o compromettere il funzionamento. Gli eventi a cui saranno maggiormente esposti, e a cui è necessaria un'adeguata resistenza, sono variazioni di temperatura, luce UV, vento, pioggia e tempeste di sabbia.

I materiali riflettenti più utilizzati nei concentratori sono l'argento (riflessività 95 %), l'alluminio (90 %) o, in alternativa, gli specchi di acciaio inox lucidato (50 %). I concentratori sono realizzati depositando l'argento o l'alluminio su un materiale protettivo trasparente tipo vetro o plastica. Lo strato di vetro dev'essere il più sottile possibile e gli spessori più utilizzati sono 4 mm, 2 mm ma soprattutto 1 mm. L'uso plastica può essere alternativo al vetro in quanto è flessibile, economica e riesce a garantire una buona flessibilità ma soffre maggiormente il degrado dovuto ad agenti atmosferici. Le soluzioni maggiormente utilizzate sono:

- Vetro argentato su superficie posteriore: questi specchi sono realizzati argentando per via elettrolitica la superficie di un foglio di vetro, applicando, sempre per via elettrolitica, uno strato di rame ed infine verniciando il tutto. Il vetro dev'essere il più sottile possibile e, a differenza di un classico specchio, essere privo di ferro. Questi specchi possono raggiungere riflettanze del 95 %.

- Film plastici riflettenti: si tratta di film plastici con rivestimento di alluminio depositato per evaporazione sulla superficie posteriore. Trattandosi di materiali plastici sono più soggetti alla degradazione da raggi UV.
- Metallo lucidato: sono costituiti da fogli di alluminio lucidato. Hanno basso costo ma moderata riflettanza (85 %) e scarsa resistenza ad agenti atmosferici.
- Sol-gel: si tratta di vernici direttamente applicate come rivestimento al posto del vetro su superfici di acciaio inox o alluminio. Proteggono da corrosione atmosferica. [14]

Un secondo riflettore a forma di tromba può essere inserito al ricevitore in modo da aumentare la quantità di radiazione catturata senza aumentare l'area di apertura. Essendo localizzato in una zona ad alto flusso di calore, oltre ad avere un'elevata riflessività necessitano un opportuno sistema di raffreddamento.

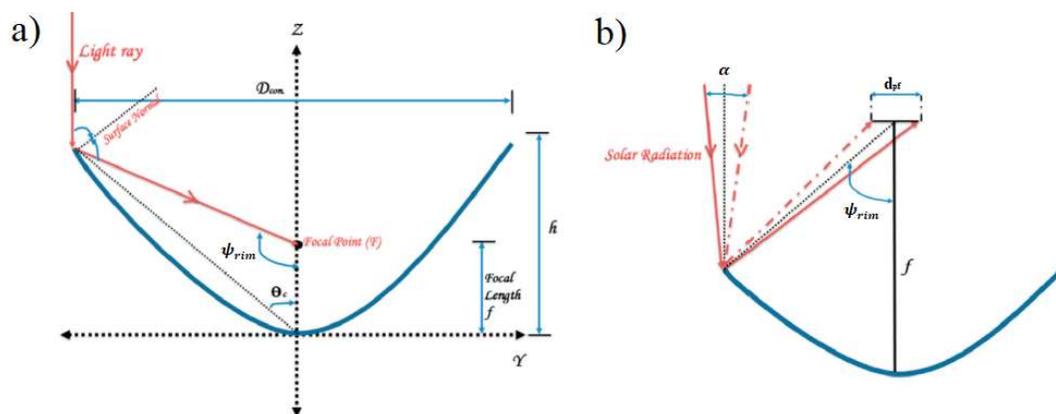


Figura 2.3 – Geometria dell'accoppiamento concentratore – ricevitore e rappresentazione di lunghezze caratteristiche e angoli di riferimento. [11]

Il diametro del punto focale proiettato dal concentratore su una superficie piana può essere calcolato tenendo conto dell'angolo di diffusione della radiazione solare e della geometria dell'accoppiamento concentratore - ricevitore secondo la formula:

$$d_{pf} = \frac{f \alpha}{\cos \psi_{rim} (1 + \cos \psi_{rim})} \quad (2.7)$$

Trovato il diametro è possibile calcolare l'area circolare del punto focale. È necessario che il diametro dell'immagine sia inferiore a quello del ricevitore. Minimizzare il diametro del ricevitore riduce le perdite termiche ed aumenta l'efficienza ma richiede un sistema di tracciamento più preciso in modo tale che i raggi incidano sul ricevitore e non vadano persi dopo la riflessione. Il diametro dell'immagine deve essere in ogni caso minore o uguale a quello di accettazione.

2.3 Sistemi di tracciamento solare

Un sistema di tracciamento solare efficace è necessario per ridurre il più possibile le perdite di tracciamento e concentrare più radiazione solare possibile. L'errore di tracciamento si verifica quando l'asse del concentratore non è perfettamente parallelo ai raggi solari e quindi la riflessione della radiazione diretta non è perfettamente indirizzata al ricevitore, mancando così il bersaglio.

Il sistema di tracciamento dei concentratori a disco è di tipo biassiale in quanto la concentrazione è di tipo puntuale. Tale sistema può essere basato su due diversi metodi:

- Il metodo di puntamento Azimut-Elevazione: Il disco ruota su un'asse azimutale dove il collettore ruota su un piano parallelo alla superficie terrestre e su uno di elevazione perpendicolare ad esso. Le velocità di rotazione variano costantemente durante il giorno e durante l'anno. Questo è il sistema più utilizzato nei dischi solari di grosse dimensioni.
- Il metodo di puntamento polare: Il collettore ruota attorno all'asse di rotazione terrestre con velocità costante di $15^\circ/\text{h}$ e molto lentamente durante l'anno lungo l'asse di declinazione solare che è parallelo all'asse polare e varia molto. Questo sistema è molto utilizzato per concentratori di dimensioni inferiori.

Sono allo studio nuovi sistemi di tracciamento che combinano i due sistemi ed altri basati sulla gravità. La posizione del sole può essere tracciata tramite algoritmi che calcolano la posizione del sole in base a data, ora e posizione del sistema sulla terra o tramite sensori che rilevano istante per istante la posizione attuale del sole. Alcuni sistemi combinano i due sistemi di orientamento per raggiungere una maggior precisione. Una volta calcolati gli angoli di orientamento è necessario che opportuni motori regolino la posizione del sistema di concentrazione. Il sistema di tracciamento spende energia che è tanto maggiore quanto maggiore è il peso del sistema. Il tracciamento può essere eseguito utilizzando un sistema a carosello o a piedistallo. Il sistema a piedistallo è al momento più utilizzato a livello commerciale in quanto permette di ridurre i costi di azionamento e per le fondamenta. Durante il design è importante fare in modo che il centro di massa del sistema concentratore-ricevitore cada il più vicino possibile al perno del piedistallo.

2.4 Ricevitori solari

Il ricevitore di un concentratore solare è il componente che si occupa di intercettare e trasformare la radiazione solare in energia termica e trasferirla al fluido di lavoro. Le caratteristiche fondamentali che un ricevitore deve possedere sono alto

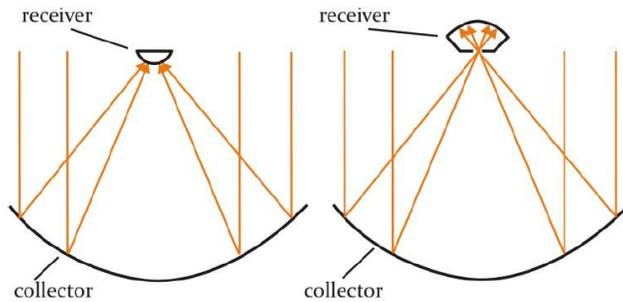


Figura 2.4 – Rappresentazione schematica di ricevitore esterno (a sx) e a cavità (a dx). [1]

coefficiente d'assorbimento e buona conducibilità termica. Le tipologie di ricevitore più utilizzate sono due: i ricevitori esterni e i ricevitori a cavità. I ricevitori esterni intercettano la radiazione da diverse direzioni, e sono adatti per concentratori con alti angoli di rim, mentre quelli a cavità da una direzione ben precisa. Nei ricevitori esterni, la radiazione colpisce direttamente la superficie esterna posta nel fuoco del concentratore che converte la radiazione in calore e lo trasmette al fluido che scorre al suo interno. I ricevitori esterni sono una soluzione economica e molto comune che è composta da una serie di piccoli tubi paralleli in cui scorre il fluido termovettore, solitamente sali fusi o vapori. I ricevitori esterni sono solitamente di forma sferica e consentono di operare con angoli di rim anche superiori ai 90° e con piccole lunghezze focali del concentratore. Nei ricevitori a cavità una piccola apertura permette alla radiazione di entrare in una cavità. La dimensione dell'area di apertura è maggiore di quella di ricezione, l'area di apertura è posta nel fuoco del concentratore mentre il ricevitore ne rimane alle spalle. La radiazione superata l'apertura si espande e colpisce il ricevitore su un'area maggiore, distribuendo maggiormente l'energia depositata e portando ad una riduzione dello stress termico nel fuoco. La cavità e il suo isolamento esterno forniscono protezione dalle perdite di convezione forzata causate dal vento. Sia la radiazione riflessa che l'energia riemessa dall'assorbitore possono essere in parte riassorbiti in quanto la loro energia rimane per la maggior parte all'interno della cavità. Le perdite termiche sono quindi maggiori nei ricevitori esterni perché in quelli a cavità l'isolamento esterno ed il parziale riassorbimento con conseguente aumento del coefficiente di assorbimento permettono di raggiungere temperature superiori. I ricevitori a cavità riducono le perdite e quindi garantiscono un maggior flusso assorbito che permette a loro di essere la soluzione

migliore per i ricevitori solari a disco. I ricevitori a cavità si distinguono in due diverse tipologie:

- Ricevitori a cavità ad illuminazione diretta: la radiazione concentrata scalda direttamente il gas di lavoro che scorre in un fascio di tubi.
- Ricevitori a cavità a illuminazione indiretta: in questa soluzione è presente un fluido termovettore intermedio. Il fluido è solitamente un metallo liquido come il sodio che viene scaldato dai raggi solari ed

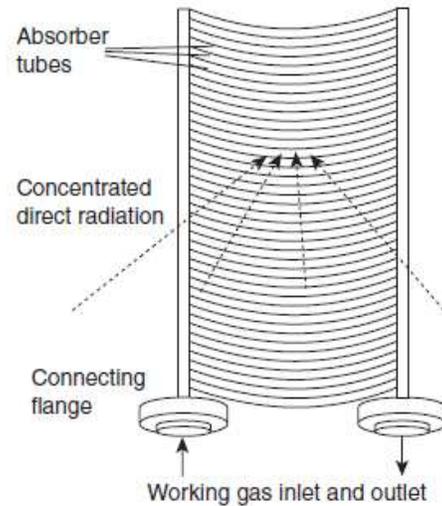


Figura 2.5 – Schema di un ricevitore a cavità ad illuminazione diretta. [15]

evapora per poi condensare sui tubi che portano il gas di lavoro cedendogli calore. Per effetto della gravità il liquido torna al ricevitore. A loro volta, i ricevitori ad illuminazione indiretta si distinguono in ricevitori Pool-Boiler e Heat-Pipe. Nei Pool-Boiler la superficie dell'assorbitore è costantemente immersa in una piscina di metallo liquido mentre negli Heat-Pipe uno stoppino di collegamento preleva il liquido da una coppa e con l'aiuto delle forze di capillarità bagna la superficie dell'assorbitore dove il liquido vaporizza.

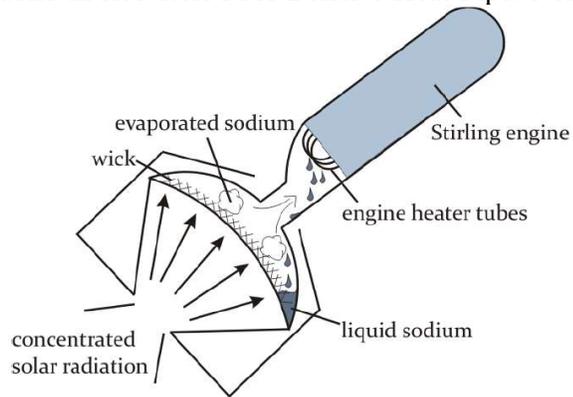


Figura 2.6 Schema di un ricevitore a cavità ad illuminazione indiretta. [1]

Se i ricevitori ad illuminazione diretta sono molto utilizzati soprattutto per la loro semplicità di costruzione, ma hanno problemi relativi all'alto gradiente di temperatura tra i diversi punti della superficie dei tubi, quelli ad illuminazione indiretta permettono di operare a temperatura uniforme. L'uniformità di temperatura permette un miglior trasferimento termico ed un minor stress termico che comporta un aumento della durabilità dell'impianto. La progettazione di un ricevitore ad illuminazione indiretta permette di disaccoppiare ricevitore e motore permettendo di ottimizzare le efficienze dei

due sistemi. La complessità dell'impianto è dovuta principalmente a problemi di corrosione e d'interazione tra fluido in fase liquida e vapore.

Esistono poi altre tipologie di ricevitori che sono però meno utilizzati se non in specifiche applicazioni. I ricevitori monotubo sono stati sviluppati per la generazione di vapore. Questi ricevitori consistono in un unico tubo la cui superficie esterna è l'assorbitore. All'interno scorre acqua che assorbe calore e quindi evapora. I ricevitori volumetrici sono progettati per scaldare fluidi allo stato gassoso. La radiazione è assorbita da un materiale poroso ad alta temperatura sfruttando tutto il suo volume. Il gas viene solitamente pressurizzato e poi spinto ad attraversare la matrice porosa per assorbirne il calore. Questo sistema permette di utilizzare l'aria come fluido termovettore nonostante la sua bassa conducibilità termica grazie all'ampia superficie con cui viene a contatto. Il contatto diretto tra superficie assorbente e fluido consente di raggiungere alte temperature e un buon assorbimento termico.

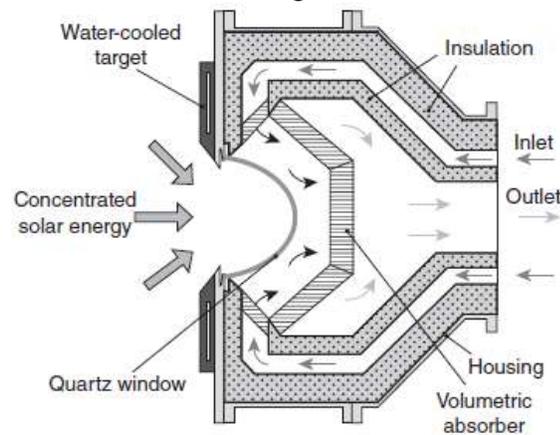


Figura 2.7 – Schema di un ricevitore volumetrico. [15]

Il rendimento di un ricevitore può essere calcolato come il rapporto tra l'energia termica utile fornita dal ricevitore ad esempio ad un motore rispetto all'energia della radiazione incidente sul ricevitore. In linea generale, l'obiettivo della progettazione di un ricevitore dev'essere quello di massimizzare il rendimento di conversione della radiazione solare in energia elettrica. Aumentare la temperatura operativa del motore permette di aumentare la sua efficienza ma anche le perdite termiche del ricevitore, bisognerà trovare un compromesso e bilanciare le cose. Alcune misure possono essere intraprese per ridurre le perdite del ricevitore. In un ricevitore a cavità, le perdite convettive possono essere fortemente ridotte coprendo l'apertura del ricevitore con una finestra trasparente. La soluzione più usata è il quarzo che ha una trasmissività intorno a 0.9. Per quanto riguarda il coefficiente di assorbimento, i ricevitori possono essere rivestiti con vernici scure aventi alto assorbimento nel visibile. Gli assorbitori solitamente hanno un coefficiente di assorbimento che si aggira intorno allo 0.9 ma il fatto di lavorare in cavità permette di aumentarne ancora il valore. Nella selezione dei materiali che compongono il ricevitore,

particolare attenzione va anche posta alla loro resistenza a fatica imposta dal ciclo termico tra temperatura ambiente e temperatura operativa che avviene giornalmente e in caso di variazioni climatiche. Un sistema che lavora a temperatura uniforme garantisce meno stress termico. I problemi a cui i materiali che compongono il ricevitore possono essere maggiormente soggetti sono lo scorrimento viscoso ad alta temperatura e l'ossidazione dei materiali che compongono la struttura con l'aria circostante.

2.5 Generazione di potenza

Per convertire l'energia solare concentrata al ricevitore sotto forma di calore in energia meccanica diversi tipi di cicli sono stati considerati ma quelli alla fine utilizzati sono il Brayton e soprattutto lo Stirling. Al momento sta prendendo piede l'idea di accoppiare i concentratori a disco parabolico con cicli termochimici per la produzione d' H_2 , CO_2 o syngas e stoccare così l'energia termica sotto forma di energia chimica. I cicli termochimici sono il sistema analizzato in questa tesi e verranno descritti approfonditamente nei capitoli seguenti. In questa sezione ci concentriamo sull'analisi del ciclo Stirling che è la soluzione attualmente utilizzata nella maggior parte dei sistemi.

I cicli Stirling sono macchine termiche a ciclo chiuso e combustione esterna, utilizzano come fluido termovettore aria, azoto, elio o idrogeno ed ha come obiettivo quello di trasformare in lavoro l'energia termica. Trattandosi di un motore a combustione esterna, il calore può essere fornito dal concentratore solare. Gli scambi di calore sono isotermitici e avvengono alle temperature delle due sorgenti, il ricevitore e l'ambiente esterno. Il motore solitamente è posto direttamente al ricevitore ma sono state testate anche soluzioni che prevedono l'uso di un fluido termovettore intermedio, questa soluzione è però più costosa e meno efficiente. Il ciclo ideale è basato su quattro trasformazioni:

- Assorbimento del calore rigenerativo a volume costante A-B
- Espansione isotermitica B-C a temperatura T_1 con assorbimento di calore Q_1
- Cessione di calore di rigenerazione a volume costante C-D
- Compressione isotermita D-A a temperatura T_2 con cessione di calore Q_2

Ci sono diverse configurazioni per sviluppare questo ciclo ma la maggior parte di esse prevede l'utilizzo di due sistemi cilindro-pistone con scambiatori rispettivamente caldo e freddo e un rigeneratore. Il rigeneratore è uno scambiatore di calore che accumula il calore

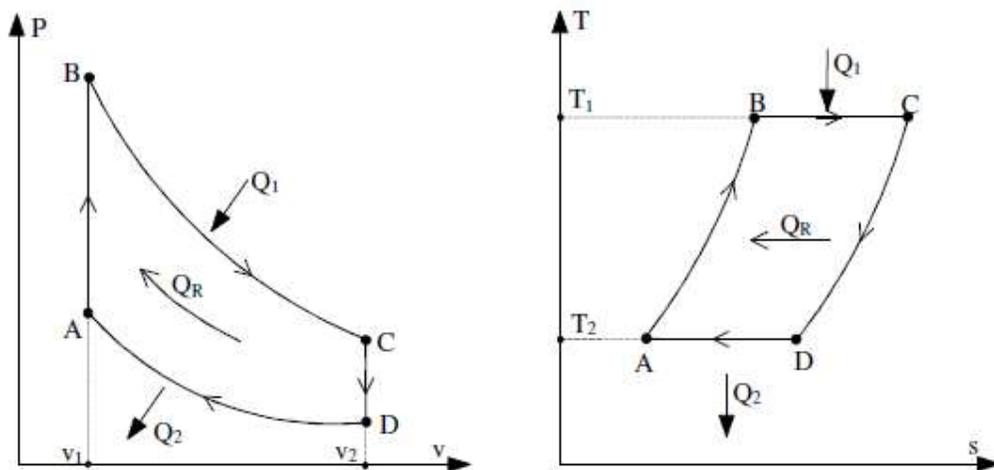


Figura 2.8 – Diagrammi p-v e T-s di un ciclo Stirling ideale [16]

prelevato dal fluido caldo e lo rilascia al passaggio del fluido freddo. Trattandosi di un condotto attraverso cui deve passare il fluido di lavoro, il rigeneratore è riempito da un materiale poroso che permetta lo scorrere del fluido e allo stesso tempo riesce ad accumulare calore.

Il moto dei pistoni regola il funzionamento del ciclo. Per prima cosa, il pistone freddo compie lavoro e comprime il gas spingendolo attraverso il rigeneratore dove il fluido si preriscalda iniziando ad espandersi. Il gas di lavoro arriva al pistone della zona calda dove si scalda ancora ed espande producendo lavoro sul pistone. Il movimento del pistone caldo induce, attraverso l'albero motore,

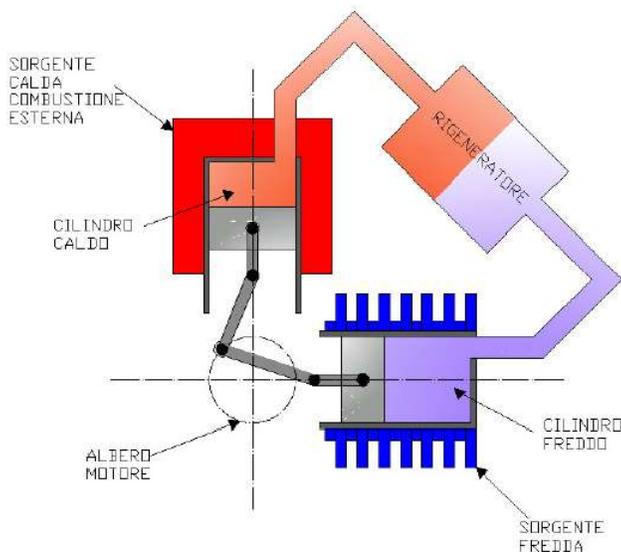


Figura 2.9 Schematizzazione di un motore Stirling. [16]

il movimento del pistone freddo che inizia a richiamare il gas tramite un movimento di espansione. Il gas caldo inizia così a rifluire nel rigeneratore in senso opposto scaldandolo e andando verso il pistone freddo dove il ciclo ricomincerà da capo. Il lavoro ottenuto in fase di espansione è superiore a quello speso in fase di compressione e delle perdite di

energia dovute all'attrito. Un alternatore si occuperà poi di trasformare il lavoro in energia elettrica.

Il motore Stirling ha il vantaggio che, non essendo a contatto diretto col luogo di combustione, ha meno problemi di usura e richiede meno lubrificante e manutenzione, inoltre trattandosi di un ciclo chiuso non è richiesta la presenza di valvole. Motivo di attrattività per il loro utilizzo con i sistemi a concentrazione a disco per la loro alta efficienza (30-45 %) anche su piccola scala e il loro basso quantitativo di vibrazioni.

3. L'idrogeno

3.1 Caratteristiche dell'idrogeno

L'idrogeno è un combustibile che ha il vantaggio di dar luogo ad una combustione che produce solo acqua e non anidride carbonica. Pur essendo l'elemento chimico più presente nell'universo è scarsamente presente sulla terra allo stato H_2 ma può essere prodotto artificialmente da altri composti, su tutti l'acqua e i combustibili fossili. L'idrogeno a pressione e temperatura ambiente è un gas biatomico ed incolore. L'idrogeno è il gas avente il più basso peso molecolare e la più alta velocità di diffusione, inoltre ha le minori densità (in condizioni normali 84 g/m^3 , allo stato liquido 70 Kg/m^3) e viscosità tra gli elementi presenti in natura. L'idrogeno solidifica a 14 K e si liquefa a 21 K. Si tratta di un elemento infiammabile ed in grado di esplodere con ossigeno formando acqua. Il limite di infiammabilità in aria è molto ampio e varia dal 4 % fino al 75 %, piccole infiltrazioni d'aria nello stoccaggio possono causare problemi di sicurezza. La temperatura di ignizione è molto alta ($540 \text{ }^\circ\text{C}$) ma l'energia di innesco è di circa 1/10 di quella del GPL e quindi è molto bassa. La temperatura di fiamma è circa $2050 \text{ }^\circ\text{C}$ ed il colore è molto chiaro, mentre l'emissività di fiamma è soltanto del 21 %. Nonostante l'elevato potere calorifero per unità di massa (121 MJ/m^3) la bassa densità fa sì che il potere calorifero per unità di volume (10.3 MJ/Sm^3) sia solo un terzo di quello del metano. Nonostante sia necessaria la dovuta cautela, la bassa densità unita all'alta diffusività fanno sì che con la opportuna messa in sicurezza in caso di rilascio accidentale l'innesco sia comunque molto difficile e che l'idrogeno non sia più pericoloso d'altri combustibile. La sua alta reattività lo rende un combustibile molto performante per sistemi elettrochimici. Possiede temperatura di ignizione simile a quella degli idrocarburi, bassa emissività di fiamma e alto contenuto energetico in termini di massa che fanno sì che sia un buon combustibile per sistemi termochimici.

L'idrogeno trova moltissimi impieghi in numerosi settori industriali, viene infatti usato nella produzione di ammoniaca e alcol metilico, nei processi di idrogenazione, è utilizzato come fonte energetica per l'alimentazione di celle a combustibile utilizzate in sostituzione di turbine o di batterie negli impianti di produzione di energia elettrica, nelle automobili

e nei dispositivi elettronici. L'utilizzo di idrogeno come combustibile è incoraggiato dal fatto che la sua combustione non provoca la produzione di gas nocivi per l'ambiente tra i prodotti delle reazioni. C'è da considerare però che questo dipende dal modo di produzione, infatti se l'idrogeno viene prodotto da combustibili fossili la produzione di GHG (Gas ad effetto serra) avviene prima della sua combustione. L'idrogeno è quindi un combustibile pulito nel caso sia prodotto sfruttando fonti energetiche rinnovabili. Nel caso di produzione da fonti rinnovabili come il solare si può dire che H₂ è un sistema di stoccaggio e trasporto di energia, è quindi una soluzione ad uno dei problemi maggiori delle fonti rinnovabili. L'idrogeno è distinto in base fonte da cui è prodotto in diverse configurazioni, si parla di: idrogeno grigio quando questo è prodotto da fonti fossili, blu quando è prodotto da gas naturale ma l'impianto è accoppiato con sistemi di cattura e stoccaggio permanente della CO₂ evitando così le emissioni e di idrogeno verde quando è generato sfruttando energia solare, eolica o altre fonti rinnovabili evitando emissioni di GHG. Pur essendo l'idrogeno verde la soluzione ideale per motivi ambientali, il costo di produzione nettamente vantaggioso fa sì che il 95 % dell'idrogeno sia di tipo grigio. La fonte fossile maggiormente utilizzata per la produzione di idrogeno grigio è il gas naturale in quanto non richiede gassificazione ed ha un alto contenuto d'idrogeno rispetto al carbonio.

L'idrogeno è una miscela di due diverse configurazioni, l'orto-idrogeno in cui i due nuclei hanno spin parallelo e il para-idrogeno in cui i due nuclei hanno spin antiparallelo. In condizioni normali di T=25 °C e

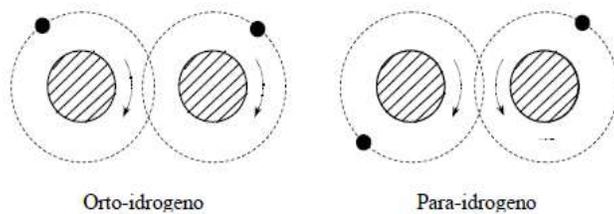


Figura 3.1 – Rappresentazione spin nuclei degli atomi d'idrogeno. [17]

p=1 bar l'idrogeno è per il 75 % in configurazione orto e per il 25 % in condizione para. Se la temperatura scende gli atomi in configurazione orto scendono mentre quelli in configurazione para salgono e alla temperatura di liquefazione di 21 K i para-idrogeni sono il 99.98 %. La trasformazione da orto a para è esotermica, quindi scendendo di temperatura viene rilasciato calore ostacolando il processo di raffreddamento. Il $c_{p,H_2O}=14.33 \text{ KJ/KgK}$, si tratta di un valore alto che comporta un alto lavoro di compressione ($l_c=c_p \cdot dT$) e quindi alto costo di pompaggio.

3.2 Produzione dell'idrogeno

L'idrogeno è prodotto principalmente a partire da idrocarburi, alcool, eteri o acqua. La produzione di idrogeno è eseguita attraverso diverse modalità che hanno in comune la produzione di syngas intermedio da cui poi si procede con la sua purificazione in modo da estrarre idrogeno. Fa eccezione la produzione da acqua che consente la produzione diretta di H₂ senza il passaggio dal syngas. Il syngas è un gas prodotto da gassificazione di combustibili solidi o liquidi oppure dal reforming di combustibili gassosi composto prevalentemente da CO e H₂O con tracce di CH₄ e CO₂. Può essere utilizzato come fonte di energia per impianti di produzione di energia elettrica a combustione o in una Fuel Cell ad alta temperatura come le SOFC oppure essere utilizzato come fonte per la produzione di idrogeno. I principali metodi di produzione dell'idrogeno sono rappresentati nella figura sottostante:

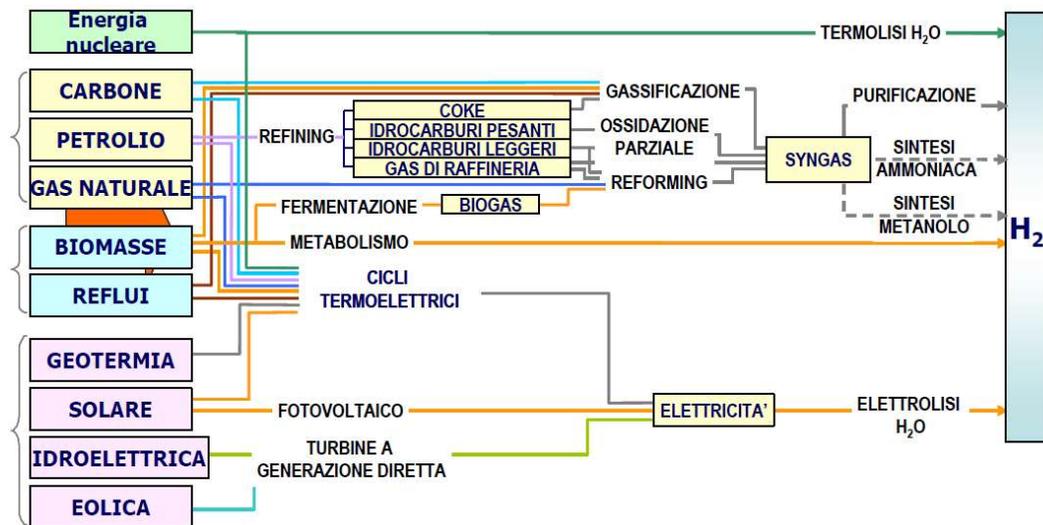


Figura 3.2 – Schema riassuntivo sistemi di produzione dell'idrogeno. [17]

La purificazione del syngas serve ad ottenere un gas ad alto contenuto d'idrogeno e viene effettuata attraverso diversi passaggi che comprendono:

- Water shift reaction per la riduzione di CO che reagisce con il vapore acqueo secondo la seguente reazione: $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$. Si tratta di un processo esotermico avente $\Delta h = -41 \text{ KJ/mol}$, l'equilibrio è spostato verso destra abbassando la temperatura. La reazione è effettuata tramite due passaggi uno a 350 °C e l'altro a 200 °C, serve a ridurre la CO al 0.3 % e portare l'H₂ al 50 % in frazione molare. Sono necessari passaggi a temperatura decrescente perché l'equilibrio della

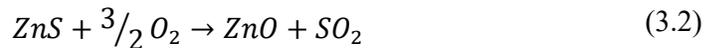
reazione è spostato verso destra a temperature decrescenti. Il syngas viene raffreddato cedendo calore al flusso d'acqua che va vaporizzato.

- L'iniezione di vapore per far avvenire il water shift porta ad una frazione molare d'acqua del 35 % che è necessario rimuovere tramite condensazione.
- Pressure swing adsorption: permette di ottenere H₂ al 99 % in frazione molare tramite assorbimento di idrogeno su carboni attivi.

Il processo più comune per la produzione di idrogeno è lo steam reforming del gas naturale. Il suo successo è dovuto all'alta efficienza che si aggira a seconda gli impianti tra 60 % e 80 % rendendo così competitiva la tecnologia. Tale processo può essere applicato anche ad altre fonti primarie come il carbone o le biomasse che necessitano di subire prima una gassificazione, saranno i gas prodotti ad essere sottoposti allo steam reforming. Per prima cosa bisogna rimuovere lo zolfo che altrimenti potrebbe creare problemi interagendo coi catalizzatori. La desolforazione può essere eseguita tramite processi di assorbimento con solventi amminici o tramite l'assorbimento in letti di zinco dove quest'ultimo reagisce con l'acido solforico:



Lo ZnS dev'essere rigenerato in modo da recuperare ZnO e produrre SO₂ come prodotto intermedio che potrà essere utilizzato in altri ambiti sfruttando la reazione:



A questo punto si può procedere allo steam reforming. La reazione che guida il processo nel reattore è il reforming del metano:



La reazione è di tipo endotermico con $\Delta h=206$ KJ/mol e richiede temperatura superiori agli 800 °C per avvenire, è favorita da catalizzatori a base Nichel o allumina che però soffrono di eventuali deposizioni di carbonio. Per questo motivo è necessaria una grande quantità d'acqua e grandi quantità di calore per sostenere la reazione e fare sì che il CH₄ reagisca completamente così da evitare il più possibile le deposizioni di carbonio, che in parte avverranno comunque. Il calore per far avvenire la reazione viene fornito da un bruciatore che sfrutta parte del gas naturale unita agli esausti dell'intero processo che contengono ancora una frazione di CH₄ e CO. L'acqua è fornita allo stato vapore altrimenti il passaggio di stato assorbirebbe troppo del calore fornito dal bruciatore. Il

calore necessario al passaggio di stato è fornito da recuperatori di calore a valle dello steam reforming e del water gas shift. All'uscita del reattore è presente una miscela avente composizione in moli di $H_2=43\%$, $H_2O=42\%$, $CH_4=2\%$, $CO=7\%$ e $CO_2=6\%$ pronta per essere inviata al Water gas shift e completare il processo come descritto precedentemente.

