



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA

Università degli Studi di Padova

Facoltà di Ingegneria

Dipartimento di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Energetica

Tesi di Laurea

*Cicli termochimici per la produzione di idrogeno
solare: modello di simulazione di un reattore
termico per dissociazione di ossido di zinco*

Relatore

Prof. Davide Del Col

Correlatore

Ing. Alberto Bisetto

Laureando

Alessandro Ferrante

ANNO ACCADEMICO 2012/2013

Indice

Sommario	1
1 – Introduzione	3
1.1 - Il sistema idrogeno	3
1.2 - Aspetti relativi alla sicurezza nell'utilizzo dell'idrogeno	7
1.3 - Accumulo e trasporto dell'idrogeno	9
2 – Principali modalità di produzione di idrogeno	13
2.1 – Aspetti generali	13
2.2 – Produzione da combustibili fossili	14
2.2.1 – <i>Steam reforming</i> di idrocarburi leggeri	14
2.2.2 – Ossidazione parziale di idrocarburi pesanti	16
2.3 – Idrogeno come sottoprodotto di processi convenzionali	17
2.4 – Produzione da fonti rinnovabili	17
2.4.1 – Decarbonizzazione di combustibili fossili da energia solare a concentrazione	18
2.4.2 – Elettrolisi dell'acqua	19
2.4.2.1 – Elettrolisi utilizzando energia elettrica generata da PV	21
2.4.2.2 – Idrogeno prodotto da energia eolica e idroelettrica	22
2.4.2.3 – Celle fotoelettrochimiche (PEC)	22
2.4.2.4 – Biofotolisi	23

2.4.2.5 – Solare termodinamico con elettrolisi	23
2.4.3 – Produzione da biomasse	24
2.5 – Produzione di idrogeno da energia solare: Cicli termochimici	25
2.5.1 – Dispositivi di captazione solare (solare a concentrazione)	25
2.5.2 – Cicli termochimici	31
2.5.2.1 – Cicli basati sugli ossidi di ferro (<i>'ferrite processes'</i>)	35
2.5.2.2 – Ciclo Rame-Cloro ibrido	40
2.5.2.3 – Cicli a base di Calcio (Ca) e Bromo (Br)	41
2.5.2.4 – Il ciclo Fe-Cl (Ispra Mark-9)	42
3 – Analisi energetica ed economica dei principali metodi di produzione di idrogeno	43
3.1 – Efficienze di produzione – Stato dell'arte	43
3.2 – Costi di produzione – Stato dell'arte	47
4 – Analisi teorica dei cicli termochimici a bassa temperatura basati sullo zolfo	55
4.1 – Il Ciclo Ibrido a Zolfo (WH)	56
4.2 – Il Ciclo Ibrido Zolfo-Bromo (SB)	57
4.3 – Il Ciclo Zolfo-Iodio (S-I)	58
4.3.1 – La sezione ad alta temperatura del ciclo Zolfo-Iodio	62
4.3.2 – Reattori solari per la dissociazione dell' H_2SO_4	64
5 – Analisi teorica del ciclo ZnO/Zn	69
5.1 – Aspetti generali	69

5.2 – Studi effettuati sul ciclo termochimico ZnO/Zn	71
5.2.1 – Modello di riferimento per la ‘fase solare’ del ciclo:	
reattore termico del Paul Scherrer Institute (Zurigo)	72
6 – Analisi dei principali componenti del sistema di produzione H ₂ da ciclo ZnO/Zn	77
6.1 - Riduzione dello ZnO: Reattore solare prototipo da 10 kW	
del Paul Scherrer Institute (<i>Schunk & al.,2009</i>)	77
6.1.1 – Struttura del reattore	77
6.1.2 – Equazioni del modello presentato da <i>Schunk & al.(2009)</i>	82
6.1.3 – Prove sperimentali svolte presso il PSI (<i>Schunk & al.,2009</i>)	85
6.1.4 - Scale - up del reattore da 10 kW:	
Reattori da 100 kW e 1 MW (<i>Schunk & al.,2009</i>)	91
6.2 - Raffreddamento dei prodotti: apparato di Quenching (<i>Schunk,2008</i>)	96
6.3 - Idrolisi dello Zn : struttura dell'idrolizzatore (<i>Wegner & al.,2005</i>)	99
7 – Modello dinamico del reattore termico di dissociazione dell'ossido di zinco	107
7.1 – Struttura del modello	107
7.2 – Equazioni del modello	112
7.3 - Validazione sperimentale del modello Simulink	
con i risultati di <i>Schunk e al. (2009)</i>	131
8 – Analisi delle simulazioni svolte con modello Simulink	139
8.1 – Radiazione solare diretta	139
8.2 – Produzione di H ₂ a Catania	140

8.2.1 – Caso estivo	141
8.2.2 – Caso invernale	148
8.3 – Produzione di H ₂ a Il Cairo	153
8.3.1 – Caso estivo	153
8.3.2 – Caso invernale	159
8.4 – Produzione di H ₂ a Nairobi	164
8.4.1 – Caso estivo	164
8.4.2 – Caso invernale	169
8.5 – Confronti e considerazioni	174
8.6 – Scale up: reattore da 1 MW	178
8.6.1 – Simulazione su una località reale: Catania (caso estivo)	180
9 – Conclusioni	183
Nomenclatura	187
Bibliografia	193
Appendice	199

Sommario

L'obiettivo di questo elaborato è analizzare in termini di efficienza, producibilità e costi uno dei metodi per la produzione di idrogeno utilizzando la fonte solare: i cicli termochimici. In particolare, l'attenzione viene posta sul ciclo termochimico a base di ossido di zinco, che la letteratura considera il più promettente dal punto di vista di uno sviluppo su larga scala.

Tali cicli utilizzano l'energia termica fornita dalla radiazione solare per far reagire chimicamente dei reagenti ausiliari (che vengono consumati e rigenerati nel corso del processo) al fine di decomporre la molecola d'acqua, dando come prodotto finale idrogeno. La temperatura operativa, grazie a questi reagenti ausiliari, viene notevolmente abbassata rispetto a quella richiesta per la scissione diretta dell'acqua.

Nel primo capitolo di questa tesi viene presentata una breve descrizione sul vettore energetico idrogeno. Successivamente viene fornita una panoramica sulle varie tecnologie di produzione di idrogeno, differenziando tra i metodi di produzione che sfruttano nel loro processo fonti fossili e quelli dipendenti solo da fonti rinnovabili. Nel terzo capitolo viene riportata un'analisi energetica ed economica delle varie modalità di produzione di idrogeno, attraverso dati presi dalla letteratura. Il quarto capitolo presenta un'analisi teorica dei cicli termochimici a bassa temperatura, con particolare attenzione al ciclo Zolfo-Iodio, mentre nei Capitoli 5 e 6 viene analizzato dettagliatamente il ciclo termochimico a ossido di zinco, sulla base dei dati forniti in letteratura. In questi capitoli viene inoltre descritto il reattore termico da 10 kW realizzato al PSI di Zurigo, nel quale avviene la dissociazione ZnO/Zn , e gli apparati di raffreddamento e di idrolisi.

L'obiettivo principale di questo elaborato è quello di sviluppare un modello dinamico, in ambiente Matlab/Simulink, del reattore termico utilizzato per la dissociazione dell'ossido di zinco. Il modello viene descritto nel capitolo settimo, dove è presente anche la validazione sperimentale dello stesso attraverso dati riportati in letteratura. Nell'ottavo capitolo, viene simulato l'impiego di un reattore termochimico da 10 kW in alcune località possibili, e vengono riportati e commentati i risultati più significativi. Alla fine dello stesso è analizzata inoltre una simulazione su un reattore in scala da 1 MW, sempre sulla base dei dati riportati in letteratura. Nell'ultimo capitolo vengono infine riassunti e schematizzati tutti i risultati.

Capitolo 1

INTRODUZIONE

1.1 - Il sistema idrogeno

I problemi che affliggono l'attuale sistema energetico sono vari, e tra questi i principali sono l'esaurimento dei combustibili fossili e le modifiche all'equilibrio ambientale del pianeta (*Cavallini e Del Col, 2010*). Le opportunità che l'idrogeno offre per la soluzione di questi problemi sono molteplici, e permettono di ottenere risultati ben maggiori rispetto a quelli ottenibili con interventi tradizionali quali, ad esempio, il progressivo miglioramento dei rendimenti dei processi e la diminuzione delle perdite. L'idrogeno infatti, qualora venga introdotto nel sistema basato sui combustibili fossili, consente di abbattere l'impatto ambientale locale e di ridurre quello globale. Se la produzione viene effettuata a partire dalle fonti rinnovabili anche l'impatto globale viene abbattuto (*Cavallini e Del Col, 2010*). Il mercato dell'energia si sta spostando verso una composizione di combustibili caratterizzata dall'aumento della componente gassosa e del rapporto idrogeno/carbonio, indirizzandosi verso l'utilizzo di idrogeno puro (H_2), anche se l'obiettivo resta ancora relativamente lontano (*Cavallini e Del Col, 2010*).

L'idrogeno non è una fonte primaria di energia, è un vettore energetico. L'idrogeno si propone come combustibile alternativo ai combustibili fossili, puntando a sostituirli nel loro utilizzo finale, ma non può sostituirli come fonte primaria di energia poiché non esiste in natura alcun giacimento di tale elemento. Per disporre di una qualsiasi quantità di idrogeno è necessario produrla a partire da altri composti, come ad esempio l'acqua o il metano, spendendo energia, elettrica o termica, che deve quindi essere disponibile da una fonte a monte del processo di produzione. In alcuni casi, come nel caso del metano, il combustibile fossile fornisce sia l'energia necessaria al processo che una parte del composto di partenza. Una volta trasformata in idrogeno, l'energia può essere accumulata, trasportata e utilizzata con modalità vantaggiose o meno rispetto a quelle realizzabili con

altri vettori energetici, e proprio su tali vantaggi e svantaggi si misura la validità del vettore utilizzato (*Cavallini e Del Col, 2010*).

Vi sono principalmente due svantaggi nell'utilizzo di un qualsiasi vettore energetico che non sia una fonte primaria di energia. Il primo consiste nella perdita netta di energia che si verifica nella trasformazione da una forma di energia all'altra, per cui questi vettori vengono anche chiamati assorbitori. Il secondo consiste nel fatto che la trasformazione comporta un processo e un impianto aggiuntivo nella filiera e, in definitiva, un aumento del costo dell'unità di energia (*Cavallini e Del Col, 2010*). La perdita di energia che si verifica usando un vettore energetico intermedio costituisce certamente un peggioramento del rendimento complessivo, ma questo può essere limitato, annullato o addirittura più che annullato, se il vettore energetico ottenuto consente di ottenere, nei processi di utilizzo considerati a valle, rendimenti superiori a quelli realizzabili con il vettore di partenza. Nell'ultimo caso quindi, l'efficienza globale sarà maggiore nonostante la perdita di trasformazione (*Cavallini e Del Col, 2010*). L'aumento del costo dell'energia che caratterizza il vettore intermedio, invece, è dovuto non solo al costo dell'alimentazione (su cui incide il rendimento energetico dell'impianto), ma anche al costo dell'impianto (investimento, funzionamento, manutenzione, etc) che va distribuito sulla vita dell'impianto stesso costituendo un costo aggiuntivo (*Cavallini e Del Col, 2010*).

Attualmente l'idrogeno, qualunque sia la sua origine, a parità di energia risulta più costoso dei combustibili fossili e quindi non è praticamente utilizzato per scopi energetici, ma solo nell'industria chimica, petrolchimica e aerospaziale, e per usi di laboratorio. Dei quattro metodi più usati per la produzione, che sono il reforming del metano, l'ossidazione parziale dell'olio residuo, la gassificazione del carbone e l'idrolisi dell'acqua, la quota maggiore va al primo, cui compete circa il 48% della produzione totale, essenzialmente perché è il più economico (*Cavallini e Del Col, 2010*). L'utilizzo dell'idrogeno come combustibile alternativo non presenta attualmente un vantaggio economico e non costituisce una soluzione diretta dei problemi di fabbisogno di energia, quale sarebbe ad esempio la scoperta di altri grandissimi giacimenti di petrolio o la realizzazione di centrali nucleari a fusione, tuttavia i benefici effettivi e potenziali che tale utilizzo può presentare sono molteplici e riguardano vari aspetti dell'ambito energetico (*Cavallini e Del Col, 2010*).

L'utilizzo dell'idrogeno come combustibile annullerebbe la produzione di anidride carbonica negli utilizzi finali. I mezzi di trasporto potrebbero essere movimentati da motori

tradizionali a combustione interna di idrogeno o da motori elettrici azionati da celle a combustibile che sfruttano l'idrogeno in modo elettrochimico. Entrambe le soluzioni sono tecnologicamente realizzabili e in avanzata fase di sperimentazione. Le celle a combustibile, o fuel cell (FC), permettono la generazione elettrica con un ottimo rendimento e anche la cogenerazione: esse sarebbero quindi in grado, in configurazioni adeguate (facilmente realizzabili trattandosi di elementi modulari), di soddisfare sia le esigenze industriali che quelle di tipo civile e potrebbero quindi rivoluzionare il settore della generazione elettrica sostituendo ai grandi impianti centralizzati, che caratterizzano l'attuale sistema, un elevato numero di piccoli impianti tutti operanti con rendimenti elevati (cosiddetta 'microgenerazione') (Cavallini e Del Col, 2010). Anche i motori a gas potrebbero funzionare con l'idrogeno, che diventerebbe così anche il combustibile ecologico per gli aerei e per le navi (per queste ultime sarebbe valida anche la soluzione con motore elettrico e cella a combustibile). L'utilizzo dell'idrogeno con una combustione tradizionale permetterebbe di ridurre anche le emissioni di ossidi di azoto (NO_x), e di annullare tutte le altre emissioni nocive quali quelle di idrocarburi incombusti (HC), di monossido di carbonio (CO), di ossidi di zolfo (SO_x), e di particolato (Cavallini e Del Col, 2010).

La produzione di idrogeno con l'energia proveniente da fonti rinnovabili non causerebbe emissioni di anidride carbonica in nessun livello della filiera: esso infatti verrebbe prodotto o per via termochimica direttamente dall'energia solare, o per elettrolisi dell'acqua con l'energia elettrica derivante dalle centrali idroelettriche, geotermiche, fotovoltaiche ed eoliche, oppure a partire dalle biomasse. Questa opzione inoltre, come è già detto, renderebbe il sistema energetico indipendente dai combustibili fossili e quindi consentirebbe di risolvere anche il problema del loro esaurimento (Cavallini e Del Col, 2010).

Le energie rinnovabili, ad esclusione della geotermica, derivano tutte più o meno direttamente dall'energia solare. Essa è responsabile dei venti e delle precipitazioni ed è indispensabile per la maggior parte dei processi vitali, essendo necessaria al processo di fotosintesi clorofilliana che consente lo sviluppo della vita vegetale. Ne consegue che le biomasse altro non sono che serbatoi naturali di energia solare e tali sono anche i giacimenti di combustibili fossili, che conservano l'energia arrivata sulla Terra in tempi remoti (Cavallini e Del Col, 2010).

Nella Figura 1.1.1 è riportata una sintesi dei principali metodi di conversione dell'energia

solare in idrogeno. I singoli processi verranno descritti in dettaglio nel capitolo successivo.

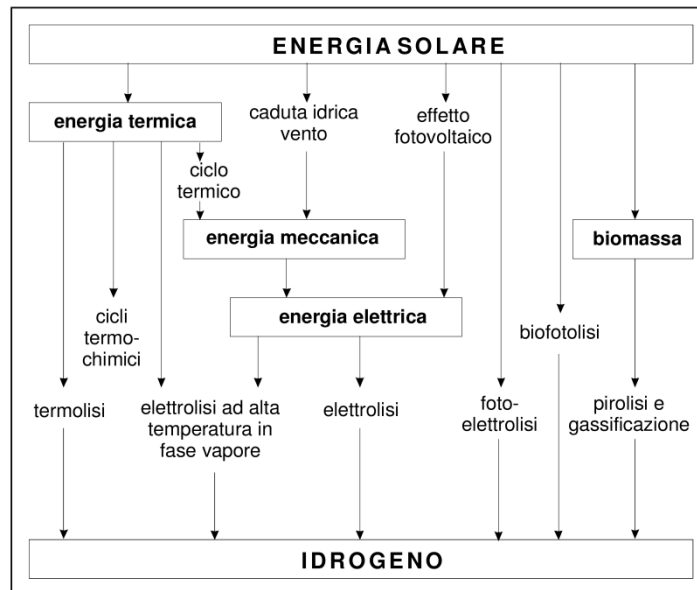


Figura 1.1.1 - Principali processi di produzione di idrogeno dall'energia solare (Cavallini e Del Col, 2010)

La quota delle energie rinnovabili nel mercato mondiale dell'energia è assai esigua, e la parte più consistente di essa è relativa all'energia idroelettrica. Nonostante questo valore complessivo alquanto basso, le fonti rinnovabili hanno potenzialità enormi. L'ostacolo principale alla diffusione dello sfruttamento delle energie rinnovabili è di carattere economico. Nonostante l'energia solare e geotermica siano disponibili in modo assolutamente gratuito, diversamente dal petrolio che già in partenza deve essere acquistato, il costo unitario dell'energia elettrica da esse ottenuta risulta in molti casi più elevato rispetto a quello dell'energia ottenuta dalle fonti tradizionali. Su tale costo incide soprattutto il grande investimento necessario per realizzare gli impianti, costo che comunque diminuisce quanto maggiori sono la vita dell'impianto e la quantità di energia che lo stesso produce. Il confronto diventa meno sfavorevole se nel computo dei costi vengono considerati anche quelli sostenuti dalla società a causa del danno ambientale derivante dallo sfruttamento dei combustibili fossili (Cavallini e Del Col, 2010).

Pur fissando l'obiettivo di lungo termine sulla realizzazione di un sistema energetico veramente alternativo, in cui la produzione di idrogeno sia assolutamente indipendente dai combustibili fossili e completamente basata sulle fonti rinnovabili, è ragionevole assumere che durante il periodo di transizione, in cui il costo dell'energia rinnovabile andrà calando,

ma sarà ancora svantaggioso, la strada più economica per produrre idrogeno sarà quella del reforming del metano (*Cavallini e Del Col, 2010*).

In questo caso si riproporrebbe il problema delle emissioni di CO_2 poiché la produzione di idrogeno a partire dal metano con un processo di steam reforming produce $0,435 m^3(CO_2)/m^3(H_2)$, mentre partendo dal carbone con un processo di gassificazione si producono $0,807 m^3(CO_2)/m^3(H_2)$ (*Cavallini e Del Col, 2010*). Questo problema potrebbe trovare la sua soluzione nella separazione della CO_2 prodotta e nel suo successivo confinamento. Il processo di reforming infatti, per operare con rendimenti elevati, dovrebbe avvenire in impianti di grossa taglia dove il metano viene trasformato in idrogeno e anidride carbonica, con quest'ultima che potrebbe essere convogliata direttamente alla sede dello stoccaggio. In questo modo il processo di separazione avverrebbe a monte dei processi di utilizzo, anziché a valle, cioè verrebbe decarbonizzato il combustibile e non i gas di scarico (*Cavallini e Del Col, 2010*).

L'analisi dei processi di produzione dell'idrogeno dimostra che le strade per la produzione dello stesso sono numerose e coprono un vasto numero di tecnologie, alcune delle quali anche complementari (*Cavallini e Del Col, 2010*). Il reforming del metano è al momento l'opzione più economica, come vedremo nel dettaglio in seguito.

I problemi tecnologici connessi all'utilizzo dell'idrogeno riguardano in particolar modo le fasi di accumulo e trasporto, e verranno descritti nel Paragrafo 1.3. Assolutamente vasto è il campo di applicazione per questo vettore energetico, grandi sforzi di ricerca si stanno compiendo sia nel campo delle celle a combustibile, per usi stazionari e mobili, che nel campo dei motori a combustione interna (*Cavallini e Del Col, 2010*).

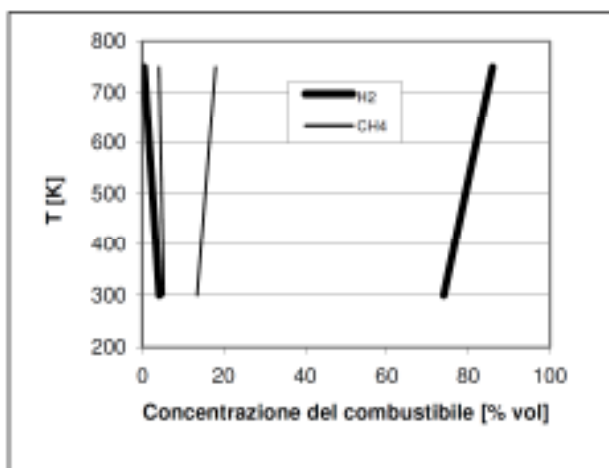
1.2 - Aspetti relativi alla sicurezza nell'utilizzo dell'idrogeno

L'idrogeno è un combustibile potenzialmente pericoloso ed altamente esplosivo, che comunque viene usato come combustibile in maniera sicura già da alcuni decenni. Attualmente è usato in tutto il mondo nei programmi spaziali e in un certo numero di applicazioni industriali (*Cavallini e Del Col, 2010*). La sicurezza dei veicoli ad idrogeno e dei sistemi di accumulo e di distribuzione deve essere ben documentata prima che essi siano introdotti su vasta scala. Le principali proprietà dell'idrogeno sono elencate nella Tabella 1.2.1 assieme a quelle del metano e della benzina.

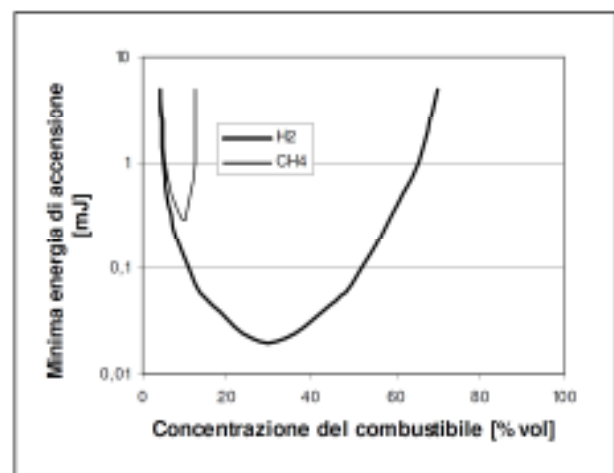
Proprietà	Idrogeno	Metano	Benzina
Peso molecolare [g/mol]	2.016	16.043	~107.0
Punto di ebollizione normale NBP [K]	20.268	111.632	310÷478
Pressione critica [atm]	12.759	45.387	24.5÷27
Temperatura critica [K]	32.976	190.56	540÷569
Densità del liquido al NBP [g/cm ³]	0.0708	0.4226	~0.70
Densità del vapore al NBP [g/cm ³]	0.00134	0.00182	~0.0045
Potere calorifico inferiore a 25°C [kJ/kg]	121000	50050	44000
Limiti di infiammabilità in aria [vol %]	4.0÷75.0	5.3÷15.0	1.0÷7.6
Energia minima di accensione in aria [mJ]	0.02	0.29	0.24
Diffusività in aria [cm ² /s]	0.63	0.2	0.08

Tabella 1.2.1 - Principali proprietà di idrogeno, metano e benzina (Cavallini e Del Col, 2010)

I rischi maggiori nell'utilizzo dell'idrogeno riguardano la possibilità che si verifichi un incendio o un'esplosione. Perché si verifichi l'incendio deve essere presente la miscela di idrogeno e ossigeno in quantità infiammabile e deve essere fornita l'energia minima di accensione. Tra i combustibili esaminati l'idrogeno presenta il maggior rischio di incendio ed esplosione, perché ha i più ampi intervalli di infiammabilità (si veda Figura 1.2.1 a) e di detonabilità e la più bassa energia minima di accensione (Figura 1.2.1 b) (Cavallini e Del Col, 2010).



(a)



(b)

Figura 1.2.1 – a) Limiti di infiammabilità dell'idrogeno in aria e del metano in aria
b) Energia minima di accensione per miscele idrogeno-aria e metano-aria (Cavallini e Del Col, 2010)

La minima energia di accensione è un parametro importante nel contesto di deboli fonti d'accensione, ma per le fonti pratiche è poco significativo. I valori di questo parametro sono quindi molto bassi per tutti i combustibili considerati. L'energia di accensione varia in funzione del rapporto combustibile/aria e per l'idrogeno essa raggiunge il minimo per una frazione volumetrica di idrogeno contenuta tra il 25 e il 30% (si veda Figura 1.2.1 b); al limite inferiore di infiammabilità l'energia minima di accensione dell'idrogeno è confrontabile con quella del gas naturale. L'idrogeno ha la più elevata velocità di diffusione in aria, tra i combustibili esaminati, così in aree non chiuse una perdita di idrogeno può formare una miscela infiammabile più rapidamente del metano e della benzina, ma può anche disperdersi più rapidamente diminuendo la durata del rischio di incendio ed esplosione (*Cavallini e Del Col, 2010*).

Nelle aree chiuse l'idrogeno può velocemente diffondersi in tutti i locali contigui a quello in cui si verifica la perdita formando miscele combustibili. Per ridurre il pericolo, l'idrogeno deve essere maneggiato all'aperto ogni qualvolta questo sia possibile, e in aree chiuse solo se è presente una ventilazione adeguata.

Gli incendi di idrogeno sono contraddistinti da alcune caratteristiche peculiari: essi sono tipicamente più difficili da individuare, estinguere o evitare di altri incendi perché le fiamme sono invisibili, praticamente indistinguibili ad occhio nudo durante il giorno e perché esse irradiano poco calore. Questo significa che le persone e i materiali che si trovano in prossimità dell'incendio hanno meno probabilità di accorgersi dell'incendio, ma anche di essere incendiate o danneggiate dalla radiazione termica. Sono state comunque sviluppate tecnologie che sfruttano i raggi ultravioletti ed infrarossi per permettere di individuare le fiamme dovute a incendi con idrogeno anche durante il giorno.

1.3 – Accumulo e trasporto dell'idrogeno

Per l'utilizzo dell'idrogeno come vettore energetico il problema dell'accumulo è senz'altro critico. Gli attuali usi dell'idrogeno prevedono che esso venga utilizzato nei pressi del luogo di produzione e in tempi rapidi, per cui l'efficienza dei sistemi di accumulo è di scarso interesse. La funzione di vettore energetico, invece, necessita di sistemi efficienti sia per l'accumulo in grande scala, da cui prenda il via tutta la rete distributiva e che sia in grado di sostenere la variabilità della domanda, sia per l'accumulo in piccola scala per le

applicazioni stazionarie non connesse ad una rete e per le installazioni mobili. In particolare, per l'idrogeno prodotto dalle fonti rinnovabili, l'accumulo deve essere in grado di far fronte alla variabilità della produzione sia nel breve periodo, con riferimento alla discontinuità della fonte, sia nel lungo periodo se la fonte presenta anche una forte variabilità stagionale, come accade per l'energia solare. La mancanza di un opportuno ed economico sistema di stoccaggio è uno dei maggiori ostacoli per l'introduzione dell'idrogeno su vasta scala (*Cavallini e Del Col, 2010*).

I problemi tecnici connessi con l'accumulo dell'idrogeno derivano dalle sue caratteristiche chimico fisiche: esso è il combustibile con la massima densità energetica riferita alla massa, ma è anche quello con la minima densità energetica riferita al volume, sia allo stato gassoso che liquido. Come idruro metallico esso raggiunge una maggiore densità volumetrica, ma peggiora quella di massa. Da questo deriva il fatto che un accumulo di idrogeno risulta o molto più voluminoso, se gassoso o liquido, o molto più pesante, se idruro, di un accumulo di pari energia realizzato con un altro combustibile. Queste difficoltà vengono attualmente affrontate sia perseguendo il miglioramento delle tecnologie di accumulo tradizionali, come l'accumulo in forma di gas in pressione, di liquido e di idruro metallico, che sperimentando altre tecnologie innovative. Alcune di queste sono in fase di sviluppo e ognuna presenta vantaggi e svantaggi. Nessuna delle tecniche di stoccaggio dell'idrogeno è più conveniente di tutte le altre in assoluto. La scelta della tecnologia dipende, di volta in volta, dalla particolare applicazione considerata e rappresenta sempre un compromesso tra le varie caratteristiche fisiche, tecnologiche, economiche e relative alla sicurezza che le diverse soluzioni sono in grado di assicurare. Ad esempio il problema del peso del sistema di accumulo è importante nelle applicazioni mobili, in particolare per quelle di dimensioni maggiori, mentre non lo è per le applicazioni stazionarie come ad esempio le stazioni di rifornimento. Il volume è un problema critico per le applicazioni mobili di piccola taglia mentre lo è in misura minore per quelle più grandi e ancora minore per quelle stazionarie (*Cavallini e Del Col, 2010*).

Le principali caratteristiche desiderate per il sistema di accumulo, sono che questo operi a temperatura ambiente, che abbia grande capacità di accumulo in un volume ridotto, che abbia una cinetica rapida, particolarmente durante le operazioni di rifornimento, e che sia stabile e sicuro, anche relativamente all'infiammabilità, per esempio nel caso di urti dovuti a collisioni. Inoltre sarebbe preferibile che il sistema operasse a pressioni prossime a quella ambiente con piccole perdite termiche e utilizzando materiali che risultino inerti alle

impurezze contenute nell'idrogeno (*Cavallini e Del Col, 2010*).

Il trasporto dell'idrogeno, come lo stoccaggio, può essere effettuato in diversi modi. I principali riguardano l'idrogeno in forma gassosa e liquida. Il trasporto di idrogeno liquido è necessario quando all'utilizzo l'idrogeno è richiesto in tale forma perché la liquefazione può essere effettuata solo in grandi impianti. Questo metodo di trasporto è l'unico preso in considerazione per la realizzazione, per ora puramente teorica, di trasporto intercontinentale di grandi quantità di idrogeno, applicazione in cui è bene massimizzare la densità volumetrica dell'energia. Non è conveniente invece l'utilizzo degli idruri, a meno di miglioramenti nelle prestazioni, a causa del loro peso elevato. Un'opzione interessante, ma per ora anch'essa solo teorica, è quella di utilizzare liquidi reversibili a ciclo chiuso (*Cavallini e Del Col, 2010*).

Capitolo 2

PRINCIPALI MODALITÀ DI PRODUZIONE DI IDROGENO

2.1 – Aspetti generali

L'idrogeno è presente in natura solo in forma composta nell'acqua, negli idrocarburi e nei composti organici. Per ottenere idrogeno allo stato puro, idoneo all'utilizzo energetico, è necessario rompere la molecola di tali sostanze tramite un processo che necessita di energia. La produzione si può dividere in base alla provenienza di tale energia in produzione da vettori energetici primari o secondari (*Cavallini e Del Col, 2010*). Attualmente la produzione di idrogeno da energia primaria avviene principalmente a partire dai combustibili fossili per reforming del gas naturale e per ossidazione parziale del gasolio e del carbone. Oltre a questi, altri processi, che sfruttano le fonti di energia rinnovabile (in particolar modo l'energia solare), sono allo studio e in fase di sviluppo, tra cui è da annoverare anche la gassificazione delle biomasse. L'idea e i principi della gassificazione possono essere applicati anche alla raccolta e al riciclaggio dei rifiuti organici e in certa misura a tutti i materiali di rifiuto contenenti carbonio. Ci si aspetta che il processo di produzione di idrogeno dai materiali di scarto possa venire sviluppato nel medio termine (*Cavallini e Del Col, 2010*).

L'elettricità è al momento la sola forma secondaria di energia usata per produrre idrogeno sia per elettrolisi dell'acqua, sia per elettrolisi cloro-alcalina, processo in cui l'idrogeno è un prodotto di scarto (by-product). L'elettrolisi dell'acqua rappresenta il collegamento tra i vettori energia elettrica e idrogeno, e per questo motivo è l'elemento essenziale in un sistema energetico basato sull'idrogeno, in quanto rende possibile l'ottenimento di tale gas indipendentemente dalla fonte di energia primaria utilizzata. Un altro metodo di produzione basato sull'energia secondaria è il reforming del metanolo che, nelle applicazioni mobili, potrebbe giocare un ruolo importante nel prossimo futuro (*Cavallini e Del Col, 2010*). Nonostante nella pratica vengano utilizzati solo i metodi legati allo sfruttamento dei

combustibili fossili, la varietà dei processi con cui è possibile ottenere l'idrogeno è molto vasta, anche per quanto riguarda le fonti rinnovabili.

2.2 - Produzione da combustibili fossili

2.2.1 - Steam reforming di idrocarburi leggeri

Il processo denominato dagli anglosassoni 'steam reforming' si riferisce alla reazione di conversione di idrocarburi leggeri e vapore acqueo in idrogeno e anidride carbonica. Gli idrocarburi leggeri sono quelli a basso tenore di carbonio. Tipici esempi di idrocarburi trattati con lo steam reforming sono il metano (CH_4) e la benzina ($C_{5-10}H_{12-22}$) (Cavallini e Del Col, 2010). Uno schema semplificato di un impianto per la produzione di H_2 da reforming del metano è riportato nella Figura 2.2.1.1.

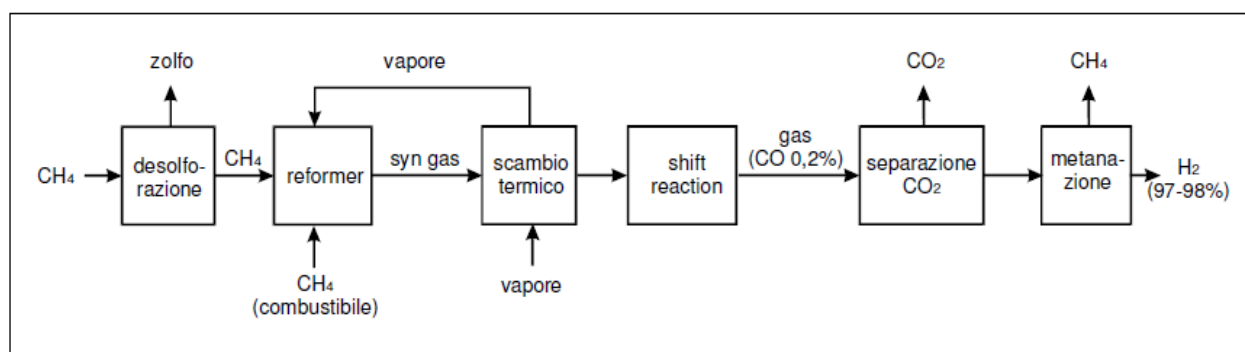
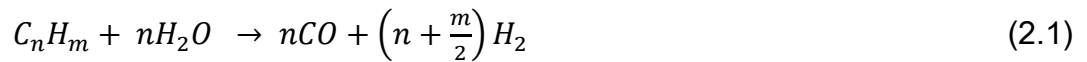


Figura 2.2.1.1 - Diagramma di flusso semplificato di un impianto per la produzione di idrogeno da reforming del metano (Cavallini e Del Col, 2010)

Il primo stadio del processo è la purificazione dell'alimentazione, operata principalmente per rimuovere lo zolfo. Successivamente avviene la reazione chimica propriamente detta di 'steam reforming' che trasforma l'idrocarburo e il vapore acqueo in idrogeno e ossido di carbonio che formano la miscela denominata "gas d'acqua". Per il generico idrocarburo la cui molecola sia formata da n atomi di carbonio e m atomi di idrogeno la reazione di steam reforming è:



Nel caso del metano, la reazione diventa:



Tale reazione è fortemente endotermica e richiede temperature comprese tra i 760 °C e i 925 °C e pressioni vicine ai 2MPa. Nel reformer avvengono anche le reazioni seguenti, rispettivamente chiamate 'shift reaction' e 'metanazione':



Dopo lo steam reforming la miscela di sintesi, o syn gas, ha più o meno la composizione in volume seguente: H_2 per il 74%, CO per il 18%, CO_2 per il 6% e CH_4 per il 2%.

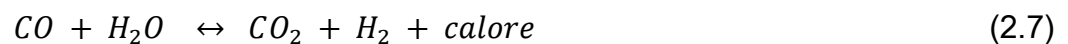
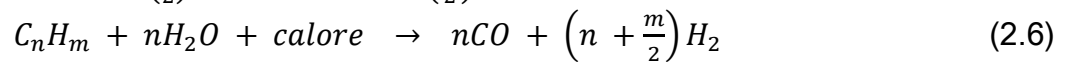
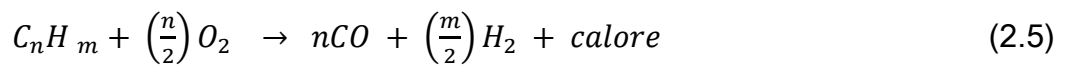
A questo punto del processo la miscela passa per uno scambiatore di calore, dove cede calore al vapore diretto al reformer, e quindi in un secondo reattore dove viene nuovamente arricchita di vapore acqueo con la reazione di conversione della CO in CO_2 , detta shift reaction. Tale reazione è esotermica e avviene a temperature comprese tra 200 e 400 °C, tuttavia il calore che ne deriva non può essere usato direttamente per alimentare la reazione di reforming. Questa reazione normalmente avviene in due stadi, alta e bassa temperatura, e riduce il contenuto di CO a circa lo 0,2 ÷ 0,4 % in volume. Nell'ultima fase del processo l'anidride carbonica viene separata dalla miscela gassosa.

Il processo di steam reforming necessita di due alimentazioni: la sostanza da riformare e il calore per far avvenire la reazione endotermica. Il calore è fornito totalmente dall'idrocarburo di trasformazione del cui consumo circa il 45% è destinato a questo scopo. L'idrogeno prodotto, invece, proviene in parte dall'idrocarburo e in parte dall'acqua. La frazione proveniente dall'acqua è pari al 50% se l'idrocarburo è il metano e al 64,5% se è nafta. Il gas naturale, che è composto principalmente da metano, è la sostanza più idonea alla produzione di idrogeno per vari motivi: è facile da maneggiare, ha il rapporto atomico idrogeno/carbonio più elevato (pari a 4:1), ha generalmente basso tenore di zolfo ed è relativamente poco costoso. Esso inoltre è più reattivo con l'acqua rispetto agli altri idrocarburi e quindi nella produzione di idrogeno da gas naturale è possibile lavorare a

temperature più basse. Il processo di steam reforming è tecnologicamente maturo (Cavallini e Del Col, 2010).

2.2.2 - Ossidazione parziale di idrocarburi pesanti

Il processo di ossidazione parziale (POX) consiste nella conversione esotermica di idrocarburi pesanti, quali ad esempio gli oli residui del processo di raffinazione del petrolio grezzo, con ossigeno e vapore in idrogeno e ossidi di carbonio. Il processo può essere rappresentato dalle seguenti tre reazioni chimiche, valide per il generico idrocarburo la cui molecola sia formata da n atomi di carbonio e m atomi di idrogeno :



in cui approssimativamente $n = 1$ e $m = 1,3$ per l'olio pesante e $n = 1$ e $m = 0,8$ per il carbone. La prima delle tre reazioni è esotermica e fornisce parte del calore necessario alla seconda, che è la stessa dello steam reforming ed è endotermica, mentre la restante energia termica è assicurata dalla combustione di una parte dell'idrocarburo di alimentazione. L'idrogeno prodotto deriva dall'acqua per il 69% se si usa olio pesante e per l'83% se si usa carbone. Tuttavia il metano non è sfruttabile convenientemente in questo processo per il quale si usano solitamente gli idrocarburi più pesanti, i cui prezzi sono minori rispetto a quelli degli idrocarburi leggeri e la cui disponibilità andrà aumentando nel tempo. Il processo di ossidazione parziale è tecnologicamente maturo. Tra i processi di ossidazione parziale di idrocarburi pesanti c'è da annoverare anche quello di "gassificazione del carbone": esso consiste nell'ossidazione parziale di questo combustibile fossile. Gli elementi dell'impianto per il processo di ossidazione parziale del carbone sono gli stessi di quelli di un impianto per idrocarburi pesanti. Il processo si distingue solamente per il trattamento iniziale di preparazione del carbone che deve essere ridotto in una polvere sottile e miscelato con l'acqua per creare una sospensione solida al 50 ÷ 70% , idonea al pompaggio (Cavallini e Del Col, 2010).

2.3 - Idrogeno come sottoprodotto di processi convenzionali

Molti processi produttivi comunemente utilizzati nell'industria producono idrogeno in diverse quantità come sottoprodotto. L'idrogeno è un sottoprodotto del processo di produzione di cloro/soda che viene generato nella reazione di elettrolisi cloro-alcalina, oppure prodotto come i gas leggeri nei processi di raffinazione del petrolio grezzo, o ancora, ottenuto nella produzione di coke dal carbone, emesso nel processo di deidrogenazione come nella produzione dell'etilene, prodotto dalla decomposizione di ammoniaca o di metanolo. Anche nel caso di impianti di larga scala, generalmente queste sorgenti di sottoprodotti non sono di consistenza sufficiente e sono troppo costose per essere prese in considerazione (Cavallini e Del Col, 2010).

2.4 – Produzione da fonti rinnovabili

Nella Figura 2.4.1 sono rappresentate le principali tecnologie di produzione di idrogeno da fonte rinnovabile.

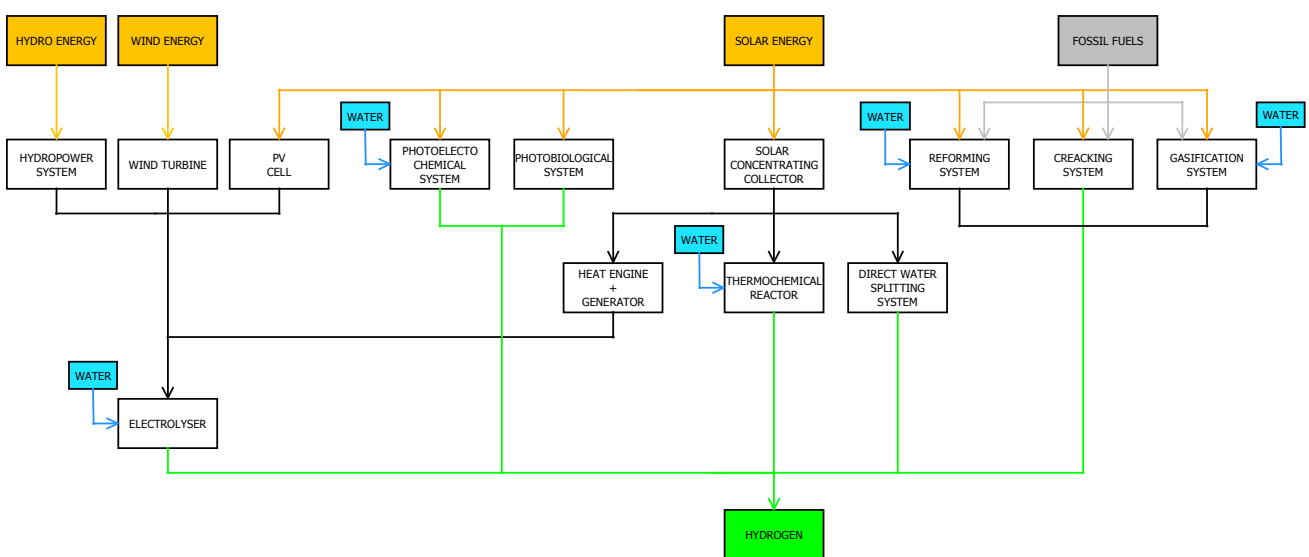


Figura 2.4.1 – Principali metodi di produzione di idrogeno da fonti rinnovabili

Per quanto riguarda la produzione da cicli termochimici per scissione della molecola d'acqua, essi saranno presentati in dettaglio nel Paragrafo 2.5. Ci si concentra ora brevemente sulle altre tecnologie di produzione.

2.4.1 - Decarbonizzazione di combustibili fossili da energia solare a concentrazione

L'energia termica richiesta per la produzione di idrogeno da combustibili fossili può essere fornita (in alternativa alla combustione tradizionale) da energia solare concentrata. Tre sono i possibili processi per la decarbonizzazione da energia solare: 'solar cracking', 'solar reforming' e 'solar gasification'. Il solar cracking consiste nella decomposizione termica di gas naturale, olio combustibile o altri idrocarburi ed è rappresentato dalla seguente reazione netta:



La reazione del reforming del gas naturale è al solito quella presentata dall'Eq (2.1). La reazione presentata nell'Eq (2.8) produce un composto ricco di carbonio in fase condensata e di idrogeno in fase gassosa. La CO_2 prodotta può essere sequestrata secondo varie tecniche (vale anche per la reazione di reforming). Il vantaggio di usare energia solare al posto della combustione dei combustibili (materie prime) per le reazioni, porta ad alcuni vantaggi; è evitato il rilascio di inquinanti, i prodotti gassosi non sono contaminati da impurità e l'energia contenuta nel combustibile prodotto è aumentata dall'energia solare di una quantità uguale all'entalpia di reazione (*Steinfeld, 2005*). Nonostante ciò, si tratta comunque di processi ancora legati al consumo di fonti non rinnovabili. Steam reforming e steam gasification richiedono passi aggiuntivi per le reazioni di shift del CO e per la separazione della CO_2 , mentre il cracking realizza rimozione e separazione del carbonio (solido, e non gassoso come per i primi due metodi) in un singolo step. Per tale motivo questo ultimo metodo è preferibile rispetto ai primi due.

2.4.2 – Elettrolisi dell'acqua

La tecnologia dell'elettrolisi dell'acqua è in uso commerciale già da alcuni anni prima del 1900 ed è attualmente in fase di maturità tecnologica. Acqua pura e energia elettrica sono le uniche alimentazioni necessarie per produrre l'idrogeno elettroliticamente. In circostanze ideali le risorse rinnovabili non inquinanti, come l'energia solare, eolica ed idroelettrica, potrebbero essere utilizzate per produrre tutta l'energia elettrica necessaria a questo scopo, ma, in pratica, queste tecnologie attualmente non sono economicamente convenienti per la produzione di idrogeno su vasta scala (*Cavallini e Del Col, 2010*). D'altra parte l'uso di energia elettrica generata da combustibili fossili per la produzione di idrogeno porta ad un costo da tre a cinque volte maggiore rispetto all'idrogeno prodotto direttamente dagli stessi, ed inoltre la produzione di energia elettrica da combustibili fossili è causa di emissioni inquinanti.

Nonostante la sua non competitività economica, l'elettrolisi presenta diversi vantaggi, primi tra tutti la sua flessibilità di operazione e l'elevata purezza dell'idrogeno prodotto. La purezza è un requisito importantissimo per l'idrogeno destinato ad alimentare alcuni tipi di celle a combustibile. Il processo di elettrolisi inoltre comporta anche la produzione di ossigeno puro. L'aspetto più importante del processo elettrochimico di produzione dell'idrogeno è che esso trasforma un vettore energetico di uso comune e caratterizzato da una rete di distribuzione molto estesa, ma che non si presta ad essere accumulato, l'energia elettrica, in un altro vettore energetico di grande pregio e versatilità, l'idrogeno appunto, che invece può essere accumulato ed eventualmente riconvertito nel vettore precedente alla bisogna, e tutto questo è realizzabile con processi di conversione ad elevata efficienza (*Cavallini e Del Col, 2010*).

Il dispositivo di base con cui si può separare la molecola d'acqua nei suoi costituenti, l'idrogeno e l'ossigeno, per mezzo dell'elettricità, è denominato cella elettrolitica, e una sua rappresentazione schematica è mostrata nella Figura 2.4.2.1.

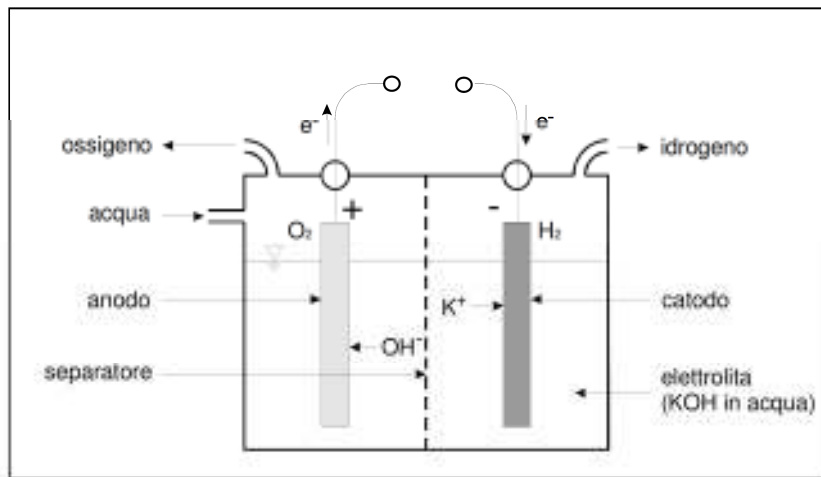


Figura 2.4.2.1 - Cella elettrolitica (Cavallini e Del Col, 2010)

Essa è costituita da due elettrodi, uno positivo ed uno negativo, collegati elettricamente e immersi in un liquido conduttore di corrente, o elettrolita, che consiste solitamente in una soluzione acquosa di sali, acidi o basi, contenuto in una vasca metallica. Un separatore, che divide l'interno della vasca in due parti, completa la cella. Più celle di questo tipo, collegate solitamente in serie e poste in un unico contenitore, costituiscono l'elettrolizzatore. Gli elettroliti usati più comunemente sono quelli alcalini, come soluzione in acqua di idrossido di potassio (KOH), che sono eccellenti conduttori di elettricità e presentano i minori problemi di stabilità e resistenza alla corrosione. Il diaframma, o separatore di gas, serve ad evitare il mescolamento dell'idrogeno e dell'ossigeno gassosi che si generano agli elettrodi. Questo componente (solitamente a base di amianto) deve al contempo permettere il libero passaggio degli ioni e tenere separati i due gas (Cavallini e Del Col, 2010). Le reazioni catodica e anodica possono essere sintetizzate nel modo seguente:



e la reazione globale è la seguente:



dove risulta evidente che il processo globalmente consuma una mole d'acqua per produrre una mole di idrogeno e mezza mole di ossigeno, mentre il soluto (*KOH*) partecipa alle reazioni senza essere consumato.

La reazione di elettrolisi avviene quando nel circuito costituito dalla cella viene indotta una corrente elettrica. L'efficienza di una cella elettrolitica è usualmente calcolata come rapporto tra la variazione dell'entalpia di reazione ΔH_r , che coincide in valore assoluto con il potere calorifico, su base molare, dell'idrogeno e quindi rappresenta in un certo qual modo l'energia ottenuta nel processo di elettrolisi, e l'energia immessa nella cella per fare avvenire il processo, che è data dal numero di elettroni coinvolti nella reazione moltiplicato per la costante di Faraday e per la effettiva tensione applicata alla cella, tutto moltiplicato per 100 se l'efficienza è espressa in percentuale:

$$eff = \left(\frac{|\Delta H_r|}{nFV} \right) * 100 \quad (2.12)$$

Efficienze tipiche di una cella elettrolitica sono dell'ordine dell' 80 ÷ 90 % (*Cavallini e Del Col, 2010*).

L'idrogeno prodotto per elettrolisi a partire dall'elettricità della rete non è economicamente competitivo (*Cavallini e Del Col, 2010*). Esso può però diventarlo per piccole applicazioni isolate dalla rete che sfruttino le fonti rinnovabili. Si tratta di impianti di piccole dimensioni, da 100 *W* a 50 *kW*, per impiego speciale come alimentazioni per ripetitori radio e per impiego scientifico e militare, queste ultime due anche di tipo mobile, o per piccole utenze civili disperse. Per queste realtà è possibile realizzare un ciclo completamente rinnovabile ed ecologico utilizzando processi ed apparecchiature già sviluppati e disponibili commercialmente (*Cavallini e Del Col, 2010*).

2.4.2.1 – Elettrolisi utilizzando energia elettrica generata da PV

Diversi autori (*Bilgen (2001), Ylanci (2009), Joshi & al. (2009, 2010, 2011)*) hanno compiuto studi sulla produzione di idrogeno da elettrolisi attraverso elettricità prodotta da celle fotovoltaiche. Come è schematizzato in Figura 2.4.2.1.1, l'energia elettrica ottenuta dalla conversione di energia solare per mezzo delle celle PV è sfruttata come input per la scissione della molecola d'acqua.

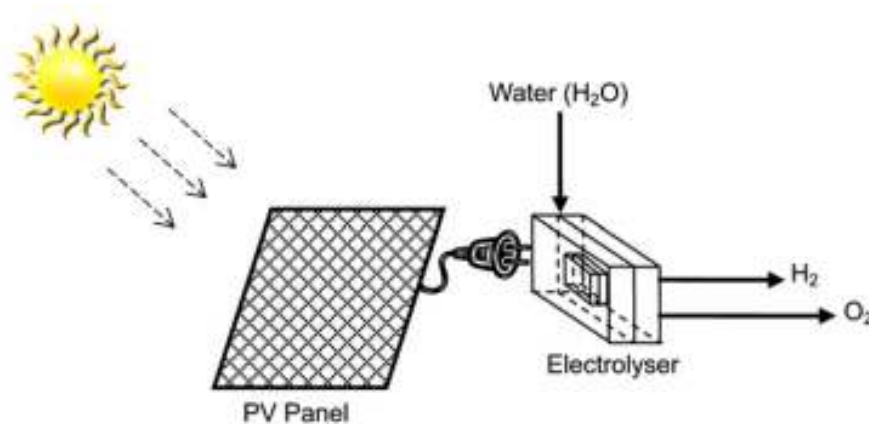


Figura 2.4.2.1.1 - Schema dell'apparato di produzione di idrogeno da fotovoltaico + elettrolisi (Joshi & al., 2011)

La reazione totale del sistema è:



dove P_{el} è la potenza elettrica ottenuta dalle celle PV, $P_{el} = \eta_{PV} P_{solar}$. Come si vede dall'Eq. (2.13) l'unico co-prodotto del sistema PV-elettrolizzatore è l'ossigeno, così attraverso questa tecnologia non vengono emessi gas serra durante il funzionamento. Inoltre il sistema non comporta alcuna parte in movimento, ha una manutenzione semplice e non causa alcun rumore durante il funzionamento (Joshi & al., 2011).

2.4.2.2 – Idrogeno prodotto da energia eolica e idroelettrica

L'idrogeno prodotto attraverso elettrolisi può sfruttare, anziché l'energia solare da sistema fotovoltaico, l'energia elettrica prodotta da una turbina idraulica o da una turbina eolica. Studi su questi sistemi sono stati affrontati tra gli altri da Yumurtaci e Bilgen (2004).

2.4.2.3 – Celle fotoelettrochimiche (PEC)

Un metodo alternativo per convertire l'energia solare in H_2 è la fotoelettrolisi dell'acqua attraverso sistemi di celle fotoelettrochimiche. A differenza del sistema PV-elettrolizzatore le celle PEC integrano sistemi di assorbimento di energia solare e di elettrolisi dell'acqua

in un unico dispositivo. Quando viene esposto al sole, un fotoelettrodo semiconduttore immerso in un elettrolita acquoso, genera energia elettrica sufficiente a scindere la molecola d'acqua in idrogeno e ossigeno. La reazione complessiva è:



I primi studi sui sistemi di PEC sono state effettuati da *Fujishima e Honda (1972)*, che hanno proposto un sistema di produzione di idrogeno fotoelettrochimico tramite un unico PEC. Recentemente, *Kelly e Gibson (2008)* hanno sviluppato e testato altri tipi di reattori. In contrasto con i sistemi PV-elettrolizzatore le celle PEC sono più semplici e non richiedono fasi di fabbricazione complesse, come quelle necessarie alla formazione delle celle p / n ed n / p dei sistemi fotovoltaici. Tuttavia hanno bisogno di molto spazio a terreno, hanno durata di vita bassa, soffrono di alcuni problemi ai materiali e alcuni dettagli operativi / tecnici sono ancora sconosciuti (*Joshi & al. , 2011*).

2.4.2.4 – Biofotolisi

Il sistema di produzione di idrogeno fotobiologico (biofotolisi) utilizza lo stesso processo di fotosintesi delle piante e delle alghe per la produzione di H_2 . La produzione da biofotolisi coinvolge un efficiente convertitore biologico, microalghe e un fotobioreattore. La molecola dell'acqua viene scissa grazie all'energia della radiazione solare in elettroni, protoni ed ossigeno. Le microalghe sono adatte a questo tipo di processo perché possono essere coltivate in sistemi chiusi che permettono la cattura dell'idrogeno. Non sono stati ancora sviluppati metodi di produzione di idrogeno da biofotolisi a livello commerciale (*Joshi & al., 2011*).

2.4.2.5 – Solare termodinamico con elettrolisi

Uno schema del sistema di produzione solare termodinamico + elettrolisi è rappresentato in Figura 2.4.2.5.1.

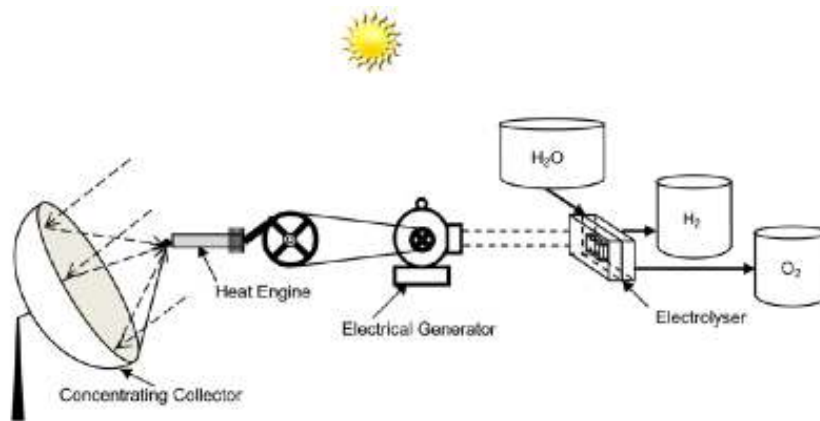


Figura 2.4.2.5.1 – Schema di produzione di idrogeno da solare termodinamico + elettrolisi (Joshi & al., 2011)

Il sistema è composto da quattro unità principali: un collettore per la concentrazione solare, un motore termico, un generatore elettrico e un elettrolizzatore. La radiazione solare che colpisce il collettore è concentrata su un assorbitore, collegato con il motore termico. Questo converte parte dell'energia termica concentrata in energia meccanica, che viene utilizzata per alimentare il generatore elettrico e ottenere elettricità, la quale è infine utilizzata per dividere la molecola dell'acqua in idrogeno e ossigeno attraverso l'elettrolizzatore. Il sistema prevede parti in movimento (come il motore termico e il generatore) quindi richiede più manutenzione rispetto alle altre tecnologie presentate (Joshi & al., 2011).

2.4.3 – Produzione da biomasse

I processi per la produzione di idrogeno da biomasse sono la produzione da biomasse solide, la fermentazione di concimi liquidi e la produzione biologica. Attualmente, solo la gassificazione è disponibile commercialmente, mentre tutti gli altri, a seconda del metodo considerato, si trovano ad un diverso stadio di ricerca e sviluppo. Il vantaggio della produzione diretta di idrogeno da biomasse sta nel fatto che in questo modo tale fonte di energia rinnovabile può essere utilizzata evitando l'elettrolisi e ottenendo così una efficienza complessiva maggiore. I processi utilizzati sono quelli di gassificazione (come per il carbone), che consiste nella trasformazione di un combustibile solido o liquido in

combustibile gassoso tramite la reazione parziale con l'ossigeno effettuata con l'apporto di calore necessario (combustione di una parte della biomassa oppure energia solare) allo svolgimento del processo endotermico, e di pirolisi (processo di degradazione ad alta temperatura che avviene in assenza di aria) (Cavallini e Del Col, 2010).

2.5 - Produzione di Idrogeno da energia solare: Cicli termochimici

Un'alternativa alla decomposizione elettrochimica dell'acqua è la decomposizione termochimica, detta termolisi, che utilizza solo energia termica per scindere la molecola di acqua. Una molecola di acqua può essere scissa direttamente usando calore a temperature superiori ai 2500 °C; per diminuire la temperatura di processo fino a valori di interesse pratico, molto al di sotto di quella richiesta per decomporre l'acqua direttamente, si possono realizzare reazioni chimiche a più passi successivi, utilizzando dei reagenti ausiliari che vengono consumati e rigenerati nel corso di tali processi che, per questo motivo, prendono il nome di cicli termochimici (Steinfeld, 2002). La reazione generale di formazione dell'idrogeno dalla molecola d'acqua è la seguente:



Per la 'separazione' dell'acqua in idrogeno e ossigeno serve energia, che per una corretta ed effettiva 'economia all'idrogeno' deve essere fornita da energie alternative e rinnovabili, e non da combustibili fossili (ha più senso per questi ultimi un impiego diretto, sia dal punto di vista economico che ambientale). La fonte di energia che maggiormente si presta a questo scopo è il sole, e la tecnologia di sfruttamento dell'energia solare che garantisce le temperature operative adeguate è il cosiddetto 'solare a concentrazione'. È opportuno a questo punto fare una digressione sui dispositivi di captazione solare a concentrazione.

2.5.1 – Dispositivi di captazione solare (solare a concentrazione)

La fonte energetica solare è notevolmente abbondante; si calcola infatti che l'energia solare che interessa la superficie terrestre in un anno sia pari a circa mille volte l'energia complessiva utilizzata nello stesso arco temporale per le attività umane. Le zone

caratterizzate da maggiore insolazione, oltre a quelle equatoriali, sono la zona sud-ovest degli Stati Uniti, la fascia dell'Europa mediterranea e l'Australia (*Kodama e Gokon, 2007*). La fonte energetica solare risulta però poco concentrata. Pertanto, per la sua utilizzazione industriale, è necessario un sistema che non solo sia capace di captare la radiazione ma anche di concentrarla.

In un sistema di concentrazione dell'energia solare una caratteristica fondamentale è il rapporto di concentrazione C , definito come il rapporto tra l'intensità dell'irraggiamento nella zona focale del sistema, e l'intensità dell'irraggiamento solare. Tale rapporto viene espresso in 'sun' o 'numero di soli' dove 1 *Sun* corrisponde all'intensità della radiazione solare locale.

$$C = \frac{\text{Intensità dell'irraggiamento nella zona focale}}{\text{Intensità dell'irraggiamento solare}} \quad (2.16)$$

I dispositivi di captazione e concentrazione sono classificabili in base alle temperature raggiungibili dal fluido termovettore e al rapporto di concentrazione C . Ad esclusione dei pannelli solari piani, tali sistemi captano unicamente la componente diretta della radiazione e, per impianti industriali, possono essere così classificati:

- sistemi a concentratori parabolici lineari;
- sistemi a disco o a concentratori parabolici puntuali;
- sistemi a torre solare;
- sistemi a doppia concentrazione.

I concentratori parabolici lineari sono caratterizzati da temperature operative del fluido termovettore comprese fra i 150°C e i 400°C , e da valori del rapporto di concentrazione fra 30 e 100 *soli* (*Kodama e Gokon, 2007*). Essi presentano una superficie riflettente di forma parabolica che concentra i raggi solari su una linea focale dove, in generale, è collocato un tubo ricevitore (Fig. 2.5.1.1 e Fig. 2.5.1.2)

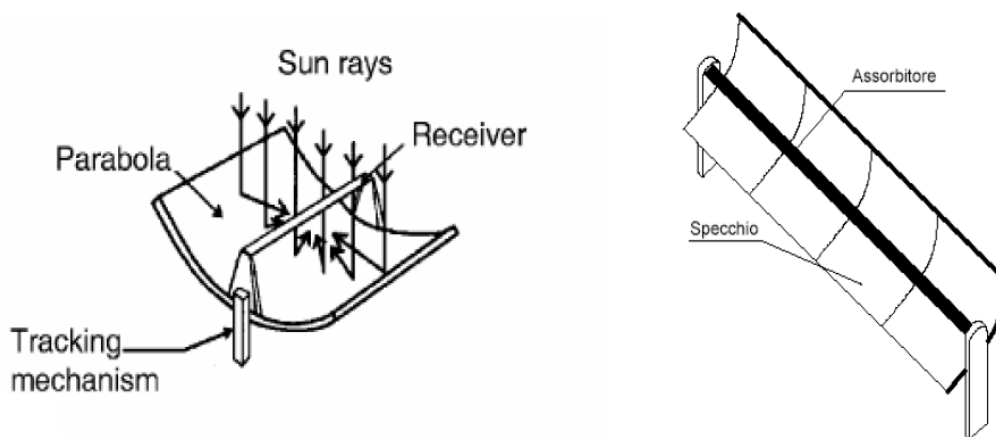


Figura 2.5.1.1 - Schema di concentratore parabolico lineare (Giovannelli, 2009)



Figura 2.5.1.2 - Esempio di concentratore parabolico lineare (Giovannelli, 2009)

I dischi solari o concentratori parabolici puntuali sono caratterizzati invece da temperature operative del fluido termovettore comprese fra 300°C e circa 1500°C (2000°C per particolari applicazioni da laboratorio) e da rapporti di concentrazione nel range $1000 \div 5000$ soli (Kodama e Gokon, 2007). Questi sistemi presentano uno specchio parabolico che riflette la radiazione solare in un fuoco puntuale, dove è posto il ricevitore. Generalmente sono provvisti di sistema di inseguimento solare su due assi. Le Figure 2.5.1.3 e 2.5.1.4 mostrano questo tipo di concentratori.

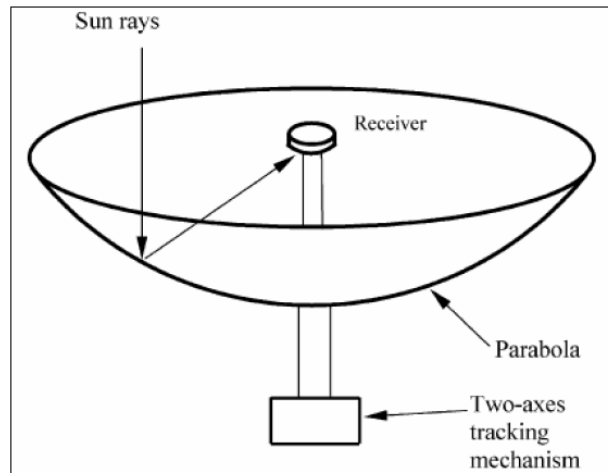


Figura 2.5.1.3 - Schema di concentratore parabolico puntuale (Giovannelli, 2009)



Figura 2.5.1.4 - Esempio di concentratore parabolico puntuale (Giovannelli, 2009)

Le torri solari sono caratterizzate da temperature operative del fluido termovettore comprese generalmente fra i 500°C e i 1000°C e da valori del rapporto di concentrazione fra 500 e 5000 *sol*. Consistono in un sistema di specchi piani (eliostati) dotati di sistema di inseguimento solare su doppio asse. Gli eliostati riflettono la luce solare e la “concentrano” per sovrapposizione di riflessioni su un ricevitore posto sulla sommità di una torre (Fig. 2.5.1.5 e Fig. 2.5.1.6) (Kodama e Gokon, 2007).