Lo steam reforming può essere effettuato anche tramite un sistema a membrana ceramica. Il reattore è diviso in tre diverse zone separate da due membrane. Nella

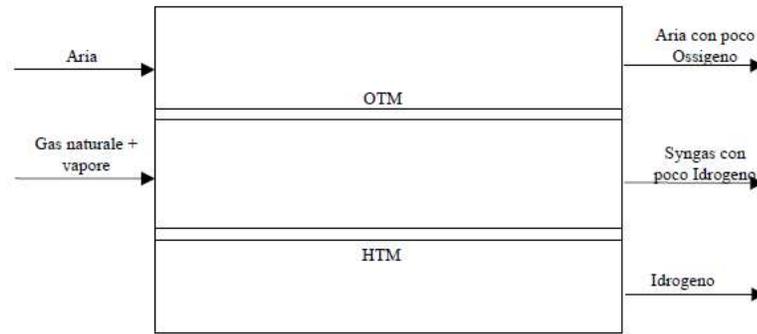
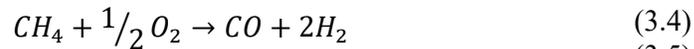


Figura 3.3 – Schema impianto di Steam reforming a membrane ceramiche. [17]

parte superiore entra aria, la membrana OTM con cui è a contatto permette il passaggio dell'ossigeno che entra nella parte centrale. Nella parte centrale entra un flusso contenente gas naturale e vapore che si mescola e reagisce con l'ossigeno formando syngas attraverso le seguenti reazioni:



La membrana HTM a contatto col syngas permette il passaggio del solo idrogeno che può quindi essere separato dal resto della miscela. Il processo avviene a temperatura di circa $900\text{ }^\circ\text{C}$. Anche in questo caso il processo andrà completato con water gas shift, condensazione e pressure swing adsorption.

Un'ulteriore tipologia è il dry reforming che permette di produrre syngas senza utilizzare acqua ma CO_2 tramite la reazione:



La reazione è endotermica con $\Delta h=247\text{ KJ/mol}$. L'endotermicità della reazione e il basso rapporto $H/CO=1$ sono ragioni per cui questa tecnologia non viene considerata. Un ulteriore problema è la necessità di avere un flusso di CO_2 ad alta concentrazione da utilizzare per far avvenire la reazione senza che il metano reagisca con altro. Questo sistema può essere sfruttato in zone con carenza d'acqua.

Un'altra soluzione nel caso di carenza d'acqua è la parziale ossidazione che avviene secondo la reazione:



Trattandosi di una reazione di combustione è esotermica con $\Delta h = -36 \text{ KJ/mol}$ ed avviene a temperature superiori a $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ che può essere abbassata utilizzando catalizzatori anche fino ad $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Si procede poi al trattamento del syngas in modo da aumentare la purezza dell'idrogeno.

Gli elettrolizzatori sono celle elettrochimiche che lavorano in condizioni inverse cioè sfruttano energia elettrica per produrre un $\Delta g < 0$. Se l'energia elettrica è prodotta da una fonte rinnovabile come ad esempio l'eolico o attraverso il solare con pannelli fotovoltaici si può produrre idrogeno senza emissione di inquinanti. Ci sono diverse celle che si differenziano per

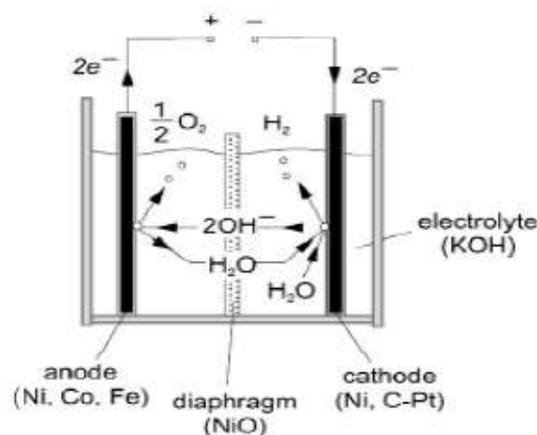


Figura 3.4 – Esempio di un elettrolizzatore. [17]

temperatura operativa, semi-reazioni ad anodo e catodo e conseguente ione trasportato attraverso la barriera elettrolitica. Le celle elettrolitiche più utilizzate sono le AEC, le SOEC e le PEMEC. La reazione totale che avviene al loro interno se alimentate a sola acqua è:



Le fonti rinnovabili sono molto interessanti perché forniscono flussi di energia pulita ma hanno problemi per quanto riguarda la bassa densità di potenza e l'intermittenza. Lo stoccaggio dell'energia permette superare questo problema ed in particolare, l'idrogeno ne permette anche il trasporto. La fotoelettrolisi combina un pannello fotovoltaico e un elettrolizzatore. La cella è costituita da un fotoelettrodo che sfrutta energia solare per creare la tensione necessaria alla scissione delle molecole d'acqua. In un semiconduttore il band gap è la minima energia necessaria a rimuovere un e^- dalla struttura del materiale. Quando l'energia dei fotoni $E = h\nu$ è maggiore o uguale al band gap del materiale gli elettroni sono rimossi dalla struttura e portati in banda di conduzione generando lacune

nella banda di vacanza del semiconduttore. Le molecole d'acqua a contatto col fotoelettrodo reagiscono con le lacune h^+ cedendogli elettroni e formando O_2 e ioni H^+ che poi migrano verso l'altro elettrodo. La reazione deve avere una cinetica abbastanza rapida da promuovere l'ossidazione dell' H_2O così da evitare che gli elettroni liberati dal semiconduttore non ritornino in posizione. La ΔV

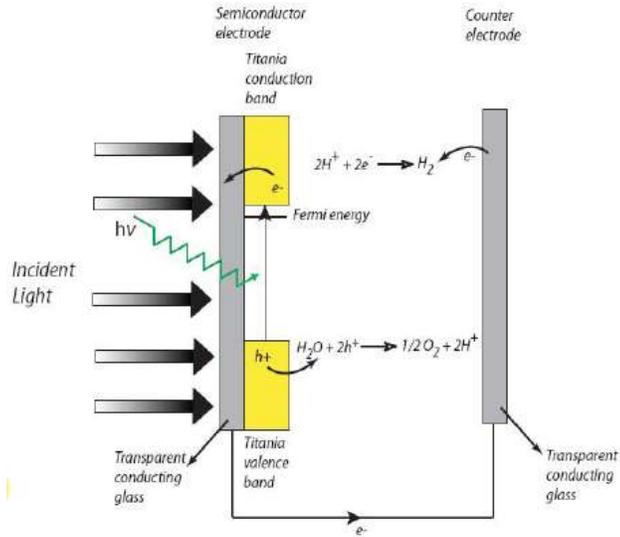
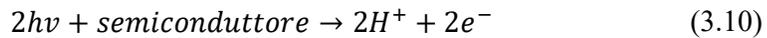


Figura 3.5 – Schema d'impianto per fotoelettrolisi dell'acqua. [17]

che si genera provoca il trasporto di carica verso il secondo elettrodo dove gli e^- si ricombinano con gli H^+ generando H_2 . Le reazioni che avvengono sono:

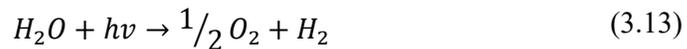
All'anodo:



Al catodo:



La reazione complessiva è:



Il componente fondamentale è il fotoelettrodo e di particolare importanza è la scelta semiconduttore ed in particolare il band gap del materiale. La scissione dell'acqua richiede un $\Delta g = 237.2$ kJ/mol e che per ogni reazione sono liberati due e^- si può trovare che i fotoni assorbiti devono avere un'energia maggiore o uguale a 1.23 eV. Si può valutare la lunghezza d'onda dei fotoni con energia sufficiente:

$$E_{\text{fot}} = hv = h \left(\frac{c}{\lambda} \right) \rightarrow \Delta g \leq h \left(\frac{c}{\lambda} \right) \rightarrow \lambda \leq \frac{hc}{\Delta g} \rightarrow \lambda \leq 1010 \text{ nm} \quad (3.14)$$

I fotoni con energia sufficiente sono quelli aventi lunghezza d'onda minore di 1010 nm nel caso ideale, nella realtà vanno considerate le perdite dovute alla cinetica di trasporto degli e^- tra i due elettrodi e le perdite causate alla migrazione degli ioni h^+ nello stato elettrolitico. Il band gap necessario aumenta e quindi la lunghezza d'onda massima diminuisce. Il semiconduttore più utilizzato è il diossido di titanio che non è

eccessivamente costoso ed ha un band gap di 3.2 eV. Il band gap è superiore all'energia richiesta dai fotoni e il calore in eccesso viene dissipato sottoforma di calore.

L'ultimo sistema di produzione di idrogeno sono i processi termochimici che sfruttano calore e i diversi stati di ossidazione dei metalli per eseguire reazioni di ossidazione e riduzione e saranno descritti dettagliatamente nel capitolo successivo.

3.3 Stoccaggio dell'idrogeno

Lo stoccaggio dell'idrogeno è la chiave per rendere la tecnologia ad idrogeno competitiva sul mercato. Il grosso problema dell'idrogeno è la bassa densità in condizioni ambiente (0.089 Kg/m^3) per questo ha una alta densità massica di energia ma una bassa densità volumetrica, questo è un problema perché maggior volume significa spazio e quindi maggiori costi. Il gas non può essere stoccato in condizioni ambiente ma sono possibili tre diverse soluzioni:

- Stoccaggio di gas compresso
- Stoccaggio di gas liquefatto
- Stoccaggio in struttura solida per assorbimento o adsorbimento

Lo stoccaggio di gas compresso richiede un compressore e un contenitore pressurizzato solitamente bombole da 24 l. L'alto c_{p,H_2} comporta alti costi di compressione, per farla viene utilizzato un compressore a membrana. Le bombole di stoccaggio hanno solitamente pressioni di 200 bar o 700 bar e conseguenti densità rispettivamente di 16.42 Kg/m^3 e 57.47 Kg/m^3 . Si tratta di serbatoio aventi dimensioni relativamente ridotte ma di elevato spessore dovuto alle alte pressioni e alla degradazione e infragilimento che l'idrogeno comporta nei metalli. Una riduzione delle pressioni interne permetterebbe di ridurre lo spessore delle pareti ma comporterebbe un significativo aumento del volume di

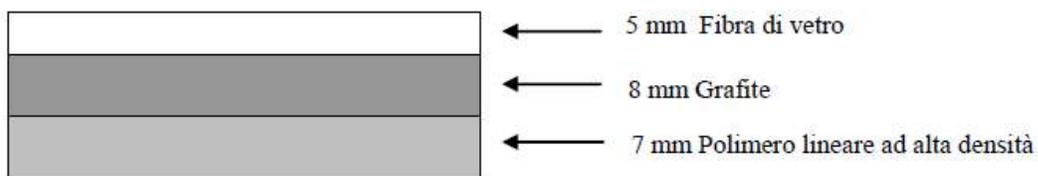


Figura 3.6 – Esempio strati vessel per stoccaggio di idrogeno gassoso. [17]

stoccaggio. Un esempio di vessel è costituito da tre strati come in figura a partire dall'esterno:

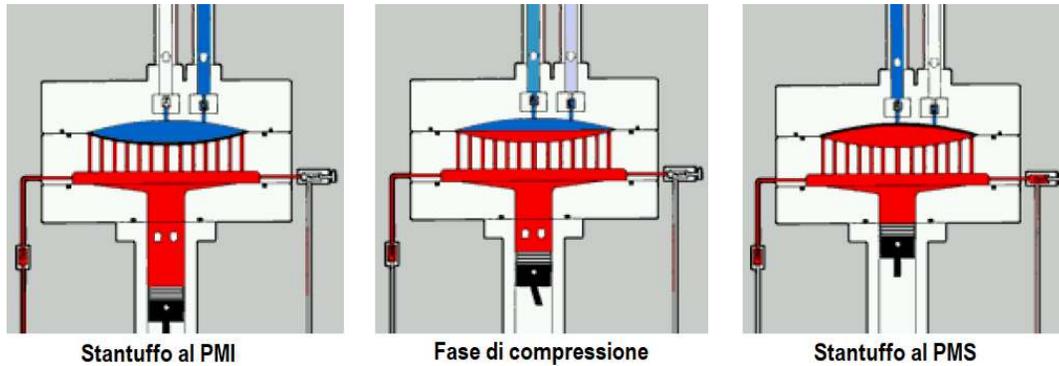


Figura 3.7 – Movimento stantuffo in un compressore a membrana. [17]

Il compressore, detto a membrana, è costituito da un basamento che sostiene un sistema biella-manovella tradizionale ed un cilindro in cui agisce uno stantuffo di limitato diametro, su cui è sistemata una testata di notevoli dimensioni trasversali chiusa da una membrana metallica che può inflettersi appoggiandosi alternativamente su due robuste piastre. Il volume compresso tra lo stantuffo e la membrana è ripieno di olio lubrificante e la cilindrata dello stantuffo è pari al volume spazzato dalla membrana nel suo spostamento da una piastra d'appoggio all'altra. La pressione, dal valore corrispondente all'aspirazione, aumenta fino a raggiungere la pressione di scarico e rimane costante per un certo intervallo di tempo. Successivamente, aumenta di nuovo fino alla pressione a cui è tarato un limitatore, infine diminuisce tornando alla pressione di aspirazione dalla quale può ricominciare un nuovo ciclo. Partendo con lo stantuffo in corrispondenza del PMI, la membrana è completamente inflessa e appoggiata sulla superficie pressoché sferica della piastra inferiore della testata. La cavità entro cui la membrana può spostarsi alternativamente è piena di gas alla pressione di aspirazione e le valvole sono chiuse. Poi si ha la corsa di compressione in cui lo stantuffo si sposta dal PMI comprimendo il fluido idraulico e la membrana è costretta ad inflettersi verso l'alto lasciando la posizione iniziale. In un compressore a membrana il valore molto piccolo dello spazio nocivo che si può

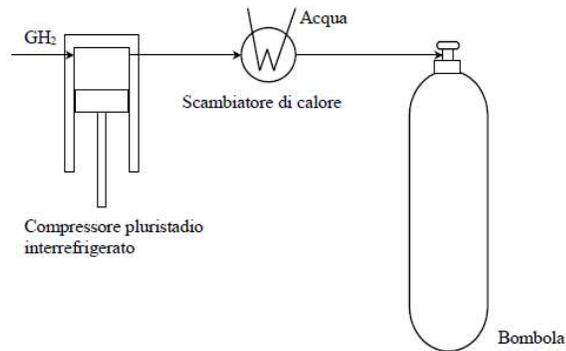


Figura 3.8 – Impianto di stoccaggio del gas compresso. [17]

realizzare grazie alla sistemazione delle valvole, permette l'adozione di rapporti di compressione particolarmente elevati anche con un solo stadio. Le macchine monostadio operano senza difficoltà con rapporti di compressione pari a $\beta=15$ e macchine a due soli stadi possono giungere a valori di β tra 200 e 350. Tra ogni stadio e prima dello stoccaggio l'idrogeno viene raffreddato.^[17]

La soluzione di gas liquefatto prevede di mantenere la temperatura di liquefazione che a p_{amb} è 21 K e la densità è 71 Kg/m³, è necessario un ciclo criogenico. Le temperature necessarie a questa soluzione la rendono più costosa della precedente, infatti bisogna raggiungere e mantenere le temperature richiesta. Il ciclo di riferimento per la liquefazione dell'idrogeno è il un ciclo Claude opportunamente modificato per tener conto della trasmissione da orto-H₂ a para-H₂. La trasformazione provoca il cambio di momento angolare, è molto lenta quindi richiede l'ausilio di catalizzatori, è esotermica e quindi richiede un'ulteriore asportazione di calore che può essere fatta tramite l'ausilio di una valvola di espansione che evita il riscaldamento rilasciando l'idrogeno evaporato. Lo stoccaggio avviene in un vessel costituiti da due involucri concentrici tra i quali si genera vuoto per evitare perdite convettive e conduttive. Per evitare l'irraggiamento sui contenitori sono installati dei pannelli protettivi a bassa emissività di calore a base di plastica ed alluminio.

L'ultima soluzione è lo stoccaggio in struttura solida che si distingue in adsorbimento e assorbimento. Nel caso dell'adsorbimento in matrice solida si ha stoccaggio senza legame chimico tra l'idrogeno e la superficie del solido che può essere quella di carboni attivi, zeoliti, metalli organici strutturali. Nel caso di assorbimento in struttura solida l'idrogeno si lega chimicamente al materiale. Una parte della bombola in prossimità della valvola viene lasciato vuoto in modo da creare un volume di espansione che permette una dimostrazione omogenea dell'idrogeno sui metalli. La densità dell'idrogeno nei metalli arriva anche a 200 Kg/Nm³ ma il peso del serbatoio è anche cinquanta volte quello del gas. È necessario fornire calore per favorire la rimozione del gas mentre è necessario

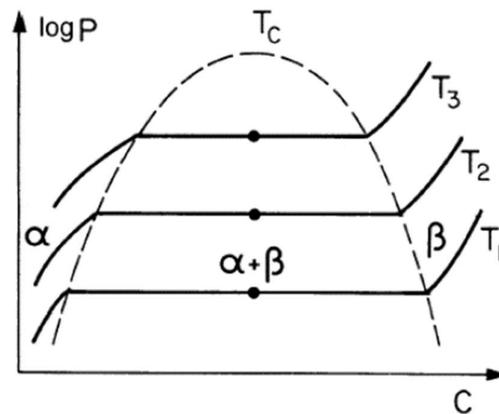


Figura 3.9 – Diagramma di stato dei metalli idruri. [17]

estrarre calore per favorire l'assorbimento. Una bassa energia di desorbimento del metallo permette di aumentare l'efficienza del sistema. Gli idruri sono più sicuri del gas compresso e più efficienti del gas liquefatto. L'elevato peso ne rende impossibile l'utilizzo in applicazioni mobili mentre è una buona soluzione per applicazioni statiche. I metalli nelle bombole si possono trovare in fase α dove è presente solo il metallo e l' H_2 è dissolto nella struttura solida e la fase β dove i metalli sono idruri, cioè hanno assorbito H_2 . La reazione che avviene è:



Il verso della reazione è determinato da temperatura, pressione e dalla concentrazione di reagenti. Per far avvenire l'assorbimento avviene tramite una isoterma a basse temperature, è necessaria una pressione superiore rispetto a quella di equilibrio e crescente con asportazione di calore. Il desorbimento avviene tramite un'isoterma ad alta temperatura, bisogna tenere una pressione inferiore a quella di equilibrio e decrescente fornendo calore. I metalli utilizzati devono rilasciare l'idrogeno a temperature vicine a quelle ambiente e formare idruri con pressioni sufficientemente basse, devono dar luogo a reazioni reversibili e formare legami con entalpie basse in modo che il desorbimento non richieda troppa energia. Uno degli idruri più utilizzati in questa tecnologia è quello di magnesio MgH_2 .

4. Cicli termochimici

4.1 Produzione di combustibili gassosi tramite cicli termochimici

Seppur a livello globale sia in continuo aumento l'utilizzo di fonti rinnovabili, i combustibili fossili continuano a coprire la maggior parte dei consumi energetici mondiali. Il loro largo utilizzo è dovuto a diverse motivazioni quali la competitività economica, l'esistenza di infrastrutture per lo stoccaggio, il trasporto e lo sfruttamento efficienti e la loro continua disponibilità. Le fonti rinnovabili nella maggior parte dei casi sono fonti discontinue nel corso della giornata stessa per cui necessitano di essere stoccate nei momenti di alta disponibilità per poter essere utilizzate nei momenti in cui non è possibile sfruttarle direttamente. Nell'ottica di renderle competitive sul mercato è quindi importante trovare sistemi efficienti e sostenibili per il loro stoccaggio. L'utilizzo di fonti rinnovabile per la produzione di combustibili permette di trasformare un'energia rinnovabile in un prodotto stoccabile e facile da trasportare per essere utilizzato in un momento successivo sfruttando tecnologie per la combustione già esistenti e consolidate.

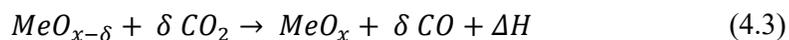
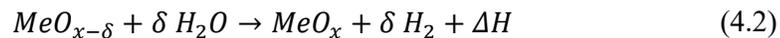
La produzione di idrogeno dalla scissione dell'acqua sfruttando l'energia solare può avvenire tramite processi di tipo fotochimico, elettrochimico e termochimico. Considerando che vogliamo stoccare energia prodotta tramite sistemi a concentrazione solare a disco, sfruttando l'alta temperatura raggiunta, e che ogni trasformazione comporta delle perdite, i processi da prendere in considerazione sono quelli di tipo termochimico che richiedono meno trasformazioni rispetto all'elettrolisi, risultando in prospettiva molto più interessanti ed efficienti. Sfruttando i cicli termochimici si possono produrre H_2 , CO o syngas dalla scissione termica di H_2O e CO_2 tramite reazioni cicliche, trasformando energia solare in energia chimica. La termolisi di H_2O e CO_2 avviene a temperature estremamente elevate, per l'acqua inizia a temperature superiori a $2200\text{ }^\circ C$ ed è completa solo a circa $4400\text{ }^\circ C$. I cicli termochimici si pongono l'obiettivo di abbassare questa temperatura sfruttano i diversi stati di ossidazione di alcune sostanze, in particolare dei metalli, e tramite due o più reazioni, che partono e arrivano alla stessa sostanza, produrre effetti utili intermedi quali la produzione di combustibili. I principali obiettivi a cui un ciclo termochimico può concorrere sono la produzione di idrogeno

dalla dissociazione dell'acqua, la decarbonizzazione di un combustibile in modo da catturare la CO₂ e ripulire un combustibile dal Carbonio o il riutilizzo della CO₂ prodotta da un impianto per la produzione di CO.

Centinaia di cicli termochimici sono stati studiati nel corso degli anni. La fornitura di calore è la chiave per far avvenire questi processi e le temperature raggiunte dalle tecnologie nucleari e solari a concentrazione puntuale le rendono fonti d'interesse. Le temperature raggiunte nelle centrali nucleari combaciano con i sistemi a più di due step mentre i sistemi a concentrazione puntuale sono ideali per i cicli termochimici a due step che raggiungono temperature massime superiori ai 1600 °C. I cicli termochimici che richiedono tre o più step non sono considerati perché, anche se la temperatura massima richiesta decresce all'aumentare del numero di step, prevedono più passaggi e quindi complessità d'impianto, difficoltà nel recuperare i materiali, ed un aumento delle perdite termiche.^[18] I cicli a due step sono composti da una prima reazione di riduzione e da una successiva ossidazione. La reazione di riduzione è di tipo endotermico ed avviene a temperature molto alte ma comunque inferiori a quella della termolisi dell'acqua. Durante il processo di riduzione la valenza del metallo si abbassa. Consideriamo il ciclo di un generico ossido di metallo Me, lo step di riduzione seguirà una reazione del tipo:



Il δ rappresenta la differenza dalle condizioni stechiometriche ed è meglio conosciuto come capacità di stoccaggio di ossigeno dell'ossido di metallo. δ è direttamente correlato con la capacità di produrre combustibile dell'ossido di metallo nelle condizioni operative, la massima resa si ha quando un ossido si riduce fino alla sua forma base che ha valenza 0.^[19] La seconda reazione è quella di ossidazione in cui la valenza del metallo si alza. L'ossidazione è eseguita ad una temperatura più bassa rispetto alla riduzione ed è di tipo esotermico. Questa reazione può aver luogo sia utilizzando H₂O che CO₂ o entrambi contemporaneamente in modo da produrre syngas per ottenere un combustibile e l'ossido di metallo da cui eravamo partiti:



La produzione separata di O₂ e H₂ permette di non incorrere nel rischio di formazione di miscele esplosive e di evitare processi di separazione dei due gas. La reazione finale è la

scomposizione della H_2O e della CO_2 in H_2 e CO tramite la fornitura di calore, senza che altri componenti siano alterati alla fine del ciclo. La tipologia di ossido di metallo utilizzata determina la temperatura e la pressione richiesti per permettere alle reazioni di avvenire. I due passaggi possono avvenire, in base al sistema di fornitura dell'ossido di metallo, in un

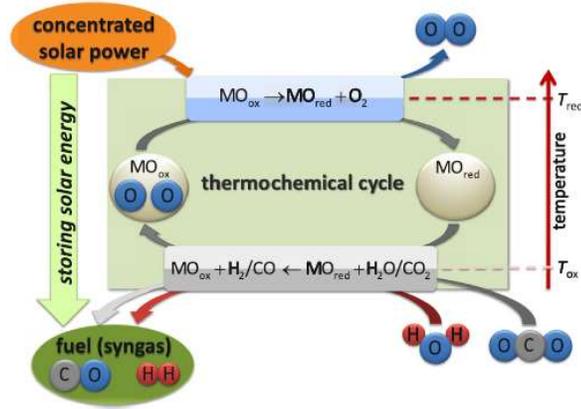


Figura 4.1 – Schematizzazione ciclo termochimico a due step con produzione di H_2 e CO sfruttando energia da CSP. [20]

unico reattore o in due reattori diversi. Se le reazioni avvengono nello stesso reattore la fase di riduzione dovrà essere interrotta per permettere l'ossidazione dei reagenti mentre se i reattori sono diversi la riduzione potrà continuare ininterrottamente durante il periodo di fornitura di radiazione solare e i reagenti potranno essere stoccati per poi essere ossidati in un secondo momento.

Il rendimento di un processo termochimico $\eta_{solar-to-fuel}$ è il rapporto tra l'energia che viene stoccata nel combustibile e l'energia della radiazione solare intercettata dal concentratore per produrlo. I valori di efficienza raggiungibili variano in base al ciclo preso in analisi. Consideriamo la contemporanea produzione di H_2 e CO , aventi portate molari rispettivamente \dot{N}_{H_2} e \dot{N}_{CO} ed essendo HHV_{H_2} e HHV_{CO} i poteri caloriferi superiori dei due combustibili prodotti, l'efficienza del sistema può essere calcolata come: [21]

$$\eta_{solar-to-fuel} = \frac{\dot{N}_{H_2} HHV_{H_2} + \dot{N}_{CO} HHV_{CO}}{\dot{Q}_{solar} + P_{aux}} \quad (4.4)$$

Con P_{aux} vengono indicate le forniture di energia diverse da quella del concentratore solare, tali energie sono quelle che guidano i sistemi ausiliari e vanno sommate al denominatore. Rispetto a quanto visto nel capitolo sui concentratori solari, il ricevitore non guiderà un motore Stirling ma bensì sarà la fonte di calore per un reattore che solitamente è del tipo a cavità per diminuire il più possibile le perdite termiche e massimizzare così la temperatura. Il ricevitore-reattore è il luogo dove viene concentrata la radiazione ed avviene la reazione di riduzione dell'ossido di metallo. [22]

La selezione delle condizioni ottimali in cui deve avvenire il ciclo dipende dalla termodinamica del processo di riduzione che avviene nel reattore solare. Consideriamo le proprietà molari, l'energia libera di Gibbs della reazione può essere calcolata come: ^[18]

$$\Delta g_{reaz} = \Delta h_{reaz} - T\Delta s_{reaz} + \frac{1}{2}RT \ln\left(\frac{p_{O_2}}{p}\right) \quad (4.5)$$

La reazione per avvenire deve avere $\Delta g_{reaz} \leq 0$, considerando che la reazione è endotermica e quindi assorbe calore $\Delta h_{reaz} > 0$, l'ordine diminuisce in quanto viene liberato gas $\Delta s_{reaz} > 0$ viene confermato che la reazione per avvenire deve avere temperatura la più alta possibile in modo da aumentare il secondo termine. Per far sì che il terzo termine si riduca, è necessario ridurre il più possibile la pressione parziale dell'ossigeno all'interno del reattore per lavorare così a temperature inferiori. Per abbassare la pressione parziale dell'ossigeno vengono inviati nel reattore gas inerti come l'argon spendendo però energia che va ad impattare sull'efficienza del processo. ^[18]

I cicli termochimici sono classificati in due grandi categorie:

- Cicli volatili: i prodotti della reazione di riduzione contenenti il metallo non rimangono allo stato solido ma sono allo stato vapore.
- Cicli non volatili: i reagenti contenenti i metalli non vaporizzano per l'intera durata del ciclo.

4.2 Accoppiamento CSP-cicli termochimici

I sistemi a concentrazione solare adatti per lavorare con i cicli termochimici sono i sistemi a disco e quelli a torre centrale che permettono di raggiungere temperature estremamente elevate. Abbiamo già anticipato che il ricevitore non sarà soltanto il luogo di captazione della radiazione ma anche quello dove avverrà la reazione e quindi si tratterà di un ricevitore-reattore. I ricevitori-reattori per cicli termochimici sono stati inizialmente presi in considerazione per la produzione di idrogeno. In seguito, è stata studiata la possibilità di effettuare la dissociazione dell'anidride carbonica e quindi la possibilità di effettuare entrambe le dissociazioni in contemporanea. Questo ha reso questa tecnologia ancora più attrattiva per la conseguente possibilità di produrre combustibili liquidi sintetici. I ricevitori per cicli termochimici sono sempre del tipo a cavità in quanto sono richieste elevate temperature che richiedono elevato assorbimento e che difficilmente potranno

essere raggiunte con ricevitori esterni. Per analizzare le diverse tipologie di ricevitori-reattori andremo ad analizzare le diverse caratteristiche che li distinguono uno dall'altro. Una prima importante differenziazione tra i sistemi di ricezione è fatta in base alla modalità di assorbimento della radiazione solare, si parlerà di:

- Ricevitori-reattori direttamente irradiati (DIRR): prevedono l'esposizione diretta alla radiazione solare di un fluido, di un flusso di particelle o di una struttura solida.
- Ricevitori-reattori indirettamente irradiati (IIRR): consistono in una superficie esposta alla radiazione solare che assorbe la radiazione e la trasferisce al reagente. Un esempio di questi ricevitori sono quelli tubolari in cui un tubo è esposto alla radiazione e al suo interno scorre un fluido a cui viene trasferito il calore.

Considerando i problemi relativi a trovare materiali adatti per lavorare agli alti flussi di calore e temperature richiesti, la maggior parte dei reattori testati attualmente sono del tipo DIRR.

Un altro fattore che può cambiare da un reattore ad un altro è il luogo in cui avviene la reazione di ossidazione, da cui derivano la modalità operativa e la tipologia di alimentazione, si parlerà di:

- Reattori che eseguono solo la riduzione: si tratta dei reattori per i cicli volatili e dei reattori ad aerosol. Per questa categoria di reattori sarà necessario un flusso di alimentazione continuo per garantire la disponibilità di reagente nel reattore, il materiale ridotto verrà asportato e utilizzato in seguito per l'ossidazione. I cicli termochimici volatili richiedono di effettuare sempre le due reazioni separatamente in quanto è necessario raffreddare rapidamente i prodotti di reazione per separarli il prima possibile evitandone così la ricombinazione. In generale si tratta di reattori dove i reagenti sono presenti nel reattore sottoforma di polvere o particelle che seguono un determinato flusso imposto dalla forza centripeta o di gravità. Hanno il grosso vantaggio di poter disaccoppiare le fasi nel tempo e permettono di eseguire la riduzione in modo continuativo ed isoterma durante l'intero periodo di irraggiamento.
- Reattori che eseguono entrambe le reazioni: questa è una soluzione adottata per i cicli non volatili qualora il metallo ossido sia sottoforma di struttura porosa. Con

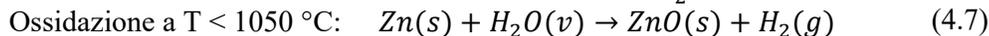
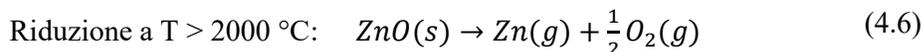
questa configurazione il reattore lavora in modalità intermittente e, dopo un certo periodo di tempo, la radiazione solare verrà interrotta e nel reattore si procederà alla reazione di ossidazione. La producibilità di questi impianti risente fortemente dell'intermittenza e dello stress termico che le interruzioni del ciclo provoca.

In entrambi i casi il reattore deve avere al suo interno più materiale riducente possibile per massimizzare la produzione di combustibile e per minimizzare le perdite, inoltre possono essere studiate e sviluppate soluzioni sia per sistemi DIRR che IIRR. [20]

4.3 Cicli volatili

I cicli termochimici sono detti volatili quando viene superata la temperatura di vaporizzazione degli ossidi metallici durante la fase di riduzione, viene quindi prodotto vapore di metallo o di ossido di metallo. La transizione di fase dallo stato solido allo stato vapore offre un alto contributo entropico da sfruttare nel processo di ossidazione e risulta quindi essere un vantaggio dal punto di vista termodinamico. Questi materiali sono soliti avere una maggior capacità di scambio di ossigeno e una relativa capacità di produzione di combustibile maggiore rispetto ai materiali non volatili a parità di moli di ossido. I cicli presentano problemi di ricombinazione durante la fase di riduzione in quanto l'ossigeno si lega nuovamente con il metallo o l'ossido prodotto riformando quello di partenza. Dopo la riduzione, il vapore dev'essere raffreddato rapidamente (quench) per evitare questo problema. L'ossido o il metallo prodotti possono essere stoccati o immediatamente ossidati con H_2O o CO_2 per produrre H_2 e CO e l'ossido di partenza. La reazione maggiormente studiata per i cicli volatili è quello $ZnO-Zn$ ma altri esempi possono essere i cicli $CdO-Cd$, SnO_2-SnO e GeO_2-GeO .

Il ciclo dello zinco è molto considerato perché presenta un rendimento molto elevato, è un materiale molto utilizzato e non prezioso che a pressione ambiente ha temperatura di fusione $419\text{ }^\circ\text{C}$ e temperatura di ebollizione di $907\text{ }^\circ\text{C}$. Lo zinco è interessante come reagente per il suo basso peso atomico ed elevato contenuto energetico per unità di massa. Meno conosciuto è l'ossido di zinco, che ha applicazioni limitate all'industria della gomma e delle vernici, la cui temperatura di vaporizzazione non è conosciuta con precisione assoluta. Le reazioni che avvengono nei due reattori e compongono il ciclo sono:



Le alte temperature richieste per far avvenire la reazione di riduzione richiedono concentratori solari molto efficienti ma gli alti rendimenti del ciclo ne giustificano lo studio. Nella prima reazione l'ossido di zinco sotto forma di polvere si dissocia grazie al calore fornito dal reattore solare. La polvere permette di massimizzare l'area superficiale dell'ossido e favorire quindi la reazione. Le particelle di ossido di zinco vengono

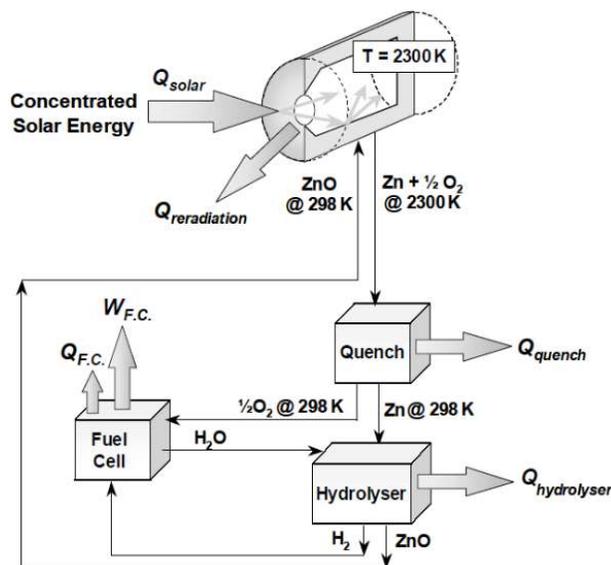


Figura 4.2 – Schema di un impianto dalla conversione dell'energia solare in un reattore alla produzione di energia elettrica [23]

inviolate al reattore insieme ad un gas inerte come l'argon o l'azoto in modo da ridurre la pressione dell'ossigeno e richiedere una temperatura inferiore per far avvenire la prima reazione. Durante la fase di quench, i vapori di zinco ed ossigeno vengono raffreddati rapidamente fino alla temperatura ambiente con l'ausilio di gas inerti, lo zinco solidifica e le due sostanze possono essere facilmente separate in modo da ridurre il più possibile la ricombinazione. Proprio la fase di quenching e la separazione di zinco ed ossigeno sono le fasi che causano maggiori limitazioni dal punto di vista del rendimento. La rapidità del raffreddamento impedisce il recupero del calore e allo stesso tempo, se la separazione non è abbastanza veloce, si incorre in fenomeni di riossidazione per cui lo Zn non potrà essere sfruttato per produrre combustibile. La separazione è avvantaggiata dall'uso di un quantitativo maggiore di gas inerte ma ciò comporta una crescita notevole dei costi energetici e di conseguenza di una riduzione dell'efficienza del ciclo. Lo zinco, una volta solidificato, può essere facilmente stoccato e utilizzato per la seconda reazione in un momento successivo in quanto i due processi sono completamente disaccoppiati. Il secondo processo prevede l'ossidazione dello zinco in modo da ricreare l'ossido di partenza e di produrre idrogeno e CO. Questo passaggio è esotermico, non prevede lo sfruttamento dell'energia solare ed avviene a temperature di circa 450 °C.

La ricerca più promettente per quanto riguarda questo ciclo è stata guidata da A. Steinfeld presso l'ETH Zurich e il Paul Scherrer Institut (PSI) dove è stato costruito e testato un ricevitore-reattore rotante da 10 kW chiamato ROCA.^[23] Effettuando un'analisi di 2° principio sul ciclo chiuso è stata trovata una massima efficienza di conversione teorica dell'energia solare in elettrica del

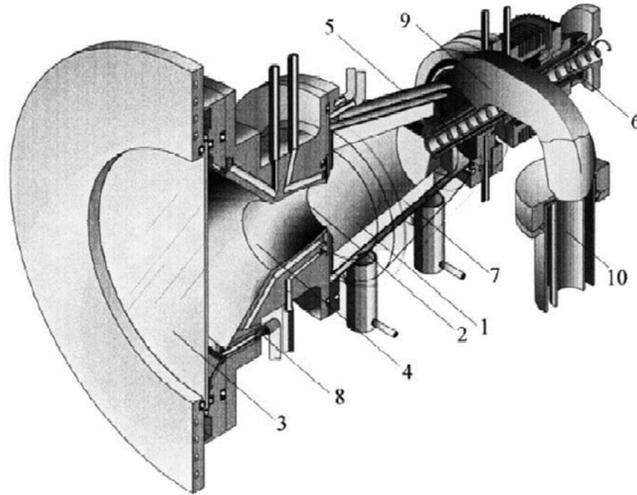


Figura 4.3 – Schema del reattore ROCA con indicazioni dei vari componenti: 1 ricevitore a cavità rotante, 2 apertura, 3 finestra di quarzo, 4 CPC, 5 guscio conico esterno, 6 alimentazione del combustibile, 7 zona di deposizione dello strato di ZnO, 8 ingresso del gas inerte, 9 porta di uscita del gas, 10 sezione di quench [25]

29 % ipotizzando che il reattore funzioni a 2000 °C e con un rapporto di concentrazione di 5000. Le maggiori fonti di irreversibilità sono associate alle perdite per irraggiamento dal reattore solare e al quenching dello Zn(g) e O₂(g) per evitare la ricombinazione. Nelle applicazioni le efficienze di conversione saranno inferiori a quelle teoriche calcolate.^[24] I componenti principali del ROCA sono un ricevitore a cavità conica e rotante ad alta velocità angolare con un'apertura che permette alla radiazione solare di entrare nel concentratore attraverso una finestra di quarzo avete diametro di 24 cm e spessore 0.3 cm mentre il diametro dell'apertura retrostante è 6 cm. La cavità rotante è fissata ad una struttura non rotante e raffreddata ad acqua. Le pareti della cavità sono costruite in materiale refrattario come ZrO₂, HfO₂ o lo stesso ZnO. La cavità si comporta come un corpo nero per via delle riflessioni che avvengono al suo interno permettendo assorbimenti multipli. Il reattore è continuamente alimentato con ossido di zinco allo stato polveroso attraverso un sistema di alimentazione a vite situato nella parte posteriore del reattore. L'accelerazione centripeta spinge la polvere di ZnO sulle pareti del reattore dove si forma un sottile strato di uniformemente distribuito. La radiazione entrante non incide sul ricevitore ma direttamente sulla polvere depositata su di esso provocando la reazione. Questo sistema minimizza l'inerzia termica dell'impianto permettendo alla reazione di iniziare pressoché in modo immediato. La polvere di ZnO in questo modo svolge la funzione di assorbitore, isolante termico per la struttura e di reagente chimico. Un flusso di gas inerte si occupa di pulire e raffreddare la finestra di quarzo in modo da conservare

le capacità di assorbimento del ricevitore e soprattutto di abbassare la pressione parziale dell'ossigeno e portarlo fuori dal reattore, verso la sezione di quench. Seppur sufficiente ad eseguire queste operazioni, il flusso di gas inerte non deve essere esageratamente elevato per ridurre le perdite convettive all'interno del reattore e i costi di separazione dell'ossigeno per il riciclo di N_2 . Su questo reattore sono stati eseguiti test preliminari utilizzando un forno solare che fornisce una potenza media al punto focale dei 2228 kW/m^2 , mentre il flusso di N_2 utilizzato come gas inerte per l'asportazione dell'ossigeno prodotto è compreso tra i 30 e i 40 l/min. È stato osservato che l'inerzia termica del reattore è molto bassa mentre è alta resistenza allo shock termico in quanto sono sufficienti 2 s per raggiungere i 2000 K. Basandosi sulla massa dei prodotti al termine del periodo di irraggiamento e dopo la fase di quench si osserva una produzione di 6 g/min di cui il 33 % Zn e il resto ZnO. [25] Il ROCA soffre di diversi problemi quali una

distribuzione irregolare dell'ossido, le ricombinazioni di zinco e ossigeno e l'incapacità di recuperare gran parte dei prodotti del reattore. Per risolvere questi problemi è stato sviluppato il reattore ZIRRUS, avente una potenza nominale di 10 kW e temperature operative di 1750 °C. In questo reattore, le pareti

interne della cavità rotante sono in Al_2O_3 , e su di esse si depositerà la polvere di ossido di zinco

ossido sfruttando un alimentatore a vite. In questo reattore, a differenza del ROCA, allo ZnO non è affidata la funzione di isolante. È importante notare come il reattore ZIRRUS richieda una quantità di acqua, utilizzata come refrigerante, molto inferiore al ROCA grazie al miglioramento delle qualità di isolante delle pareti. [26]

4.4 Cicli non volatili

Nei cicli non volatili non si ha passaggio di fase solido-vapore e quindi il salto entropico disponibile è inferiore ma non si hanno i problemi di ricombinazione dei prodotti, inoltre

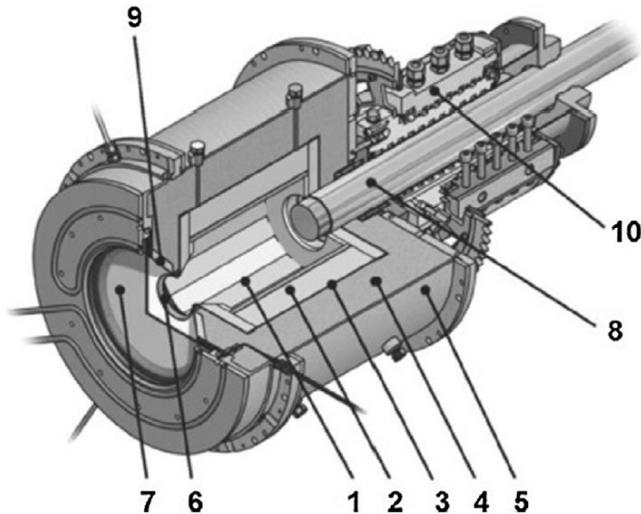
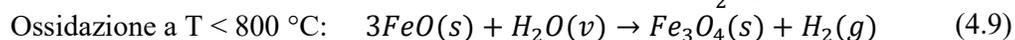
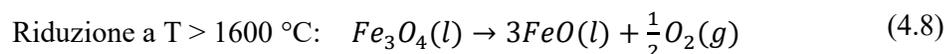


Figura 4.4 – Schema del reattore ZIRRUS con indicazione dei vari componenti: 1 cavità rotante, 2 Strato isolante in $Al_2O_3-SiO_2$, 3 Strato isolante in $Al_2O_3-Y_2O_3$, 4 Fibra di allumina, 5 guscio del reattore in Al, 6 Apertura, 7 Finestra di quarzo, 8 Alimentatore a vite, Tronco conico, 10 Giunto rotante [26]

non vaporizzando gli ossidi possono essere facilmente separati dalla fase gassosa. È importante che le sostanze utilizzate nel ciclo abbiano un'elevata area superficiale, una buona porosità e buone proprietà di ossido-riduzione durante tutto il processo, alle temperature e pressioni operative e cosa più importante che le mantengano al ripetersi dei diversi cicli di lavoro. I processi non volatili si possono distinguere in base all'ossido prodotto in fase di riduzione che può essere stechiometrici oppure no. Gli ossidi non stechiometrici sono più stabili da un punto di vista cristallografico e questo permette migliori proprietà durante il ciclo rispetto ai prodotti stechiometrici. Gli ossidi stechiometrici riducendosi tendono a formare soluzioni solide, hanno una grande capacità di stoccare ossigeno rispetto ai non stechiometrici ma sono penalizzati da una minore cinetica di reazione. Per entrambe le tipologie di ossidi di metallo tecniche di sostituzione o di dopaggio della struttura degli ossidi sono utilizzate per migliorarne le proprietà termodinamiche e cinetiche. ^[19] I cicli più utilizzati sono quello magnetite-wustite per le soluzioni stechiometriche e quello dell'ossido di cerio per le non stechiometriche. Seppur siano stati analizzati diversi cicli, un ciclo che possieda tutte le caratteristiche necessarie ad una produzione su larga scala non è ancora stato sviluppato. Alcuni materiali incorrono in fusione durante la fase di riduzione che molto spesso è accompagnata da parziale vaporizzazione che comporta perdita di materiale reagente e quindi di energia. In questi casi, tramite raffreddamento o ossidazione, il materiale solidificherà e sarà quindi necessaria una fase di macinazione che comporta ulteriori perdite. I materiali non volatili che non sono soggetti a fusione invece sono spesso non stechiometrici, il che comporta un basso δ che porta una minor produzione di combustibile. Il δ varia da ciclo a ciclo e dipende oltre che dal materiale reagente dalla temperatura e dalla pressione del reattore.

Il ciclo Magnetite (Fe_3O_4) – Wustite (FeO) è un ciclo non volatile stechiometrico, proposto nel 1977 da T. Nakamura, in cui si verificano le seguenti reazioni: ^[28]



La prima reazione ad avvenire è una riduzione fortemente endotermica seguita da ossidazione leggermente esotermica che può avvenire con H_2O o CO_2 in modo da produrre H_2 o in alternativa CO . Il primo step della reazione in realtà è la fusione di Fe_3O_4 che solo dopo si decompone dando origine ad una miscela composta sia da Fe_3O_4 che FeO , la decomposizione inizia ad avvenire per temperature superiori ai $1600 \text{ } ^\circ\text{C}$, superiore

alle temperature di fusione di entrambi gli ossidi. Possiamo definire il rapporto di conversione come il numero di moli di FeO prodotti diviso per tre, che è il numero di moli di FeO prodotte da una di Fe₃O₄, e il numero di moli iniziali di Fe₃O₄:

$$\eta_{conv} = \frac{n_{FeO}}{3n_{Fe_3O_4}} \quad (4.10)$$

Il rapporto di conversione rappresenta quante moli di Fe₃O₄ sono state convertite rispetto a quelle presenti inizialmente, cresce con la temperatura e con il rapporto tra le moli di aria o di gas inerte e le moli di Fe₃O₄. L'invio di aria o di un gas inerte nel reattore, pur migliorando il rapporto di conversione, comporta perdite termiche per il riscaldamento del gas ed eventuale formazione di NO_x. Abbiamo detto che la quantità di FeO(l) prodotto aumenta all'aumentare della temperatura ma più essa è alta più aumenta la sua frazione evaporata. A 2200 °C la presenza di FeO(g) diventa significativa e dannosa per la reazione di idrolisi in quanto non viene separato dall'ossigeno e quindi parte del combustibile va perso.^[28] La fusione e la riduzione richiedono grandi quantità di energia e sono guidate da ricevitori a cavità che permettono di raggiungere temperature più alte, solitamente comprese tra 1800 e 2200 °C. La temperatura richiesta a pressione ambiente per la riduzione è molto alta ma questo ciclo è comunque molto considerato in quanto garantisce un'alta efficienza di idrolisi che invece avviene a temperature inferiori ai 800 °C. È necessario trovare soluzioni per abbassare la temperatura di riduzione. Una soluzione è individuata nel creare una miscela tra la magnetite e un generico ossido di metallo Me₃O₄ dove il ferro viene parzialmente sostituito con metalli che possiedano temperature di riduzione inferiori. I cicli che si vengono a creare vengono detti a ferriti miste e hanno una temperatura di riduzione inferiore a quella della magnetite mantenendone le proprietà di scambio di ossigeno. Metalli adatti a questo compito sono cobalto nichel, zirconio e manganese. Un'altra soluzione per abbassare la temperatura di riduzione è lavorare a pressioni parziali dell'ossigeno molto basse e quindi inviare al reattore un gas inerte, come argon o azoto, invece che aria aumentando però considerevolmente i costi dell'impianto e quelli energetici per la loro produzione. Una

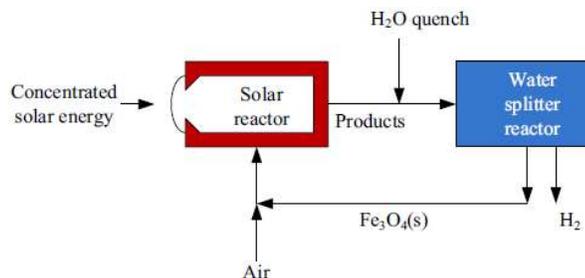


Figura 4.5 – Schema d'impianto semplificato [27]

caratteristica fondamentale di questo ciclo è la possibilità di separare la fase gassosa da quella solida e liquida direttamente nel reattore, raffreddando i prodotti e recuperandone il calore separatamente. Dopo aver lasciato il reattore, i prodotti ferrosi vengono raffreddati fino a temperatura ambiente, i prodotti di questa operazione cambiano in fase ma non in composizione producendo una soluzione solida di FeO e Fe₃O₄. FeO viene fatto reagire con acqua e CO₂ per dissociarla e produrre finalmente H₂ o CO oltre che rigenerare Fe₃O₄.^[26] Un problema di questi impianti è la degradazione dei reagenti che sono soggetti a sinterizzazione e coagulazione dovute alle ripetute fusioni e solidificazioni. Questi processi causano la crescita delle dimensioni delle particelle e conseguente diminuzione della produzione di idrogeno. Le attività di ricerca svolte nel corso degli anni su questi cicli hanno dimostrato che la parziale sostituzione del ferro con nichel o cobalto permette non solo di abbassare la temperatura di riduzione ma anche di aumentare quella di fusione limitando così il problema di sinterizzazione mantenendo pressoché inalterata l'attività del reagente. Un altro aiuto in questo senso viene fornito dall'utilizzo di supporti di ZrO₂ che aiutano ad alleviare i problemi di sinterizzazione e coagulazione.^[26] Per questo ciclo termochimico, attraverso analisi termodinamiche sono state calcolate efficienze teoriche del 20 % considerando un rapporto di concentrazione di 5000 e temperature operative del reattore di circa 2000 °C. Questa efficienza è raggiungibile solamente ipotizzando la conversione completa della magnetite in wustite. Analizzando le condizioni di equilibrio chimico in un reattore alimentato ad aria si sono invece calcolati rendimenti raggiungibili dell'8 %. È stato inoltre evidenziato come, anche in questo caso la maggior parte delle perdite termiche siano dovute alla fase di raffreddamento.^[28]

Per il reattore della magnetite due diverse configurazioni dei reattori sono state proposte in uno studio congiunto tra ricercatori del PSI di Zurigo e della Valparaíso University. I due modelli rappresentano punti di partenza da cui procedere nello sviluppo di reattori ma sono molto lontani dall'essere

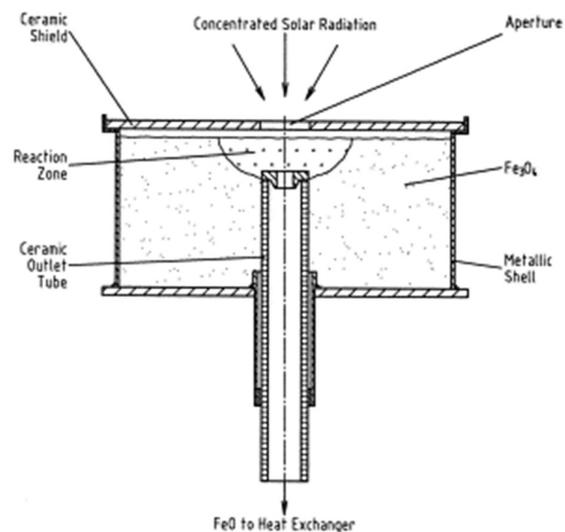


Figura 4.6 – Schema di un reattore a separazione dei prodotti tramite forza di gravità [28]

commercializzabili e richiedono ancora diversi studi analitici e sperimentali per capirne la fattibilità tecnica ed economica. Il primo modello è regolato dalla forza di gravità e viene usato in reattori con asse pressoché verticale, il secondo è regolato dalla forza centrifuga e viene usato in reattori tendenti all'orizzontale. Entrambi i reattori usano un ricevitore a cavità ed i reagenti per raggiungere le alte temperature richieste, comprese tra 1800 e 2200 °C, devono essere irradiati direttamente dalla radiazione solare. È importante che i reattori abbiano un buon controllo del tempo di residenza dei reagenti nel reattore per massimizzare la cinetica della reazione. I reagenti durante la fase operativa vengono disposti in modo da rivestire le pareti dei reattori così che la radiazione sia direttamente incidente su di loro e non sulle pareti. Per quanto detto, le pareti dei reattori sono in acciaio con un rivestimento in Fe_3O_4 evitando l'utilizzo di materiali ceramici molto costosi. Un sistema per essere efficace non deve solo massimizzare l'energia del combustibile ma anche recuperare il più possibile le perdite. Per farlo, si deve eseguire la separazione di FeO(l) e O_2 direttamente nel reattore e poi recuperare più calore possibile durante i raffreddamenti. Nei ricevitori a separazione per gravità, il reattore è posto verticalmente. La radiazione solare incide direttamente su Fe_3O_4 di cui è alimentato il reattore. Quando l'ossido viene colpito dalla radiazione fonde per poi decomporsi in FeO e ossigeno. L'ossido fuso, contenente sia magnetite che wustite, viene asportato dal basso mentre l'ossigeno viene liberato attraverso l'apertura del reattore. Nei ricevitori centrifughi il reattore ruota intorno al proprio asse orizzontale, in questo modo l'ossido fuso viene mantenuta la viscosità del fluido e garantita una distribuzione uniforme. Il reattore è costantemente alimentato e i prodotti gassosi sempre rimossi sul posto effettuando la

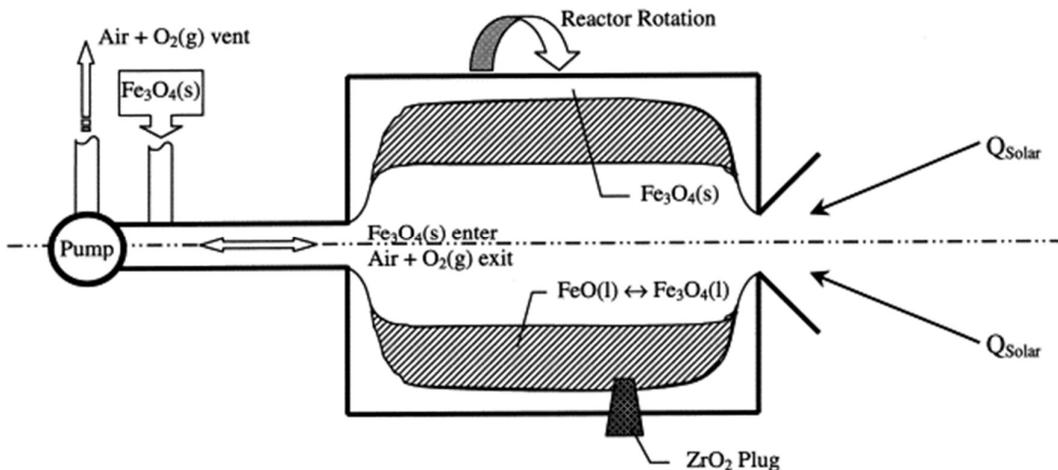


Figura 4.7 – Schema di un reattore a separazione dei prodotti tramite forza centrifuga [28]

separazione di fase direttamente nel reattore sfruttando la forza centrifuga. Dopo un certo periodo il reattore viene fermato e la fase condensata defluisce dal reattore che viene alimentato da nuovo Fe_3O_4 . [28]

Dalle configurazioni proposte precedentemente alcuni reattori sperimentali, alimentati da forni solari, sono stati sviluppati presso il PROMES-CNRS in Francia. L'obiettivo è quello di verificare la fattibilità della reazione di riduzione di Fe_2O_3 e Fe_3O_4 in FeO . Fe_2O_3 può sostituire Fe_3O_4 durante il primo ciclo per produrre FeO ma nella fase di ossidazione verrà comunque prodotta Fe_3O_4 . Il reattore in cui è stata svolta la sperimentazione è un reattore ad asse verticale. Un campione del peso di circa 1 g di ematite (Fe_2O_3) è stato posto nel fuoco del ricevitore su di un supporto raffreddato ad acqua in modo da essere direttamente irradiato. Il campione è

posto all'interno di un vessel di vetro al cui interno può essere regolata la pressione e si può decidere la composizione dell'atmosfera. Il flusso di gas, in questo caso azoto, ha il compito di asportare l'ossigeno prodotto dalla riduzione in modo da ridurre le possibilità di riossidazione e mantenere costanti le proprietà

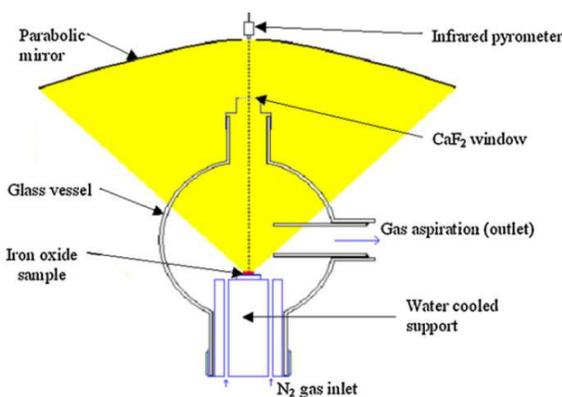


Figura 4.8 – Schema del reattore sperimentale per la riduzione di Fe_3O_4 tramite radiazione solare [29]

nell'atmosfera del vessel. Il raffreddamento del campione è eseguito spostando il supporto dal fuoco del ricevitore. Il massimo flusso solare ottenibile da questo concentratore, avente diametro di 2 m, è 16 MW/m^2 . La temperatura operativa dev'essere superiore a quella di fusione di Fe_3O_4 ($1600 \text{ }^\circ\text{C}$). Ogni passaggio di riduzione ha impiegato circa 10 min e ha prodotto campioni di 1 g ricchi di FeO . Il materiale viene rimosso dal fuoco spostando il supporto su cui poggia, il materiale fuso viene così solidificato e poi può polverizzato ed utilizzati per l'ossidazione. [29] Altri esperimenti su questo reattore hanno evidenziato come partendo da un campione di Fe_2O_3 questa sia completamente sparita al di sopra dei $1500 \text{ }^\circ\text{C}$. La percentuale in massa di wustite rispetto alla magnetite nei prodotti della riduzione è di poco superiore all'80 % in caso in cui l'atmosfera del vessel sia aria ma che supera il 90 % nel caso in cui sia azoto. La riduzione della pressione sposta l'equilibrio della reazione verso i prodotti in questo modo si

riducono i tempi di completamento della reazione, aumenta la percentuale di wustite a fine ossidazione e si abbassa la temperatura di reazione. Un'ultima importante notazione va fatta sulla quantità di FeO evaporata, si tratta di una percentuale molto bassa (in ogni caso $< 0.5\%$ in massa a ciclo di funzionamento) e quindi una fonte di deterioramento del combustibile trascurabile. ^[30] Se questo reattore permette di verificare la fattibilità della riduzione, non è una soluzione alla commercializzazione della tecnologia. Una soluzione che potrebbe essere sviluppata, con opportuni aggiustamenti, è quella di utilizzare un reattore a cavità rotante dove l'ossido di ferro è posto in un'atmosfera composta da gas inerte che asporta l'ossigeno prodotto. La cavità rotante è chiusa posteriormente da una piastra di allumina e anteriormente da una di rame dotata di un'apertura di diametro 12 mm che permetta l'ingresso della radiazione nella cavità. Le pressioni operative sono comprese tra 0.05 e 0.2 bar e le temperature, a cui è necessario far operare il reattore, di circa 1600 °C. Il reattore è alimentato da lotti di polvere di Fe₂O₃ che già prima di essere posti a radiazione si trovano all'interno del reattore e che grazie alla rotazione della cavità andranno a ricoprire interamente le pareti. Il reattore ruota ad una velocità compresa tra le 60 e le 100 rpm e quando la cavità è posta a radiazione l'ematite fonde convertendosi prima in magnetite per poi ridursi in wustite. La rotazione permette di mantenere la viscosità e una distribuzione uniforme dei reagenti sulle pareti durante l'intero processo. Ad ogni ciclo, è necessario un tempo minimo di 5 min per raggiungere l'equilibrio termico e chimico della reazione. Una volta terminate la conversione, gli ossidi di ferro sono raffreddati dal flusso di azoto che previene eventuali riossidazioni. La cavità dev'essere rimossa a temperatura ambiente, gli ossidi solidificati raccolti e quindi polverizzati per poter poi essere ossidati. Utilizzandone una versione sperimentale dopo circa mezz'ora sono stati prodotti circa 10 g di polvere molto ricca di FeO. Per essere commercializzabile questo reattore richiede lo sviluppo di un sistema che gli permetta di lavorare in continuo. Se un alimentatore a vite può essere

utilizzato per alimentare il reattore, il sistema può essere progettato per lavorare in continuo. Se un alimentatore a vite può essere

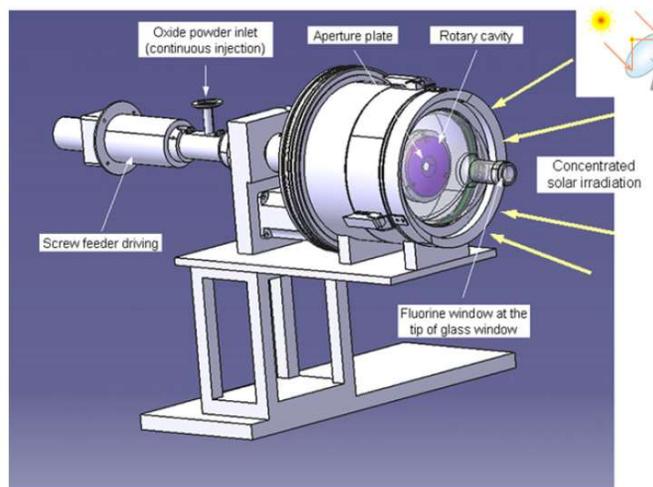
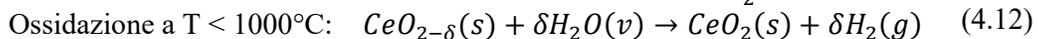
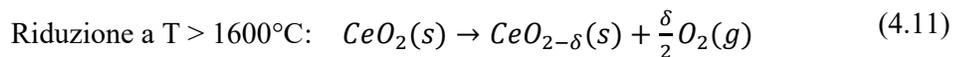


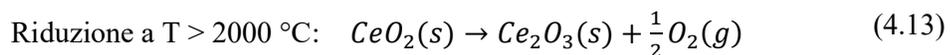
Figura 4.9 – Schema di un prototipo di reattore a cavità rotante per la riduzione della magnetite [29]

implementato per garantire un'alimentazione continua del reattore difficoltà si hanno nel progettare un sistema capace di rimuovere costantemente i prodotti della riduzione in modo da poter lavorare senza interruzioni. [29]

Il ciclo dell'ossido di cerio, detto più comunemente ceria, è quello di riferimento per i cicli termochimici non volatili e non stechiometrici. Si tratta di un materiale molto abbondante in natura e anche per questo potenzialmente adatto ad applicazioni in larga scala. Inizialmente il ciclo termochimico della ceria veniva utilizzato in ambito automobilistico per il controllo delle emissioni in atmosfera, in seguito è stato studiato per applicazioni di produzione di combustibile tramite energia solare e ciclo termochimico. Rispetto agli altri materiali utilizzati per i cicli termochimici, la ceria ha il vantaggio di avere un alto tasso di diffusività chimica dell'ossigeno all'interno della sua struttura e un'alta reattività con acqua. L'alta diffusività unita all'alta reattività con acqua porta ad avere un'ottima cinetica di reazione sia in fase di riduzione che di ossidazione. La ceria inoltre è un materiale molto stabile termicamente in quanto il suo punto di fusione è molto alto ma ha un elevato peso molecolare che richiede la minimizzazione dei flussi. Il fatto che questo processo sia ancora in fase di sperimentazione e gli studi si concentrino per lo più sull'analisi di singoli componenti o specifici passaggi è dovuto all'incertezza che si ha sulla ciclabilità del materiale e sulle efficienze che si possono raggiungere. Inoltre, le alte temperature raggiunte comportano problemi dovuti alla scelta dei materiali da utilizzare per la costruzione del reattore e al verificarsi di fenomeni di sublimazione degli ossidi. Le reazioni che questo ciclo segue sono le seguenti: [31]



La prima reazione è una riduzione endotermica e viene svolta grazie all'energia solare fornita dal ricevitore-reattore mentre la seconda è un'ossidazione di tipo esotermico. Il δ rappresenta la capacità di stoccaggio dell'ossigeno ed è direttamente proporzionale alla quantità di idrogeno che sarà prodotta nel secondo step del ciclo. L'uso degli ossidi di cerio è stato proposto per la prima volta da Abanades e Flamant nel 2006. Il ciclo proposto è la decomposizione stechiometrica della ceria dove δ è pari a 0.5 e la temperatura di riduzione è sopra i 2000 °C con pressioni comprese tra i 100 e 200 mbar: [32]



Lo studio del ciclo stechiometrico ha aperto le porte ad ulteriori ricerche con l'obbiettivo di ridurre la temperatura della reazione di riduzione fino a temperature inferiori ai 1500 °C. Così facendo si avrà una minor decomposizione dell'ossido e quindi $\delta < 0.5$. La riduzione di δ

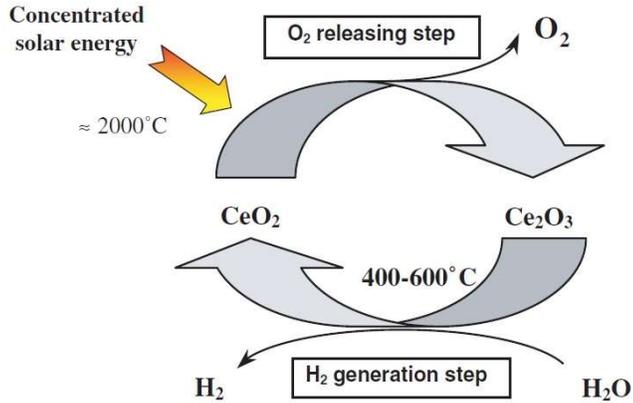


Figura 4.10 – Schema dell'intero ciclo della ceria stechiometrica [32]

riduce l'ossigeno liberato e il combustibile prodotto ad ogni ciclo ad ogni ciclo. δ aumenta con la temperatura di riduzione e al diminuire della pressione parziale dell'ossigeno per questo l'atmosfera dei reattori è costituita da un inerte. Rispetto al ciclo dell'ossido di ferro questo ciclo ha una capacità di scambio di ossigeno inferiore ma ha il vantaggio risentire meno del problema della sinterizzazione in quanto lavora sotto il punto di fusione che si trova in un intervallo di temperature compreso tra i 1950 e i 2400 °C [26]. Il ricevitore è solitamente del tipo a cavità in modo da raggiungere le temperature più alte possibili ed è dotato di una finestra di quarzo che permette di chiuderne l'atmosfera potendo così regolarne la pressione e la composizione. Una pompa permette la circolazione di gas inerte in modo da asportare l'ossigeno prodotto, mantenere la pressione desiderata dentro il reattore ed evitare la deposizione di particelle sul vetro che potrebbero causare ombreggiamento dei reagenti. Un grande vantaggio del ciclo dell'ossido di cerio è che non è richiesto quenching rapido, il che rende più semplice il recupero di calore ad alta temperatura proveniente dai flussi in uscita dal reattore solare. [32]

Nella scelta del giusto materiale è importante considerare l'efficienza, l'ottimizzazione della cinetica dell'ossidazione, la producibilità di combustibile ed effettuare le relative considerazioni economiche. Un parametro da valutare in nell'ottica dell'ottimizzazione è l'utilizzazione di materiale reagente, che viene calcolata come:

$$r'_{fuel} = \frac{\int r_{fuel} dt}{m_{CeO_2} t_{ciclo}} \quad (4.14)$$

Dove r_{fuel} rappresenta la quantità molare di combustibile prodotta. Tale parametro indica la quantità di combustibile prodotta all'ora per quantità di materiale reagente utilizzato.