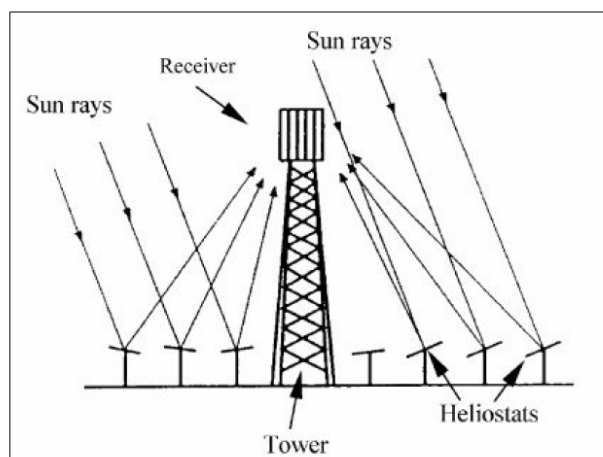


Figura 2.5.1.5 - Schema di sistema con torre solare (Giovannelli, 2009)



Figura 2.5.1.6 - Impianto a torre solare (centrale solare a Daggett in California) (Giovannelli, 2009)

Di recente sviluppo sono i sistemi a doppia concentrazione solare (Fig 2.5.1.7), che consistono in un campo di eliostati , un riflettore posto su una torre ed un ricevitore al suolo accoppiato ad un secondo concentratore (CPC). Il punto focale del riflettore iperboloidale superiore coincide con il target degli eliostati. Il CPC serve per migliorare ulteriormente la concentrazione dell'energia solare. Il fattore di concentrazione di questi sistemi è nell'intervallo $5000 \div 10000$ soli, e il ricevitore a terreno può raggiungere temperature superiori a $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Kodama e Gokon, 2007).

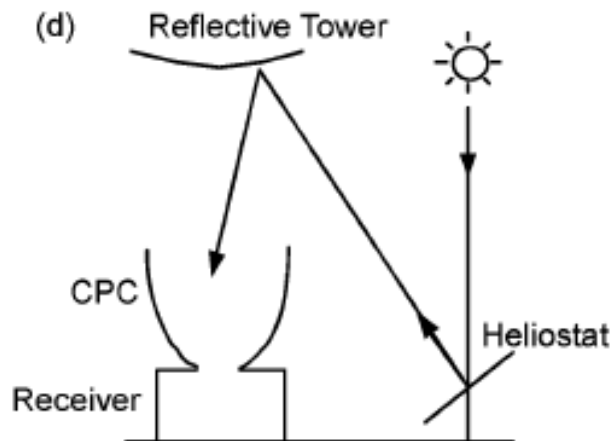


Figura 2.5.1.7 - Schema di impianto a doppia concentrazione (Kodama e Gokon, 2007)

Il sistema di captazione e, qualora necessario, di concentrazione della radiazione solare presenta una serie di perdite di natura differente che comportano una riduzione spesso anche notevole della potenza radiante messa a disposizione di un ricevitore rispetto a quella captata. Le perdite più ingenti sono dovute al non perfetto inseguimento della posizione del sole, imperfezioni geometriche dei captatori, imperfezioni ottiche dei captatori, presenza di zone d'ombra. Il rendimento complessivo di un ricevitore solare può essere definito come il rapporto tra l'energia effettivamente assorbita e l'energia solare proveniente dal concentratore (non vengono considerate perdite convettive e conduttive):

$$\eta = \frac{aIC - \varepsilon\sigma_n T^4}{IC} \quad (2.17)$$

dove I è l'intensità della radiazione solare, in $[W/m^2]$, T è la temperatura operativa del ricevitore, in $[K]$, C è il rapporto di concentrazione solare, in $[soli]$, σ è la costante di Stefan-Boltzmann, in $[\frac{W}{m^2K^4}]$, a e ε sono i coefficienti di assorbimento e di emissività del ricevitore (Kodama e Gokon, 2007).

La Figura 2.5.1.8 mostra l'andamento dell'efficienza del ricevitore in funzione della sua temperatura, per vari fattori C , considerando $a = \varepsilon = 1$ (ricevitore come corpo nero) e $I = 1000 W/m^2$. Si vede come a temperature elevate il rendimento diminuisca a causa delle maggiori perdite radiative (Kodama e Gokon, 2007).

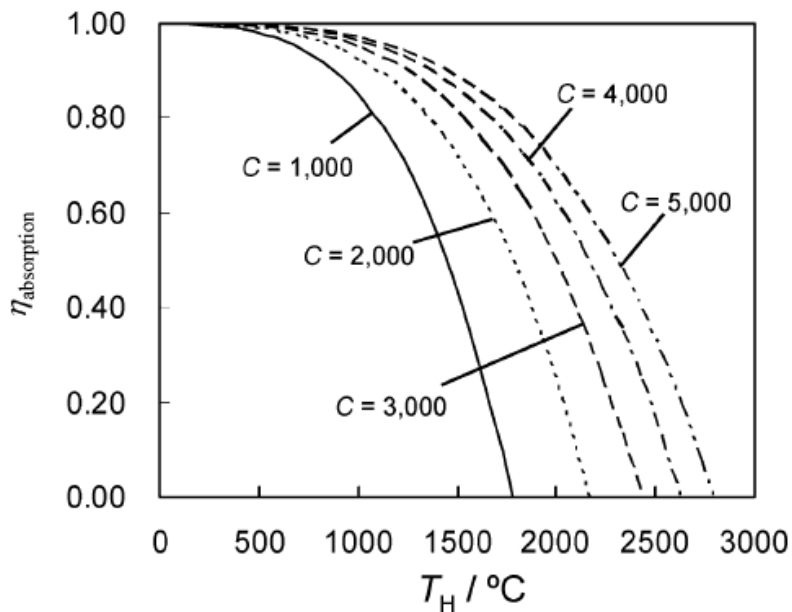


Figura 2.5.1.8 - Rendimento del ricevitore al variare della temperatura dello stesso, per diversi C (Kodama e Gokon, 2007)

2.5.2 - Cicli termochimici

Concentrando l'attenzione sulla reazione descritta nell'Eq. (2.15), che comporta formazione di idrogeno a partire da una molecola d'acqua, essa potrebbe essere nel più semplice dei casi ottenuta per scissione diretta, ovvero con un singolo step. Il processo viene detto termolisi diretta (Perkins e Weimer, 2009).

La termolisi diretta prevede la più vicina corrispondenza tra l'energia solare teorica necessaria e l'energia liberata dall'idrogeno quando è utilizzato. Tuttavia, la costante di equilibrio per la termolisi dell'acqua non è unitaria fino a quando non viene raggiunta una temperatura di circa 4300 K (figura 2.5.2.1, in cui vengono mostrate anche la variazione dell'energia libera di Gibbs, dell'entalpia e dell'entropia di reazione al variare della temperatura, alla pressione costante di 1 bar).

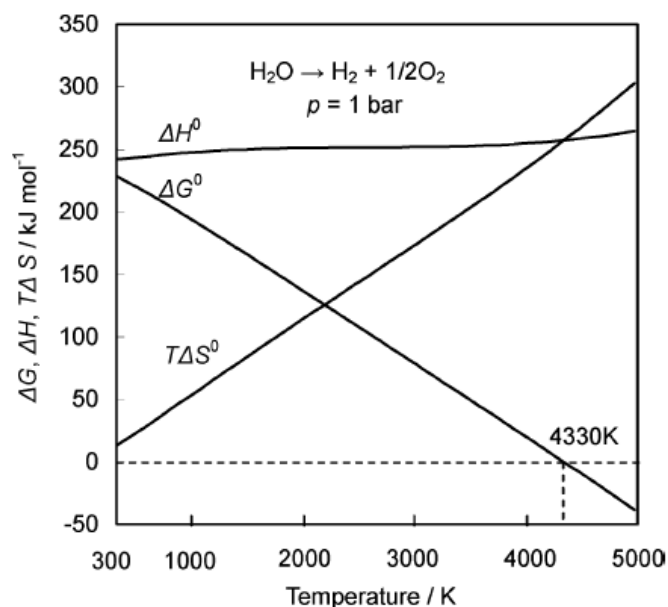


Figura 2.5.2.1 - ΔG^0 , ΔH^0 e $T\Delta S^0$ in funzione di T per la reazione di termolisi dell'acqua (Kodama e Gokon, 2007)

Queste temperature sono impraticabili non solo perché richiedono concentrazioni solari estremamente elevate, ma anche perché risulterebbe assai difficile la scelta di materiali adeguati a resistere a tali temperature. Inoltre, la termolisi diretta produce una miscela di H_2 e O_2 che se lasciata raffreddare diventa pericolosamente esplosiva: sarebbero necessarie dunque alte temperature per la separazione dei due prodotti. L'uso di membrane ceramiche porose a base di zirconio nel reattore sembra aver superato solo parzialmente tali difficoltà e si è rivelata una scelta non economicamente sostenibile nel prossimo futuro (Kodama e Gokon, 2007).

La principale alternativa alla termolisi diretta della molecola d'acqua è quella di utilizzare una serie di reazioni chimiche (step) che hanno lo stesso effetto netto. Tale processo, denominato 'ciclo termochimico' ('thermochemical water splitting cycle') è caratterizzato da una reazione endotermica iniziale ad alta temperatura ($700^\circ C \div 2000^\circ C$) che opera grazie all'energia solare, seguita da una o più reazioni esotermiche a più bassa temperatura che non richiedono l'apporto di energia solare (sono pertanto degli step reattivi 'off-sun'). Se le reazioni sono scelte accuratamente, lo stadio iniziale avverrà ad una temperatura più bassa rispetto a quella richiesta dalla termolisi diretta, garantendo così una riduzione delle perdite di energia e dei costi capitali e permettendo l'utilizzo di materiali convenzionali per il reattore (Kodama e Gokon, 2007).

Questo beneficio viene d'altro canto in parte compensato da un più alto calore di reazione per la fase solare, da maggiori perdite energetiche nei passaggi tra le varie fasi del ciclo e da una più grande complessità totale del processo chimico. Risulta quindi importante individuare e sviluppare quei cicli che hanno temperature di funzionamento relativamente basse, un numero limitato di reazioni e che danno opportunità di recupero energetico. Un programma realizzato dall' 'U.S. Department of Energy's Solar Thermochemical Hydrogen' ha valutato oltre 400 possibili cicli termochimici, fornendo per ognuno un punteggio in base ad alcuni criteri quali il numero di reazioni chimiche necessarie, l'idoneità ai vari sistemi di captazione e concentrazione solare, l'uso di prodotti chimici corrosivi o dannosi per l'ambiente e l'efficienza di funzionamento. Tra tutti i cicli, solo 9 sono stati scelti come possibili candidati: essi possono essere suddivisi in cicli ad alta e a bassa temperatura, in base alla temperatura operativa di funzionamento (*Kodama e Gokon, 2007*). I nove cicli sono elencati in dettaglio nella Tabella 2.5.2.1.

CICLO	STEP REATTIVI	TEMPERATURA [°C]
<i>Zn/ZnO</i>	$ZnO \rightarrow Zn + 0.5O_2$ $Zn + H_2O \rightarrow ZnO + H_2$	1600-1800 400
<i>FeO/Fe₃O₄</i>	$Fe_{3O_4} \rightarrow 3FeO + 0.5O_2$ $3FeO + H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + H_2$	2000-2300 400
<i>Carbonato di Cadmio</i>	$CdO \rightarrow Cd + 0.5O_2$ $Cd + H_2O + CO_2 \rightarrow CdCO_3 + H_2$ $CdCO_3 \rightarrow CO_2 + CdO$	1450-1500 350 500
<i>Cadmio ibrido</i>	$CdO \rightarrow Cd + 0.5O_2$ $Cd + 2H_2O \rightarrow Cd(OH)_2 + H_2$ $Cd(OH)_2 \rightarrow CdO + H_2O$	1450-1500 25 (elettrochimico) 375
<i>Sodio/Manganese</i>	$Mn_2O_3 \rightarrow 2MnO + 0.5O_2$ $2MnO + 2NaOH \rightarrow 2NaMnO_2 + H_2$ $2NaMnO_2 + H_2O \rightarrow Mn_2O_3 + 2NaOH$	1400-1600 627 25
<i>M-Ferrite (M = Co, Ni, Zn)</i>	$Fe_{3-x}M_xO_4 \rightarrow Fe_{3-x}M_xO_{4-\delta} + (\delta/2)O_2$ $Fe_{3-x}M_xO_{4-\delta} + \delta H_2O \rightarrow Fe_{3-x}M_xO_4 + \delta H_2$	1200-1400 1000-1200
<i>Zolfo-Iodio (S-I)</i>	$H_2SO_4 \rightarrow SO_2 + H_2O + 0.5O_2$ $I_2 + SO_2 + 2H_2O \rightarrow 2HI + H_2SO_4$ $2HI \rightarrow I_2 + H_2$	850 100 300
<i>Zolfo brido</i>	$H_2SO_4 \rightarrow SO_2 + H_2O + 0.5O_2$ $SO_2 + 2H_2O \rightarrow H_2SO_4 + H_2$	850 77 (elettrochimico)
<i>Cu-Cl ibrido</i>	$Cu_2OCl_2 \rightarrow 2CuCl + 0.5O_2$ $2Cu + 2HCl \rightarrow H_2 + 2CuCl$ $4CuCl \rightarrow 2Cu + 2CuCl_2$ $2CuCl_2 + H_2O \rightarrow Cu_2OCl_2 + 2HCl$	550 425 25 (elettrochimico) 325

Tabella 2.5.2.1 - Cicli termochimici di scissione della molecola d'acqua

Tutti i cicli ad alta temperatura coinvolgono la riduzione termica di un ossido metallico, per mezzo dell'energia fornita dalla sorgente solare. Nel primo step l'ossido viene completamente ridotto ad uno stato di valenza inferiore; successivamente, nella fase 'off-sun', l'ossido ridotto viene a contatto con vapor d'acqua per produrre idrogeno e rigenerare l'ossido originale. Questa è la struttura principale dei cicli a ossido metallico ('Metal oxide redox pair') più strettamente esaminati in letteratura, quali il ciclo Zn/ZnO e il ciclo FeO/Fe_3O_4 (Kodama e Gokon, 2007). Questi cicli constano di soli due step, che portano a un basso potenziale di perdite di energia tra le fasi del ciclo. Inoltre per questi cicli il processo di separazione dei prodotti di reazione è relativamente semplice, coinvolgendo una fase gassosa e una fase solida. Altra caratteristica fondamentale è che idrogeno e ossigeno sono generati in fasi differenti, eliminando quindi ogni possibilità di venire in contatto e generare così una miscela esplosiva.

La fase 'solare' del processo ha una semplice interfaccia con l'intermittente sorgente di energia radiativa. L'energia solare è immagazzinata nei legami chimici dei solidi prodotti; l'idrogeno può essere così prodotto continuamente operando semplicemente la reazione di idrolisi. Realizzando un buon stoccaggio, l'avvio e lo spegnimento del reattore solare non influiscono in maniera determinante sulla fase di idrolisi. Se si guarda all'energia libera di Gibbs delle varie reazioni di riduzione termica in funzione della temperatura (Figura 2.5.2.2) si capisce quanto sia giustificata la maggior diffusione del ciclo Zn/ZnO .

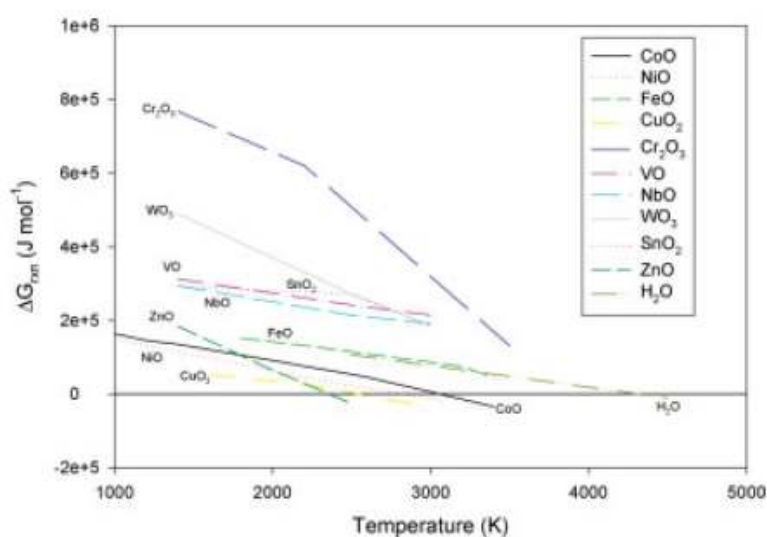


Figura 2.5.2.2 - Variazione dell'energia libera di Gibbs in funzione della temperatura (pressione atmosferica costante) per i vari ossidi metallici (Perkins e Weimer, 2009)

Tra tutti gli ossidi esaminati, che sono in grado di eseguire la successiva idrolisi, l'ossido di zinco ZnO ha la più bassa temperatura di decomposizione ed è in grado di garantire la massima efficienza. Esistono altri ossidi che riducono a basse temperature (Mn_3O_4 , CdO), ma che non hanno però un'alta costante di equilibrio (cioè c'è una bassa concentrazione di prodotti rispetto ai reagenti) per la scissione della molecola d'acqua sopra i 300 K. Anche il ciclo FeO/Fe_3O_4 (esaminato nel Paragrafo 2.5.2.1) ha ricevuto grande attenzione negli ultimi anni (*Kodama e Gokon, 2007*), tuttavia le temperature di esercizio sono molto elevate che per la coppia Zn / ZnO . La reazione di dissociazione dell'ossido di zinco verrà ampiamente trattata nei prossimi capitoli. Altri cicli termochimici, come quelli a base di CdO ed Mn_2O_4 operano a più basse temperature di riduzione, ma sono caratterizzati da un ulteriore step per la scissione della molecola d'acqua e possono dare reazioni collaterali indesiderate nelle fasi di separazione. Il ciclo Sodio-Manganese richiede inoltre grandi quantità d'acqua per recuperare tutto il sodio (*Perkins e Weimer, 2009*).

Per quel che riguarda i cicli a bassa temperatura a base di zolfo, in particolare il ciclo a base di zolfo e iodio, essi verranno descritti in dettaglio nel Capitolo 4. Il ciclo $Cu - Cl$ ibrido (sempre a bassa temperatura) sarà esaminato nel Paragrafo 2.5.2.2. Non citati in Tabella 2.5.2.1, ma comunque in fase di studio negli ultimi decenni, sono i cicli UT-3 (Paragrafo 2.5.2.3) e il ciclo $Fe - Cl$ (Paragrafo 2.5.2.4) (*Kodama e Gokon, 2007*).

2.5.2.1 - Cicli basati sugli ossidi di ferro ('ferrite processes')

I cicli a ossidi di ferro fanno parte, come il ciclo ZnO/Zn , dei cicli ad ossidi metallici ad alta temperatura. *Nakamura (1977)* studiò per il ciclo Magnetite/Wustite le seguenti reazioni, svolgendone un'analisi termodinamica:



La prima reazione di riduzione è fortemente endotermica ($\Delta H_{r_{298K}}^\circ = 319.5 \text{ kJ/mol}$) mentre la seconda di idrolisi a più bassa temperatura è leggermente esotermica ($\Delta H_{r_{298K}}^\circ = -33.6 \text{ kJ/mol}$). Le Figure seguenti 2.5.2.1.1 e 2.5.2.1.2 mostrano la variazione dell'energia libera di Gibbs della reazione in funzione della temperatura, confrontandola con quella di altri ossidi metallici a base di manganese e cobalto.

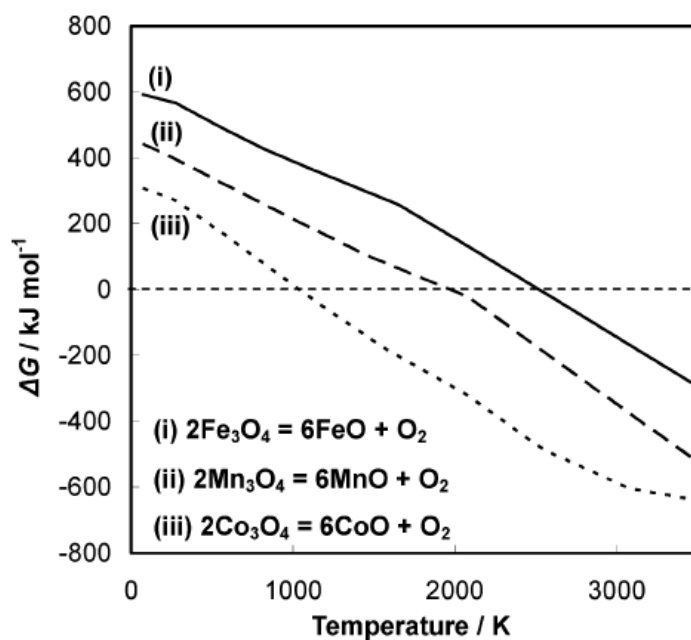


Figura 2.5.2.1.1 - Variazione energia libera di Gibbs con la temperatura della reazione di riduzione termica della magnetite e confronto con altre due reazioni di riduzione (Kodama e Gokon, 2007)

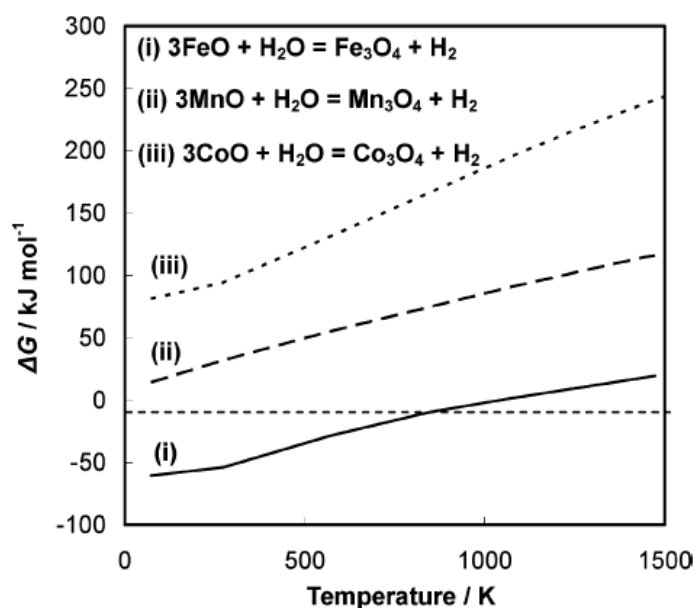


Figura 2.5.2.1.2 - Variazione energia libera di Gibbs con la temperatura della reazione di idrolisi della wustite e confronto con altre due reazioni di idrolisi (Kodama e Gokon, 2007)

Si nota come la reazione di riduzione per la magnetite avvenga a temperature sopra i 2500 K a pressione atmosferica. Dall'altro lato, la reazione di idrolisi avviene a temperature sotto i 1000 K e dunque più basse rispetto agli ossidi di cobalto e manganese che non sarebbero in grado di produrre idrogeno a temperature accettabili. Oltre a cobalto e manganese, anche altri ossidi a base di indio, stagno e tungsteno sono stati investigati

(Kodama e Gokon, 2007). Essi consentono reazioni di riduzione termica a più bassa temperatura rispetto al ferro (~1800 K) ma non garantiscono un'adeguata produzione di idrogeno nella fase di idrolisi a bassa temperatura. Ossidi a base di niobio hanno mostrato invece una produzione di H_2 del 99.7 % in idrolisi a 900 K, ma la reazione di riduzione termica dovrebbe avvenire a temperature improponibili attorno ai 3600 K (Kodama e Gokon, 2007).

Lavorando dunque sugli ossidi a base di ferro, si è trovata una soluzione per abbassare la temperatura richiesta per il primo step di riduzione termica : creare un mix di ossidi solidi di Fe_3O_4/FeO ed M_3O_4/MO , dove M è un generico metallo (Kodama e Gokon, 2007). Il ferro viene così parzialmente sostituito da un altro metallo combinando in tal modo una più bassa temperatura richiesta per la prima fase con l'ottima efficienza di produzione dell'idrolisi tipica degli ossidi di ferro. Come migliori candidati per svolgere il ruolo di metalli complementari al ferro sono stati indicati cobalto (Co), nichel (Ni) , zirconio (Zr) e manganese (Mn): si costituiscono così i cicli denominati ' a ferriti miste' (Kodama e Gokon, 2007).

Uno schema di base del processo termochimico a base di Fe_3O_4 è quello di Figura 2.5.2.1.3, in cui si notano in particolare le fasi liquida dell'ossido nella parte ad alta temperatura , e la fase solida nella parte di idrolisi.

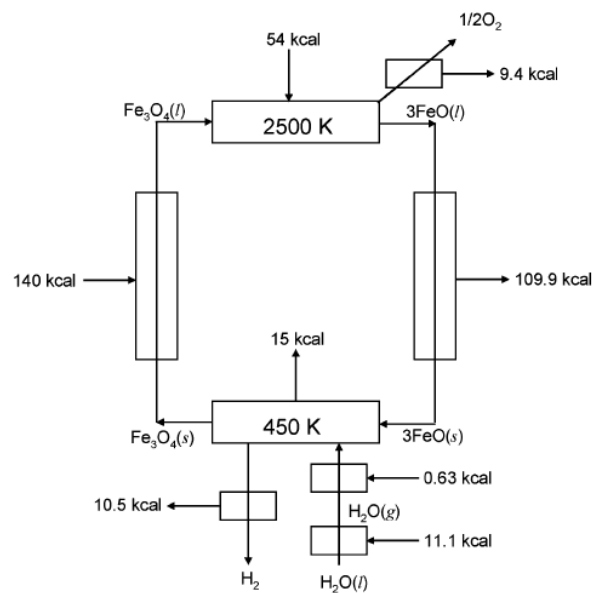


Figura 2.5.2.1.3 - Schema ideale di un ciclo termochimico a base di Fe_3O_4 (Kodama e Gokon, 2007)

L'energia richiesta per portare l' Fe_3O_4 a fase liquida è consistente (140 kcal) poiché comprende anche il calore di fusione. Nello schema sono indicati anche i calori esotermici ed endotermici nei vari passaggi della reazione. Esprimendo il rendimento sulla base del potere calorifico superiore dell'idrogeno prodotto (si trascurano eventuali spese per compressione),

$$\eta_{HHV} = \frac{HHV}{Q} \quad (2.20)$$

(con HHV potere calorifico superiore dell'idrogeno formato a partire dalla molecola d'acqua a temperatura e pressione ambientale, Q calore fornito dalla sorgente esterna solare), si è stimata un'efficienza di processo attorno al 35% (Kodama e Gokon, 2007). Tuttavia, se si riuscisse a recuperare tutto, o gran parte del calore rilasciato nella fase di raffreddamento dei prodotti di riduzione ('quenching', necessario per evitare la ricombinazione di FeO), il rendimento potrebbe raggiungere anche il 60% (Kodama e Gokon, 2007). La maggior parte delle perdite energetiche si verifica in corrispondenza della reazione di riduzione che necessita di elevate temperature. Tuttavia si è dimostrato che se si lavorasse a pressioni parziali dell'ossigeno in aria molto più basse ($10^{-7} \div 10^{-10}$ bar) la reazione sarebbe in grado di procedere anche a temperature attorno ai 1350 °C (Kodama e Gokon, 2007). È chiaro però che le apparecchiature necessarie a mantenere tali pressioni comporterebbero maggiori costi e altri input energetici nell'impianto. Altra soluzione per migliorare la reazione è di lavorare invece che in aria ambiente, in un flusso di azoto N_2 che garantirebbe anche una più facile asportazione dell'ossigeno prodotto dalla riduzione, eliminando la necessità della fase di quenching, che porta un cospicuo contributo di inefficienza (Kodama e Gokon, 2007). Un problema che si è riscontrato in questo processo è che con l'alternanza di fusione e solidificazione nel corso della ciclicità delle reazioni, si verifica un degrado delle proprietà reattive della wustite dovute a una parziale coagulazione e sinterizzazione in prossimità della superficie dell'ossido metallico.

Come menzionato sopra, la soluzione a miscugli di ossidi metallici solidi sembra essere la più efficace per risolvere i problemi riguardanti la sezione ad alta temperatura. Prendendo ad esempio la soluzione a mix solido $NiFe_2O_4$, essa presenta un punto di fusione più alto rispetto al FeO , che evita i problemi citati in precedenza. In Germania, il DLR (Centro Aerospaziale Tedesco) ha sviluppato un prototipo di reattore solare che captando la

radiazione solare concentrata, fornisce l'energia di reazione necessaria per la fase ad alta temperatura (Kodama e Gokon, 2007) : attraverso una finestra di quarzo, la radiazione solare scalda una matrice strutturata a nido d'ape costituita da una base in carburo di silicio coperta da uno strato di ferriti miste, che subiscono la reazione endotermica (la quantità di input di energia solare è ridotta a causa della bassa temperatura richiesta da questa reazione). Attraverso la struttura passa anche una portata di azoto. Inoltre, del vapore viene fatto passare attraverso il reattore per eseguire la fase di idrolisi. Tale concetto di reattore consente la rimozione continua dei prodotti ossigeno ed idrogeno. Difetto di questo reattore è che alle alte temperature, ossidi di ferro e carburo di silicio reagiscono formando composti indesiderati (Kodama e Gokon, 2007). Uno schema del reattore è presentato in Figura 2.5.2.1.4.

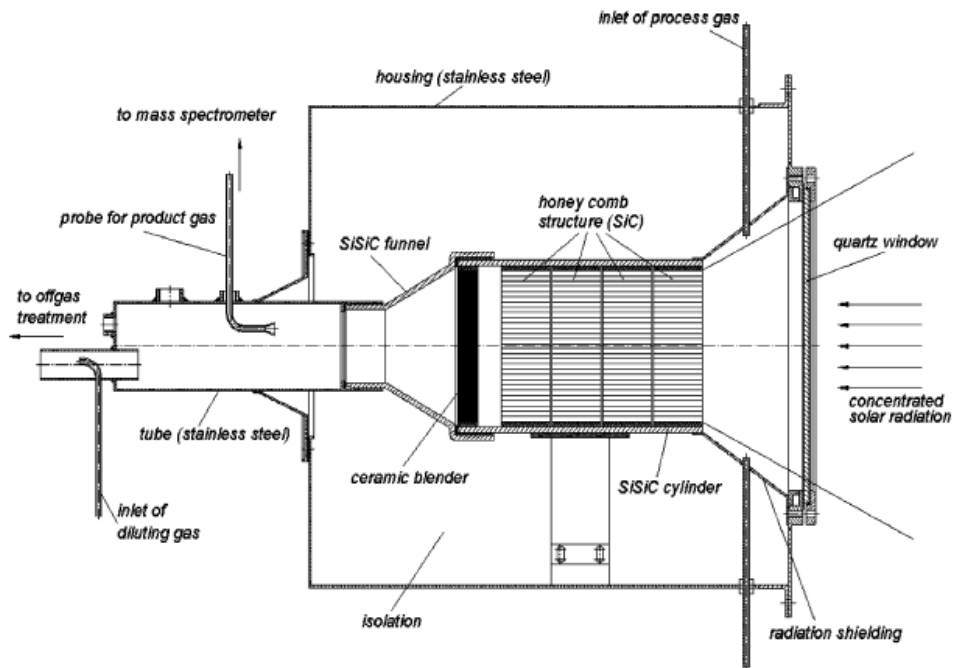


Figura 2.5.2.1.4 - Schema del reattore solare a ferriti miste presentato dal DLR (Kodama e Gokon, 2007)

Un altro tipo di reattore sviluppato negli ultimi anni è quello di Figura 2.5.2.1.5.

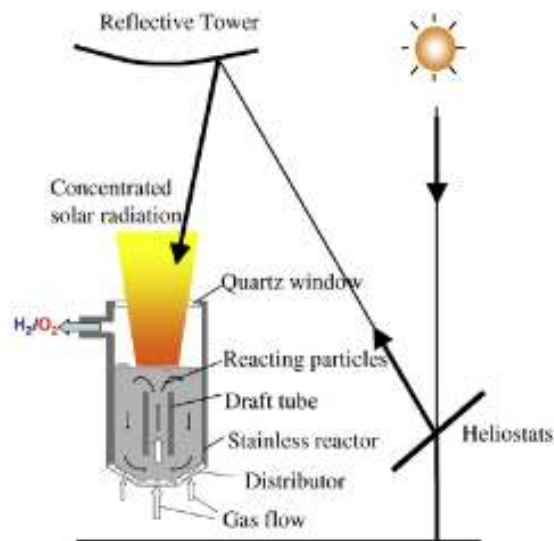
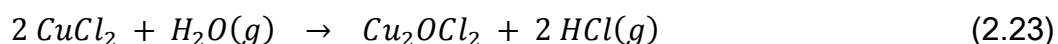
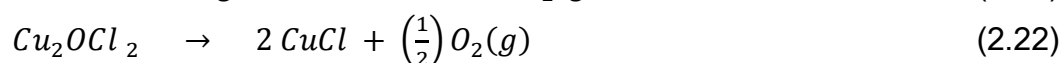
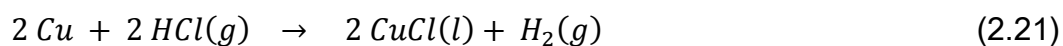


Figura 2.5.2.1.5 - Reattore solare a letto fluido combinato all'impianto a doppia concentrazione (Gokon & al., 2011)

Esso è un reattore solare che può essere abbinato, come si vede, a un sistema solare a doppia concentrazione, costituendo in pratica il ricevitore al suolo. All'interno del reattore, le particelle di ferriti miste formano un letto fluido che viene mantenuto in movimento da un flusso di gas inerte. Le particelle che si trovano nella parte più alta ricevono la radiazione solare passante attraverso la copertura trasparente di quarzo, si scaldano, reagiscono, e attraverso il movimento creato dal flusso vengono trasportate nella parte inferiore del reattore (dove poi verranno guidate verso la fase di idrolisi), cedendo il posto alle particelle sottostanti. In questo modo si crea nel letto fluido una temperatura operativa pressoché uniforme. Il rendimento produttivo di processo non è però molto elevato e inoltre si sono riscontrati problemi per il rischio di contatto tra particelle e finestra di quarzo (Kodama e Gokon, 2007).

2.5.2.2 - Ciclo Rame – Cloro ibrido

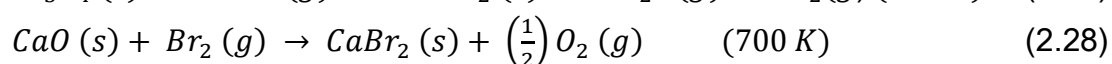
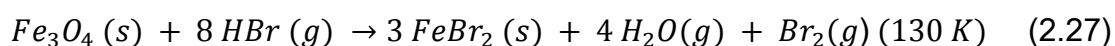
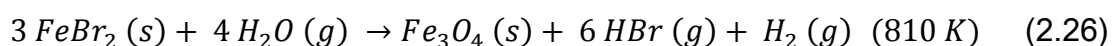
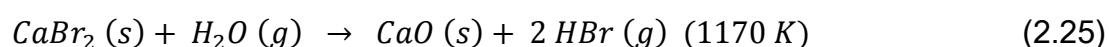
Il ciclo basato su rame (Cu) e cloro (Cl) è uno dei tentativi di sviluppo di cicli termochimici per la produzione di idrogeno con T minore o uguale a $550^{\circ}C$. Tale ciclo si basa su tre reazioni termochimiche globali, in cui sono prodotti H_2 , O_2 o HCl , e uno step elettrochimico in cui $CuCl$ viene scisso in Cu e in $CuCl_2$, come schematizzato di seguito:



La reazione di formazione dell'ossigeno è quella che avviene a più alta temperatura; l'ossigeno presente nel Cu_2OCl_2 viene infatti rilasciato a temperature che vanno dai 450 ai 550°C. Tale processo presenta temperature massime inferiori rispetto agli altri cicli e sembra promettente per un' effettiva 'fattibilità chimica' (Giovannelli, 2009).

2.5.2.3 - Cicli a base di Calcio (Ca) e Bromo (Br)

Il ciclo UT-3 è sicuramente il più conosciuto tra i cicli a base di *Ca* e *Br*. Fu per la prima volta testato all' Università di Tokyo nel 1970 (Giovannelli, 2009). Esso si compone di quattro reazioni fondamentali riportate di seguito:

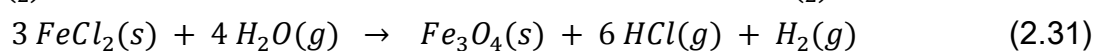
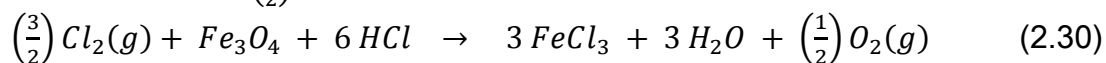
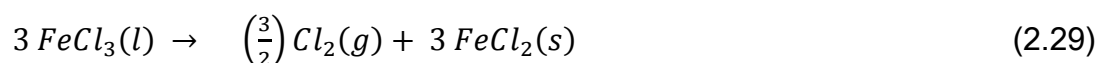


Le quattro reazioni avvengono in quattro reattori a letto fisso che contengono i reagenti solidi e i prodotti di reazione (Giovannelli, 2009). La prima reazione è più lenta dal punto di vista cinetico rispetto alle altre e pertanto costituisce un fattore limitante per l'intero ciclo poichè le reazioni avvengono tutte in contemporanea. Un altro aspetto penalizzante consiste nella natura stessa delle reazioni eterogenee gas-solido. Affinchè queste possano avvenire in reattori a letto fisso, il flusso gassoso attraverso di essi si deve invertire ogni due ore, dove in una prima fase hanno luogo reazioni endotermiche e in una seconda fase reazioni esotermiche e viceversa. Un impianto UT-3 è stato realizzato su scala sperimentale con una produzione di H_2 di 1 l/h per 100 h consecutive (Giovannelli, 2009). Una delle caratteristiche attraenti di tale ciclo è la temperatura di picco generalmente inferiore rispetto agli altri cicli termochimici presi in esame.

Mancano comunque informazioni dettagliate relative alle reazioni tra gas e solidi che caratterizzano tale ciclo. I reagenti nei letti fissi subiscono cambiamenti di volume in ciascuna reazione e dopo alcuni cicli di lavoro tuttora non sembra facile riuscire ad avere un'integrità dei letti in cui avvengono tali reazioni, essendo presenti molteplici meccanismi di degrado (diminuzione nel tempo della velocità di reazione, formazione di polveri, stabilità etc) (*Giovannelli, 2009*). Sono state esplorate alcune alternative: ad esempio l'Argonne National Laboratory ha proposto una variante del ciclo UT-3 (Ciclo *Ca – Br – Star*) che elimina i letti in cui avvengono le reazioni che coinvolgono composti a base di *Fe* e introduce uno step alternativo elettrolitico o a plasma freddo per la produzione di idrogeno da *HBr* (*Giovannelli, 2009*).

2.5.2.4 - Il ciclo Fe-Cl (Ispra Mark-9)

Un altro ciclo molto considerato è quello basato sulla presenza di sostanze di ricircolo a base di *Fe* e *Cl*. Sinteticamente può essere riassunto nelle seguenti tre reazioni globali:



La reazione per la produzione dell'idrogeno presenta una temperatura massima dell'ordine di 650°C , mentre la reazione globale per la produzione di ossigeno avviene a 150°C . I principali problemi relativi a tale processo risiedono nella difficoltà con cui avvengono la reazione di decomposizione di *FeCl₃* e di idrolisi di *FeCl₂* nell'ossido di ferro (*Giovannelli, 2009*).

Capitolo 3

ANALISI ENERGETICA ED ECONOMICA DEI PRINCIPALI METODI DI PRODUZIONE DI IDROGENO

3.1 – Efficienze di produzione – Stato dell'arte

Come visto nel Capitolo 2, i metodi più diffusi di produzione dell'idrogeno sono quelli che sfruttano i combustibili fossili. In particolare, la più comune filiera industriale è quella basata sullo steam reforming del gas naturale, seguita dalla gassificazione del carbone (quest'ultima realizzata in particolare in quelle regioni che non hanno accesso al gas naturale). Considerando il fatto che questi processi hanno già raggiunto una certa maturità industriale, essi presentano dei livelli di efficienza piuttosto elevati. In particolare, lo steam reforming del metano presenta dei rendimenti tra il 70% e l'85%, riferendosi al potere calorifico inferiore dell'idrogeno prodotto, mentre per quel che riguarda la gassificazione del carbone, i rendimenti variano tra il 55% e il 65% (*Ewan e Allen (2005), Muller-Langer & al. (2007), Coelho & al. (2010)*).

Coelho & al. (2010) hanno inoltre riportato elevate efficienze di processo anche per il cracking del metano (70%), per l'ossidazione di idrocarburi pesanti (48% ÷ 85%) e per la gassificazione delle biomasse (40% ÷ 50%). Punti chiave per valutare l'efficienza globale dei sistemi di produzione dell'idrogeno a partire da combustibili fossili sono la fonte di energia termica utilizzata per la reazione e il trattamento della CO_2 rilasciata a valle del processo. Se il calore di processo è fornito dai combustibili fossili, facendo riferimento per esempio al reforming del gas naturale, sarà bruciata nel processo fino al 20% della materia prima combustibile, e diminuirà così l'efficienza complessiva del processo (*Muller-Langer & al., 2007*). Se il calore di processo è fornito dalla radiazione solare concentrata, nel rendimento totale andrà invece conteggiata anche l'efficienza dei collettori. Come è

mostrato da *Muller-Langer & al. (2007)* la cattura della CO_2 rilasciata porta ad una spesa aggiuntiva di potenza elettrica, che determina una diminuzione del rendimento di circa 5 punti percentuali.

Considerando un'efficienza del 15% per il dispositivo fotovoltaico (*Ewan e Allen, 2005*) e del 70% per l'elettrolizzatore (*Muller-Langer & al., 2007*) il rendimento globale ideale da sole a idrogeno per un sistema PV-elettrolizzatore è pari a $0.15 * 0.7 = 10.5\%$. Considerando un'efficienza $eff = 90\%$ sia per il regolatore di carica che per l'inverter (*Joshi & al., 2011*) il rendimento complessivo del sistema diventerà pari a $0.15 * 0.7 * 0.9^2 = 8.5\%$. Analizzando i sistemi di produzione di idrogeno basati sul solare fotovoltaico, *Joshi & al. (2011)* hanno verificato sperimentalmente che l'efficienza energetica globale del sistema è tra il 3.68% e il 4.8% ; questi valori sono bassi a causa della bassa efficienza delle celle fotovoltaiche. Se si prende in considerazione l'efficienza dei moderni convertitori PV (20%, riportato da *Joshi & al. (2011)*), l'efficienza totale del sistema è circa dell' 11.5%.

Si è visto che l'energia elettrica utile all'elettrolisi può essere fornita anche da impianti idroelettrici e da turbine eoliche. Considerando che questi dispositivi hanno rendimenti rispettivamente intorno al 90% e al 55% , l'efficienza complessiva del sistema globale, assumendo l'efficienza dell'elettrolizzatore pari al 70%, avrà un valore effettivo rispettivamente del 63% e del 39% (*Ewan e Allen, 2005*).

Le efficienze di conversione per i sistemi di celle fotoelettrochimiche (PEC) sono ancora alla prime fasi di studio. Si ritiene, come riportato da *Dincer (2002)*, che questi dispositivi possano raggiungere un rendimento di conversione teorico massimo del 35%. I valori di efficienza per ora riportati in letteratura sono nell'intervallo compreso tra l' 1% e il 5% (*Dincer (2002)* e *Ewan e Allen (2005)*). Test di laboratorio hanno dimostrato che si possono raggiungere rendimenti del 18% ma solo per una bassa produzione di idrogeno (*Joshi & al., 2011*). Ci si aspettano comunque miglioramenti tecnologici e una veloce commercializzazione per questi dispositivi (*Joshi & al., 2011*). Come le celle PEC, anche i sistemi fotobiologici non sono ancora stati sviluppati commercialmente e sono ancora alla fase di studio e ricerca sperimentale; le efficienze riscontrate in letteratura per ora sono minori dell' 1% (*Joshi & al., 2011*).

I cicli termochimici di scissione della molecola d'acqua hanno rendimenti differenti da ciclo a ciclo, che dipendono dalle temperature di processo, dal numero delle reazioni coinvolte, dalla cinetica di reazione e dalle caratteristiche del reattore termico. Riferendosi ad esempio al ciclo ZnO/Zn , e allo schema principale di riferimento mostrato in Figura 5.1.1, l'efficienza globale varia nel caso si considerino o meno il recupero di calore dal quenching e dalla reazione esotermica, la ricombinazione parziale tra Zn e O_2 , e l'efficienza dello step di idrolisi. *Steinfeld (2002)*, (riportato da *Haltiwanger & al., 2010*), ha effettuato un'analisi termodinamica della produzione di idrogeno solare da ciclo termochimico a base di ossido di zinco. Nell'analisi è stato considerato un impianto a concentrazione solare della taglia di $90 MW_{th}$, un rapporto di concentrazione solare dei collettori uguale a 5000, e non sono stati presi in considerazione recuperi di calore e ricombinazione tra i prodotti zinco e ossigeno; l'efficienza dello step di idrolisi è stata inoltre posta uguale al 100%. Con queste assunzioni, tenendo conto del potere calorifico inferiore dell'idrogeno pari a $241 kJ/mol$, l'efficienza del processo è risultata pari al 29%; considerando un'efficienza ottica per i collettori solari del 58%, l'efficienza globale del sistema è risultata essere del 17%.

Steinfeld (2002) ha analizzato inoltre il rendimento del sistema ponendo un fattore di concentrazione solare pari a 10000 soli; l'efficienza globale del sistema è salita al 21%. *Charvin & al. (2008)*, riportato in *Haltiwanger & al. (2010)*, hanno analizzato un sistema di produzione termochimico ZnO/Zn prevedendo l'utilizzo di un impianto solare di taglia $55 MW_{th}$. In contrasto con *Steinfeld (2002)* gli autori hanno considerato il recupero di calore sia dal dispositivo di raffreddamento (quenching) che dall'idrolizzatore e inoltre hanno tenuto conto di una ricombinazione del 20% dei prodotti gassosi uscenti dal reattore termico (anche in questa analisi si è supposta una completa idrolisi). L'efficienza del ciclo, calcolata facendo riferimento al potere calorifico superiore dell' H_2 $HHV = 286 kJ/mol$, è risultata essere pari al 30.4%. Considerando un rendimento ottico del concentratore solare pari al 68.4% l'efficienza globale del sistema valutata dagli autori era del 20.8%. In conclusione, per i cicli ad ossidi metallici (in particolare per il ciclo ZnO), come riportato da *Coelho & al. (2010)*, le efficienze (da sole a idrogeno), sono di norma comprese tra il 17% e il 22%.

I rendimenti di conversione globale che possono essere raggiunti con i cicli termochimici a bassa temperatura (come quello Zolfo-Iodio), considerando un'efficienza di processo compresa tra il 35% e il 50% (*Perkins e Weimer, 2009*), e un'efficienza del collettore

solare pari al 60%, sono compresi tra il 21% e il 30%. Per questo ciclo *Coelho & al. (2010)* hanno valutato un'efficienza sole-idrogeno pari al 19%.

Infine, per quanto riguarda la produzione di idrogeno solare attraverso motori termici, è possibile considerare una efficienza pari al 60% per il collettore solare, del 65% per il motore termico, del 55% per il generatore elettrico e del 70% per l'elettrolizzatore: l'efficienza globale del sistema è pari al 15% (*Joshi & al., 2011*). *Coelho & al. (2010)* hanno valutato un'efficienza globale pari al 14%.

I valori delle varie efficienze appena descritte sono sintetizzati nella Tabella 3.1.1.

PROCESSO	RENDIMENTO ENERGETICO GLOBALE
Reforming solare del gas naturale	42% ÷ 51%
Gassificazione solare del carbone	33% ÷ 39%
Cracking solare del metano	42%
Gassificazione solare del coke di petrolio	30% ÷ 50%
Gassificazione solare delle biomasse	25% ÷ 30%
PV + elettrolisi	3.68% ÷ 11.5%
Idroelettrico + elettrolisi	63%
Eolico + elettrolisi	39%
PEC	1 ÷ 5%
Biofotolisi	<1%
Ciclo termochimico ZnO	17% ÷ 22%
Ciclo termochimico H_2SO_4	19% ÷ 30%
Solare a concentrazione + elettrolisi	15%

Tabella 3.1.1 - Efficienze dei principali sistemi di produzione di idrogeno

Come si può vedere l'efficienza maggiore è data dal sistema idroelettrico accoppiato all'elettrolizzatore. Ciò è dovuto all'elevato rendimento di conversione da energia meccanica a energia elettrica. Fatta eccezione per il processo appena citato, i processi di decarbonizzazione dei combustibili fossili presentano i valori di efficienza più elevati. I problemi legati a questi sistemi di produzione di idrogeno sono legati alla cattura dell'anidride carbonica (non considerata nella Tabella 3.1.1) e alla dipendenza da fonti di energia non rinnovabili, come metano e carbone.

I cicli termochimici hanno una maggiore efficienza rispetto ai sistemi PV-elettrolizzatore, soprattutto a causa della scarsa efficienza delle celle fotovoltaiche. I cicli a bassa

temperatura H_2SO_4 danno maggiori rendimenti rispetto a quelli ottenuti con i cicli ZnO/Zn . Tuttavia, essi sono fortemente influenzati da alcuni fattori come la ricombinazione di idrogeno e ossigeno, il recupero di calore dal quenching e dall'idrolisi, ecc. Ottimizzando queste fasi, l'efficienza del ciclo ZnO può aumentare considerevolmente (Steinfeld, 2002). Delle buone efficienze si ottengono attraverso l'elettrolisi da solare termico a concentrazione, mentre le celle PEC e i sistemi fotobiologici sono ancora in una fase di sviluppo.

Per quanto riguarda l'analisi delle efficienze è importante precisare che i valori riportati non sono forniti per confrontare in modo equo i vari processi; tra le varie metodologie elencate infatti, il modo in cui è definita l'efficienza cambia. Ad esempio, con lo steam reforming la spesa è il metano consumato, mentre per i cicli termochimici è la radiazione solare diretta. I valori di efficienza riportati quindi, sono da utilizzare per vedere come si comportano singolarmente i vari processi di produzione di idrogeno, ma non è detto che un processo sia più efficiente in termini assoluti di un altro, se questi hanno una 'spesa' diversa.

3.2 – Costi di produzione – Stato dell'arte

Il metodo di produzione scelto per la produzione di idrogeno da fonti rinnovabili deve essere competitivo con gli attuali processi a base di combustibili fossili, sia termodinamicamente che economicamente, per poter essere attuato con successo. In questo paragrafo quindi, i costi finali specifici dell'idrogeno saranno analizzati confrontando le diverse filiere di produzione.

Al fine di avere un confronto affidabile tra i vari costi dell'idrogeno riportati in letteratura, questi saranno aggiornati ad un anno comune (2011) e convertiti in Euro. Prima di tutto i costi sono riportati al prezzo equivalente relativo al 2011, prendendo in considerazione i tassi di inflazione negli ultimi anni in Europa e negli Stati Uniti d'America ottenuti da *Eurostat* (ed elencati in Tabella 3.2.1), e poi sono convertiti in Euro considerando il fattore di conversione medio delle valute tra il 1 maggio 2011 e il 30 aprile 2012 (sempre dati *Eurostat*, riportati in Tabella 3.2.2).

ANNO	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010
EU	2.1	2	2	2.2	2.2	2.3	3.7	1	2.1
USA	1.6	2.3	2.7	3.4	3.2	2.8	3.8	-0.4	1.6

Tabella 3.2.1 - Tassi di inflazione media annuale [%]

MESE	05/11	06/11	07/11	08/11	09/11	10/11
€/\$ [I]	1.4349	1.4388	1.4264	1.4343	1.377	1.3706
MESE	11/11	12/11	01/12	02/12	03/12	04/12
€/\$ [I]	1.3556	1.3179	1.2905	1.3224	1.3201	1.3162

Tabella 3.2.2 - Tassi di cambio mensili medi euro/dollaro

Per riportare il costo dell'idrogeno ad un anno comune, è stata usata la seguente equazione (Lemus e Duarte, 2010):

$$C_{a+1} = C_a(1 + IR_a) \quad (3.1)$$

dove C è il costo di produzione di idrogeno, a è l'anno in cui viene definito il costo dell'idrogeno e IR_a è il tasso medio di inflazione riportato in Tabella 3.2.1. Il tasso medio di cambio Euro/Dollaro (Tabella 3.2.2) è di $1 \text{ €} = 1.3671 \text{ \$}$. In questa analisi l'unità di energia per il confronto dei costi di produzione di idrogeno è il gigaJoule (GJ). Tutti i costi saranno dunque riportati in $[\text{€}/GJ]$, riferendosi al potere calorifico inferiore dell'idrogeno $LHV = 121 \text{ MJ}/kg$.

I costi dell'idrogeno per gigaJoule di energia disponibile possono essere confrontati con quelli valutati per il gas naturale, l'olio combustibile e il carbone, facendo riferimento all'*U.S. Energy Information Administration Annual Energy Outlook (2011)*. Il prezzo di riferimento del gas naturale è pari a $5.2 \text{ €}/GJ$. Esso è previsto in crescita in futuro, raggiungendo $8.1 \text{ €}/GJ$ nel 2025 e $9.5 \text{ €}/GJ$ nel 2035 (*U.S. Energy Information Administration Annual Energy Outlook, 2011*). Per l'olio combustibile ed il carbone i prezzi sono rispettivamente $22.8 \text{ €}/GJ$ e $3.3 \text{ €}/GJ$ nel 2010, e si prevede che saranno $27.6 \text{ €}/GJ$ e $3.6 \text{ €}/GJ$ nel 2025 e $30.2 \text{ €}/GJ$ e $3.9 \text{ €}/GJ$ nel 2035 (*U.S. Energy Information Administration Annual Energy Outlook, 2011*).

Ewan e Allen (2005) e *Muller-Langer & al. (2007)* hanno valutato i costi dell'idrogeno da reforming del gas naturale sia tenendo in conto che non tenendo in conto la cattura della CO_2 . I costi dell' H_2 trovati da *Ewan e Allen (2005)* sono stati 20.7 €/GJ se viene effettuata la cattura, 12.9 €/GJ se non viene effettuata; per *Muller-Langer & al. (2007)* i prezzi sono 10.9 €/GJ e 9.4 €/GJ, rispettivamente. *Coelho & al. (2010)* hanno valutato un costo dell'idrogeno tra i 15.5 e i 16.3 €/GJ, se l' H_2 è ottenuto tramite reforming solare del metano, tra i 4.5 e i 5.7 €/GJ, se ottenuto attraverso il reforming commerciale.

I prezzi dell'idrogeno sono relativamente bassi anche per quel che riguarda la decarbonizzazione di altri combustibili fossili. Il prezzo da gassificazione commerciale del carbone (*Coelho & al., 2010*) è 5.5 ÷ 6.9 €/GJ, mentre da gassificazione di biomasse il prezzo è di 7.3 ÷ 14.6 €/GJ.

I costi di produzione di idrogeno da biomasse valutati da *Lemus e Duart (2010)* sono sensibilmente più alti: variano tra 25.4 €/GJ per i sistemi distribuiti e 61.1 ÷ 113.9 €/GJ per quelli centralizzati. *Muller-Langer & al. (2007)* hanno stimato dei costi di produzione da gassificazione del carbone di 9.45 €/GJ se non è considerata la cattura di anidride carbonica, di 13.3 €/GJ, se invece lo è. Nelle stesse condizioni *Ewan e Allen (2005)* hanno valutato 20.5 €/GJ e 39.4 €/GJ rispettivamente, mentre per gassificazione solare delle biomasse riportano 65.2 €/GJ. Si ha un aumento dei costi quando ci si riferisce al reforming solare del metano; *Coelho & al. (2010)* ad esempio hanno stimato 25.8 ÷ 77.3 €/GJ.

I costi per l'idrogeno prodotto attraverso fotoelettrolisi stimati da *Lemus e Duart (2010)* sono 57.9 €/GJ per i sistemi connessi alla rete e 70.8 ÷ 230.6 €/GJ per sistemi isolati. I costi previsti da *Steinfeld (2002)* e *Ewan e Allen (2005)* sono 90 €/GJ e 190 €/GJ, rispettivamente.

I costi dei sistemi idroelettrico + elettrolisi previsti da *Lemus e Duart (2010)* sono 62.5 €/GJ e 47.2 €/GJ, rispettivamente, se gli stessi sono collegati alla rete, 91.7 €/GJ e 104.4 €/GJ, rispettivamente, in caso contrario. *Steinfeld (2002)* ha stimato i costi dei sistemi eolico + elettrolisi a circa 45 ÷ 76.5 €/GJ, mentre *Ewan e Allen (2005)* hanno stimato costi di 59.7 €/GJ per l'idrogeno tramite l'energia idroelettrica e di 76.9 €/GJ per l'idrogeno prodotto tramite turbine eoliche.

Lemus e Duart (2010) hanno riportato costi di produzione dell'idrogeno da cicli termochimici a ossidi metallici di 63.9 ÷ 91.7 €/GJ, mentre *Coelho & al. (2010)* hanno

stimato costi nell'intervallo di $30.1 \div 111.7 \text{ €/GJ}$. *Steinfeld (2002)* e *Charvin & al. (2008)* hanno stimato costi analoghi per l'idrogeno ottenuto da ciclo termochimico ZnO/Zn , nel range di $65.4 \div 176.5 \text{ €/GJ}$, a seconda delle condizioni operative.

Coelho & al. (2010) hanno riportato costi nell'intervallo compreso tra 20.6 €/GJ e 67.9 €/GJ per idrogeno prodotto da cicli termochimici a bassa temperatura Zolfo-Iodio. *Parkins e Weimer (2009)* hanno trovato costi simili (46.11 €/GJ), così come *Giaconia & al. (2007)*, che, per un processo combinato metanolo/ciclo termochimico Zolfo-Iodio, hanno valutato un costo specifico dell' idrogeno compreso tra 57.4 €/GJ e 77.9 €/GJ .

I costi per la produzione di idrogeno attraverso l'accoppiamento concentrazione solare/elettrolisi sono stati analizzati da *Lemus e Duart (2010)*, che hanno riportato un valore di 161.8 €/GJ .

Nella Figura 3.2.1 sono indicati i costi medi, in $[\text{€/GJ}]$ e $[\text{€}_{cent}/\text{kWh}]$, per i differenti sistemi di produzione di idrogeno: essi sono calcolati sulla base dei vari range di valori riportati in letteratura dai diversi autori. Sono inoltre schematizzati i valori minimo e massimo dei prezzi trovati in letteratura. Tra le varie tecnologie vengono mostrate, per completezza di informazione, anche quelle che utilizzano come fonte primaria l'energia nucleare.

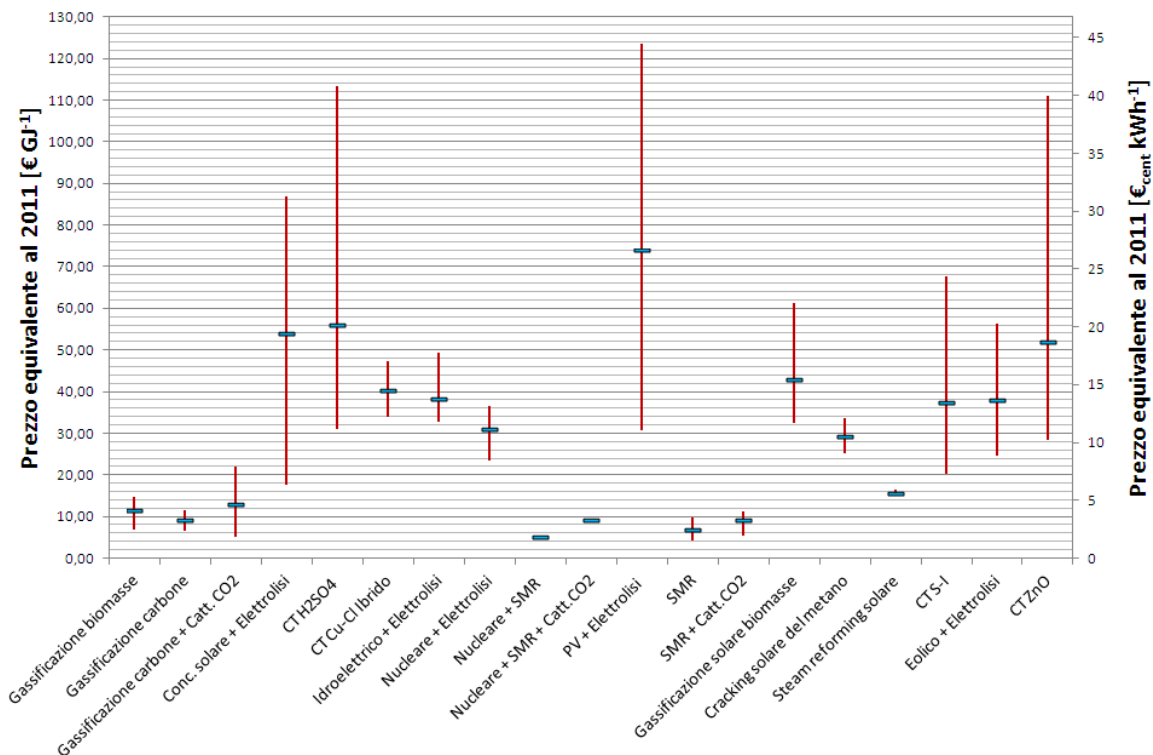


Figura 3.2.1 - Costi specifici medi dell'idrogeno prodotto secondo le varie tecnologie in $[\text{€/GJ}]$ e $[\text{€}_{cent}/\text{kWh}]$. La linea rossa identifica la gamma di valori compresa tra il minimo e il massimo dei prezzi riportati in letteratura dai vari autori.

Tutte le tecnologie riportate nella Figura 3.2.1 portano a prezzi finali dell'idrogeno che sono superiori a quelli valutati per il metano, il carbone e l'olio combustibile nell'anno 2011. Tuttavia, considerando il costo in rialzo previsto per i combustibili fossili nel prossimo futuro, come citato in precedenza, la produzione di idrogeno da fonti energetiche rinnovabili potrebbe divenire più competitiva. Questa potrebbe essere sostenuta attraverso politiche di incentivazione adeguate, dal momento che i processi a base di idrogeno sono a zero emissioni di carbonio, e se l' H_2 viene prodotto attraverso sistemi ad energia rinnovabile, viene completamente eliminata la dipendenza dai combustibili fossili.

Come si può vedere dalla Figura 3.2.1 i metodi di produzione di idrogeno basati sulla decarbonizzazione dei combustibili fossili sono i più economici. Tuttavia questi sistemi sono fortemente influenzati dai prezzi dei combustibili, che dovrebbero crescere in futuro; di conseguenza anche per il prezzo dell'idrogeno è previsto un incremento. *Lemus e Duart (2010)* hanno mostrato la relazione lineare che si verifica tra i costi dei combustibili fossili e il costo dell'idrogeno prodotto attraverso la decarbonizzazione degli stessi. I processi presi in considerazione dagli autori sono il reforming del metano centralizzato e distribuito e la gassificazione del carbone centralizzata, che sono i processi più comuni per la produzione di idrogeno, essendo quelli che presentano i prezzi più bassi. I costi valutati da *Lemus e Duart (2010)* si riferiscono ad una decarbonizzazione 'non solare', tuttavia la relazione lineare dovrebbe essere valida anche se il calore di processo è dato da collettori solari a concentrazione.

Muller-Langer & al. (2007) hanno previsto una crescita del prezzo dell'idrogeno prodotto da steam reforming del metano; questo sistema di produzione è inoltre limitato dall'esauribilità dei combustibile fossile e dalle restrizioni relative alle emissioni di gas serra. La Figura 3.2.1 mostra che la cattura e lo stoccaggio della CO_2 può svolgere un ruolo importante nella definizione del prezzo finale dell'idrogeno.

L'elettrolisi dell'acqua attraverso elettricità 'rinnovabile' determina un prezzo finale dell'idrogeno di circa 40 €/GJ, quando si utilizzano impianti idroelettrici e turbine eoliche. *Yumurtaci e Bilgen (2004)* hanno dimostrato che l'idrogeno prodotto attraverso questo tipo di sistemi può diventare più economicamente interessante se l'elettrolizzatore è collocato in una installazione preesistente, in modo da utilizzare solo la potenza in eccesso per la produzione di idrogeno. I costi valutati dagli autori per l'idrogeno prodotto attraverso un sistema idroelettrico con un fattore di capacità del 50% sono pari a 6.3 ÷ 13.9 €/GJ.

Produrre l'energia elettrica per elettrolisi da conversione fotovoltaica è poco conveniente, e si ottiene un prezzo finale del 60% superiore a quello valutato con altri metodi. Tra tutti i metodi di produzione di idrogeno rinnovabile, il sistema PV-elettrolisi è il secondo più costoso, e il suo prezzo finale potrebbe raggiungere più di 750 €/GJ, come riportato in *Muller-Langer & al. (2007)*. Ciò è dovuto al costo elevato delle celle PV e alle loro basse efficienze, ma considerando una diminuzione dei costi di queste ultime ed aumento dell'efficienza, ci si aspetta che i costi di produzione di idrogeno da PV possano continuare a decrescere nel prossimo futuro, avvicinandosi ai prezzi delle altre tecnologie di elettrolisi.

Il ciclo termochimico ZnO/Zn porta ad un costo finale dell' idrogeno pari a 91.8 €/GJ. L'analisi di *Steinfeld (2002)* mostra che il sistema di eliostati è l'elemento che influenza maggiormente il prezzo finale dell'idrogeno, essendo responsabile per il 44% dei costi totali di investimento. Di contro, il costo del ricevitore/reattore solare rappresenta solo il 13% dei costi totali. Tuttavia, i due elementi sono fortemente correlati; infatti, a flusso di prodotti uscenti fissato, l'efficienza del reattore determina la dimensione degli eliostati. Così, per una riduzione efficace dei costi si può agire aumentando l'efficienza del reattore (che si può ottenere ad esempio aumentando il rapporto di concentrazione) e riducendo il costo degli eliostati per unità di area. Prendendo a riferimento i dati di *Steinfeld (2002)*, gli autori hanno valutato che, aumentando l'efficienza del sistema dal 17% al 20% e al 25% si raggiunge una riduzione del costo finale dell'idrogeno del 17.6% e 47.1% rispettivamente. Una riduzione del costo degli eliostati per unità di superficie del 30% porta ad una riduzione sul prezzo finale del 15.2%. Considerando sia l'aumento di efficienza (fino al 25%) sia la diminuzione del costo degli eliostati, il prezzo finale dell' H_2 si riduce del 69.4%, arrivando a 23.4 €/GJ. La Tabella 3.2.3 evidenzia quanto appena citato: i dati riguardanti input solare, costi e produttività, sono quelli riportati da *Steinfeld (2002)*, relativi ad un impianto da 90 MW_{th} e ad un'area degli eliostati di 155172 m^2 .