^[33] Non è necessariamente detto che allungare la durata dello step di riduzione e quindi massimizzare la quantità di O₂ liberata comporti un vantaggio per il rendimento. Questo è dovuto al fatto che durante la riduzione, con irradianza solare costante, la velocità di riduzione scende all'aumentare dell'ossigeno liberato. Discorso simile può essere applicato allo step di ossidazione dove una eccessiva perdita di calore nel tempo comporta un rallentamento nella produzione di combustibile. È necessario quindi ottimizzare le durate dei due step in modo da massimizzare l'efficienza del processo.^[33] Nel caso in cui il reattore esegua entrambe le reazioni e quindi la ceria sia ferma all'interno del reattore, CeO₂ può essere lavorata e utilizzata in diverse forme che possiedono diverse tipologie di struttura. Le temperature richieste per il corretto lavoro del ciclo stechiometrico sono troppo elevate per essere raggiunte in un reattore rotante a cavità e per riuscire a far avvenire la reazione l'ossido di cerio può essere dopato con altri ossidi metallici come MnO₂, FeO₂, NiO₂, CuO₂, ZrO₂, in questo modo le temperature operative si abbassano a valori di circa 1500 °C. Il dopaggio può anche avviene tramite cationi di materiali ceramici ad alta valenza e piccolo raggio ionico dentro una matrice di CeO₂. Esempi di CeO₂ a base ceramica possono essere Ce_{0.9}Mg_{0.1}O_{1.9}, Ce_{0.9}Sc_{0.1}O_{1.95} e Ce_{0.9}Hf_{0.1}O₂. Oltre ai vantaggi dovuti all'abbassamento della temperatura della reazione di riduzione, gli ossidi di cerio dopati garantiscono una maggiore reattività nel primo step del processo in confronto alla ceria.^[34] Questo perché l'alta mobilità dell'ossigeno nella ceria, che comporta l'alta reattività, è limitata alla sola superficie. Dopando la ceria, la mobilità dell'ossigeno aumenta anche all'interno del materiale migliorando la termodinamica della riduzione. La reattività nel secondo step della reazione dipende direttamente da quella nel primo step e quindi si avrà anche aumento della produzione di idrogeno.^[35] La cinetica delle riduzioni e delle ossidazioni è in diretta correlazione con la mobilità dell'ossigeno e quindi con la sua diffusività che cresce all'aumentare della temperatura e al diminuire di δ .^[37] Il rapporto molare Fuel/O₂ nel caso ideale è 2, tale rapporto aumenta all'aumentare della conducibilità ionica all'interno della massa del reagente ed è quindi migliorato dal dopaggio della ceria.^[34] Un parametro che caratterizza fortemente il reagente è l'avere due diverse porosità. Si può distinguere tra porosità alla macroscale e alla microscale e solitamente le diverse strutture della ceria permettono di massimizzare solo una delle due. Un'alta porosità alla macroscale permette di minimizzare la profondità ottica della struttura del materiale, la radiazione può penetrare nella struttura ed essere assorbita

volumetricamente garantendo un riscaldamento e temperatura uniformi all'interno della struttura. In questo modo si massimizza l'assorbimento della radiazione solare e lo scambio termico nel punto di reazione ma si ha una bassa area di scambio specifica (SSA). Una struttura

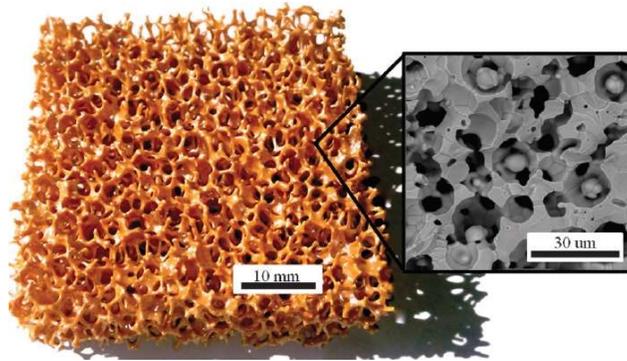


Figura 4.11 – Fotografia di un RPC-50 effettuata tramite tecnologia SEM [36]

macroporosa ha una dimensione dei vuoti nell'ordine dei mm, ed è tipica di strutture a schiuma reticolata o a nido d'ape. Un'alta porosità alla microscala invece permette di aumentare SSA e quindi il numero di reazioni durante la fase di ossidazione e migliorarne così la cinetica. Allo stesso tempo però tali strutture possiedono un'alta profondità ottica e quindi sono sistemi molto opachi che assorbono la radiazione termica soltanto sulla superficie esposta direttamente alla radiazione. Questo insieme alla bassa conducibilità termica causa alti gradienti di temperatura all'interno della struttura. Una struttura microporosa ha dimensioni dei vuoti dell'ordine dei μm, come ad esempio il feltro. Sono stati effettuati studi per cercare di sfruttare le caratteristiche di entrambe le tipologie di porosità, in particolare sono state valutate le strutture RPC (reticulated porous ceramic). Si tratta di ceramiche di ceria che si distinguono in SS-RPC (single scale porosity-RPC), nel caso in cui sfruttino solo la porosità macroporosa, oppure di DS-RPC, (dual scale porosity-RPC) nel caso in cui siano prodotti con l'ausilio di agenti carboniosi per la formazione di micropori. I materiali DS-RPC oltre a possedere le caratteristiche tipiche dei materiali macroporosi possiedono una struttura microporosa e sono classificati in base alla percentuale volumetrica di agenti per la formazione di micropori utilizzata (RPC-%vol). La porosità dell'intero elemento, definita come il volume di vuoto su quello totale occupato varia di pochi punti percentuali tra le due tipologie di RPC ma a variare è la porosità all'interno dei montanti che sostengono la struttura. La porosità dei montanti è definita come il volume di vuoto all'interno di essi sul loro volume e varia da un valore pressoché nullo nel caso di SS-RPC a un valore di 0.44 nel caso di RPC-50. Si può ottenere così un grandissimo aumento di SSA che passa da 0.000145 m²/g per SS-RPC a 0.095 m²/g per RPC-50 e quindi migliorare la cinetica di ossidazione. L'aumento della

porosità e del SSA comportano la riduzione della massa di materiale reattivo e conseguenti minor produzione di combustibile ad ogni ciclo. [36]

Diversi esperimenti su differenti tipologie di reagenti e reattori sono stati eseguiti nel corso degli anni, il loro obiettivo è stato per lo più volto a studiare i singoli processi o i singoli componenti. Per rendere però commerciabile questa tecnologia, sono necessari ancora diversi studi che prendano in analisi la ciclabilità a lungo termine della sostanza e che siano volti ad ottenere livelli di efficienza che la rendano competitiva sul mercato. In seguito segnaliamo alcuni studi effettuati presso l'ETH di Zurigo. I ricevitori-reattori analizzati sono tutti di tipo a cavità in quanto gli unici a permettere il raggiungimento delle temperature estremamente alte necessarie al processo. In tutti i casi analizzati non è stato utilizzato nessun sistema di recupero del calore per cui l'efficienza $\eta_{\text{solar-to-fuel}}$ risulterà molto inferiore rispetto ai valori raggiungibili tramite un'azione di efficientamento energetico necessaria per rendere competitiva la tecnologia. Le perdite possono essere fortemente ridotte migliorando la struttura isolante e ottimizzando il sistema ottico riducendo di conseguenza l'area dell'apertura. Una riduzione delle perdite e conseguente aumento della temperatura comporta anche un aumento della cinetica delle reazioni.

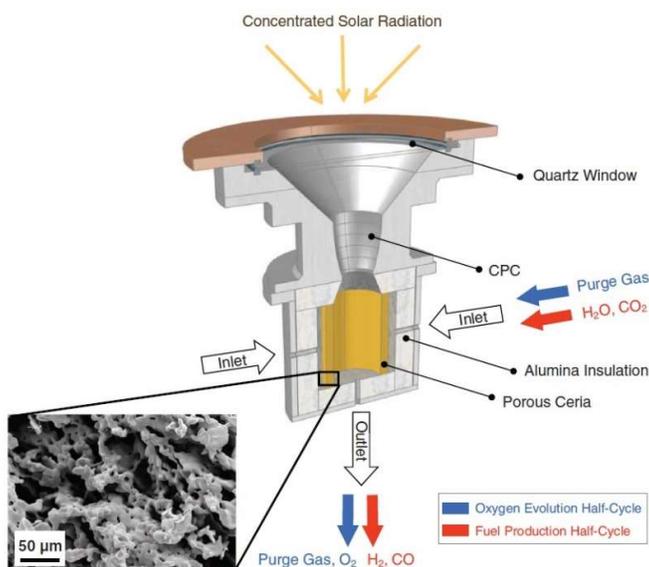


Figura 4.12 – Schema del ricevitore-reattore utilizzato per l'esperimento effettuato utilizzando un cilindro monolitico di cerio. [38]

Un primo esperimento è stato eseguito su un reattore capace di eseguire al suo interno entrambe le reazioni e al cui interno è posto un cilindro monolitico di ceria porosa su cui, in fase di riduzione, incide la radiazione solare. Il ricevitore è dotato di un'apertura di 40 mm di diametro attraverso cui intercetta la radiazione. L'atmosfera del reattore è chiusa da una finestra di quarzo

di diametro 24 cm e spessore 3 mm. Il cilindro di ceria ha una massa di 325 g e una

porosità dell'80 % e sarà soggetto a continui cicli di riscaldamento e raffreddamento. La cavità è in Inconel 600 rivestito internamente da Al_2O_3 , Tra il cilindro di ceria e le pareti del ricevitore in allumina è presente un gap che evita reazioni indesiderate tra i due materiali e in cui vengono iniettati i gas necessari alla reazione. Il punto di estrazione dei gas si trova nella parte bassa del reattore dove è posta una porta di uscita in direzione assiale rispetto al cilindro. La configurazione del ricevitore garantisce riflessioni multiple e alto coefficiente di assorbimento della radiazione, 0.94, che approssima un corpo nero ideale. Per eseguire la reazione di riduzione il gas inerte iniettato nel reattore è argon e la radiazione solare entrante nell'apertura del ricevitore e fornita da un simulatore solare è mantenuto a 3600 W in modo da ottenere temperature superiori ai 1600 °C durante l'esperimento. In fase di ossidazione si opera a temperature inferiori a 900 °C con fornitura separata di CO_2 e H_2O . Dalle analisi dei gas inviati e dei prodotti si è osservato che le deposizioni di carbonio nella matrice di ceria avvengono in quantità irrilevanti non consistendo in un problema per la porosità della ceria al susseguirsi dei cicli. La produttività di ossigeno durante le prove sperimentali raggiunge valori di picco nei vari cicli compresi tra 17 e 34 ml/min a seconda del ciclo. I rapporti molari fuel/ O_2 trovati dalle prove hanno valor medio di $1.6 \pm 0.2:1$ per CO e $1.6 \pm 0.2:1$ per H_2 . Si è notato come la produzione di O_2 nella reazione di riduzione è molto più lenta di quella di combustibile nello step di ossidazione. La variazione, anche significativa, del flusso di Ar durante la riduzione non ha effetti significativi sulla produzione di ossigeno il che vuol dire che la lentezza della reazione non è dovuta ad un aumento di concentrazione dell'ossigeno in prossimità della zona di reazione. Il rilascio di ossigeno è influenzato maggiormente dal tasso di riscaldamento superficiale e dalla temperatura di riduzione che invece devono essere massimizzati. Da un punto di vista delle efficienze il sistema raggiunge valori di picco di 0.8 % per la CO_2 e 0.7 % per H_2O con valori medi di 0.4 % per entrambe le configurazioni. L'utilizzazione di materiale reagente per questa configurazione di reattore risulta essere $3.2 I_{\text{fuel}}/\text{h}/\text{Kg}_{\text{CeO}_2}$. Un fattore rilevante da analizzare per i cicli che sfruttano la ceria è la stabilità del processo e quindi la ciclabilità del materiale. Sono stati eseguiti 500 cicli consecutivi di dissociazione dell'acqua. Dopo 100 cicli iniziali in cui la produzione di idrogeno va calando la produzione rimane pressoché costante. Attraverso un'analisi a microscopio si nota che la riduzione della produzione è accompagnata da un aumento della dimensione delle particelle. ^[38]

Un secondo esperimento è stato eseguito sullo stesso reattore utilizzando un feltro poroso composto da 126 g di ceria (purezza al 96 % con aggiunta di zirconia) ed avente porosità 96 %. I cicli di riduzione durano all'incirca 30 minuti e alla loro conclusione avviene quando la concentrazione di ossigeno nel flusso uscente è inferiore al 20 % del valore di picco, momento in cui l'intensità della radiazione viene abbassata a 0.7 kW. L'ossidazione ha una durata di 15 minuti e H₂O e CO₂ sono forniti in contemporanea. A differenza del caso precedente, in questa sperimentazione è stato trovato un rapporto fuel/ossigeno di circa 2 che indica un completo sfruttamento della non stechiometria della ceria per produrre combustibile. Nella sperimentazione è stato studiato l'andamento del rapporto H₂/CO in funzione del rapporto H₂O/CO₂ e della temperatura di ossidazione nell'intervallo tra 500 e 1500 °C. Si è notato che a temperatura costante, H₂/CO cresce linearmente con H₂O/CO₂. Con H₂O/CO₂ costante, all'aumentare della temperatura H₂/CO scende in quanto la riduzione di CO₂ è termicamente favorita. L'esperimento ha una durata di 10 cicli, viene eseguito con un rapporto H₂O/CO₂ pari a 6.7 e l'efficienza media risulta essere 0.15 % con picchi del 0.31 %. La producibilità di miscela di combustibile ha un picco medio di 0.48±0.08 ml/min/g_{CeO2} e un valore medio di 0.2±0.01 ml/min/g_{CeO2}. Durante i cicli la temperatura di riduzione scende progressivamente da 1582 °C a 1494 °C causando un decremento della produzione di ossigeno rilasciato e quindi di combustibile prodotto. La riduzione di temperatura è causata da una progressiva

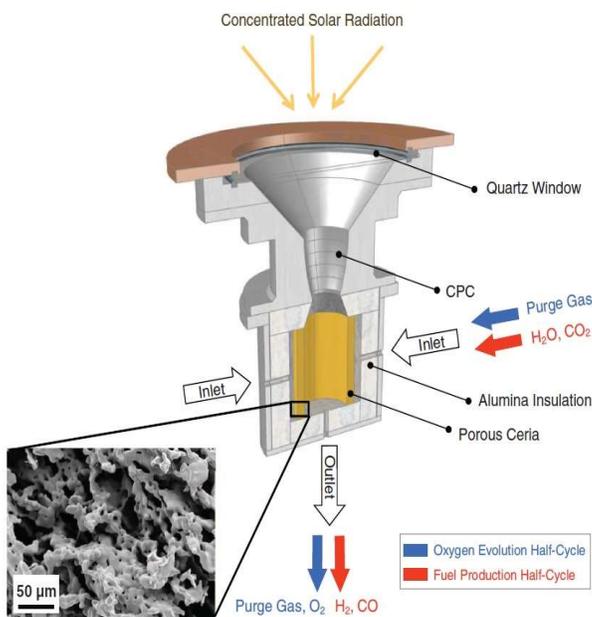


Figura 4.13 - Schema del ricevitore-reattore utilizzato per l'esperimento effettuato utilizzando un feltro poroso [31]

deposizione di un sottile strato di ceria, soggetta a sublimazione, sulla superficie del CPC (compound parabolic concentrator) che ne riduce la riflessività e quindi la radiazione incidente sul feltro. In seguito ad un eventuale pulizia del CPC il sistema torna ad operare alle massime efficienze. Lavorando ad irradianze inferiori, il fenomeno di sublimazione sarà presente ma in quantità inferiore e la produzione di combustibile così come le temperature raggiunte più costanti. I

valori del rendimento solare risultano essere inferiori al caso precedente e questo può essere imputato alla minor quantità di ceria presente nel reattore, inoltre sotto forma di feltro la conducibilità della ceria è molto bassa provocando un elevato gradiente di temperatura all'interno dello stesso per cui la riduzione avviene prevalentemente sulla superficie esposta direttamente alla radiazione solare. L'utilizzazione di materiale reagente è valutata in $4.7 I_{\text{fuel}}/\text{h}/\text{Kg}_{\text{CeO}_2}$, parametro superiore al caso della ceria monolitica. [31]

Un altro esperimento prevede il confronto tra due diversi sistemi RPC. I materiali analizzati hanno %_{vol} di agente per la formazione di pori che varia da 0 fino a 50. Il sistema per analizzare la morfologia e le interconnessioni alla microscala è lo scanning electron microscopy (SEM). In questi materiali, seppur la porosità alla macroscala è pressoché costante, la porosità dei montanti a livello microscopico varia da 0 per RPC-0 a 0.44 per gli RPC-50 il che comporta un aumento di SSA che passa da $0.000145 \text{ m}^2/\text{g}$ a $0.095 \text{ m}^2/\text{g}$. I diversi materiali sono stati posti ad analisi termogravimetrica (TGA), cioè lo studio della variazione di massa di un campione in un atmosfera le cui concentrazioni dei vari elementi sono controllate e la cui temperatura è costante o subisce riscaldamento o raffreddamento. Se i risultati in fase di riduzione sono simili, in fase di ossidazione la velocità di produzione della CO₂ è risultata di un ordine di grandezza superiore in RPC-50 rispetto a RPC-0 ($2.22 \pm 0.19 \text{ ml}/\text{min}/\text{g}$ contro $0.22 \pm 0.06 \text{ ml}/\text{min}/\text{g}$) grazie alla differenza di SSA. Come conseguenza della velocità di produzione si ha una significativa riduzione dei tempi dello step di ossidazione che decresce da 28 min a 3 min. I miglioramenti iniziano ad essere significativi quando la percentuale di agenti per la

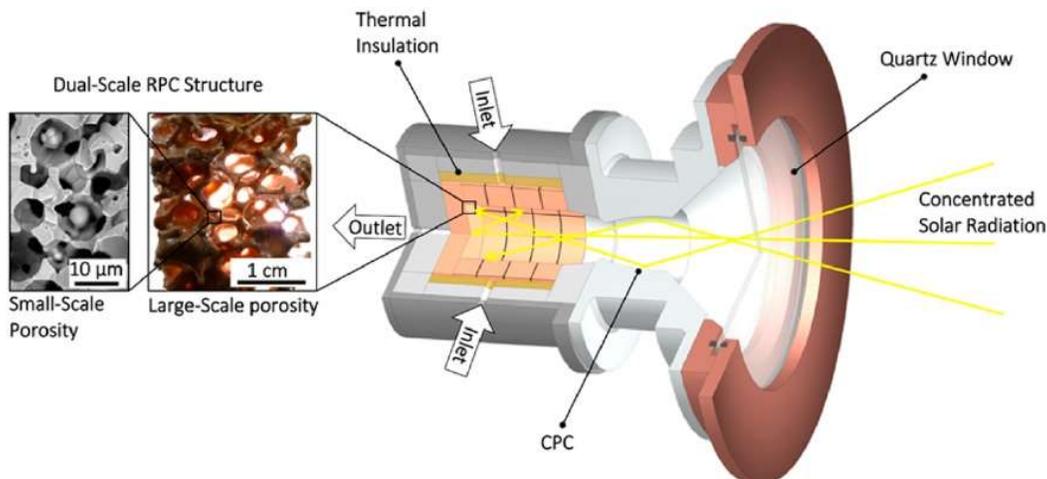


Figura 4.14 – Schema del ricevitore-reattore utilizzato per l'esperimento effettuato utilizzando un materiale RPC. [33]

formazione dei pori supera il 30 % in quanto i pori iniziano ad essere interconnessi tra di loro.^[36] Confrontando una ceria RPC-0 e una RPC-30, la prima cosa che salta all'occhio, è che lo stesso volume di materiale nella RPC-30 (porosità montanti 0.18, SSA 0.066 m²/g) ha un peso di circa un terzo rispetto a RPC-0 in quanto a parità di volume un aumento dell'area di superficie specifica comporta una riduzione della massa del RPC e comporta una produzione di combustibile inferiore ad ogni singolo ciclo. Facendo reagire i due materiali nel reattore usato nei due precedenti esperimenti, l'ossigeno rilasciato per grammo di ceria e la velocità con cui questo viene prodotto in fase di riduzione risultano molto simili. I vantaggi dell'alta microporosità si notano invece durante l'ossidazione dove si ottiene una producibilità al grammo di ceria doppia, 0.75±0.04 ml/min/g_{CeO₂} contro 0.37±0.01 ml/min/g_{CeO₂}, e la durata del ciclo si riduce dai 37 min per RPC-0 ai 25 di RPC-30. I rapporti fuel/O₂ sono pari a 2 in entrambi i casi, il che significa che l'ossidazione è completa. Se i rendimenti dei due cicli sono pressoché identici, 1.73 % contro 1.72 %, a cambiare è il fattore di utilizzazione del materiale reagente che passa da r'_{RPC0}=7.3 l_{CO}/h/Kg_{CeO₂} a r'_{RPC30}=13.1 l_{CO}/h/Kg_{CeO₂}, la porosità dei montanti migliora l'utilizzazione della ceria del 78 % e il miglioramento risulta ancora superiori se confrontato rispetto alla ceria monolitica e al feltro di ceria. Un'ulteriore analisi da eseguire su questi materiali riguarda la ciclabilità, per studiarla sono stati eseguiti 227 cicli utilizzando un DS-RPC eseguendo l'ossidazione utilizzando in contemporanea o separatamente H₂O e CO₂. Analizzando RPC-30 dopo l'esecuzione di 227 cicli si è potuto osservare che la porosità dei montanti è mantenuta pressoché costante durante i cicli in maniera indipendentemente dalla posizione mentre si ha una crescita maggiore dei grani nelle zone direttamente irradiate dalla radiazione solare ma le interconnessioni tra i pori non vengono chiuse in quanto la struttura macroporosa evita un surriscaldamento eccessivo della struttura e conseguente sinterizzazione della ceria. Cambiamenti si sono invece notati analizzando le dimensioni dei pori e la SSA del materiale. Il diametro dei micropori medio è cresciuto da 1.8 a 6.4 μm e di conseguenza la SSA è diminuita notevolmente da 0.109 a 0.029 m²/g. Un possibile problema che si può verificare durante i cicli di lavoro di un materiale RPC è la formazione di cricche, che potrebbe verificarsi nel corso dei cicli e che può portare ad infragilimento e rottura indotta dallo stress termico o chimico, per ridurre la possibilità si possono abbassare i gradienti termici.^[33] In seguito a questo esperimento, lo stesso gruppo di ricerca dell'ETH di Zurigo ha proseguito le sue ricerche sul RPC-30 studiando un campione avente massa di 1728 g, una porosità della

struttura di 0.76 e dei montanti di 0.18 con una conseguente SSA di 0.066 m²/g. Per effettuare il test è stato usato un simulatore solare accoppiato ad un ricevitore a cavità su cui sono stati effettuati interventi volti alla minimizzazione delle perdite. L'esperimento è eseguito fornendo una potenza di 4.1 kW per effettuare la riduzione a temperatura di 1500 °C con pressioni molto basse di 10 mbar iniettando un flusso di argon di 0.625 l/min. L'ossidazione avviene a temperature comprese di circa 900 °C iniettando CO₂. Sono stati eseguiti 5 cicli consecutivi ottenendo, dal secondo ciclo a seguire efficienze addirittura pari al 5.25 %.^[39]

Un ultimo modello di reattore sperimentato è quello ad aerosol al cui interno avviene solamente la reazione di riduzione e la CeO_{2-δ} può essere stoccata e ossidata in un secondo momento. In questo esperimento è stata analizzata solamente la riduzione, motivo per cui la ceria, una volta ridotta, viene esposta ad aria per 8h in modo da garantire ossidazione completa. Il ricevitore-reattore è del tipo a cavità e il moto delle particelle di ceria, aventi D_{medio} 70 μm e purezza 99.9 %, è guidato dalla gravità. Le piccole dimensioni delle particelle nei reattori di tipo aerosol hanno il grosso vantaggio di richiedere tempi di riscaldamento estremamente bassi che comportano tempi di reazione inferiori al secondo. La radiazione, prodotta da un simulatore solare, fornisce potenze comprese tra 2.28 e 2.8 kW entra nell'apertura della cavità di diametro 3 cm. All'interno della cavità la radiazione subisce riflessioni multiple simulando un corpo nero. Le particelle solide di ceria scendono dall'alto verso il basso in un tubo di allumina, che attraversa la cavità del ricevitore, in controcorrente rispetto ad un flusso di argon che porta lontano dal luogo di reazione l'ossigeno prodotto evitando la ricombinazione. La temperatura della ceria si alza scendendo verso la parte bassa del reattore favorendo la riduzione mentre la pressione parziale dell'ossigeno si alza salendo lungo il reattore. L'evoluzione di temperatura e

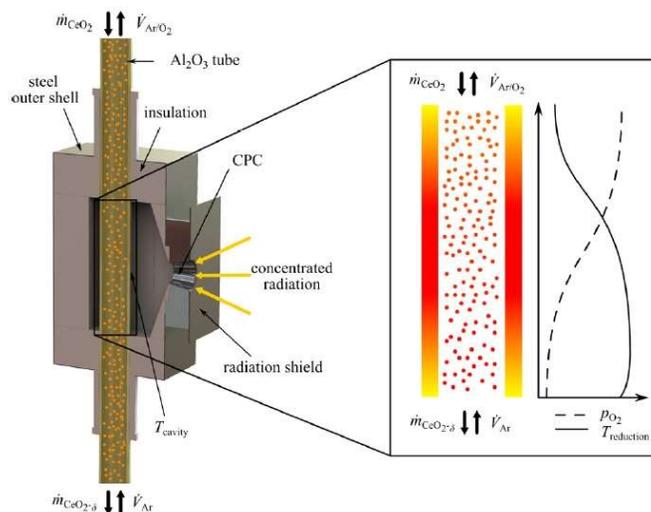


Figura 4.15 – Schema del ricevitore-reattore utilizzato per l'esperimento effettuato utilizzando un reattore ad aerosol e la distribuzione di particelle, temperatura e pressione lungo il tubo del reattore. [40]

La radiazione, prodotta da un simulatore solare, fornisce potenze comprese tra 2.28 e 2.8 kW entra nell'apertura della cavità di diametro 3 cm. All'interno della cavità la radiazione subisce riflessioni multiple simulando un corpo nero. Le particelle solide di ceria scendono dall'alto verso il basso in un tubo di allumina, che attraversa la cavità del ricevitore, in controcorrente rispetto ad un flusso di argon che porta lontano dal luogo di reazione l'ossigeno prodotto evitando la ricombinazione. La temperatura della ceria si alza scendendo verso la parte bassa del reattore favorendo la riduzione mentre la pressione parziale dell'ossigeno si alza salendo lungo il reattore. L'evoluzione di temperatura e

pressione, determinata dalla radiazione e dai flussi controcorrenti, favorisce le reazioni nella zona di concentrazione dove la temperatura è molto alta e da cui l'ossigeno viene asportato velocemente dal flusso di argon. Questa configurazione offre un buon trasferimento di calore e massa, può lavorare isotermicamente e in modo continuo disaccoppiando le due reazioni. Di contro, il problema principale è gestire grandi flussi di particelle in un breve tempo di residenza attraverso la zona di reazione. L'esperimento è svolto variando radiazione e portate dei vari flussi in modo da poter calcolare la non stechiometricità e il rendimento del ciclo in tre diverse configurazioni. Nella tabella sottostante vengono riportati i risultati dei vari cicli effettuati durante il test:

Caso	\dot{m}_{CeO_2} [g/s]	\dot{V}_{Ar} [l/min]	T_{cavity} [K]	P_{solar} [kW]	δ [-]	$\eta_{solar-to-fuel}$ [%]
1	0.15	2	1902	2.28	0.0162	0.18
2	0.17	4	1919	2.28	0.0463	0.56
3	1.50	2	1886	2.80	0.0042	0.37

Analizzando i risultati si nota come il rendimento $\eta_{solar-to-fuel}$ cresce al crescere della portata di ceria, nonostante si riduca δ in quanto aumenta la radiazione viene sfruttata da un numero maggiore di particelle. A portata di CeO_2 costante, il rendimento $\eta_{solar-to-fuel}$ cresce all'aumento della portata di argon che abbassa la pressione parziale dell'ossigeno e favorisce le reazioni aumentando il δ . Come visibile dalla tabella dei risultati il massimo rendimento di conversione raggiunto è pari a 0.56 %. ^[40]

5. Modelli di Simulazione

5.1 Descrizione dell'impianto

L'obiettivo della fase di modellazione è verificare la possibilità di raggiungere le temperature richieste ad un ciclo termochimico attraverso l'utilizzo di un reattore solare posto nel fuoco di un concentratore a disco. Le temperature necessarie per eseguire un buon accoppiamento tra un sistema a concentrazione e un ciclo termochimico devono prevedere il superamento dei 1600 °C. I concentratori solari attualmente disponibili permettono di raggiungere tali temperature ma il problema da analizzare è capire quando e se le condizioni climatiche durante l'anno solare permettono il raggiungimento di tali temperature. Per analizzare il sistema è stato necessario costruire due diversi modelli. Il primo modello prende in considerazione l'intero sistema concentratore-ricevitore e valuta la deposizione di radiazione sul ricevitore. Il secondo modello prende in considerazione il solo ricevitore e utilizzando i dati calcolati nel primo modello si occupa di valutare la distribuzione di temperatura sul ricevitore e quella massima raggiunta. L'obiettivo della combinazione di questi due modelli di simulazione è valutare il comportamento dell'accoppiamento concentratore-ricevitore da un punto di vista ottico e successivamente valutare la distribuzione e il massimo valore raggiunto dalla temperatura sulla superficie del ricevitore. In questo modo sarà possibile valutare se e quali materiali termochimici possono essere utilizzati per la produzione di syngas utilizzando tale ricevitore.

Il sistema concentratore-ricevitore preso in considerazione per la fase di modellazione è prodotto da El.Ma. srl ed è situato presso il Politecnico di Torino con l'obiettivo di svolgere attività di lavoro sperimentale. Il sistema a concentrazione è costituito da un paraboloide di alluminio che è rivestito da un film polimerico caratterizzato da alta riflessività ed efficienza ottica. Il sistema d'inseguimento solare, come in tutti i concentratori a disco parabolico, è del tipo biassiale e valuta gli angoli di azimut ed elevazione. Il sistema d'inseguimento effettua una valutazione della direzione della radiazione solare istante per istante in base alle coordinate del luogo e ad ora e data con massima precisione teorica di 0.015°. I parametri per l'orientamento sono inseriti tramite

una pulsantiera che permette l'interazione col sistema d'inseguimento, tali impostazioni possono essere inserite anche usando un PC che può essere collegato tramite una porta RS232, consentendo anche l'aggiornamento del firmware. Il fornitore indica nel manuale che il concentratore intercettando una radiazione diretta media di 800 W/m^2 permette di raggiungere temperature di circa $1800 \text{ }^\circ\text{C}$. Il ricevitore è costituito da un tubo di allumina, un materiale ceramico refrattario ed isolante, avente diametro interno 14 mm ed esterno di 18 mm . Nell'accoppiamento solare – ciclo termochimico il ricevitore funzionerà anche da reattore.

I modelli sono stati costruiti utilizzando il software Comsol Multiphysics che permette la simulazione di sistemi considerando la geometria, i materiali, la fisica e la possibilità di descrivere eventi specifici per la descrizione di processi permettendone la risoluzione e il post-processing in modo da produrre risultati accurati utilizzando sistemi di equazioni parziali differenziali che permettono di risolvere problemi riguardanti diversi rami della fisica. Per la risoluzione dei problemi Comsol si avvale del metodo degli elementi finiti che permette di risolvere numericamente equazioni differenziali alle derivate parziali riducendole a equazioni algebriche e discretizzando i componenti in partizioni di dimensioni finite. Il sistema è diviso in partizioni tramite la generazione di una mesh. Più una mesh è densa, più saranno le partizioni e quindi minori le dimensioni, più alta sarà la precisione della simulazione.

5.2 Modellazione del concentratore

Il primo modello prende in considerazione il sistema concentratore parabolico e, tramite un modello tridimensionale, valuta la riflessione della radiazione e la sua deposizione sulla superficie del ricevitore per calcolare la potenza concentrata nel fuoco che sarà utilizzata al fine di produrre syngas nel reattore. Per valutare questa potenza sarà necessario conoscere la geometria del sistema, le proprietà dei materiali costituenti il sistema, le proprietà ottiche della superficie del concentratore e il valore

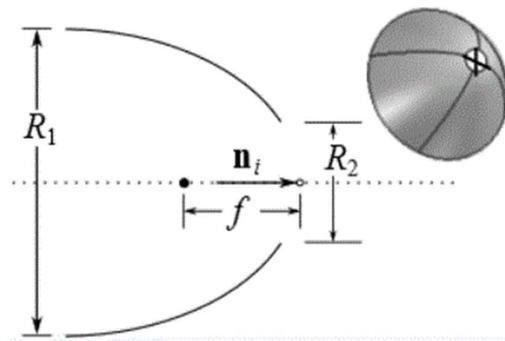


Figura 5.1 – Schema del modello di riflettore parabolico fornito da Comsol.

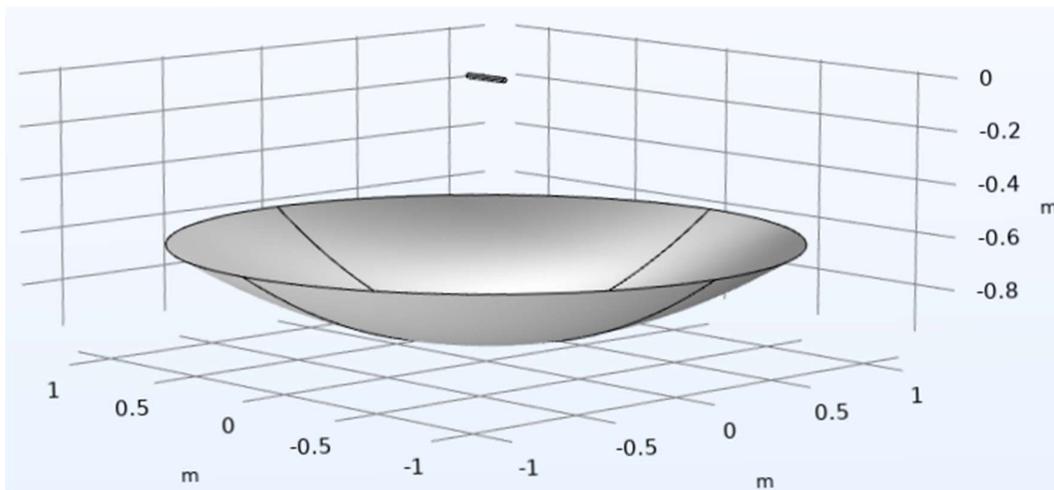


Figura 5.2 – Rappresentazione 3D della geometria del modello concentratore a disco parabolico – ricevitore costruita utilizzando COMSOL.

l'irradianza incidente su di esso. Il ricevitore, in questo modello, è costruito utilizzando un cilindro di allumina avente diametro 18 mm in quanto si valuta la sola deposizione di radiazione sulla sua superficie e quindi non è necessario considerarne il diametro interno. Per costruire il concentratore è stato utilizzato il modello di riflettore parabolico 3D con spessore trascurabile fornito da Comsol. Per descrivere il concentratore nel modello sono necessari tre parametri, la lunghezza del fuoco, l'angolo di rim e il raggio del buco centrale che in questo caso è nullo. Il diametro e l'area d'intercettazione della radiazione da parte del disco sono invece derivati analiticamente da questi. Le caratteristiche del paraboloide fornito da El.Ma srl sono:

f	→ Lunghezza focale	→ 0.98 m
ψ	→ Angolo di rim	→ 62.82 °
$d = 4f(\csc \psi - \cot \psi)$	→ Diametro piatto	→ 2.39 m
$A = \frac{\pi}{4}d^2$	→ Area d'intercettazione del disco	→ 4.5 m ²

Per descrivere il modello utilizzando Comsol è necessario servirsi della sezione di ray optics module. Il ray optics module è uno strumento computazionale che permette la modellazione della luce e altre onde elettromagnetiche. Il ray optics module permette di controllare dove i raggi vengono rilasciati e di assegnare condizioni al contorno ad ogni superficie nella geometria. La sezione geometrical optics permette di controllare le caratteristiche dei pezzi e delle onde in modo da modellarne il percorso. La radiazione nel modello è inserita tramite una superficie illuminata che rilascia i raggi dalla superficie del piatto del disco. I raggi sono inizializzati come se provenienti da una sorgente infinitamente distante e riflessi dalla superficie. La direzione verso la quale i raggi sono

rilasciati dalla superficie del piatto dipende dalla direzione del vettore del raggio e in questo caso saranno perpendicolari alla superficie del vertice del paraboloide. I raggi sono rilasciati da 100000 punti diversi e la potenza totale è pari a $P=I \cdot A$ dove I è l'irradianza solare mentre A è l'area della superficie del piatto da cui la radiazione solare viene intercettata. Per creare la corretta immagine sul concentratore è necessario considerare la dimensione del sole. Infatti, se considerassimo il sole come un punto, i raggi incidenti su un singolo punto del concentratore sarebbero tutti riflessi in modo parallelo tra loro. In realtà il sole ha una propria dimensione che non è irrilevante neanche rispetto alla distanza sole-terra. Questo fa sì che i raggi incidenti su un singolo punto del concentratore provengano da punti diversi del sole e quindi possiedano un angolo di incidenza diverso tra loro. Per considerare ciò, si immagina che i raggi siano riflessi all'interno di un cono con angolo massimo di riflessione di 4.65 mrad rispetto alla direzione della riflessione ideale data dalla retta che congiunge il punto di riflessione con il punto focale. Una volta generati i raggi, in base alla posizione di generazione, direzione e potenza, il programma gestirà le interazioni con le superfici che i raggi andranno ad incontrare e le interazioni che si verificheranno con esse. Ad ogni fenomeno di incidenza con una superficie o in occasione di cambio di mezzo di trasmissione, il ray optics module si occupa di valutare i fenomeni di rifrazione, riflessione e assorbimento. La rifrazione si verifica quando un'onda di propagazione passa da un mezzo con un certo indice di rifrazione ad uno con un indice diverso e con conseguente diversa velocità di propagazione. Questo fenomeno viene descritto dalla legge di Snell che può essere scritta come:

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \quad (5.1)$$

Dove n sono gli indici di rifrazione e θ l'angolo di incidenza del raggio con la normale alla superficie che separa i due mezzi. La riflessione avviene quando l'onda impatta su una superficie riflettente. Il raggio incidente e quello riflesso formano lo stesso angolo con la normale alla superficie nel punto. Per questo motivo, se la superficie è liscia, un fascio di raggi parallelo una volta riflesso continuerà ad essere parallelo. Sulla superficie del ricevitore è posizionata la funzione wall che permette di bloccare i raggi solari e calcolarne la potenza depositata. Per la gestione della generazione dei raggi e delle collisioni vengono utilizzate distribuzioni probabilistiche che vengono quindi gestite da Comsol tramite l'ausilio del metodo Montecarlo. Il metodo Montecarlo è un sistema di risoluzione di problemi, di qualsiasi ambito, ingegneristico o meno, il cui risultato è

difficilmente o impossibile da raggiungere tramite formule matematiche che ha il compito di risolvere il problema tramite variabili aleatorie.

La simulazione è effettuata in due diverse configurazioni, ideali e reali in modo da notare la differenza nella potenza depositata, nel percorso e nel luogo di deposizione dei raggi nelle due diverse condizioni. Se le osservazioni fatte fino ad ora coinvolgono entrambe le modalità

di simulazione adesso consideriamo ciò che cambia tra le due diverse configurazioni, le cause di irreversibilità sono:

- Assorbimento di potenza da parte del concentratore: parte della potenza dei raggi viene assorbita dal disco la restante parte viene riflessa e depositata sul ricevitore se questo ne intercetta il raggio, la percentuale di potenza riflessa è dal coefficiente di riflessione $r=1-a$ dove a è il coefficiente di assorbimento. In questo caso il coefficiente di assorbimento è pari a 0.2 in quanto il rendimento ottico del concentratore dichiarato è 80 %.
- Rugosità della superficie: nelle superfici non lisce è necessario considerare il coefficiente di errore di pendenza della superficie. Un fascio di raggi paralleli, una volta riflesso, non lo sarà più. Comsol considera la rugosità superficiale tramite la distribuzione di Rayleigh che tramite una funzione aleatoria modifica la pendenza e quindi la direzione della normale alla superficie, di conseguenza viene modificato l'angolo di riflessione e con esso si sposterà il cono di riflessione. Per valutare la rugosità viene utilizzato il coefficiente di errore di pendenza superficiale considerato pari a 1.75 rad.
- Oscuramento del bordo solare: l'emissione di radiazione solare è un effetto volumetrico e la radiazione emessa dal bordo del sole ha una potenza inferiore

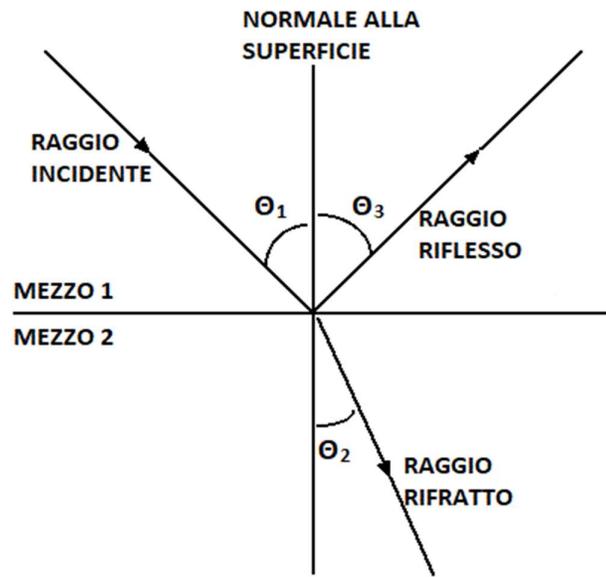


Figura 5.3 – Rappresentazione grafica degli angoli di riflessione dei raggi su una generica superficie.

rispetto a quella emessa dal centro di esso per via delle inferiori densità e temperature, inoltre la radiazione esterna avrà un percorso più lungo da attraversare rispetto a quella proveniente dal centro del sole. Tale modello è automatizzabile dalle impostazioni di Comsol e non è richiesto nessun coefficiente.

Il modello, per entrambe le modalità, permette di valutare le traiettorie dei raggi dopo la riflessione, la distribuzione di potenza depositata dal concentratore sul ricevitore in plot bidimensionale o tridimensionale e la temperatura che il reattore potrebbe raggiungere nel caso di assenza di perdite di tipo termico. Per entrambi i casi riportiamo, a titolo

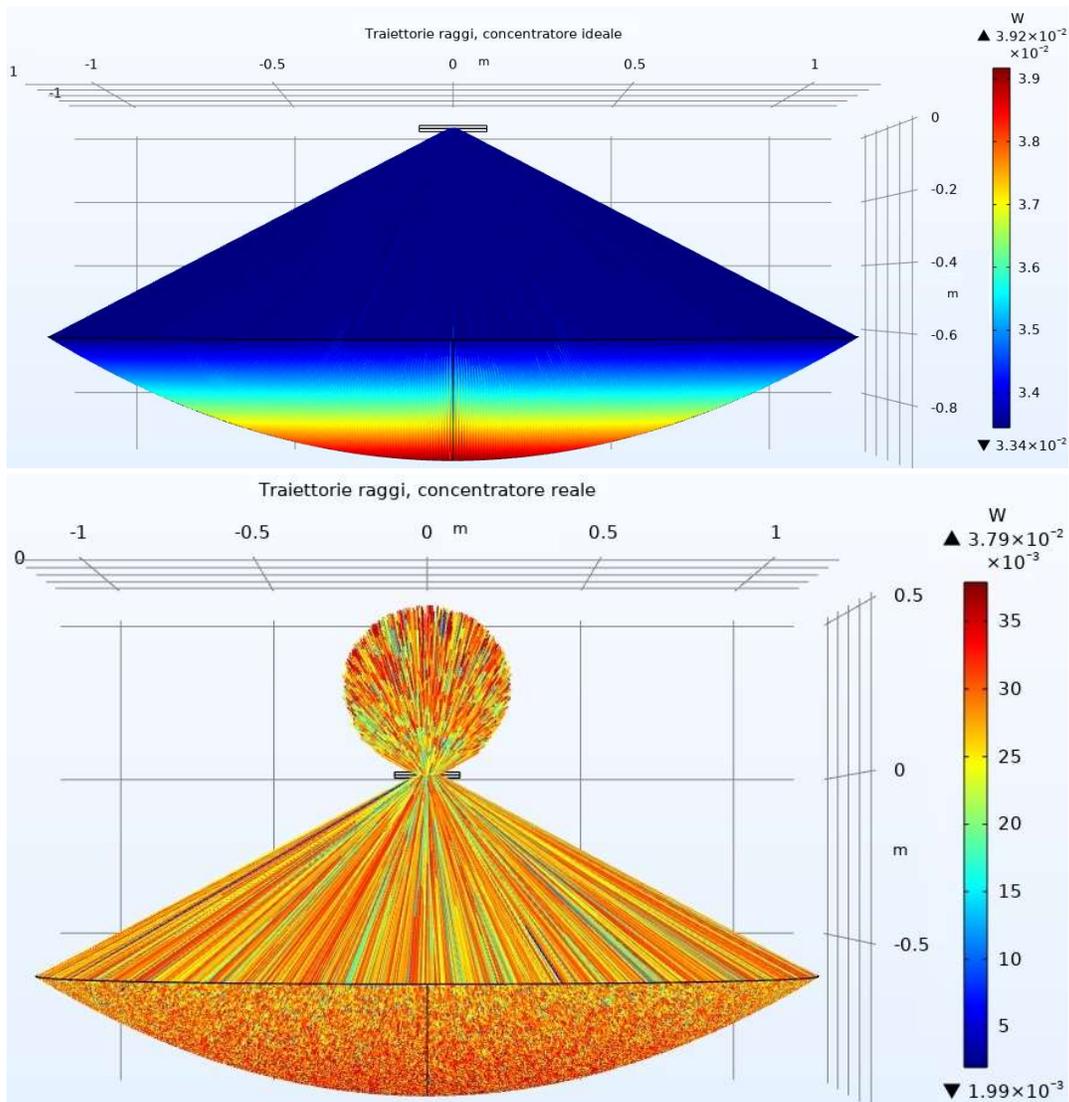


Figura 5.4 - Rappresentazione grafica delle traiettorie intraprese dai raggi dopo la riflessione avvenuta sul concentratore. Nell'immagine superiore sono visualizzate le traiettorie nel caso ideale mentre in quella inferiore quelle del caso reale.

dimostrativo, i risultati dalla modellazione del sistema concentratore-ricevitore ottenuti imponendo un'irradianza solare pari a 800 W/m^2 che, come detto in precedenza, permette di raggiungere $1800 \text{ }^\circ\text{C}$ al ricevitore ed è il valore di irradianza che ci permette la verifica della validità dei modelli. Questi plot permettono di evidenziare come le irreversibilità vadano ad influenzare la direzione di riflessione dei raggi solari, le dimensioni dell'area focale e come vadano a ridurre il valore di picco e il valore totale di potenza depositata.

Partiamo ad analizzare i grafici delle traiettorie dei raggi. Ogni raggio riflesso dal concentratore è caratterizzato da una propria potenza. Dato che nel modello ideale non viene considerato il fenomeno di oscuramento dei bordi, la potenza dei raggi riflessi aumenta avvicinandosi al centro del disco dove un maggior numero di raggi viene intercettato e quindi la potenza riflessa è maggiore. Nel caso reale, dove invece l'oscuramento del bordo solare viene considerato, la potenza riflessa sarà più eterogenea e i raggi incideranno sulla superficie del concentratore in maniera completamente casuale senza che venga individuata nessun'area a maggior riflessione di potenza. Per questo, se nel caso ideale la parte centrale del concentratore contribuisce maggiormente alla deposizione di potenza, nel caso reale tutto il concentratore contribuisce in egual misura. Un'altra osservazione è che, se nel caso ideale i raggi una volta riflessi incidono sempre o quasi sulla superficie del ricevitore, nel caso reale una buona parte dei raggi non viene intercettata e quindi andrà persa. Questo è dovuto alla rugosità superficiale che, come detto, comporta una diversa inclinazione della normale alla superficie del concentratore e quindi una diversa direzione di riflessione dei raggi che non incideranno più sul punto ricevitore.

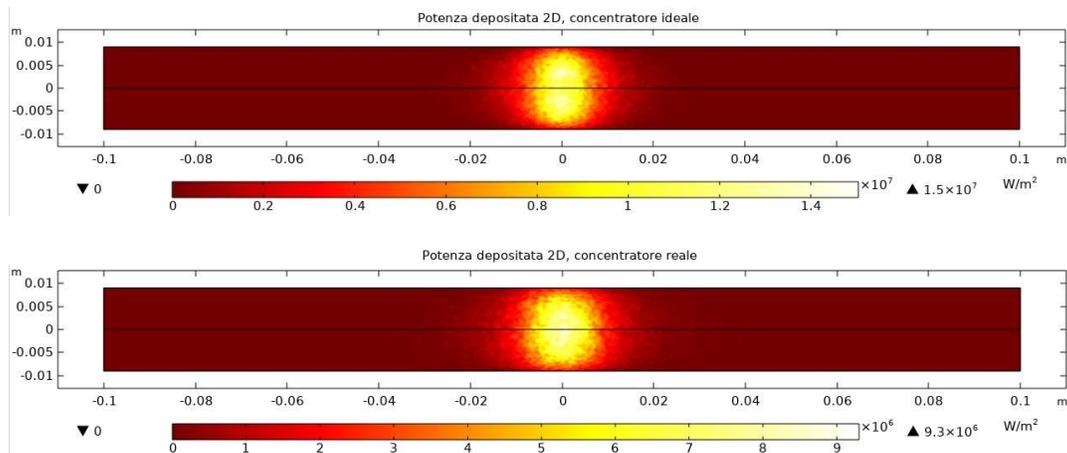


Figura 5.5 – Potenza depositata sulla superficie del ricevitore in rappresentazione 2D. Nell'immagine superiore è visualizzata l'immagine nel caso ideale mentre in quella inferiore l'immagine nel caso reale.

Passiamo ora ad analizzare i grafici riguardanti la deposizione della potenza sul ricevitore, in condizioni ideali e in condizioni reali. Per la costruzione dei plot non sono utilizzati i valori di potenza depositata puntuali ma è stato necessario utilizzare una risoluzione di qualità inferiore. Plottando i risultati utilizzando una distribuzione molto fine, si darebbe risalto all'effetto della distribuzione casuale dei raggi ma mediare i valori della potenza depositata su piccole frazioni di superficie permette di ottenere risultati più attendibili abbassando il valore di picco di

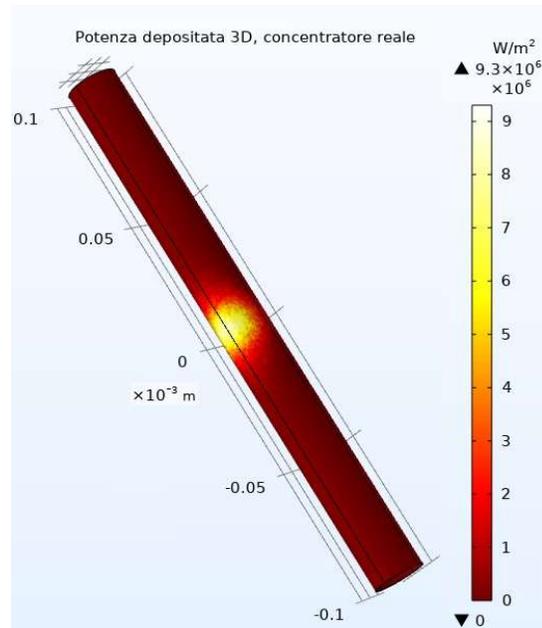


Figura 5.6 - Potenza depositata nel caso reale sulla superficie del ricevitore in rappresentazione 3D.

potenza e di ottenere distribuzioni uniformi che permettono di notare come la distribuzione di potenza nel punto focale sia abbastanza uniforme e come si crei una zona di concentrazione ben definita. Proprio per questo motivo è stata utilizzata la risoluzione “Normale” per il plot dei grafici sulla deposizione di potenza che è la più grande messa a disposizione da Comsol. La differenza nelle dimensioni, nella forma dell'area di deposizione e nei valori di potenza depositata tra caso ideale e caso reale è dovuta a diversi fattori. In primo luogo l'assorbimento di potenza da parte del disco ne riduce la potenza riflessa. La rugosità della superficie del concentratore, e la conseguente differenza di traiettoria dei raggi nel caso reale, comporta un aumento dell'area di deposizione focale che è evidente dai grafici bidimensionali di deposizione di potenza e una riduzione del picco di densità di potenza e di potenza totale depositata giustificata anche dal minor numero di raggi incidenti sulla superficie del ricevitore. Se tramite i grafici è possibile notare come il picco di densità di potenza si riduca dai $1.5 \cdot 10^7$ W/m² ai $9.3 \cdot 10^6$ W/m² del caso reale, i gruppi di valutazione di Comsol ci permettono di calcolare la potenza totale depositata che passa dai 3600 W del caso ideale ai 2717 W di quello reale.

Un ultimo grafico che il modello ci permette di ottenere è quello della distribuzione di temperatura sul ricevitore nel caso in cui non vengano considerate le perdite di tipo

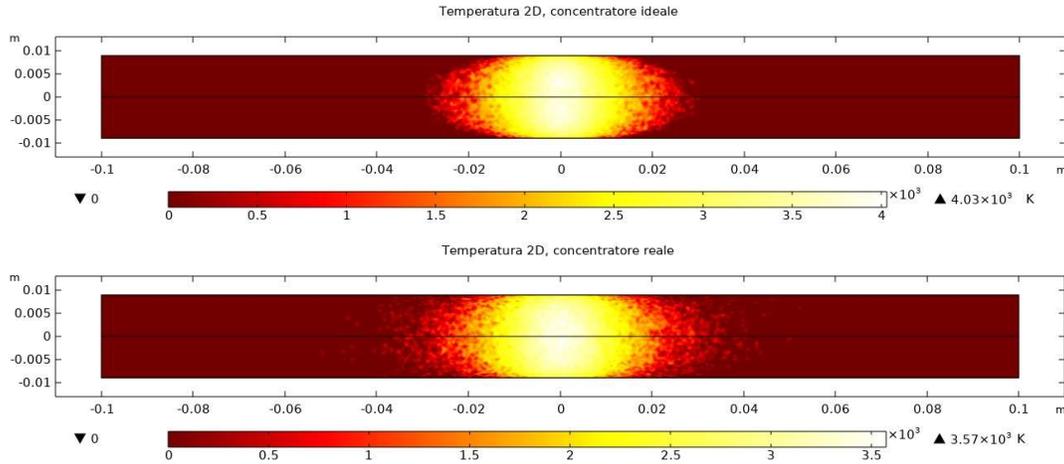


Figura 5.7 – Distribuzione di temperatura sulla superficie del ricevitore in rappresentazione 2D. Nell'immagine superiore è visualizzata la distribuzione nel caso ideale mentre in quella inferiore quella reale.

termico al ricevitore. Per calcolare questa distribuzione di temperatura, partendo dalla potenza depositata, è stata utilizzata la legge di Stefan Boltzmann:

$$T = \left(\frac{q}{\sigma}\right)^{1/4} \quad (5.2)$$

Dove $\sigma = 5.67 * 10^{-8} \left[\frac{W}{m^2 K} \right]$. La distribuzione di temperatura, dato il modo in cui viene calcolata segue fedelmente la distribuzione di potenza precedentemente calcolata e per questo potrebbero essere ripetute le stesse considerazioni. Il grafico delle distribuzioni di temperatura però ha il pregio di mettere ancora più in evidenza la differenza di area di deposizione tra caso reale ed ideale e quindi di far risaltare la dispersione dei raggi solari. Le temperature massime registrate risultano essere 3758 °C nel caso ideale e 3300 °C nel caso reale.

5.3 Modellazione del ricevitore cilindrico

Il secondo modello effettuato sempre tramite Comsol si concentra sull'analisi ricevitore cilindrico in Allumina (94 % Al2O3). Lo studio di Comsol utilizzato è il trasferimento di calore nei solidi e viene considerata una geometria di tipo bidimensionale. Il modello ha come obiettivo quello di valutare la temperatura che il ricevitore può raggiungere a seguito dell'esposizione alla radiazione concentrata. Dato che vengono considerate le perdite di tipo termico, i valori di temperatura raggiunti sono molto inferiori a quelli calcolati nel primo modello. Il modulo per l'analisi del trasferimento di calore nei solidi permette di valutare tutti gli scambi termici con l'ambiente circostante ed in modo

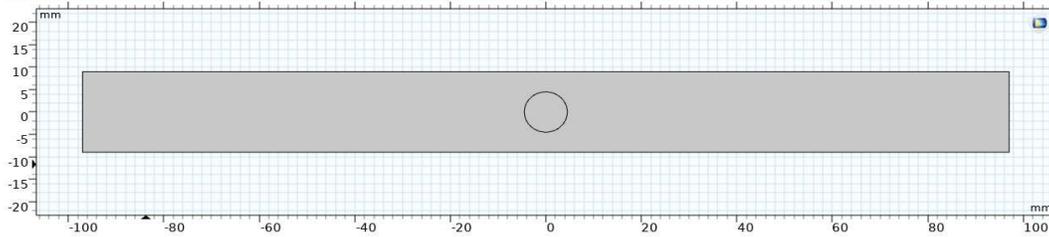


Figura 5.8 – Geometria del modello bidimensionale del ricevitore.

particolare verranno considerate le perdite convettive con l'aria esterna. Trattandosi di un modello bidimensionale il cilindro del ricevitore è rappresentato da un rettangolo al cui centro è posto il fuoco di forma circolare in cui è imposto il flusso di potenza. È quindi necessario conoscere la potenza depositata e le dimensioni del fuoco. Il diametro del fuoco viene valutato tramite la formula (2.7):

$$d_{pf} = \frac{f \alpha}{\cos \psi_{rim} (1 + \cos \psi_{rim})} \quad (2.7)$$

Dove f è la lunghezza focale, ψ_{rim} l'angolo di rim e α l'angolo di accettazione della radiazione. Nel nostro caso il diametro del punto focale risulta di 9 mm. Per quanto riguarda la potenza focale, il primo modello ci fornisce i risultati della deposizione di potenza sulla superficie del ricevitore che possono essere esportati su di un file di testo. Tali valori vengono poi importati e analizzati tramite uno script di Matlab che permette di valutarne il valore medio di deposizione di potenza sulla superficie del fuoco. Nel fuoco viene imposto il flusso termico Φ_{med} calcolato utilizzando Matlab per cui la potenza incidente sul ricevitore risulterà essere:

$$P = A_{fuoco} \Phi_{med} \quad (5.3)$$

Consideriamo il caso precedente con irradianza sul disco del concentratore di 800 W/m^2 . Il flusso termico imposto nel punto focale è di 2356 kW/m^2 e consideriamo una temperatura dell'ambiente circostante pari a $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Come si vede dal grafico della distribuzione della temperatura, il modello raggiunge temperature di $1773 \text{ }^\circ\text{C}$, prossima ai $1800 \text{ }^\circ\text{C}$ dichiarati dal produttore. La temperatura scende rapidamente lungo il ricevitore per via delle perdite termiche convettive con l'ambiente esterno.

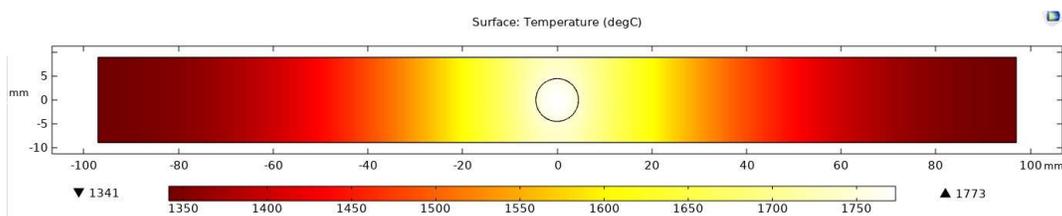


Figura 5.9 – Distribuzione di temperatura sul ricevitore.