Input solare sul campo di eliostati [MWh _{th} /anno]	Riduzione del costo degli eliostati [%]	Costo totale dell' H ₂ prodotto [M\$/anno]	Efficienza globale del sistema [%]	Produzione di H ₂ [MWh/anno]	Costo specifico dell'H ₂ [\$/kWh]	Riduzione del costo finale [%]
356896	0	9.360	17	60672	0.154	0.0
356896	0	9.360	20	71379	0.131	17.6
356896	0	9.360	25	89224	0.105	47.1
356896	30	8.124	17	60672	0.134	15.2
356896	30	8.124	20	71379	0.114	35.5
356896	30	8.124	25	89224	0.091	69.4

Tabella 3.2.3 – Riduzione del costo finale di produzione di idrogeno da ciclo ZnO/Zn, in base all'aumento di efficienza globale del sistema e alla riduzione del costo degli eliostati. Dati relativi a Steinfeld (2002)

Un rendimento globale del 25% non è così lontano dal valore massimo rilevato in letteratura, come si può vedere nella Tabella 3.1.1.

Un aumento del rapporto di concentrazione solare significa una maggiore efficienza di assorbimento del reattore, ma al tempo stesso significa una richiesta di maggiore precisione ottica del sistema di concentrazione e una disposizione più accurata degli eliostati. Pertanto, l'ottimizzazione economica di un sistema a concentrazione solare è un problema complesso (*Steinfeld, 2002*). Un ruolo determinante sul prezzo finale dell'idrogeno prodotto tramite questo tipo di processi è infine svolto dal dispositivo di quenching. In particolare, la fattibilità economica di tali sistemi è fortemente dipendente dallo sviluppo di una tecnologia di spegnimento dei prodotti di reazione Zn e O₂ che elimini la necessità di un gas inerte di raffreddamento (*Steinfeld, 2002*). Tenendo conto dell'aumento atteso del costo dei combustibili fossili, l'aumento dell'efficienza del ricevitore/reattore, la riduzione del costo degli eliostati e l'ottimizzazione del dispositivo di spegnimento potrebbero portare ad una produzione di idrogeno da ciclo termochimico ZnO/Zn economicamente competitiva. Aspettative simili valgono anche per i cicli termochimici a base di H₂SO₄, che presentano ad oggi il prezzo finale di produzione di idrogeno più basso rispetto a tutti i processi non basati sull'utilizzo di combustibili fossili.

Capitolo 4

ANALISI TEORICA DEI CICLI TERMOCHIMICI A BASSA TEMPERATURA BASATI SULLO ZOLFO

I cicli termochimici che si basano sullo zolfo sono stati tra i più analizzati e sviluppati, e sembrano essere tra i più promettenti dopo il ciclo a ossido di zinco (Giovannelli, 2009). Uno schema semplificato della famiglia di cicli basati sullo zolfo è riportato in Figura 4.1.

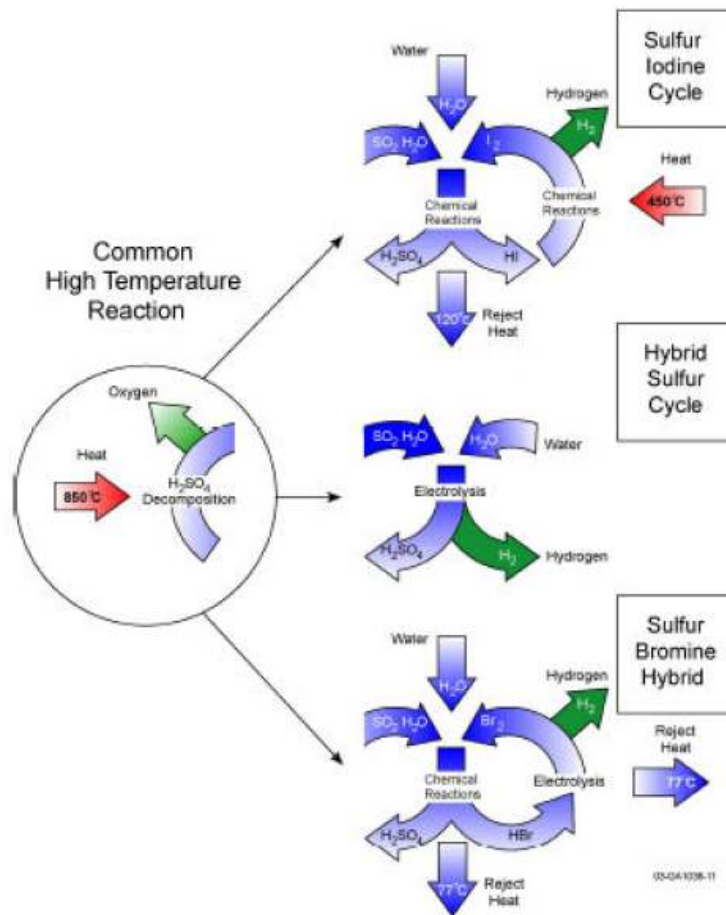
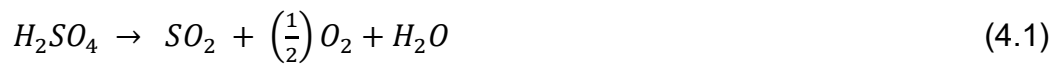


Figura 4.1 - Rappresentazione schematica dei principali cicli termochimici basati sullo zolfo (Giovannelli, 2009)

La reazione di decomposizione dell'acido solforico H_2SO_4 , in anidride solforosa SO_2 e H_2O , ad alta temperatura è comune a tutti i cicli appartenenti a tale famiglia. Il ciclo Zolfo-Iodio ($S - I$) e quello Zolfo-Bromo ($S - B$) coinvolgono reazioni che producono acido iodidrico HI o acido bromidrico HBr in soluzioni che devono essere separate e decomposte per dare origine all'idrogeno. Nel ciclo $S - I$ l'idrogeno viene prodotto mediante la decomposizione termica dell' HI , mentre nel ciclo a Zolfo Ibrido (spesso chiamato Westinghouse, WH) e nel ciclo $S - B$ tale step reattivo è di tipo elettrolitico (*Giovannelli, 2009*). Del ciclo Zolfo-Iodio si parlerà in dettaglio nel Paragrafo 4.3, mentre vengono riportati di seguito brevi cenni in merito agli altri cicli di interesse basati sullo zolfo.

4.1 – Il Ciclo Ibrido a Zolfo (WH)

Il ciclo si basa su una singola reazione termochimica globale e su un singolo passo elettrolitico per la produzione di idrogeno:



Biossido di zolfo (o anidride solforosa) e acqua reagiscono elettroliticamente per produrre idrogeno e acido solforico. Quest'ultimo viene decomposto termochimicamente per produrre biossido di zolfo e ossigeno. L'acido solforico prodotto in soluzione acquosa mediante elettrolisi deve essere preliminarmente concentrato, vaporizzato, e in seguito decomposto in SO_3 e acqua per poi dissociare ad alta temperatura l' SO_3 in SO_2 e ossigeno.

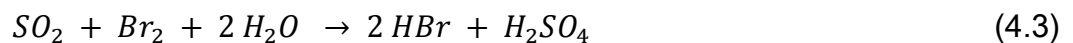
La Westinghouse Electric Corporation ha dimostrato la fattibilità di questo processo su una scala di 150 l/h nel 1976 (*Giovannelli, 2009*).

La presenza di sole due reazioni globali e il coinvolgimento unicamente di prodotti a base di zolfo, di acqua, di idrogeno e di ossigeno rendono tale processo molto attraente (*Giovannelli, 2009*). Peraltro, l'uso di composti piuttosto comuni fa sì che il loro approvvigionamento e le perdite di fluidi rappresentino problemi di importanza non primaria (*Giovannelli, 2009*). Inoltre lo step per la produzione di idrogeno, non richiedendo apporto energetico dall'esterno, può essere allocato lontano dalla sorgente termica

rendendo alcune problematiche molto più semplici da gestire e risolvere. Tale ciclo (in generale tutta la famiglia dei cicli a base di zolfo) si presta bene sia all'uso del nucleare come fonte esterna, sia della fonte solare. Tuttavia, almeno in linea di principio, se comparato con gli altri cicli puramente termochimici, sembra presentare un'efficienza inferiore a causa della necessità di potenza elettrica per operare il processo di scissione elettrolitica (Giovannelli, 2009). Ed è per tale ragione che gli sforzi di ricerca e sviluppo (oltre alle problematiche connesse con la scissione di SO_3 in SO_2 , tipiche di tutti i cicli della famiglia dello zolfo) sono praticamente tutti rivolti alla progettazione e ottimizzazione della cella elettrolitica (Giovannelli, 2009).

4.2 – Il Ciclo Ibrido Zolfo-Bromo (SB)

Il ciclo si basa su due step termochimici e uno elettrolitico per la produzione di idrogeno:



Un flowsheet schematico di tale ciclo è mostrato nella Figura 4.2.1:

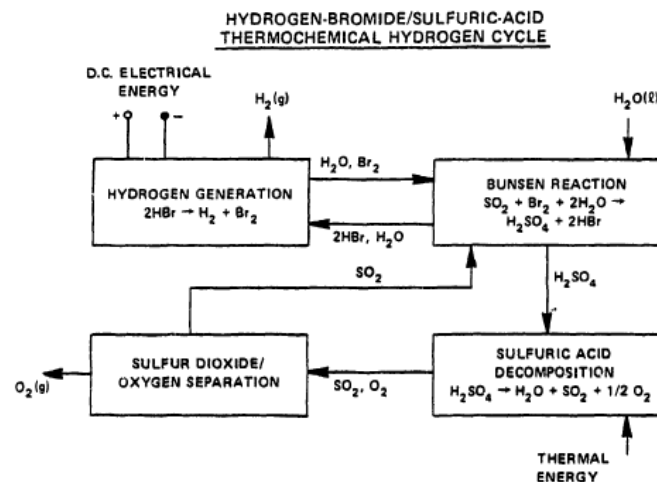


Figura 4.2.1 - Schema del ciclo ibrido SB (Giovannelli, 2009)

La prima reazione viene condotta in eccesso di bromo per spostare il più possibile la reazione verso i prodotti, nell'intento di avere acido solforico (ad elevate concentrazioni) e acido bromico il più possibile puri. L'acido solforico concentrato è decomposto in SO_2 in maniera praticamente identica agli altri cicli della famiglia zolfo. Nella cella elettrolitica il fluido entrante è una soluzione di HBr , con Br_2 praticamente assente.

Questo ciclo è stato sviluppato anzitutto all'interno del trattato Euratom e un impianto su scala sperimentale (produzione di 100 l/h) ha lavorato per circa due anni nella sezione Euratom ISPRA (Giovannelli, 2009). Se comparato con il ciclo WH, tale processo sembrerebbe avere un'efficienza inferiore, considerando peraltro che il WH è nettamente più semplice con un presunto minor consumo di potenza elettrica (Giovannelli, 2009). Anche in questo caso la ricerca e lo sviluppo sono in buona parte concentrati sull'elettrolizzatore (Giovannelli, 2009).

4.3 – Il Ciclo Zolfo-Iodio (S-I)

Il ciclo Zolfo-Iodio comprende oltre alla già citata reazione di dissociazione dell'acido solforico altri 2 step reattivi, come schematizzato in Figura 4.3.1.

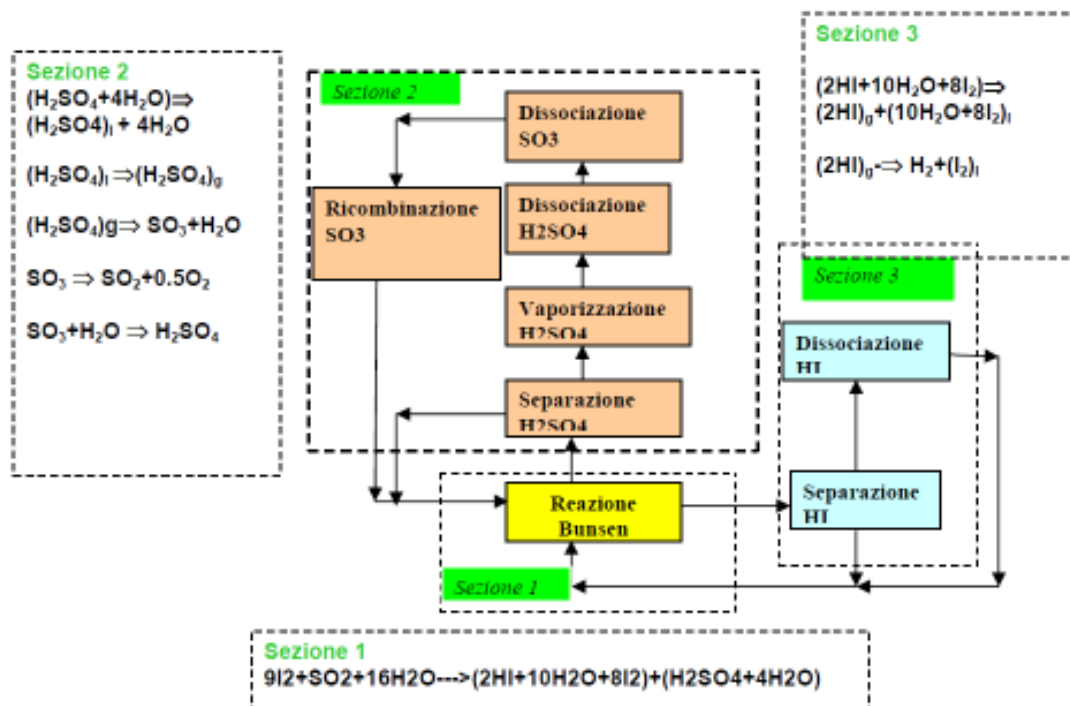
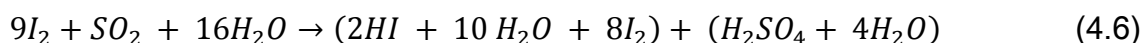


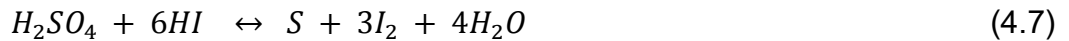
Figura 4.3.1 - Step principali nel ciclo S-I (Giovannelli, 2009)

Nella prima sezione avviene la cosiddetta ‘reazione di Bunsen’ nella quale l’anidride solforosa SO_2 viene ossidata ad acido solforico in una soluzione acquosa di I_2 a $70^\circ C$ circa, producendo la specie ridotta acido iodidrico, HI . Esistono, comunque, varie versioni, a seconda delle soluzioni studiate, per la separazione dei due acidi prodotti, entrambi in fase liquida, alla temperatura di interesse. Ad esempio la reazione presa a riferimento da General Atomic Co. è la seguente (Giovannelli, 2009):

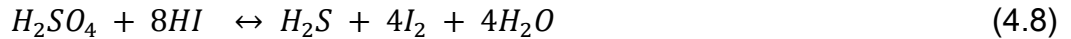


Tale reazione esotermica avviene a $120^\circ C$ circa e produce due fasi liquide immiscibili: la prima, denominata HIx , una soluzione acquosa di iodio e acido iodidrico, la seconda una soluzione acquosa di acido solforico. In tale reazione si nota la presenza di un eccesso di iodio, giustificato dal fatto che sia la reazione di Bunsen che l’operazione di separazione delle due fasi liquide contenenti i due acidi prodotti sembrerebbero essere, in questo modo, notevolmente facilitate. L’ottimizzazione della reazione risulta essere una questione particolarmente complessa a causa dei seguenti motivi (Giovannelli, 2009):

- Sono coinvolti tre reagenti (e non due): sono presenti due elettroliti forti (in fase liquida) e diverse reazioni a tre corpi, che coinvolgono per esempio la reazione dello iodio con acido iodidrico con formazione di composti poli-iodidrici o con formazione di composti particolari quali I_2SO_2 . In letteratura si registra una scarsità di dati relativamente a tale reazione: sia lo *JAERI* (*Japan Atomic Energy Research Institute*) che il *GA* (*Georgia Institute of Technology*) hanno condotto esperimenti a riguardo, volti principalmente alla definizione delle condizioni operative per separare le due fasi liquide, per temperature che vanno da quella ambiente fino a circa $90^\circ C$ (*JAERI*) e fino a $120^\circ C$ (*GA*).
- Va prevista una serie di vincoli “chimico-fisici” che consentano di inibire una serie di reazioni indesiderate (separazione degli acidi, reazioni parassite e così via) che sembrerebbero avvenire sotto certe condizioni (Giovannelli, 2009). In particolare la presenza di acido solforico e acido iodidrico concentrati in soluzione e i livelli di temperatura cui si suppone avvenga la separazione delle due fasi liquide sembrerebbero comportare la presenza di ulteriori composti che, ovviamente, renderebbero complicata la “chiusura” del ciclo $S - I$. Da un lato si potrebbe avere la formazione dello zolfo secondo la reazione seguente:



oppure, dall'altro, dell' H_2S , come qui di seguito riportato:



Con il secondo step reattivo la soluzione acquosa di acido iodidrico e iodio proveniente dalla reazione di Bunsen, previa distillazione dell'acido iodidrico, viene dissociata termicamente in H_2 e I_2 gassosi a circa $220 - 330^\circ C$. La decomposizione dell'acido iodidrico in idrogeno e iodio avviene secondo la reazione (1 step) di seguito riportata:



Tale reazione è lenta in fase gassosa e presenta un andamento della costante di equilibrio che risente poco della variazione della temperatura.

La seconda reazione è la dissociazione dell'acido solforico. Tale acido viene preventivamente separato, concentrato, e riscaldato fino ad arrivare allo stato vapore (Figura 4.3.1) intorno a $850^\circ C$. Questo è, all'interno del ciclo, lo step reattivo maggiormente endotermico. Tale sezione può essere, a sua volta, suddivisa nelle seguenti sottosezioni:

- Concentrazione dell'acido solforico liquido in ingresso in soluzione acquosa proveniente dalla sezione Bunsen;
- Vaporizzazione dell' H_2SO_4 liquido;
- Deidratazione dell'acido solforico secondo la seguente reazione:



- Decomposizione di SO_3 secondo la seguente reazione:



L'acido solforico in ingresso, proveniente dalla sezione Bunsen, si trova in soluzione acquosa.

Tale soluzione va concentrata (processo endotermico). Il livello di concentrazione che si raggiunge è un parametro di fondamentale importanza: da un lato, un incremento del livello di concentrazione comporta una maggiore potenza termica che deve essere fornita, dall'altro vanno raggiunte elevate concentrazioni di H_2SO_4 al fine di favorire il processo di scissione dello stesso con formazione di SO_2 (Giovannelli, 2009). La fase successiva consiste nella vaporizzazione della soluzione acquosa con acido solforico concentrato: è infatti rilevante che la reazione di deidratazione della soluzione avvenga in fase vapore in quanto l'acido solforico risulta essere molto stabile in fase liquida (Giovannelli, 2009). Non sono disponibili in letteratura studi sulla cinetica chimica di tale reazione: tuttavia alle temperature cui si suppone che avvenga, tale reazione è ritenuta istantanea e completa (Giovannelli, 2009).

L' SO_3 va successivamente decomposto in SO_2 e O_2 . Tale reazione è fortemente endotermica ed è favorita per basse pressioni e, ovviamente, per alte temperature (Figura 4.3.2).

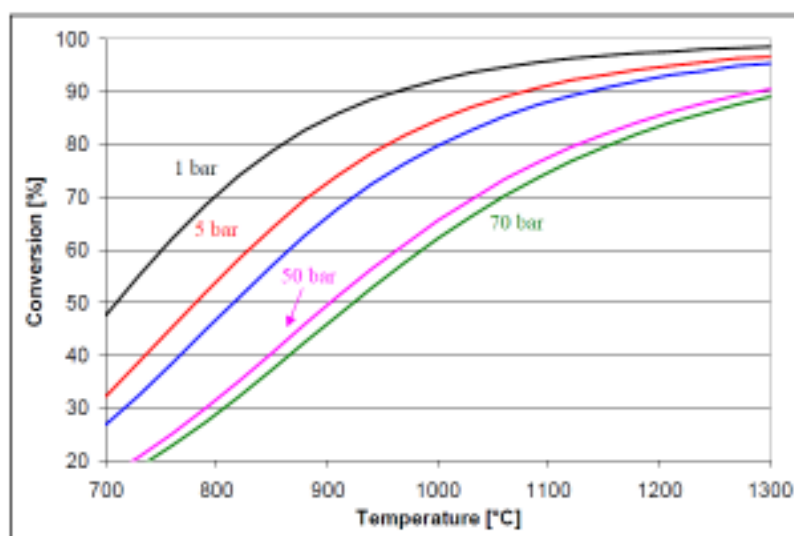


Fig. 4.3.2 - Percentuale di SO_2 formato all'equilibrio per differenti condizioni di decomposizione (Giovannelli, 2009)

Anche la scelta della temperatura operativa sarà data da un compromesso tra l'efficienza di conversione dell' SO_3 in SO_2 e O_2 e i costi legati alla disponibilità a più elevata temperatura della fonte energetica primaria, senza contare la sfida tecnologica che comporta la realizzazione di reattori per ambienti fortemente acidi a temperature superiori a 900 – 950°C.

Relativamente agli aspetti cinetici della reazione di decomposizione di SO_3 , alcuni studi sono presenti in letteratura. In particolare, riferendosi ad una reazione non catalizzata per temperature da $750^\circ C$ a $950^\circ C$, a diversi livelli di pressione e varie concentrazioni dei reagenti, è stata dedotta la seguente legge cinetica semi-empirica (Giovannelli, 2009):

$$\frac{dSO_3}{dt} = -32000e^{\frac{-95 \text{ kJ}}{RT}} [SO_3]^{0.45} \text{ mol/s} \quad (4.12)$$

Ciò comporterebbe, per temperature di reazione dell'ordine di $850^\circ C$, la necessità di un reattore di notevoli dimensioni (per livelli di produzione di idrogeno su larga scala) non accettabile da un punto di vista economico. Pertanto la reazione, nei range di temperatura e pressione adeguati per il ciclo $S - I$, deve essere catalizzata.

4.3.1 – La sezione ad alta temperatura del ciclo Zolfo-Iodio

La sezione ad alta temperatura del ciclo zolfo-iodio presenta numerosi punti problematici che necessitano approfondimento per la messa a punto del processo (Giovannelli, 2009). Dagli anni '80 ad oggi sono stati ideati vari schemi di processo. Tra essi i primi sono basati su alimentazione da fonte nucleare mentre i più recenti sono stati concepiti per alimentazione da fonte solare (Giovannelli, 2009). Di seguito viene riportato uno degli schemi più innovativi dell'apparato sviluppato per la sezione di dissociazione dell' H_2SO_4 : il riferimento è il lavoro del progetto nazionale ENEA "TEPSI", volto alla messa a punto di un flowsheet di riferimento per la futura realizzazione di un impianto dimostrativo (altri progetti sviluppati nei decenni scorsi sono comunque disponibili in letteratura, come il progetto europeo *HYTHEC*) (Giovannelli, 2009).

Con riferimento all'utilizzo della fonte solare, ENEA ha messo a punto uno schema di impianto utilizzato quale riferimento nel progetto TEPSI (Tecnologie Innovative per il Sistema Idrogeno). Tale schema presenta alcuni concetti innovativi (Figura 4.3.1.1):

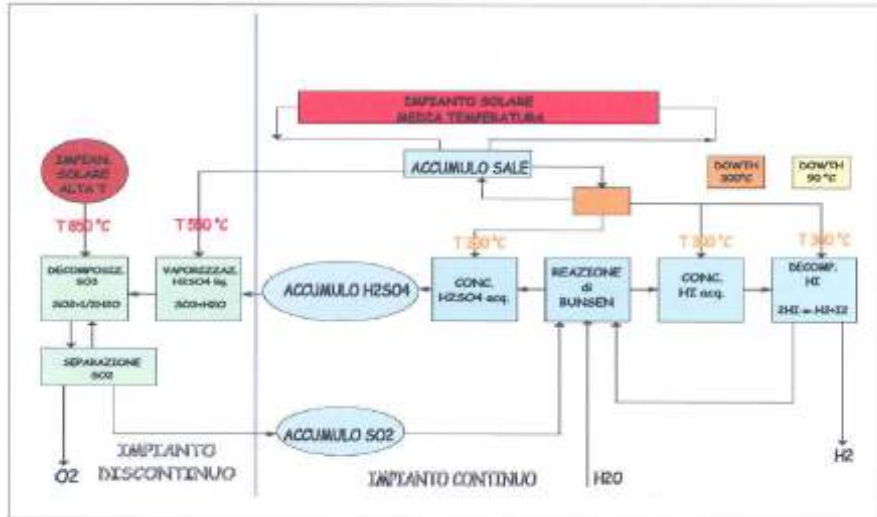


Figura 4.3.1.1 - Schema di processo ENEA (Giovannelli, 2009)

- presenza di due sistemi differenti per la captazione della radiazione solare, uno che consenta di ottenere elevate temperature (circa 850 °C) laddove ve ne sia necessità (nella sezione di decomposizione dell' H_2SO_4) e un secondo, a media temperatura (550 °C), per i fabbisogni legati alle richieste delle altre sezioni d'impianto (Giovannelli, 2009).
- integrazione di una sezione d'impianto che lavori in modo discontinuo (decomposizione dell' H_2SO_4) e che, pertanto, possa operare seguendo la disponibilità della fonte primaria, e la restante parte dell'impianto concepita per lavorare in continuo grazie a un sistema di accumulo a sali fusi. L'interfaccia tra le due sezioni viene effettuata tramite accumuli di H_2SO_4 e SO_2 (Giovannelli, 2009).

Il reattore/ricevitore solare, dove ha luogo la dissociazione dell' SO_3 in SO_2 e O_2 , è l'apparato critico dell'intera sezione e, nell'ambito del progetto TEPSI, gran parte delle attività di ricerca e sviluppo, sono volte alla messa a punto di tale sistema (Giovannelli, 2009). In base a una valutazione preliminare dei fabbisogni di potenza termica di tale sezione, è stato calcolato che siano necessari:

- 210 kJ/mol di SO_2 per la vaporizzazione dell' H_2SO_4 ;
- 144 kJ/mol di SO_2 per la sua dissociazione.

Nel totale il calore richiesto per l'intera sezione di concentrazione e decomposizione

solforica è pari a 445 kJ/mol di H_2 , in linea con quelli presentati da altri autori.

4.3.2 – Reattori solari per la dissociazione dell' H_2SO_4

Da quanto emerso dallo stato dell'arte, i sistemi utilizzabili per effettuare la dissociazione dell' H_2SO_4 per via solare possono essere distinti in:

- Reattori a irraggiamento diretto nei quali la carica viene direttamente colpita dalla radiazione solare concentrata (come il reattore a cavità rotante studiato per il ciclo ZnO/Zn) (Giovannelli, 2009).
- Sistemi assorbitore - reattore nei quali le due funzioni di assorbimento della radiazione solare e di cessione della potenza termica alla carica avvengono in apparati distinti. In tal caso si rileva la presenza di un circuito intermedio percorso da un opportuno vettore termico (Giovannelli, 2009).

Nel primo caso i reattori presentano alcuni vantaggi quali la possibilità di raggiungere temperature a livello locale anche molto elevate e di poter sfruttare, ove possibile, eventuali effetti fotocatalitici. Svantaggi rilevanti sono legati alla presenza, in tutti quei casi in cui l'ambiente debba essere separato dal contatto con l'aria esterna, di una finestra trasparente. Quest'ultima impone limitazioni notevoli sulle condizioni di esercizio come, ad esempio, sulla pressione interna. Inoltre la finestra presenta problemi di abrasione e sporco con conseguente rapido decadimento delle proprietà di trasmissività (Giovannelli, 2009). Inoltre i reattori a irraggiamento diretto hanno un altro grave svantaggio legato alla natura aleatoria della disponibilità della fonte solare. Ciò significa che, nei casi in cui la carica venga direttamente scaldata dalla radiazione solare, si risente notevolmente dei transitori di lungo e di breve periodo e ciò comporta il crollo delle prestazioni del reattore. In aggiunta si deve considerare che l'ambiente di lavoro è fortemente corrosivo (Giovannelli, 2009).

Di contro i vantaggi correlati a una configurazione assorbitore – reattore sono legati principalmente alla possibilità di ottimizzare apparati (il ricevitore e il reattore ove hanno sede rispettivamente l'assorbimento della radiazione solare e la reazione di dissociazione dell' H_2SO_4) dedicati a un'unica funzione (Giovannelli, 2009). Inoltre la presenza di un loop

intermedio con un fluido vettore termico consente di svincolare il funzionamento discontinuo del ricevitore (dovuto alla natura della fonte solare) dal funzionamento in continuo del reattore (auspicabile per qualsiasi impianto chimico di grande taglia) grazie alla possibilità di prevedere accumuli intermedi del fluido vettore (Giovannelli, 2009). Un altro vantaggio considerevole è la possibilità di utilizzare per il reattore il know-how già esistente poichè potrebbe essere concepito come i reattori messi a punto per l'impianto chimico accoppiato con fonte nucleare (Giovannelli, 2009).

Non potendo essere effettuata una scelta preliminare univoca sulla tipologia del reattore, sono state esplorate entrambe le possibilità (Giovannelli, 2009). Per i reattori a irraggiamento diretto, nel presente capitolo si cita brevemente l'attività di ricerca svolta nel progetto nazionale TEPsi in collaborazione con il gruppo di ricerca di *Chimica delle Alte Temperature del Dip. di Chimica de "La Sapienza" a Roma*.

Lo schema generale dell'impianto sperimentale studiato è presentato in Figura 4.3.2.1.

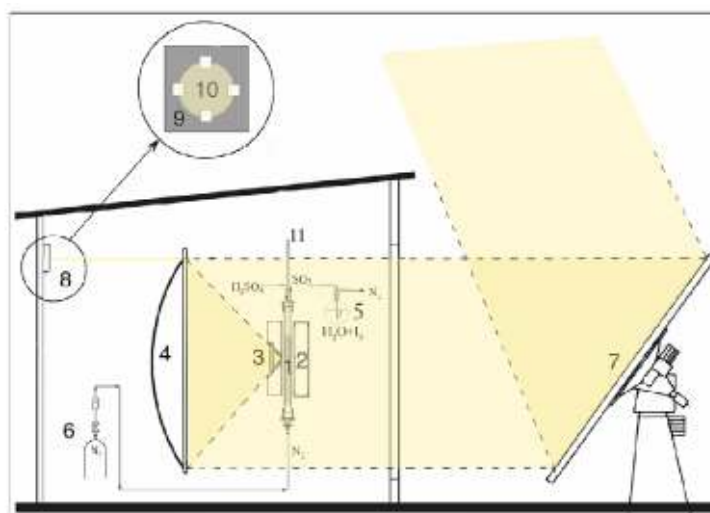


Figura 4.3.2.1 - Schema generale della centralina solare in uso presso il Dipartimento di Chimica dell'Università di Roma "La Sapienza". (1) Reattore ad alta temperatura; (2) Ossido refrattario isolante; (3) Finestra ottica; (4) Specchio parabolico concentratore; (5) Sistema di rilevazione; (6) Carrier Gas; (7) Specchio piano-eliostato; (8-9-10) Inseguitore solare; (11) Termocoppia (Giovannelli, 2009)

Uno specchio piano funge da eliostato e viene orientato in continuo mediante l'uso di due motori indipendenti governati da due fotocellule che fungono da inseguitori solari. Lo specchio piano ha una superficie riflettente di 4 m^2 ed orienta la sua immagine su un

concentratore parabolico del diametro di 2 m (superficie totale $\sim 3\text{ m}^2$). Questo secondo specchio concentra la radiazione incidente nel fuoco posto a circa $1 - 2\text{ cm}$ dalla finestra ottica. Tale finestra consiste in una sottile lente piana di quarzo incastonata all'interno di una cavità cilindrica scavata nella camicia di ossido refrattario che circonda completamente il reattore cilindrico nel quale fluiscono i reagenti chimici e dove avviene la reazione. Complessivamente la sezione planare investita dalla radiazione trasmessa attraverso la finestra ottica e la cavità nella camicia di ossido refrattario corrispondono ad una circonferenza di diametro pari a 5 cm con una superficie totale pari a $\sim 20\text{ cm}^2$. L'ossido refrattario ha il compito di isolare termicamente la zona calda del reattore, mentre la finestra ottica posta in posizione intermedia tra il fuoco della radiazione concentrata e la superficie cilindrica in quarzo del reattore, serve a proteggere quest'ultima da eventuali errori di posizionamento rispetto al fuoco che ne possono provocare un accidentale danneggiamento.

Il reattore è costituito da un cilindro di quarzo lungo 50 cm chiuso ad un'estremità, con un diametro esterno di 4.7 cm con pareti spesse 0.1 cm (diametro interno = 4.5 cm) (Figura 4.3.2.2).

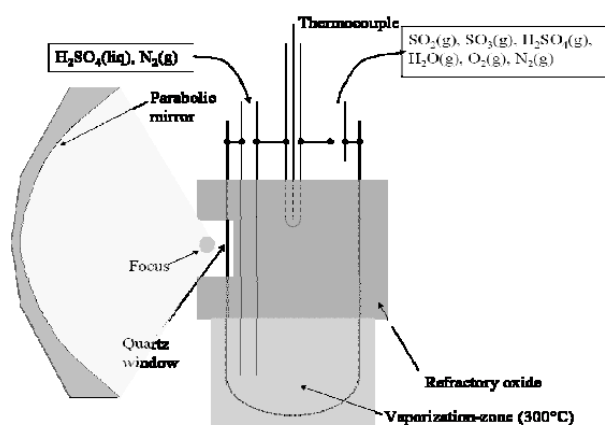


Figura 4.3.2.2 - Schema del reattore solare utilizzato per le prove di decomposizione dell'acido solforico mediante irradiazione concentrata diretta (Giovannelli, 2009)

Il reattore è impaccato alternando cinque diversi strati consecutivi. Partendo dall'alto: anelli di quarzo (20 cm di altezza h), palline di allumina vergini ($h = 5\text{ cm}$), palline di allumina ricoperte di ossido di ferro ($h = 5\text{ cm}$), palline di allumina vergini ($h = 5\text{ cm}$) e infine anelli di quarzo ($h = 15\text{ cm}$). Similmente ad esso un secondo tubicino di quarzo dello stesso diametro, chiuso all'estremità, è inserito nel reattore al fine di poter collocare una

termocoppia nella zona calda preservandone l'integrità. La parte bassa del reattore, impaccata con anelli di quarzo, e riscaldata a 300°C mediante l'uso di camicie a resistenza, è isolata termicamente mediante un avvolgimento esterno di lana di quarzo. La temperatura in questa zona del reattore (zona di vaporizzazione) è misurata mediante una termocoppia in diretto contatto con la superficie esterna del reattore. In questa zona l'acido solforico, trasportato mediante una corrente di N_2 , vaporizza e i suoi vapori sono trasportati nella zona calda del reattore direttamente colpita dalla radiazione solare concentrata. In conclusione, sulla base delle specifiche geometriche fin qui descritte, è possibile derivare che la radiazione solare incidente permette di variare la potenza concentrata sulla finestra ottica nell'intervallo $0 \div 750 \text{ kW}/\text{m}^2$. Difatti l'immagine proiettata dall'eliostato sullo specchio concentratore può essere limitata mediante l'uso di un dispositivo operato manualmente volto a oscurare parte della superficie parabolica. In questo modo è possibile regolare la temperatura media del reattore, misurata con una termocoppia posta nel punto medio della zona calda facendola variare nell'intervallo $500 \div 1300^{\circ}\text{C}$.

In base alle conclusioni ricavate dalle attività di modellazione e sperimentazione relative ai reattori solari per la dissociazione dell'acido solforico, gli apparati a irraggiamento diretto non sembrano essere soluzioni particolarmente efficienti (*Giovannelli, 2009*). È stato, infatti, osservato sperimentalmente che sia l' H_2SO_4 che l' SO_3 allo stato vapore sono pressoché trasparenti alla radiazione solare e ciò comporta la necessità di introdurre, all'interno del reattore, strutture solide che trasmettano calore ai reagenti per contatto (*Giovannelli, 2009*). Poiché tali strutture, trasparenti (come gli impaccamenti di quarzo) o assorbenti (come le matrici porose), presentano fortissimi gradienti termici, le prestazioni dei reattori sono piuttosto scarse soprattutto in vista di un scale-up dell'apparato, e sorgono problemi non indifferenti legati alla presenza di locali condense fortemente acide che possono danneggiare velocemente la struttura (*Giovannelli, 2009*). Tali considerazioni hanno condotto a prendere seriamente in considerazione configurazioni assorbitore-reattore (irraggiamento indiretto), di cui è presentato uno schema semplificato in Figura 4.3.2.3 (*Giovannelli, 2009*).

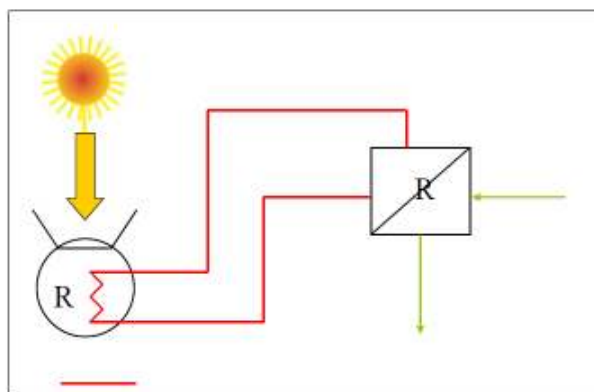


Fig. 4.3.2.3 - Schema assorbitore – reattore per la dissociazione dell'acido solforico (Giovannelli, 2009)

Pertanto si è rivolta l'attenzione allo sviluppo di captatori solari ad alta temperatura capaci di trasferire potenza termica a un gas o a un particolato (o una miscela dei due) (Giovannelli, 2009). Dagli studi effettuati è risultato che, per poter raccogliere l'energia solare, è conveniente utilizzare un corpo costituito da tante piccole celle che massimizzano la superficie captante e di scambio con il fluido e, possibilmente, "intrappolino" la radiazione tramite numerose riflessioni interne. A tal fine il letto poroso è stato individuato quale mezzo potenzialmente idoneo alla trasmissione del calore direttamente a una corrente gassosa o a un "fluido" (gas, particolato o sistema gas-particolato) che fluisce in tubi immersi nel letto. Pertanto il ricevitore tubolare messo a punto per l' esperimento precedentemente descritto, è stato modificato inserendo all'interno dischetti di schiuma ceramica di diversa porosità in vista della progettazione e realizzazione di prototipi a elevate prestazioni (Giovannelli, 2009).

Capitolo 5

ANALISI TEORICA DEL CICLO ZnO/Zn

5.1 – Aspetti generali

Tra i cicli termochimici per produzione di idrogeno da energia solare, il più promettente è quello *ZnO/Zn* (ossido di zinco/zinco) (*Steinfeld, 2002*), facente parte della categoria dei cicli ad alta temperatura a ossidi metallici e basato sulla riduzione dell'ossido di zinco. Esso è rappresentato da 2 step reattivi; il primo coinvolge lo sfruttamento dell'energia solare (reazione endotermica che si svolge a circa 2000 K), il secondo, al contrario, coinvolge una reazione 'non solare' esotermica:



Nella prima reazione dunque, da ossido di zinco solido (sottoforma di piccole particelle) si ha la formazione di vapori di zinco e ossigeno, grazie all'energia termica fornita dalla radiazione solare. I vapori di zinco e ossigeno prodotti devono essere separati (o tramite separazione ad elevata temperatura, o tramite metodi elettrolitici, o molto più convenientemente raffreddati) per evitare la loro ricombinazione (*Steinfeld, 2002*). L'efficienza del raffreddamento dei prodotti di reazione del primo step è migliorata se il *Zn(g)* è diluito in un flusso di gas inerte (come l'Argon) (*Steinfeld, 2002*). Il secondo step del processo chimico è l'idrolisi dello zinco con vapor d'acqua da cui si ottiene l'idrogeno desiderato più la riformazione dell'ossido di zinco. Lo zinco fornito all'idrolizzatore (e che proviene come zinco liquido o solido dal reattore termico), per una più completa ed efficace reazione deve essere vaporizzato sottoforma di nanoparticelle, e il calore necessario allo scopo può essere fornito direttamente dall'idrolisi che, si ripete, è una reazione esotermica (*Steinfeld, 2002*).

Lo zinco generato dal reattore termico può essere inviato direttamente a un idrolizzatore in situ, oppure, con grossi vantaggi di tipo logistico, può essere trasportato ai punti di distribuzione e consumo di idrogeno (realizzando direttamente in quei siti la reazione di idrolisi), bypassando così tutti i problemi relativi al trasporto e allo stoccaggio del combustibile (*Steinfeld, 2002*).

Lo ZnO puro prodotto dalla reazione di idrolisi può essere infine riciclato nell'impianto a energia solare, chiudendo in tale maniera il ciclo di produzione, che dipende esclusivamente dalla radiazione solare quale unica fonte esterna di energia.

H_2 e O_2 , come si può vedere, sono ottenuti in differenti step, perciò è automaticamente eliminato il ricorso ad alte temperature per la separazione dei gas. Questo ciclo è stato identificato come una promettente via per la produzione di idrogeno solare grazie alle sue potenzialità di raggiungimento di elevate efficienze di conversione e conseguentemente di buona competitività economica (*Steinfeld, 2002*).

Lo zinco è il quarto metallo più comune nell'uso tecnologico dopo ferro, alluminio e rame; le sue proprietà chimico-fisiche sono dunque ben note già da diversi anni. Questo non vale per l'ossido di zinco, il composto di zinco più noto e più comunemente usato. A temperatura ambiente esso si presenta come un solido bianco inodore, e trova applicazione prevalentemente nell'industria della gomma e delle vernici dove costituisce un'ottima base per pigmenti bianchi. Le informazioni disponibili in letteratura per applicazioni che prevedono l'impiego di ZnO ad alte temperature ed in particolare il valore della temperatura di fusione e di vaporizzazione/sublimazione in funzione della pressione sono limitate e talvolta discordanti tra loro (*Nicolini & al., 2006*).

La Figura 5.1.1 mostra un primo schema semplificato di tutto il ciclo termochimico ZnO/Zn (*Steinfeld, 2002*); nella fase di quenching lo zinco è supposto raffreddato fino a temperatura ambiente (mentre in realtà, se l'idrolizzatore è situato immediatamente in successione al reattore termico, esso è recuperato sotto forma di zinco fuso a circa 700 K); inoltre è stato pensato un possibile impiego dell' H_2 prodotto per produrre energia elettrica attraverso una cella a combustibile.

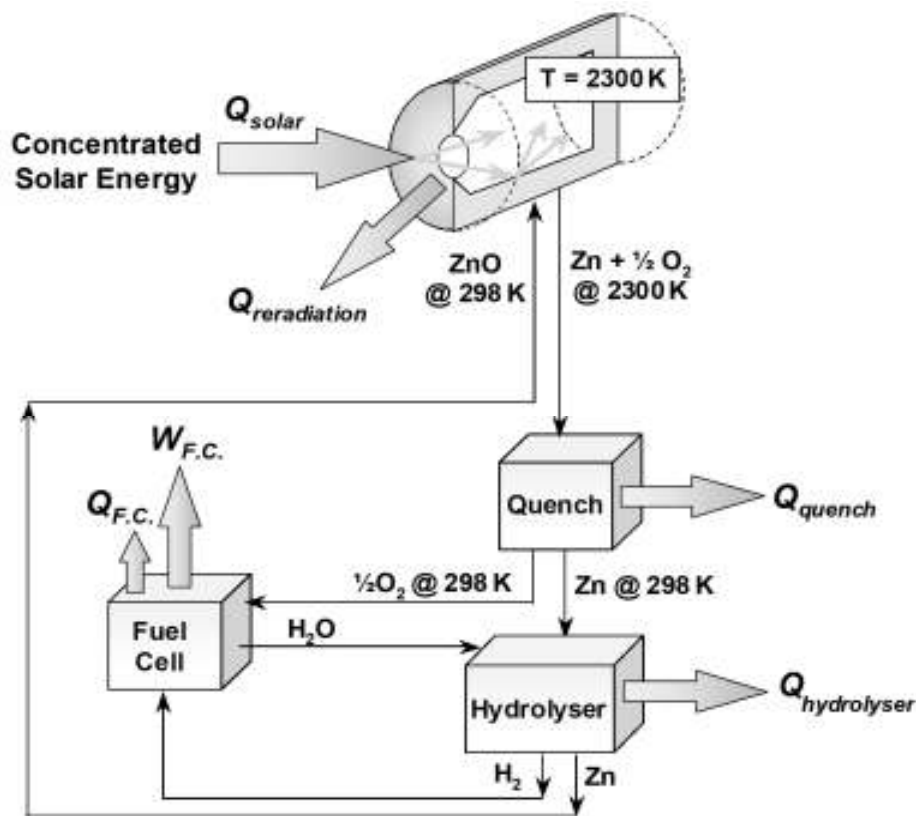


Figura 5.1.1 - Schema base del ciclo termochimico a ossido di zinco (Steinfeld, 2002)

5.2 – Studi effettuati sul ciclo termochimico ZnO/Zn

Negli ultimi decenni sono stati analizzati molti aspetti riguardo alla chimica della dissociazione termica dell'ossido di zinco, la prima fase del processo che richiede l'apporto di energia esterna. Il primo step del ciclo venne studiato attraverso l'utilizzo di una 'fornace' solare da *Bilgen & al. (1977)*. Presumibilmente a causa di problemi ai materiali strutturali e alla scarsità di fondi economici, le ricerche su questo ciclo furono sospese per circa vent'anni. Nel frattempo l'attenzione si era spostata sulla dissociazione dello *ZnO* a più basse temperature usando energia solare combinata a processi elettrochimici, produzione solare chimica con l'uso di gas di sintesi da *ZnO* e *CH₄* e riduzione 'carbotermica', dimostrata sperimentalmente con reattori prototipi da 5 e 10 kW (*Muller & al. (2006)* ; *Osinga & al. (2007)*) e in un vero e proprio impianto dimostrativo da 300 kW (*Wieckert & al., 2007*). Sulla base di questa esperienza è stato eseguito un progetto per un reattore della taglia di 5 MW (*Epstein & al., 2008*). La dissociazione solare

termica dell'ossido di zinco è stata studiata anche da *Ledè & al. (2001)* attraverso un reattore in quarzo contenente ZnO sinterizzato, da *Haueter & al. (1999)* in un reattore a cavità rotante, e da *Perkins & al. (2008)* in un reattore tipo 'aerosol'. *Perkins & al. (2008)* hanno riportato alla fine di ogni test le misurazioni di O_2 , che è l'unico indicatore chiaro nel processo di dissociazione termica dello ZnO . La resa di Zn di questi reattori non era però elevata.

Vari modelli sono stati utilizzati per la progettazione di 'reattori ZnO ', accompagnati dallo studio degli scambi termici principalmente radiativi. *Abanades & al. (2007)* hanno modellato un ricevitore a cavità rotante con alimentazione continua di ZnO , grazie all'impiego della fluidodinamica computazionale (CFD) per la progettazione di un reattore prototipo. *Lipinski & al. (2006)* hanno applicato il metodo statistico di Monte Carlo per il calcolo del trasferimento di calore radiativo nella decomposizione dello ZnO . *Müller & al. (2007)* hanno sviluppato e convalidato un semplice modello transitorio di reattore chimico da 10 kW.

5.2.1 – Modello di riferimento per la 'fase solare' del ciclo: reattore termico del Paul Scherrer Institute (Zurigo)

Il modello di reattore a cui la presente tesi fa riferimento, per quel che riguarda la prima e più importante reazione del ciclo termochimico in questione, è quello sviluppato al *Paul Scherrer Institute (PSI) di Zurigo (Department of Mechanical and Process Engineering, ETH - Swiss Federal Institute of Technology)*, in Svizzera, elaborato da *Schunk & al. (2009)* sotto la supervisione del prof. *Aldo Steinfeld*. Esso è un prototipo di reattore a cavità cilindrica rotante da 10 kW che svolge la fase 'endotermica solare' del ciclo termochimico ZnO , ovvero la dissociazione dell'ossido di zinco in zinco puro (in fase vapore) e ossigeno. Tutta l'analisi energetica e della cinetica chimica, con i relativi rendimenti ottenuti vengono presentati dunque sulla base delle prove sperimentali svolte in questo laboratorio. I componenti base del reattore e le prove sperimentali effettuate verranno presentate nel prossimo capitolo.

Un reattore chimico basato sul concetto di irraggiamento diretto richiede un'analisi dettagliata che legghi il processo di trasferimento di calore con l'avanzare della reazione chimica. Modellare tale interazione è necessario per valutare le prestazioni di diversi

design di reattore e per ottimizzare la progettazione affinché si riesca a ottenere il massimo rendimento di conversione da energia solare a chimica. Per la determinazione delle proprietà termiche del materiale in questione (ossido di zinco reattivo) quali la conduttività termica effettiva λ , il coefficiente di estinzione β e il coefficiente di assorbimento superficiale a , e per la determinazione delle caratteristiche di trasferimento di calore e della cinetica chimica, sono stati effettuati degli studi basati su prove termogravimetriche (Schunk e Steinfeld, 2009). Lo schema dell'apparato solare-termogravimetrico è quello presentato in Figura 5.2.1.1:

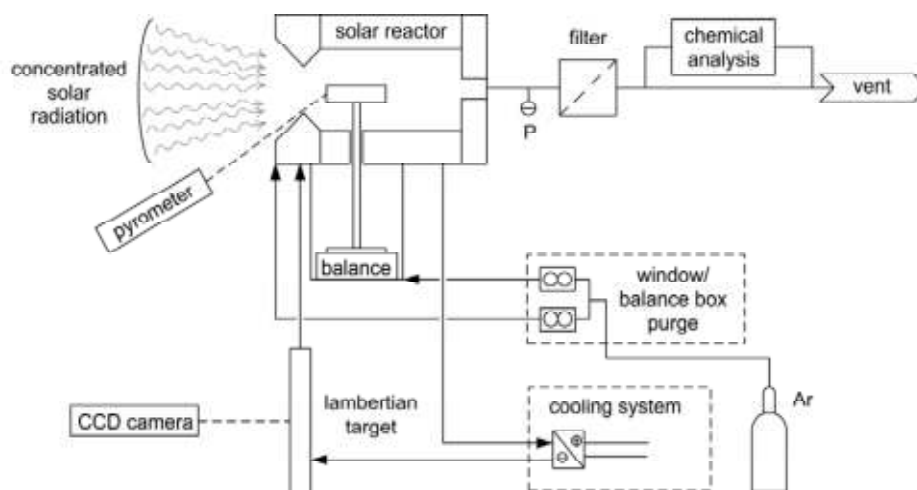


Figura 5.2.1.1 – Schema dell'apparato termo gravimetrico (Schunk e Steinfeld, 2009)

L'apparato sperimentale utilizzato da Schunk e Steinfeld (2009) consiste in un ricevitore a cavità cilindrica, rivestito di materiale isolante (ossido di alluminio e di zirconio) e con un apertura circolare da cui entra l'energia solare concentrata, attraverso una sottile finestra di quarzo. Dentro la cavità si trova un campione di ossido di zinco sostenuto mediante una sbarra di ossido di alluminio da una bilancia di accurata precisione. Con questa disposizione, il campione di ZnO è direttamente esposto alla radiazione solare concentrata, mentre la sua perdita di peso (dovuta alla decomposizione per via della reazione chimica che si verifica) è continuamente monitorata. Un flusso di Argon viene inoltre insufflato tangenzialmente e radialmente all'altezza dell'apertura per garantire una protezione alla finestra dai prodotti condensati e per guidare all'uscita del contenitore i prodotti della reazione, ovvero Zn gassoso e O_2 . A valle, lo $Zn(g)$ condensa e passa attraverso un filtro apposito che consente di analizzarne la composizione.

L'esperimento è stato condotto utilizzando come dispositivo un captatore solare costituito da un eliostato a inseguimento lungo un asse che riflette i raggi solari verso un concentratore parabolico. L'intensità del flusso solare è stata regolata mediante una schermatura 'veneziana' localizzata tra eliostato e concentratore solare e misurata otticamente con una camera CCD come illustrato nella Figura 5.2.1.1. Il campione esaminato, introdotto in un tubo di ossido di alluminio, richiama, come vedremo nel prossimo capitolo, la struttura che si realizza nel reattore prototipo; esso è mostrato in Figura 5.2.1.2.

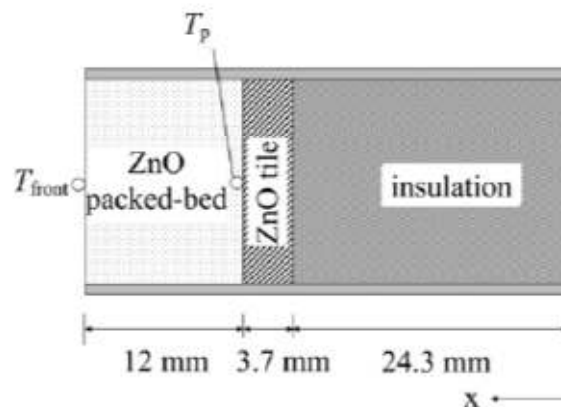


Figura 5.2.1.2 – Struttura del campione utilizzato nella prova termo gravimetrica (Schunk e Steinfeld, 2009)

Il campione consiste in uno 'strato impaccato' di particelle di ZnO dello spessore di 12 mm, seguite da una piastrina sinterizzata di ZnO di 3.7 mm e da 24.3 mm di strato isolante 80% Al_2O_3 – 20% SiO_2 . Attraverso questo campione Schunk e Steinfeld (2009) hanno studiato l'analisi cinetica e hanno convalidato il modello di trasferimento di calore. Le Figure 5.2.1.3 e 5.2.1.4 riportano le immagini, realizzate con microscopio a scansione elettronica, della struttura delle particelle di ZnO reattive e della piastrina di ZnO .

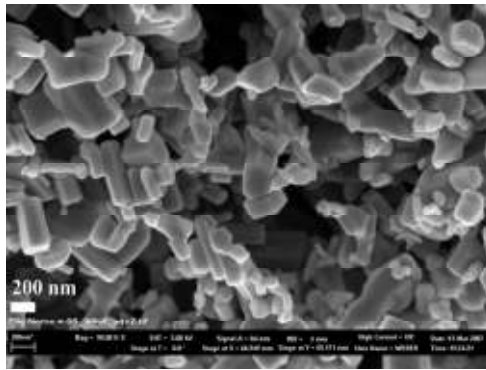


Figura 5.2.1.3 – Vista al microscopio della struttura particellare dell'ossido di zinco reattivo (Schunk e Steinfeld, 2009)

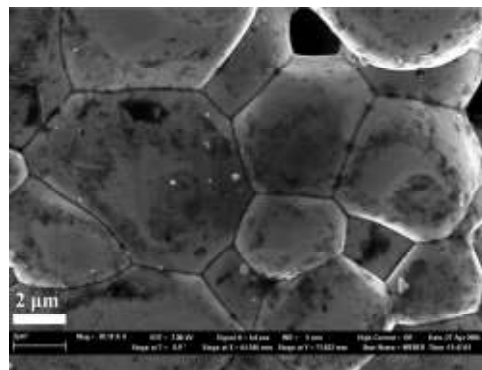


Figura 5.2.1.4 – Vista al microscopio della struttura particellare della piastrella sinterizzata di ossido di zinco (Schunk e Steinfeld, 2009)

Le particelle di ZnO reattivo mostrano una struttura cristallina di tipo wurtzite senza microporosità, indicando così che la porosità media è dovuta principalmente allo spazio vuoto tra particelle. Le dimensioni dei granuli dello ZnO sinterizzato sono nell'ordine dei $2 \div 8 \mu m$. Dalla prova sperimentale eseguita, Schunk e Steinfeld (2009) hanno trovato che a $2340 K$ e $1 bar$ di pressione totale la variazione dell'energia libera di Gibbs ΔG del processo è nulla, mentre la variazione di entalpia ΔH_r è circa $350 kJ/mol$. A queste condizioni l'ossido di zinco si decompone nei suoi costituenti piuttosto che sublimare a ZnO gassoso. I valori dell'energia di attivazione determinati variano tra i 310 e i $375 kJ/mol$ a seconda della struttura dello ZnO (tubi, pastiglie sinterizzate etc) e dell'atmosfera in cui sono inseriti (aria, argon, N_2). Ad esempio, per particelle di ZnO di $50 nm$ e $1 \mu m$ in

Argon, l'energia di attivazione è di $353 \pm 26 \text{ kJ/mol}$ nel range di temperatura tra 1713 e 2023 K. La variazione di massa Δm è attribuibile solo ed esclusivamente allo strato impaccato di ZnO , poiché la piastrina di ZnO contigua non ha subito segni di dissociazione, oltre che nessuna reazione con lo strato di Al_2O_3 . Lo strato impaccato di particelle di ZnO è sottoposto a un regime transitorio di ablazione, caratterizzato da una velocità di trasferimento di calore, prevalentemente per irraggiamento, sul livello superiore del campione, il quale subisce la fase endotermica di dissociazione, che procede più velocemente rispetto al tasso di trasferimento di calore per conduzione, verificantesi negli strati inferiori del pacchetto. Anche la legge cui obbedisce la velocità di reazione chimica, riportata nel prossimo capitolo, è stata determinata mediante questa prima prova sperimentale.

La completa analisi energetica della reazione di dissociazione del ZnO viene svolta nel capitolo seguente e tiene conto dell'esatta geometria del reattore prototipo proposto da *Schunk & al. (2009)*, del volume variabile dell'ossido di zinco, che si consuma nel tempo per via della reazione, e dell'alimentazione con la carica fresca di ossido in modalità discontinua (definita 'semi-batch'). Anche per quel che riguarda la fase di spegnimento e la fase di idrolisi si fa riferimento a degli apparati studiati e realizzati al PSI. In particolare, per quest'ultima fase, il modello di idrolizzatore a cui ci si riferisce è quello elaborato da *Wegner & al. (2005)*. Per la descrizione delle strutture si rimanda anche qui al capitolo seguente.

Capitolo 6

ANALISI DEI PRINCIPALI COMPONENTI DEL SISTEMA DI PRODUZIONE H₂ DA CICLO ZnO/Zn

6.1 – Riduzione dello ZnO: Reattore solare prototipo da 10 kW del Paul Scherrer Institute (*Schunk & al., 2009*)

6.1.1 – Struttura del reattore

Il reattore solare concepito per il primo step del ciclo termochimico a base di ossido di zinco è basato su un ricevitore a cavità cilindrica rotante 'rivestito' internamente con particelle di *ZnO* che sono tenute a livello parete dalla forza centrifuga dovuta alla rotazione del reattore (creando uno 'strato impaccato') e sono direttamente esposte ad un elevato flusso di irradiazione solare. L'ossido di zinco, funge in questa maniera da assorbitore radiante, da reagente chimico e da isolante termico. Lo schema del reattore prototipo da 10 kW del PSI è mostrato nella Figura seguente 6.1.1.1.

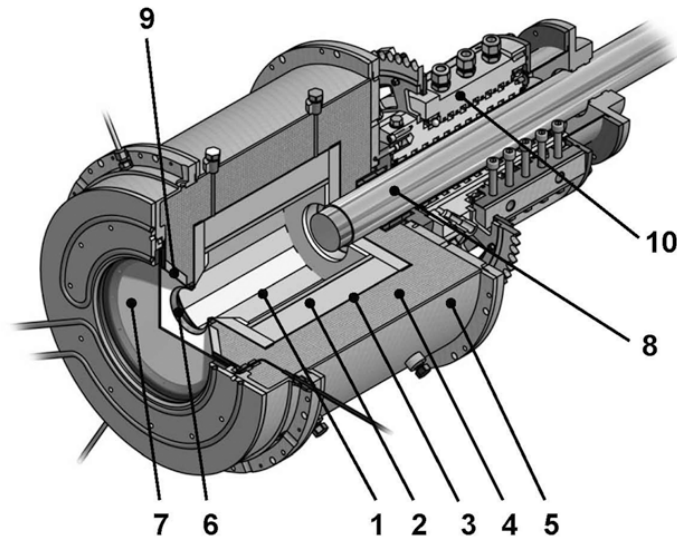


Figura 6.1.1.1 – Reattore prototipo da 10 kW realizzato al PSI. (1) Cavità interna; (2) Spessore di isolante; (3) CMC; (4) Strato di fibre di Al; (5) Mantello esterno in Al; (6) Apertura cavità; (7) Finestra di quarzo; (8) Alimentatore dinamico; (9) Imbocco cavità a tronco di cono; (10) Giunto rotante (Schunk & al., 2009)

Il suo principale componente è una cavità cilindrica rotante (1) di 160 mm di diametro composta da piastrelle di ZnO completamente sinterizzato, incollate su uno spessore isolante composto dall'80% da Al_2O_3 e dal 20% da SiO_2 con un adesivo ceramico della medesima composizione (CMC). La Figura 6.1.1.2 mostra la disposizione delle 32 piastrelle di ZnO utilizzate, incollate sull'isolante di Al_2O_3 delle pareti della cavità.

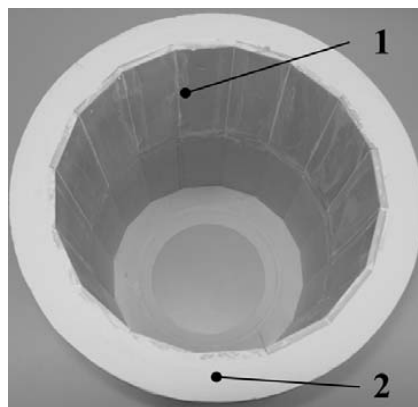


Figura 6.1.1.2 – Piastrelle di ZnO sinterizzato (1) e strato di isolante composto da Al_2O_3 ed SiO_2 (2) (Schunk, 2008)

Le dimensioni principali del reattore sono elencate nella Tabella 6.1.1.1.

Dimensioni principali reattore da 10 kW	
Diametro di apertura, [mm]	60
Diametro della finestra, [mm]	240
Diametro della cavità, [mm]	160
Lunghezza della cavità, [mm]	230
Diametro di uscita della cavità, [mm]	80
Spessore isolante, [mm]	120
Spessore mantello esterno in Al, [mm]	3

Tabella 6.1.1.1 – Parametri geometrici principali del reattore da 10 kW (Schunk, 2008)

Le piastrelle di ZnO denominato ‘fisso’ (per distinguerlo da quello reattivo, utile al ciclo termochimico) servono principalmente per assorbire gli shock termici e all’occorrenza, anche se in piccola misura, da isolante termico. La massima temperatura tollerabile all’interfaccia tra piastrelle e isolante è di 1930 K (dato ricavato dal test termogravimetrico (Schunk e Steinfeld, 2009)). In alternativa le piastrelle di ZnO possono essere sostituite da piastrelle di Al_2O_3 , le quali mostrano una massima temperatura tollerabile di circa 2000 K e una più buona resistenza agli shock termici, anche se con questa soluzione le temperature raggiunte dai prodotti gassosi interni alla cavità sono più elevate e occorre quindi una maggiore portata di fluido raffreddante (Schunk, 2008). Dopo lo strato di isolante è presente uno spessore di 1.5 mm di matrice ceramica (CMC) costituita al 95% da Al_2O_3 e al 5% da Y_2O_3 (3), che fornisce sia stabilità meccanica che una barriera alla diffusione dei prodotti gassosi. Il volume tra la CMC e la copertura esterna in alluminio del reattore (5) è riempito da uno strato isolante di fibre di alluminio (4). La radiazione solare concentrata entra nella cavità attraverso una finestra di quarzo dello spessore di 3 mm (7), che è montata su un anello di alluminio raffreddato ad acqua e integrato alla superficie frontale della cavità mediante una struttura a tronco di cono (9) che contiene un’apertura del diametro di 60 mm (6). Il reattore ha un alimentatore ‘dinamico’ (8) che entra ed esce nella cavità per caricarla dello strato di particelle di ZnO che saranno poi dissociate. Il movimento rotativo del reattore lungo l’asse orizzontale genera un’accelerazione centrifuga che forza le particelle di ZnO a coprire le pareti del reattore, creando in questo modo un uso efficiente dello spazio interno alla cavità, sito della reazione termica. L’alimentatore è protetto dalla cavità calda mediante un rivestimento isolante sempre in

ossido di alluminio. Del gas inerte (Argon) è iniettato attraverso degli ugelli posti attorno all'apertura principale, per creare una sorta di 'tenda' aerodinamica che protegge la finestra di quarzo dai prodotti condensabili di $Zn(g)$. Esso è introdotto preriscaldato, a circa $850 \div 900 K$, onde evitare la condensazione dei prodotti che potrebbero danneggiare la finestra. Il gas inerte serve inoltre a guidare i prodotti gassosi della reazione, Zn e O_2 all'uscita della cavità verso la zona di 'quenching'. Il flusso uscente attraversa lo spazio anulare tra l'alimentatore (raffreddato ad acqua) e le pareti del reattore (sempre raffreddate ad acqua): questa in sostanza è la parte del reattore adibita allo spegnimento della reazione, cioè al raffreddamento dei prodotti necessario per separare lo zinco dall'ossigeno. Le pareti raffreddate e l'iniezione di Argon favoriscono il rapido raffreddamento (quench) dello $Zn(g)$ in $Zn(l)$. L'alimentatore alla fine del ciclo deve essere estratto e 'ripulito' dai depositi solidi ottenuti. Per studiare la migliore posizione degli ugelli di iniezione di Argon in prossimità della finestra *Schunk & al. (2009)* hanno realizzato una simulazione con codice CFD. La portata di Argon utile a tenere pulita la finestra e a guidare all'uscita i prodotti è nel range di $0.32 \div 0.49 g/s$. La velocità di rotazione della cavità cilindrica è nel range $30 \div 120 rpm$. Gli esperimenti condotti al PSI con questo prototipo di reattore sono stati realizzati utilizzando un simulatore solare costituito da 10 lampade ad arco allo xeno da $15 kW_e$ accoppiate con dei riflettori ellissoidali con punto di fuoco comune (*Schunk & al., 2009*). Tale sistema (raffigurato in Figura 6.1.1.3 e Figura 6.1.1.4) fornisce una sorgente esterna di intensa radiazione termica (potenza $> 50 kW$, rapporto di concentrazione $> 10000 soli$) che simula alla perfezione un concentratore solare del tipo a torre o a doppia concentrazione.