5.4 Fase di simulazione

Una volta costruito il modello del ricevitore questo può essere utilizzato per prevedere le temperature che il ricevitore può raggiungere in fase operativa nel punto focale e in condizioni di funzionamento reale. La temperatura raggiunta nel punto focale permette di valutare in quali periodi dell'anno è possibile sfruttare tale tecnologia accoppiata ai cicli termochimici in modo da produrre CO e H₂. Consideriamo il ciclo dell'ossido di cerio non stechiometrico, per far sì che la reazione avvenga è necessario raggiungere i 1600 °C nel fuoco del ricevitore. L'analisi fa riferimento alla valutazione della temperatura raggiunta in un giorno medio di tempo sereno per ciascuno dei dodici mesi dell'anno. Si è scelto di considerare per ogni mese i giorni di tempo sereno perché si hanno i massimi valori di radiazione e quindi si possono raggiungere le temperature più alte al ricevitore per il mese considerato. Di fondamentale importanza è conoscere le condizioni meteo del luogo in cui il sistema si troverà ad operare. Nel nostro caso, i dati meteo necessari a svolgere l'analisi sono stati forniti dal living LAB del Politecnico di Torino e considerano un periodo di tempo che va dal 29 maggio 2019 al 13 maggio 2021. I dati messi a disposizione dal living LAB sono misurati presso l'Energy Center di Torino e coprono un'ampia gamma di parametri come temperatura, pressione atmosferica, precipitazione, radiazione e velocità del vento. Le misurazioni avvengono con una cadenza di 15 minuti tra un rilevamento e il successivo. Le condizioni atmosferiche variano durante il giorno e durante i diversi periodi dell'anno mantenendo andamenti simili di anno in anno. È quindi possibile calcolare la temperatura raggiunta nei diversi mesi dell'anno nelle diverse ore del giorno. Il fatto che i dati meteo coprano un arco temporale prossimo ai due anni solari fornisce loro una grande affidabilità in quanto le stagioni si ripetono periodicamente con condizioni meteo simili. Per valutare quali dati si riferiscono a situazioni di cielo sereno è necessario fare affidamento ad un modello di valutazione delle condizioni atmosferiche in tempo reale. Il modello qui utilizzato si basa su quanto proposto da un gruppo di ricercatori del PROMES-CNRS di Perpignan (Francia). In questo modello l'indice di clear sky istantaneo viene definito come il rapporto tra la radiazione diretta normale e la radiazione diretta normale in condizioni di clear sky: ^[41]

$$CSI = \frac{DNI}{DNI_{CS}} \quad (5.4)$$

Dove con CSI indichiamo l'indice di clear sky, con DNI la radiazione normale diretta istantanea e con DNI_{CS} la radiazione normale diretta in condizioni di clear sky. Le condizioni di clear sky possono essere considerate pari a quelle del giorno limite che rappresenta il profilo di radiazione massimo ottenibile per il giorno migliore di ciascun mese del sito in esame.^[42] La radiazione diretta normale nelle diverse fasce orarie del giorno limite del mese in esame verrà considerata come la massima raggiunta. Il giorno limite permette di valutare l'indice di clear sky dei diversi rilevamenti tramite il rapporto della radiazione diretta normale misurata e quella del giorno limite nella fascia oraria del mese della misurazione.

I dati meteo sono stati forniti dal living LAB su un foglio Excel. Per poter sfruttare questa grande quantità di valori è necessario quindi il supporto di un programma in Matlab che ne permetta la lettura e l'analisi. Riportiamo in seguito i passaggi più importanti del programma utilizzato per la loro analisi. Dopo aver effettuato l'estrazione dei dati dal file, i dati sono stati modificati in modo da eliminare il fattore ora legale e riportare tutti i dati all'ora solare. In seguito a ciò il primo passaggio che qui riportiamo riguarda il calcolo radiazione normale diretta massima raggiunta in ogni ora di ogni mese che servirà in seguito per il calcolo dell'indice di clear sky.

```

%% datimeteo = matrice dei dati meteo
% Colonne datimeteo: 1 mese - 2 giorno - 3 ora - 4 umidità [%] -
5 pioggia [mm] - 6 temperatura [°C] - 7 pressione [mbar] - 8
VelocitàVento [m/s] - 9 Rglobale [W/m2] - 10 Rdiffusa [W/m2] - 11
RdirettaN [W/m2] - 12 RdirettaH [W/m2]
%% giornolimito = matrice delle massime radiazioni nelle diverse
fasce orarie dei diversi mesi
% Colonne giornolimito: 1 mese - 2 ora - 3 RdirettaN MAX [W/m2]
%% Calcolo Radiazione diretta normale dei giorni limite dei vari
mesi nelle varie fasce orarie
%inizializzazione vettore giornolimito
for i=1:1:12
    for j=0:1:23
        giornolimito((i-1)*24+j+1,:)= [i j 0];
    end
end
%calcolo valori massimi della radiazione normale diretta e
inserimento nel vettore giornolimito
ll=size(datimeteo);
ll=ll(1,1);
for i=1:1:ll
    for j=1:1:(12*24)

```

```

        if      datimeteo(i,1)==giornolimito(j,1)      &&
        datimeteo(i,3)==giornolimito(j,2)            &&
        datimeteo(i,11)>giornolimito(j,3)
            giornolimito(j,3)=datimeteo(i,11);
        end
    end
end

```

Si dovranno poi filtrare i dati in modo da eliminare quelli dove sono presenti precipitazioni o è assente la radiazione solare e quelli relativi a situazioni in cui il produttore blocca l'utilizzo per motivi di sicurezza, quali temperatura inferiore a 0 °C o superiore a 35 °C, umidità relativa superiore al 95 %, velocità del vento superiore a 15 m/s. Andando ad analizzare dati meteorologici si può valutare come le condizioni climatiche avverse che impediscono il funzionamento del concentratore. Andando ad analizzare i dati del vento si nota come a Torino le velocità del vento non sono mai pericolose per il sistema. I dati con temperatura superiore a 35 °C, che non permettono il funzionamento del nostro concentratore, dovranno invece essere sfruttati da impianti futuri adatti alla commercializzazione in quanto tali temperature sono raggiunte nei giorni più caldi ove la radiazione è presente in quantità sufficiente alla realizzazione dei cicli termochimici. Al contrario, il fatto che non sia possibile utilizzare il concentratore a temperature inferiori allo zero non rappresenta un problema dato che la radiazione in quei frangenti non è sufficiente a raggiungere le temperature focali richieste.

```

%% datimeteo = matrice dei dati meteo
% Colonne datimeteo: 1 mese - 2 giorno - 3 ora - 4 umidità [%] -
5 pioggia [mm] - 6 temperatura [°C] - 7 pressione [mbar] - 8
VelocitàVento [m/s] - 9 Rglobale [W/m2] - 10 Rdiffusa [W/m2] - 11
RdirettaN [W/m2] - 12 RdirettaH [W/m2]
%% Filtro presenza del sole
% Eliminiamo tutti i dati dove risulta assente la radiazione
solare
ll=size(datimeteo);
ll=ll(1,1);
j=0;
for i=1:1:ll
    if      datimeteo(i,9)>0      &&      datimeteo(i,10)>0      &&
        datimeteo(i,11)>0 && datimeteo(i,12)>0
        % Per il filtro si usa la matrice di supporto zz
        j=j+1;
        zz(j,:)=datimeteo(i,:);
    end
end
datimeteo=zz;
clear zz
%% Filtro umidità, vento, pressione, temperatura, pioggia

```

```

% In questa parte vengono eliminate le situazioni dove per motivi
di sicurezza il concentratore solare non può operare
j=0;
for i=1:1:11
    % Condizioni necessarie: Umidità < 95 % - Temperatura
    compresa tra 0 e 35 °C - Velocità del vento < 15 m/s -
    Assenza di precipitazioni
    if datimeteo(i,4)<95    &&    datimeteo(i,6)<=35    &&
    datimeteo(i,6)>=0 && datimeteo(i,8)<15 && datimeteo(i,5)==0
        % Per il filtro si usa la matrice di supporto zz
        j=j+1;
        zz(j,:)=datimeteo(i,:);
    end
end
datimeteo=zz;
clear zz
%% Pulizia della matrice dai dati non più necessari e inserimento
colonna per l'indice di clear sky
ll=size(datimeteo);
ll=ll(1,1);
datimeteo=[datimeteo(:,1)    datimeteo(:,3)    datimeteo(:,6)
datimeteo(:,9) datimeteo(:,10) datimeteo(:,11) datimeteo(:,12)
zeros(ll,1)];
%% datimeteo=matrice dei dati meteo filtrati
% Colonne: 1 mese - 2 ora - 3 temperatura [°C] - 4 Rglobale [W/m2]
- 5 Rdiffusa [W/m2] - 6 RdirettaN [W/m2] - 7 RdirettaH [W/m2] - 8
vettore di 0 dove verrà inserito l'indice di clear sky

```

A questo punto nel vettore *datimeteo* abbiamo tutti i dati ove è presente radiazione e le condizioni ambientali permettono al concentratore solare di operare. L'ultimo filtro da attuare è quello relativo all'indice di clear sky. L'utilizzo dell'indice di clear sky permette di valutare il giorno medio sereno considerando dati che tra loro possiedono caratteristiche simili in cui viene eliminata la casualità dovuta a nuvolosità e piovosità. Considerare la media di tutti i giorni del mese non fornirebbe dati utili in quanto i dati meteo nei diversi periodi dell'anno sono troppo variegati e casuali e considerarli senza restrizioni porterebbe ad ottenere risultati privi di significato e difficilmente giustificabili. Un giorno può essere considerato sereno quando il suo CSI è maggiore di 0.8.^[42]

```

%% Calcolo dell'indice di Clear sky e filtro dati
%% datimeteo=matrice dei dati meteo filtrati
% Colonne: 1 mese - 2 ora - 3 temperatura [°C] - 4 Rglobale [W/m2]
- 5 Rdiffusa [W/m2] - 6 RdirettaN [W/m2] - 7 RdirettaH [W/m2] - 8
vettore di 0 dove verrà inserito l'indice di clear sky
%% giornolimit = matrice delle massime radiazioni nelle diverse
fasce orarie dei diversi mesi
% Colonne giornolimit: 1 mese - 2 ora - 3 RdirettaN MAX [W/m2]
%% icsmin=valore minimo accettabile dell'indice di clear sky
icsmin=0.8;
%% icsmin=valore massimo accettabile dell'indice di clear sky

```

```

icsmax=1;
ll=size(datimeteo);
ll=ll(1,1);
for i=1:1:ll
    %% Calcolo indice di Clear sky
    for j=1:1:(12*24)
        if datimeteo(i,1)==giornolimito(j,1)      &&
           datimeteo(i,2)==giornolimito(j,2)
            if giornolimito(j,3)>0
                datimeteo(i,8)=datimeteo(i,6)/giornolimito
                    (j,3);
            end
        end
    end
    % Poste pari a 0 le righe ove l'indice di Clear sky non è
    % compreso nell'intervallo tra icsmin e icsmax
    if datimeteo(i,8)<icsmin || datimeteo(i,8)>icsmax
        datimeteo(i,:)=zeros(1,8);
    end
end
%% Filtro dati per indice di Clear sky
% Riscrittura della matrice con eliminazione delle righe poste
% pari a 0 in precedenza
j=0;
for i=1:1:ll
    if datimeteo(i,1)>0
        j=j+1;
        yy(j,:)=datimeteo(i,:);
    end
end
datimeteo=yy;
clear ris
%% datimeteo=matrice dei dati meteo filtrati
% Colonne: 1 mese - 2 ora - 3 temperatura [°C] - 4 Rglobale [W/m2]
% - 5 Rdiffusa [W/m2] - 6 RdirettaN [W/m2] - 7 RdirettaH [W/m2] - 8
% Indice di Clear Sky

```

I dati così ottenuti sono quelli che ci permetteranno di calcolare il giorno medio di ogni mese. Tramite l'analisi dei dati meteorologici è stato possibile verificare come i valori aventi indice di clear sky superiore a 0.8 sono il 21 % con picchi maggiori al 26 % nei mesi più caldi da maggio a luglio dove può essere sfruttata maggiormente la tecnologia. Il modello concentratore-ricevitore per operare necessita in ingresso i valori della radiazione globale e della temperatura ambiente che il programma Matlab ora può calcolare:

```

%% Calcolo medie di Temperatura [°C] - Rglobale [W/m2] - Rdiffusa
[W/m2] - RdirettaN [W/m2] - RdirettaH [W/m2] - Indice di Clear
Sky

```

```

%Per il calcolo delle medie è necessario controllare i dati 288
volte in modo da calcolare una alla volta le medie di ognuna delle
24 ore dei 12 mesi dell'anno
for mm=1:1:12
    for hh=0:1:23
        csi=[];
        j=0;
        for i=1:1:11
            % Selezione dei dati relativi al mese ed ora
            considerati nel ciclo corrente
            if datimeteo(i,1)==mm && datimeteo(i,2)==hh
                j=j+1;
                csi(j,:)=[datimeteo(i,3)    datimeteo(i,4)
                    datimeteo(i,5)    datimeteo(i,6)
                    datimeteo(i,7)];
            end
        end
        % Calcolo delle medie relative al mese ed ora
        considerati nel ciclo corrente
        if j==1
            media=csi;
        else
            media=sum(csi)./j;
        end
        % Scrittura della media calcolata nel ciclo corrente
        nella matrice dei risultati
        if j==0
            risultato((mm-1)*24+hh+1,:)= [mm hh 0 0 0 0 0];
        else
            risultato((mm-1)*24+hh+1,:)= [mm hh media(1,:)];
        end
    end
end
end
%% risultato=matrice delle medie calcolate
% Colonne: 1 mese - 2 ora - 3 temperatura [°C] - 4 Rglobale [W/m2]
- 5 Rdiffusa [W/m2] - 6 RdirettaN [W/m2] - 7 RdirettaH [W/m2]

```

Le righe qui riportate sono solo le parti più importanti del programma che prosegue, tra le altre cose, al plot dei grafici riportati in questo capitolo. I dati di radiazione globale media per il giorno sereno di ogni mese così calcolati possono ora essere utilizzati in Comsol per l'esecuzione del modello 3D dell'accoppiamento concentratore-ricevitore in modo da ottenere la distribuzione di radiazione sul ricevitore. I risultati della deposizione sul ricevitore vengono esportati in un file di testo che tramite Matlab viene elaborato in modo da analizzare le distribuzioni di deposizione sul ricevitore e calcolare la radiazione media depositata nel fuoco del ricevitore. Oltre ai valori della potenza depositata il programma Matlab necessita di conoscere anche il raggio focale equivalente del modello calcolato utilizzando la formula (2.7) e il cui valore viene estratto da un file Excel su cui

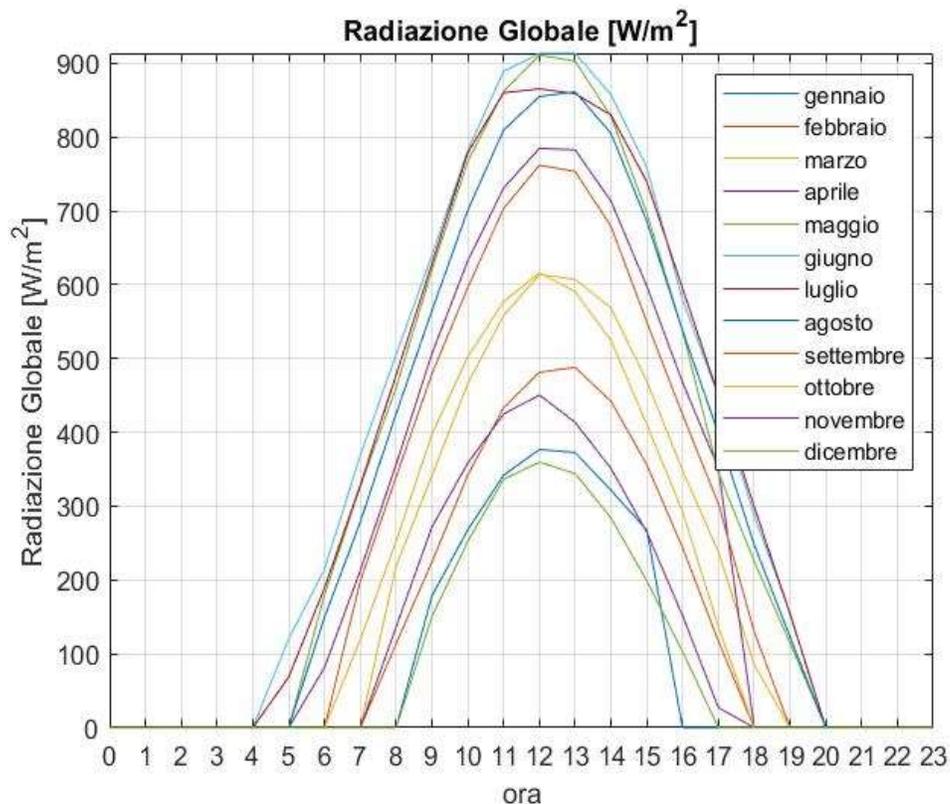


Figura 5.10 – Distribuzione di radiazione globale derivate dal programma Matlab di analisi delle condizioni meteo. I risultati si riferiscono ad un giorno medio sereno di ciascuno dei dodici mesi dell'anno. La radiazione globale rappresenta il valore da inserire nel modello ricevitore-concentratore per il calcolo della radiazione depositata al fuoco del ricevitore.

vengono anche salvati i risultati ottenuti dallo script qui riportato nella sua parte successiva alle estrazioni dei valori:

```

%% xx=Valori estratti da Cmsol
% Colonne: 1 coordinata x superficie ricevitore 2 coordinata y
superficie ricevitore 3 potenza depositata nel punto (x,y) [kW/m2]
%% raggiofuoco=raggio del fuoco estratto Excel calcolato con (2.7)
aa=size(xx);
aa=aa(1,1);
j=1;
for i=1:1:aa
    if xx(i,3)>0
        csi(j)=xx(i,3);
        j=j+1;
    end
end
% Calcolo potenza media e totate depositata nel fuoco del
ricevitore
potenzamedia=mean(csi);
areafuoco=pi*raggiofuoco^2;
potenzatotale=potenzamedia*areafuoco;

```

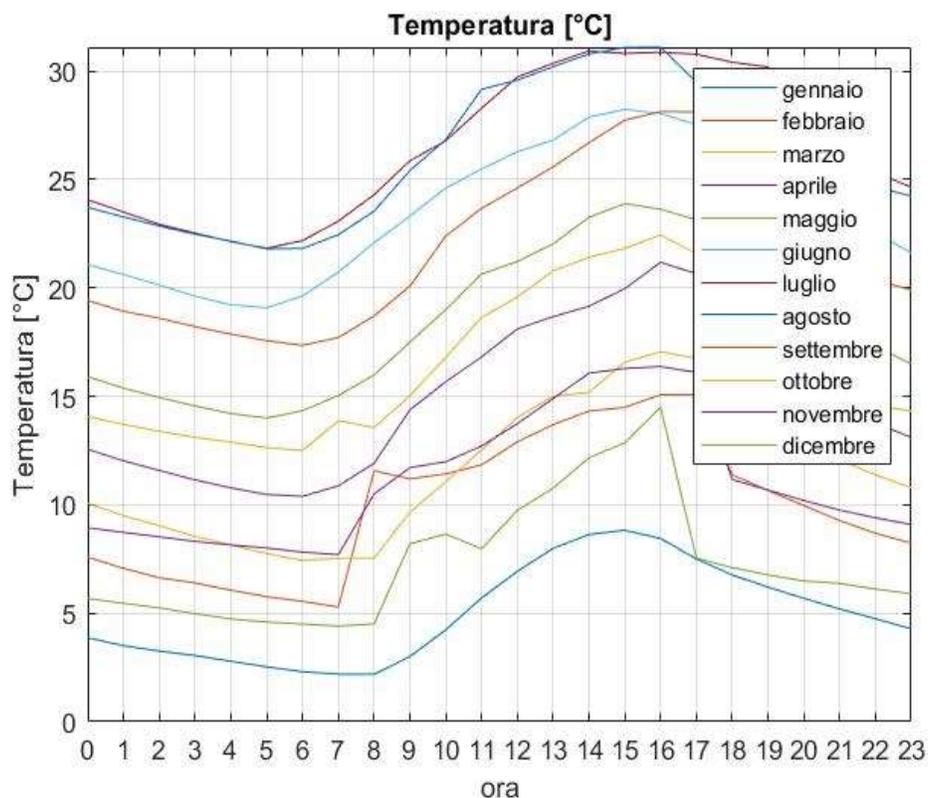


Figura 5.11 - Distribuzione di temperatura derivate dal programma Matlab di analisi delle condizioni meteo. I risultati si riferiscono ad un giorno medio sereno di ciascuno dei dodici mesi dell'anno. La temperatura ambiente viene utilizzata nel modello 2D per il calcolo della temperatura raggiunta dal ricevitore.

Il valore di potenza media depositata nel fuoco del ricevitore così ottenuto viene inserito nel modello bidimensionale per il calcolo delle temperature raggiunte al ricevitore. Il modello 2D richiede per un corretto funzionamento anche l'inserimento della temperatura media ambientale riferita all'ora del mese considerato calcolata precedentemente tramite Matlab, utilizzando il programma per l'analisi dei dati meteo, in modo da valutare correttamente lo scambio termico convettivo con l'ambiente esterno.

Andando ad analizzare i grafici ottenuti si nota come i mesi di giugno e luglio hanno una durata del giorno superiore mentre maggio e giugno raggiungono i picchi massimi di radiazione. Il mese di giugno è quello che permette di raggiungere le temperature focali massime in quanto oltre ad essere quello con il più grande valore di radiazione è anche uno dei mesi più caldi e quindi le perdite termiche sono leggermente minori rispetto a maggio. Dal grafico della radiazione globale e dall'analisi di temperatura focale è evidente come nell'arco temporale che va da ottobre a marzo, anche in un giorno particolarmente sereno, la radiazione presente a Torino non permette di raggiungere le

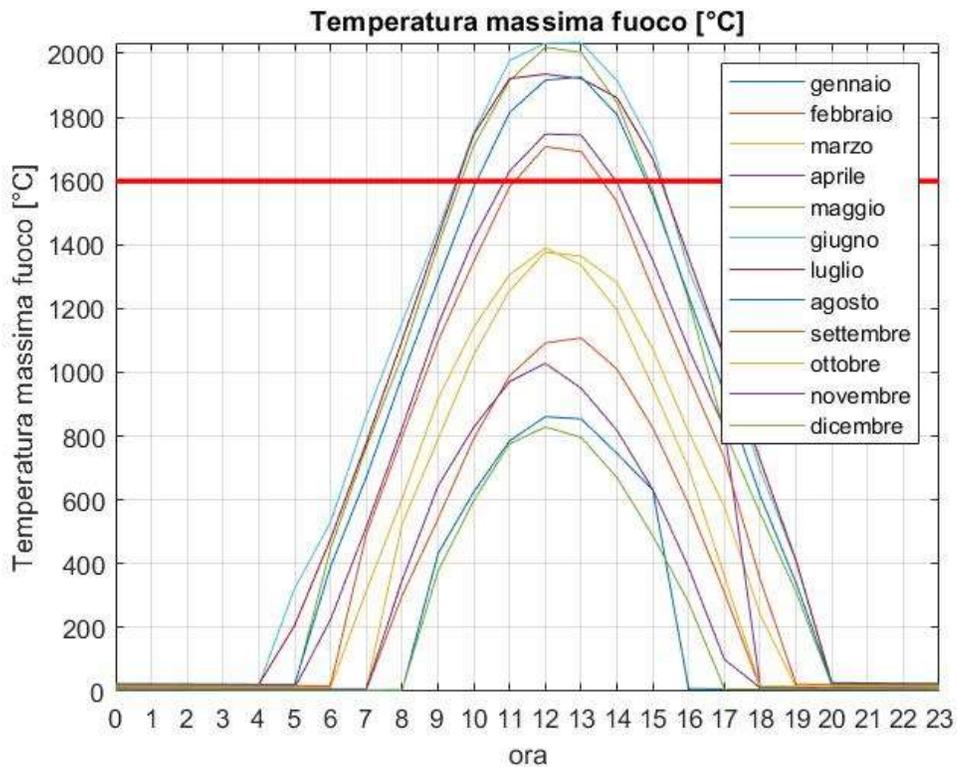


Figura 5.12 – Temperatura raggiunta al fuoco del ricevitore in un giorno sereno medio mensile calcolata tramite il modello del ricevitore 2D

temperature necessarie allo sfruttamento dei cicli termochimici. Nei mesi compresi tra aprile e settembre invece un tempo sereno ne permette lo sfruttamento. Proprio nei mesi di aprile e settembre però la fascia temporale in cui la radiazione è sufficiente ha durata inferiore alle tre ore mentre raggiunge le sei ore nei mesi di giugno e luglio. Il fatto che per parte dell'anno a Torino sia possibile raggiungere temperature che permettono l'utilizzo di tale tecnologia per un buon arco temporale fa ipotizzare che i concentratori possono avere un potenziale come fonte di calore per lo sfruttamento di cicli termochimici se installati in zone del globo particolarmente adatte allo sfruttamento dell'energia solare come la fascia equatoriale del pianeta.

6 Analisi termogravimetrica

6.1 La termogravimetria

Tramite il modello Comsol abbiamo verificato come al ricevitore del concentratore, in alcuni parti dell'anno, sia possibile raggiungere temperature tali da permettere di eseguire la reazione di riduzione. Per poter verificare la fattibilità dell'accoppiamento tra concentratore solare a disco parabolico e ciclo termochimico è necessario verificare che la reazione di riduzione effettivamente avvenga alle temperature raggiunte dal ricevitore. Per studiare un accoppiamento tra le due tecnologie è fondamentale conoscere a pieno la reazione che dovrà avvenire nel reattore, la durata che devono avere le diverse fasi, il comportamento degli ossidi di metallo, come questi variano le proprie caratteristiche al ripetersi dei cicli termochimici e quali sono le caratteristiche dell'atmosfera più favorevoli per far avvenire la reazione. Per rispondere a queste domande è possibile utilizzare una termobilancia che effettuando un'analisi termogravimetrica permette di simulare il ciclo termochimico di un campione di ossido di metallo in modo ciclico con condizioni di temperatura, pressione e atmosfera controllate. In particolare, verrà analizzato un esperimento basato sul ciclo dell'ossido di cerio non stechiometrico che, come visto durante il capitolo 4, è il ciclo più promettente allo stato attuale.

L'analisi termogravimetrica (TGA) è una tecnica sperimentale che permette di misurare in modo continuo nel tempo la variazione di massa di un campione sottoposto ad una temperatura costante o ad un gradiente di temperatura, sia esso di riscaldamento o di raffreddamento. La TGA applicata ai cicli termochimici permette di comprendere meglio la fisica del processo e di valutare l'efficienza del ciclo e la ciclabilità dell'ossido di metallo in modo da capire come varia il comportamento dell'ossido al susseguirsi dei cicli termochimici. La sperimentazione viene svolta mantenendo il controllo della composizione dell'atmosfera che può essere inerte o



Figura 6.1 - Termobilancia NETZSCH STA 2500 Regulus [43]

reattiva, in base all'obiettivo della sperimentazione. Questa sperimentazione è molto utile per valutare il degrado termico dei materiali e quindi la stabilità di una specie e dei suoi componenti volatili misurandone la variazione di massa. L'analisi permette la valutazione della variazione di massa ma non determina quale componente viene rilasciato, per comprendere meglio quali gas vengono prodotti durante la reazione la TGA questa viene accoppiata ad uno spettrometro di massa. Nel caso di un ciclo termochimico, l'analisi termogravimetrica permette di simulare l'intero processo permettendo così la simulazione della riduzione del materiale ad alta temperatura. Il risultato della sperimentazione è costituito da un grafico, detto termogravimetrico, dove la variazione assoluta o percentuale di peso del campione è messa in relazione con il tempo o con la temperatura. La termobilancia è uno strumento costituito da una bilancia termica che monitora il peso del campione, una fornace costituita da materiale refrattario che garantisce il raggiungimento di temperature elevate, un crogiolo utilizzato come recipiente per contenere il campione e per un contrappeso di riferimento, un sistema di ventilazione che mantenga l'atmosfera a composizione costante e che garantisca una buona distribuzione termica. Sarà inoltre necessario un sistema d'interfaccia che permetta

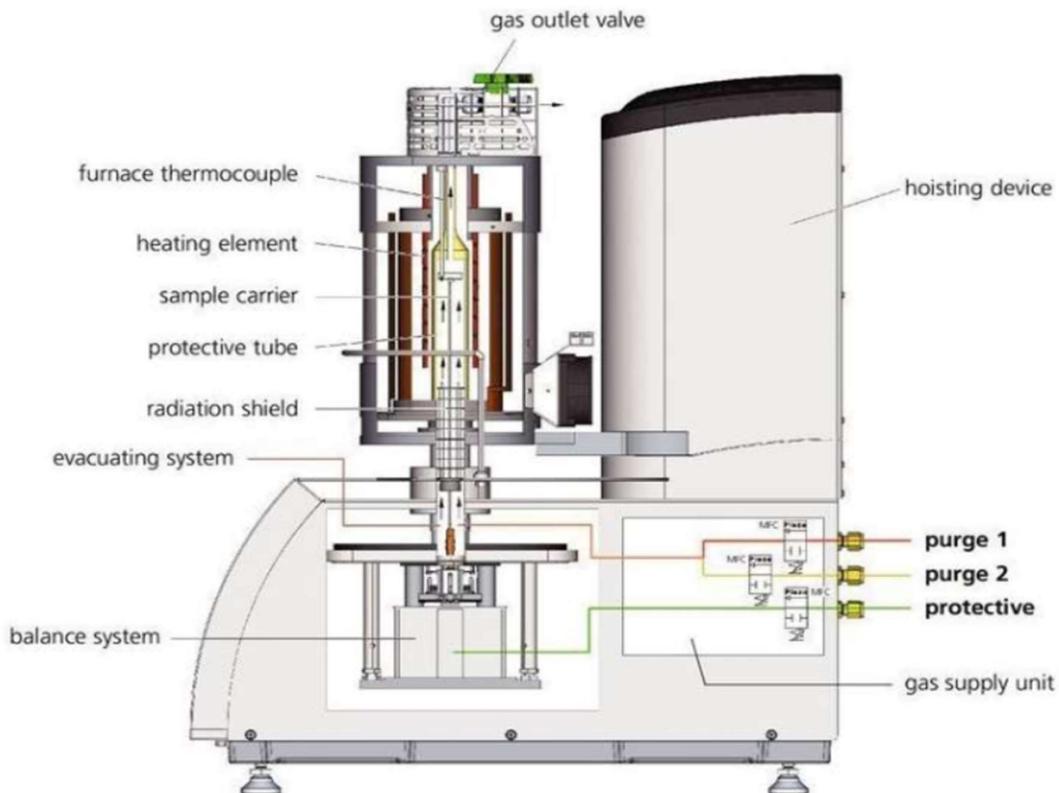


Figura 6.2 – Schema di una termobilancia NETZSCH STA 2500 Regulus. [43]

la regolazione dei parametri termici ed atmosferici e l'elaborazione dei risultati ottenuti. I parametri che influenzano maggiormente i risultati sono il materiale, le dimensioni e la forma del campione, le proprietà termiche e l'uniformità del campione, i parametri termici come la temperatura e gradiente di temperatura a cui viene eseguita la sperimentazione, la composizione e la pressione dell'atmosfera.

Il laboratorio del dipartimento di energia del Politecnico di Torino è in possesso di una termobilancia NETZSCH STA 2500 Regulus. La fornace è costruita in materiale refrattario e permette di raggiungere temperature fino a 1600 °C con velocità di riscaldamento comprese tra 0.001 e 100 K/min mentre l'atmosfera può essere inerte, ossidante o vuoto. Il NETZSCH STA 2500 Regulus è equipaggiato con una bilancia avente sensibilità 0.03 µg, permette un carico massimo del campione di 1 g e una variazione di peso di ±250 mg.^[43] La bilancia è del

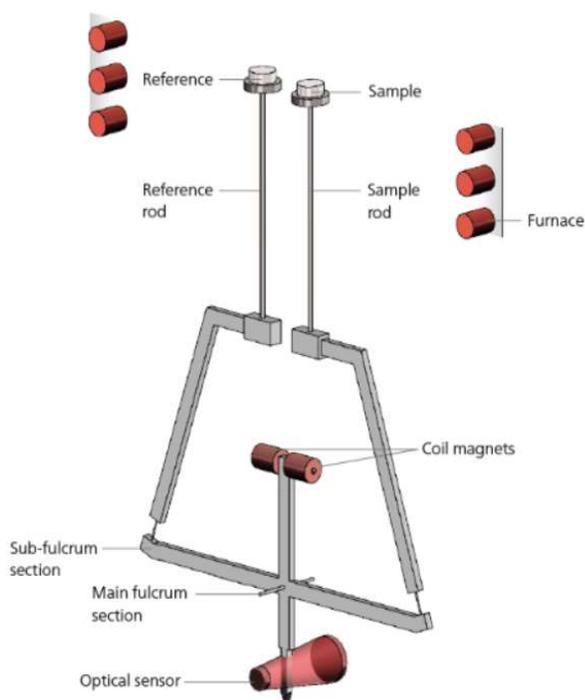


Figura 6.3 – Schema di funzionamento della bilancia presente in una termobilancia NETZSCH STA2500 Regulus.[43]

tipo differenziale auto-compensante ed è equipaggiata con due braccia simmetriche su cui sono posizionati i crogioli con il campione da analizzare e quello di riferimento. Il sistema di autocompensazione è costituito da due bobine magnetiche ed è controllato da un sensore ottico ad alta precisione, il suo compito è quello di compensare gli effetti di galleggiamento che si verificano durante le variazioni di flusso gassoso in modo da eliminarli. L'alimentazione del campione avviene dall'alto mentre quella dei gas dal basso. I gas durante il processo salgono verso l'alto per il loro flusso naturale ed escono dalla parte superiore del sistema, in questo modo asportano i prodotti e la bilancia viene protetta da eventuali contaminazioni e dalla condensazione.