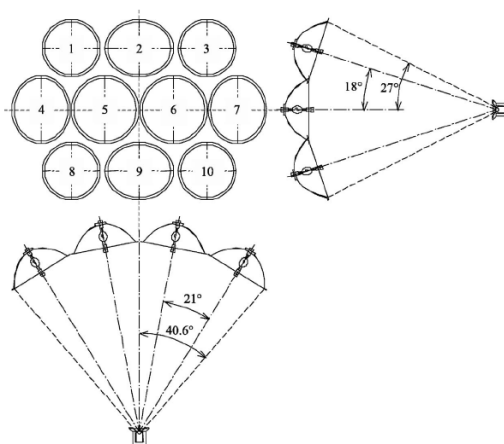


Figura 6.1.1.3 – Schema del simulatore solare usato al laboratorio PSI (*Schunk, 2008*)



Figura 6.1.1.4 – Lampade allo Xeno del simulatore solare realizzato al PSI (Schunk, 2008)

Una raffigurazione della sezione trasversale del reattore prima descritto è quella di Figura 6.1.1.5. In Figura sono indicate le posizioni in cui si sono effettuate le misurazioni di temperatura nel reattore mediante termocoppie B e K (Schunk & al., 2009).

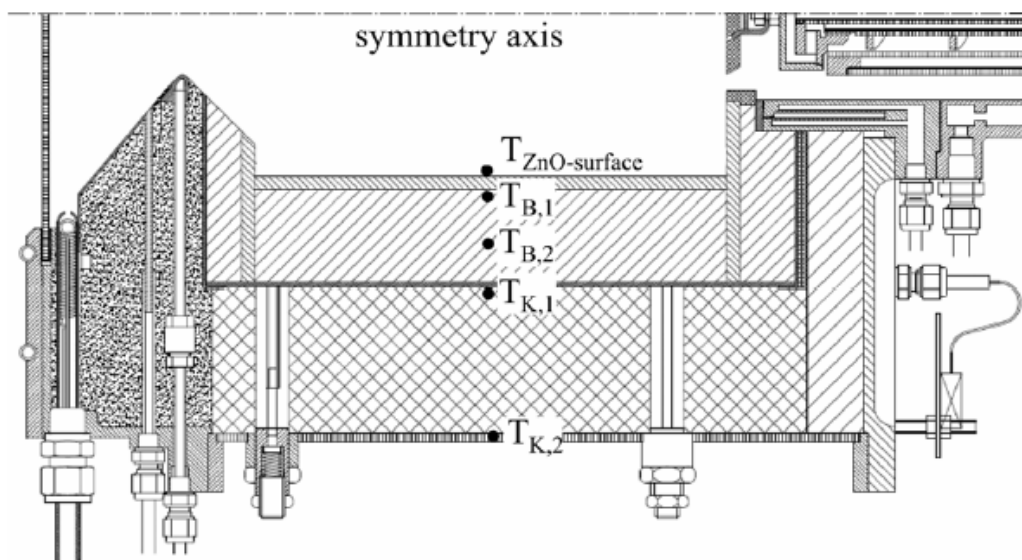


Figura 6.1.1.5 – Sezione trasversale del reattore termico e localizzazione delle termocoppie di tipo B e K per la misurazione delle temperature interne (Schunk & al., 2009)

6.1.2 – Equazioni del modello presentato da Schunk & al.(2009)

Il modello del reattore termochimico sviluppato al PSI (Schunk & al., 2009) incorpora gli scambi di calore per irraggiamento, conduzione e convezione con la reazione di dissociazione endotermica dello ZnO . L'equazione differenziale di conservazione dell'energia (semplificata a livello monodimensionale) è la seguente:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(\lambda \nabla T) + q'''_{react} \quad (6.1)$$

q'''_{react} è il calore endotermico volumetrico di reazione, in $[J/(m^3s)]$:

$$q'''_{react} = r''' \Delta H_r(T) \quad (6.2)$$

dove l'entalpia di reazione, in $[J/kg]$, è data dall'equazione :

$$\Delta H_r(T) = (5.96 * 10^6 - 161.32T - 2.66 * 10^{-2}T^2) \quad (6.3)$$

mentre la velocità di reazione, in $[kg/m^3s]$, è data dalla legge di Arrhenius :

$$r''' = - \frac{k_0}{M_{ZnO}} e^{-E_a/RT} \quad (6.4)$$

con $E_a = 361 \text{ kJ/mol}$ (come ricavato dall'analisi cinetica del campione vista nel Capitolo 5) e $k_0 = 2.81 * 10^9 \text{ kg/m}^3\text{s}$.

Le condizioni al contorno sulla superficie interna della cavità, sulla superficie esterna , e le condizioni iniziali sono le seguenti:

$$\lambda \nabla T \hat{n} = h_{inn}(T - T_{int}) + q''_{rad} \quad (6.5)$$

$$\lambda \nabla T \hat{n} = h_{out}(T_{ext} - T) + \varepsilon \sigma_n (T_{ext}^4 - T^4) \quad (6.6)$$

$$T(x, r, t = 0) = T_0 \quad (6.7)$$

con x direzione assiale ed r direzione radiale.

La conduttività termica effettiva dell'ossido di zinco è ricavata dalla prova termogravimetrica citata nel Capitolo 5. Essa è data dalla somma di un termine conduttivo e di un termine radiativo $[W/(mK)]$:

$$\lambda = \lambda_{cond} + \lambda_{rad} \quad (6.8)$$

Per la loro determinazione sono state usate le correlazioni proposte da *Siegel e Howell (2002)*:

$$\lambda_{rad} = \frac{16n^2}{3\beta} \sigma T^3 \quad (6.9)$$

con coefficiente di estinzione $\beta = 1900 \text{ m}^{-1}$

$$\lambda_{cond} = \lambda_{int} \left(1 - \sqrt{1-p} + \sqrt{1-p} \frac{2}{1 - \frac{\lambda_{int}B}{\lambda_{ZnO}}} \right) + \lambda_{gas} \left(\frac{\left(1 - \frac{\lambda_{int}B}{\lambda_{ZnO}}\right) \ln \lambda_{ZnO}}{\left(1 - \frac{\lambda_{int}B}{\lambda_{ZnO}}\right)^2} - \frac{B+1}{2} - \frac{B-1}{1 - \frac{\lambda_{int}B}{\lambda_{ZnO}}} \right) \quad (6.10)$$

dove :

$$B = 1.25 \left(1 - \frac{p}{p}\right)^{\frac{10}{9}} \quad (6.11)$$

La porosità p è assunta uguale a 0 per il reattore da 10 kW (mentre varia nel range $0 \div 0.5$ per i reattori in scala maggiore da 100 kW e 1000 kW presentati in seguito). I coefficienti convettivi h_{inn} , h_{out} e h_{out_window} della superficie interna della cavità, del mantello esterno in alluminio e della finestra rispettivamente, sono stati determinati mediante simulazione CFD e si ricavano dalle seguenti correlazioni:

$$Nu_{out} = 0.318 \left(\frac{\omega d^2}{2\nu} \right)^{0.571} \quad (6.12)$$

$$Nu_{out_window} = \left(0.825 + \frac{0.387 Ra_6^{\frac{1}{8}}}{\left[1 + \left(\frac{0.492}{Pr} \right)^{\frac{9}{16}} \right]^{\frac{1}{27}}} \right)^2 + 1.855 \left(\frac{\omega d^2}{2\nu} \right)^{0.4} \quad (6.13)$$

Per l' interno, h_{inn} varia nel range $100 \div 780 \text{ W/m}^2$.

La potenza radiativa netta scambiata all'interno del reattore è fornita dalla potenza solare esterna e dalla potenza emessa diffusivamente dalle pareti interne del reattore per irraggiamento [W/m^2]:

$$q''_{rad} = q''_{walls,i} - q''_{solar,i} \quad (6.14)$$

Essa è stata ricavata applicando il metodo statistico di Monte Carlo (MC) dove il flusso entrante è stato calcolato per varie posizioni dei riflettori ellissoidali delle lampade allo xeno. Il sistema di equazioni ricavato è il seguente:

$$\sum_{i=1}^N \left(\frac{\delta_{ki}}{\varepsilon_i} - F_{k-i} \frac{1-\varepsilon_i}{\varepsilon_i} \right) q''_{walls,i} = \sum_{i=1}^N (\delta_{ki} - F_{k-i}) \sigma T_i^4 \quad (6.15)$$

dove $\delta_{ki} = 1$ quando $k = i$ e $\delta_{ki} = 0$ quando $k \neq i$; F sono i fattori di vista tra le k superfici interne. Il sistema è risolto iterativamente usando il metodo di Gauss-Seidel. Questo sistema va inoltre risolto simultaneamente con la Eq. (6.1). I componenti raffreddati (finestra, quenching e mantello esterno di alluminio) sono modellati come solidi a $T = 297 \text{ K}$. Le superfici interne sono assunte come superfici grigie. La finestra è considerata come perfettamente trasparente alla radiazione esterna e opaca alla radiazione diffusa dalle superfici interne della cavità nel campo delle lunghezze d'onda dell'infrarosso. Le equazioni sono state risolte applicando il metodo ai volumi finiti e il metodo di integrazione di Eulero esplicito su intervalli temporali Δt e di volume ΔV . Da considerare inoltre il fatto che con il progredire della reazione lo spessore anulare dell'ossido di zinco reattivo Δr , che riveste internamente la cavità, si restringe, in accordo con l'equazione:

$$\Delta r = r_{esterno} - \sqrt{r_{esterno}^2 - \frac{1}{\pi \rho} \sum_{i=1}^{N_{cavity}} (\Delta m_i - r'''_i \Delta V_i \Delta t)} \quad (6.16)$$

Il modello tiene infine conto delle cariche di ossido di zinco a ogni ciclo di alimentazione come aggiunta di volumi finiti al dominio considerato.

6.1.3 – Prove sperimentali svolte presso il PSI (Schunk & al., 2009)

I principali parametri termodinamici dei materiali in gioco nel reattore sono elencati in Tabella 6.1.3.1:

Parametri	Valori	Range [K]	Unità di misura
$c_p Al_2O_3$	$-4.33 \times 10^{-9} T^4 + 1.24 \times 10^{-5} T^3 - 1.39 \times 10^{-2} T^2 + 7.53 T - 528.0$ $-3.85 \times 10^{-11} T^4 + 2.69 \times 10^{-7} T^3 - 7.12 \times 10^{-4} T^2 + 9.56 \times 10^{-1} T - 745.65$	$293 \leq T \leq 810$ $810 < T \leq 2100$	$J kg^{-1} K^{-1}$
$c_p ZnO$	$-3.03 \times 10^{-9} T^4 + 7.34 \times 10^{-6} T^3 - 6.80 \times 10^{-3} T^2 + 3.01 T + 41.6$ $-1.06 \times 10^{-5} T^2 + 1.27 \times 10^{-1} T + 3.0 T + 522.6$	$293 \leq T \leq 693$ $693 < T \leq 2000$	$J kg^{-1} K^{-1}$
$c_p mantle$	927 (alumina); 501 (steel)	$T = 293$	$J kg^{-1} K^{-1}$
$c_p SiO_2$	$-1.80 \times 10^{-3} T^2 + 2.59 T + 122.73$	$293 \leq T \leq 543$	$J kg^{-1} K^{-1}$
$c_p window$	$-1.03 \times 10^{-10} T^4 + 6.20 \times 10^{-7} T^3 - 1.40 \times 10^{-3} T^2 + 1.50 T + 525.83$ $-7.06 \times 10^{-12} T^5 + 1.88 \times 10^{-8} T^4 - 1.70 \times 10^{-5} T^3 + 4.46 \times 10^{-3} T^2 + 1.93 T + 61.5$	$115 \leq T \leq 925$	$J kg^{-1} K^{-1}$
$k Al_2O_3$	$3.14 \times 10^{-8} T^3 - 1.11 \times 10^{-4} T^4 + 3.71 \times 10^{-1} T + 890.24$ $1.78 \times 10^{-11} T^4 - 9.79 \times 10^{-8} T^3 + 2.02 \times 10^{-4} T^2 - 1.90 \times 10^{-1} T + 75.77$	$925 < T \leq 2000$ $293 < T < 2073$	$W m^{-1} K^{-1}$
$k ZnO$	$59.15 \exp(-2 \times 10^{-3} T)$	$293 < T < 2100$	$W m^{-1} K^{-1}$
$k insulation$	$1.07 \times 10^{-7} T^2 - 8.35 \times 10^{-5} T + 0.17$	$293 < T < 2073$	$W m^{-1} K^{-1}$
$k mantle$	220 (alumina); 42 (steel)	$T = 293$	$W m^{-1} K^{-1}$
$k window$	$1.31 \times 10^{-14} T^5 - 5.01 \times 10^{-11} T^4 + 7.55 \times 10^{-8} T^3 - 5.29 \times 10^{-5} T^2 + 1.82 \times 10^{-2} T - 9.85 \times 10^{-1}$	$293 < T < 1400$	$W m^{-1} K^{-1}$
T_0	293	$T = 293$	K
ϵ	0.2 (aperture); 0.69 (ZnO); 0.8 (Al ₂ O ₃); 0.9 (window); 0.2 (mantle)		
ρZnO	5550	$T = 293$	$kg m^{-3}$
$\rho insulation$	400	$T = 293$	$kg m^{-3}$
ρAl_2O_3	3924	$T = 293$	$kg m^{-3}$
$\rho wall$	2700 (alumina Al99.5), 7860 (steel St 35)	$T = 293$	$kg m^{-3}$
$\rho window$	2220	$T = 293$	$kg m^{-3}$

Tabella 6.1.3.1 – Proprietà principali dei materiali costituenti il reattore termico (Schunk & al., 2009)

Schunk & al. (2009) hanno effettuato un set di quattro prove sperimentali di 3,5,7 e 9 cicli di alimentazione consecutivi, per validare il loro modello. Il test si compone di tre fasi: il riscaldamento della cavità fino a circa 1600 K per mezzo delle lampade allo xeno, l'alimentazione con una certa carica di massa prefissata di ZnO e la conseguente reazione di dissociazione, e infine il raffreddamento dei prodotti di reazione. La potenza termica

entrante nella prima fase di riscaldamento (che dura approssimativamente 1 h) passa da 1.6 a 5.7 kW. In questa fase la temperatura non viene fatta eccedere oltre i 1630 K per evitare la dissociazione termica delle piastrelle di zinco non ancora 'protette' dallo zinco reattivo ed esposte alla radiazione solare. Nella seconda fase l'alimentatore viene fatto estendere all'interno della cavità e le particelle di ZnO vengono introdotte creando uno strato uniforme all'interno della cavità rotante. Per evitare il surriscaldamento della testa dell'alimentatore, la potenza solare in ingresso viene interrotta brevemente (circa 50 s) fino alla fine del processo di alimentazione (questo vale per ogni ciclo di introduzione di ZnO). Dopo l'alimentazione la potenza radiativa entrante viene aumentata sino a circa 10 kW, mantenendo la temperatura superficiale dell'ossido ($T_{ZnO-surface}$ in Fig. 6.1.1.5) nel range 1840 ÷ 1980 K. Nella terza e ultima fase, il reattore viene spento e viene raffreddato dal flusso di Argon.

Le 4 Figure seguenti 6.1.3.1, 6.1.3.2, 6.1.3.3, 6.1.3.4, mostrano i grafici rappresentativi delle 4 prove sperimentali a 3, 5, 7 e 9 cicli di alimentazione consecutivi, con riferimento alle posizioni delle termocoppie viste in Figura 6.1.1.5 (Schunk & al., 2009). Le curve continue indicano le misure sperimentali, mentre le curve tratteggiate quelle calcolate numericamente dal modello di (Schunk & al., 2009). Sono indicate anche la potenza solare entrante nel reattore $P_{solar}[kW]$ e la velocità di dissociazione dell'ossido di zinco, in $[mg/s]$, in funzione del tempo. Le frecce presenti nella parte alta del grafico indicano gli istanti temporali in cui avvengono le immissioni delle cariche. Le discrepanze tra valori calcolati e misurati sono dovuti principalmente al parziale miscelamento tra residui caldi dell'ossido e carica fresca (non modellizzato).

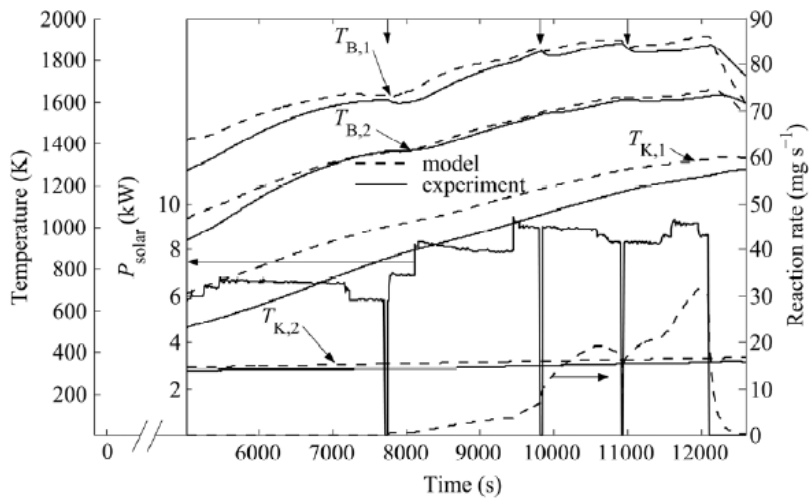


Figura 6.1.3.1 – Temperature, potenza solare e velocità di reazione in funzione del tempo nella prova a 3 cicli di alimentazione. Valori sperimentali e calcolati con il modello di Schunk & al. (2009)

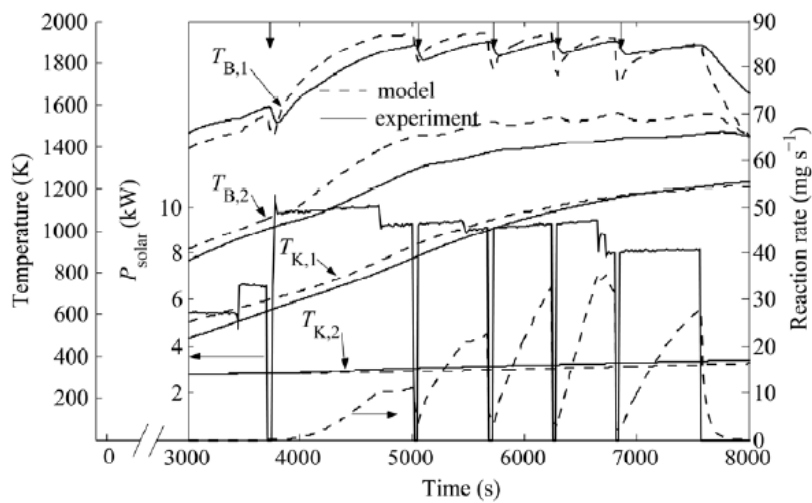


Figura 6.1.3.2 – Temperature, potenza solare e velocità di reazione in funzione del tempo nella prova a 5 cicli di alimentazione. Valori sperimentali e calcolati con il modello di Schunk & al. (2009)

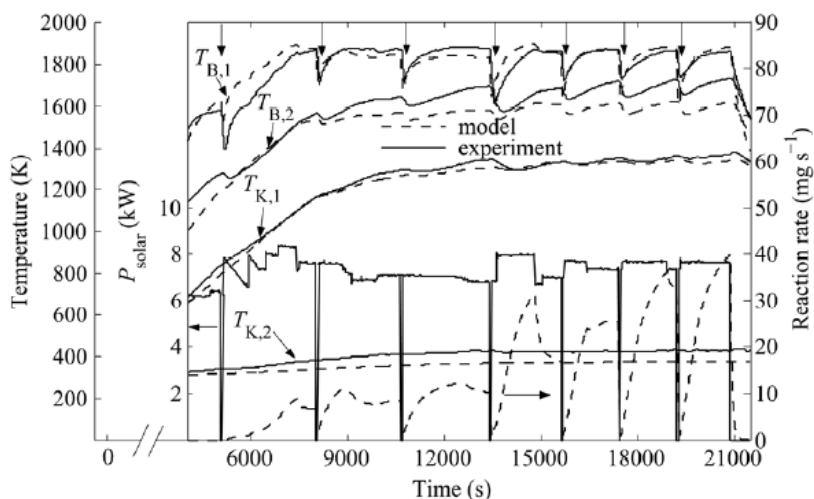


Figura 6.1.3.3 – Temperature, potenza solare e velocità di reazione in funzione del tempo nella prova a 7 cicli di alimentazione. Valori sperimentali e calcolati con il modello di Schunk & al. (2009)

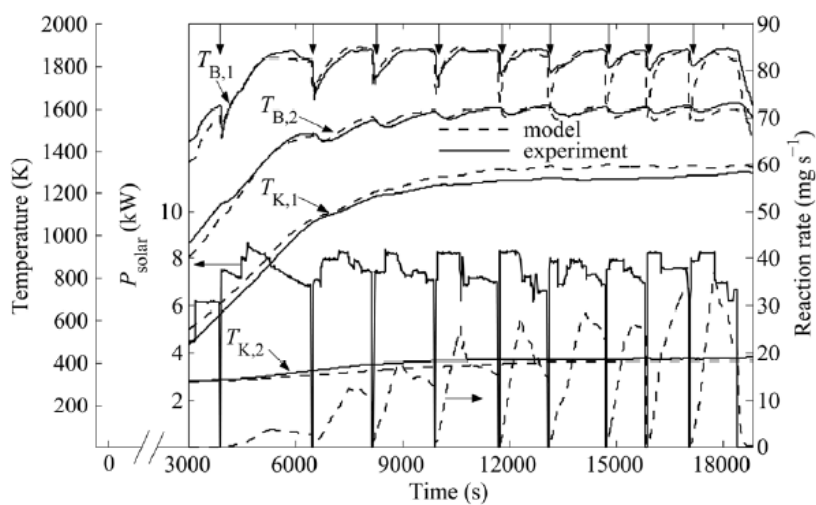


Figura 6.1.3.4 – Temperature, potenza solare e velocità di reazione in funzione del tempo nella prova a 9 cicli di alimentazione. Valori sperimentali e calcolati con il modello di Schunk & al. (2009)

La Tabella 6.1.3.2 mostra la massa in grammi (valore misurato sperimentalmente e valore calcolato numericamente) dell'ossido di zinco dissociato, ottenuta integrando nel tempo la velocità di dissociazione (la massa di ossido di zinco introdotta a ogni ciclo varia tra i 100 e i 400 g). Anche questi valori si riferiscono al lavoro di Schunk & al. (2009).

ZnO dissociato [g]		
Cicli di alimentazione	Misurato	Calcolato
3	68.5 ± 5.2	63.9
5	59.5 ± 6.8	54.0
7	148.4 ± 28.8	223.3
9	224.2 ± 49.5	197.1

Tabella 6.1.3.2 – ZnO dissociato per i vari cicli di alimentazione (Schunk & al., 2009)

La Figura 6.1.3.5, anch'essa presentata da Schunk & al. (2009), mostra il bilancio di energia istantaneo nel reattore in funzione del tempo, prendendo come riferimento il test a 9 cicli di alimentazione. Sono indicati il calore endotermico di reazione, il calore sensibile perso per riscaldare i componenti del reattore e le perdite termiche di conduzione, convezione e riflessione.

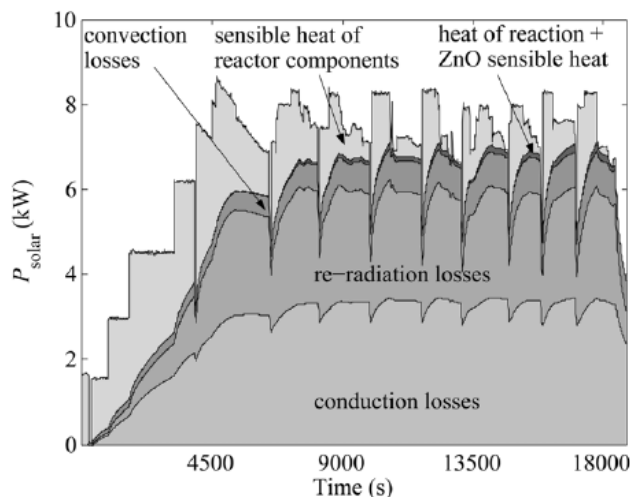


Figura 6.1.3.5 – Bilancio di energia istantaneo per il test sperimentale a 9 cicli di alimentazione (Schunk & al., 2009)

Il calore sfruttato per il riscaldamento dei materiali costituenti il reattore ammonta al 13.1 % della potenza solare. Le perdite conduttive (in prossimità dell'apertura e del quench, cioè le zone raffreddate) ammontano a ben il 46.7 % della totale potenza solare P_{solar} (esse sono dunque la più consistente fonte di inefficienza). Le perdite radiative attraverso l'apertura e l'uscita a fondo reattore ammontano rispettivamente al 18.7 % e all'11.5% della potenza solare. Le perdite convettive attraverso il mantello del reattore sono l'8.9% della potenza solare.

Il rendimento del processo calcolato da *Schunk & al. (2009)*, cioè il rapporto tra la potenza termica a disposizione grazie ai prodotti di dissociazione e la potenza solare entrante è definito come segue:

$$\eta = \frac{r(\Delta H_r(T)) + \int_{T_0}^T c_{p,ZnO} dT}{P_{solar}} \quad (6.17)$$

L'integrale di η nel corso dell'intera giornata porta a un'efficienza totale pari soltanto all'1.1 % nel caso del test a 9 cicli di Figura 6.1.3.4. Il massimo valore ottenuto sperimentalmente è del 3.1 % e si ha quando la potenza solare è pari a 11.1 kW (le temperature raggiunte sono maggiori e di conseguenza anche la velocità di reazione). Un incremento del 20% della potenza entrante porta ad un incremento del 190 % della velocità di reazione e ad un rendimento pari al 2.9 %, come dimostrato da *Schunk & al. (2009)*.

Le perdite per conduzione (soprattutto quelle nella zona di quenching) e le perdite radiative attraverso l'apertura e la zona di uscita dei prodotti sono la principale causa del basso rendimento di conversione. *Schunk & al. (2009)* hanno cercato perciò di ottimizzare il reattore modificandone la geometria (riducendo il diametro della cavità all'uscita) e rimuovendo il raffreddamento all'uscita. Per quel che riguarda il diametro di apertura esso è il risultato di un compromesso tra una sufficiente quantità di potenza solare entrante e delle basse perdite di riflessione (grande area di apertura significa maggiore potenza entrante ma anche maggiori dispersioni). Con diametro di uscita $d = 30 \text{ mm}$ invece che 80 mm, e con raffreddamento all'uscita rimosso, il rendimento ha raggiunto un valore pari al 16.9%.

6.1.4 – Scale - up del reattore da 10 kW : Reattori da 100 kW e 1 MW (Schunk & al., 2009)

Il modello da 10 kW studiato da Schunk & al. (2009) è servito agli autori come base per simulare dei reattori in scala maggiore (e quindi molto più vicini a una realtà commerciale) da 100 kW e 1 MW (di potenza solare entrante). Esso è stato impiegato per prevedere le prestazioni di questi ultimi durante due giorni consecutivi di operatività (Schunk & al., 2009). I principali parametri geometrici sono elencati in Tabella 6.1.4.1, dove è presente il confronto con i parametri del reattore da 10 kW, anche in termini di frazioni di perdite energetiche, di rendimento, e di velocità di reazione media (Schunk & al., 2009).

	10 kW		100 kW	1000 kW
Aperture diameter, mm	60		190	600
Window diameter, mm	240		370	790
Cavity diameter, mm	160		500	1600
Cavity length, mm	230		750	2400
Cavity outlet diameter, mm	80	30	80	260
Insulation thickness, mm	120		200	200
Mantle thickness, mm	3 (Al)		5 (steel)	10 (steel)
η	1.1%	16.9%	50.0%	55.9%
r_{mean} , kg h ⁻¹	0.049	0.745	25.2	282.5
Sensible heat	13.1%	18.6%	20.5%	20.1%
Re-radiation	30.2%	29.7%	17.5%	17.6%
Conduction	46.7%	22.1%	6.6%	2.5%
Convection	8.9%	12.7%	5.4%	3.9%

Tabella 6.1.4.1 – Parametri geometrici e bilanci energetici per il reattore da 10 kW e per i due reattori previsti in scala maggiore (Schunk & al., 2009)

Nello studio simulato di questi due reattori, il rapporto di concentrazione solare è pari a 3500 soli. La potenza solare specifica entrante è stata assunta come uniformemente distribuita sulle superfici interne della cavità. L'alimentazione con carica nuova di ZnO avviene quando lo strato di ossido reattivo raggiunge il 60 % dello spessore iniziale. Schunk & al.(2009) hanno simulato due giornate serene consecutive, così da investigare anche la dinamica del reattore durante l'accensione e lo spegnimento: P_{solar} è stata fatta crescere linearmente da zero alla potenza nominale durante la prima ora, mantenuta costante per 8 ore e poi mandata a 0 nelle 15 ore successive (la stessa cosa è fatta per il giorno seguente).

La potenza solare di input, la velocità di reazione, e la temperatura media sulla superficie dell'ossido di zinco reattivo ottenute da *Schunk & al. (2009)* sono mostrate nei grafici seguenti (100 kW e 1000 kW rispettivamente) di Figure 6.1.4.1 e 6.1.4.2, in funzione del tempo. Il reattore da 100 kW è stato simulato con 12 cicli di alimentazione di 20 kg di ZnO, quello da 1000 kW con 14 cicli di 200 kg di ZnO.

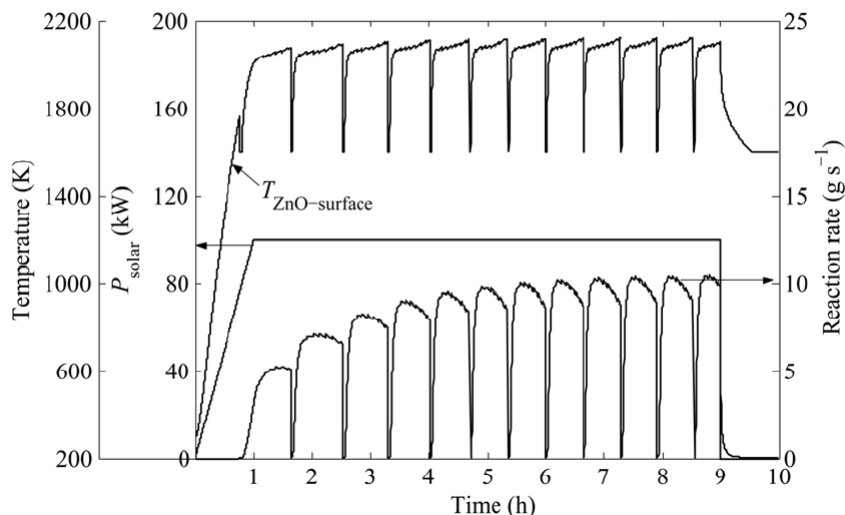


Figura 6.1.4.1 – Potenza solare di input, temperatura superficiale ZnO reattivo e velocità di reazione per il reattore da 100 kW nel primo giorno di operatività (*Schunk & al., 2009*)

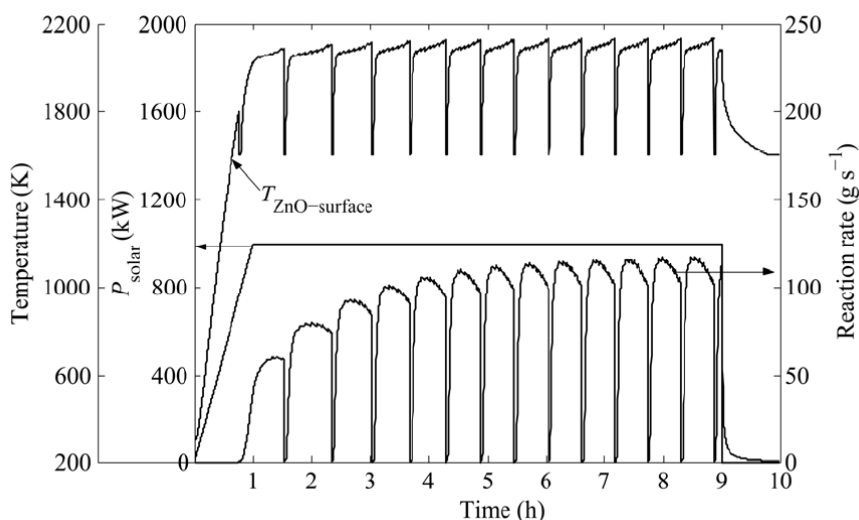


Figura 6.1.4.2 – Potenza solare di input, temperatura superficiale ZnO reattivo e velocità di reazione per il reattore da 1 MW nel primo giorno di operatività (*Schunk & al., 2009*)

La distribuzione delle temperature interne al reattore da 100 kW, ottenute da *Schunk & al. (2009)*, dopo 7 ore e dopo 24 ore di funzionamento sono mostrate nelle Figure 6.1.4.3 e 6.1.4.4. Esse sono uniformi nel verso della lunghezza della cavità (massima $T_{ZnO,surface} = 2126 K$) e decrescono verso il materiale isolante, l'apertura e la zona di uscita (quenching). Durante le 15 ore di potenza entrante nulla, le temperature nel materiale isolante è nel range 400 ÷ 800 K.

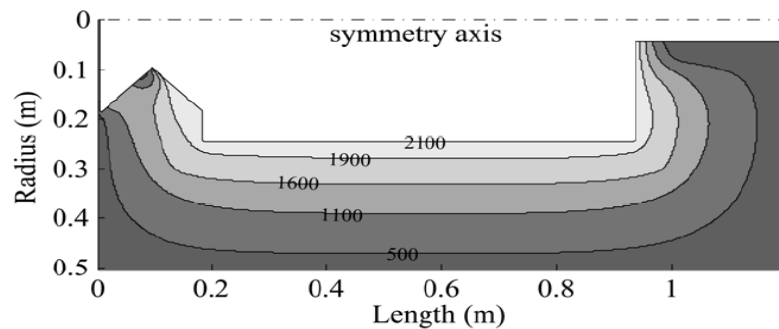


Figura 6.1.4.3 – Distribuzione delle temperature all'interno del reattore da 100 kW dopo le prime 7 ore di funzionamento (*Schunk & al., 2009*)

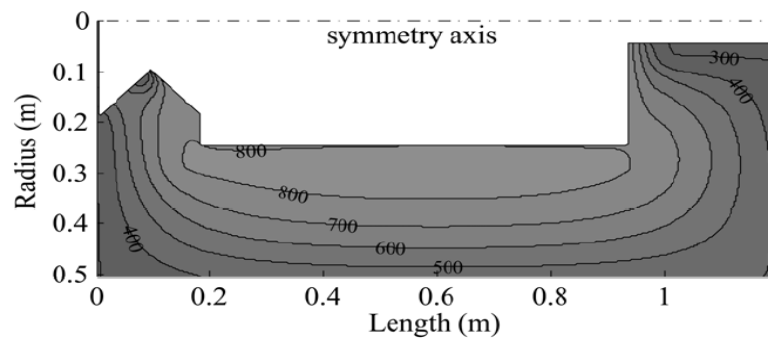


Figura 6.1.4.4 – Distribuzione delle temperature all'interno del reattore da 100 kW dopo 24 ore di funzionamento (*Schunk & al., 2009*)

Le Figure 6.1.4.5 e 6.1.4.6 mostrano potenza solare, temperatura media superficiale zinco e velocità di reazione ottenute da *Schunk & al. (2009)* nel secondo giorno operativo, per i reattori da 100 kW e 1000 kW rispettivamente.

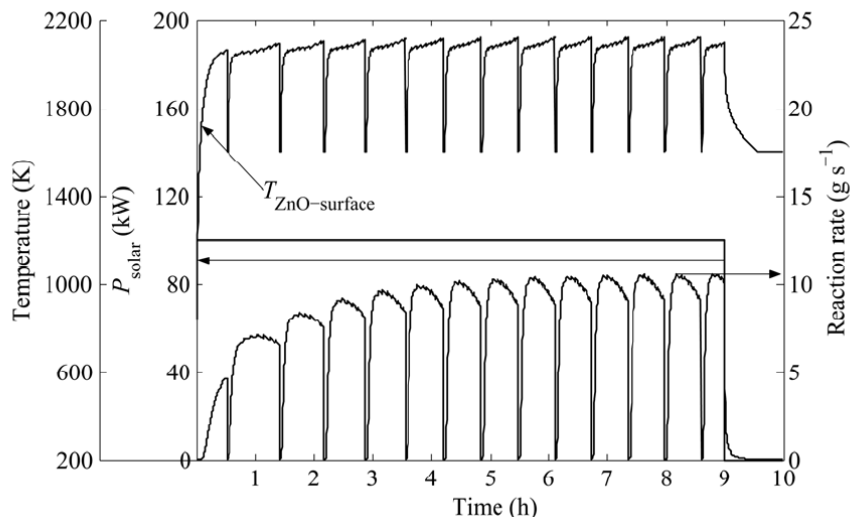


Figura 6.1.4.5 – Potenza solare di input, temperatura superficiale ZnO reattivo e velocità di reazione per il reattore da 100 kW nel secondo giorno di operatività (Schunk & al., 2009)

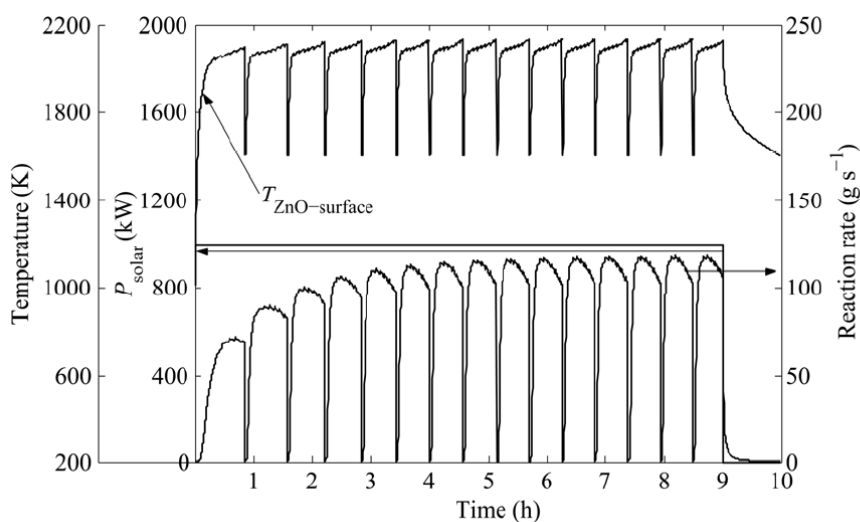


Figura 6.1.4.6– Potenza solare di input, temperatura superficiale ZnO reattivo e velocità di reazione per il reattore da 1 MW nel secondo giorno di operatività (Schunk & al., 2009)

Dalle Figure si può vedere che il transitorio di accensione nel secondo giorno, risentendo del calore immagazzinato dal reattore nella giornata precedente è ridotto di 0.4 h. I cicli di alimentazione e la massa di ZnO introdotta a ogni ciclo sono rimasti invariati. I valori ottenuti sono in sintonia con quelli del primo giorno. La Tabella 6.1.4.2 elenca i bilanci di

energia (perdite energetiche) ,i rendimenti, e la velocità di dissociazione media dei due reattori, calcolati da *Schunk & al.(2009)*, nei due giorni operativi.

	100 kW		1000 kW	
	Giorno 1	Giorno 2	Giorno 1	Giorno 2
η	50.0%	54.5%	55.9%	61.6%
r_{mean} [kg/h]	25.2	29.2	282.5	330.8
Perdite di riflessione	17.5%	17.3%	17.6%	17.3%
Calore sensibile	20.5%	14.4%	19.8%	13.2%
Perdite conduttive	6.6%	7.0%	2.5%	2.7%
Perdite convettive	5.4%	6.8%	3.9%	5.2%

Tabella 6.1.4.2 – Bilancio di energia per i due reattori in scala esaminati nel primo e nel secondo giorno di operatività (Schunk & al., 2009)

L'aumento di rendimento tra primo e secondo giorno è dovuto, come detto, alla capacità termica dei materiali costituenti il reattore, che permette di avere, all' inizio del secondo giorno, una temperatura superficiale dell'ossido di zinco ben maggiore di quella che si aveva all'inizio della simulazione. In questo modo il transitorio iniziale è ridotto, il reattore si porta prima in temperatura e si ha maggiore produzione di Zn .

La maggiore fonte di irreversibilità durante la seconda giornata sono le perdite di riflessione in corrispondenza dell'apertura: esse possono essere ridotte riducendo l'area della medesima (aumenta di conseguenza il flusso solare incidente). Il calore sensibile contenuto nei prodotti di reazione va perso durante il raffreddamento di questi ultimi per evitare la ricombinazione tra zinco e ossigeno: esso potrebbe essere in parte recuperato utilizzando ad esempio metodi di separazione elettrolitici in situ di Zn e O_2 ad alta temperatura. Il valore di η è in entrambi i casi più alto rispetto a quello del prototipo da 10 kW, in linea ciò è dovuto a una più alta temperatura superficiale dell'ossido di zinco reattivo (> di circa 200 K) che conseguentemente porta a una più alta velocità di reazione e ad una riduzione delle perdite di conduzione per la geometria ottimizzata. L'influenza della $T_{ZnO,surface}$ sul rendimento energetico di conversione è mostrata da *Schunk & al. (2009)* nel grafico di Figura 6.1.4.7, in cui la potenza nominale è fatta variare tra 50 e

100 kW per il primo reattore e tra 500 e 1000 kW per il secondo reattore (è stato considerato il primo giorno operativo).

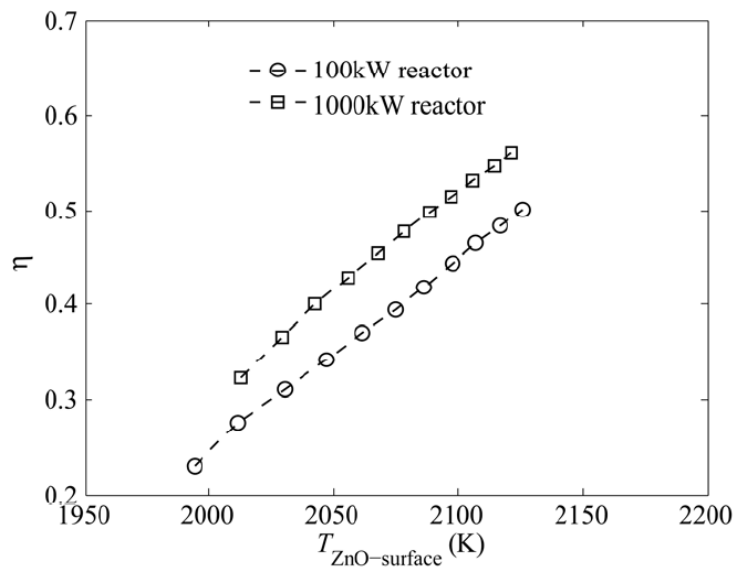


Figura 6.1.4.7 – Valori del rendimento in funzione della temperatura superficiale dell’ossido di zinco reattivo per i due reattori in scala (Schunk & al., 2009)

Prendendo ad esempio il reattore da 100 kW, si ha un incremento del η dal 23 % al 50 % se la potenza cresce da 50 a 100 kW e la temperatura superficiale dell’ossido da 1994 a 2126 K. Il rendimento supera il 23% per entrambi i reattori quando essi funzionano al 50% della potenza nominale di ingresso. Pertanto, si può concludere che i reattori possono funzionare efficientemente anche quando la potenza disponibile dalla radiazione solare differisce dalla potenza nominale, per esempio se l’irraggiamento è ridotto a causa di nubi o foschia.

6.2 – Raffreddamento dei prodotti: apparato di Quenching (Schunk, 2008)

Il raffreddamento rapido dei prodotti uscenti dal reattore solare è reso necessario, come già detto, per evitare la loro ricombinazione (ri-ossidazione). L’apparato adibito viene detto ‘quencher’ (da ‘quenching’, letteralmente spegnimento, e quindi raffreddamento) ed è

posizionato all'uscita del reattore. Nella Figura 6.2.1 è rappresentata la struttura dell'apparato, utilizzato nella prova sperimentale al PSI e situato all'uscita del reattore prototipo da 10 kW (Schunk, 2008).

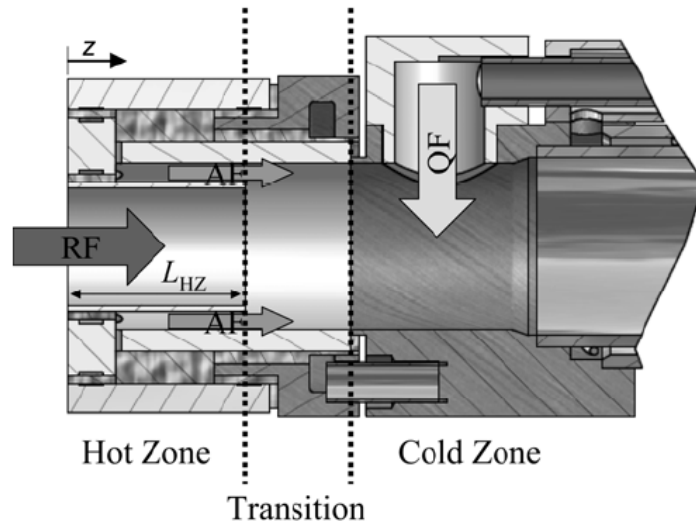


Figura 6.2.1 - Struttura dell'apparato di quenching utilizzato nella prova sperimentale al PSI (Schunk, 2008)

Esso consiste in una zona calda, una zona di transizione, e una zona fredda. Le zone calda e di transizione sono state realizzate con un sistema di tre tubi concentrici in Al_2O_3 . Nella zona calda, il mix di $Zn(g)$ e O_2 diluito in Ar che esce dal reattore (in Figura 6.2.1 denotato con RF, Reacting Flow) entra nell'unità di quenching. Utilizzando come riferimento i dati della prova sperimentale presentata da Schunk (2008), la portata di RF è di 8 litri/min e la temperatura dei prodotti è $T > 1800 K$. Nella zona di transizione, l'RF è circondato da un flusso anulare di Ar (AF: Annular Flow) che fa sì che il flusso reattivo non si diffonda lungo le pareti. La formazione di goccioline di Zn (dannose per il reattore) è evitata mantenendo l'AF a 870 K, ovvero 50 K maggiore della temperatura di saturazione dello Zn nelle condizioni sperimentali considerate. Il mix tra RF e AF è minimizzato grazie alla scelta dei diametri dei tubi (nel caso in esame, 15 mm per la zona calda e 20 mm per la zona di transizione) e alla portata di AF (10.5 litri/min), mantenendo così le velocità dei fluidi in regime laminare. La zona fredda consiste in un tubo in acciaio inossidabile raffreddato ad acqua che inietta una portata di Argon freddo (QF: Quench Flow). La temperatura del QF è di 298 K, e la portata nell'esperimento in esame è stata settata a 27 litri/min, per assicurare che lo Zn raggiunga una temperatura al di sotto del punto di

fusione (693 K). *Schunk (2008)* ha esaminato due diverse configurazioni geometriche per la zona fredda: una con lunghezza del tubo interno in ceramica di 24 mm e l'altra con lunghezza di 12 mm. Il rapporto di diluizione Ar/Zn nella zona fredda è nell'intervallo $170 \div 1500$. La pressione parziale dello zinco nella zona fredda $p_{Zn,CZ}$ varia nel range $67 \div 604 Pa$, come risultato dell'iniezione di AF + QF. Le particelle uscenti dal quencher sono state raccolte e analizzate da un particolare filtro a microfibra di vetro (*Schunk, 2008*). La Figura 6.2.2, presentata da *Schunk (2008)*, mostra il rendimento netto di Zn prodotto ($X_{particles}$), definito come il contenuto di particelle di zinco raccolte a valle dell'iniezione di QF, in funzione della $p_{Zn,CZ}$. La linea verticale tratteggiata indica la $p_{Zn,CZ}$ corrispondente al punto triplo (22 Pa). La resa di zinco è nel range $58 \div 94\%$ per $p_{Zn,CZ} < 200 Pa$ e scende al $40 \div 76\%$ per pressioni parziali più elevate. Accanto a ogni dato è segnata anche la velocità di raffreddamento [K/s]. Le condizioni operative di progetto sono comprese nella zona tratteggiata, corrispondente a una velocità di raffreddamento nell'intorno di 77000 K/s.

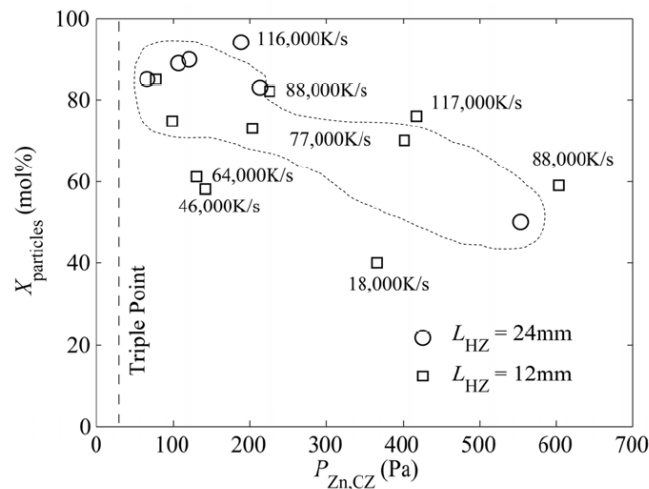


Figura 6.2.2 - Percentuale di Zn ottenuto a valle del quencher in funzione della pressione parziale della zona fredda (*Schunk, 2008*)

6.3 – Idrolisi dello Zn : struttura dell'idrolizzatore (*Wegner & al., 2005*)

L'analisi del processo di idrolisi (secondo step del ciclo termochimico in questione), relativo all'effettivo ottenimento del prodotto idrogeno, è basato sullo studio dell'apparato sperimentale realizzato sempre al PSI di Zurigo ('Department of Mechanical and Process Engineering (ETH)') da *Wegner & al. (2005)* e analizzato più recentemente anche da *Melchior & al. (2008)*.

La reazione di idrolisi, si ribadisce, è esotermica; essa non ha quindi bisogno di fonti di energia esterna (se non ausiliare per alcuni fasi del processo) poiché produce un quantitativo di energia sufficiente ad autosostenersi. La reazione chimica in gioco è quella definita nell'Eq. (5.2) , da cui si ha quindi rigenerazione di ossido di zinco, che andrà a ri-alimentare il reattore solare termico.

Come si osserva in Figura 6.3.1, presentata da *Wegner & al. (2005)*, la reazione è termodinamicamente favorevole appena sotto la temperatura di 1400 K, dove lo zinco può essere o in fase solida, o in fase liquida, o in fase gassosa.

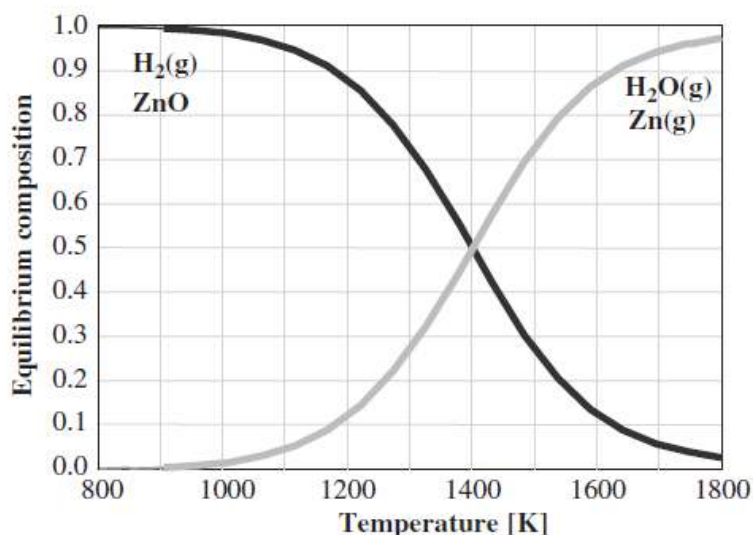


Figura 6.3.1 - Equilibrio chimico del sistema $H_2O + Zn(g)$. Sono considerati 1 mol di H_2O e 1 mol di Zn a 1 bar di pressione totale (*Wegner & al., 2005*)

Studi di laboratorio hanno eseguito prove di reazione tra zinco fuso e vapor d'acqua nell'intervallo di temperatura $723 \div 773 \text{ K}$ (Wegner & al., 2005). Si è visto però che la velocità di reazione era inibita dalla formazione di uno strato di $\text{ZnO} (s)$ attorno alle bolle di vapore. Inoltre, lavorare con zinco fuso diventa un fattore di complessità a causa del continuo controllo dell'alimentazione del $\text{Zn}(l)$ e della rimozione del $\text{ZnO}(s)$ dal fuso nelle fasi di accensione e spegnimento (in queste fasi si verificano infatti rispettivamente espansioni e compressione di volume del materiale, legate al cambiamento di fase) (Wegner & al., 2005). È risultato dunque preferibile alimentare l'idrolizzatore con zinco sottoforma gassosa che viene successivamente trasformato in nanoparticelle (Wegner & al., 2005).

L'uso di nanoparticelle di zinco per la reazione di idrolisi offre molte intriganti vantaggi (Wegner & al., 2005). In primo luogo, sotto corrette condizioni, le nanoparticelle subiscono una completa (o quasi) ossidazione in ZnO a causa dell'elevato rapporto superficie/volume. In secondo luogo, la loro alta superficie specifica aumenta la cinetica di reazione, lo scambio di calore e il trasporto di massa. Infine, il loro trascinarsi per mezzo di un flusso di gas ausiliario consente semplici, continue e controllabili alimentazioni di reagenti e rimozioni di prodotti. Tali nanoparticelle possono essere prodotte in processi di evaporazione-condensazione, nei quali il flusso di carica di $\text{Zn}(g)$ è raffreddato rapidamente fino a raggiungere la temperatura di saturazione e quindi la condensazione, o tramite espansione, o tramite la diluizione con un gas inerte. Lo schema base del reattore adibito alla fase di idrolisi, utilizzato da Wegner & al. (2005), è mostrato in Figura 6.3.2.

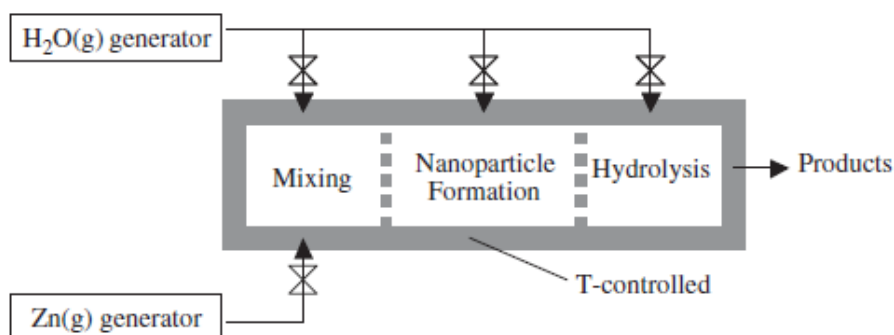


Figura 6.3.2 - Schema base del processo di idrolisi (Wegner & al., 2005)

Esso consiste in tre zone a temperatura controllata: la zona 1 è la zona di mixing in cui vengono miscelati efficientemente i due flussi entranti di vapore di Zn e di vapor d'acqua; la zona 2 è quella di formazione delle nanoparticelle, in cui lo Zn allo stato gassoso è raffreddato (quenching) con vapore fino al di sotto della temperatura di saturazione per formare nano goccioline e/o nanoparticelle; la zona 3 è quella effettiva di idrolisi, dove le nanoparticelle di Zn reagiscono col vapor d'acqua per generare H_2 e $ZnO (s)$. È possibile sovrapporre queste 3 zone secondo una certa configurazione geometrica (*Wegner & al., 2005*). Tale disposizione consente un'alimentazione continua dei reagenti a stechiometria controllata, e una continua rimozione dei prodotti. L'elevata superficie specifica delle nanoparticelle migliora la cinetica di reazione e gli scambi di calore/massa, permettendo così un tempo di residenza minore e, conseguentemente, un volume più piccolo del reattore. Sistemi ad alta pressione possono diminuire ancora di più le dimensioni utili del reattore, se si ragiona in ambito industriale (*Wegner & al., 2005*). Nella zona di mixing, entra preferibilmente $Zn (g)$ puro, senza uso di un vettore-gas inerte, onde evitare spese esterne di energia. Come citato più sopra, il calore necessario per generare vapore di zinco (lo zinco arriva in fase liquida dal reattore termico) e per riscaldare il vapor d'acqua alla temperatura necessaria alla reazione può essere (almeno parzialmente) fornita direttamente dal sistema, che può essere così definito 'autotermico'.

La struttura del prototipo di reattore fabbricato da *Wegner & al. (2005)* per studiare il processo di idrolisi dello zinco è rappresentata in Figura 6.3.3. Esso consiste in un tubo di Inconel di 100 cm di lunghezza e 5.25 cm di diametro inserito una fornace cilindrica. Un crogiuolo di ceramica contenente una quantità fissata di zinco fuso è localizzato nel centro della zona riscaldata (fornace). Dentro la zona di evaporazione dello Zn viene scaricato un flusso di gas inerte sopra il metallo fuso, attraverso un tubo di 2.2 mm di diametro, il quale è supportato da una flangia in acciaio inossidabile. La flangia chiude il lato di alimentazione del reattore ed ha una porta con un trasduttore di pressione. Una lancia in acciaio inossidabile costituita da un tubo centrale di 1.65 cm e uno spazio anulare tra esso e il tubo in Inconel di 4.8 cm è posizionata a destra dopo il crogiuolo di ceramica e serve le 3 zone principali del reattore (mixing, formazione di nanoparticelle e idrolisi). In questo design, la zona 2 e la zona 3 sono sovrapponibili. Il vapore, puro o diluito con un gas inerte, è introdotto in controcorrente al flusso di $Zn(g) +$ gas inerte di carica, attraverso un array di 12 ugelli uguali di diametro 2.5 mm, uniformemente disposti sullo spazio anulare

sul lato frontale della lancia. Una struttura in acciaio a tronco di cono guida il vapore perpendicolarmente al flusso di alimentazione proveniente dalla zona di evaporazione. Con l'aiuto di una pompa a vuoto il flusso mix di $Zn(g) - H_2O$ passa attraverso il tubo interno della lancia dove si svolgono il quenching, la formazione di nanoparticelle/nanogoccioline e la reazione di idrolisi.

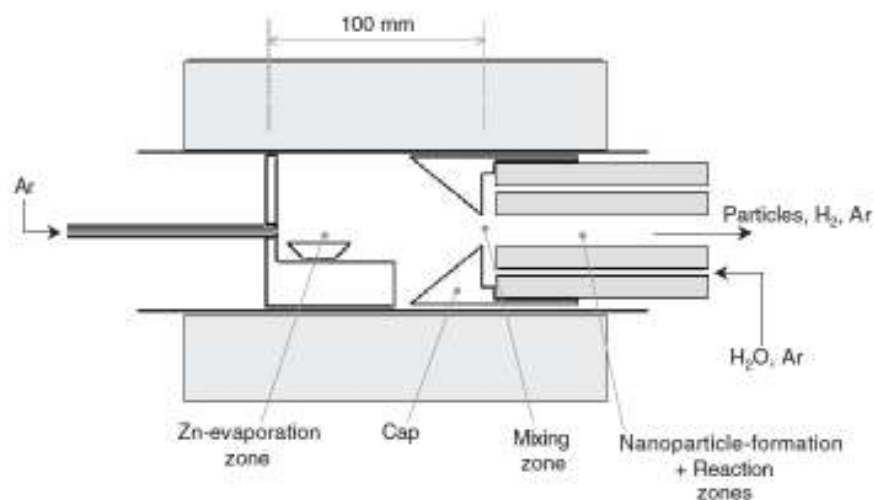


Figura 6.3.3 - Schema del reattore prototipo di laboratorio adibito ad idrolisi (Wegner & al., 2005)

L'apparato sperimentale completo utilizzato da Wegner & al. (2005) per testare il sistema di idrolisi è mostrato in Figura 6.3.4.

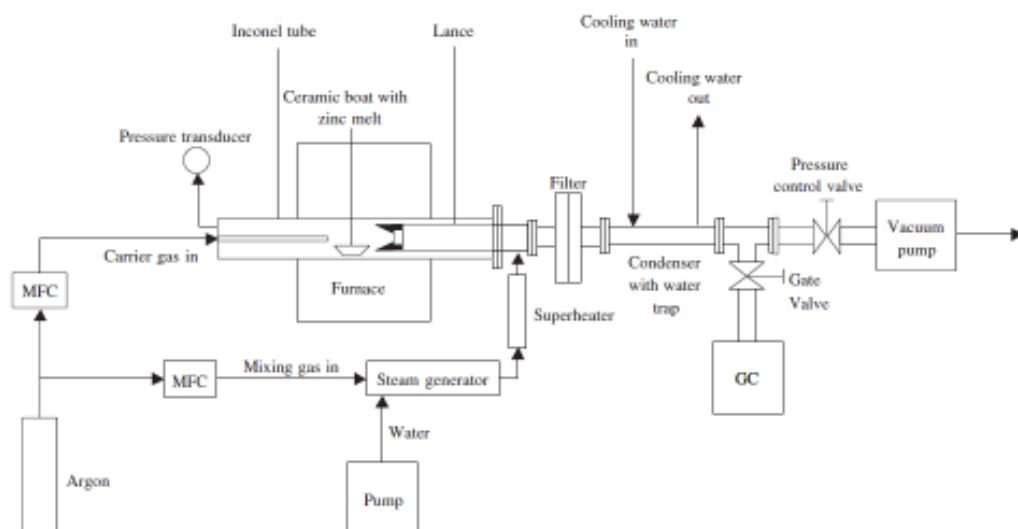


Figura 6.3.4 - Apparato sperimentale (Wegner & al., 2005)

Il vapore d'acqua è fornito da un generatore di vapore esterno, alimentato da una pompa peristaltica e surriscaldato a 623 K , prima di entrare nella lancia. A valle, l'uscita del reattore è connessa a un filtro in fibra di vetro che raccoglie le particelle. L'eccesso d'acqua è rimosso dai prodotti tramite un condensatore dietro il filtro. Tutte le connessioni dei tubi sono effettuate per mezzo di flange. Prima di ciascun esperimento, il crogiuolo nella zona di evaporazione è stato caricato con pellets di Zn pesati. Il reattore è stato chiuso, pressurizzato a 25 mbar e depurato con Ar . Durante una corsa tipica sperimentale, il reattore è stato riscaldato alla temperatura desiderata con una velocità di 20 K/min senza flusso di gas. Una volta che è stata raggiunta la temperatura desiderata, le valvole di ingresso dello $Zn(g)$ e del vapore sono state aperte. Ogni prova sperimentale è durata $15 \div 20\text{ min}$. Successivamente, entrambe le valvole sono state chiuse e dell'aria è stata introdotta nella zona del crogiuolo per ossidare la superficie di zinco fuso, in modo da arrestare immediatamente l'evaporazione. Il reattore è stato successivamente raffreddato; il crogiuolo è stato rimosso dal reattore e pesato per determinare la quantità di zinco evaporato. La composizione di uscita del gas è stata analizzata mediante cromatografia a gas (GC). Il profilo di temperatura della zona di reazione è stato misurato mediante alcune termocoppie inserite nella lancia. I depositi di particelle lungo le pareti e i prodotti di reazione ottenuti sono stati analizzati mediante diffrazione di raggi X.

Wegner & al. (2005) hanno riscontrato l'influenza principale di 3 parametri per il processo: la temperatura della fornace nella zona di evaporazione dello zinco (1023 K nella prova), la portata di gas inerte (Argon) per lo Zn ($0.5\text{ normal} - \text{litri/min}$, cioè 0.5 l/min a $T = 273\text{ K}$ e 1 bar), e il rapporto molare $H_2O:Zn$ ($1.8 \div 36$). L'ultimo dipende dalla velocità di alimentazione dell' H_2O , che nel caso in esame è stata fatta variare da 2.3 a 33.2 g/h . Tutti gli esperimenti sono stati effettuati con un flusso di Argon per il vapore di $1.5\text{ normal} - \text{litri/min}$. La resa di H_2 è stata determinata come:

$$H_{2,yield} [\%] = \frac{\text{moles of } H_{2,GC}}{\text{moles of } H_{2,max}} \quad (6.18)$$

dove $H_{2,GC}$ si riferisce alla quantità di idrogeno (misurata dalla GC) prodotta, mentre $H_{2,max}$ il massimo teorico producibile con una completa idrolisi di zinco evaporato.

L'evoluzione di H_2 con il tempo, come registrato dal GC, valutata da *Wegner & al. (2005)* a 1023 K di temperatura nell' evaporatore e a 0,5 e 1 normal – litri/ min di portata di Ar , è mostrata in Figura 6.3.5.

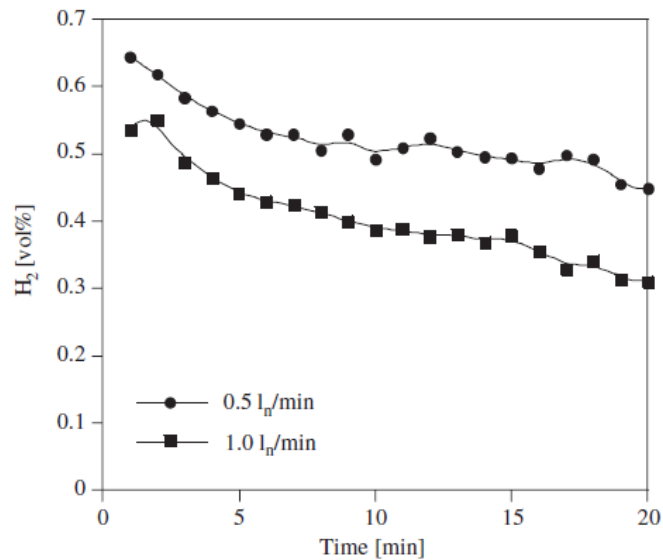


Figura 6.3.5 - Evoluzione di H_2 nel tempo per una portata di Argon di 0.5 e 1 normal-litri/min. La temperatura nella zona di evaporazione è settata a 1023 K (*Wegner & al., 2005*)

Un più elevato flusso di massa di gas inerte determina una bassa concentrazione di H_2 . Oltre che dalla diluizione maggiore di H_2 in Ar, questo può essere spiegato da una velocità del gas più alta e di conseguenza un più breve tempo utile per la conversione Zn con l'acqua, che è presente in largo eccesso. Le Figure 6.3.6 e 6.3.7 mostrano la variazione della resa di H_2 in funzione del rapporto molare $H_2O:Zn$ ottenute da *Wegner & al. (2005)*. I parametri caratteristici sono la temperatura nella zona di evaporazione (Fig. 6.3.6) e la portata di Ar (Fig.6.3.7).

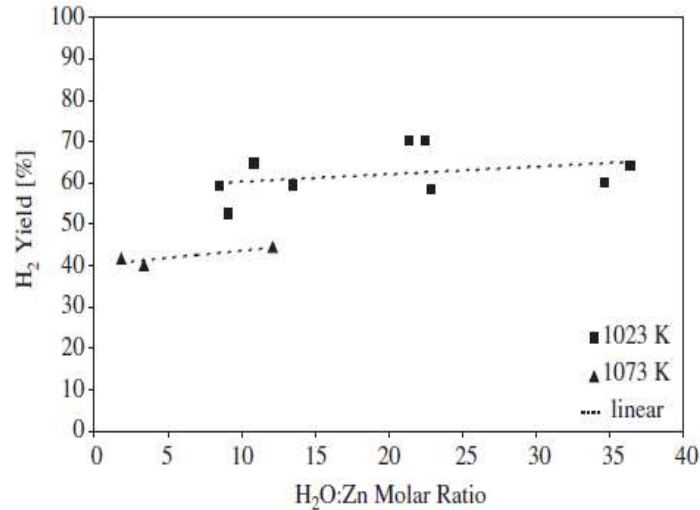


Figura 6.3.6 - Variazione della resa di idrogeno in funzione del rapporto molare vapore d'acqua/zinco. La temperatura della zona di evaporazione è di 1023 e 1073 K. La portata di argon è pari a 0.5 normal-litri/min (Wegner & al., 2005)

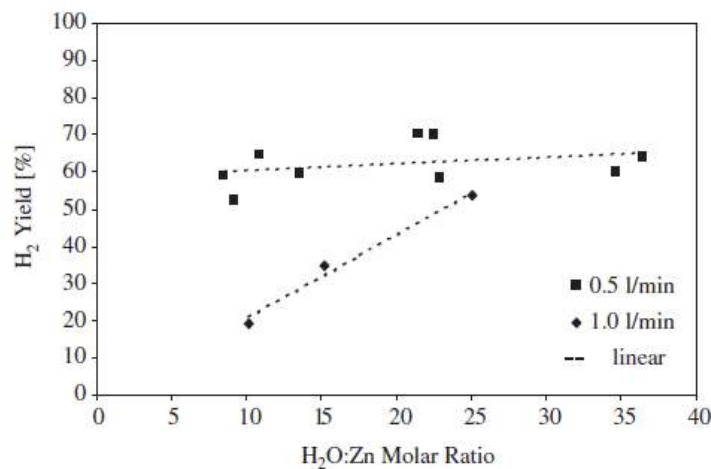


Figura 6.3.7 - Variazione della resa di idrogeno in funzione del rapporto molare vapore d'acqua/zinco. La portata di argon è pari a 0.5 normal-litri/min e 1 normal-litri/min. La temperatura della zona di evaporazione è di 1023 K (Wegner & al., 2005)

Gli autori hanno verificato che con una temperatura della zona di evaporazione di 1023 K e una portata di Ar pari a 0.5 normal – litri/min si raggiunge una resa media del 60 %, mentre con una temperatura di 1073 K si raggiunge una resa media del 45 %. La massima resa di H₂ è pari al 70%, lavorando a 1023K e 0.5 normal – litri/min di portata

di gas inerte. Il tasso di produzione medio di H_2 a queste condizioni è stato di 1 mg/min . La resa di H_2 diminuisce con l'aumentare della temperatura. Le basse temperature favoriscono infatti bassi tassi di evaporazione dello Zn , portando, nella fase di raffreddamento, alla formazione di particelle più piccole e con più elevata superficie specifica. Lavorando dunque sulla temperatura di evaporazione dello zinco, sul flusso di gas inerte, sulla dimensione delle nanoparticelle, e sul tempo di residenza, si possono ottenere ottimi rendimenti di conversione da zinco a idrogeno. Gli autori hanno verificato che lavorando in scala industriale, con alimentazioni e rimozioni in continua, la resa può raggiungere l'83%.

Sempre basandosi sul modello di idrolizzatore di *Wegner & al. (2005)*, altri ricercatori hanno svolto studi sulla resa energetica di questo processo. *Ernst & al. (2006)* hanno realizzato fino al 90% di conversione di H_2 con temperature del reattore nell'intervallo $900 \div 1273K$, anche se a scapito di una bassa produzione di ZnO . A temperature inferiori, nel range $573 \div 900K$, hanno ottenuto una resa maggiore di ZnO a scapito però di una bassa resa di H_2 (60%). *Abu Hamed & al. (2008)* hanno condotto esperimenti in un reattore simile a quello utilizzato da *Wegner & al. (2005)*, con temperature della fornace di $1023 K$ e $1073K$. La resa variava dall' 87% al 96% con un tempo di residenza di circa 2 minuti.

Capitolo 7

MODELLO DINAMICO DEL REATTORE TERMICO DI DISSOCIAZIONE DELL'OSSIDO DI ZINCO

Nel presente lavoro è stato realizzato un modello dinamico del reattore termico sperimentale costruito al PSI di Zurigo e analizzato da *Schunk & al. (2009)*, utilizzando Simulink, un tool del codice di calcolo MATLAB.

Il modello è stato implementato uniformandosi ai parametri geometrici e alle proprietà termiche dei materiali descritti in letteratura da *Schunk & al.(2009)* per questo reattore prototipo da 10 kW. La taglia del reattore simulato è piccola rispetto a quella di un reattore commercializzabile con convenienza energetica ed economica, ma dà comunque delle indicazioni primarie su quale possa essere la resa di un impianto di produzione di idrogeno che funziona a ciclo chiuso e che sfrutta una fonte rinnovabile di energia come quella solare.

Nei paragrafi seguenti verrà descritta accuratamente la struttura del modello dinamico. Lo schema completo Simulink e il listato del programma sono riportati in Appendice.

7.1 – Struttura del modello

Il disegno semplificato del reattore solare/chimico, che ricalca il più fedelmente possibile quello proposto da *Schunk & al. (2009)* (si veda Figura 6.1.1.5) viene presentato in Figura 7.1.1:

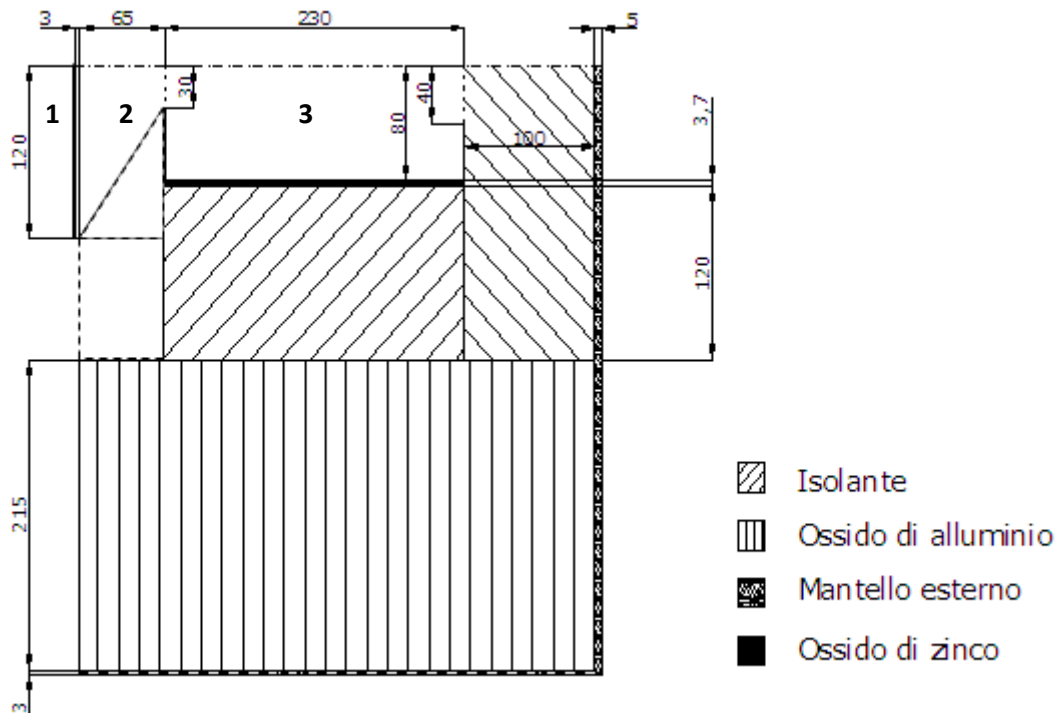


Figura 7.1.1 – Sezione longitudinale del reattore termico implementato nel modello Simulink. Materiali strutturali e dimensioni caratteristiche [mm]. (1) Finestra; (2) Imbocco; (3) Cavità interna

In Figura 7.1.1 sono indicati sia i materiali strutturali, che le dimensioni caratteristiche. I parametri si riferiscono ai dati raccolti in letteratura. Occorre però precisare che, per quel che riguarda la lunghezza dell'imbocco antistante la cavità e lo spessore del fondo reattore, i dati geometrici sono stati approssimati, riferendosi al disegno in sezione presentato da *Schunk & al. (2009)*, dal momento che non sono riportati valori numerici. La stessa cosa vale per i valori caratteristici dei materiali di questo strato e dello strato di fibre di alluminio: per le fibre di alluminio si sono tenute in conto le proprietà dell'ossido di alluminio, mentre il fondo reattore è stato considerato come materiale isolante. Le dispersioni termiche in corrispondenza delle pareti delimitanti l'imbocco del reattore (delle quali in letteratura non viene riportato il materiale costituente) vengono considerate influenti.

Nella Tabella 7.1.1 sono riassunti i parametri geometrici principali del reattore.

<u>Reattore da 10 kW</u>	
Diametro apertura [mm]	60
Diametro finestra [mm]	240
Diametro cavità interna [mm]	160
Lunghezza cavità interna [mm]	230
Diametro di uscita cavità interna [mm]	80
Lunghezza imbocco [mm]	65
Spessore finestra [mm]	3
Spessore piastrelle ZnO [mm]	3.7
Spessore isolante [mm]	120
Spessore fibre di alluminio [mm]	215
Spessore mantello esterno in Al [mm]	3
Spessore fondo reattore [mm]	100
Spessore mantello esterno fondo reattore [mm]	5
Velocità di rotazione reattore [rad/s]	11.1

Tabella 7.1.1 – Dimensioni caratteristiche del reattore termico

Il modello dinamico tiene conto degli scambi termici che si verificano tra i materiali strutturali del reattore. La sorgente di potenza esterna è la radiazione solare, che ha lo scopo di portare in temperatura la cavità interna, e favorire così la reazione di dissociazione dell'ossido di zinco fornendo il calore endotermico necessario. Quest'ultimo, è solo una piccola percentuale della totale potenza solare a disposizione; la maggior parte del calore viene disperso attraverso i materiali costituenti il reattore per conduzione e convezione.

Il reattore può essere quindi rappresentato da un modello a resistenze, le quali simboleggiano le resistenze termiche reciproche tra i vari componenti del reattore, ognuno dei quali costituisce perciò un 'nodo', avente una temperatura variabile nel tempo.

Le resistenze termiche e i nodi considerati nel modello, sono rappresentati in Figura 7.1.2.

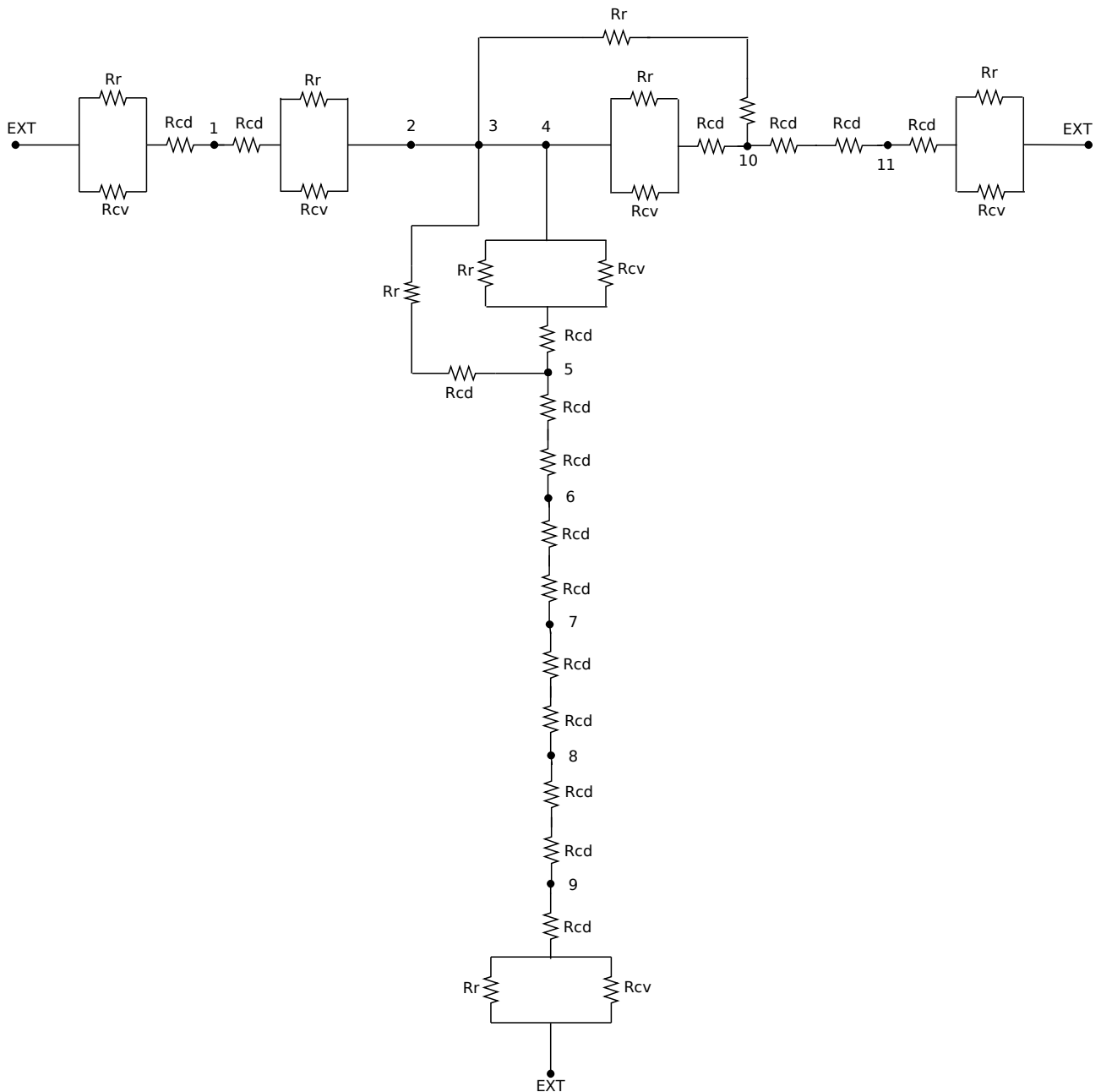


Figura 7.1.2 – Schema semplificato a resistenze termiche del reattore. I nodi sono contrassegnati da un numero (1÷11), ognuno dei quali identifica un componente; con EXT si identifica l'ambiente esterno. Rcd = resistenza termica conduttiva; Rcv = resistenza termica convettiva; Rr = resistenza termica radiativa; (1) Finestra; (2) Imbocco; (3) Apertura; (4) Cavità interna; (5) ZnO reattivo; (6) Piastrelle di ZnO fisso; (7) Isolante; (8) Fibre di alluminio; (9) Mantello esterno in Al; (10) Fondo reattore (isolante); (11) Fondo reattore (mantello esterno in Al)

Lo schema Simulink risulta pertanto essere uno schema a blocchi, in cui ogni blocco costituisce un nodo del modello a resistenze, collegato ai successivi e caratterizzato da un sistema di equazioni di bilancio termico. In Figura 7.1.3 è rappresentato lo schema semplificato del modello implementato in Simulink.

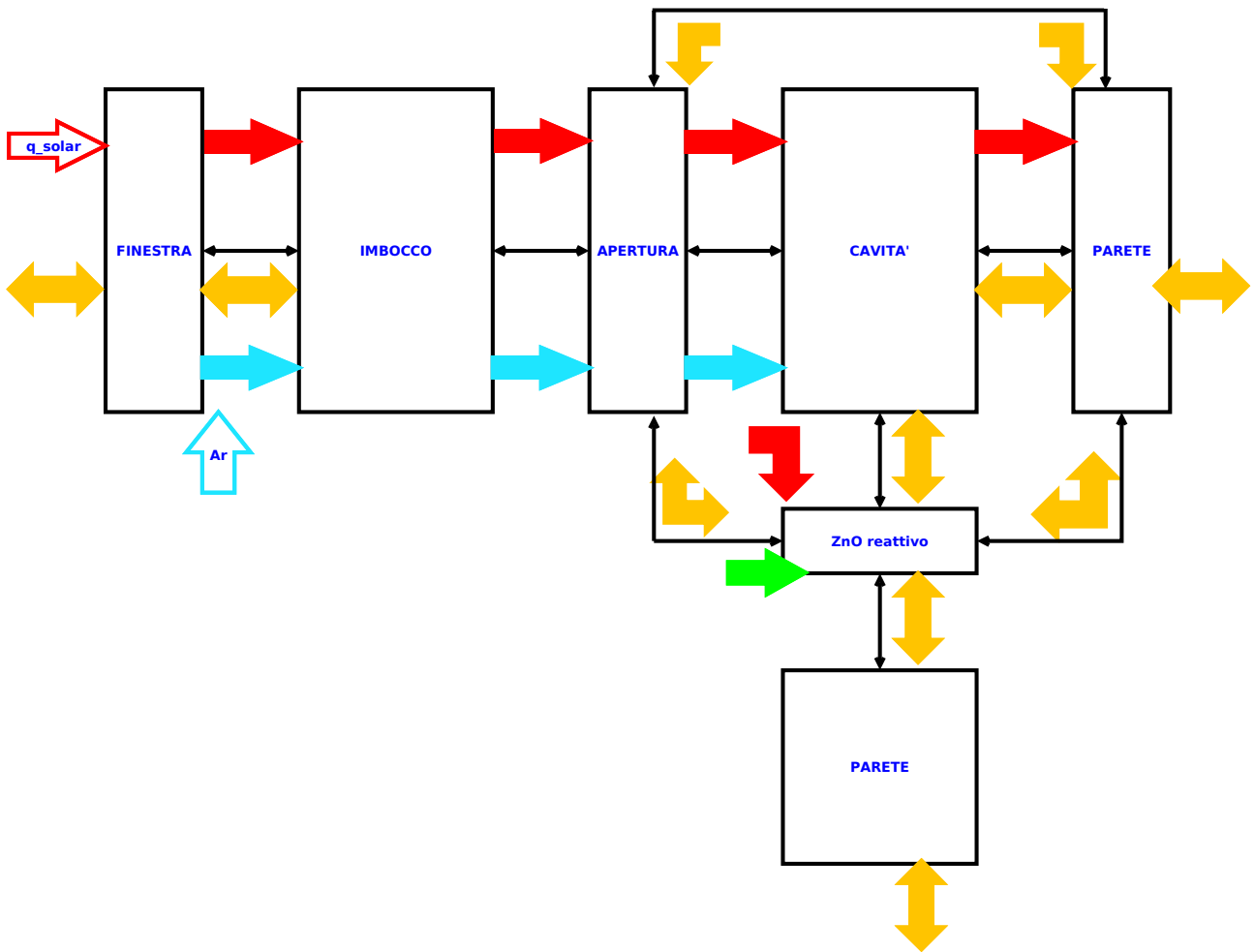


Figura 7.1.3 – Schema a blocchi semplificato del modello di reattore implementato in Simulink

Nella Figura 7.1.3 sono schematizzati i blocchi principali del modello implementato. Ogni blocco rappresenta un nodo (o più nodi nel caso del pareti della cavità) dello schema a resistenze termiche, simboleggiante un componente del reattore termico. Per ciascun blocco sono calcolati la temperatura caratteristica e gli scambi termici relativi (la direzione dei quali dipende dalle differenze di temperatura che si instaurano nel corso del funzionamento). In rosso è indicata la potenza solare entrante, in azzurro il flusso legato alla portata di Argon, in arancio gli scambi termici tra componenti (essi comprendono

scambi per conduzione, convezione e irraggiamento) e in verde il calore endotermico di reazione. Le linee sottili indicano invece le correlazioni tra i vari blocchi. I nodi rappresentativi del reattore sono:

- 1) Finestra di quarzo (blocco *Finestra*)
- 2) Imbocco del reattore (blocco *Imbocco*)
- 3) Apertura del reattore (blocco *Apertura*)
- 4) Interno della cavità (blocco *Cavità*)
- 5) Strato variabile di ossido di zinco reattivo (blocco *ZnO reattivo*)
- 6) Strato fisso di ossido di zinco
- 7) Strato di isolante
- 8) Strato di fibre di alluminio
- 9) Mantello esterno della parete della cavità in alluminio
- 10) Fondo del reattore (lato più interno in materiale isolante)
- 11) Mantello esterno in alluminio del fondo del reattore

I nodi 6→9 sono indicati con un unico blocco (blocco *Parete*) in Figura 7.1.3 per semplicità (nel modello Simulink vengono invece trattati ciascuno come un blocco separato). Lo stesso vale anche per i nodi 10 e 11.

7.2 – Equazioni del modello

Il primo nodo considerato è quello relativo alla finestra di quarzo. La temperatura incognita è dunque la temperatura della finestra T_{win} . I flussi termici caratterizzanti il nodo sono gli scambi tra la finestra e l'aria esterna (a temperatura variabile T_{ext}), tra la finestra e il flusso di Argon interno all' imbocco (a temperatura T_{imb}) e la potenza solare entrante. La sezione della finestra è circolare.

Potenza solare entrante

La potenza solare che raggiunge il reattore/ricevitore viene pesata sull'area del punto focale del reattore, ossia sull'area dell'apertura della cavità $A_{ape} = \pi r_{ape}^2$ (con r_{ape} raggio dell'apertura).

$$q_{solar} = I * A_{ape} * C * eff \quad (7.1)$$

dove I è la radiazione solare diretta incidente in $[\frac{W}{m^2}]$, C è il fattore di concentrazione solare in [soli], ed eff è l'efficienza del concentratore solare. Come tipologia di concentratore solare viene considerato un impianto a torre solare. Come efficienza del concentratore solare (eliostati + ricevitore) è stato posto un valore di $eff = 0.8$.

Scambio di calore tra aria esterna e finestra

Lo scambio consiste in un parallelo tra convezione e irraggiamento, sommato a metà contributo conduttivo dello spessore della finestra, dal momento che si considera il nodo in corrispondenza della metà dello spessore. Per l'irraggiamento si considera la formula generale presente in *Bonacina & al. (1985)*; essendo l'area dell'area esterna molto maggiore dell'area della finestra la formula può essere semplificata come qui riportato:

$$q_{rad} = \sigma_n \varepsilon_{win} A_{win} [T_{win}^4 - T_{ext}^4] \quad (7.2)$$

dove A_{win} è la sezione circolare della finestra, mentre ε_{win} , emissività della finestra, viene posta = 0.9, in accordo ai dati di *Schunk & al. (2009)*.

Il coefficiente di scambio radiativo tra la finestra e l'interno si ricava come:

$$\alpha_{rad} = \frac{q_{ext\ win}}{A_{win} * (T_{win} - T_{ext})} \quad (7.3)$$

Lo scambio convettivo con l'aria esterna viene considerato come sola convezione naturale. Le proprietà dell'aria esterna (calore specifico a pressione costante c_p , conduttività termica λ , viscosità dinamica μ e densità ρ) sono determinate attraverso il software *REFPROP* e calcolate alla temperatura media tra la temperatura esterna dell'aria e quella della finestra. Il coefficiente di scambio convettivo è:

$$\alpha_{conv} = \frac{Nu * \lambda_{ext}}{d_{win}} \quad (7.4)$$

La correlazione usata per calcolare il numero di Nusselt Nu è quella riportata da *Churchill e Chu (1975)* per moto del fluido in regime turbolento su pareti verticali piane, e corretta da *Schunk & al. (2009)* per tenere conto della rotazione del reattore a velocità angolare ω :

$$Nu = \left\{ 0.825 + \frac{0.387 Ra^{1/6}}{\left[1 + \left(\frac{0.492}{Pr} \right)^{9/16} \right]^{8/27}} \right\}^2 + 1.855 \left(\frac{\omega d_{win}^2}{2\nu} \right)^{0.4} \quad (7.5)$$

dove:

$$Ra = Gr * Pr \quad (7.6)$$

$$Pr = \frac{c_{pext} * \mu_{ext}}{\lambda_{ext}} \quad (7.7)$$

$$Gr = \frac{d_{win}^3 \rho_{ext}^2 \frac{1}{m_{ext_win}} g (T_{win} - T_{ext})}{\mu_{ext}^2} \quad (7.8)$$

Per quel che riguarda lo scambio conduttivo, viene considerato il caso di conduzione su pareti piane verticali:

$$R_{cond} = \frac{s_{win}}{2\lambda_{win}} \quad (7.9)$$

La conduttività della finestra di quarzo varia con la temperatura secondo l'equazione riportata da *Schunk & al. (2009)*. Nel range $293 \div 1400 K$ la conduttività è valutata come:

$$\lambda_{win} = (1.31 * 10^{-14}) * (T_{win}^5) - (5.01 * 10^{-11}) * (T_{win}^4) + (7.55 * 10^{-8}) * (T_{win}^3) - (5.29 * 10^{-5}) * (T_{win}^2) + (1.82 * 10^{-2}) * T_{win} - (9.85 * 10^{-1}) \quad (7.10)$$

Il coefficiente di trasmissione globale tra la finestra e l'esterno risulta dunque essere :

$$K_{ext_win} = \frac{1}{\left(\frac{1}{\alpha_{conv} + \alpha_{rad}} \right) + R_{cond}} \quad (7.11)$$

Il flusso termico totale scambiato tra ambiente esterno e finestra è:

$$q_{ext \leftrightarrow win} = K_{ext_win} * A_{win} * (T_{ext} - T_{win}) \quad (7.12)$$

Scambio di calore tra finestra e Argon all'imbocco

All'imbocco del reattore viene introdotta, come detto nel Capitolo 6, una portata di Argon preriscaldato, che serve a proteggere la finestra dalle particelle di ossido di zinco condensabili e a guidare successivamente i prodotti di reazione all'uscita del reattore. La portata è settata, in accordo alle prove sperimentali, a 0.4 g/s e alla temperatura in ingresso di 900 K. Lo scambio totale è dato dal termine conduttivo (metà spessore finestra) più il parallelo di convezione e irraggiamento con il flusso di Ar. L'Argon è considerato come un gas perfettamente trasparente. Lo scambio radiativo è dato dall'equazione generale per superfici piane parallele non semplificata (*Bonacina & al., 1985*):

$$q_{rad} = \frac{\sigma_n A_{win} F_{win_imb} [T_{win}^4 - T_{imb}^4]}{\frac{1}{\epsilon_{win}} + \frac{1}{\epsilon_{Ar}} - 1} \quad (7.13)$$

L'emissività dell'Argon ϵ_{argon} è posta uguale a 0.2. Il fattore di vista F_{win_imb} è calcolato mediante la formula riportata da *Incropera e Dewitt (1996)* tra due superfici generiche i e j consistenti in due dischi paralleli coassiali di raggi r_i ed r_j posti a distanza L :

$$F_{ij} = \frac{1}{2} \left\{ S - \left[S^2 - 4 \left(\frac{r_j}{r_i} \right)^2 \right]^{1/2} \right\} \quad (7.14)$$

$$S = 1 + \frac{1 + R_j^2}{R_i^2} \quad (7.15)$$

$$R_i = \frac{r_i}{L} \quad (7.16)$$

$$R_j = \frac{r_j}{L} \quad (7.17)$$

Il coefficiente di scambio radiativo è calcolato come nell'Eq. (7.3), dove la differenza di temperature (e il relativo scambio termico) è ora riferita tra alla finestra e all'imbocco (T_{imb}). Il coefficiente di scambio convettivo è calcolato come nell' Eq. (7.4) (aumentato di un fattore moltiplicativo pari a 100 vista la maggiore consistenza degli scambi termici interni), con le proprietà ora riferite all'Argon interno (calcolate sempre tramite *REFPROP*).

La correlazione utilizzata per il numero di Nusselt è quella relativa al moto di fluidi in convezione forzata e regime laminare all'interno di condotti con diametri e differenze di temperatura non elevati, proposta da *Sieder e Tate (1936)*:

$$Nu = \left\{ 1.86 * \left(Re * Pr * \frac{d_{win}}{(l_{imb}/2)} \right)^{1/3} * \left(\frac{\mu}{\mu_{win}} \right)^{0.14} \right\} \quad (7.18)$$

con numero di Prandtl calcolato come nell'Eq. (7.7) e con numero di Reynolds:

$$Re = \frac{d_{win} * \rho_{Ar} * W_{Ar}}{\mu_{Ar}} \quad (7.19)$$

Dove:

$$W_{Ar} = \frac{\dot{m}_{Ar}}{\rho_{Ar} * A_{win}} \quad (7.20)$$

Resistenza di conduzione termica e coefficiente di trasmissione globale sono calcolati alla stessa maniera delle Eq. (7.9) e (7.11). Lo scambio termico totale tra finestra e imbocco è perciò:

$$q_{win \leftrightarrow imb} = K_{win_imb} * A_{win} * (T_{win} - T_{imb}) \quad (7.21)$$

L'equazione generale della trasmissione di calore (tenendo conto del segno negli scambi di calore nel bilancio energetico, positivo entrante, negativo uscente) che dà la distribuzione della temperatura T_{win} nel tempo è:

$$c_{pwin} \rho_{win} V_{win} \frac{dT_{win}}{dt} = q_{solar} (1 - \tau_{win} - r_{rifl}) + q_{ext \leftrightarrow win} - q_{win \leftrightarrow imb} \quad (7.22)$$

dove τ_{win} è il coefficiente di trasmissività del vetro, posto pari a 0.8 e $r_{rifl} = 0.1$ è il coefficiente di riflessione. La densità del vetro è costante e pari a 2220 kg/m^3 . Il calore specifico a pressione costante del vetro di quarzo, varia secondo la legge (*Schunk & al., 2009*):

$$c_{pwin} = (-7.06 * 10^{-12}) * (T_{win}^5) + (1.88 * 10^{-8}) * (T_{win}^4) - (1.70 * 10^{-5}) * (T_{win}^3) + (4.46 * 10^{-3}) * (T_{win}^2) + (1.93 * T_{win}) + 61.5 \quad 0 < T_{win} < 925 \quad (7.23)$$

$$c_{pwin} = (3.14 * 10^{-8}) * (T_{win}^3) - (1.11 * 10^{-4}) * (T_{win}^2) + (3.71 * 10^{-1}) * T_{win} + 890.24 \quad 925 < T_{win} < 2000 \quad (7.24)$$

Il secondo nodo considerato è quello relativo all'imbocco della cavità, prendendo come riferimento il baricentro del suddetto. La temperatura incognita è la temperatura T_{imb} . L'interno dell'imbocco è caratterizzato dalla presenza del flusso di gas inerte Argon. Gli scambi di calore sono quello tra finestra e imbocco descritto nel nodo precedente, e quello associato alla portata di Argon entrante. La potenza solare entrante non contribuisce al riscaldamento dell'imbocco, poiché l'Argon è perfettamente trasparente, come già citato. Il volume dell'imbocco è un tronco di cono, il cui valore è calcolato con la formula:

$$V_{imb} = \frac{1}{3} \pi l_{imb} (r_{win}^2 + r_{win} r_{ape} + r_{ape}^2) \quad (7.25)$$

Scambio di calore associato alla portata di Argon entrante

I calori relativi al flusso entrante e al flusso uscente sono:

$$q_{Ar_iniziale} = \dot{m}_{Ar} * c_{pAr_iniziale} * (T_{Ar_iniziale} - T_{ref}) \quad (7.26)$$

$$q_{Ar_finale} = \dot{m}_{Ar} * c_{pAr_finale} * (T_{Ar_finale} - T_{ref}) \quad (7.27)$$

dove $T_{ref} = 293.15 \text{ K}$.

Il bilancio energetico finale per questo nodo è:

$$c_{pAr} \rho_{Ar} V_{imb} \frac{dT_{imb}}{dt} = q_{Ar_iniziale} - q_{Ar_finale} + q_{win \leftrightarrow imb} \quad (7.28)$$

Il terzo nodo è relativo all'apertura della cavità del reattore, ed è in realtà un nodo fittizio, dal momento che si trova alla stessa temperatura dell'imbocco ($T_{ape} = T_{imb}$). Esso costituisce l'area effettiva da cui proviene la radiazione solare che colpisce l'interno della cavità.

Il quarto nodo considerato è quello relativo all'interno della cavità (il punto di riferimento è il baricentro del reattore cilindrico). La temperatura incognita è la temperatura T_{int} .

Gli scambi di calore sono quello tra Argon e strato di ossido di zinco reattivo (a temperatura T_{ZnOp}), quello tra Argon interno e fondo del reattore (a temperatura T_{rear}), e quello legato alla portata di Argon. Anche in questo caso, la potenza solare non contribuisce al riscaldamento diretto di questo nodo, vista la perfetta trasparenza del gas inerte.

Scambio di calore tra Argon interno e ZnO reattivo

L'area di scambio considerata è quella riferita alla sezione longitudinale (al netto dello spessore di ossido di zinco reattivo) della cavità cilindrica ($A_{int_long} = 2\pi r_{int} l_{cav}$). La trasmissione consiste in un parallelo tra convezione e irraggiamento, più la conduzione con metà spessore dello strato di ZnO reattivo. Per l'irraggiamento si considerano le Eq. (7.3) e (7.13), dove ovviamente i valori saranno riferiti alle T_{int} e T_{ZnOp} . L'emissività dell'ossido di zinco è posta = 0.69. I fattori di vista, in questo caso, sono posti uguali a 1, trattandosi di due superfici uguali affacciate. Per la convezione si utilizzano le Eq. (7.18) → (7.20) (con le dimensioni riferite alla cavità interna di raggio r_{int}) e l' Eq. (7.4) per il coefficiente di scambio convettivo, aumentato quest'ultimo di un fattore moltiplicativo pari a 100 (come tutti gli scambi convettivi interni).

La resistenza di conduzione R_{cond} è relativa in questo caso alla situazione di conduzione su superficie cilindrica. La formula è:

$$R_{cond} = \frac{d_{interno} \ln\left(\frac{d_m}{d_{interno}}\right)}{2\lambda_{ZnOp}} \quad (7.29)$$

In cui $d_{interno}$ è il diametro della cavità, d_m è lo spessore medio dello strato considerato. La conduttività termica λ_{ZnOp} dell'ossido varia con la temperatura con la legge (*Schunk & al., 2009*):

$$\lambda_{ZnOp} = 59.15 * \exp(-2 * 10^{-3} * T_{ZnOp}) \quad 293 < T_{ZnOp} < 2100 \quad (7.30)$$

Il coefficiente di trasmissione globale è al solito come da Eq. (7.11). Il flusso termico totale scambiato tra interno cavità e strato di ZnO reattivo è:

$$q_{int \leftrightarrow ZnOp} = K_{int_ZnOp} * A_{int_long} * (T_{int} - T_{ZnOp}) \quad (7.31)$$

Scambio di calore tra Argon interno e fondo del reattore

Lo scambio è sempre la somma di un parallelo tra irraggiamento e convezione più metà conduzione (riferita allo spessore di materiale isolante costituente il fondo del reattore). Le aree affacciate sono quella trasversale della cavità $A_{int_trasv} = \pi r_{int}^2$ e l'area netta del fondo reattore $A_{rear_int} = \pi(r_{int}^2 - r_{out}^2)$. Per quel che riguarda l'irraggiamento, si usa la formula generale (Bonacina & al., 1985):

$$q_{rad_int \rightarrow rear} = \frac{\sigma_n [T_{int}^4 - T_{rear}^4]}{\frac{1-\varepsilon_{Ar}}{\varepsilon_{Ar} A_{int_trasv}} + \frac{1}{F_{int_rear} A_{int_trasv}} + \frac{1-\varepsilon_{iso}}{\varepsilon_{iso} A_{rear_int}}} \quad (7.32)$$

se la direzione del flusso è da interno a fondo reattore. Viceversa:

$$q_{rad_rear \rightarrow int} = \frac{\sigma_n [T_{int}^4 - T_{rear}^4]}{\frac{1-\varepsilon_{Ar}}{\varepsilon_{Ar} A_{int_trasv}} + \frac{1}{F_{rear_int} A_{rear_int}} + \frac{1-\varepsilon_{iso}}{\varepsilon_{iso} A_{rear_int}}} \quad (7.33)$$

I fattori di vista sono calcolati come da Eq. (7.14)→(7.15) , con le dimensioni relative alle superfici in considerazione. Essendo le due superfici differenti, i fattori di vista saranno in relazione tra loro secondo l'equazione:

$$F_{int_rear} = \left(\frac{A_{rear_int}}{A_{int_trasv}} \right) * F_{rear_int} \quad (7.34)$$

L'emissività del materiale isolante è pari a 0.8. Il coefficiente di scambio radiativo è calcolato come da Eq. (7.3). Lo scambio convettivo è calcolato facendo riferimento alle Eq. (7.18) → (7.20) e (7.4). La resistenza conduttiva è calcolata come da Eq. (7.9), in cui la conduttività termica dell'isolante varia con legge (Schunk & al., 2009):

$$\lambda_{iso} = (1.07 * 10^{-7}) * (T_{rear}^2) - (8.35 * 10^{-5}) * T_{rear} + 0.17 \quad 293 < T_{ZnOp} < 2073 \quad (7.35)$$

Il coefficiente di trasmissione globale è calcolato come nell'Eq. (7.11). Il flusso totale scambiato tra Argon interno e fondo del reattore è dunque:

$$q_{int \leftrightarrow rear} = K_{int_rear} * A_{int_trasv} * (T_{int} - T_{rear}) \quad (7.36)$$

Il flusso legato alla portata di Argon raffreddante è calcolato come nelle Eq. (7.26) e (7.27).

Il bilancio energetico finale è:

$$c_{pAr} \rho_{Ar} V_{int} \frac{dT_{int}}{dt} = q_{Ar_iniziale} - q_{Ar_finale} - q_{int \leftrightarrow ZnOp} - q_{int \leftrightarrow rear} \quad (7.37)$$

dove V_{int} è il volume interno della cavità cilindrica $V_{int} = \pi r_{int}^2 l_{cav}$.

Il quinto nodo considerato è quello relativo allo strato di ossido di zinco reattivo, considerato al solito a metà spessore. Le particelle di ZnO introdotte dall'alimentatore creano, per effetto della forza centrifuga della cavità rotante, uno strato aderente alle pareti della stessa. Esso è uno strato di spessore variabile, poiché soggetto al consumo delle particelle, a causa della dissociazione termica. La temperatura incognita è la T_{ZnOp} (dove p sta per 'packed bed', ovvero 'strato impaccato'). Questo nodo è quello che interessa il maggior numero di scambi di calore: potenza solare entrante, calore endotermico di reazione (di segno negativo), scambio radiativo tra apertura e ossido, scambio con l' Argon interno visto nel nodo precedente, scambio radiativo con il fondo del reattore, ed infine conduzione con le piastrelle di ossido di zinco fisso contigue. Lo spessore iniziale dello strato di ossido reattivo è dato da:

$$s_{ZnOp_0} = r_{cav} - \sqrt{r_{cav}^2 - \left(\frac{m_{ZnOp_0}}{\rho_{ZnO} \pi l_{cav}} \right)} \quad (7.38)$$

dove m_{ZnOp_0} è la carica iniziale di ossido di zinco, espressa in kg. Il volume dello ZnO ($= m_{ZnOp_0} / \rho_{ZnO}$) dovrà essere ovviamente inferiore al volume interno della cavità. Se perciò la massa inserita nel reattore dovesse eccedere il valore massimo consentito, il modello assegna allo spessore dello strato il valore 0, negando l'input per la reazione.

Calore endotermico di reazione

Il calore endotermico necessario alla reazione di dissociazione è dato dal prodotto tra velocità di reazione ed entalpia di reazione:

$$q_{react} = r_{react} * \Delta H_r \quad (7.39)$$

La prima segue la legge di Arrhenius (*Schunk & al., 2009*) e avviene solo quando $T_{ZnOp} > 1600 K$:

$$r_{react} = k_0 e^{-Ea/RT_{ZnOp}} * V_{ZnOp} \quad (7.40)$$

la seconda varia con la temperatura secondo l'Eq.(6.3):

$$\Delta H_r(T) = (5.96 * 10^6 - 161.32T - 2.66 * 10^{-2}T^2) \quad (7.41)$$

La variazione di massa dell'ossido di zinco è data da:

$$\frac{dm_{ZnOp}}{dt} = - r_{react} \quad (7.42)$$

Al variare della massa di ossido, varia ovviamente anche lo spessore secondo l'Eq. (7.38). È stata inserita nel modello una variabile di controllo, per la quale, se lo spessore dello strato raggiunge il 60% dello spessore iniziale, l'alimentatore ricarica il reattore fino a tornare al valore della massa iniziale m_{ZnOp_0} . I cicli di alimentazione sono necessari per mantenere uno strato protettivo adeguato a preservare i materiali strutturali costituenti le pareti della cavità (nel caso in esame, le piastrelle di ossido di zinco fisso, che non devono subire dissociazione termica). La variabile di controllo che riporta il valore della carica di ossido a quello iniziale, è utilizzata anche per ricaricare il reattore al termine del ciclo di esercizio giornaliero.

Potenza solare entrante

La potenza solare che raggiunge lo strato di ossido è data da:

$$q_{solar} = I * A_{ape} * C * \tau_{win} * eff * k_{ZnO} \quad (7.43)$$

dove k_{ZnO} è un coefficiente che tiene conto dell'assorbività dell'ossido di zinco e delle riflessioni che raggiungono lo strato dalle altre pareti della cavità, ed è posto uguale a 0.23.

Scambio di calore tra apertura e ossido di zinco reattivo

Si tratta di uno scambio radiativo in serie a uno scambio conduttivo con metà spessore dell'ossido. Per lo scambio radiativo, le Equazioni di riferimento sono le (7.32) e (7.33), con riferimenti le temperature T_{ZnOp} e T_{ape} . L'area di riferimento per lo strato di ossido è A_{int_long} . Il calcolo dei fattori di vista è relativo allo scambio tra un disco circolare (apertura del reattore) e la superficie interna laterale di un tubo cilindrico (*Incropera e Dewitt, 1996*). Valgono sempre le Eq. (7.14) → (7.17), dove l'altro disco circolare all'estremità del cilindro di lunghezza l_{cav} è il fondo del reattore di superficie A_{rear_int} . I fattori di vista tra apertura e ZnO saranno dunque:

$$F_{ape_ZnOp} = 1 - F_{ape_rear} \quad (7.44)$$

$$F_{ZnOp_ape} = (A_{ape}/A_{int_long}) * F_{ape_ZnOp} \quad (7.45)$$

Il coefficiente di scambio radiativo è come da Eq.(7.3). La resistenza conduttiva è come da Eq. (7.29). Il coefficiente di trasmissione globale è come da Eq. (7.11): il coefficiente di scambio radiativo va però ora moltiplicato per $\frac{d_m}{d_{interno}}$ per riferire poi K_{ape_ZnOp} alla superficie media dello strato di ossido $A_{ZnOp} = 2\pi(r_{int} + s_{ZnOp}/2)l_{cav}$:

$$K_{ape_ZnOp} = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_{rad}} * (d_m/d_{interno}) + R_{cond}} \quad (7.46)$$

Lo scambio di calore totale è dunque:

$$q_{ape \leftrightarrow ZnOp} = K_{ape_ZnOp} * A_{ZnOp} * (T_{ZnOp} - T_{ape}) \quad (7.47)$$

Anche nello scambio con l'Argon interno alla cavità, calcolato nel nodo precedente, il coefficiente di scambio radiativo dovrà essere moltiplicato per $\frac{d_m}{d_{interno}}$, per essere riferito alla A_{ZnOp} .

Scambio di calore tra ossido di zinco reattivo e fondo del reattore

Le condizioni sono le medesime dello scambio tra apertura e ossido di zinco. L'unica differenza è l'aggiunta nella somma dei termini di radiazione e conduzione dello strato di ossido, e della componente conduttiva riferita a metà spessore dell'isolante costituente il fondo del reattore. Le temperature in gioco sono la T_{ZnOp} e la T_{rear} . I fattori di vista sono:

$$F_{rear_ZnOp} = 1 - F_{rear_ape} \quad (7.48)$$

$$F_{ZnOp_rear} = (A_{rear_int}/A_{int_long}) * F_{rear_ZnOp} \quad (7.49)$$

dove F_{rear_ape} è calcolato come da Eq. (7.14)→(7.17). La resistenza conduttiva dello spessore di isolante del fondo R_{cond2} , è calcolata come in Eq.(7.9). Il coefficiente di trasmissione globale, riportato alla A_{ZnOp} , risulta essere:

$$K_{ZnOp_rear} = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_{rad}} * (d_m/d_{interno}) + R_{cond} + R_{cond2} * (A_{ZnOp}/A_{rear_int})} \quad (7.50)$$

E lo scambio globale:

$$q_{ZnOp \leftrightarrow rear} = K_{ZnOp_rear} * A_{ZnOp} * (T_{ZnOp} - T_{rear}) \quad (7.51)$$

Scambio di calore tra ossido di zinco reattivo e piastrelle di ossido di zinco fisso

È uno scambio di calore puramente conduttivo, tra 2 strati di superfici cilindriche (si considerano sempre i nodi in corrispondenza della metà dello spessore). La temperatura dell'ossido di zinco fisso è indicata come T_{ZnOt} , dove t sta per 'tiles', ovvero 'piastrelle'. La conduttività termica dell'ossido di zinco fisso varia con la temperatura seguendo la stessa legge di Eq. (7.30). Il coefficiente di trasmissione globale comprende dunque la serie di due resistenze conduttive:

$$K_{ZnOp_ZnOt} = \frac{1}{d_{interno} \left(\frac{\ln\left(\frac{r_m}{r_{interno}}\right)}{2\lambda_{ZnOp}} + \frac{\ln\left(\frac{r_{esterno}}{r_m}\right)}{2\lambda_{ZnOt}} \right)} \quad (7.52)$$

dove $r_{esterno}$ è il raggio più esterno delle due superfici cilindriche, nel caso in esame la metà dello spessore dell'ossido di zinco fisso.

Lo scambio di calore complessivo è:

$$q_{ZnOp \leftrightarrow ZnOt} = K_{ZnOp_ZnOt} * A_{ZnOp} * (T_{ZnOp} - T_{ZnOt}) \quad (7.53)$$

Il bilancio energetico finale sarà dunque:

$$\begin{aligned} c_{pZnO} \rho_{ZnO} V_{ZnOp} \frac{dT_{ZnOp}}{dt} \\ = q_{solar} - q_{react} + q_{ape \leftrightarrow ZnOp} - q_{ZnOp \leftrightarrow rear} + q_{int \leftrightarrow ZnOp} - q_{ZnOp \leftrightarrow ZnOt} \end{aligned} \quad (7.54)$$

dove il calore specifico a pressione costante dell'ossido di zinco segue la legge (*Schunk & al., 2009*):

$$\begin{aligned} c_{pZnOp} = (-3.03 * 10^{-9}) * (T_{ZnOp}^4) + (7.34 * 10^{-6}) * (T_{ZnOp}^3) - (6.80 * 10^{-3}) * (T_{ZnOp}^2) \\ + (3.01 * T_{ZnOp}) + 41.6 \quad 0 < T_{ZnOp} < 693 \end{aligned} \quad (7.55)$$

$$\begin{aligned} c_{pZnOp} = (-1.06 * 10^{-5}) * (T_{ZnOp}^2) + (1.27 * 10^{-1}) * T_{ZnOp} + (3.01 * T_{ZnOp}) \\ + 522.6 \quad T_{ZnOp} > 693 \end{aligned} \quad (7.56)$$

e la densità dello ZnO è costante e pari a 5550 kg/m^3 .

Il sesto nodo considerato è quello relativo allo strato di ossido di zinco fisso. La temperatura incognita è la T_{ZnOt} . Sono presenti solo lo scambio conduttivo con lo strato di ZnO reattivo descritto nel nodo precedente e lo scambio conduttivo con lo strato di isolante a temperatura T_{iso} . I termini conduttivi sono riferiti sempre a spessori cilindrici in serie, e il coefficiente di scambio globale è calcolato come in Eq.(7.52). La conduttività dell'isolante segue la l'Eq. (7.35), calcolata a T_{iso} .

Scambio di calore tra piastrelle di ossido di zinco fisso e isolante

Lo scambio tra piastrelle e isolante è riferito all'area media dello strato $A_{ZnOt} = 2\pi(r_{int} + \frac{s_{ZnOp}}{2} + \frac{s_{ZnOt}}{2})l_{cav}$ è dato da:

$$q_{ZnOt \leftrightarrow iso} = K_{ZnOt_iso} * A_{ZnOt} * (T_{ZnOt} - T_{iso}) \quad (7.53)$$

Il bilancio energetico finale è:

$$c_{pZnO} \rho_{ZnO} V_{ZnOt} \frac{dT_{ZnOt}}{dt} = q_{ZnOp \leftrightarrow ZnOt} - q_{ZnOt \leftrightarrow iso} \quad (7.54)$$

dove il volume dello strato di ossido di zinco fisso è $V_{ZnOt} = ((r_{int} + s_{ZnOp} + s_{ZnOt})^2 - (r_{int} + s_{ZnOp})^2) * \pi * l_{cav}$.

Il settimo nodo considerato è quello relativo allo strato di isolante costituito dall' 80 % da Al_2O_3 e dal 20 % da SiO_2 . La temperatura incognita è la T_{iso} e la situazione, per quel che riguarda gli scambi conduttivi è analoga a quella dello strato precedente. Lo scambio in questo nodo è con le piastrelle di ossido di zinco prima descritto, e con lo strato di fibre di alluminio a temperatura T_{fibers} . Nel modello tuttavia, è stato considerato, vista la struttura del reattore, un unico volume di isolante che comprende anche lo spessore situato nel fondo del reattore: $V_{iso} = ((r_{int} + s_{ZnOp} + s_{ZnOt} + s_{iso})^2 - (r_{int} + s_{ZnOp} + s_{ZnOt})^2) * \pi * l_{cav} + V_{rear}$. Il nodo 7 riceve pertanto anche il netto dei flussi scambiati al nodo 10, descritto successivamente. Le temperature dei 2 nodi $T_{iso} = T_{rear}$ saranno le medesime. Il calore specifico dell'isolante è dato da :

$$c_{piso} = 0.8 * c_{pAl_2SO_3} + 0.2 * c_{pSiO_2} \quad (7.55)$$

dove (Schunk & al., 2009):

$$c_{pAl_2O_3} = (-4.33 * 10^{-9}) * (T_{iso}^4) + (1.24 * 10^{-5}) * (T_{iso}^3) - (1.39 * 10^{-2}) * (T_{iso}^2) + (7.53 * T_{iso}) - 528.0 \quad 293 < T_{iso} < 810 \quad (7.56)$$

$$c_{pAl_2O_3} = (-6.249 * 10^{-10}) * (T_{iso}^4) + (2.885 * 10^{-6}) * (T_{iso}^3) - (5.004 * 10^{-3}) * (T_{iso}^2) + (4.024 * T_{iso}) - 40.92 \quad T_{iso} > 810 \quad (7.57)$$

$$c_{pSiO_2} = (-1.80 * 10^{-3}) * (T_{iso}^2) + (2.59 * T_{iso}) - 122.73 \quad T_{iso} \leq 543 \quad (7.58)$$

$$c_{pSiO_2} = (-1.03 * 10^{-10}) * (T_{iso}^4) + (6.20 * 10^{-7}) * (T_{iso}^3) - (1.40 * 10^{-3}) * (T_{iso}^2) + (1.50 * T_{iso}) - 525.83 \quad T_{iso} > 543 \quad (7.59)$$

I flussi netti di calore provenienti dal fondo reattore sono q_{rear_IN} e $q_{rear \leftrightarrow mantle}$.

Scambio di calore tra isolante e fibre di Al

Lo scambio di calore totale tra strato di isolante e fibre di alluminio comprende i termini conduttivi calcolati come in Eq.(7.52) ed è riferito all'area dell'isolante $A_{iso} = 2\pi(r_{int} + s_{ZnOp} + s_{ZnOt} + \frac{s_{iso}}{2}) * l_{cav}$:

$$q_{iso \leftrightarrow fibers} = K_{iso_fibers} * A_{iso} * (T_{iso} - T_{fibers}) \quad (7.60)$$

La conduttività dello strato di fibre di alluminio (considerato ossido di alluminio, non avendo dati a disposizione al riguardo) è:

$$\lambda_{fibers} = (1.78 * 10^{-11}) * (T_{fibers}^4) - (9.79 * 10^{-8}) * (T_{fibers}^3) + (2.02 * 10^{-4}) * (T_{fibers}^2) - (1.90 * 10^{-1}) * T_{fibers} + 75.77 \quad 293 \leq T_{fibers} \leq 2073 \quad (7.61)$$

Ponendo la densità del materiale isolante costante e pari a 400 kg/m^3 , il bilancio energetico finale è:

$$c_{piso} \rho_{iso} V_{iso} \frac{dT_{iso}}{dt} = q_{rear_IN} - q_{rear \leftrightarrow mantle} - q_{ZnOt \leftrightarrow iso} - q_{iso \leftrightarrow fibers} \quad (7.62)$$

L'ottavo nodo considerato è quello relativo allo strato di fibre in alluminio. Poiché non sono presenti in letteratura le proprietà riferite a questo materiale, si prendono come riferimento le proprietà dell'ossido di alluminio Al_2O_3 . Il calore specifico è dunque come da Eq. (7.56) e (7.57). La temperatura incognita è la T_{fibers} e gli scambi sono anche in questo caso solo conduttivi, con lo strato di isolante (nodo 7) e con il mantello esterno in alluminio.

Scambio di calore tra fibre di Al e mantello esterno

Il coefficiente di scambio globale con il mantello esterno è pesato sull'area delle fibre, la quale è riferita come sempre allo spessore medio dello strato. Lo scambio è dato da:

$$q_{fibers \leftrightarrow mantle} = K_{fibers_mantle} * A_{fibers} * (T_{fibers} - T_{mantle}) \quad (7.63)$$

dove K_{fibers_mantle} è calcolato come in Eq.(7.52): la conduttività dello strato esterno di alluminio è costante e pari a $220 W/(mK)$. Ponendo la densità dell'ossido di alluminio costante e pari a $3924 kg/m^3$, il bilancio energetico finale è dato da:

$$c_{pAl_2O_3} \rho_{Al_2O_3} V_{fibers} \frac{dT_{fibers}}{dt} = q_{iso \leftrightarrow fibers} - q_{fibers \leftrightarrow mantle} \quad (7.64)$$

Il nono nodo considerato è quello relativo al mantello esterno di Al che riveste la cavità del reattore. La temperatura incognita è la T_{mantle} . Gli scambi presenti sono quello conduttivo con lo strato di fibre di alluminio descritto nel nodo precedente e il calore disperso verso l'aria esterna costituito dal parallelo di convezione e irraggiamento sommato al contributo conduttivo di metà spessore del mantello.

Scambio di calore tra mantello e aria esterna

Lo scambio radiativo con l'aria esterna è calcolato come per la finestra tramite le Eq. (7.2) e (7.3), dove l'area di riferimento è l'area esterna del mantello e l'emissività ε_{mantle} è pari a 0.2.

Per la convezione ci si affida alla relazione per il numero di Nusselt per convezione naturale (*Bonacina & al., 1985*):

$$Nu = \left\{ 0.60 + 0.387 \left[\frac{Ra}{\left[1 + \left(\frac{0.559}{Pr} \right)^{\frac{9}{16}} \right]^{\frac{16}{9}}} \right] \right\}^2 \quad (7.65)$$

se il reattore non è in moto, oppure (*Schunk & al., 2009*) all'equazione:

$$Nu = 0.318 \left(\frac{\omega d^2}{2\nu} \right)^{0.571} \quad (7.66)$$

se il reattore è in moto alla velocità angolare ω . Con d si intende il diametro esterno della cavità del reattore, mentre con ν la viscosità cinematica dell'aria esterna. Ra , Pr e α_{conv} sono calcolati come per il nodo 1. Il contributo conduttivo si calcola come da Eq. (7.29). Il coefficiente di scambio termico globale tra mantello e aria esterna va pesato al solito per la sezione media dello strato. Lo scambio mantello-aria esterna è dato dunque da:

$$q_{mantle \leftrightarrow ext} = K_{mantle_ext} * A_{mantle} * (T_{mantle} - T_{ext}) \quad (7.67)$$

Il bilancio termico finale è:

$$c_{pAl} \rho_{Al} V_{mantle} \frac{dT_{mantle}}{dt} = q_{fibers \leftrightarrow mantle} - q_{mantle \leftrightarrow ext} \quad (7.68)$$

Calore specifico e densità dell'alluminio sono costanti e pari rispettivamente a $927 J/kgK$ e $2700 kg/m^3$.

Il decimo nodo considerato è quello relativo al fondo del reattore, in particolare lo strato più interno, considerato dello stesso materiale dell'isolante. Come già detto in precedenza, il volume del fondo reattore viene considerato complementare allo spessore di isolante della cavità, per cui la sua temperatura incognita T_{rear} è uguale alla temperatura incognita del nodo 7 T_{iso} . I flussi di calore entranti e uscenti da questo blocco, vengono pertanto conteggiati nel calcolo del bilancio energetico al nodo 7. I flussi termici entranti sono la percentuale di potenza solare che arriva al fondo del reattore (considerata in buona approssimazione il 60% della totale potenza entrante), gli scambi visti in precedenza con Argon interno alla cavità e con lo strato di ossido di zinco reattivo, e lo scambio con l'apertura della cavità. Il flusso uscente comprende invece lo scambio conduttivo con lo strato esterno di alluminio che riveste il fondo del reattore, a temperatura $T_{rearmant}$.

Potenza solare entrante

$$q_{solar} = I * A_{ape} * C * \tau_{win} * eff * 0.6 \quad (7.69)$$

Scambio di calore tra apertura e fondo del reattore

È la somma di irraggiamento e conduzione di metà strato isolante del fondo del reattore. La parte conduttiva è calcolata come in Eq.(7.9) per pareti piane. Il coefficiente di scambio radiativo è calcolato come in Eq.(7.3), mentre il calore scambiato per irraggiamento è dato come in Eq.(7.32) e Eq.(7.33). I fattori di vista tra apertura e fondo reattore sono calcolati in sintonia con le formule viste da Eq.(7.14)→(7.17) , Eq.(7.44) e Eq.(7.45), Eq.(7.48) e Eq.(7.49) (*Incropera e Dewitt, 1996*). Lo scambio globale è riferito all'area interna del fondo reattore A_{rear_int} .

$$q_{ape\leftrightarrow rear} = K_{ape_rear} * A_{rear_int} * (T_{ape} - T_{iso}) \quad (7.70)$$

Scambio di calore con il mantello esterno in alluminio

È uno scambio conduttivo dato dalla somma di due resistenze in serie calcolate come in Eq.(7.9). Il coefficiente di scambio globale è riferito all'area esterna del fondo reattore $A_{rear} = (\pi * (r_{cav} + s_{ZnOt} + s_{iso})^2) - (\pi * r_{out}^2)$.

$$q_{rear\leftrightarrow mantle} = K_{rear_mantle} * A_{rear} * (T_{iso} - T_{rearman}) \quad (7.71)$$

I flussi di calore entranti sono pertanto:

$$q_{rear_IN} = q_{solar} + q_{ape\leftrightarrow rear} + q_{int\leftrightarrow rear} + q_{ZnOp\leftrightarrow rear} \quad (7.72)$$

mentre i flussi uscenti:

$$q_{rear_OUT} = q_{rear\leftrightarrow mantle} \quad (7.73)$$

Infine, l' undicesimo nodo considerato è quello relativo al mantello esterno in alluminio che riveste il fondo del reattore. La temperatura incognita è la $T_{rearman}$. Gli scambi di calore che interessano il nodo sono la conduzione con lo strato di isolante descritto nel nodo precedente e lo scambio con l'aria esterna, nelle stesse condizioni del nodo 1.

Scambio di calore con l'aria esterna

Le condizioni sono le medesime del nodo 1: parallelo di irraggiamento e convezione naturale, in serie alla conduzione di metà spessore del mantello in alluminio. Le equazioni di riferimento sono le Eq.(7.2) e Eq.(7.3) per l'irraggiamento; Eq.(7.4)→(7.8) per la convezione naturale, e Eq.(7.9) per la conduzione. Il coefficiente di scambio globale è calcolato come in Eq. (7.11).

$$q_{rearman \leftrightarrow ext} = K_{rearman_ext} * A_{rearman} * (T_{rearman} - T_{ext}) \quad (7.74)$$

Il bilancio energetico finale è:

$$c_{pAl} \rho_{Al} V_{rearman} \frac{dT_{rearman}}{dt} = q_{rear \leftrightarrow mantle} - q_{rearman \leftrightarrow ext} \quad (7.75)$$

Le equazioni differenziali di bilancio energetico per ogni nodo vengono risolte da Simulink mediante il metodo di integrazione di sistemi di equazioni differenziali ordinarie ODE15s. Esso è un risolutore a passo variabile basato sulle formule di differenziazione numerica (NDF). Queste sono collegate alle BDF (Backward Differentiation Formulas, note anche come formule di Gear) ma sono più efficienti. È un risolutore multistep e viene usato per sistemi in cui il metodo di default ODE45 risulta inefficiente (in particolare i sistemi Stiff). La tolleranza utilizzata è $1 * 10^{-4}$. In questa maniera si ottiene l'evoluzione, nel tempo fissato, dei principali parametri in gioco caratterizzanti i vari nodi esaminati: temperature, flussi di calore, velocità di reazione e variazione dello spessore dell'ossido di zinco reattivo (dalla quale si ricavano i cicli di alimentazione necessari).

7.3 – Validazione sperimentale del modello Simulink con i risultati di *Schunk e al.(2009)*

Per dare validità al modello ,si è voluto procedere a un confronto con i risultati sperimentali ottenuti da *Schunk & al. (2009)* al PSI. Le prove sperimentali confrontate sono quelle presentate nel Capitolo 6, a 3, 5, 7 e 9 cicli di alimentazione, con potenza solare entrante fornita dalle lampade allo xeno di poco inferiore a 10 kW. Nella simulazione del modello Simulink, la massa di ossido reattivo iniziale è pari a 0.2 kg.

Nei grafici seguenti sono riportati la temperatura delle piastrelle di ossido di zinco (le temperature sperimentali ottenute da *Schunk & al. (2009)* sono aumentate di 15 K in modo da riferirsi a metà dello spessore dello strato,come suggerito dagli autori), la temperatura dello strato di isolante (in corrispondenza della termocoppia B2), la temperatura del mantello esterno di alluminio (in corrispondenza della termocoppia K2), la potenza solare entrante e la velocità di reazione (calcolata) confrontata con la temperatura delle piastrelle di ossido.

La Figura 7.2.1 è relativa alla prova sperimentale a 3 cicli di alimentazione. Sull'asse delle ordinate sono riportate la temperatura in [K] e la potenza solare in [kW]. L'asse delle ascisse riporta il tempo, in [s]. Le curve tratteggiate indicano i valori calcolati col modello, mentre le curve continue si riferiscono ai valori sperimentali acquisiti da *Schunk & al. (2009)*. La curva rossa a puntini indica la potenza solare in ingresso q_{solare} . Le cadute di potenza che si osservano dal grafico avvengono in corrispondenza degli istanti di ricarica di ossido, dal momento che in questa fase, come visto nel Capitolo 6, l'input solare viene arrestato per salvaguardare l'alimentatore. Ciò si ripercuote anche sulle temperature sperimentali, che seguono un andamento 'a gobbe'. Le curve blu denotano gli andamenti della temperatura delle piastrelle di zinco T_{ZnOt} . Si vede come l'andamento della T_{ZnOt} calcolata si avvicini molto a quello sperimentale; la discrepanza iniziale è dovuta al fatto che il modello simula un funzionamento del reattore a partire dall'istante 0. Dai dati sperimentali, non si conosce l'esatto andamento della potenza solare e della temperatura nei primi 5000 s (fase di preriscaldamento del reattore); nel modello, la potenza viene posta uguale a 0 nell'istante 0, mentre dall'istante successivo di simulazione è mantenuta

costante al valore iniziale dei dati acquisiti da *Schunk & al. (2009)*. Le curve arancio indicano gli andamenti della temperatura dello strato di isolante T_{iso} . Anche qui l'andamento della temperatura calcolata si avvicina molto a quello sperimentale; le discrepanze che si osservano sono dovute principalmente al fatto che il modello considera nei calcoli anche lo spessore relativo al fondo reattore, sul quale la letteratura non fornisce dati precisi riguardo al materiale costituente. Le curve viola indicano gli andamenti della temperatura del mantello esterno in alluminio T_{mantle} . L'andamento della temperatura calcolata segue abbastanza bene quello della temperatura sperimentale; le discrepanze sono dovute essenzialmente all'approssimazione riguardo le proprietà dello strato precedente in fibre di alluminio, di cui non sono riportati da *Schunk & al. (2009)* dati completi. Anche per quel che riguarda le temperature T_{iso} e T_{mantle} non si conosce l'esatto andamento nei primi 5000 s.