6.2 Fase sperimentale

Non è stato possibile effettuare direttamente l'analisi termogravimetrica in quanto la macchina era fuori servizio, sono stati forniti però i dati riguardanti un test effettuato in precedenza, utilizzando la strumentazione presente al Politecnico di Torino, che possono essere analizzati. Il test preso in considerazione riguarda l'analisi di un ciclo termochimico di un campione di ossido di cerio non stechiometrico ossidato utilizzando CO_2 in modo da produrre CO. Come visto in precedenza, la ceria è un materiale molto stabile termicamente con un punto di fusione estremamente elevato, ha un alto tasso di diffusività dell'ossigeno all'interno della sua struttura e un'alta reattività con H_2O e CO_2 che garantisce un'ottima cinetica di reazione rispetto ad altri materiali considerati per i cicli termochimici. La non stechiometricità permette di abbassare le temperature operative del ciclo termochimico della ceria. L'analisi è stata effettuata prendendo in considerazione il comportamento di tre cicli termochimici consecutivi con l'obiettivo di valutare come variano le prestazioni del materiale al ripetersi dei cicli. Un crogiolo di allumina di peso 100 mg è alimentato con un campione di polvere CeO_2 di 9.58 mg. La polvere di ceria dev'essere posta nel crogiolo in modo tale che la sua superficie sia il più possibile esposta all'atmosfera imposta dalla termobilancia. Il campione viene inizialmente posto in un'atmosfera inerte a 20 °C per 5 minuti in modo da rimuoverne l'umidità e ossidare il campione prima di effettuare la riduzione del campione. Una volta che quest'ultima è stata completamente rimossa può iniziare il primo ciclo termochimico. Il riscaldamento avviene imponendo un gradiente di temperatura pari a 50°C/min che alza la temperatura fino a raggiungere i 1600 °C impiegando quasi 32 minuti. I 1600 °C vengono mantenuti per 30 minuti in modo da ottenere la massima riduzione possibile e quindi il massimo quantitativo di ossigeno rilasciato per ogni singolo ciclo. Il campione dev'essere poi raffreddato alla temperatura di ossidazione di 800 °C e per farlo viene imposto un gradiente di temperatura di -50 °C. Il campione viene mantenuto a 800 °C per 25 minuti e nei 15 minuti centrali il campione viene alimentato con CO_2 in modo tale da effettuare l'ossidazione e produrre CO. Il ciclo a questo punto può ripartire da capo col riscaldamento che ora partirà da 800 °C e non dai 20 °C precedenti e durerà quindi 16 min. I flussi di gas da considerare durante i vari segmenti del ciclo sono 3. Il primo, indicato nel grafico come protective, è sempre presente e consiste in un flusso di Ar avente portata 40 ml/min. Gli altri due flussi, indicati purge 1 e purge 2, composti da CO_2

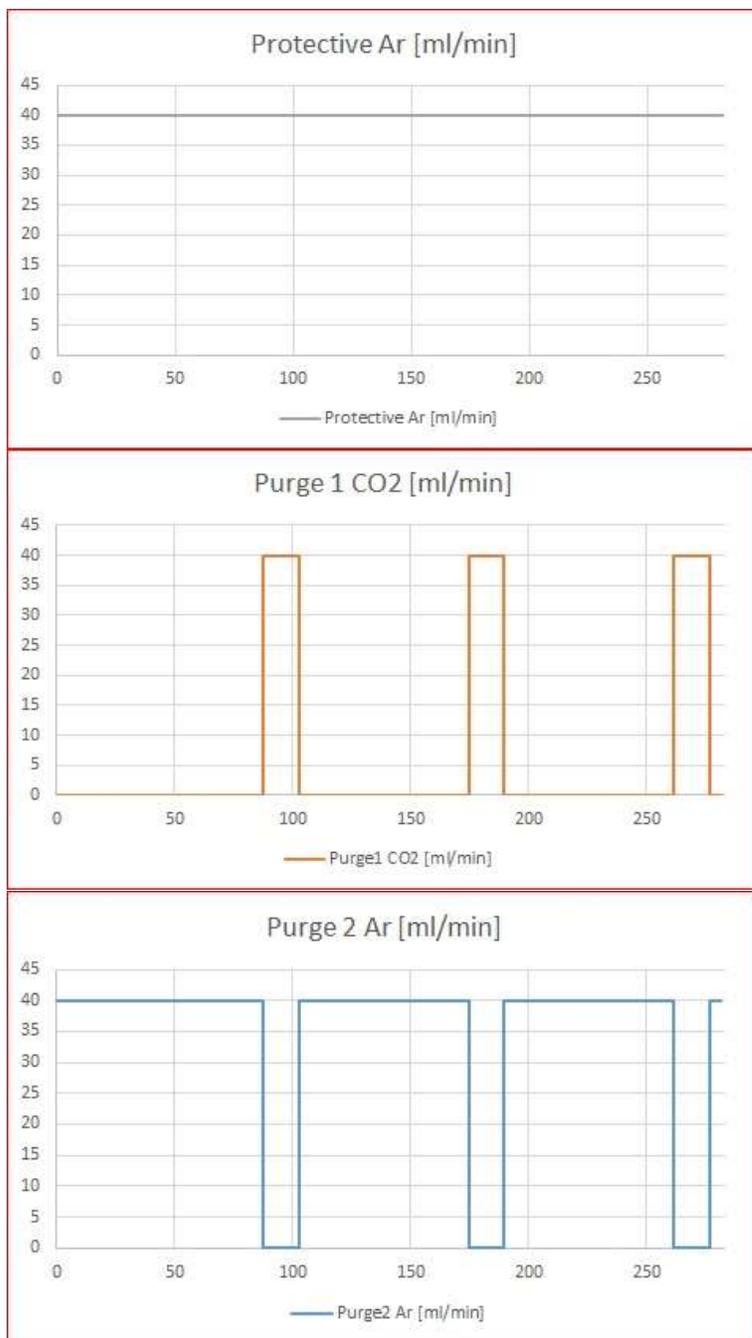
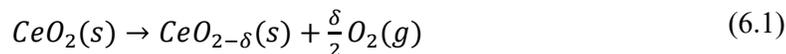


Figura 6.4 – Grafici che mostrano gli andamenti delle tre portate che alimentano il sistema

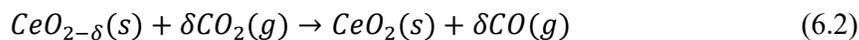
e Ar, hanno entrambi portate di 40 ml/min. Purge 1 è presente nei 15 minuti centrali del settore a 800 °C dove avviene l'ossidazione dell'ossido di cerio mentre purge 2 avviene in ogni istante in cui non è presente purge 1. Se l'obiettivo del flusso di anidride carbonica è quello di alimentare la termobilancia con un flusso ossidante in modo da produrre combustibile, gli obiettivi dei flussi di argon sono quelli di protezione della macchina e soprattutto di rimozione dei prodotti di reazione dal punto dove questa è avvenuta.

Come abbiamo visto nel capitolo sui cicli

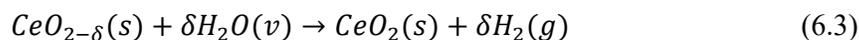
termochimici, la prima reazione dei cicli termochimici è una riduzione endotermica ad alta temperatura, in questo caso 1600 °C. In questa reazione viene fornito calore e l'ossido di cerio libera ossigeno. Il percorso seguito dalla reazione è:



La seconda reazione è un'ossidazione esotermica a 800 °C che avviene sfruttando la CO₂:



L'ossidazione potrebbe essere tranquillamente essere eseguita utilizzando H₂O come agente ossidante ed in questo caso la reazione sarebbe:



Le due reazioni di ossidazione potrebbero essere svolte anche contemporaneamente. Il δ rappresenta la capacità di stoccaggio dell'ossigeno da parte dell'ossido di metallo ed è direttamente correlato alla capacità di produrre combustibile dell'ossido nelle condizioni operative. La quantità di O₂ δ liberata durante la prima reazione, in caso di riossidazione completa, è pari a quella che può essere acquisita durante la seconda in quanto l'ossigeno in ossidazione va a riempire le posizioni lasciate vuote durante la riduzione.

Nella tabella seguente vengono rappresentate la durata, le temperature estreme, i gradienti di temperatura e le portate dei vari segmenti in cui il processo sperimentale può essere suddiviso:

Seg	T _{in} [°C]	T _{fin} [°C]	Durata [min]	ΔT [°C/min]	Protective Ar [ml/min]	Purge1 CO ₂ [ml/min]	Purge2 Ar [ml/min]
1	20	20	5	0	40	0	40
2	20	1600	31.6	50	40	0	40
3	1600	1600	30	0	40	0	40
4	1600	800	16	-50	40	0	40
5	800	800	5	0	40	0	40
6	800	800	15	0	40	40	0
7	800	800	5	0	40	0	40
8	800	1600	16	50	40	0	40
9	1600	1600	30	0	40	0	40
10	1600	800	16	-50	40	0	40
11	800	800	5	0	40	0	40
12	800	800	15	0	40	40	0
13	800	800	5	0	40	0	40
14	800	1600	16	50	40	0	40
15	1600	1600	30	0	40	0	40
16	1600	800	16	-50	40	0	40
17	800	800	5	0	40	0	40
18	800	800	15	0	40	40	0
19	800	800	5	0	40	0	40

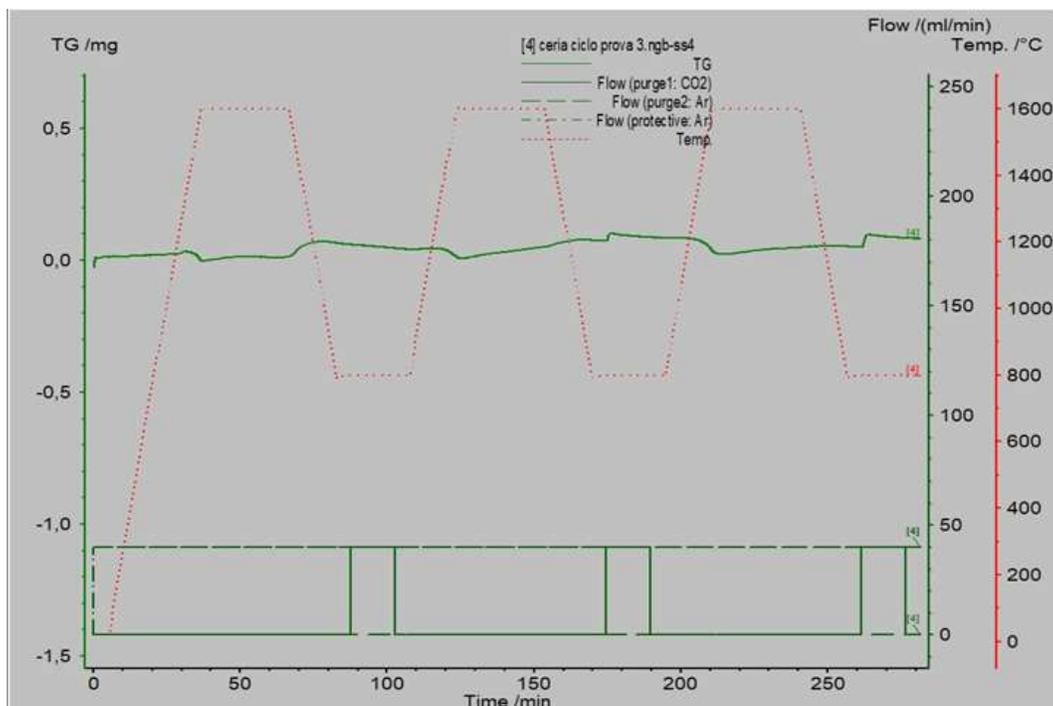


Figura 6.5 – Grafico di output di NETZSCH STA2500, rappresenta temperatura, flussi e massa del campione

Nella figura 6.5 vediamo il grafico di output della termobilancia NETZSCH STA 2500 dove vengono rappresentate le portate, l'andamento della temperatura e la variazione di massa del campione nel tempo, queste ultime due sono state riportate nel grafico 6.6. Questi due grafici ci permettono di confrontare la variazione di massa del campione con la variazione di temperatura nel tempo. Dall'osservazione dei grafici si nota, per tutti e tre i cicli, un evidente riduzione di massa in corrispondenza in corrispondenza dell'inizio della fase di riduzione, in particolare si nota anche come la riduzione inizia già precedentemente rispetto al raggiungimento dei 1600 °C e quindi a temperature leggermente più basse. La riduzione di massa nel 2° e 3° ciclo inizia già nella fase di ossidazione ma durante la rampa di salita della temperatura la velocità di riduzione è molto più rapida. La riduzione della massa è dovuta alla liberazione dell'ossigeno causata dalla reazione di riduzione dell'ossido di cerio ad alta temperatura. Per quanto riguarda l'aumento della massa del campione per tutti e tre i cicli inizia già in fase di riduzione. Per il secondo e il terzo ciclo l'aumento di massa avviene comunque perlopiù all'inizio della fase di ossidazione con CO₂ dove si ha un grosso picco nella massa del campione. Questo non si nota invece nel primo ciclo dove all'inizio della fase di ossidazione si ha un leggerissimo aumento che interrompe un trend già discendente.

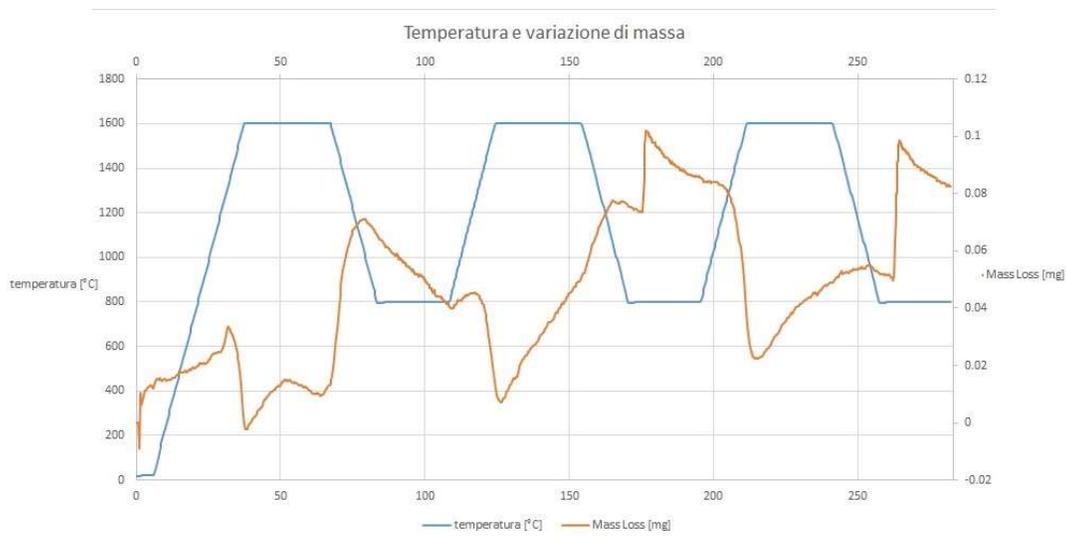


Figura 6.6 – Andamento della massa del campione e della temperatura nella termobilancia nel tempo al variare della temperatura.

Il NETZSCH STA 2500 non analizza i gas in uscita, per questo una parte dei gas di scarico sono stati aspirati da una pompa ed inviati a uno spettrometro di massa che ne analizza la composizione. Le misure dello spettrometro di massa sono soggette ad un ritardo rispetto a quelle relative alla termogravimetria in quanto i gas devono attraversare il condotto che collega lo spettrometro alla termobilancia. Il ritardo può essere calcolato come:

$$t_{ritardo} = \frac{V_{tubo} [m^3]}{\dot{V}_{argon} [\frac{m^3}{s}]} = \frac{A_{tubo} L_{tubo}}{\dot{V}_{argon}} = \frac{1.25 \cdot 10^{-5} \cdot 2.3}{6.67 \cdot 10^{-7}} = 43s \quad (6.4)$$

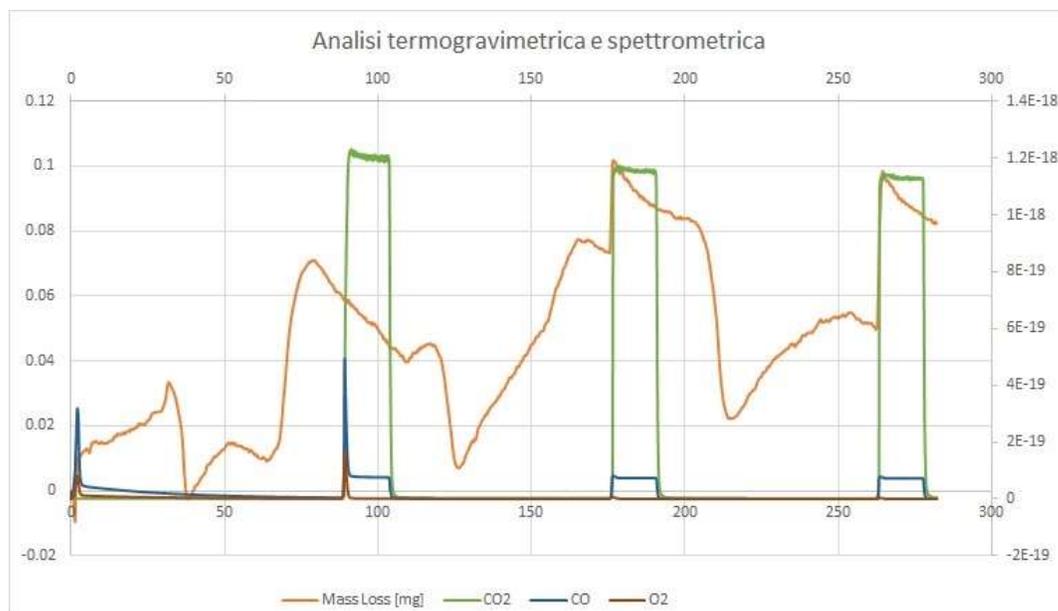


Figura 6.7 – Sovrapposizione dei risultati relativi ad analisi termogravimetrica e spettrometrica

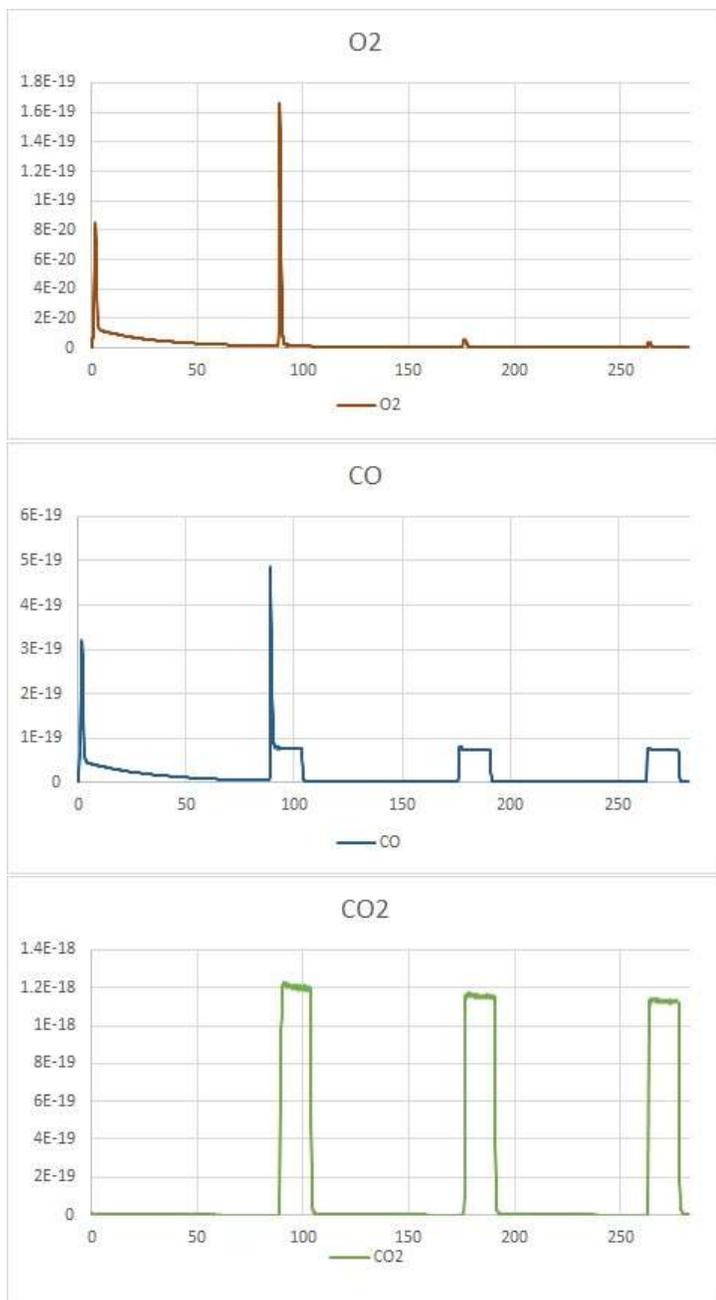


Figura 6.8 – Risultati abbondanze relative rilevate tramite analisi spettrometrica sui singoli elementi considerati.

Lo spettrometro di massa è uno strumento che separa gli ioni delle molecole e li bombarda con elettroni, calcola i rapporti massa su carica dei prodotti e ne misura le abbondanze isotopiche.^[44] Gli elementi di cui si analizzano le abbondanze relative sono CO, CO₂ e O₂. Nelle figure 6.8 sono visibili i grafici dei singoli elementi relativi alla spettrometria mentre nella pagina precedente è visibile il grafico 6.7 con la sovrapposizione dei tre andamenti e dei risultati relativi all'analisi termogravimetrica. La prima osservazione che si può fare è relativa all'andamento di CO e CO₂. Se per quanto riguarda l'analisi termogravimetrica si nota un aumento di massa

all'inizio della fase di ignizione di CO₂, nell'analisi spettrometrica si nota un picco di CO che poi si stabilizzerà su di un valore pressoché costante per tutto il periodo di alimentazione dell'agente ossidante. Questo avviene perché quello è il momento dove l'ossido di cerio non stechiometrico ha maggior numero di vacanze di ossigeno che possono essere occupate. Inoltre, vi è anche da considerare che all'inizio della fase di ossidazione sono disponibili le vacanze più superficiali che sono quindi più semplici da

occupare e le prime ad essere utilizzate dall'ossigeno. I valori di O_2 e CO presentano un picco durante il primo ciclo e durante il periodo di adattamento iniziale che avviene a $20^\circ C$ per poi stabilizzarsi su andamenti simili nel 2° e 3° ciclo.

Il momento in cui le reazioni avvengono, può essere evidenziato dalla derivata della variazione di massa che rappresenta la velocità con cui questa cambia. Dal grafico si nota nuovamente la grossa similitudine tra il secondo e il terzo ciclo evidenziata dalla riduzione di massa in fase di riscaldamento, in prossimità del raggiungimento della massima temperatura evidenziato da un periodo di velocità negativa presente anche nel primo ciclo. Nel primo ciclo però, a differenza del secondo e terzo, non è presente il picco nella velocità di variazione di massa in fase di ossidazione, nel momento in cui inizia l'iniezione di CO_2 nella termobilancia. Durante il primo ciclo, un aumento di massa e di velocità di variazione di massa nel primo ciclo è presente però nella fase di raffreddamento del campione. Non essendo presente CO_2 in questa fase, l'ossidazione avviene con tracce di O_2 che non sono state portate via dalla camera dalla portata di Argon. Per evitare ricombinazioni, che possono avvenire come in questo caso, è necessario aumentare la portata di gas inerte che alimenta il reattore. Ciò però comporta un aumento di perdite dovute, in modo particolare dall'energia che sarà necessario

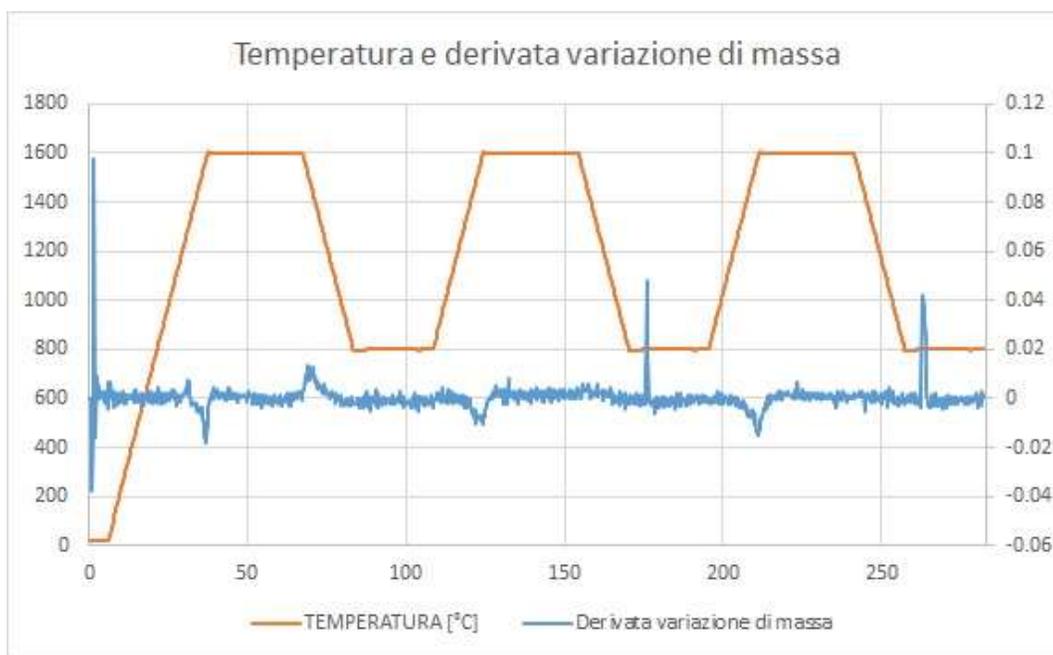


Figura 6.9 – Rappresentazione grafica nel tempo della temperatura messa a confronto con la derivata della variazione di massa che rappresenta la velocità con cui la massa varia nel tempo

spendere per separare il gas inerte da altre sostanze e a riscaldare il gas inerte entrante fino alla temperatura del punto di reazione.

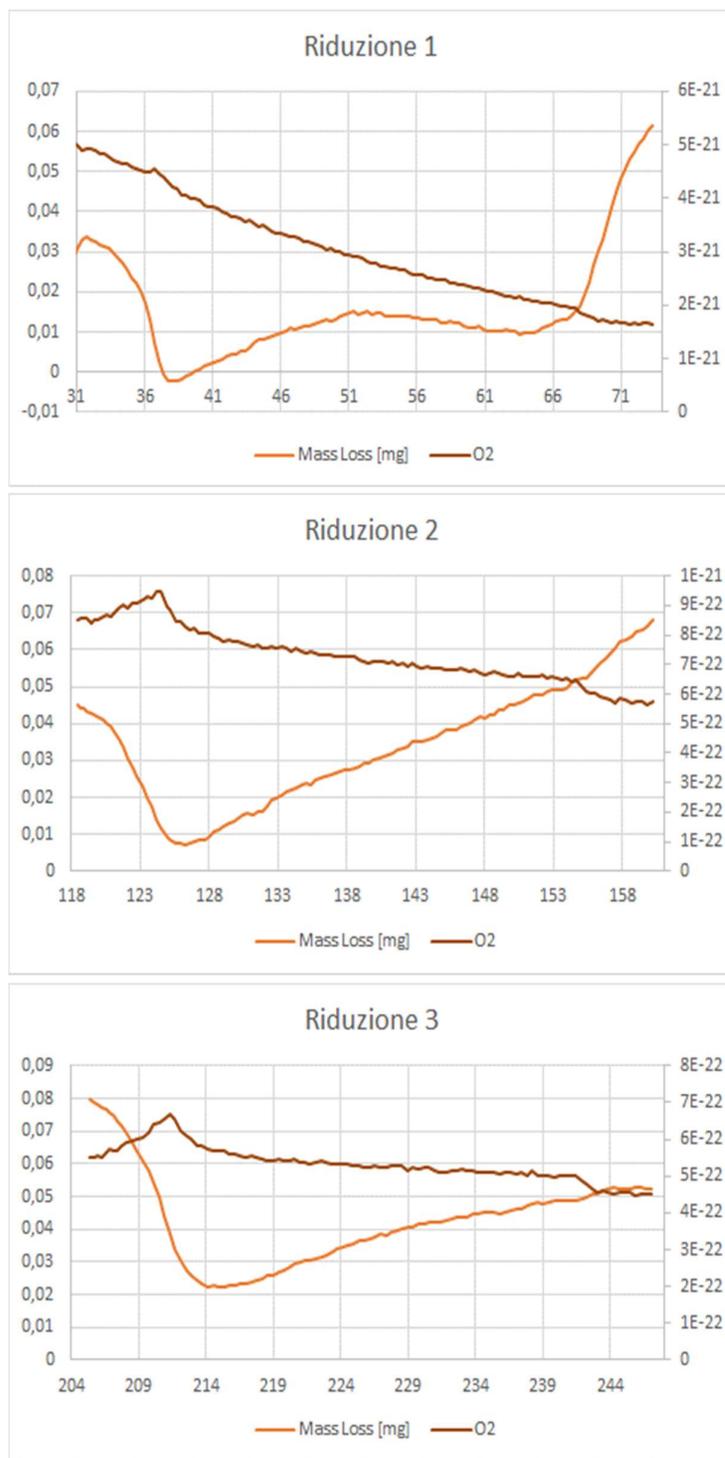


Figura 6.10 – Rappresentazione degli andamenti di abbondanza relativa dell'ossigeno e massa nel tempo durante le fasi di riduzione.

Andiamo ora a vedere nel dettaglio gli andamenti degli elementi più importanti per ogni reazione nel momento in cui questa avviene e confrontandola con la variazione di massa. Nelle immagini a fianco sono rappresentati i grafici che descrivono l'abbondanza relativa dell'ossigeno e la massa del campione durante le fasi di riduzione. I grafici della 2° e 3° riduzione sono molto simili e si nota in maniera evidente la produzione di ossigeno dovuta alla reazione che provoca un picco nella presenza di ossigeno allo scarico della termobilancia. Il picco di ossigeno avviene anche nella prima riduzione anche se in questo caso è solo accennato nel grafico. C'è da considerare che l'abbondanza relativa misurata dallo

spettrometro è di un ordine di grandezza superiore rispetto a quello delle due riduzioni successive riducendo così l'evidenza grafica del picco.

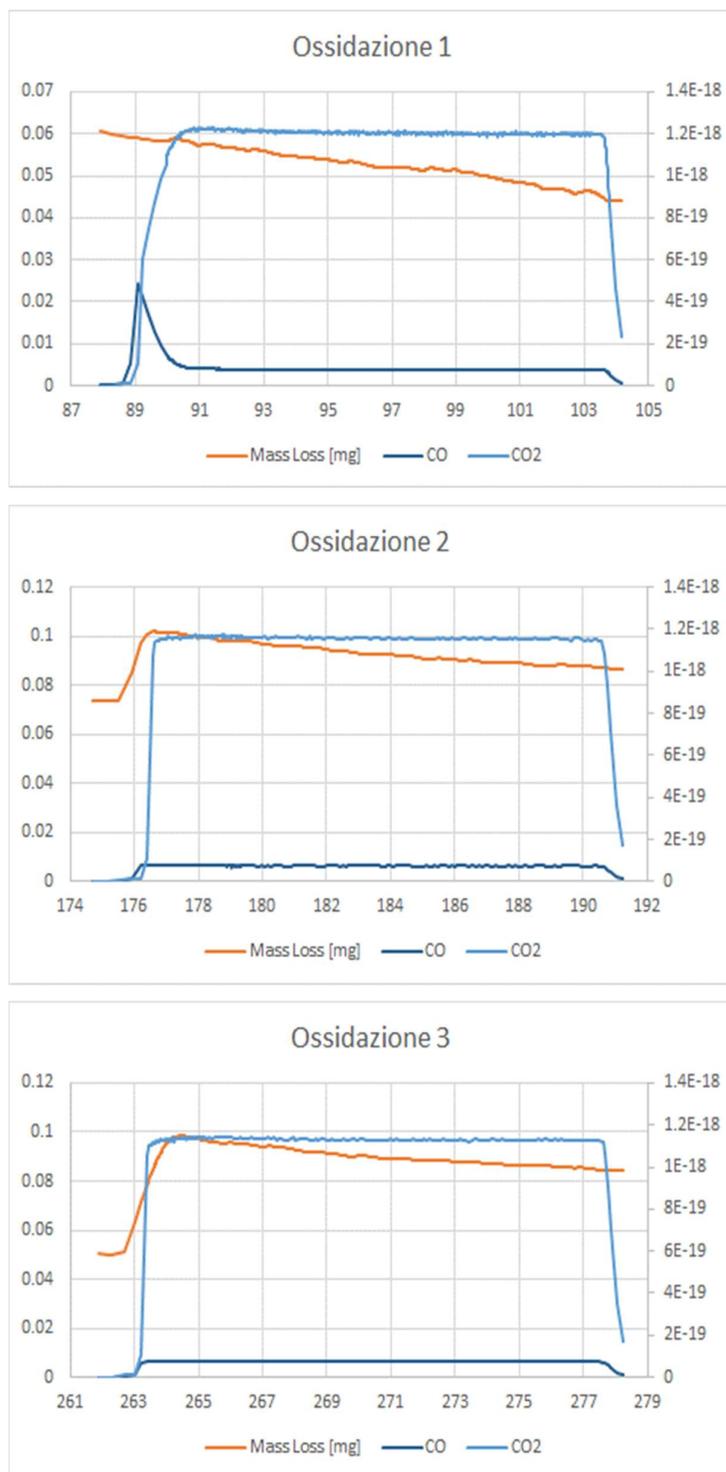


Figura 6.11 - Rappresentazione degli andamenti di abbondanza relativa di anidride carbonica e del monossido di carbonio con quello della massa nel tempo durante le fasi di ossidazione.