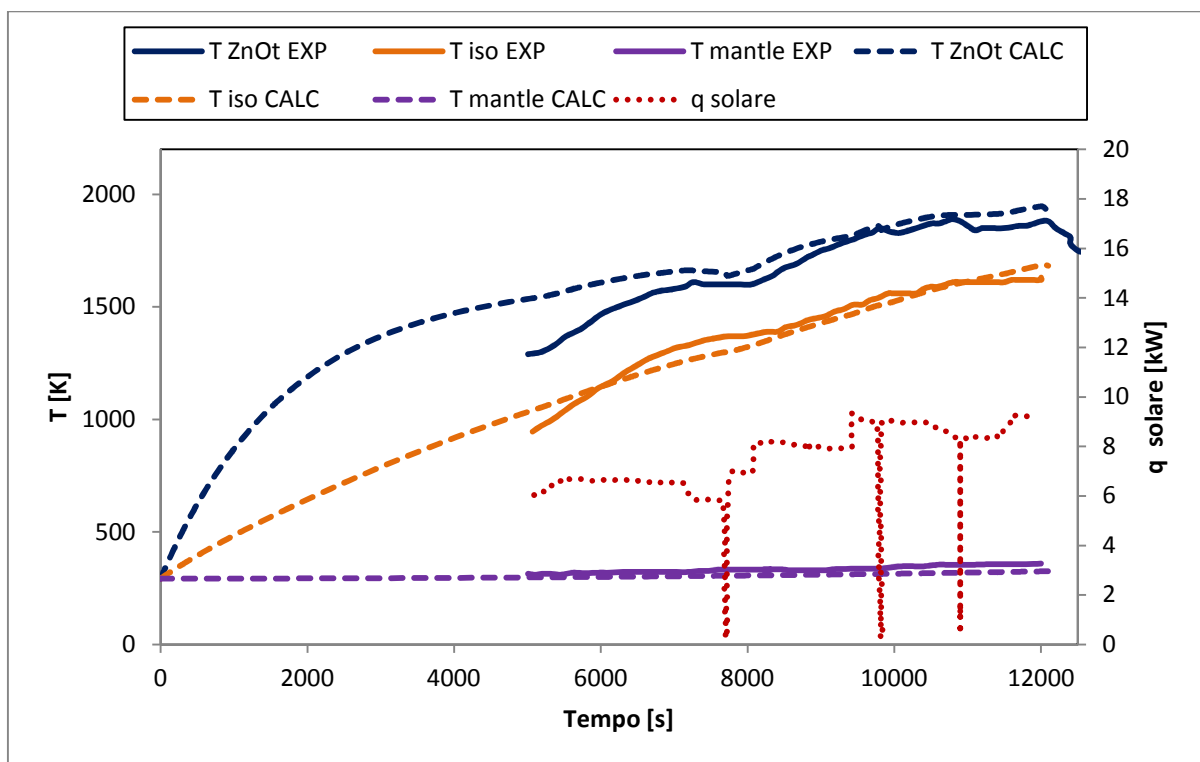


Figura 7.2.1 – T_{ZnOt} , T_{iso} , T_{mantle} e q_{solar} in funzione del tempo per la prova a 3 cicli di alimentazione. La curva rossa a puntini indica la potenza solare entrante q_{solar} . Le curve continue indicano i valori sperimentali acquisiti da *Schunk & al. (2009)*, le altre curve tratteggiate i valori calcolati col modello Simulink

La Figura 7.2.2 riporta gli andamenti nel tempo della velocità di reazione r_{react} , in $\left[\frac{mg}{s}\right]$, e

della temperatura delle piastrelle di ossido di zinco T_{ZnOt} in [K]. Sull'asse delle ascisse è indicato il tempo, in [s]. Le curve tratteggiate si riferiscono ai valori calcolati col modello, le curve continue ai valori relativi ai dati acquisiti da *Schunk & al. (2009)*. Le curve rosse sono relative agli andamenti della temperatura T_{ZnOt} ; per essi sono valide le considerazioni precedenti. Le curve blu si riferiscono agli andamenti della velocità di reazione. Si osserva come la velocità di reazione calcolata nel modello risulti più bassa di quella calcolata da *Schunk & al. (2009)*. Ciò è legato alle modalità di alimentazione e ricarica. Nel modello è stata considerata una massa di ossido introdotto fissa (valore assunto anche per le prove a 5, 7 e 9 cicli di alimentazione) pari a 0,2 kg; in letteratura infatti non è riportata la quantità esatta di ossido introdotto a ogni test, ma viene fornito solo un range di valori (100 ÷ 400 g), come riportato in Capitolo 6. Inoltre, per ogni ciclo di alimentazione non è riportata da *Schunk & al. (2009)*, la quantità di ossido di ricarica, che nel modello è stata posta costante e pari al valore necessario a riportarsi alla quantità introdotta iniziale. Al di là dei valori inferiori ottenuti per i motivi appena citati, anche l'andamento della velocità di reazione calcolata dal modello segue abbastanza bene l'andamento della velocità di reazione calcolata da *Schunk & al. (2009)*.

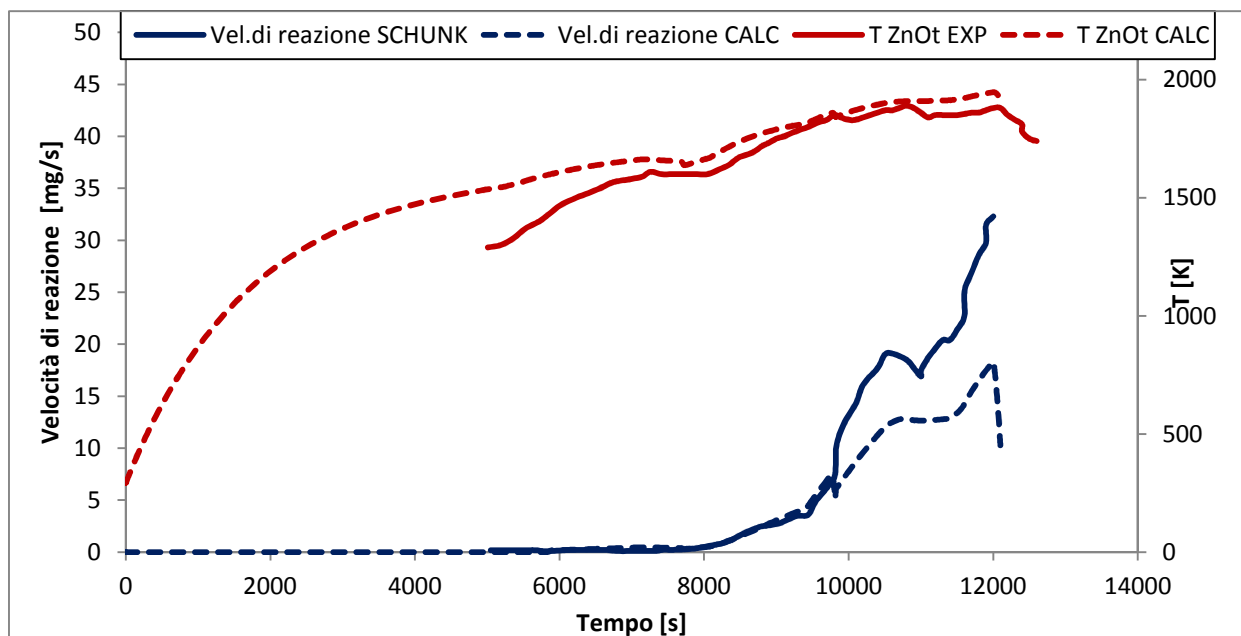


Figura 7.2.2 – T_{ZnOt} e r_{react} in funzione del tempo per la prova a 3 cicli di alimentazione. Le curve rosse continua e tratteggiata indicano i valori sperimentali e calcolati col modello Simulink della T_{ZnOt} . Le curve blu continua e tratteggiata indicano i valori della r_{react} calcolati rispettivamente da Schunk & al. (2009) e dal modello Simulink

Le Figure 7.2.3 e 7.2.4 si riferiscono alla prova sperimentale a 5 cicli di alimentazione. Valgono anche in questo caso tutte le considerazioni fatte per la prova a 3 cicli di alimentazione. Anche qui si nota come le maggiori discrepanze tra valori calcolati e valori acquisiti da *Schunk & al. (2009)* siano relative alla temperatura dello strato di isolante e alla velocità di reazione, mentre siano molto vicini gli andamenti della T_{ZnOt} .

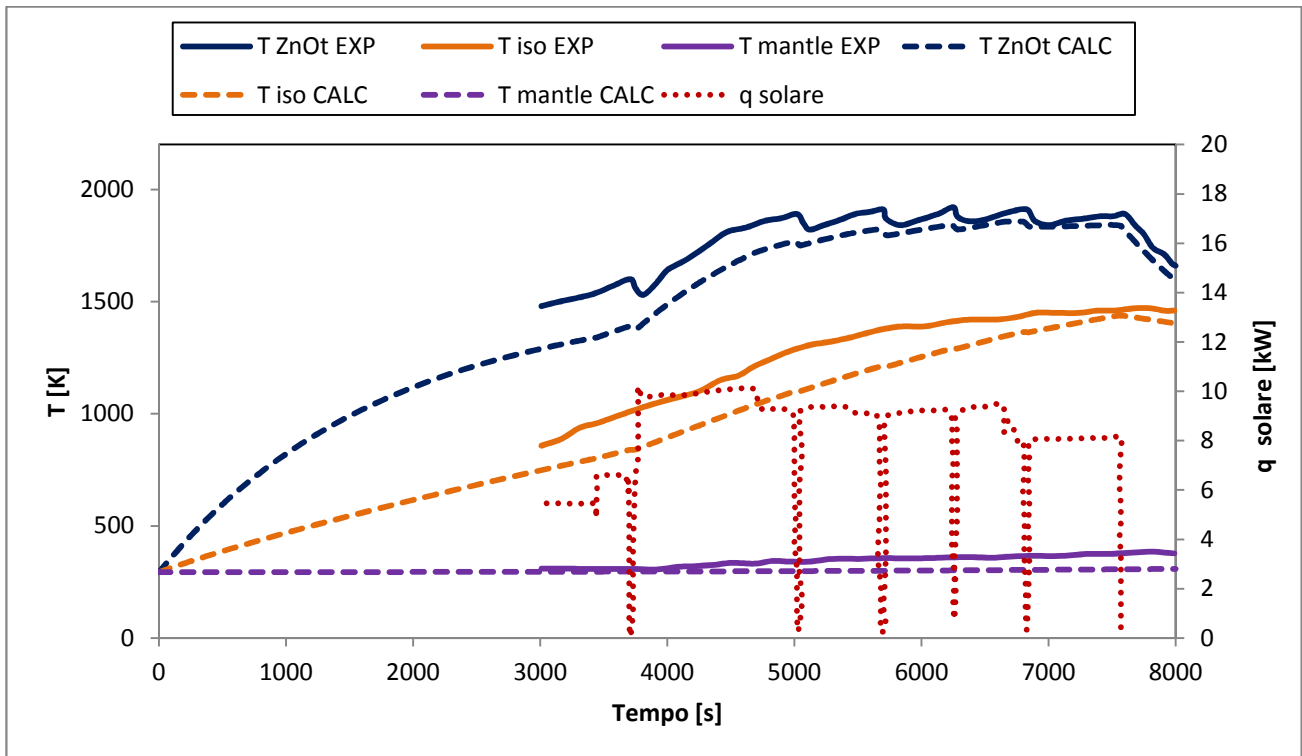


Figura 7.2.3 – T_{ZnOt} , T_{iso} , T_{mantle} e q_{solare} in funzione del tempo per la prova a 5 cicli di alimentazione. La curva rossa a puntini indica la potenza solare entrante q_{solare} . Le curve continue indicano i valori sperimentali acquisiti da *Schunk & al. (2009)*, le curve tratteggiate i valori calcolati col modello Simulink

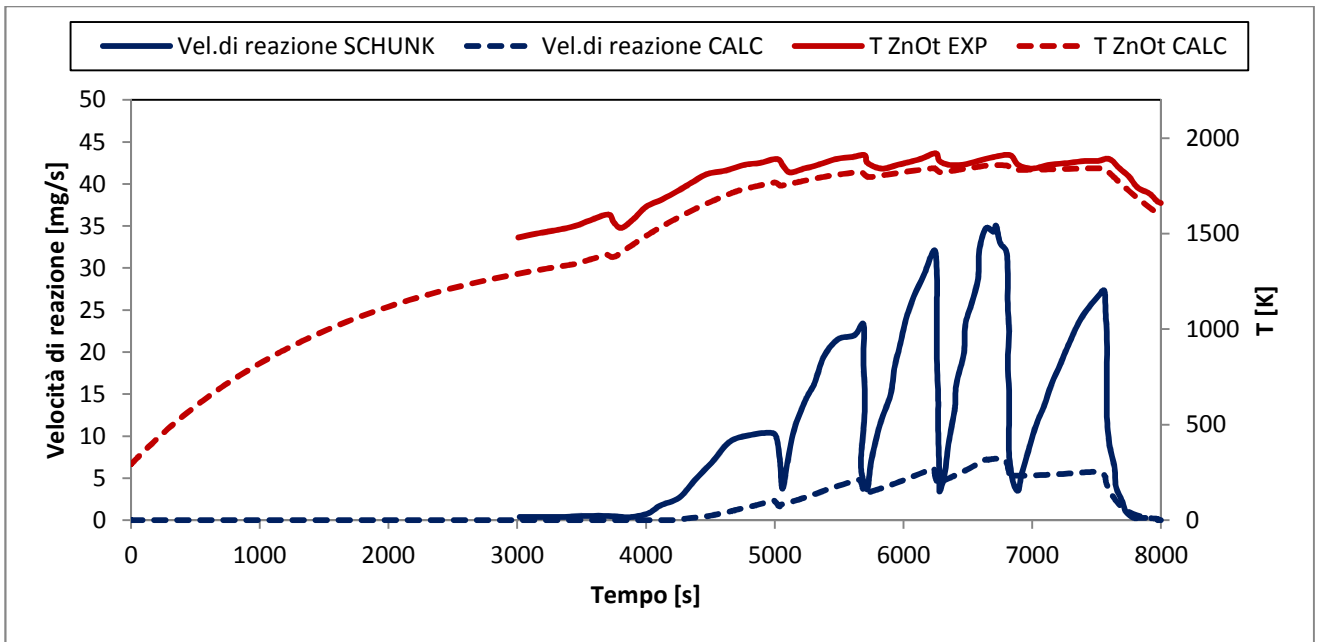


Figura 7.2.4 – T_{ZnO_t} e r_{react} in funzione del tempo per la prova a 5 cicli di alimentazione. Le curve rosse continua e tratteggiata indicano i valori sperimentali e calcolati col modello Simulink della T_{ZnO_t} . Le curve blu continua e tratteggiata indicano i valori della r_{react} calcolati rispettivamente da Schunk & al. (2009) e dal modello Simulink

Le Figure 7.2.5 e 7.2.6 sono relative alla prova sperimentale a 7 cicli di alimentazione. Le considerazioni sono le stesse per le prove a 3 e 5 cicli.

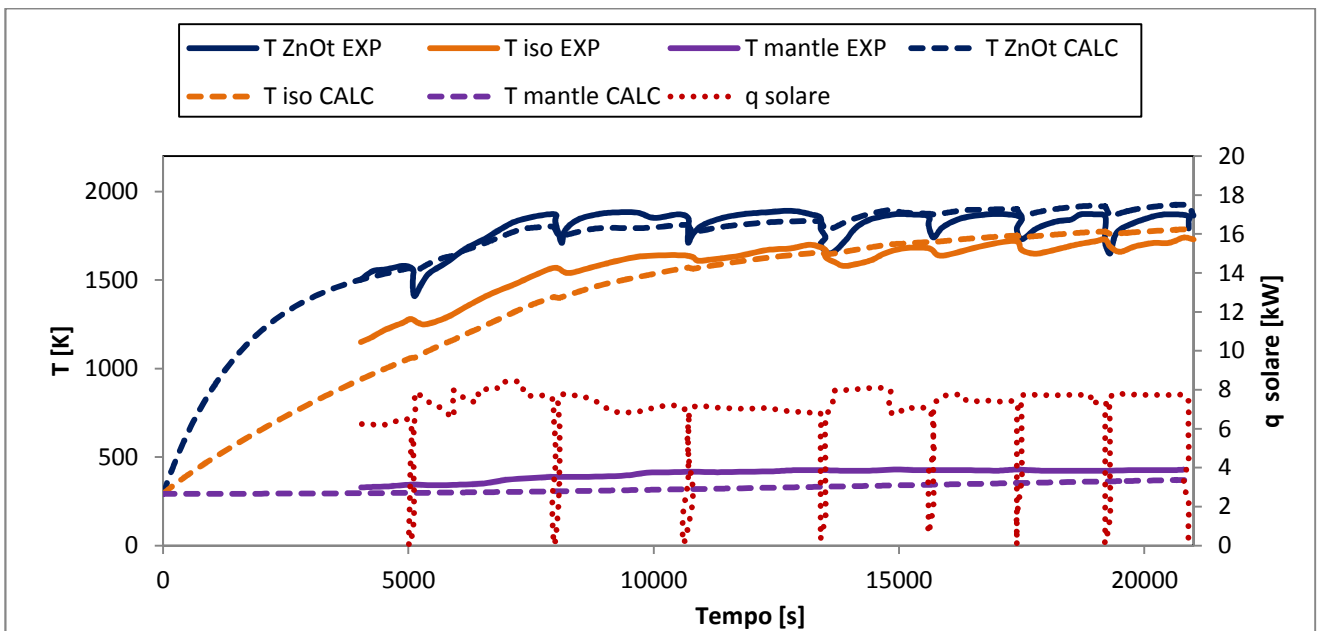


Figura 7.2.5– T_{ZnO_t} , T_{iso} , T_{mantle} e q_{solare} in funzione del tempo per la prova a 7 cicli di alimentazione. La curva rossa a puntini indica la potenza solare entrante q_{solare} . Le curve continue indicano i valori sperimentali acquisiti da Schunk & al. (2009), le curve tratteggiate i valori calcolati col modello Simulink

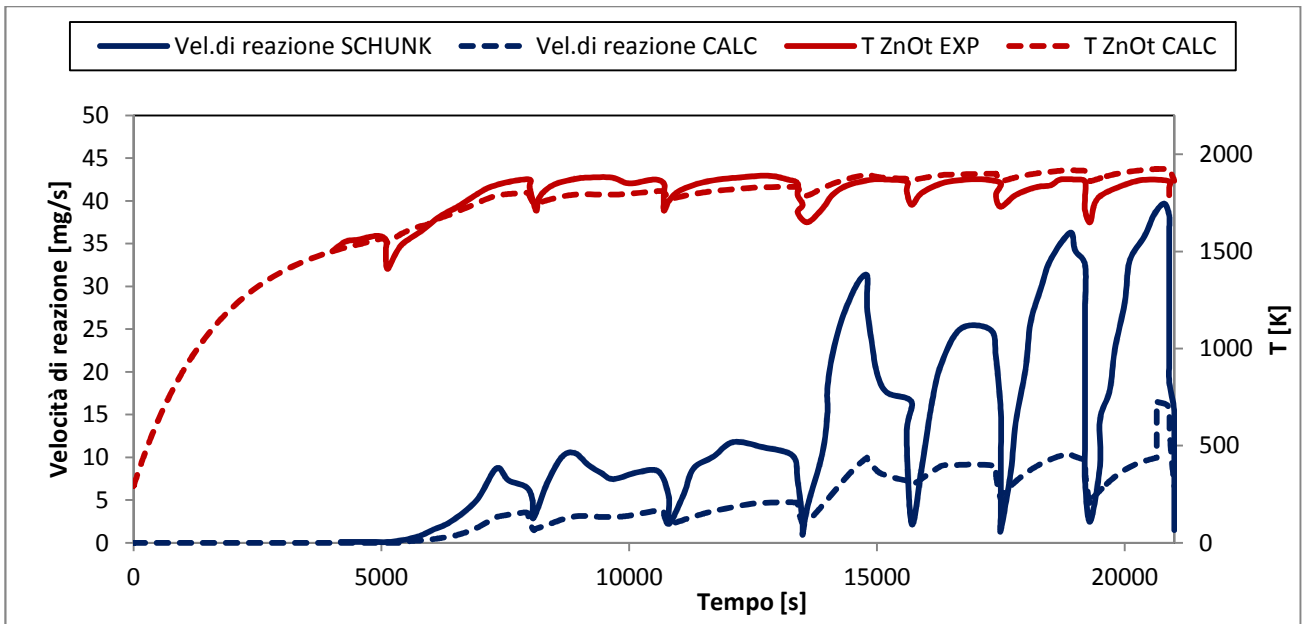


Figura 7.2.6 – T_{ZnOt} e r_{react} in funzione del tempo per la prova a 7 cicli di alimentazione. Le curve rosse continua e tratteggiata indicano i valori sperimentali e calcolati col modello Simulink della T_{ZnOt} . Le curve blu continua e tratteggiata indicano i valori della r_{react} calcolati rispettivamente da Schunk & al. (2009) e dal modello Simulink

Le Figure 7.2.7 e 7.2.8 sono relative alla prova sperimentale a 9 cicli di alimentazione. Le considerazioni sono le stesse per le prove a 3, 5 e 7 cicli.

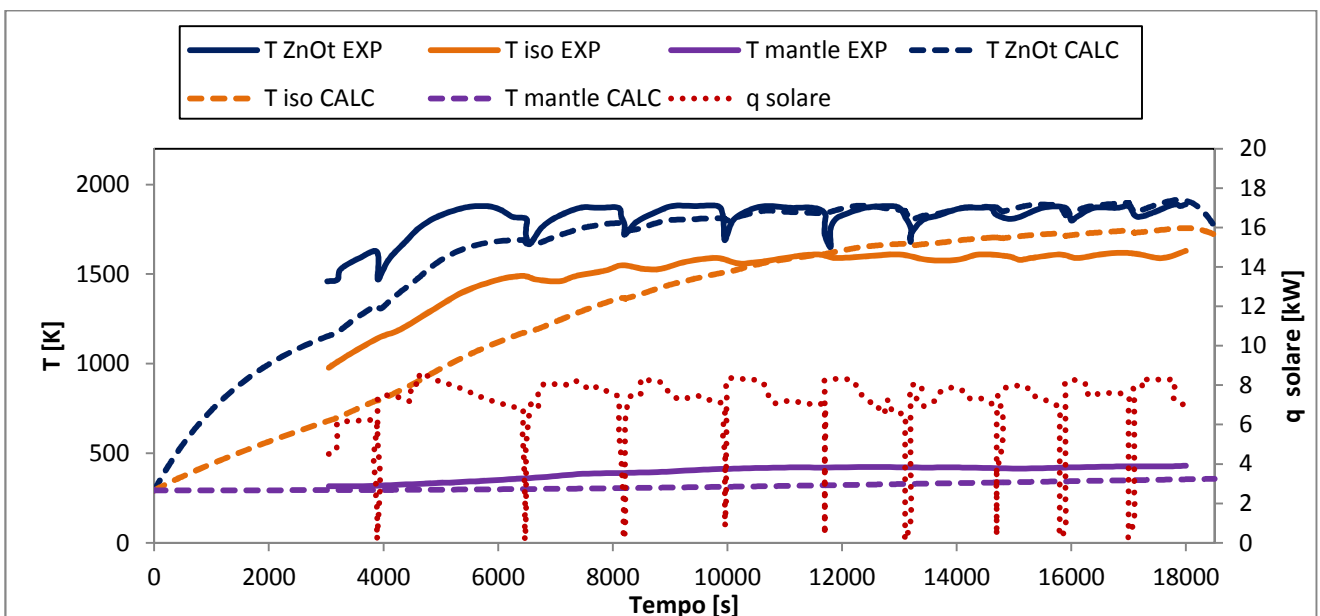


Figura 7.2.7 – T_{ZnOt} , T_{iso} , T_{mantle} e q_{solare} in funzione del tempo per la prova a 9 cicli di alimentazione. La curva rossa a puntini indica la potenza solare entrante q_{solare} . Le curve continue indicano i valori sperimentali acquisiti da Schunk & al. (2009), le curve tratteggiate i valori calcolati col modello Simulink

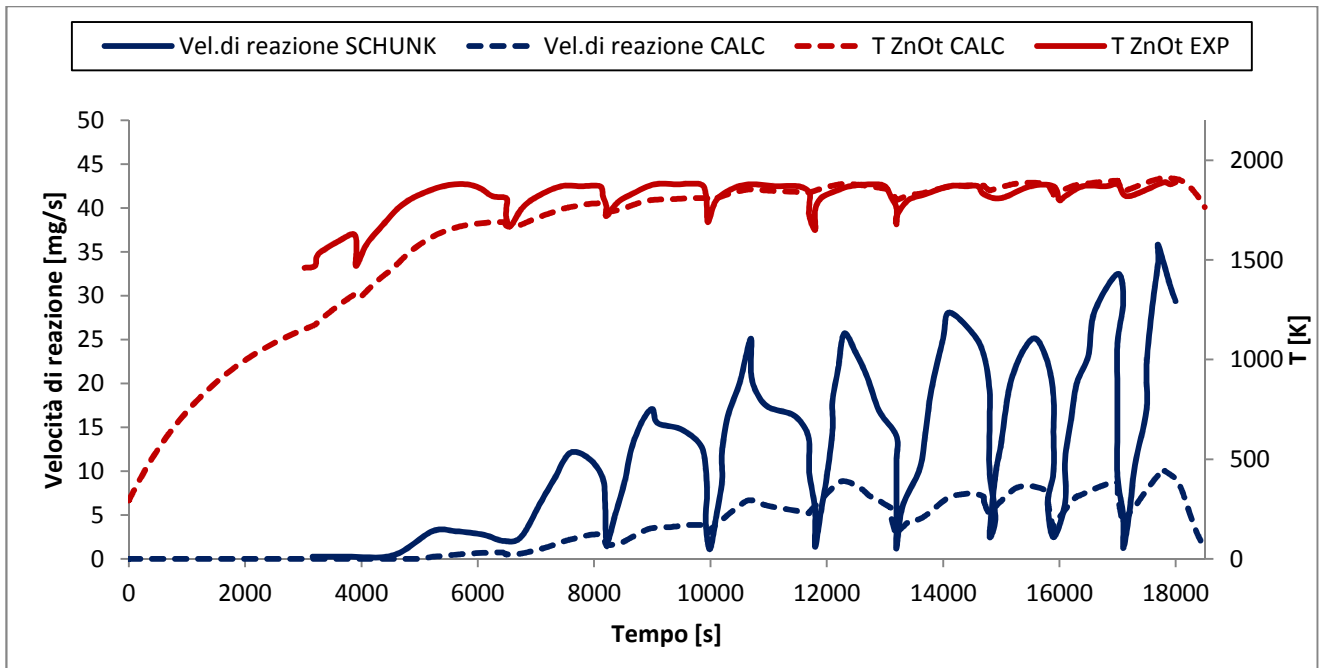


Figura 7.2.8 – T_{ZnO_t} e r_{react} in funzione del tempo per la prova a 9 cicli di alimentazione. Le curve rosse continua e tratteggiata indicano i valori sperimentali e calcolati col modello Simulink della T_{ZnO_t} . Le curve blu continua e tratteggiata indicano i valori della r_{react} calcolati rispettivamente da Schunk & al. (2009) e dal modello Simulink

Dall'analisi dei grafici presentati, si può dunque confermare la validità del modello Simulink realizzato, sulla base del confronto con i dati acquisiti da Schunk & al. (2009).

Capitolo 8

ANALISI DELLE SIMULAZIONI SVOLTE CON MODELLO SIMULINK

Dopo aver dato validità al modello Simulink con i dati sperimentali riportati in letteratura da *Schunk & al. (2009)* si è voluto ipotizzare un funzionamento 'commerciale' del reattore da 10 kW , ponendolo in alcune località terrestri molto soleggiate. Sfruttando la radiazione solare diretta giornaliera presente nella località, è possibile verificare la produzione di zinco da dissociazione termica, e successivamente la relativa produzione di idrogeno. È chiaro che la taglia del reattore è molto piccola rispetto ad un adeguato apparato che può avere successo in ambito industriale; esso però fornisce delle indicazioni di massima sulla produzione e sui rendimenti che si possono ottenere mediante questa modalità di produzione di idrogeno. I rendimenti ottenuti saranno ovviamente inferiori rispetto ai reattori di taglia 60 e 90 MW_{th} citati da *Steinfeld (2002)* (riportato anche da *Haltiwanger & al.(2010)*) e *Charvin & al.(2008)*, ma comunque in linea con quelli ottenuti sperimentalmente da *Schunk & al. (2009)*. Per reattori di grande taglia non sono disponibili dati geometrici in letteratura. Solo *Schunk & al. (2009)* riportano alcuni dati geometrici per un ipotetico reattore da 1000 kW. Sebbene i dati al riguardo siano incompleti, si è voluta eseguire una simulazione su un modello di reattore il più possibile fedele a questa geometria, per verificare gli incrementi di rendimento riguardo alla produzione di Zn.

8.1 – Radiazione solare diretta

Come dispositivo di captazione solare , viene considerato un concentratore a torre solare (descritto nel Paragrafo 2.5.1): il rapporto di concentrazione viene assunto pari a 5000 soli, e il rendimento dell'impianto (eliostati + ricevitore) viene posto a un valore usuale a 0.8 , come detto nel capitolo precedente. I dati di radiazione solare per le località considerate, sono ricavati dal *PVGIS (Photovoltaic Geographical Information System)* dal sito <http://re.jrc.ec.europa.eu/pvgis>, che fornisce i dati di radiazione globale media

giornaliera per tutti i mesi dell'anno. Sempre dal *PVGIS* sono ricavate anche le temperature esterne orarie giornaliere.

Dalla radiazione globale, si può ricavare quindi la radiazione diretta DNI (Direct Normal Irradiance). In questo elaborato la DNI viene calcolata attraverso il modello di *Erbs & al. (1982)*.

Il modello di *Erbs & al. (1982)* deriva dalle correlazioni di *Orgill e Hollands (1977)*. L'idea di base del modello lega la frazione diffusa all'indice di chiarezza con formule che variano a seconda del suo stesso valore. L'unico parametro che influenza la stima è quindi il rapporto fra la radiazione globale e quella extraterrestre. Di primaria importanza per ottenere dei buoni risultati sarà quindi la qualità dei dati sperimentali raccolti che vengono poi rielaborati con le correlazioni. Tali stime empiriche hanno la seguente forma algebrica:

$$kd = 1 - 0.09kt \quad \text{se } 0 \leq kt \leq 0.22 \quad (8.1)$$

$$kd = 0.9511 - 0.1604kt + 4.388kt^2 - 16.638kt^3 + 12.336kt^4 \quad \text{se } 0.22 < kt \leq 0.8 \quad (8.2)$$

$$kd = 0.165 \quad \text{se } kt > 0.8 \quad (8.3)$$

8.2 – Produzione di H₂ a Catania

La prima località esaminata nella simulazione del modello di reattore da 10 kW è una località italiana, Catania (LATITUDINE 37° 30' 28" N – LONGITUDINE 15° 5' 14" E). Essa è una città situata nella fascia mediterranea dell'Europa, in una zona perciò particolarmente soleggiata durante tutto l'arco dell'anno. Come giorni di simulazione sono stati presi in considerazione un tipico giorno estivo, il 15 Giugno, e un tipico giorno invernale, il 15 Dicembre.

8.2.1 – Caso estivo

La simulazione è stata effettuata in un arco temporale di due giornate (172800 s), partendo dall'istante in cui sorge il sole il 15 Giugno; la potenza solare entrante sarà ovviamente nulla nelle ore notturne. In questa fase, il reattore viene fermato ($\omega = 0$) e la portata di Argon entrante viene azzerata. Il reattore si mantiene comunque ad una temperatura maggiore dell'ambiente esterno, per via dell'inerzia termica dei materiali strutturali. La simulazione delle due giornate permette di valutare se vi è un incremento di rendimento tra la seconda giornata di simulazione e la prima, proprio a causa dell'inerzia termica del reattore. L'andamento della DNI e della temperatura esterna sono supposti i medesimi per le due giornate.

La Figura 8.2.1.1 riporta gli andamenti della radiazione solare diretta giornaliera (curva rossa continua), in $[\frac{W}{m^2}]$, e della temperatura dell'ambiente esterno (curva blu tratteggiata), in $[K]$, nelle due giornate esaminate:

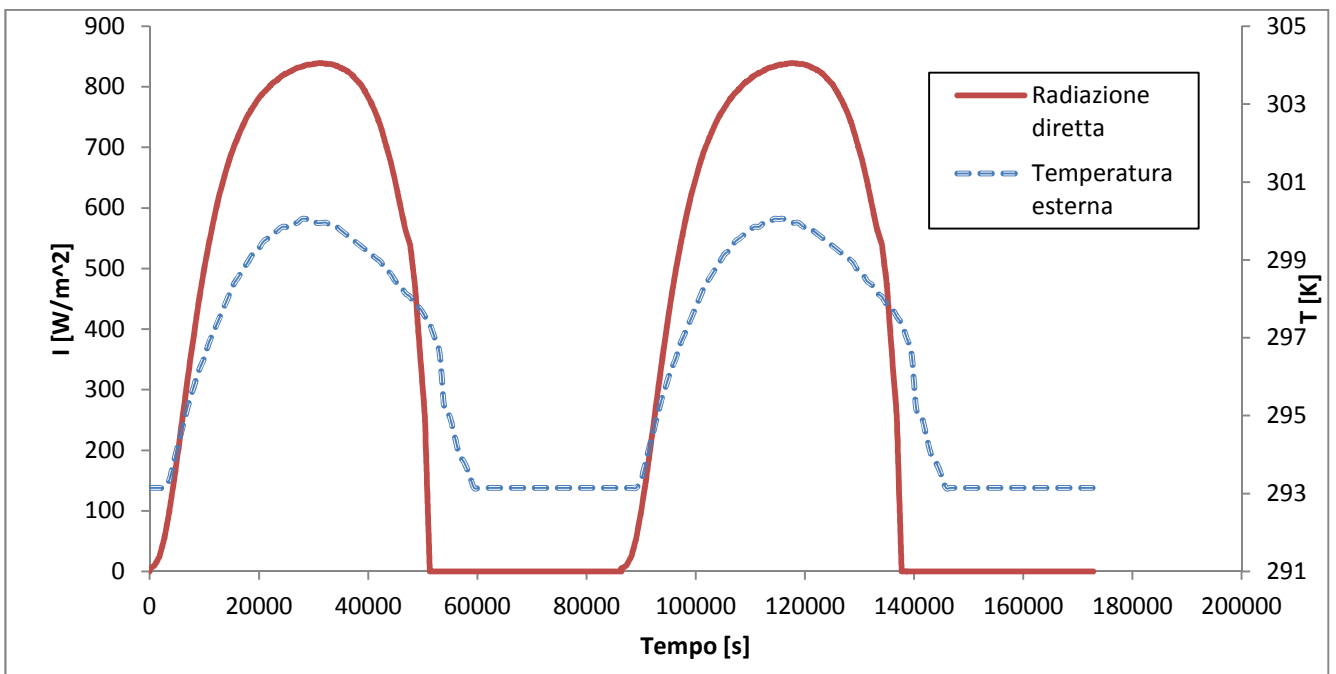


Figura 8.2.1.1 – Andamento radiazione diretta giornaliera I (curva rossa continua) e temperatura esterna T_{ext} (curva blu tratteggiata) per le due giornate considerate

La Figura 8.2.1.2 riporta l'andamento, in funzione del tempo di simulazione, della temperatura superficiale dell'ossido di zinco T_{ZnOp} (curva rossa continua) in [K], della temperatura dello strato di materiale isolante T_{iso} (curva verde tratteggiata) in [K], della temperatura del mantello esterno in alluminio T_{mantle} (curva viola continua) in [K], e della temperatura della finestra di quarzo T_{win} (curva blu tratteggiata) in [K], ricavate attraverso il modello Simulink.

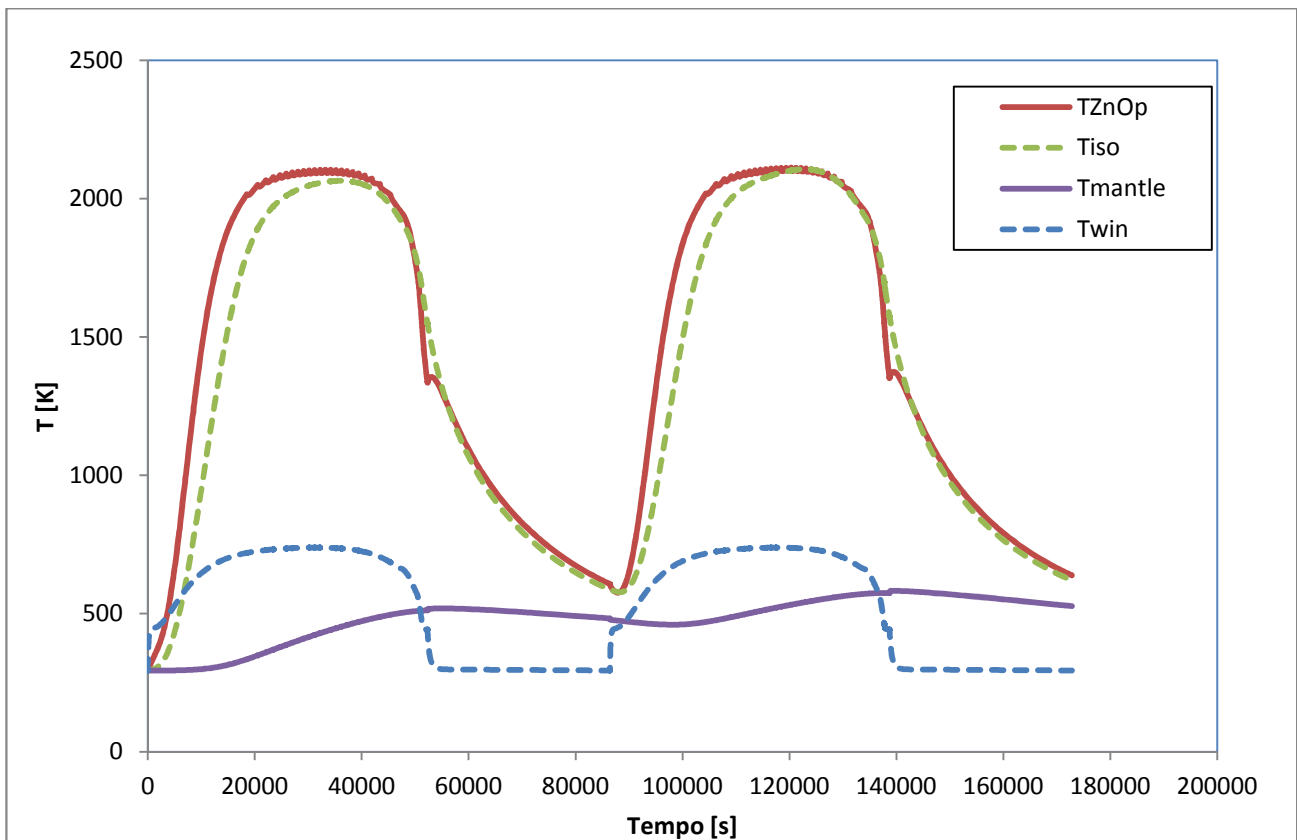


Figura 8.2.1.2 – Andamento nel tempo della temperatura superficiale dell'ossido di zinco T_{ZnOp} (curva rossa continua), della temperatura dell'isolante T_{iso} (curva verde tratteggiata), della temperatura del mantello esterno T_{mantle} (curva viola continua) e della temperatura della finestra T_{win} (curva blu tratteggiata)

Si osserva come il reattore raggiunga la temperatura di reazione dopo circa 10000 s, mantenendosi nell'intorno dei 2000 K in corrispondenza del picco di potenza solare giornaliero. Dal grafico risulta inoltre visibile il contributo dell'inerzia termica tra la prima e la seconda giornata, che mantiene la temperatura superficiale dell'ossido intorno ai 600 K, (portando di conseguenza a un più rapido raggiungimento della temperatura di reazione) all'inizio della seconda giornata di simulazione e che porta ad un livello di temperatura

maggiore di circa 10 K la T_{ZnOp} massima. I picchi di temperatura che si verificano in corrispondenza a $\sim 53000\text{ s}$ e $\sim 141000\text{ s}$ sono dovuti all'annullamento istantaneo della portata di Argon raffreddante. L'andamento della temperatura dell'isolante risulta molto prossimo a quello dello strato superficiale di ossido. Il motivo di ciò è che nel modello, si ripete, viene considerato anche lo strato di isolante costituente il fondo del reattore, il quale viene in parte colpito da radiazione solare diretta. La temperatura della finestra, a contatto con l'ambiente esterno, raggiunge un picco di temperatura nell'intorno degli 800 K . La temperatura del mantello esterno raggiunge un livello di temperatura prossimo ai 500 K e si nota come esso aumenti in maniera piuttosto evidente nell'arco della seconda giornata, a causa dell'inerzia termica dei materiali.

La Figura 8.2.1.3 riporta gli andamenti della potenza solare entrante nel reattore q_{solar} (curva azzurra continua) in $[kW]$, del calore di reazione q_{react} (curva blu continua) in $[kW]$, delle dispersioni termiche verso l'esterno dalla finestra q_{winext} (curva rossa tratteggiata) in $[kW]$, delle dispersioni dalle pareti della cavità $q_{mantleext}$ (curva verde tratteggiata) in $[kW]$, delle dispersioni dal fondo del reattore $q_{rearmanext}$ (curva viola continua) in $[kW]$, e del flusso termico ceduto all'Argon q_{Argon} (curva arancio tratteggiata) in $[kW]$, ottenuti dalla simulazione del reattore.

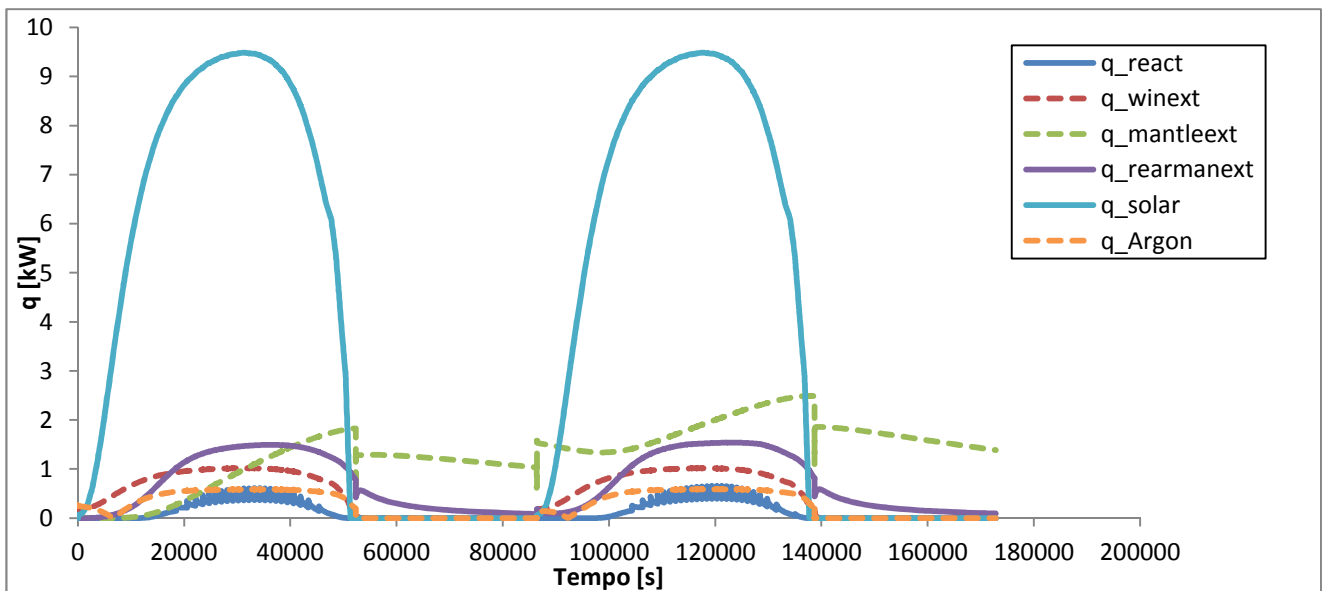


Figura 8.2.1.3 – Andamento nel tempo della potenza solare entrante nel reattore q_{solar} (curva azzurra continua), del calore endotermico di reazione q_{react} (curva blu continua), delle dispersioni termiche attraverso la finestra q_{winext} (curva rossa tratteggiata), delle dispersioni attraverso il mantello esterno $q_{mantleext}$ (curva verde tratteggiata), delle dispersioni attraverso il fondo del reattore $q_{rearmanext}$ (curva viola continua) e del flusso termico ceduto all'Argon q_{Argon} (curva arancio tratteggiata)

Risulta evidente come il calore di reazione costituisca solo una piccola percentuale ($\sim 5\%$) della totale potenza solare entrante. Una quota di calore più consistente viene dispersa attraverso le strutture esterne del reattore (finestra, mantello e fondo) e ceduta al flusso di Argon raffreddante. La percentuale maggiore di calore disperso, in accordo con *Schunk & al. (2009)*, è tuttavia quella relativa agli scambi conduttivi attraverso gli strati di materiali costituenti il reattore; lato positivo di ciò, come già detto, è che questi ultimi forniscono un importante contributo in termini di 'inerzia termica'.

La Figura 8.2.1.4 riporta gli andamenti della velocità di reazione r_{react} (curva blu tratteggiata) in $[\frac{mg}{s}]$ e dello spessore dell'ossido di zinco reattivo s_{ZnOp} (curva rossa continua), in $[mm]$. Dall'andamento dello spessore di ossido si possono osservare i cicli di alimentazione necessari a ricaricare il reattore.

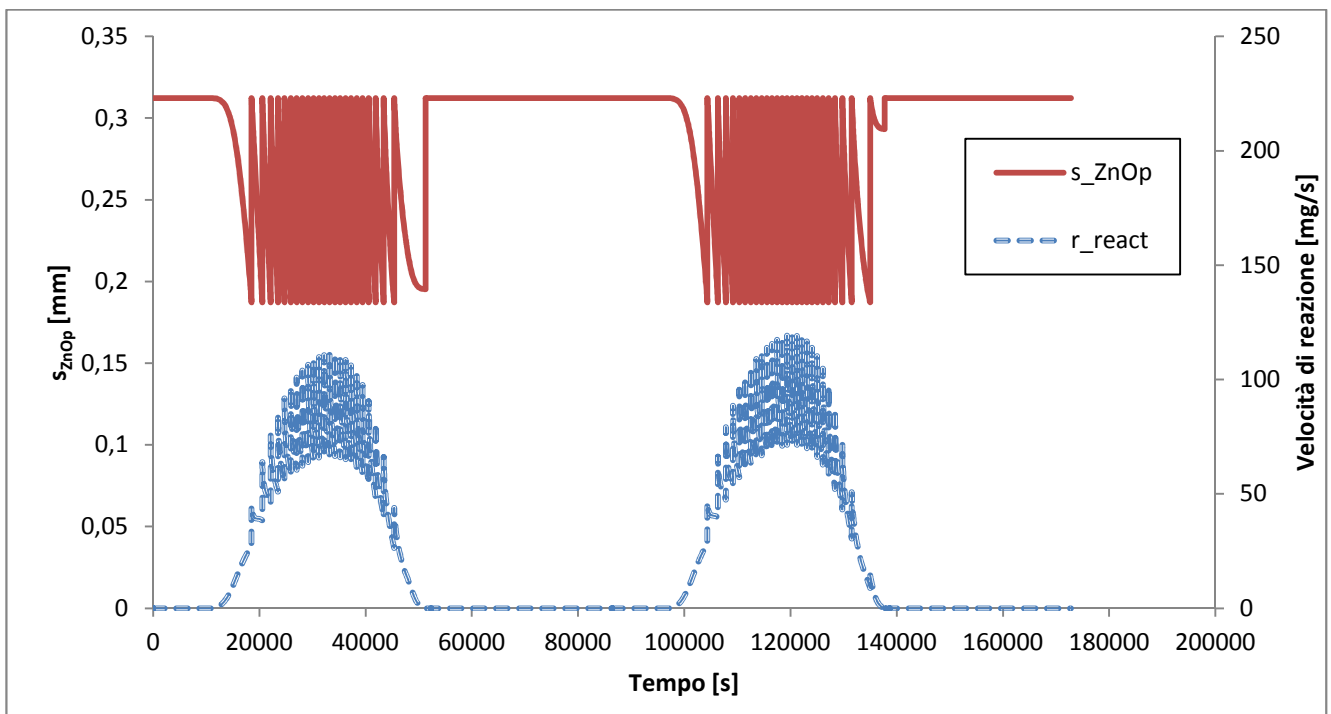


Figura 8.2.1.4 – Andamento nel tempo della velocità di reazione r_{react} (curva blu tratteggiata) e dello spessore di ZnO reattivo s_{ZnOp} (curva rossa continua)

I picchi di velocità di reazione ($\sim 120 \text{ mg/s}$) si hanno ovviamente in corrispondenza ai picchi di radiazione solare diretta giornaliera. Si nota chiaramente come nella seconda giornata si raggiunga un incremento della velocità di dissociazione grazie all'aumento della

T_{ZnOp} massima. Nella prima giornata i cicli di alimentazione risultano essere 24, mentre nella seconda giornata 26.

L'efficienza del reattore termico (da sole a zinco prodotto) viene quantificata dal rendimento $\eta_{reactor}$. Esso è dato dal rapporto tra l'energia termica ottenibile nello ZnO dissociato e la potenza solare entrante, come da Equazione 6.17 (Schunk & al., 2009):

$$\eta_{reactor} = \frac{r_{react}(\Delta H_r(T) + \int_{T_0}^T c_{p,ZnO}dT)}{P_{solar}} \quad (8.4)$$

Le Figure 8.2.1.5 e 8.2.1.6 riportano i rendimenti istantanei da sole a Zn nell'arco della prima e della seconda giornata di simulazione.

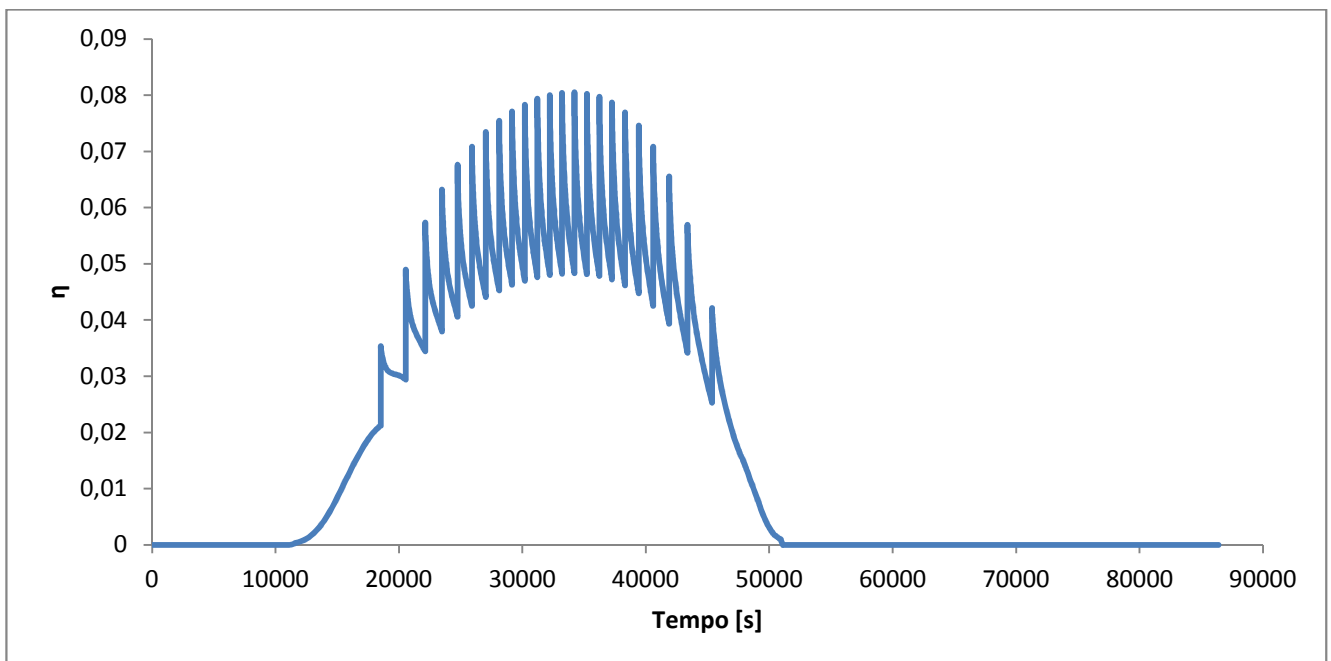


Figura 8.2.1.5 – Rendimento sole/Zn istantaneo nell'arco della prima giornata di simulazione

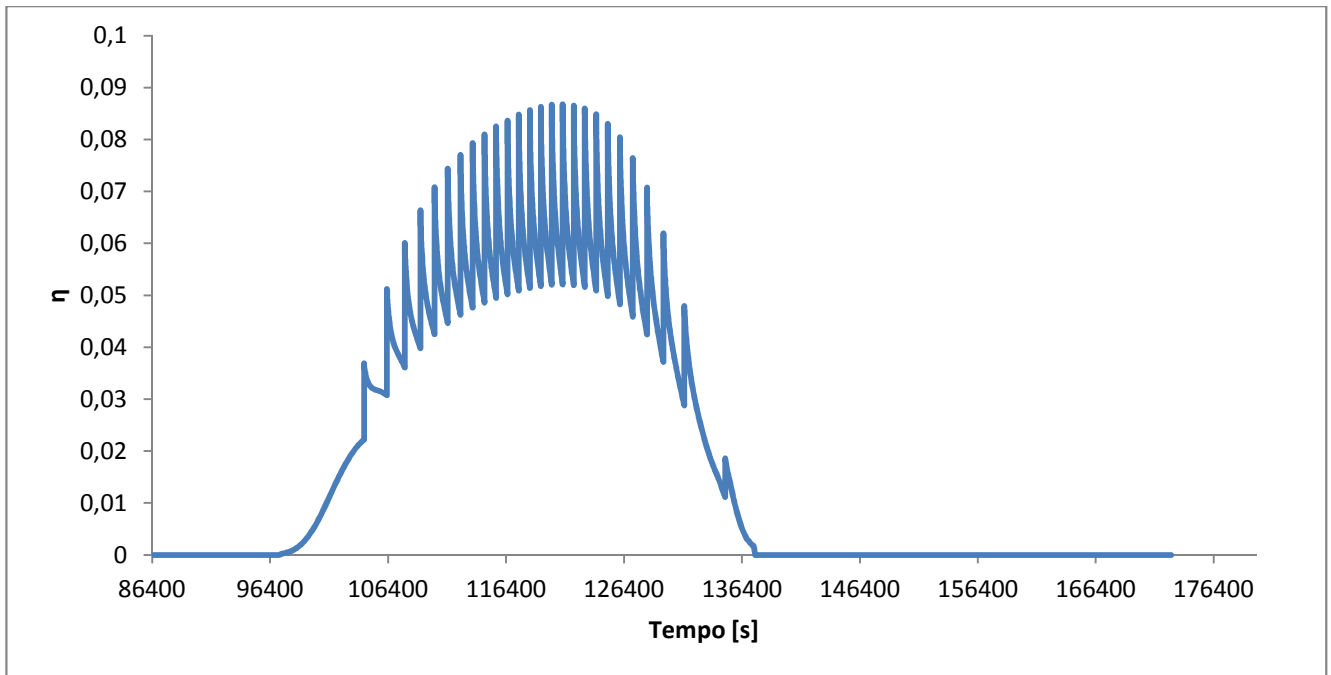


Figura 8.2.1.6 – Rendimento sole/Zn istantaneo nell'arco della seconda giornata di simulazione

I picchi del rendimento istantaneo raggiungono l'8 % nella prima giornata, e l'8.5 % nella seconda. Il rendimento complessivo risulta uguale a 3.7 % per la prima giornata e a 3.9 % per la seconda giornata. Si nota dunque come, grazie all'inerzia termica dei materiali strutturali del reattore, una maggior temperatura massima superficiale dell'ossido di zinco (anche se di pochi Kelvin) porti ad un incremento della velocità di reazione nell'arco della seconda giornata e di conseguenza ad un incremento (non trascurabile) del rendimento da sole a zinco.

Per il calcolo del rendimento globale di ciclo (da sole a H_2) si sono fatte alcune assunzioni, in accordo con *Charvin & al. (2008)*:

- Efficienza dell'apparato di quenching pari a 0.8 (solo il 20% dei prodotti gassosi subiscono ricombinazione)
- Idrolisi completa (efficienza dell'idrolizzatore pari al 100%)
- Nessun recupero termico dalla fase di spegnimento e idrolisi

Sapendo, dall'Eq.(5.2), che da una mole di Zn si produce una mole di H_2 , il rendimento globale sole/idrogeno del sistema è espresso dall'Equazione seguente:

$$\eta_{global} = \frac{r_{react} * 0.8 * \frac{PM_{H_2}}{PM_{ZnO}} * LHV_{H_2}}{q_{solar}} \quad (8.5)$$

dove $PM_{H_2} = 2 \text{ g/mol}$ è il peso molecolare dell'idrogeno, $PM_{ZnO} = 65.409 \text{ g/mol}$ è il peso molecolare dello zinco, e $LHV_{H_2} = 121 \text{ MJ/kg}$ è il potere calorifico inferiore dell' H_2 .

Le Figure 8.2.1.7 e 8.2.1.8 riportano gli andamenti istantanei del rendimento sole/idrogeno nell'arco della prima e della seconda giornata di simulazione.

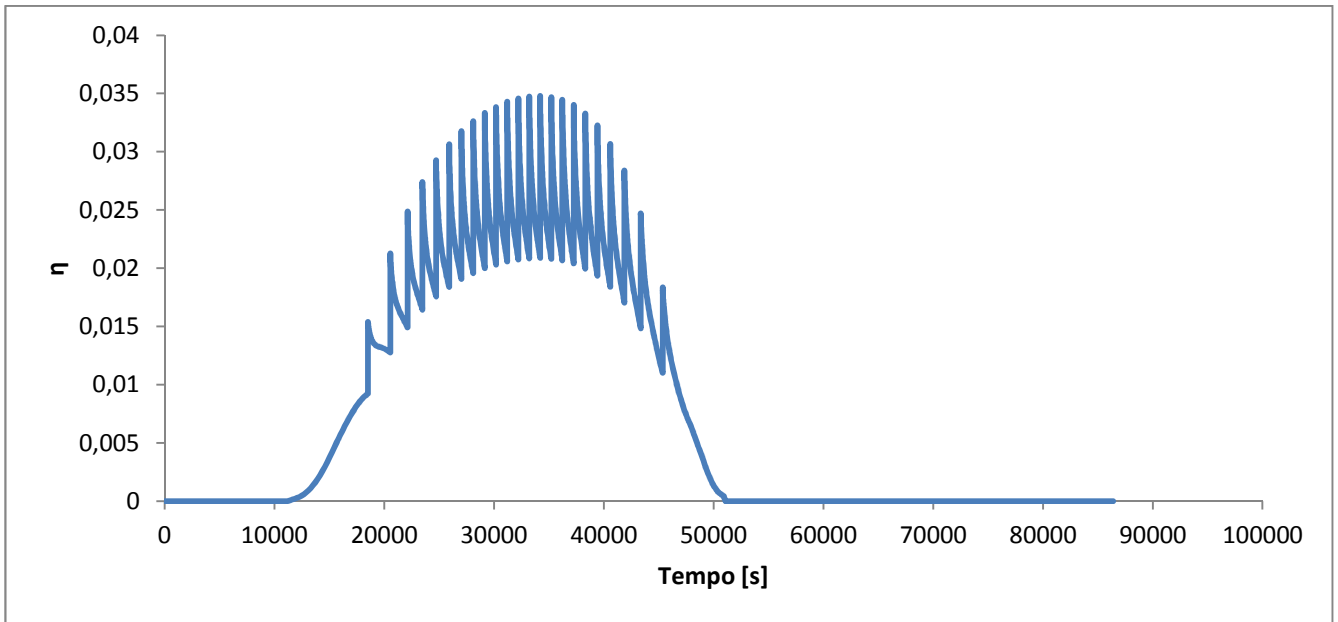


Figura 8.2.1.7 – Rendimento sole/ H_2 istantaneo nell'arco della prima giornata di simulazione

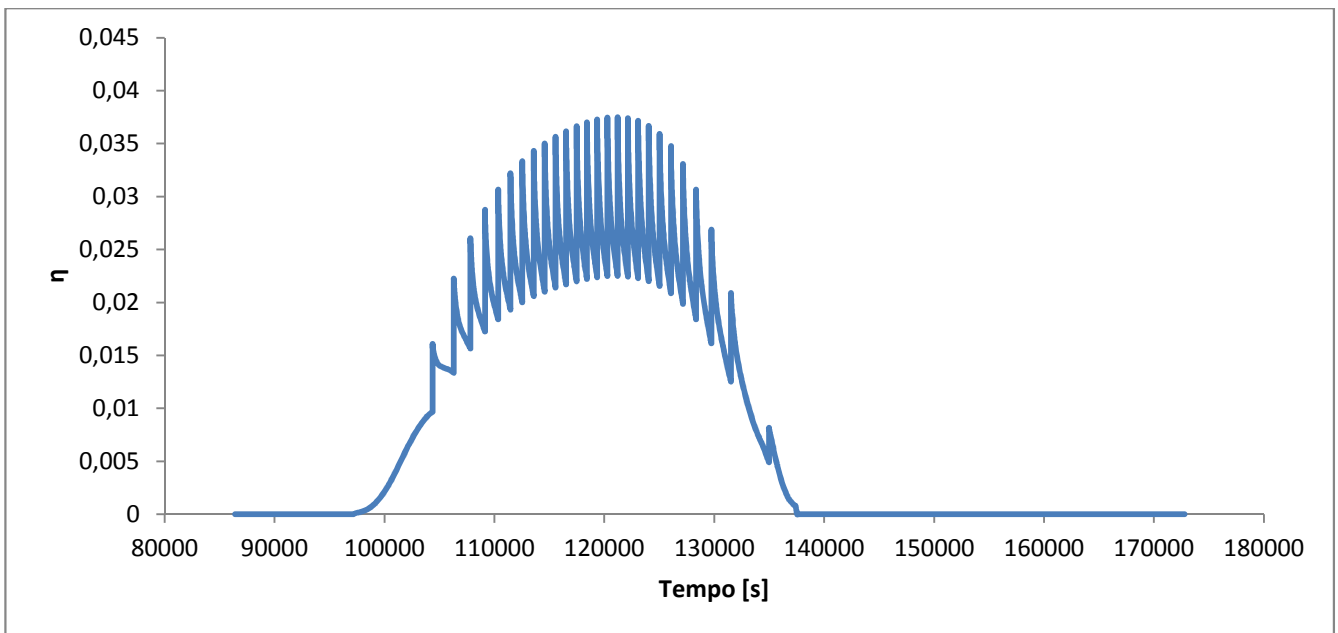


Figura 8.2.1.8 – Rendimento sole/ H_2 istantaneo nell'arco della seconda giornata di simulazione

I picchi del rendimento istantaneo raggiungono il 3.5 % nella prima giornata, e il 3.8% nella seconda. Risulta $\eta_{global} = 1.58\%$ per la prima giornata ed $\eta_{global} = 1.73\%$ per la seconda giornata. Ovviamente, l'incremento di rendimento da sole a zinco da prima a seconda giornata porta ad un incremento del rendimento globale.

8.2.2 – Caso invernale

Nella seconda simulazione cambiano le condizioni climatiche esterne: ci si riferisce ora a due giornate del periodo invernale.

La Figura 8.2.2.1 riporta gli andamenti della radiazione solare diretta giornaliera (curva rossa continua), in $\frac{W}{m^2}$, e della temperatura dell'ambiente esterno (curva blu tratteggiata), in $[K]$, nelle due giornate esaminate:

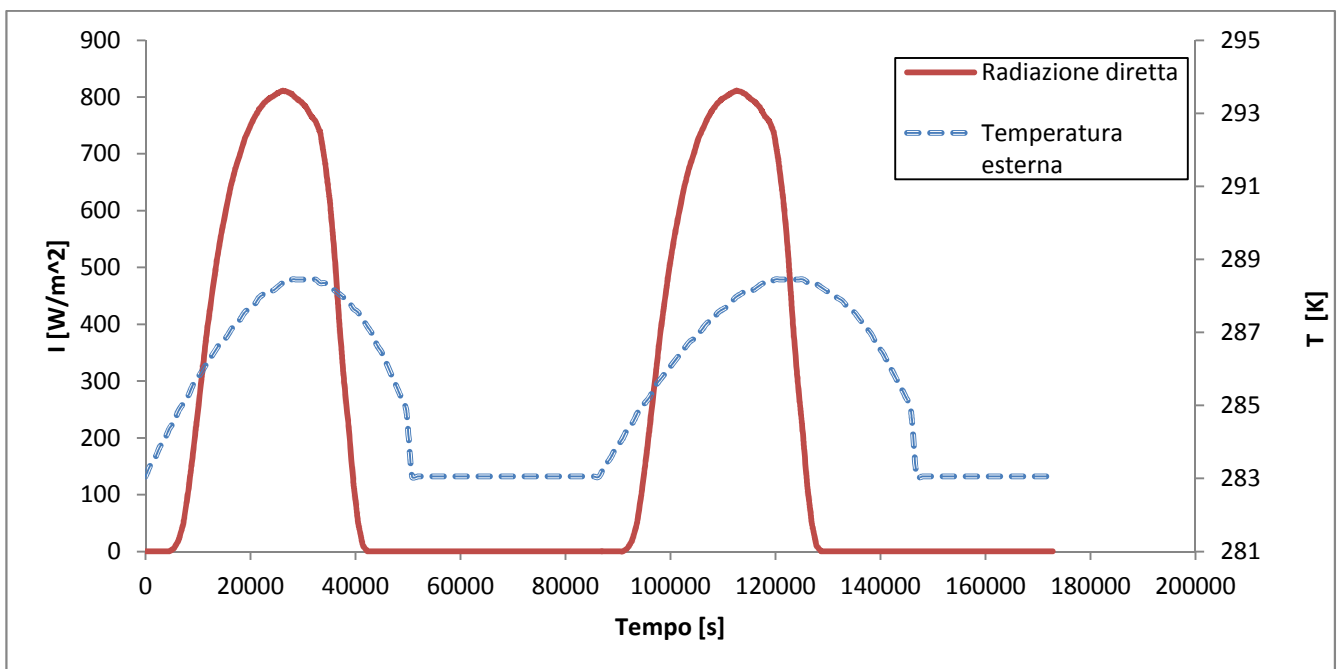


Figura 8.2.2.1 – Andamento radiazione diretta giornaliera I (curva rossa continua) e temperatura esterna T_{ext} (curva blu tratteggiata) per le due giornate considerate

La Figura 8.2.2.2 riporta l'andamento, in funzione del tempo di simulazione, della temperatura superficiale dell'ossido di zinco T_{ZnOp} (curva rossa continua) in $[K]$, della

temperatura dello strato di materiale isolante T_{iso} (curva verde tratteggiata) in $[K]$, della temperatura del mantello esterno in alluminio T_{mantle} (curva viola continua) in $[K]$, e della temperatura della finestra di quarzo T_{win} (curva blu tratteggiata) in $[K]$, ricavate attraverso il modello Simulink.