Consideriamo ora le reazioni di ossidazione. Nel primo ciclo si ha un picco di CO che nei due cicli successivi è molto meno evidente ma che si può osservare meglio nei grafici in figura 6.8. In seguito il valore di produzione di CO si stabilizza per tutto il periodo di alimentazione della CO₂. La CO₂ è immessa durante la fase di ossidazione e la sua abbondanza relativa è circa costante durante l'intero periodo per la 2° e 3° ossidazione. Durante la 1° ossidazione la CO₂ aumenta gradualmente in quanto essendo presente il picco di produzione di CO una grossa parte dell'anidride carbonica viene sfruttata a questo scopo.

Di fondamentale importanza per la valutazione dei cicli

termochimici accoppiati con concentratori solari è il calcolo del rendimento solar-to-fuel che permette di valutare la quantità di energia convertita in combustibile rispetto a quella spesa per la realizzazione del processo e che può essere calcolata come: ^[38]

$$\eta = \frac{r_{fuel}\Delta H_{fuel}}{P_{solar}+r_{inert}E_{inert}} \quad (6.5)$$

Dove r_{fuel} e r_{inert} sono le portate molari rispettivamente di combustibile prodotto e di gas inerte utilizzato durante il ciclo. ΔH_{fuel} è il potere calorifico superiore del combustibile prodotto, P_{solar} è la potenza della radiazione solare incidente e E_{inert} l'energia necessaria per separare una mole di gas inerte dall'aria.^[38] Nel nostro caso, l'energia P_{solar} necessaria per l'esecuzione della conversione è fornita dalla termobilancia sottoforma di energia elettrica che scalderà gli elementi tramite effetto joule e viene indicata come Q_{th} . Per calcolare il rendimento considereremo l'energia consumata e il combustibile prodotto al termine di un intero ciclo termochimico. Il gas inerte da separare è l'Argon e in questo caso E_{inert} vale 20000 J/mol mentre il ΔH_{fuel} è quello della CO che vale 282.8 KJ/mol. La portata di gas inerte r_{inert} è pari alla somma della portata protective e purge 2 nei diversi istanti per cui varrà 80 ml/min per tutto il processo tranne per i 15 minuti in fase di ossidazione dove verrà inviata la portata purge 1 di CO2 invece che purge 2 e quindi la portata totale di Argon varrà 40 ml/min. Per poter calcolare il rendimento bisogna calcolare r_{fuel} , per farlo si parte dalla variazione di massa della ceria durante la fase di riduzione che consiste nella differenza di peso tra il campione perfettamente ossidato e di quello dello stesso campione ridotto. Sappiamo che durante la riduzione l'ossido di cerio libera ossigeno per cui dalla differenza di massa del campione si possono calcolare le moli di ossigeno O₂ liberate tramite il rapporto tra la differenza di massa della ceria e il peso molecolare dell'ossigeno. Ipotizzando la reazione di ossidazione completa, la reazione totale che avviene ad ogni ciclo è quella della dissociazione della CO₂:



Com'era già stato evidenziato nel capitolo 4 sui cicli termochimici, dalla relazione si evince che, ipotizzando completa riossidazione, per ogni mole di ossigeno liberata in fase di riduzione vengono prodotte due moli di CO in fase di riduzione. Conoscendo il numero di moli di ossigeno liberate è quindi possibile calcolare quelle di CO. La Q_{th} fornita per effetto joule dalla termobilancia deve fornire il calore necessario per scaldare il volumetto di CeO₂, il crogiolo di Al₂O₃, l'Argon nella fornace e quello entrante all'interno della

termobilancia. Il modello è approssimato in quanto vengono trascurate le perdite termiche del sistema, la massa della Ceria all'interno della termobilancia viene considerata costante per l'intero processo e non vengono considerati gli assorbimenti o i rilasci di energia durante le reazioni che avvengono all'interno della termobilancia. Considerando ciò la formula per il calcolo di Q_{th} può essere scritta come:

$$Q_{th} = m_{CeO_2} C_{p,CeO_2} \Delta T_{CeO_2} + m_{Al_2O_3} C_{p,Al_2O_3} \Delta T_{Al_2O_3} + \frac{V_{Ar} \rho_{Ar}}{M_{Ar}} C_{p,Ar} \Delta T_{Ar} + C_{p,Ar} \int \dot{n}_{Ar}(t) (T(t) - T_{in}) dt \quad (6.7)$$

Dove i valori dei calori specifici sono stati assunti dalla letteratura pari a 20.18 J/mol/K per l'Argon, 0.52 J/g/K per la Ceria e 0.88 J/g/K per l'Allumina, mentre il volume occupato dall'argon è stato considerato come la differenza di quello della fornace della termobilancia e quello occupato da Ceria ed Allumina. Per semplicità, seppur le proprietà dei materiali variano con la temperatura, queste sono state considerate costanti per l'intera durata del processo. Conoscendo tutti i dati è stato possibile eseguire la valutazione dell'efficienza del sistema, per farlo si è partiti analizzando i dati relativi all'analisi termogravimetrica ed in particolare al calcolo della quantità di combustibile prodotto:

Ciclo	Δm_{CeO_2} [mg]	mol_{O_2} [mol]	δ [-]	mol_{CO} [mol]
1	0.0363	$1.134 \cdot 10^{-6}$	0.0203803	$2.269 \cdot 10^{-6}$
2	0.0385	$1.202 \cdot 10^{-6}$	0.0215874	$2.403 \cdot 10^{-6}$
3	0.0651	$2.034 \cdot 10^{-6}$	0.0365497	$4.069 \cdot 10^{-6}$

Una volta calcolata la quantità di combustibile prodotta ed essendo a conoscenza degli andamenti di temperatura e portate abbiamo tutto ciò che ci serve per calcolare il rendimento solar to fuel dei singoli cicli:

Ciclo	Q_{CO} [J]	Q_{th} [J]	$Q_{sep,Ar}$ [J]	$\eta_{solar-to-fuel}$ [%]
1	0.64	7717.92	6794.83	0.0044
2	0.68	7202.36	5680.22	0.0053
3	1.15	7202.36	5680.22	0.0089

I calori forniti per l'esecuzione del secondo e del terzo ciclo sono identici in quanto identici sono i percorsi seguiti dalla temperatura ed identiche le portate. Dai calcoli si è notato come la maggior parte della spesa energetica riguarda la separazione dell'Argon e il riscaldamento della portata entrante alla temperatura a cui si trovano i reagenti all'interno del reattore. Il fatto che il primo ciclo richieda una spesa di calore superiore è dovuto al maggior salto di temperatura da eseguire durante il riscaldamento e alla maggior quantità di Argon necessaria a seguito della maggior durata del ciclo richiesta. Andando

a vedere la figura 6.6, il maggior rendimento del 3° ciclo si può già intuire osservando che sia la diminuzione di massa in fase di riduzione sia l'aumento di massa in fase di ossidazione sono nettamente superiori rispetto ai due cicli precedenti.

Nel corso del capitolo 4, erano stati esposti alcuni esperimenti dalla letteratura, svolti utilizzando la ceria come ossido di metallo e con l'ausilio di simulatori solari, su diversi campioni di ceria aventi diverse strutture. Riportiamo in seguito l'efficienza calcolata in quei casi:

Tipologia Ceria	Massa di ossido	Agente ossidante	Rendimento di picco	Rendimento medio
Cilindro monolitico ^[38]	325 g	CO ₂	0.8 %	0.4 %
Cilindro monolitico ^[38]	325 g	H ₂ O	0.7 %	0.4 %
Feltro poroso ^[31]	126 g	H ₂ O/CO ₂ =6.7	0.31 %	0.15 %
Reattore aerosol ^[40]	Portata variabile	Solo riduzione	0.56 %	-

Oltre ai casi sopra elencati, è stata descritta anche una sperimentazione effettuata tramite TGA di un ciclo di RPC-30 che permette di raggiungere efficienze di 5.25 %^[39] ma la doppia porosità di tale materiale fa sì che questa sperimentazione sia difficile da confrontare con quella da noi analizzata date le particolari caratteristiche dei materiali utilizzati. Il caso del reattore ad aerosol, pur essendo il caso più simile al nostro ricevitore solare, è differente rispetto alla situazione che avviene nella TGA dove la ceria è ferma. L'aerosol invece si riferisce ad un reattore dove le particelle di Ceria sono in movimento e la riduzione può avvenire in modo continuativo e separato rispetto all'ossidazione permettendo lo sfruttamento delle reazioni di riduzioni lungo tutto il periodo ove è presente la radiazione. In ogni caso, per quanto riguarda il nostro ciclo i risultati ottenuti sono ben inferiori a quelle degli esperimenti qui riportati. C'è da considerare che l'analisi termogravimetrica da noi effettuata considera una quantità di ceria estremamente bassa che comporta basse quantità di combustibile producibile. Confrontando i risultati con il feltro di ceria e il cilindro monolitico, una considerazione che può avvallare l'inferiore rendimento può essere fatta analizzando i flussi di argon inviati. Come detto in precedenza, l'argon è fondamentale per rimuovere l'ossigeno dal punto di reazione il più in fretta possibile e ciò permette di migliorare l'efficienza del ciclo, lo stesso argon però comporta perdite termiche dovute al suo riscaldamento e alla sua separazione dall'aria.

Facendo il rapporto tra portata di Argon e grammi di ceria presenti all'interno del reattore otteniamo che:

Tipologia di ceria	Rapporto portata di Ar su massa di CeO ₂
Cilindro monolitico ossidato con CO ₂ ^[38]	0.0062 l/min/g _{CeO₂}
Cilindro monolitico ossidato con H ₂ O ^[38]	0.0023 l/min/g _{CeO₂}
Feltro poroso ^[31]	0.0016 l/min/g _{CeO₂}
Caso analizzato	8.3507 l/min/g _{CeO₂}

Come dimostrato nel caso dell'aerosol, un aumento di portata di Ar favorisce la rimozione dell'ossigeno e quindi la produzione di combustibile e l'efficienza^[40], ed infatti anche nei tre casi analizzati una maggior portata di argon rispetto ai grammi di ceria comporta una maggior efficienza. Il valore del rapporto di Ar sulla massa di CeO₂ del caso da noi analizzato però è estremamente elevato rispetto agli altri, si può ragionevolmente dire che questo parametro influenza il rendimento rendendolo inferiore alle altre analisi in quanto comporterà elevate spese di energia per produrre il flusso rispetto al combustibile che verrà prodotto. Va anche detto che la portata totale di Ar è molto inferiore agli altri casi ed è necessario mantenerla per spazzare dall'ossigeno il volumetto della fornace. Dai grafici delle riduzioni si nota anche come dopo una iniziale riduzione della massa avvenga un aumento dovuto a ricombinazioni il che fa pensare che per aumentare il rendimento il flusso vada aumentato. E' importante per ottimizzare l'efficienza del ciclo e ridurre le perdite dovute all'Argon l'ottimizzazione della durata delle fasi di ossidazione e soprattutto di riduzione. Andando ad osservare il comportamento del materiale ed in particolare le velocità di riduzione è possibile stabilire una durata fissa o un criterio col quale determinare il momento ideale in cui è meglio sospendere le fasi di riduzione e ossidazione e iniziare la fase successiva in modo da avere la massima efficienza del ciclo termochimico. Ridurre la durata della fase di riduzione può permettere di aumentare la portata di argon durante il ciclo senza causare ulteriori perdite grazie ad una sua più corretta distribuzione. Va sottolineato però come l'obiettivo della sperimentazione non è la massimizzazione del rendimento ma la verifica della possibilità di eseguire il ciclo termochimico della ceria accoppiandola con il solare a concentrazione e che quindi un'analisi sulla scelta del miglior valore per il flusso dell'Argon non è stata eseguita.

Conclusioni

In questo lavoro è stato analizzato l'accoppiamento concentratore solare e ciclo termochimico con l'obiettivo di produrre un combustibile pulito che permetta di stoccare un'energia rinnovabile senza che vengano provocate emissioni di gas climalteranti. Il concentratore a disco indirizza la radiazione su un ricevitore – reattore dove sfruttando l'energia solare, avviene la reazione di riduzione del ciclo termochimico. Dopo una prima parte descrittiva delle tecnologie e una fase di ricerca e di analisi di lavori che riguardassero l'argomento trattato nella tesi, si è passati ad un'analisi della fattibilità dell'accoppiamento. Per comprenderne la realizzabilità è stato necessario analizzare le temperature raggiunte dal concentratore solare durante i diversi mesi dell'anno per verificare se e quando i livelli raggiunti erano tali da permettere di sostenere il processo. È stata poi considerata un'analisi termogravimetrica per comprendere il comportamento del ciclo termochimico della Ceria non stechiometrica ed analizzarne la realizzabilità.

Il ciclo della Ceria non stechiometrica è quello più promettente per il futuro e per ottenere la riduzione sono necessarie temperature prossime ai 1600 °C. La ceria è un materiale molto presente in natura, ha un'alta diffusività chimica dell'ossigeno e una alta reattività con acqua che gli consentono di avere un'alta velocità di reazione sia in fase di riduzione che di ossidazione. Trattandosi di un ciclo non volatile, a differenza del ciclo dello zinco, si evita la vaporizzazione durante la riduzione, in questo modo, attraverso l'ignizione di un adeguato flusso di gas inerte si possono evitare i problemi di ricombinazione dei reagenti e non serve fase di quench. La ceria ha un'alta temperatura di fusione che, a differenza del ciclo Magnetite-Wustite, evita i problemi di sinterizzazione e di coagulazione. Lo studio dei materiali è di fondamentale importanza ed è uno dei settori che necessitano degli sforzi maggiori per migliorare le prestazioni e per ridurre la temperatura di riduzione. Sono state esposte ricerche dalla letteratura sull'efficientamento dell'ossido di ceria, in particolare, sono presi in analisi il dopaggio con altri ossidi metallici o con materiali ceramici che possono essere una soluzione per abbassare la temperatura di riduzione e aumentarne la reattività durante il primo step migliorando la mobilità dell'ossigeno. Un'altra soluzione sono i materiali DS-RPC che permettono di massimizzare sia la porosità alla macroscale che alla microscale a differenza delle altre

strutture della ceria come i monoliti o i feltri porosi che ne massimizzano solo una alla volta. Durante il capitolo 4 sono stati riportati i risultati di diverse sperimentazioni e il più promettente riguarda proprio un ciclo di un materiale DS-RPC. L'esperimento, svolto presso l'ETH di Zurigo, utilizza un materiale RPC-30 ridotto in condizioni di vuoto e ossidato con CO₂ ed ha permesso di raggiungere efficienze del 5.25%.^[39]

Per quanto riguarda il sistema di concentrazione solare sono stati costruiti due modelli Comsol per la simulazione di un concentratore solare posto sul tetto dell'Energy Center di Torino, il primo con l'obiettivo di valutare la radiazione concentrata al ricevitore in condizioni ideali e reali, il secondo per valutare la distribuzione di temperatura sul ricevitore. Il ricevitore in allumina del concentratore considerato è del tipo tubolare, reattori di questo tipo possono essere utilizzati per sistemi con particelle di ceria in movimento come i reattori ad aerosol, tali sistemi permettono di separare i processi di riduzione e di ossidazione effettuando la riduzione in modo continuativo nel tempo, sfruttando ogni istante dov'è disponibile una radiazione sufficiente alla reazione. Un problema di questi sistemi è rapidità con cui deve avvenire il riscaldamento e la reazione quando le particelle passano nella zona focale, per questo è necessario che le particelle di ceria siano molto fini per massimizzarne la superficie di scambio termico, è inoltre difficile la gestione di grosse portate di ossido. Per rendere i ricevitori solari efficienti è importante che siano del tipo a cavità in modo da massimizzarne il coefficiente di assorbimento e ridurre al minimo le perdite. Per minimizzare le perdite è necessario stabilire accuratamente la dimensione dell'apertura della cavità, dotare l'apertura di una finestra di quarzo in modo da ridurre le perdite convettive ed utilizzare un materiale adeguato per l'isolamento della cavità.

Per valutare le temperature che il sistema raggiunge sono stati sfruttati i dati meteo messi a disposizione dal Living Lab di Torino manipolati in modo da effettuare una media oraria dei giorni di meteo sereno per ogni mese dell'anno. Utilizzando i risultati di temperatura e radiazione così ottenuti, tramite i due modelli è stato possibile calcolare le distribuzioni di temperatura sul ricevitore e la massima raggiungibile nelle varie ore e nei vari mesi dell'anno. Analizzando i risultati si nota come per i mesi da maggio a luglio, ma anche agosto, sono garantite 5-6 h a temperature superiori ai 1600 °C per i giorni con clima sereno e che per un range di ore minore anche nei giorni di aprile e maggio (2-3 h) è possibile raggiungere valori sufficienti a far avvenire la riduzione della ceria non

stechiometrica. Nei mesi che vanno da ottobre a marzo le temperature raggiunte al ricevitore sono molto lontane dall'essere sufficienti per la reazione di riduzione a Torino, bisogna però tenere a mente che questa non è la zona geografica migliore per sfruttare le tecnologie solari a concentrazione ed è possibile trovare zone più adatte alla sua installazione. Per quanto riguarda le zone geografiche come quella analizzata è necessario trovare soluzioni per sfruttare l'accoppiamento anche quando la radiazione non è sufficiente per effettuare la riduzione dell'ossido di cerio. Una possibilità per ampliare le fasce orarie in cui è possibile sfruttare il reattore è quella di combinare la reazione di riduzione dell'ossido di cerio non stechiometrico con quella di reforming del metano. Un esperimento a tale riguardo è stato effettuato all'ETH di Zurigo utilizzando un reattore solare ad aerosol come quello analizzato nel capitolo 4. La nuova reazione in fase di riduzione avviene seguendo la relazione:^[45]



Le reazioni di ossidazione non subiscono variazioni e quindi si potrà avere produzione di CO e H₂ sia in ossidazione ma questa volta anche in fase di riduzione. Il grosso vantaggio è che inviando la CH₄ in fase di riduzione, l'ossigeno liberato reagisce immediatamente eseguendo la parziale ossidazione della CH₄ e abbassando incredibilmente la pressione parziale dell'ossigeno nel luogo di reazione permettendo di avere reazioni di riduzione già a temperature di 900-1000°C e permettendo di effettuare i due step a temperature molto simili. Per l'esperimento svolto nel reattore ad aerosol operando a 1300°C si sono raggiunti picchi di efficienza anche del 12%.^[45] Una soluzione come quella qui esposta permetterebbe al concentratore di operare a Torino nei giorni sereni di marzo, ottobre e per poche ore anche a febbraio ma non nei mesi di novembre, dicembre, gennaio. Inoltre le fasce orarie di utilizzo dei mesi più caldi crescono notevolmente raggiungendo anche le 10 h giornaliere per i mesi di giugno e luglio.

Una volta eseguita la modellazione dell'accoppiamento tra il concentratore a disco parabolico e il ricevitore solare si è passati alla valutazione dei risultati di una prova termogravimetrica. Sono stati eseguiti tre cicli consecutivi utilizzando un campione di 9.58 mg di Ceria, utilizzando la CO₂ come ossidante e l'argon come gas inerte. L'analisi termogravimetrica ha dimostrato la fattibilità del ciclo termochimico e che a 1600 °C si riesce ad ottenere riduzione non stechiometrica. I rendimenti calcolati per il ciclo sono bassi, con un picco del 0.0089 %, ma è necessario considerare che viene analizzato solo

il ciclo termochimico senza effettuare nessun processo di efficientamento o recupero del calore. Si è inoltre osservato che i risultati di rendimento ottenuti possono essere considerati in linea con quelli riportati in letteratura date anche le pesanti perdite causate dall'alto flusso di argon utilizzato rispetto alla scarsa quantità di metallo ossido posta all'interno della termobilancia. Osservando i grafici relativi alle fasi di riduzione si può attribuire questa eccessiva quantità di flusso d'Argon alla lunga durata della fase di riduzione. Dopo una prima fase dove viene liberato l'ossigeno e dove la massa scende, questa torna a salire a causa di ricombinazioni. Per evitarle si può ridurre il tempo della riduzione e eventualmente aumentare il flusso di Ar negli altri momenti di durata del ciclo. In questo modo si aumentano le riduzioni e riducono allo stesso tempo le ricombinazioni senza impattare sulle spese energetiche dovute al flusso di gas inerte.

Per rendere competitivi i cicli termochimici sul mercato è necessario un grosso sforzo per migliorare le efficienze raggiunte nell'ottica di ridurre le emissioni di gas climalteranti. Se la produzione di idrogeno richiede l'utilizzo d'acqua, la produzione di CO da CO₂ permette lo sfruttamento di un prodotto climalterante che altrimenti sarebbe di scarto. I combustibili sintetici prodotti permettono di continuare a sfruttare per stoccaggio, trasporto e combustione impianti ben noti. Al momento i rendimenti risultano essere molto bassi per una commercializzazione, sono necessarie nuove ricerche e una tendenza globale a puntare su rinnovabili ed idrogeno piuttosto che sui combustibili fossili. In quest'ottica nuove ricerche sarebbero giustificate perché, nonostante i bassi rendimenti raggiunti dall'accoppiamento solare a concentrazione e cicli termochimici, le efficienze di produzione di combustibili sfruttando l'energia solare con sistemi diversi da questo non sono dissimili. Un efficienza massima del 6.5 % è stata ottenuta accoppiando un pannello fotovoltaico ad un elettrolizzatore, e quindi il rendimento di 5.25% ottenuto sfruttando il ciclo del RPC-30^[39] è in linea con i sistemi a lui concorrenti. Gli interventi di efficientamento devono essere volti, tra le altre cose, ad ottimizzare il ricevitore e recuperare il calore dai flussi uscenti dal reattore, ottimizzare i tempi delle due fasi, ottimizzare la portata di gas inerte valutando anche la possibilità di lavorare a pressioni estremamente basse, valutare il miglior flusso di particelle di ceria o la disposizione del materiale nella struttura in modo da massimizzarne l'efficienza della riduzione ed effettuare ricerche per il miglioramento delle prestazioni del materiale.

Bibliografia

- [1] M. Günther - Solar Radiation, Advanced CSP Teaching Materials, Enermena - Deutsches Zentrum für Luft und Raumfahrt.
- [2] M. Simonetti e G. Fracastoro, J. Pye, Dispense del corso di “Technology for renewable energy sources”, Politecnico di Torino.
- [3] “L’impianto solare Archimede: da Casaccia al Tibet” Online available: <https://www.teknoiring.com/news/energie-rinnovabili/limpianto-solare-archimede-da-casaccia-al-tibet/>
- [4] “Reliance Power raises \$302 million to fund Rajasthan concentrated solar power project” Online available: <http://helioscsp.com/reliance-power-raises-302-million-to-fund-rajasthan-concentrated-solar-power-project/>
- [5] “Ivanpah Concentrating Solar Power (CSP) Reaches ‘First Sync’ Milestone” Online available: <http://helioscsp.com/ivanpah-concentrating-solar-power-csp-reaches-first-sync-milestone/>
- [6] “The Maricopa Solar Plant Project, USA“ Online available: <https://www.power-technology.com/projects/maricopasolarplantar/>
- [7] J. Pye e K. Lovegrove, Fundamental principles of concentrating solar power (CSP) systems, Woodhead, Concentrating solar power technology, 2012, p. 16-67, Online available: <https://doi.org/10.1533/9780857096173.1.16>
- [8] V. Giaretto, Lezioni di termodinamica applicata e trasmissione del calore, CLUT, 2014
- [9] Solarimetro, Novembre 2020, Online available: <https://it.wikipedia.org/wiki/Solarimetro>
- [10] Pireliometro, Aprile 2018, Online available: <https://it.wikipedia.org/wiki/Pireliometro>
- [11] A. Z. Hafez, A. Soliman, K. A. El-Metwally e I. Ismail, Design analysis factors and specifications of solar dish technologies for different systems and applications, Giza/Cairo University, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016, p. 1019–1036, Online available: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.077>

- [12] S. Abdelhady, Performance and cost evaluation of solar dish power plant: sensitivity analysis of levelized cost of electricity (LCOE) and net present value (NPV), *Renewable Energy*, Volume 168, 2021, p. 332-342, Online available: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.12.074>
- [13] U.S. Energy information Administration, Levelized Costs of New Generation Resources in the Annual Energy Outlook 2021, Full Report. Online available: https://www.eia.gov/outlooks/aeo/electricity_generation.php
- [14] A. Miliozzi, G.M. Giannuzzi, D. Nicolini: Linee guida per la progettazione strutturale di un concentratore solare, 2006, Online available: https://www.researchgate.net/publication/259117048_Linee_guida_per_la_progettazione_strutturale_di_un_concentratore_solare
- [15] W. Schiel, T. Keck, Parabolic dish concentrating solar power (CSP) systems, 2017, Online available: <https://doi.org/10.1533/9780857096173.2.284>
- [16] F. Rossi, F. Filipponi, M. Amantini, Confronto tecnico economico tra soluzioni per la conversione diretta dell'energia termica, 2017, Online available: https://www.researchgate.net/publication/237348203_CONFRONTO_TECNICO_ECONOMICO_TRA_SOLUZIONI_PER_LA_CONVERSIONE_DIRETTA_DELL%27ENERGIA_TERMICA_IN_ENERGIA_ELETRICA
- [17] M. Santarelli, Dispense del corso di “Polygeneration and advanced energy systems”, Politecnico di Torino.
- [18] H. I. Villafán-Vidales, C. A. Arancibia-Bulnes, P. J. Valades-Pelayo, H. Romero-Paredes, A. K. Cuentas-Gallegos, Carlos E. Arreola-Ramos, Hydrogen from solar thermal energy, *Solar Hydrogen Production*, 2019, p. 319-363, Online available: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814853-2.00010-2>
- [19] J. R. Scheffe, A. Steinfeld, Oxygen exchange materials for solar thermochemical splitting of H₂O and CO₂: a review, *Materials today*, Volume 17, 2014, p. 341-348, Online available: <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.04.025>
- [20] C. Agrafiotis, M. Roeb, C. Sattler, A review on solar thermal syngas production via redox pair-based water/carbon dioxide splitting thermochemical cycles, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 42, 2015, p. 254-285, Online available: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.09.039>
- [21] C. L. Muhich, S. Blaser, M. C. Hoes, A. Steinfeld, Comparing the solar-to-fuel energy conversion efficiency of ceria and perovskite based

- thermochemical redox cycles for splitting H₂O and CO₂, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 43, 2018, p. 18814-18831, Online available: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.08.137>
- [22] Y. Mao, Y. Gao, W. Dong, H. Wu, Z. Song, X. Zhao, J. Sun, W. Wang, Hydrogen production via a two-step water splitting thermochemical cycle based on metal oxide – A review, *Applied Energy*, Volume 267, 2020, Online available: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.114860>
- [23] J. Hinkley, C. Agrafiotis, Solar Thermal Energy and Its Conversion to Solar Fuels via Thermochemical Processes, Polygeneration with Polystorage for Chemical and Energy Hubs, 2019, p. 247-286, Online available: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813306-4.00009-4>
- [24] A. Steinfeld, Solar hydrogen production via a two-step water-splitting thermochemical cycle based on Zn/ZnO redox reactions, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 27, 2002, p. 611-619, Online available: [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(01\)00177-X](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(01)00177-X)
- [25] P. Haueter, S. Moeller, R. Palumbo, A. Steinfeld, The production of zinc by thermal dissociation of zinc oxide—solar chemical reactor design, *Solar energy*, Volume 67, 1999, p. 161-167, Online available: [https://doi.org/10.1016/S0038-092X\(00\)00037-2](https://doi.org/10.1016/S0038-092X(00)00037-2)
- [26] T. Kodama, S. Bellan, N. Gokon, H. S. Cho, Particle reactors for solar thermochemical processes, *Solar energy*, Volume 156, 2017, p. 113-132, Online available: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2017.05.084>
- [27] R. Xu, T. F. Wiesner, Conceptual design of a two-step solar hydrogen thermochemical cycle with thermal storage in a reaction intermediate, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 39, 2014, p. 12457-12471, Online available: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.06.064>
- [28] A. Steinfeld, S. Sanders, R. Palumbo, Design aspect of solar thermochemical engineering – a case study: two step water splitting cycle using the Fe₃O₄/FeO redox system, *Solar energy*, Volume 65, 1999, p. 43-53, Online available: [https://doi.org/10.1016/S0038-092X\(98\)00092-9](https://doi.org/10.1016/S0038-092X(98)00092-9)
- [29] S. Abanades, H. I. Villafan-Vidales, CO₂ and H₂O conversion to solar fuels via two-step solar thermochemical looping using iron oxide redox pair, *Chemical*

- Engineering Journal, Volume 175, p. 368-375, Online available: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.09.124>
- [30] P. Charvin, S. Abanades, G. Flamant, F. Lemort, Two-step water splitting thermochemical cycle based on iron oxide redox pair for solar hydrogen production, *Energy*, Volume 32, 2007, p.1124-1133, Online available: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2006.07.023>
- [31] P. Furler, J. R. Scheffe, A. Steinfeld, Syngas production by simultaneous splitting of H₂O and CO₂ via ceria redox reactions in a high-temperature solar reactor, *Energy and environmental science*, Volume 3, 2012, Online available: <https://doi.org/10.1039/C1EE02620H>
- [32] S. Abanades, G. Flamant, Thermochemical hydrogen production from a two-step solar-driven water-splitting cycle based on cerium oxides, *Solar energy*, Volume 80, 2006, p. 1611-1623, Online available: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2005.12.005>
- [33] D. Marxer, P. Furler, J. Scheffe, H. Geerlings, C. Falter, V. Batteiger, A. Sizmann, A. Steinfeld, Demonstration of the Entire Production Chain to Renewable Kerosene via Solar Thermochemical Splitting of H₂O and CO₂, *Energy fuels*, Volume 29, 2015, p. 3241-3250, Online available: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b00351>
- [34] Q.L. Meng, C.I. Lee, T. Ishihara, H. Kaneko, Y. Tamaura, Reactivity of CeO₂-based ceramics for solar hydrogen production via a two-step water-splitting cycle with concentrated solar energy, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 36, 2011, p. 13435-13441, Online available: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.07.089>
- [35] V. M. Aroutiounian, V. M. Arakelyan, G. E. Shahnazaryan, Metal oxide photoelectrodes for hydrogen generation using solar radiation-driven water splitting, *Solar Energy*, Volume 7, 2005, p. 581-592, Online available: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2004.02.002>
- [36] P. Furler, J. Scheffe, D. Marxer, M. Gorbar, A. Bonk, U. Vogt and A. Steinfeld, Thermochemical CO₂ splitting via redox cycling of ceria reticulated foam structures with dual-scale porosities, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, Online available: <https://doi.org/10.1039/c4cp01172d>

- [37] S. Ackermann, J. R. Scheffe, A. Steinfeld, Diffusion of Oxygen in Ceria at Elevated Temperatures and Its Application to H₂O/CO₂ Splitting Thermochemical Redox Cycles, The journal of physical chemistry, 2014, Online available: <https://doi.org/10.1021/jp500755t>
- [38] W. C. Chueh, C. Falter, M. Abbott, D. Scipio, P. Furler, S. M. Haile, A. Steinfeld, High-Flux Solar-Driven Thermochemical Dissociation of CO₂ and H₂O Using Nonstoichiometric Ceria, Science, Volume 330, 2010, p. 1797-1801, Online available: <https://doi.org/10.1126/science.1197834>
- [39] D. Marxer, P. Furler, M. Takacs, A. Steinfeld, Solar thermochemical splitting of CO₂ into separate streams of CO and O₂ with high selectivity, stability, conversion, and efficiency, Energy & Environmental Science, Vol. 10, 2017, p. 1142-1149, Online available: <https://doi.org/10.1039/c6ee03776c>
- [40] M. Welte, R. Barhoumi, A. Zbinden, J. R. Scheffe, A. Steinfeld, Experimental Demonstration of the Thermochemical Reduction of Ceria in a Solar Aerosol Reactor, Industrial & Engineering Chemistry, Volume 55, 2016, p. 10618-10625, Online available: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b02853>
- [41] J. Nou, R. Chauvin, S. Thil, J. Eynard, S. Grieu, Clear-sky irradiance model for real-time sky imager application, Energy procedia, Volume 69, 2015, p. 1999-2008, Online available: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.03.208>
- [42] M. Floris, Elaborazione ed analisi delle misure di irraggiamento solare diretto (DNI), ricavate da osservazioni satellitari e modelli fisici per il sito di "Gonnosfanadiga", Online available: <https://va.minambiente.it/it-IT/Oggetti/MetadatoDocumento/105123>
- [43] Netzsch, STA 2500 Regulus Simultaneous thermal analysis – Technique, instrument, applications, Online available: <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/it/prodotti-soluzioni/termogravimetria-calorimetria-differenziale-ascansione-in-simultanea/sta-2500-regulus/>
- [44] Spettrometria di massa, Luglio 2020, Online available: https://it.wikipedia.org/wiki/Spettrometria_di_massa
- [45] M. White, K. Warren, J.R. Scheffe, A. Steinfeld, Combined Ceria Reduction and Methane Reforming in a Solar-Driven Particle-Transport Reactor, Industrial & Engineering Chemistry Research, Volume 56, 2017, p. 10300-10308, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b02738>