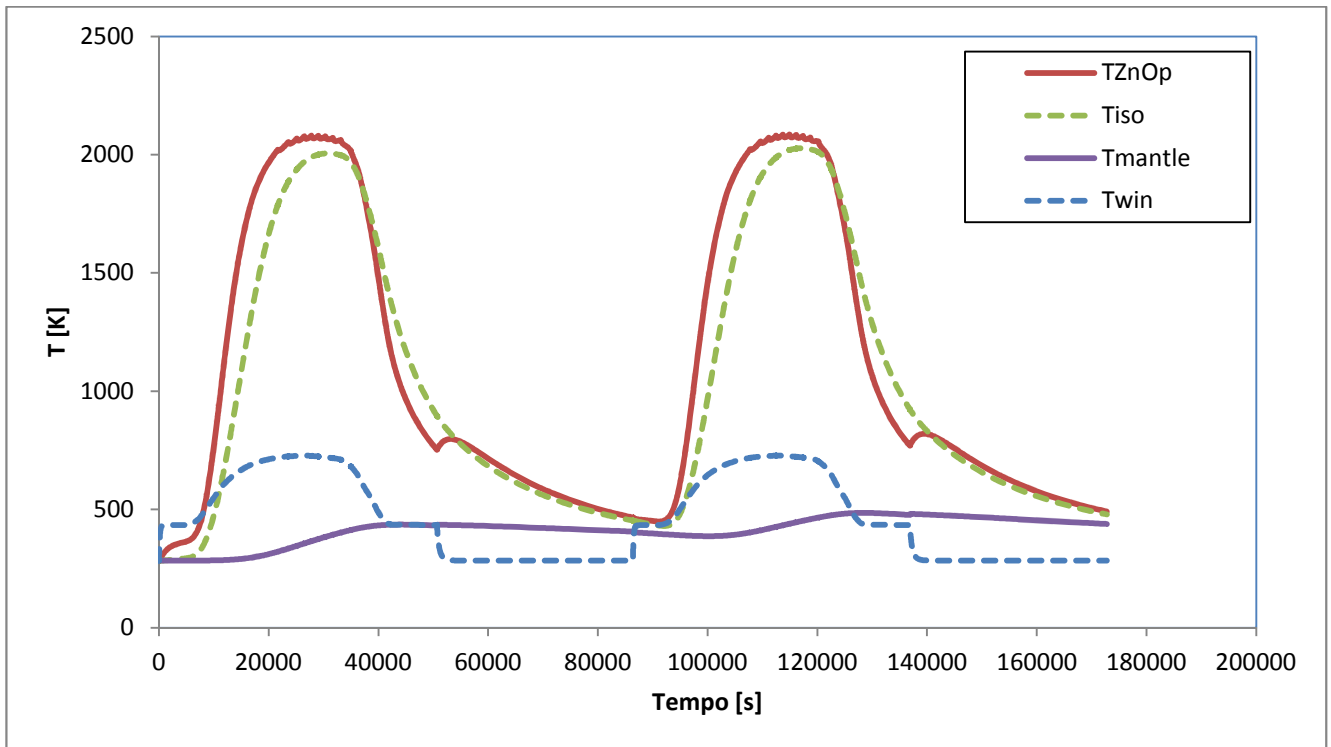


Figura 8.2.1.2 – Andamento nel tempo della temperatura superficiale dell'ossido di zinco T_{ZnOp} (curva rossa continua), della temperatura dell'isolante T_{iso} (curva verde tratteggiata), della temperatura del mantello esterno T_{mantle} (curva viola continua) e della temperatura della finestra T_{win} (curva blu tratteggiata)

I livelli massimi di temperatura raggiunti sono di poco inferiori al caso estivo. Tuttavia, essi si mantengono per un intervallo di tempo minore rispetto a quest'ultimo caso, dal momento che il picco di potenza solare ricopre un minor numero di ore. Da notare come la temperatura del mantello esterno resti al di sotto dei 500 K, a differenza della prima simulazione. Anche l'inerzia termica dei materiali risulta meno consistente, a seguito della minor potenza solare a disposizione; essa porta comunque il suo efficace contributo, mantenendo la T_{ZnOp} intorno ai 500 K all'inizio della seconda giornata e a portandola a un livello massimo superiore di una decina di Kelvin rispetto al primo giorno.

La Figura 8.2.2.3 riporta gli andamenti della potenza solare entrante nel reattore q_{solar} (curva azzurra continua) in $[kW]$, del calore di reazione q_{react} (curva blu continua) in $[kW]$, delle dispersioni termiche verso l'esterno dalla finestra q_{winext} (curva rossa tratteggiata) in $[kW]$, delle dispersioni dalle pareti della cavità $q_{mantleext}$ (curva verde tratteggiata) in $[kW]$, delle dispersioni dal fondo del reattore $q_{rearmanext}$ (curva viola continua) in $[kW]$, e del flusso termico ceduto all'Argon q_{Argon} (curva arancio tratteggiata) in $[kW]$, ottenuti dalla simulazione del reattore.

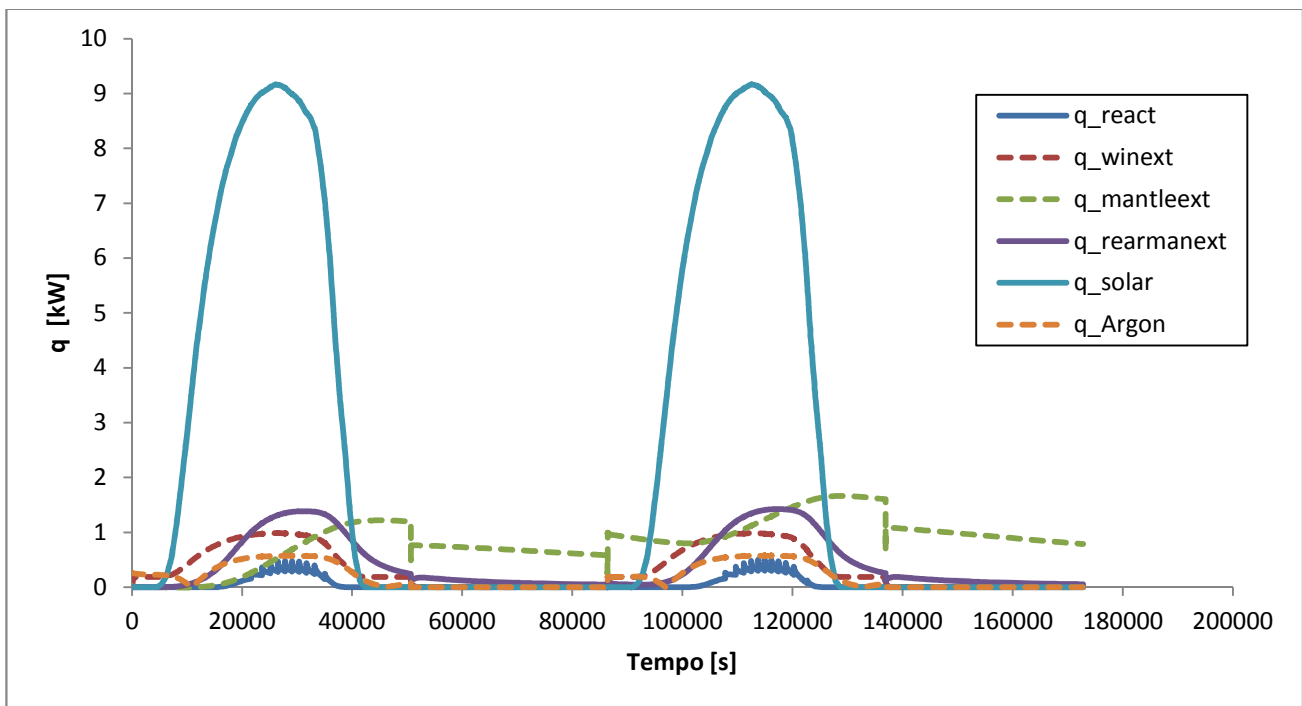


Figura 8.2.2.3 – Andamento nel tempo della potenza solare entrante nel reattore q_{solar} (curva azzurra continua), del calore endotermico di reazione q_{react} (curva blu continua), delle dispersioni termiche attraverso la finestra q_{winext} (curva rossa tratteggiata), delle dispersioni attraverso il mantello esterno $q_{mantleext}$ (curva verde tratteggiata), delle dispersioni attraverso il fondo del reattore $q_{rearmanext}$ (curva viola continua) e del flusso termico ceduto all'Argon q_{Argon} (curva arancio tratteggiata)

Le considerazioni riguardo alle dispersioni termiche e al calore di reazione endotermico sono le medesime del caso precedente.

La Figura 8.2.2.4 riporta gli andamenti della velocità di reazione r_{react} (curva blu tratteggiata) in $[\frac{mg}{s}]$ e dello spessore dell'ossido di zinco reattivo s_{ZnOp} (curva rossa continua), in $[mm]$.

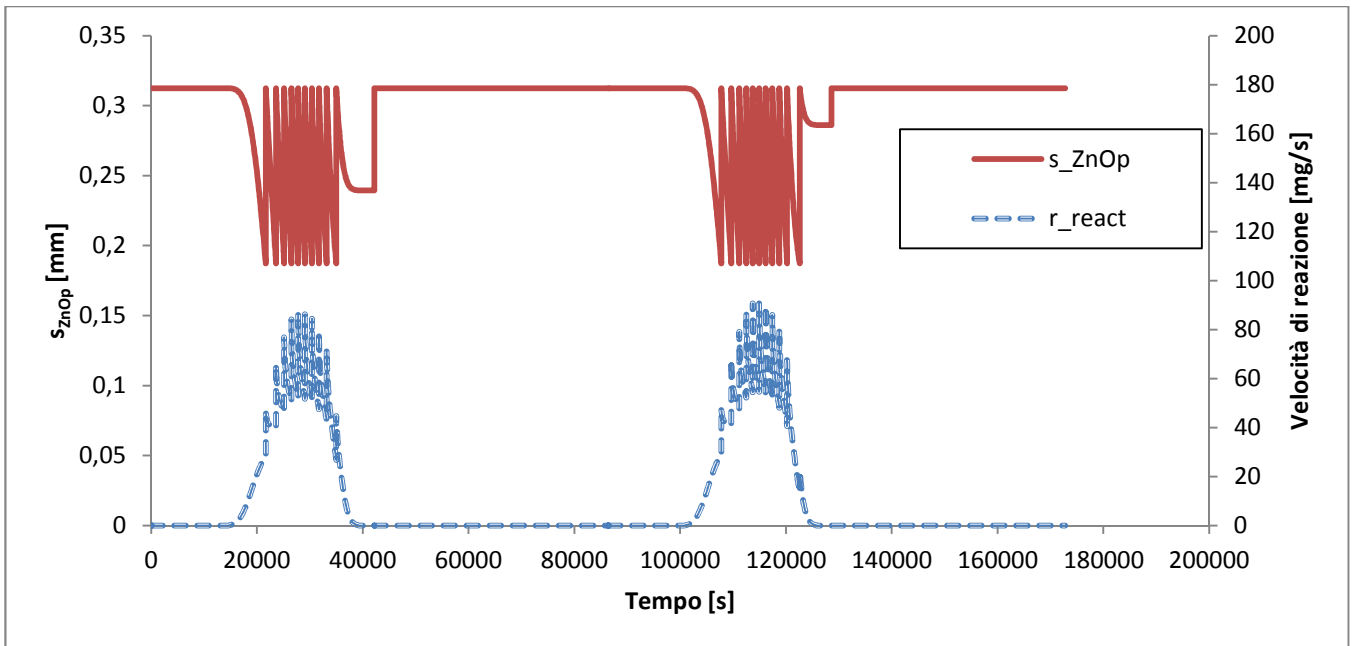


Figura 8.2.2.4 – Andamento nel tempo della velocità di reazione r_{react} (curva blu tratteggiata) e dello spessore di ZnO reattivo s_{ZnOp} (curva rossa continua)

Si nota anche qui un incremento di velocità di reazione tra la prima e la seconda giornata. I valori sono però più bassi rispetto al caso estivo : $\sim 85 \text{ mg/s}$ e 10 cicli di alimentazione per la prima giornata, $\sim 90 \text{ mg/s}$ e 11 cicli per la seconda giornata.

Le Figure 8.2.2.5 e 8.2.2.6 riportano i rendimenti istantanei da sole a Zn nell'arco della prima e della seconda giornata di simulazione.

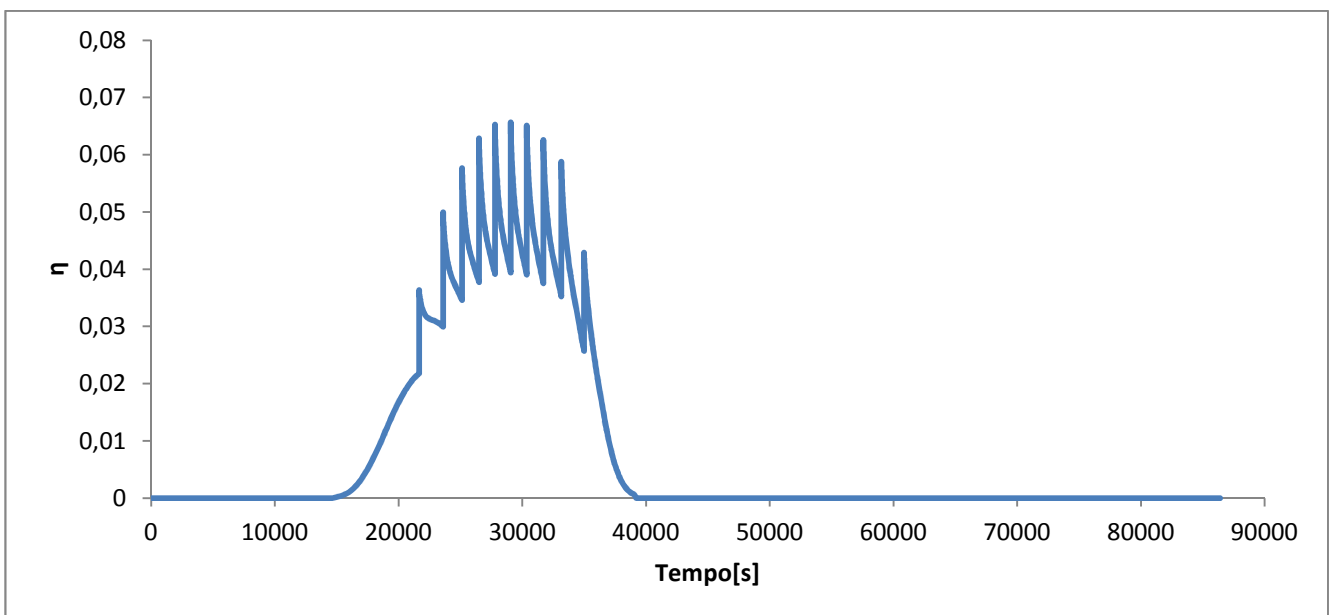


Figura 8.2.2.5 – Rendimento sole/Zn istantaneo nell'arco della prima giornata di simulazione

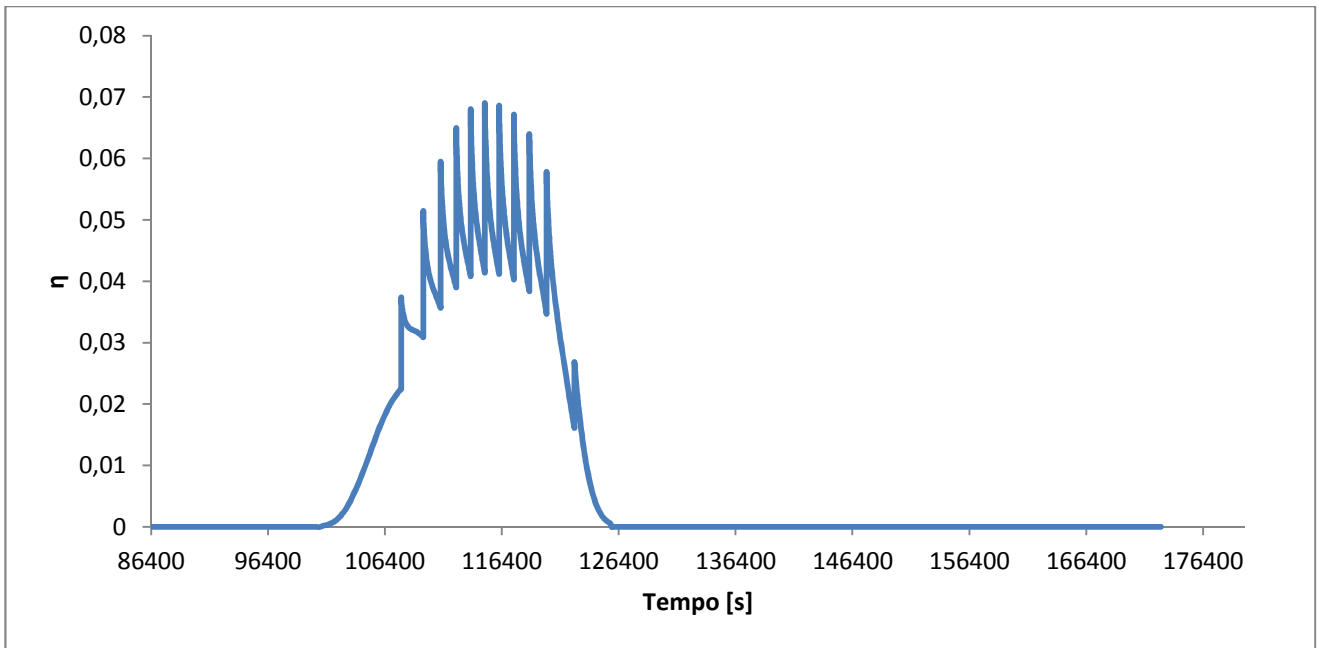


Figura 8.2.2.6– Rendimento sole/Zn istantaneo nell’arco della seconda giornata di simulazione

Velocità di reazione minori portano ovviamente a picchi di rendimento minori rispetto al caso estivo : 6.5 % e 6.8 % per prima e seconda giornata rispettivamente. I rendimenti complessivi sono $\eta_{reactor} (giornata 1) = 2.63 \%$ e $\eta_{reactor} (giornata 2) = 2.68 \%$.

Le Figure 8.2.2.7 e 8.2.2.8 riportano gli andamenti istantanei del rendimento sole/idrogeno nell’arco della prima e della seconda giornata di simulazione.

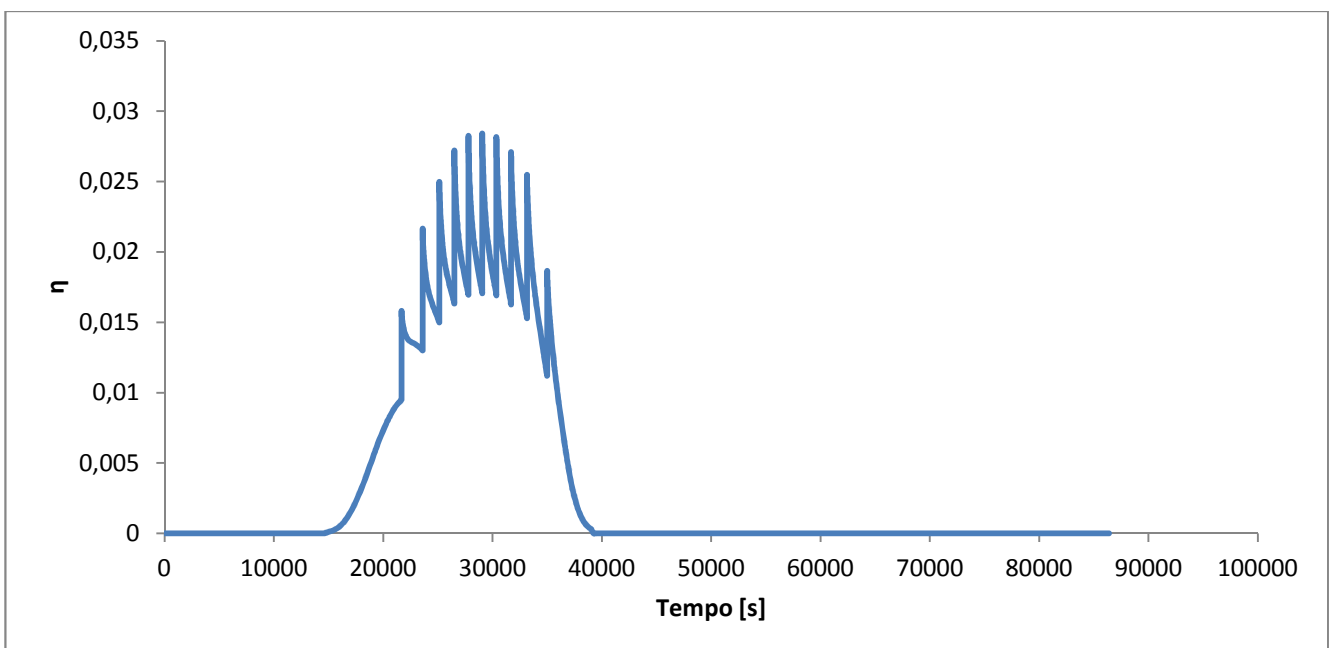


Figura 8.2.2.7 – Rendimento sole/H₂ istantaneo nell’arco della prima giornata di simulazione

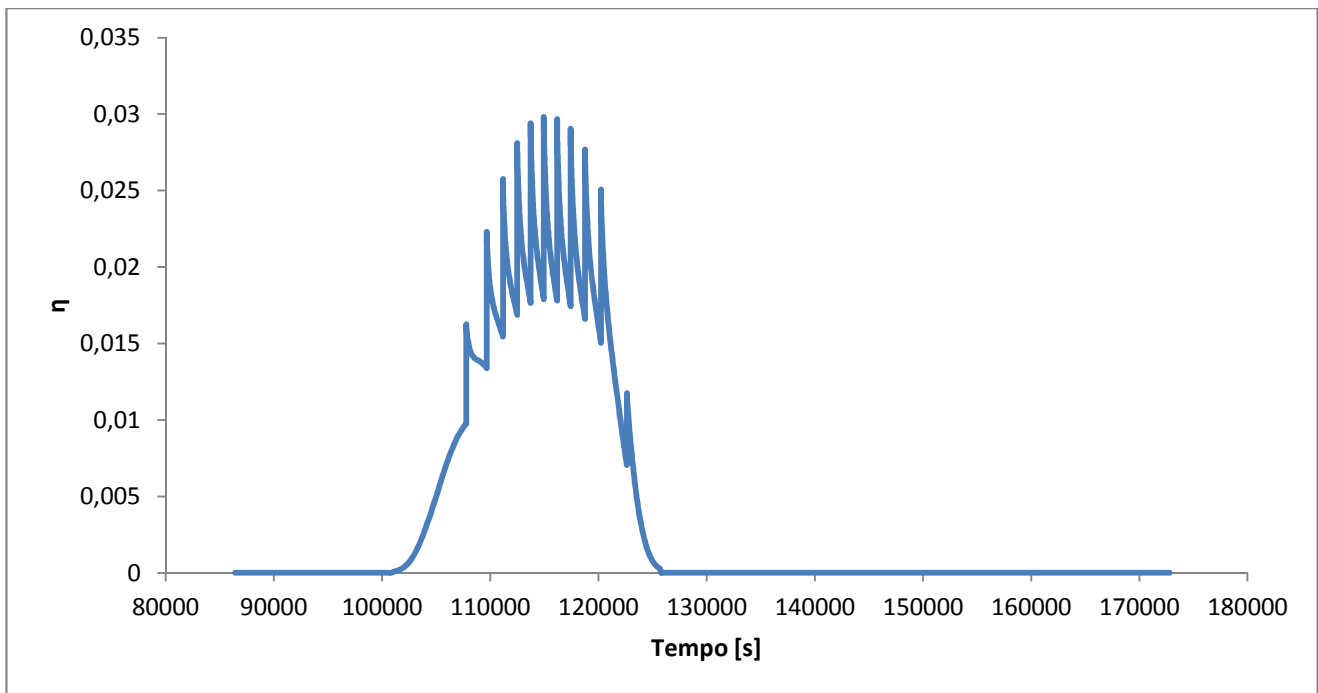


Figura 8.2.2.8 – Rendimento sole/H₂ istantaneo nell’arco della seconda giornata di simulazione

I picchi del rendimento istantaneo (minori rispetto al caso estivo) raggiungono il 2.7 % nella prima giornata, e il 3% nella seconda. Risulta $\eta_{global} = 1.14\%$ per la prima giornata ed $\eta_{global} = 1.28\%$ per la seconda giornata.

8.3 – Produzione di H₂ a Il Cairo

La seconda località esaminata è una località nordafricana, cioè Il Cairo (Egitto; LATITUDINE 30° 3’ 29” N – LONGITUDINE 31° 13’ 44” E). Le simulazioni sono effettuate con le stesse modalità descritte per Catania; cambiano ovviamente le condizioni climatiche esterne.

8.3.1 – Caso estivo

La Figura 8.3.1.1 riporta gli andamenti della radiazione solare diretta giornaliera (curva rossa continua), in $\left[\frac{W}{m^2}\right]$, e della temperatura dell’ambiente esterno (curva blu tratteggiata), in $[K]$, nelle due giornate esaminate:

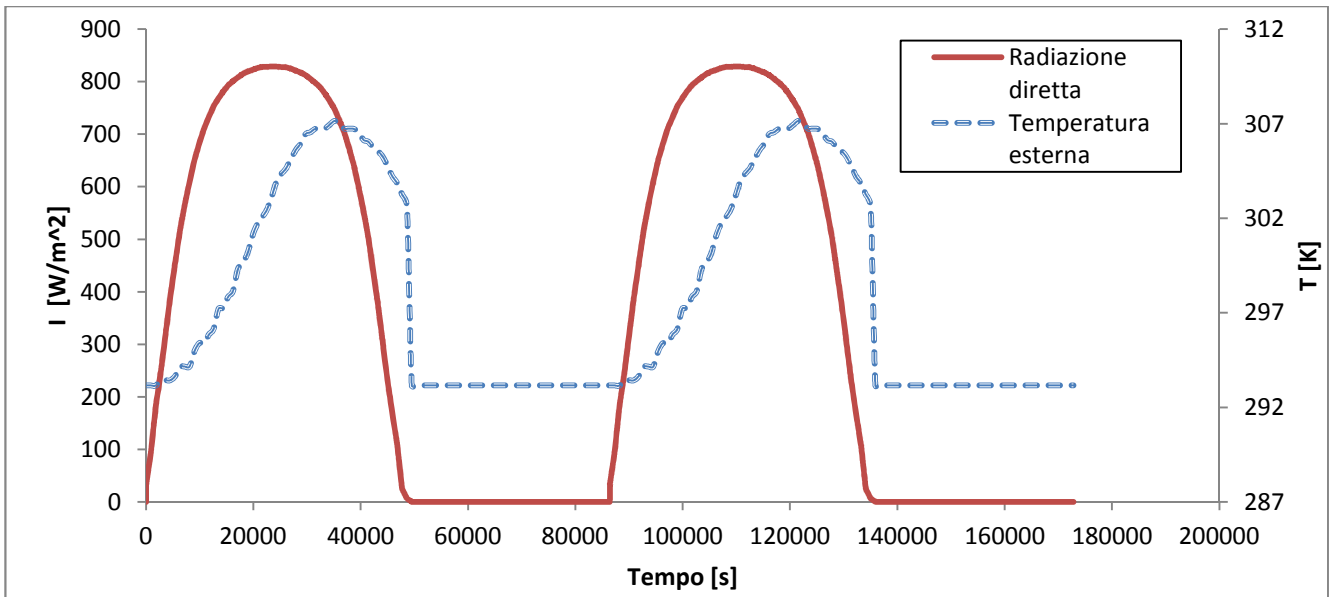


Figura 8.3.1.1 – Andamento radiazione diretta giornaliera I (curva rossa continua) e temperatura esterna T_{ext} (curva blu tratteggiata) per le due giornate considerate

La Figura 8.3.1.2 riporta l'andamento, in funzione del tempo di simulazione, della temperatura superficiale dell'ossido di zinco T_{ZnOp} (curva rossa continua) in $[K]$, della temperatura dello strato di materiale isolante T_{iso} (curva verde tratteggiata) in $[K]$, della temperatura del mantello esterno in alluminio T_{mantle} (curva viola continua) in $[K]$, e della temperatura della finestra di quarzo T_{win} (curva blu tratteggiata) in $[K]$, ricavate attraverso il modello Simulink.

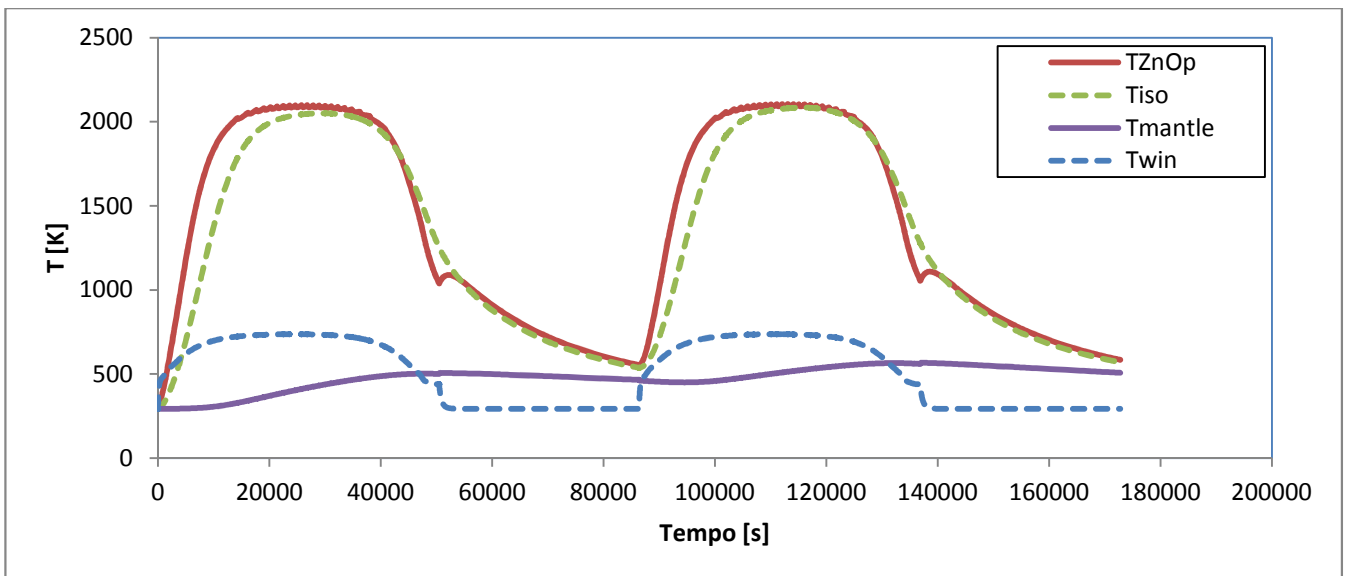


Figura 8.3.1.2 – Andamento nel tempo della temperatura superficiale dell'ossido di zinco T_{ZnOp} (curva rossa continua), della temperatura dell'isolante T_{iso} (curva verde tratteggiata), della temperatura del mantello esterno T_{mantle} (curva viola continua) e della temperatura della finestra T_{win} (curva blu tratteggiata)

Le temperature hanno un andamento pressoché identico a quello visto per il caso estivo di Catania. Le considerazioni riguardanti in particolare inerzia termica, temperatura superficiale dell'ossido di zinco e temperatura dell'isolante sono le medesime. I livelli massimi di temperatura T_{ZnOp} sono di poco inferiori: il picco di potenza solare raggiunge infatti valori minori e distribuiti in un intervallo temporale più breve.

La Figura 8.3.1.3 riporta gli andamenti della potenza solare entrante nel reattore q_{solar} (curva azzurra continua) in [kW], del calore di reazione q_{react} (curva blu continua) in [kW], delle dispersioni termiche verso l'esterno dalla finestra q_{winext} (curva rossa tratteggiata) in [kW], delle dispersioni dalle pareti della cavità $q_{mantleext}$ (curva verde tratteggiata) in [kW], delle dispersioni dal fondo del reattore $q_{rearmantext}$ (curva viola continua) in [kW], e del flusso termico ceduto all'Argon q_{Argon} (curva arancio tratteggiata) in [kW], ottenuti dalla simulazione del reattore.

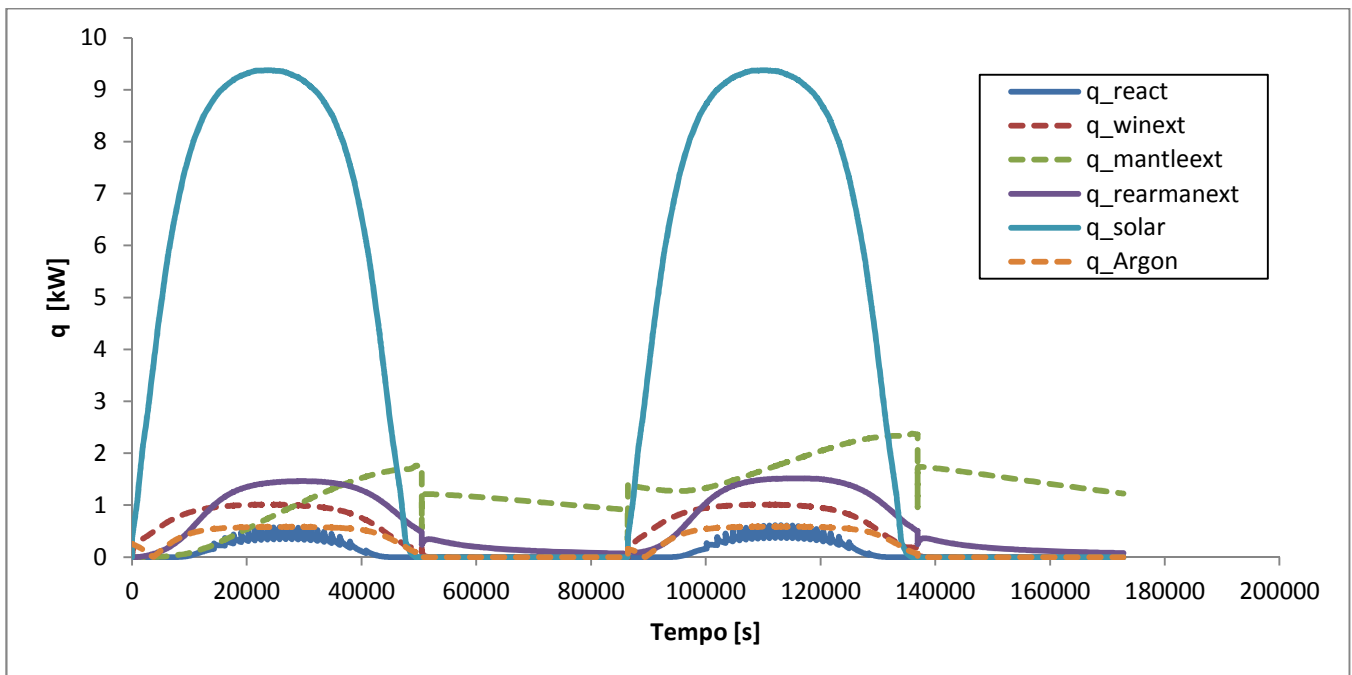


Figura 8.3.1.3 – Andamento nel tempo della potenza solare entrante nel reattore q_{solar} (curva azzurra continua), del calore endotermico di reazione q_{react} (curva blu continua), delle dispersioni termiche attraverso la finestra q_{winext} (curva rossa tratteggiata), delle dispersioni attraverso il mantello esterno $q_{mantleext}$ (curva verde tratteggiata), delle dispersioni attraverso il fondo del reattore $q_{rearmantext}$ (curva viola continua) e del flusso termico ceduto all'Argon q_{Argon} (curva arancio tratteggiata)

Per quel che riguarda le dispersioni termiche e il calore endotermico di reazione, le considerazioni sono analoghe a quelle fatte per le simulazioni di Catania.

La Figura 8.3.1.4 riporta gli andamenti della velocità di reazione r_{react} (curva blu tratteggiata) in $[\frac{mg}{s}]$ e dello spessore dell'ossido di zinco reattivo s_{ZnOp} (curva rossa continua), in $[mm]$.

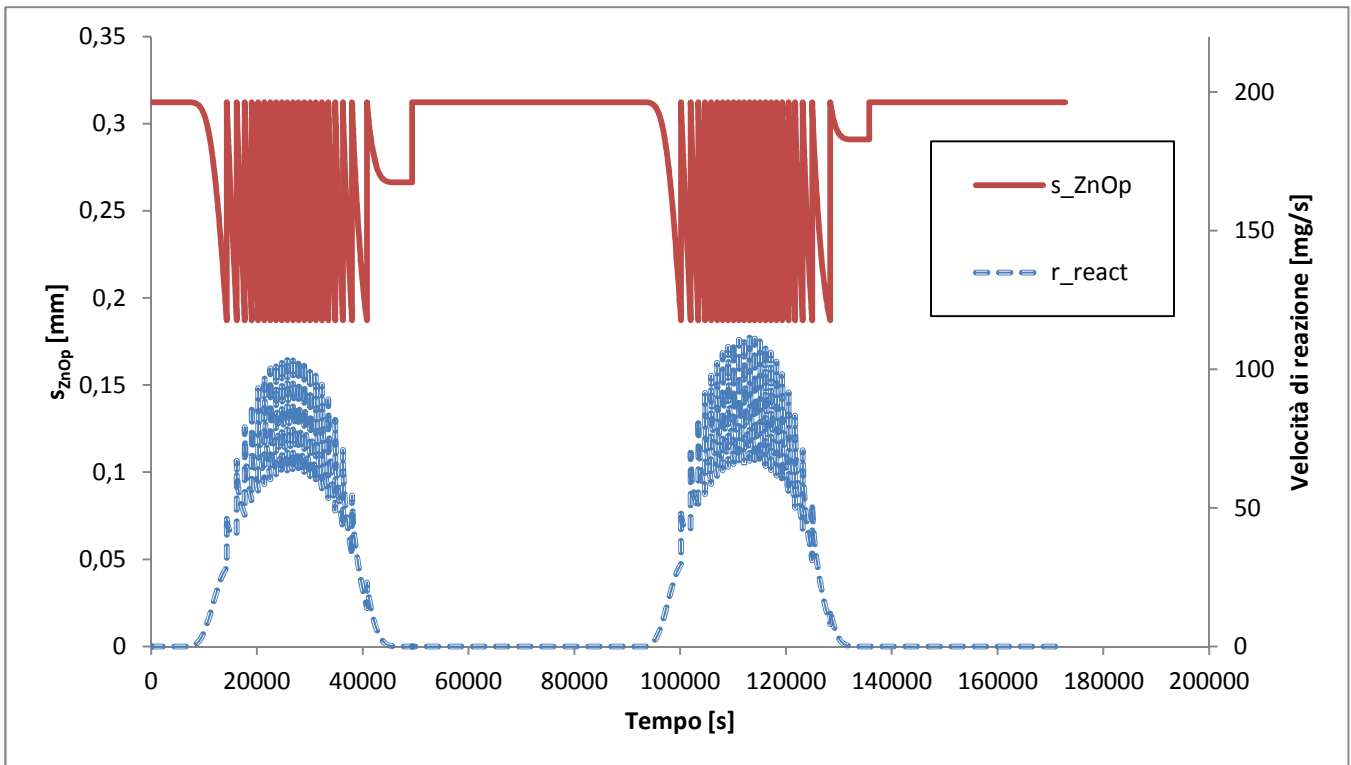


Figura 8.3.1.4 – Andamento nel tempo della velocità di reazione r_{react} (curva blu tratteggiata) e dello spessore di ZnO reattivo s_{ZnOp} (curva rossa continua)

I valori di picco della velocità di reazione sono : $\sim 105 \text{ mg/s}$ per la prima giornata (20 cicli di alimentazione) e $\sim 110 \text{ mg/s}$ (22 cicli di alimentazione) per la seconda giornata.

Le Figure 8.3.1.5 e 8.3.1.6 riportano i rendimenti istantanei da sole a Zn nell'arco della prima e della seconda giornata di simulazione.

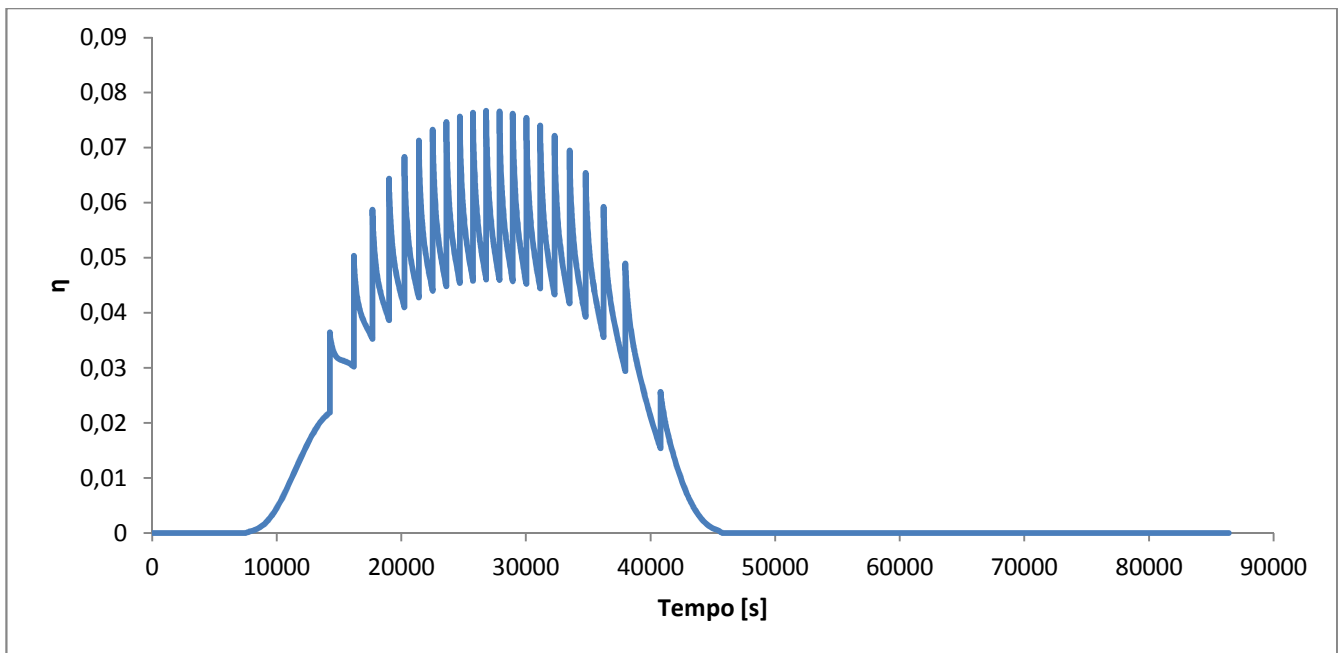


Figura 8.3.1.5 – Rendimento sole/Zn istantaneo nell'arco della prima giornata di simulazione

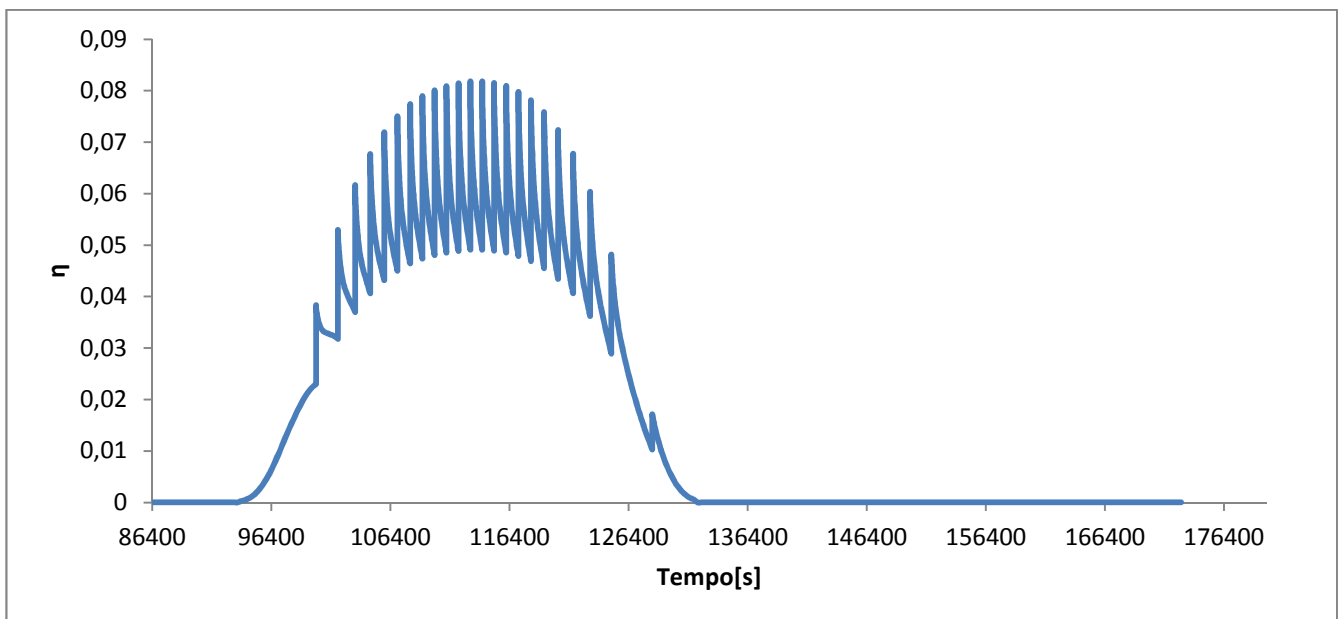


Figura 8.3.1.6 – Rendimento sole/Zn istantaneo nell'arco della seconda giornata di simulazione

I valori di picco dei rendimenti sole/zinco sono del 7.8 % per la prima giornata e dell'8.1 % per la seconda giornata. I rendimenti complessivi sono $\eta_{reactor} (giornata 1) = 3.46 \%$ e $\eta_{reactor} (giornata 2) = 3.75 \%$.

Le Figure 8.3.1.7 e 8.3.1.8 riportano gli andamenti istantanei del rendimento sole/idrogeno nell'arco della prima e della seconda giornata di simulazione.

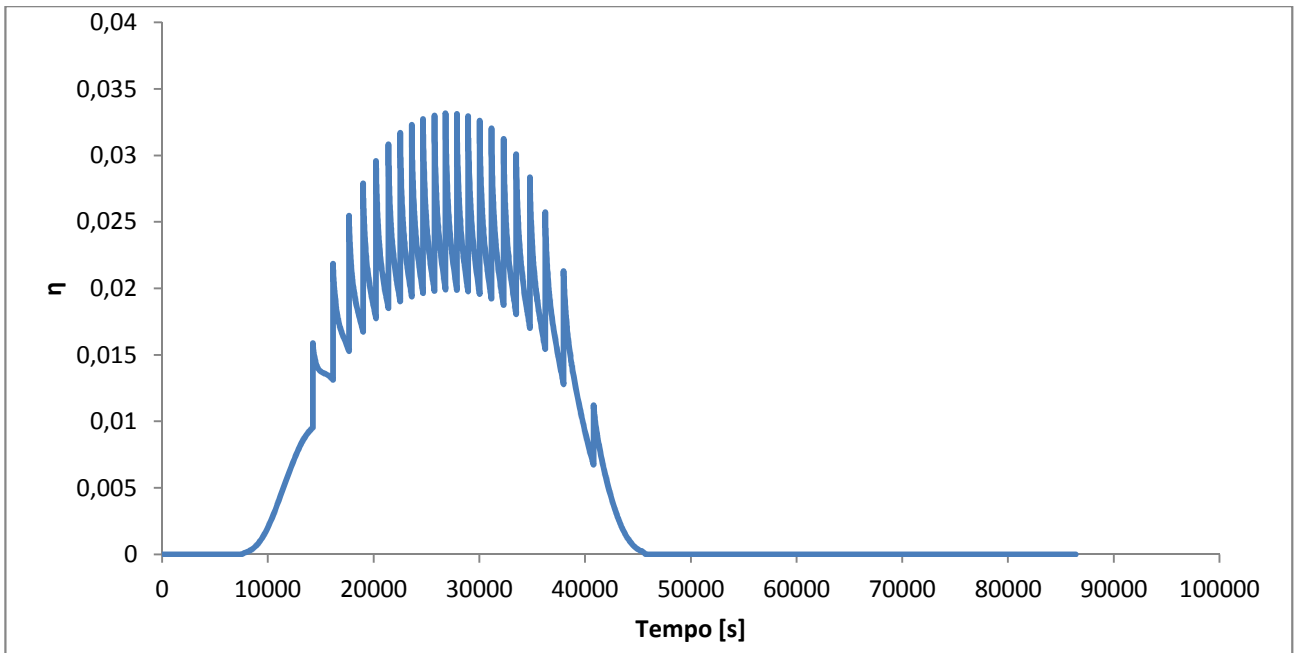


Figura 8.3.1.7 – Rendimento sole/H₂ istantaneo nell'arco della prima giornata di simulazione

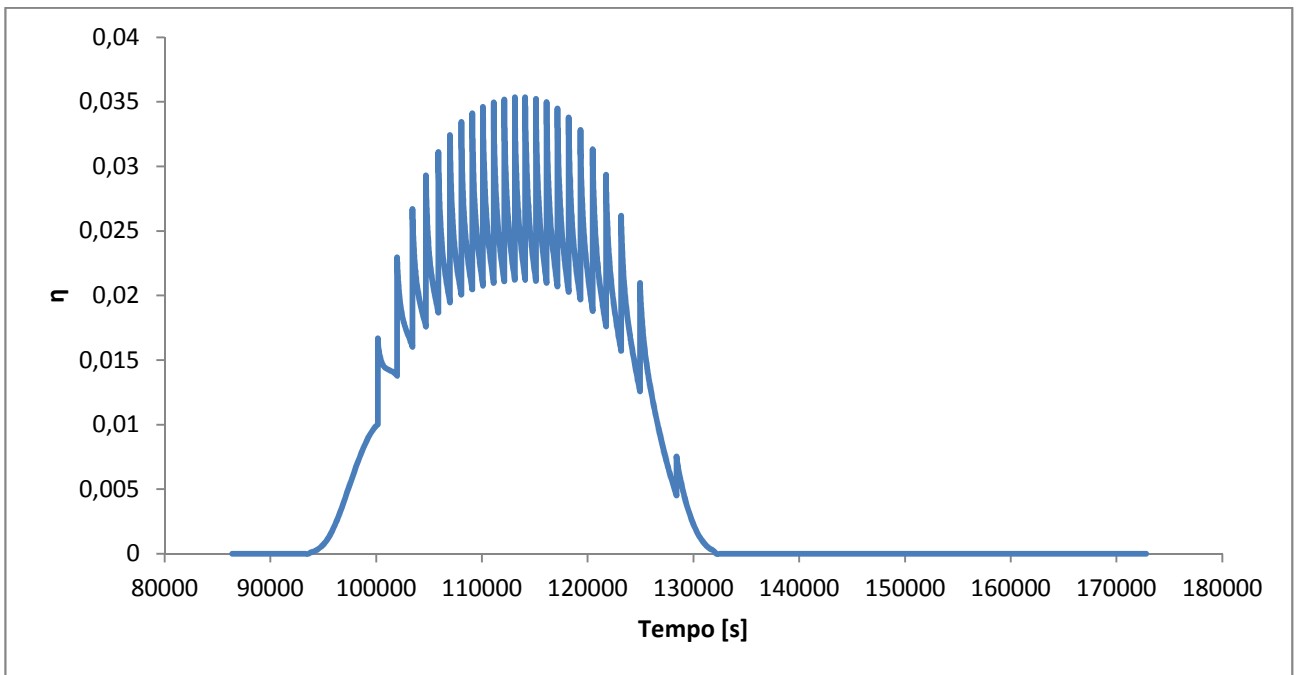


Figura 8.3.1.8 – Rendimento sole/H₂ istantaneo nell'arco della seconda giornata di simulazione

I picchi del rendimento istantaneo raggiungono il 3.3 % nella prima giornata, e il 3.5% nella seconda. Risulta $\eta_{global} = 1.50\%$ per la prima giornata ed $\eta_{global} = 1.63\%$ per la seconda giornata.

8.3.2 – Caso invernale

La Figura 8.3.2.1 riporta gli andamenti della radiazione solare diretta giornaliera (curva rossa continua), in $\left[\frac{W}{m^2}\right]$, e della temperatura dell'ambiente esterno (curva blu tratteggiata), in $[K]$, nelle due giornate esaminate.

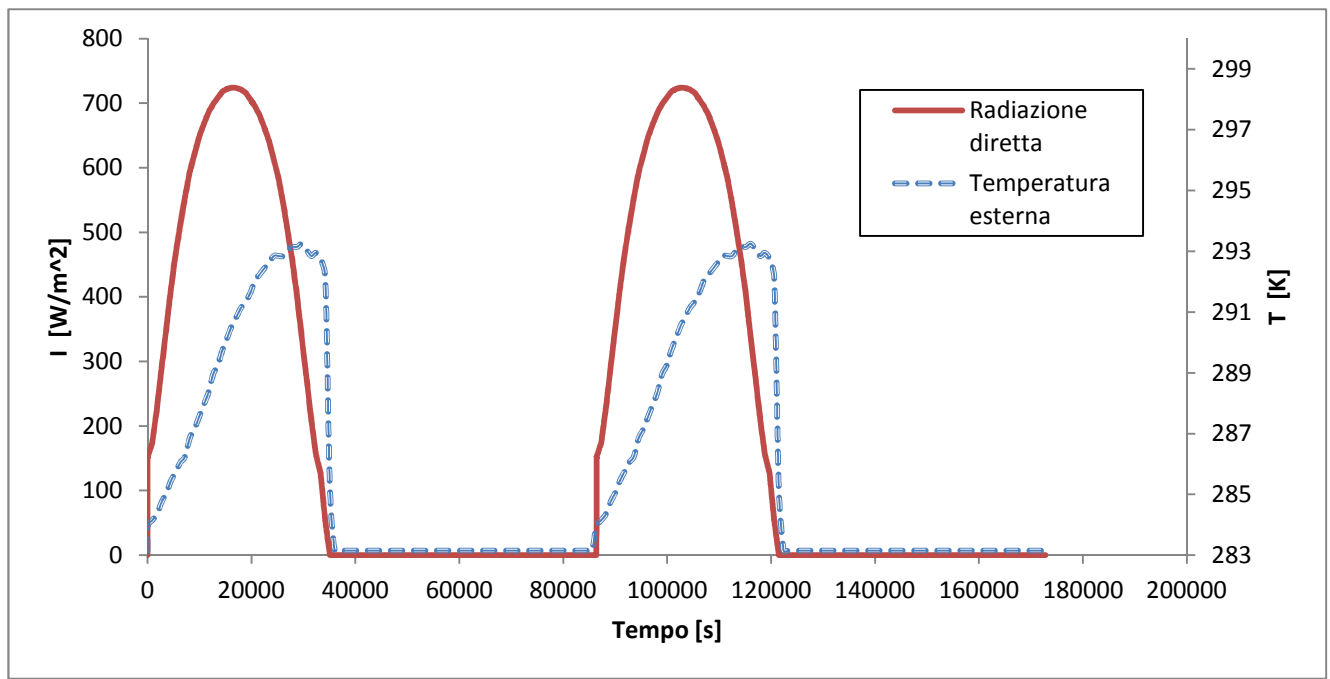


Figura 8.3.2.1 – Andamento radiazione diretta giornaliera I (curva rossa continua) e temperatura esterna T_{ext} (curva blu tratteggiata) per le due giornate considerate

La Figura 8.3.2.2 riporta l'andamento, in funzione del tempo di simulazione, della temperatura superficiale dell'ossido di zinco T_{ZnOp} (curva rossa continua) in $[K]$, della temperatura dello strato di materiale isolante T_{iso} (curva verde tratteggiata) in $[K]$, della temperatura del mantello esterno in alluminio T_{mantle} (curva viola continua) in $[K]$, e della temperatura della finestra di quarzo T_{win} (curva blu tratteggiata) in $[K]$, ricavate attraverso il modello Simulink.

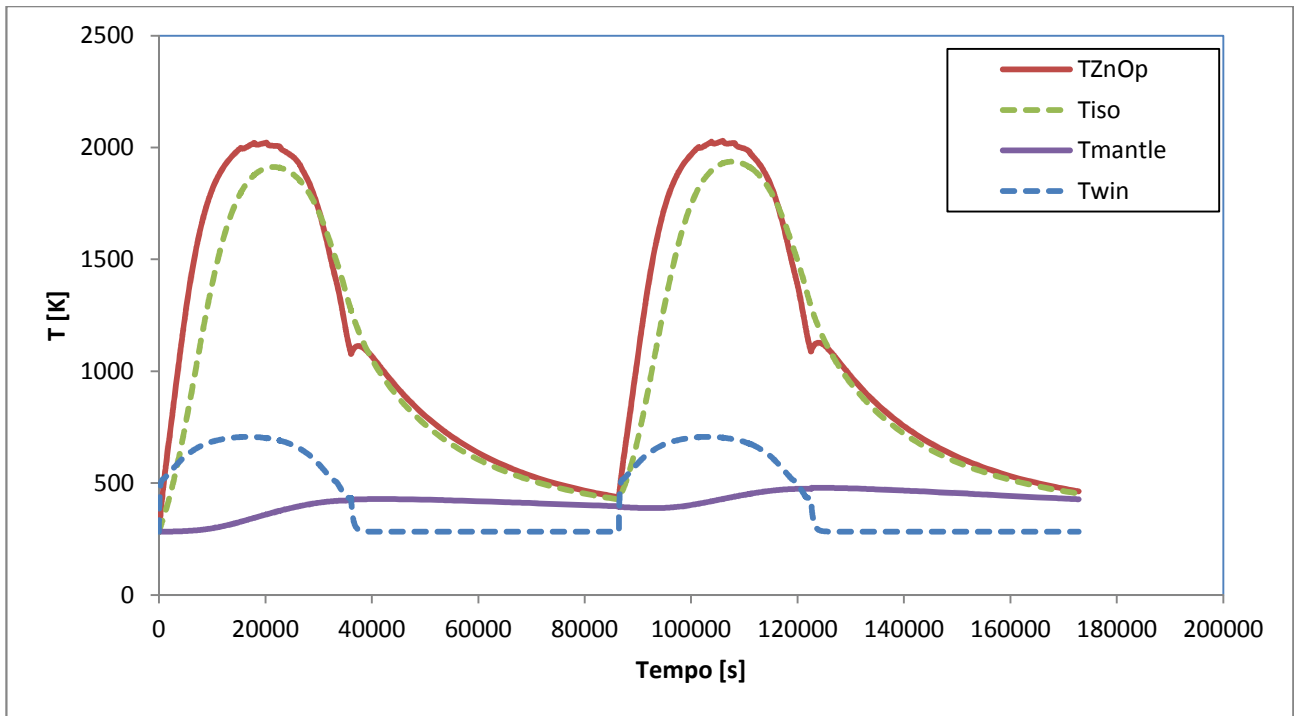


Figura 8.3.2.2 – Andamento nel tempo della temperatura superficiale dell'ossido di zinco T_{ZnOp} (curva rossa continua), della temperatura dell'isolante T_{iso} (curva verde tratteggiata), della temperatura del mantello esterno T_{mantle} (curva viola continua) e della temperatura della finestra T_{win} (curva blu tratteggiata)

Anche in questo caso, le temperature raggiungono livelli massimi inferiori rispetto al caso estivo, seguendo un picco solare meno intenso e di durata inferiore.

La Figura 8.3.2.3 riporta gli andamenti della potenza solare entrante nel reattore q_{solar} (curva azzurra continua) in [kW], del calore di reazione q_{react} (curva blu continua) in [kW], delle dispersioni termiche verso l'esterno dalla finestra q_{winext} (curva rossa tratteggiata) in [kW], delle dispersioni dalle pareti della cavità $q_{mantleext}$ (curva verde tratteggiata) in [kW], delle dispersioni dal fondo del reattore $q_{rearmanext}$ (curva viola continua) in [kW], e del flusso termico ceduto all'Argon q_{Argon} (curva arancio tratteggiata) in [kW], ottenuti dalla simulazione del reattore.

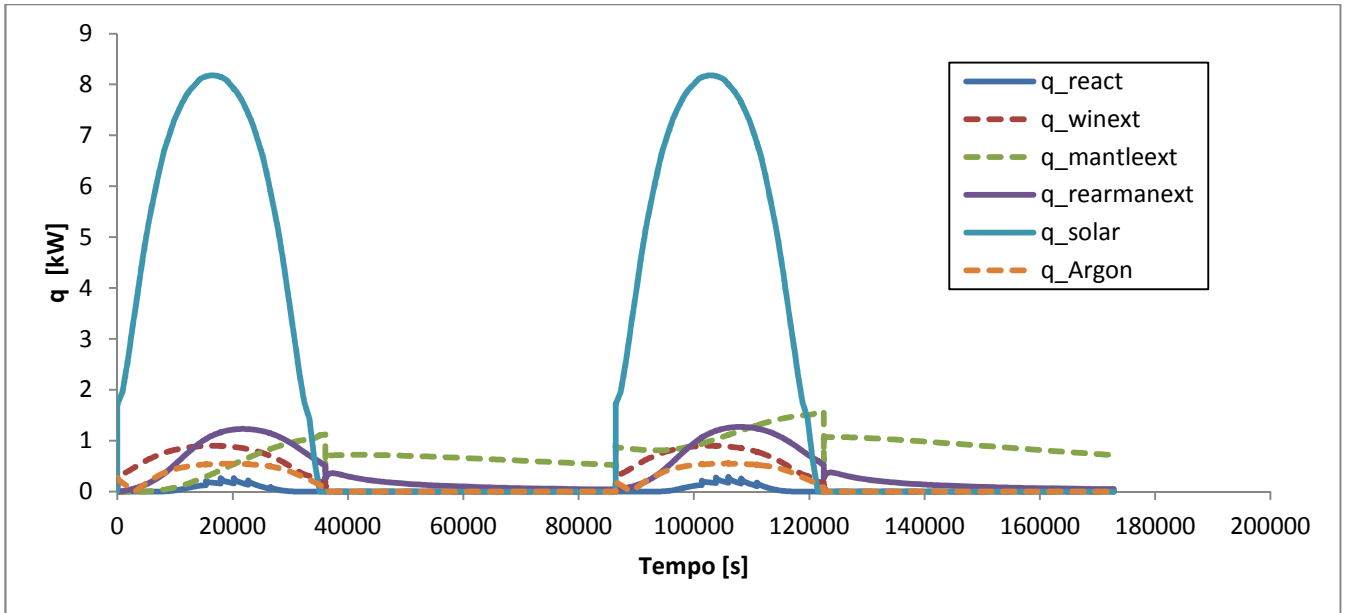


Figura 8.3.2.3 – Andamento nel tempo della potenza solare entrante nel reattore q_{solar} (curva azzurra continua), del calore endotermico di reazione q_{react} (curva blu continua), delle dispersioni termiche attraverso la finestra q_{winext} (curva rossa tratteggiata), delle dispersioni attraverso il mantello esterno $q_{mantlext}$ (curva verde tratteggiata), delle dispersioni attraverso il fondo del reattore $q_{rearmanext}$ (curva viola continua) e del flusso termico ceduto all'Argon q_{Argon} (curva arancio tratteggiata)

Le considerazioni riguardo dispersioni e calore endotermico di reazione sono analoghe ai casi precedenti. La Figura 8.3.2.4 riporta gli andamenti della velocità di reazione r_{react} (curva blu tratteggiata), in $\left[\frac{mg}{s}\right]$, e dello spessore dell'ossido di zinco reattivo s_{ZnOp} (curva rossa continua), in $[mm]$.

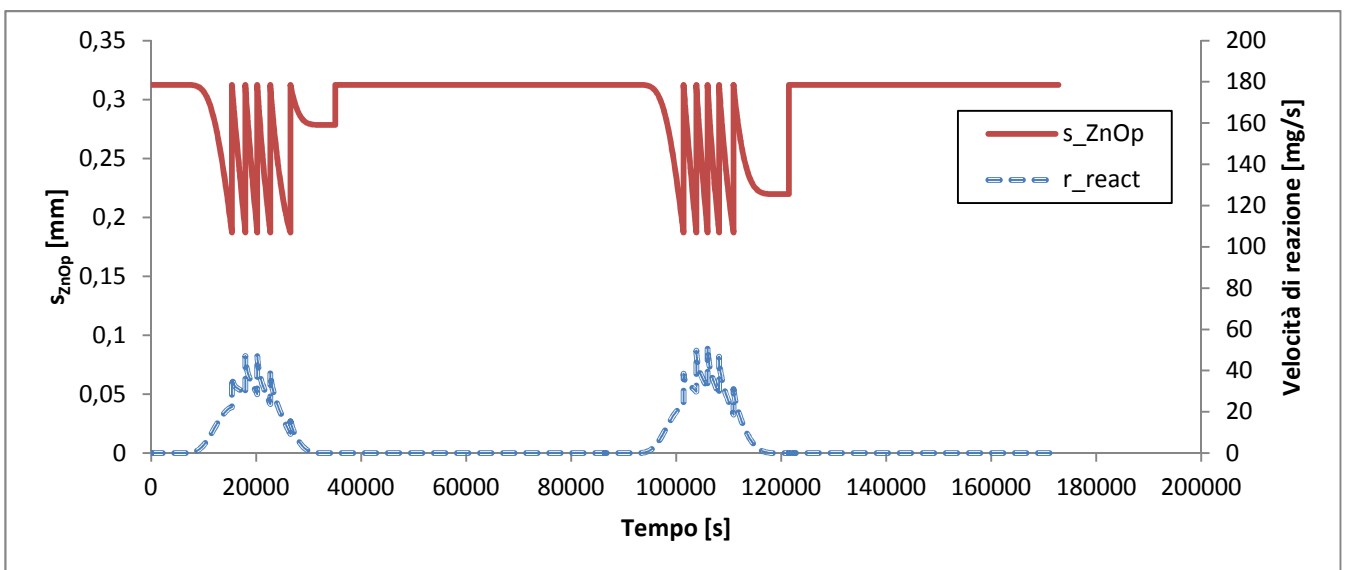


Figura 8.3.2.4 – Andamento nel tempo della velocità di reazione r_{react} (curva blu tratteggiata) e dello spessore di ZnO reattivo s_{ZnOp} (curva rossa continua)

I valori di picco della velocità di reazione sono : $\sim 47 \text{ mg/s}$ per la prima giornata (5 cicli di alimentazione) e $\sim 50 \text{ mg/s}$ (5 cicli di alimentazione) per la seconda giornata.

Le Figure 8.3.2.5 e 8.3.2.6 riportano i rendimenti istantanei da sole a Zn nell'arco della prima e della seconda giornata di simulazione.

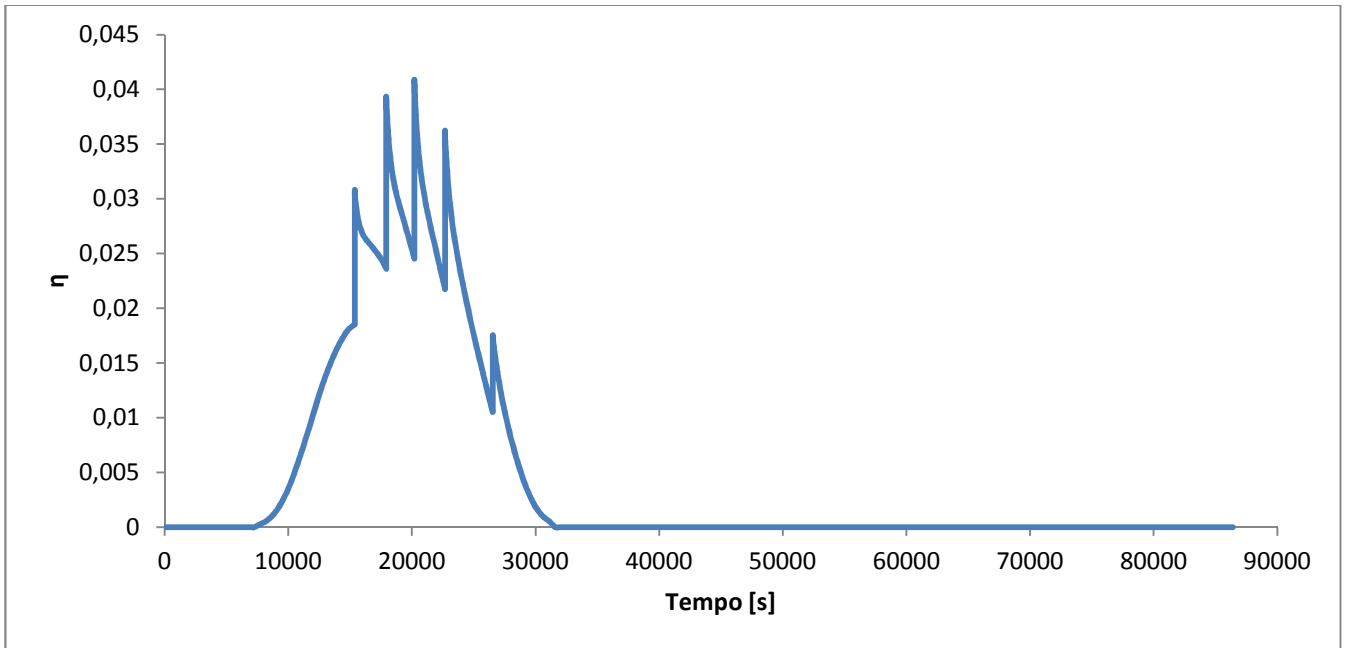


Figura 8.3.2.5 – Rendimento sole/Zn istantaneo nell'arco della prima giornata di simulazione

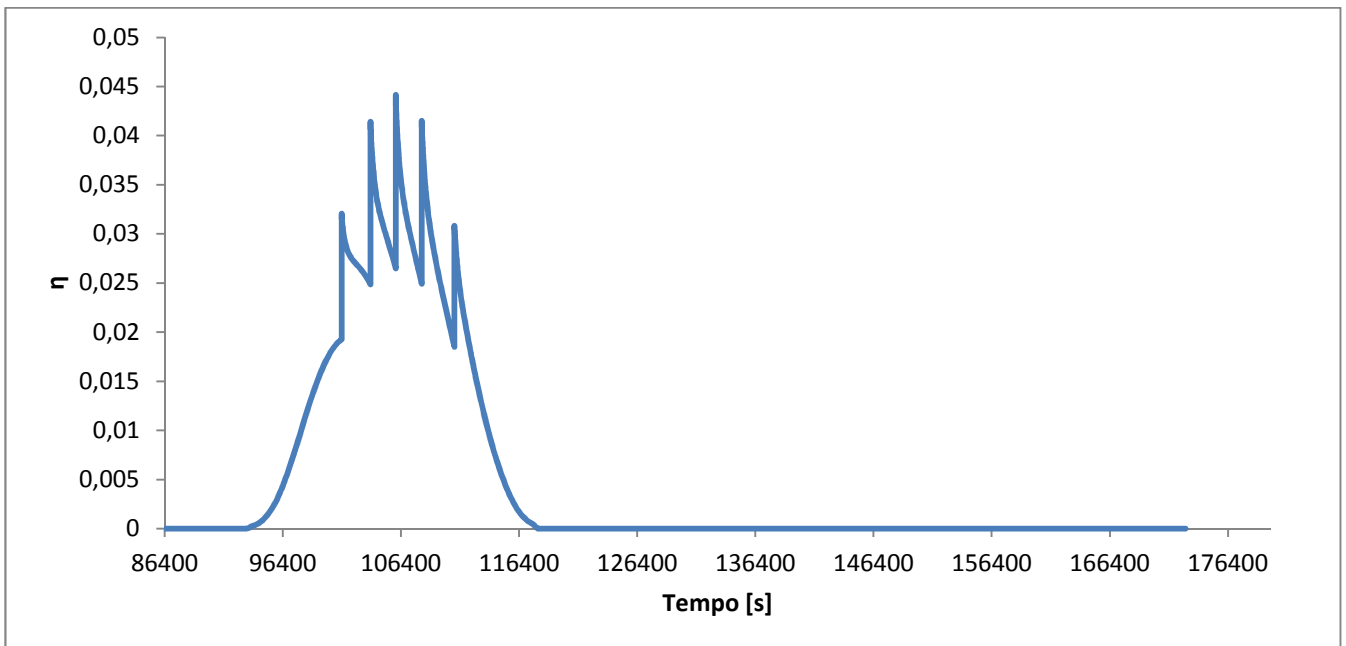


Figura 8.3.2.6 – Rendimento sole/Zn istantaneo nell'arco della seconda giornata di simulazione

I valori di picco dei rendimenti sole/zinco sono del 4.1 % per la prima giornata e del 4.4 % per la seconda giornata. I rendimenti complessivi sono $\eta_{reactor} (giornata 1) = 1.43 \%$ e $\eta_{reactor} (giornata 2) = 1.56 \%$.

Le Figure 8.3.2.7 e 8.3.2.8 riportano gli andamenti istantanei del rendimento sole/idrogeno nell'arco della prima e della seconda giornata di simulazione.

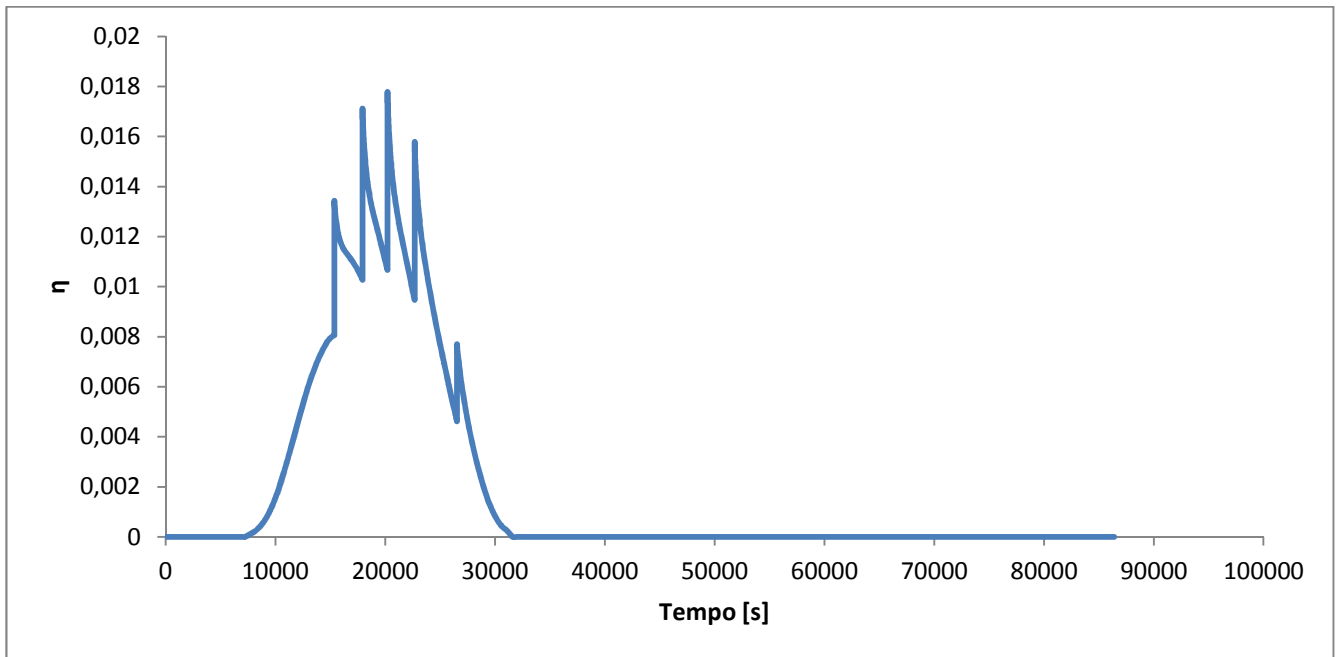


Figura 8.3.2.7 – Rendimento sole/H₂ istantaneo nell'arco della prima giornata di simulazione

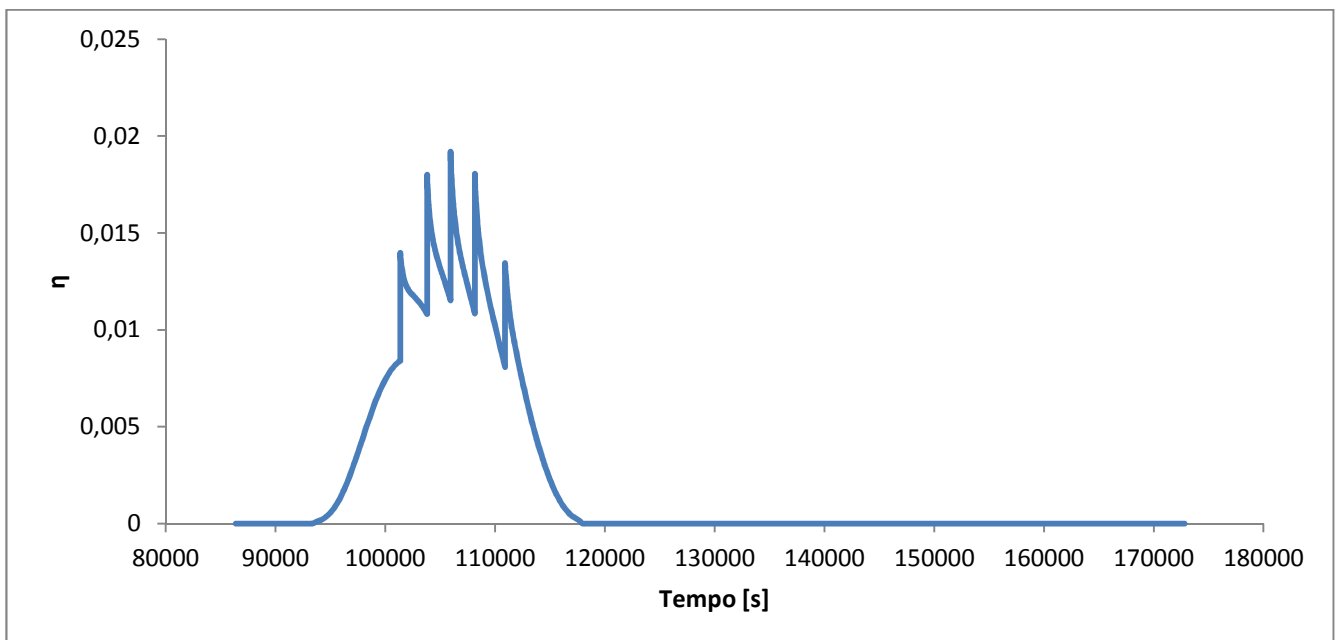


Figura 8.3.2.8 – Rendimento sole/H₂ istantaneo nell'arco della seconda giornata di simulazione

I picchi del rendimento istantaneo raggiungono il 1.8 % nella prima giornata, e il 1.9% nella seconda. Risulta $\eta_{global} = 0.63\%$ per la prima giornata ed $\eta_{global} = 0.68\%$ per la seconda giornata.

8.4 – Produzione di H₂ a Nairobi

La terza località esaminata è una località dell’Africa Centrale situata in prossimità dell’Equatore, cioè Nairobi (Kenya; LATITUDINE 1° 16’ 00” S – LONGITUDINE 36° 49’ 00” E). Le simulazioni sono effettuate con le stesse modalità descritte per Catania e Il Cairo; cambiano però i mesi presi in considerazione. Si è fatto riferimento infatti, nelle due simulazioni svolte, al mese più caldo e al mese più freddo dell’anno per questa località, e cioè Marzo e Luglio.

8.4.1 – Caso estivo

La Figura 8.4.1.1 riporta gli andamenti della radiazione solare diretta giornaliera (curva rossa continua), in $\left[\frac{W}{m^2}\right]$, e della temperatura dell’ambiente esterno (curva blu tratteggiata), in [K], nelle due giornate esaminate.

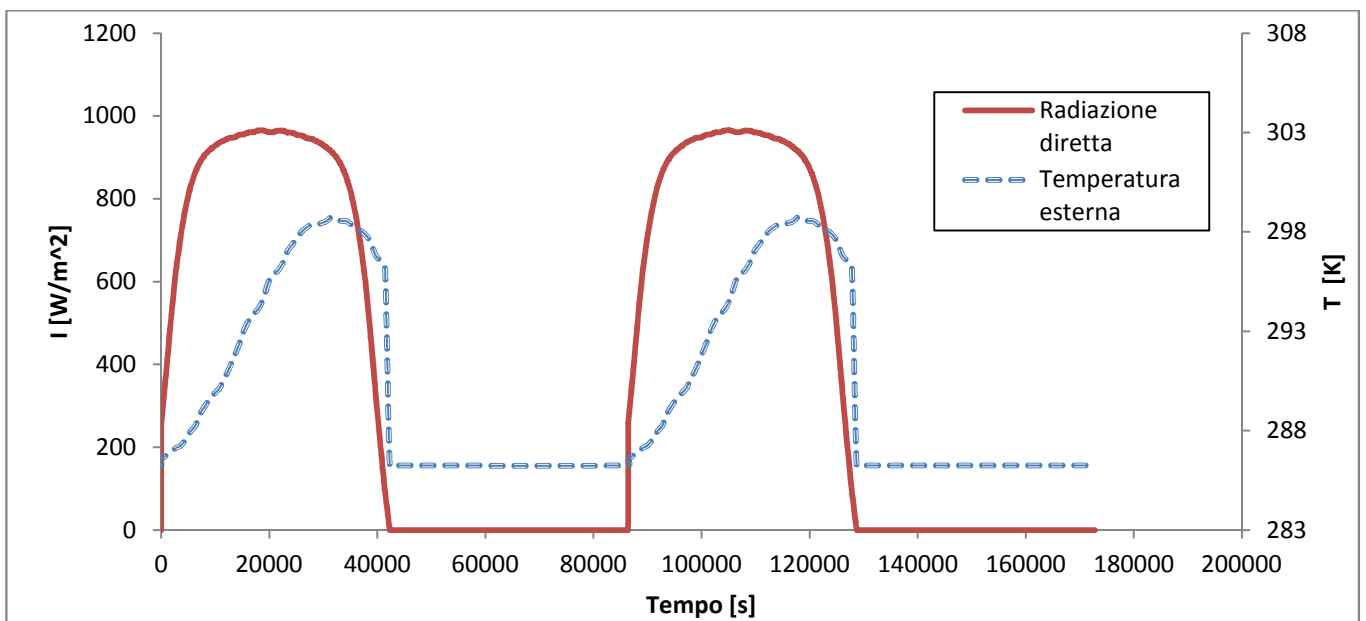


Figura 8.4.1.1 – Andamento radiazione diretta giornaliera I (curva rossa continua) e temperatura esterna T_{ext} (curva blu tratteggiata) per le due giornate considerate

La Figura 8.4.1.2 riporta l'andamento, in funzione del tempo di simulazione, della temperatura superficiale dell'ossido di zinco T_{ZnOp} (curva rossa continua) in [K], della temperatura dello strato di materiale isolante T_{iso} (curva verde tratteggiata) in [K], della temperatura del mantello esterno in alluminio T_{mantle} (curva viola continua) in [K], e della temperatura della finestra di quarzo T_{win} (curva blu tratteggiata) in [K], ricavate attraverso il modello Simulink.

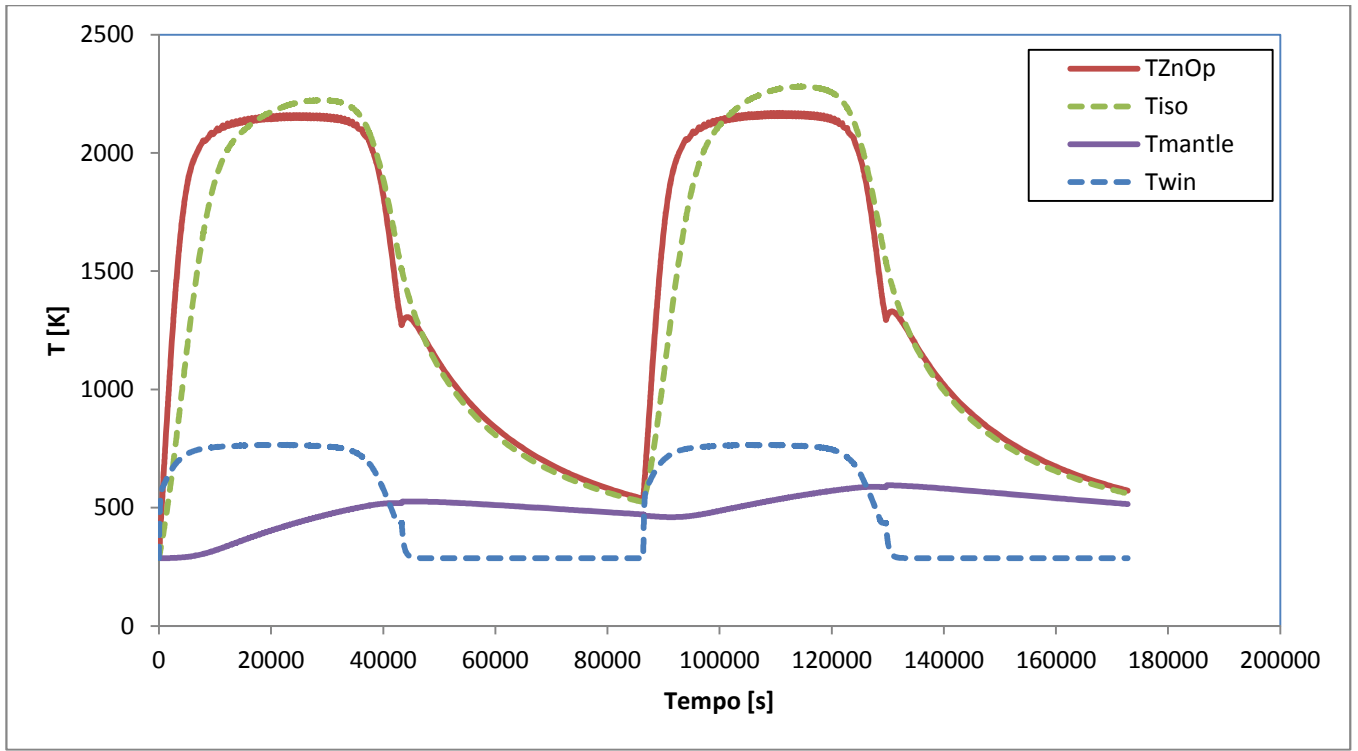


Figura 8.4.1.2 – Andamento nel tempo della temperatura superficiale dell'ossido di zinco T_{ZnOp} (curva rossa continua), della temperatura dell'isolante T_{iso} (curva verde tratteggiata), della temperatura del mantello esterno T_{mantle} (curva viola continua) e della temperatura della finestra T_{win} (curva blu tratteggiata)

Le temperature raggiungono livelli maggiori rispetto alle simulazioni precedenti (il picco di radiazione solare è $> 900 W/m^2$), pari a circa 2100 K). Ne risente anche l'isolante, che addirittura tocca valori massimi di temperatura superiori a quelli della superficie di ossido reattivo. Questo per il già citato motivo che viene considerato anche il fondo reattore come materiale isolante, il quale riceve una certa percentuale di radiazione solare diretta.

La Figura 8.4.1.3 riporta gli andamenti della potenza solare entrante nel reattore q_{solar} (curva azzurra continua) in [kW], del calore di reazione q_{react} (curva blu continua) in [kW], delle dispersioni termiche verso l'esterno dalla finestra q_{winext} (curva rossa tratteggiata) in [kW], delle dispersioni dalle pareti della cavità $q_{mantleext}$ (curva verde tratteggiata) in [kW],

[kW], delle dispersioni dal fondo del reattore $q_{rearmanext}$ (curva viola continua) in [kW], e del flusso termico ceduto all'Argon q_{Argon} (curva arancio tratteggiata) in [kW], ottenuti dalla simulazione del reattore

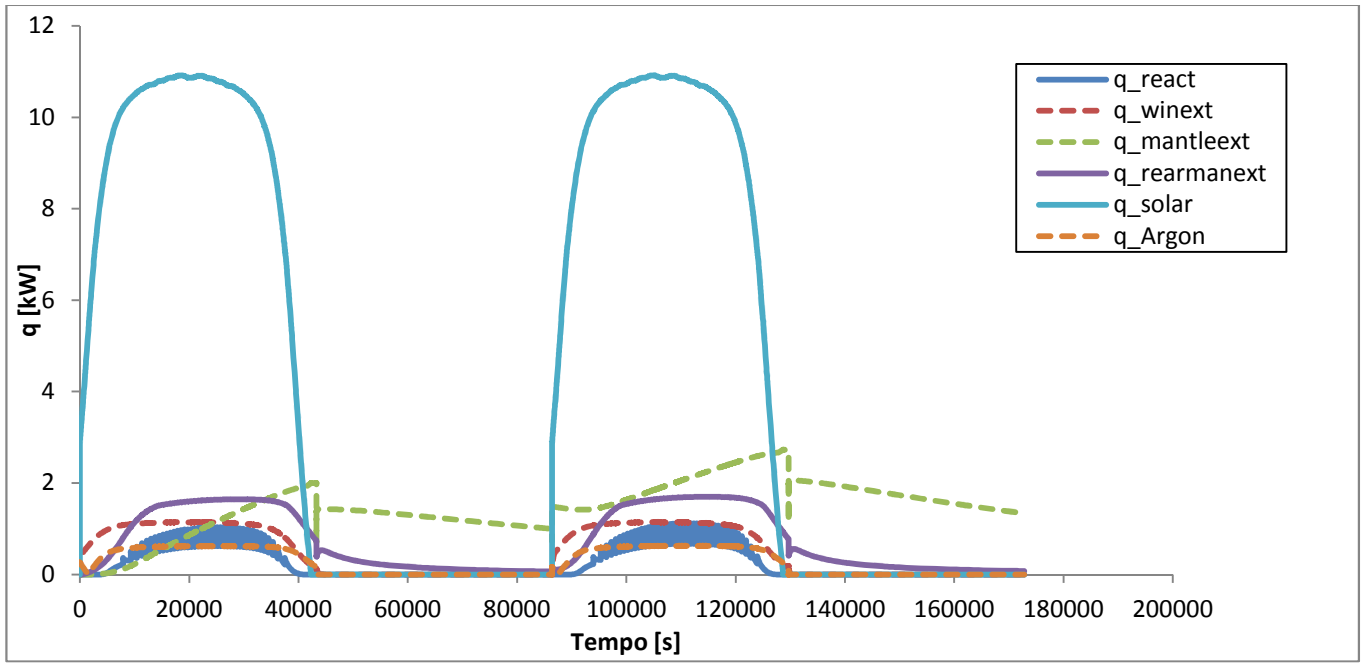


Figura 8.4.1.3 – Andamento nel tempo della potenza solare entrante nel reattore q_{solar} (curva azzurra continua), del calore endotermico di reazione q_{react} (curva blu continua), delle dispersioni termiche attraverso la finestra q_{winext} (curva rossa tratteggiata), delle dispersioni attraverso il mantello esterno $q_{mantlext}$ (curva verde tratteggiata), delle dispersioni attraverso il fondo del reattore $q_{rearmanext}$ (curva viola continua) e del flusso termico ceduto all'Argon q_{Argon} (curva arancio tratteggiata)

Si nota come la potenza solare entrante superi i 10 kW, e di conseguenza aumenti il calore endotermico di reazione (anche se percentualmente rimane sempre una piccola parte rispetto alla totale potenza entrante). Le considerazioni riguardo le dispersioni termiche sono analoghe ai casi precedenti.

La Figura 8.4.1.4 riporta gli andamenti della velocità di reazione r_{react} (curva blu tratteggiata), in $\left[\frac{mg}{s}\right]$, e dello spessore dell'ossido di zinco reattivo s_{ZnOp} (curva rossa continua), in [mm].

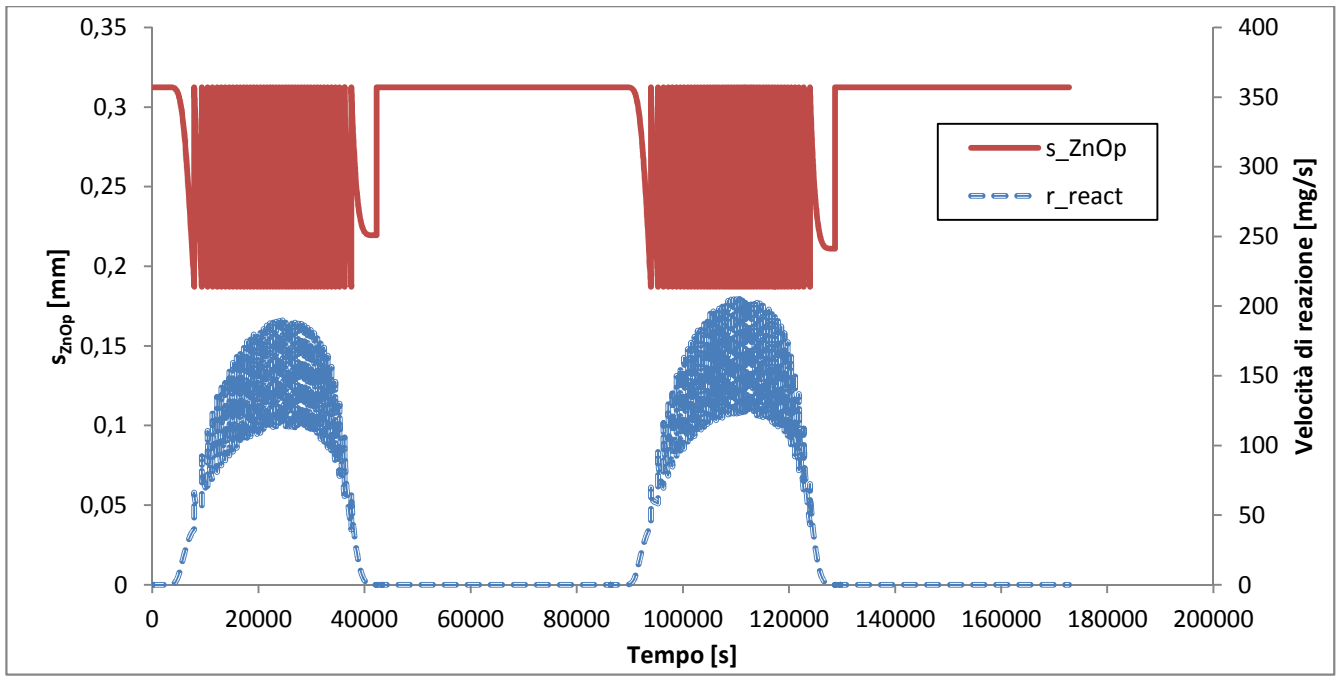


Figura 8.4.1.4 – Andamento nel tempo della velocità di reazione r_{react} (curva blu tratteggiata) e dello spessore di ZnO reattivo s_{ZnOp} (curva rossa continua)

I valori di picco della velocità di reazione sono molto più elevati rispetto ai casi precedenti : $\sim 190 \text{ mg/s}$ per la prima giornata (48 cicli di alimentazione) e $\sim 210 \text{ mg/s}$ (51 cicli di alimentazione) per la seconda giornata.

Le Figure 8.4.1.5 e 8.4.1.6 riportano i rendimenti istantanei da sole a Zn nell'arco della prima e della seconda giornata di simulazione.

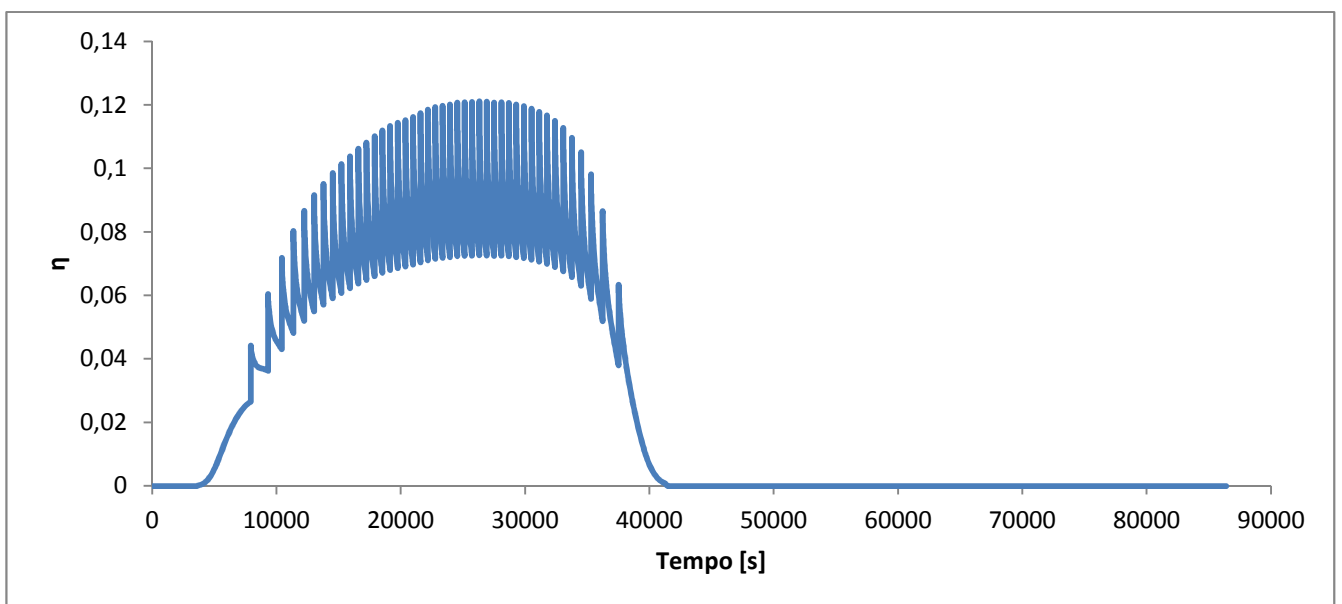


Figura 8.4.1.5 – Rendimento sole/Zn istantaneo nell'arco della prima giornata di simulazione

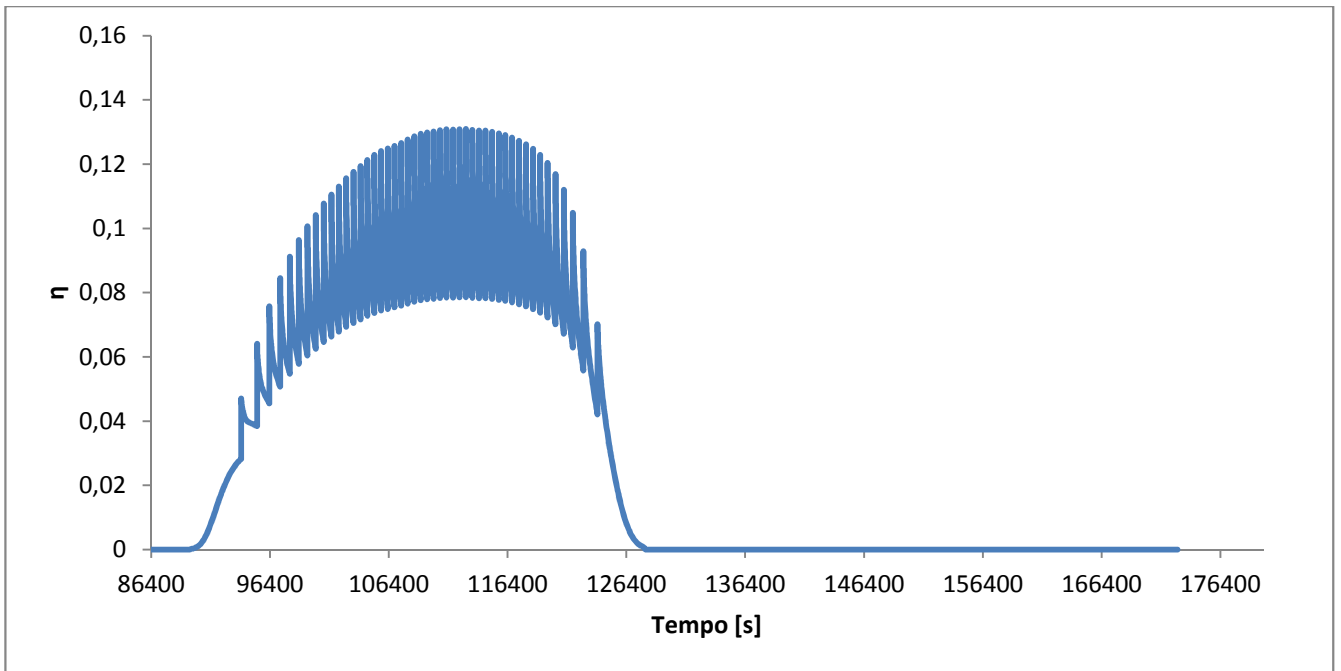


Figura 8.4.1.6 – Rendimento sole/Zn istantaneo nell'arco della seconda giornata di simulazione

I valori di picco dei rendimenti sole/zinco sono del 12.1 % per la prima giornata e del 12.9 % per la seconda giornata. I rendimenti complessivi sono $\eta_{reactor} (giornata 1) = 6.23 \%$ e $\eta_{reactor} (giornata 2) = 6.82 \%$.

Le Figure 8.4.1.7 e 8.4.1.8 riportano gli andamenti istantanei del rendimento sole/idrogeno nell'arco della prima e della seconda giornata di simulazione.

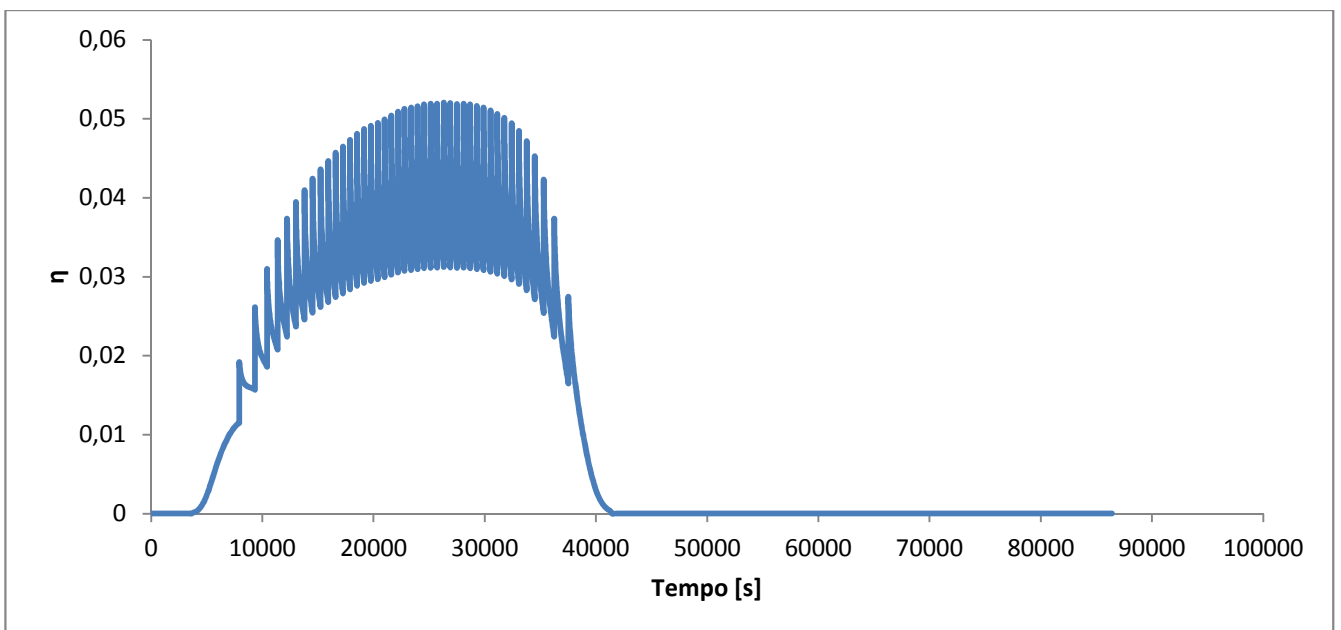


Figura 8.4.1.7 – Rendimento sole/H₂ istantaneo nell'arco della prima giornata di simulazione

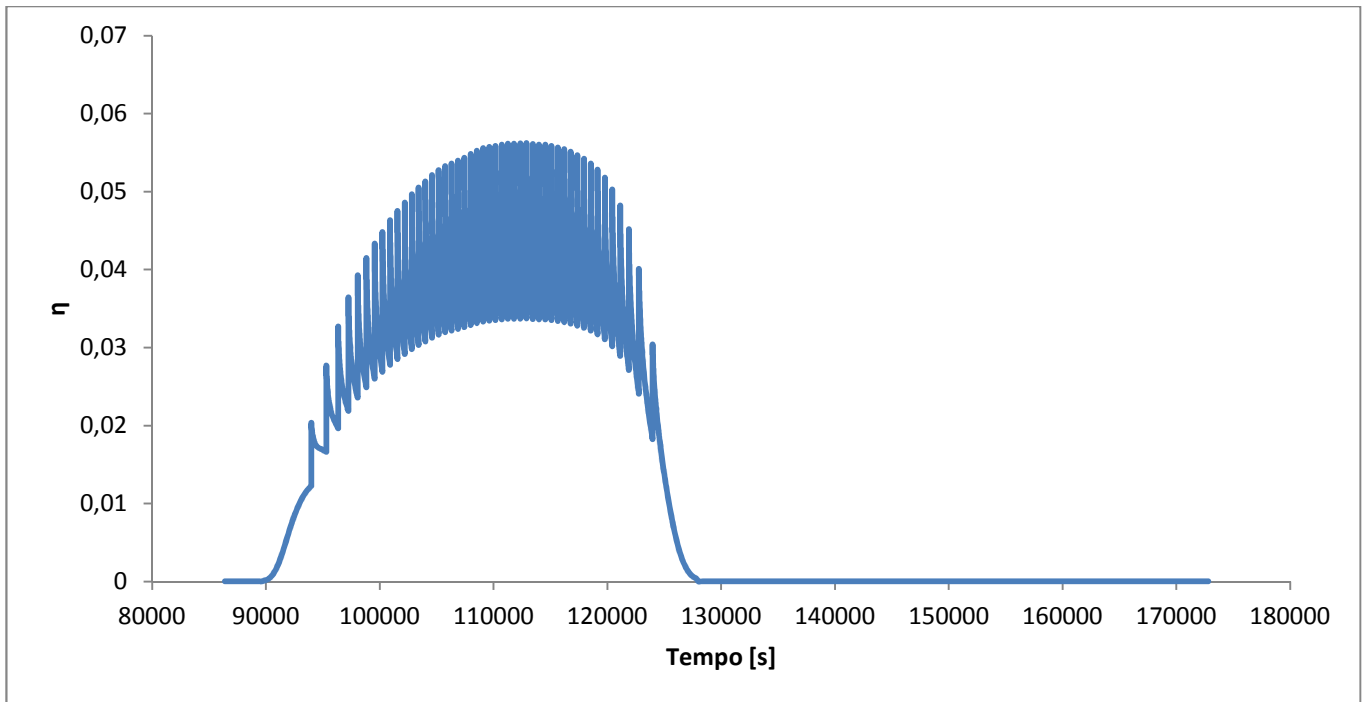


Figura 8.4.1.8 – Rendimento sole/H₂ istantaneo nell'arco della seconda giornata di simulazione

I picchi del rendimento istantaneo raggiungono il 5.1 % nella prima giornata, e il 5.6% nella seconda. Risulta $\eta_{global} = 2.7\%$ per la prima giornata ed $\eta_{global} = 2.9\%$ per la seconda giornata.

8.4.2 – Caso invernale

La Figura 8.4.2.1 riporta gli andamenti della radiazione solare diretta giornaliera (curva rossa continua), in $\left[\frac{W}{m^2}\right]$, e della temperatura dell'ambiente esterno (curva blu tratteggiata), in $[K]$, nelle due giornate esaminate.

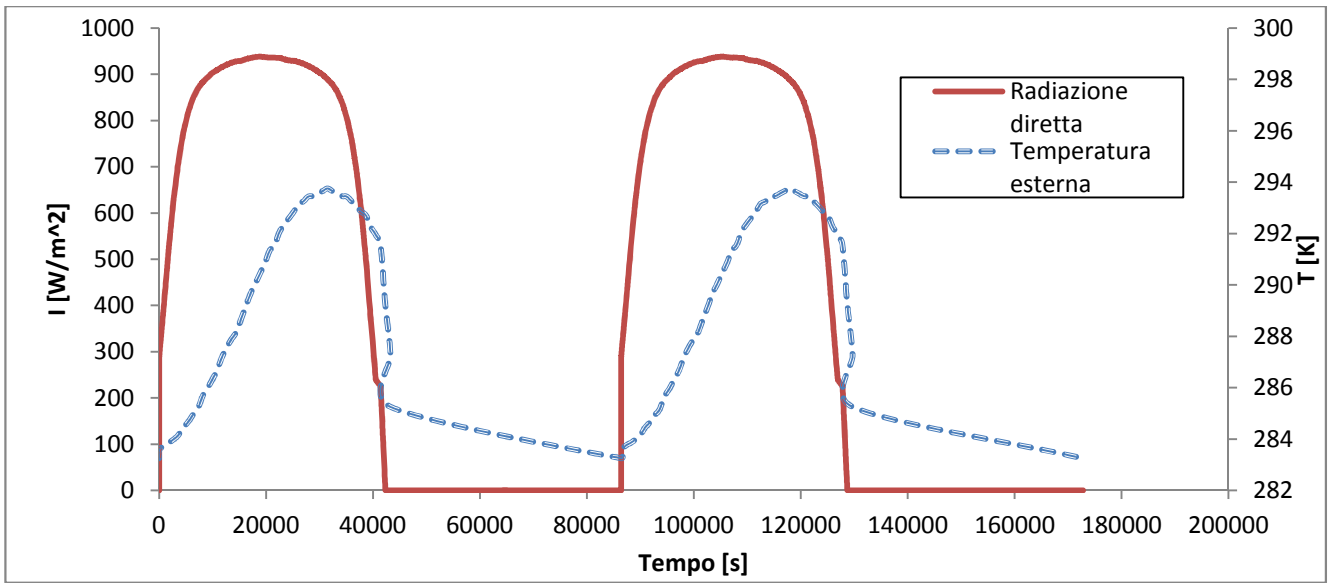


Figura 8.4.2.1 – Andamento radiazione diretta giornaliera I (curva rossa continua) e temperatura esterna T_{ext} (curva blu tratteggiata) per le due giornate considerate

La Figura 8.4.2.2 riporta l'andamento, in funzione del tempo di simulazione, della temperatura superficiale dell'ossido di zinco T_{ZnOp} (curva rossa continua) in $[K]$, della temperatura dello strato di materiale isolante T_{iso} (curva verde tratteggiata) in $[K]$, della temperatura del mantello esterno in alluminio T_{mantle} (curva viola continua) in $[K]$, e della temperatura della finestra di quarzo T_{win} (curva blu tratteggiata) in $[K]$, ricavate attraverso il modello Simulink.

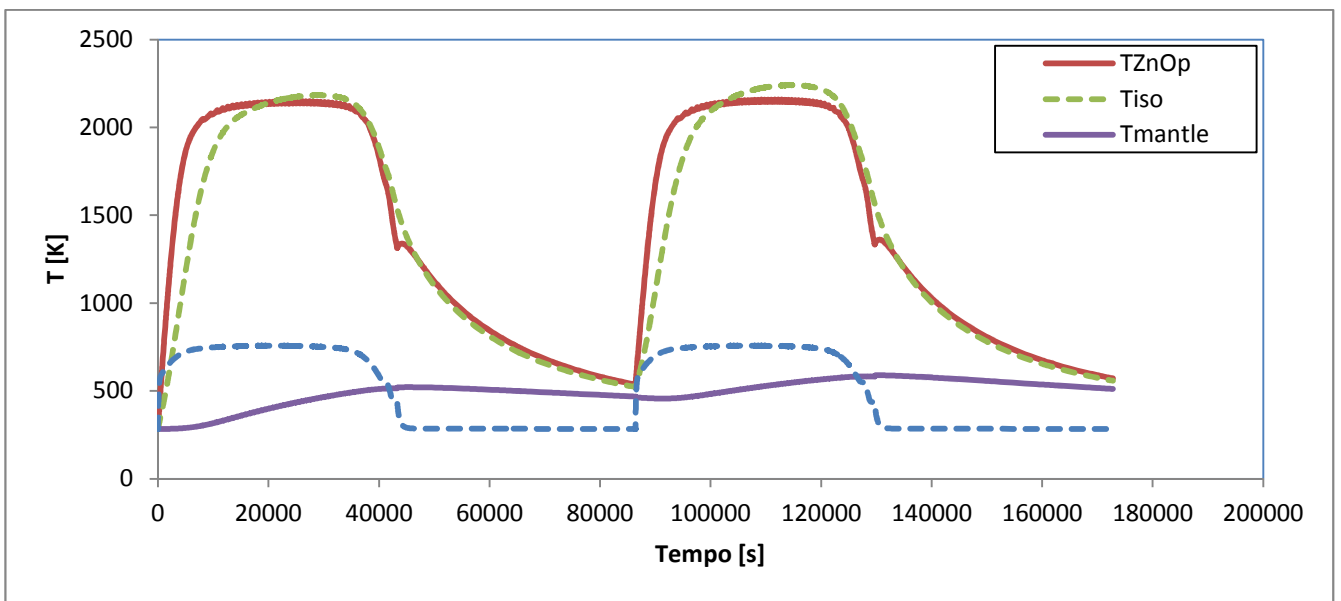


Figura 8.4.2.2 – Andamento nel tempo della temperatura superficiale dell'ossido di zinco T_{ZnOp} (curva rossa continua), della temperatura dell'isolante T_{iso} (curva verde tratteggiata), della temperatura del mantello esterno T_{mantle} (curva viola continua) e della temperatura della finestra T_{win} (curva blu tratteggiata)

La Figura 8.4.2.3 riporta gli andamenti della potenza solare entrante nel reattore q_{solar} (curva azzurra continua) in [kW], del calore di reazione q_{react} (curva blu continua) in [kW], delle dispersioni termiche verso l'esterno dalla finestra q_{winext} (curva rossa tratteggiata) in [kW], delle dispersioni dalle pareti della cavità $q_{mantleext}$ (curva verde tratteggiata) in [kW], delle dispersioni dal fondo del reattore $q_{rearmantext}$ (curva viola continua) in [kW], e del flusso termico ceduto all'Argon q_{Argon} (curva arancio tratteggiata) in [kW], ottenuti dalla simulazione del reattore

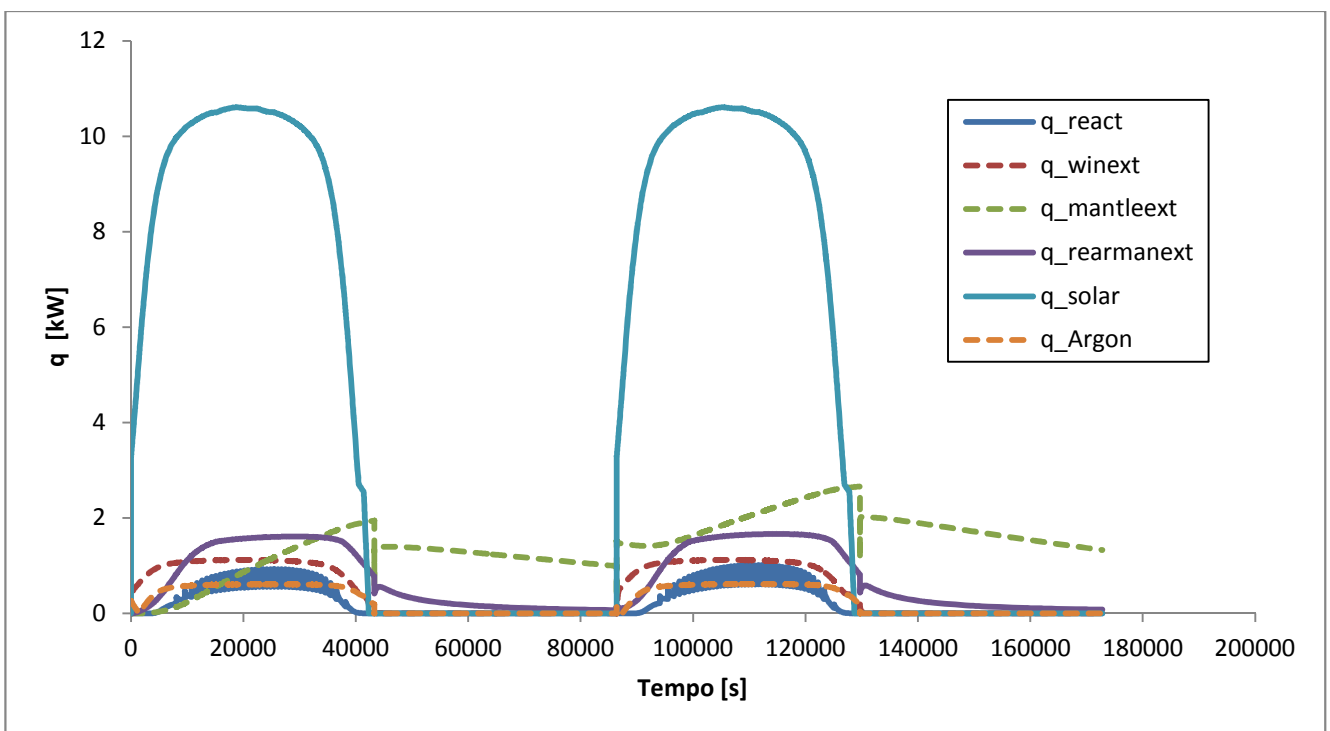


Figura 8.4.2.3 – Andamento nel tempo della potenza solare entrante nel reattore q_{solar} (curva azzurra continua), del calore endotermico di reazione q_{react} (curva blu continua), delle dispersioni termiche attraverso la finestra q_{winext} (curva rossa tratteggiata), delle dispersioni attraverso il mantello esterno $q_{mantleext}$ (curva verde tratteggiata), delle dispersioni attraverso il fondo del reattore $q_{rearmantext}$ (curva viola continua) e del flusso termico ceduto all'Argon q_{Argon} (curva arancio tratteggiata)

La Figura 8.4.2.4 riporta gli andamenti della velocità di reazione r_{react} (curva blu tratteggiata), in $\left[\frac{mg}{s}\right]$, e dello spessore dell'ossido di zinco reattivo s_{ZnOp} (curva rossa continua), in [mm].

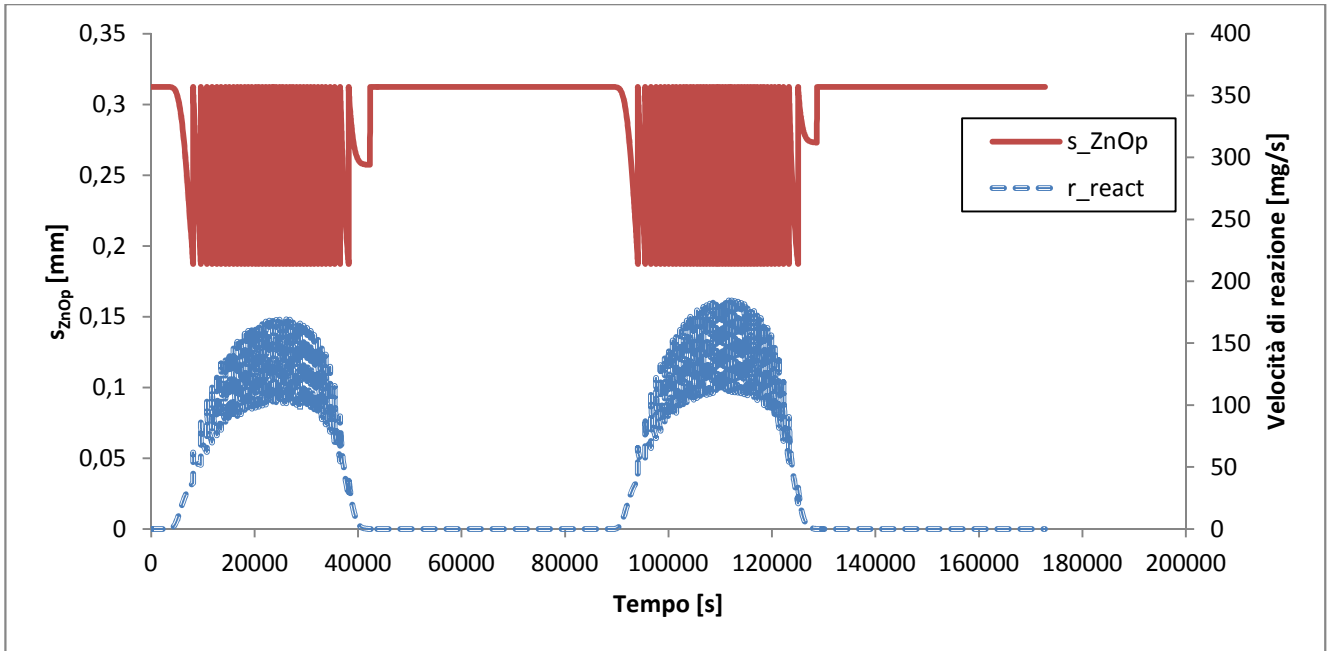


Figura 8.4.2.4 – Andamento nel tempo della velocità di reazione r_{react} (curva blu tratteggiata) e dello spessore di ZnO reattivo s_{ZnOp} (curva rossa continua)

I valori di picco della velocità di reazione sono meno elevati del caso estivo : $\sim 165 \text{ mg/s}$ per la prima giornata (42 cicli di alimentazione) e $\sim 185 \text{ mg/s}$ (45 cicli di alimentazione) per la seconda giornata.

Le Figure 8.4.2.5 e 8.4.2.6 riportano i rendimenti istantanei da sole a Zn nell'arco della prima e della seconda giornata di simulazione.

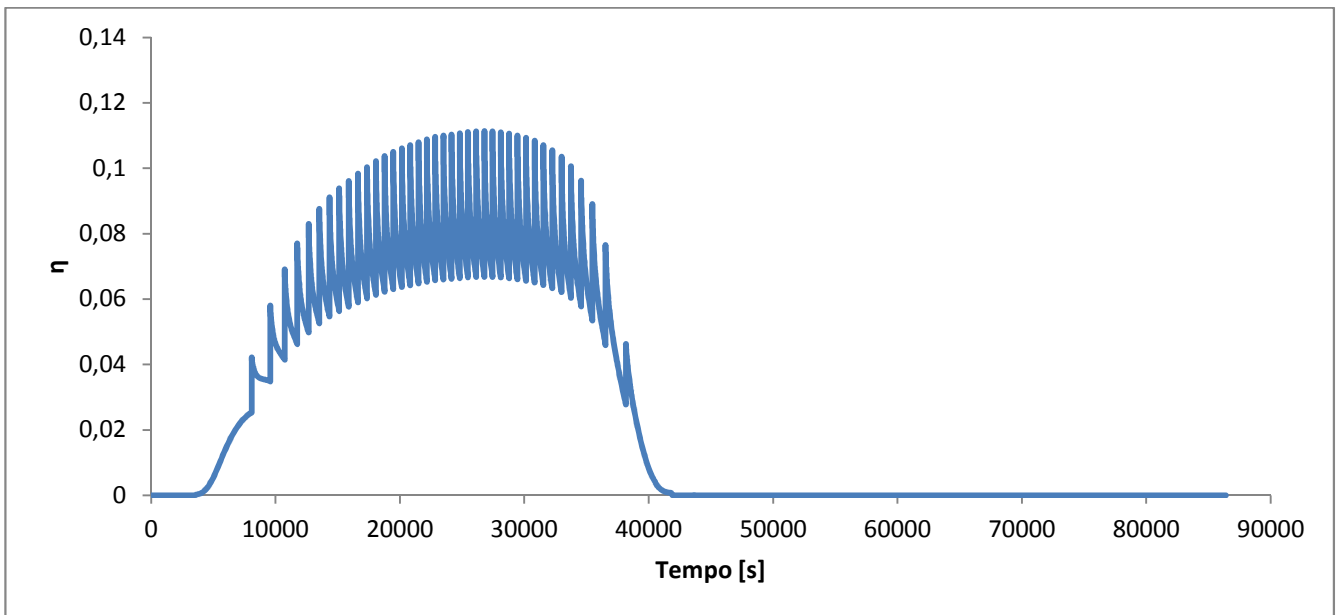


Figura 8.4.2.5 – Rendimento sole/Zn istantaneo nell'arco della prima giornata di simulazione

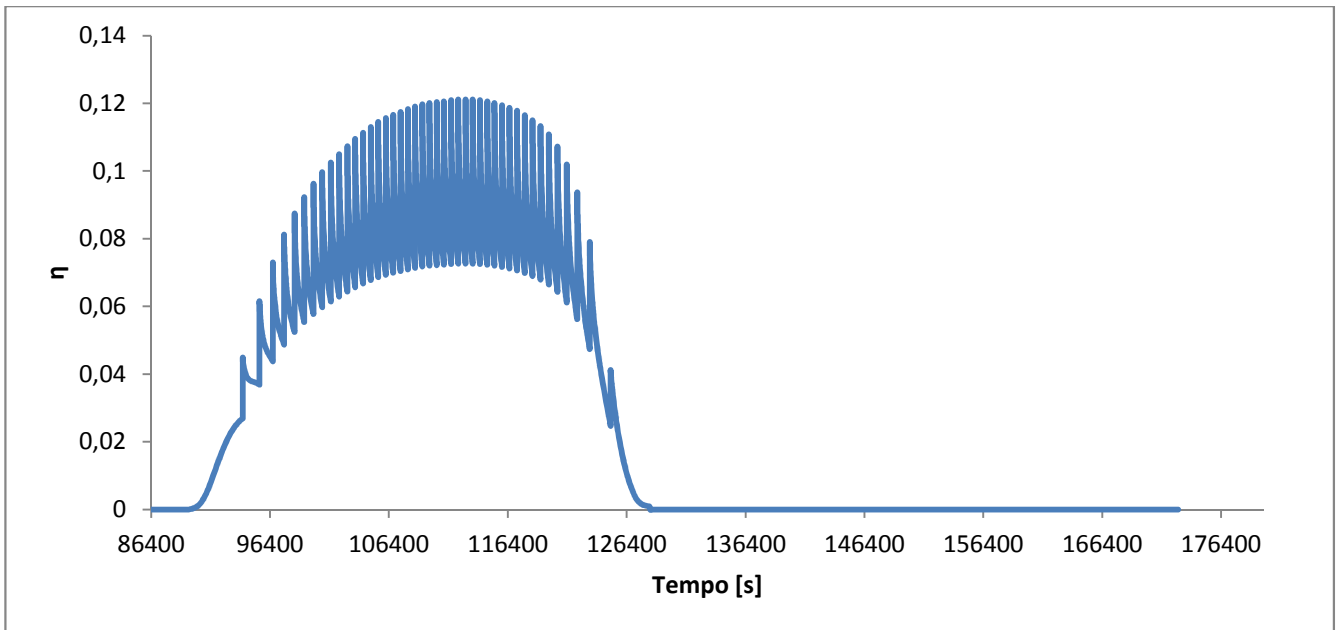


Figura 8.4.2.6 – Rendimento sole/Zn istantaneo nell’arco della seconda giornata di simulazione

I valori di picco dei rendimenti sole/zinco sono del 10.9 % per la prima giornata e del 12 % per la seconda giornata. I rendimenti complessivi sono $\eta_{reactor} (giornata 1) = 5.71 \%$ e $\eta_{reactor} (giornata 2) = 6.27 \%$.

Le Figure 8.4.2.7 e 8.4.2.8 riportano gli andamenti istantanei del rendimento sole/idrogeno nell’arco della prima e della seconda giornata di simulazione.

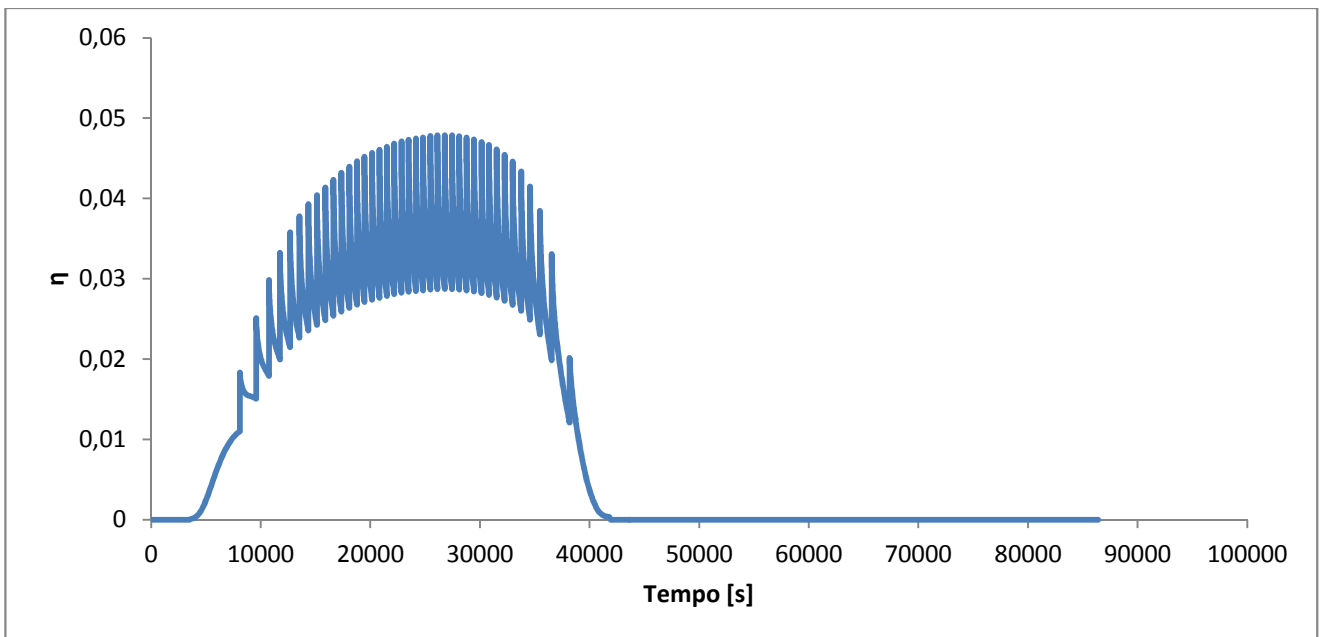


Figura 8.4.2.7 – Rendimento sole/H₂ istantaneo nell’arco della prima giornata di simulazione

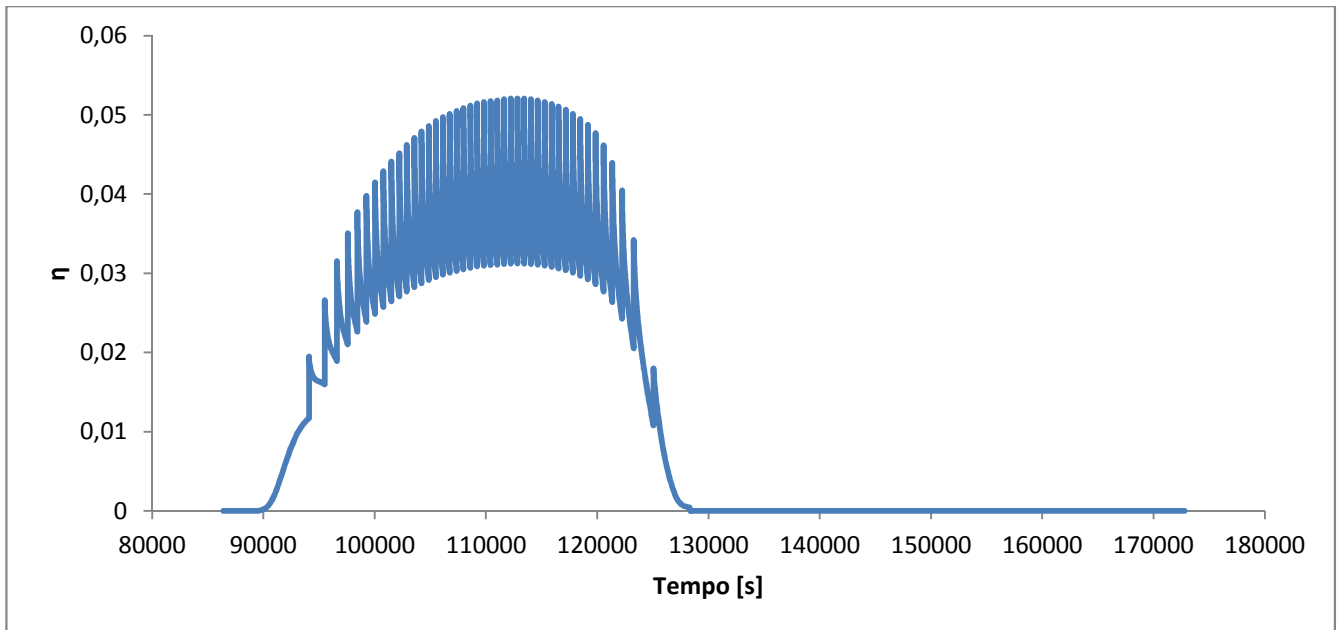


Figura 8.4.2.8 – Rendimento sole/H₂ istantaneo nell'arco della seconda giornata di simulazione

I picchi del rendimento istantaneo raggiungono il 4.8 % nella prima giornata, e il 5.2% nella seconda. Risulta $\eta_{global} = 2.46\%$ per la prima giornata ed $\eta_{global} = 2.70\%$ per la seconda giornata.

8.5 – Confronti e considerazioni

In Figura 8.5.1 è riportato il confronto tra l'andamento delle temperature superficiali dell'ossido di zinco, in [K], delle 6 simulazioni svolte. La curva rossa continua indica la T_{ZnOp} relativa alla simulazione di Catania nel caso estivo, la curva blu tratteggiata la T_{ZnOp} di Catania nel caso invernale, la curva verde continua la T_{ZnOp} de Il Cairo nel caso estivo, la curva viola tratteggiata la T_{ZnOp} de Il Cairo nel caso invernale, la curva azzurra continua la T_{ZnOp} di Nairobi nel caso estivo e la curva arancio tratteggiata la T_{ZnOp} di Nairobi nel caso invernale.

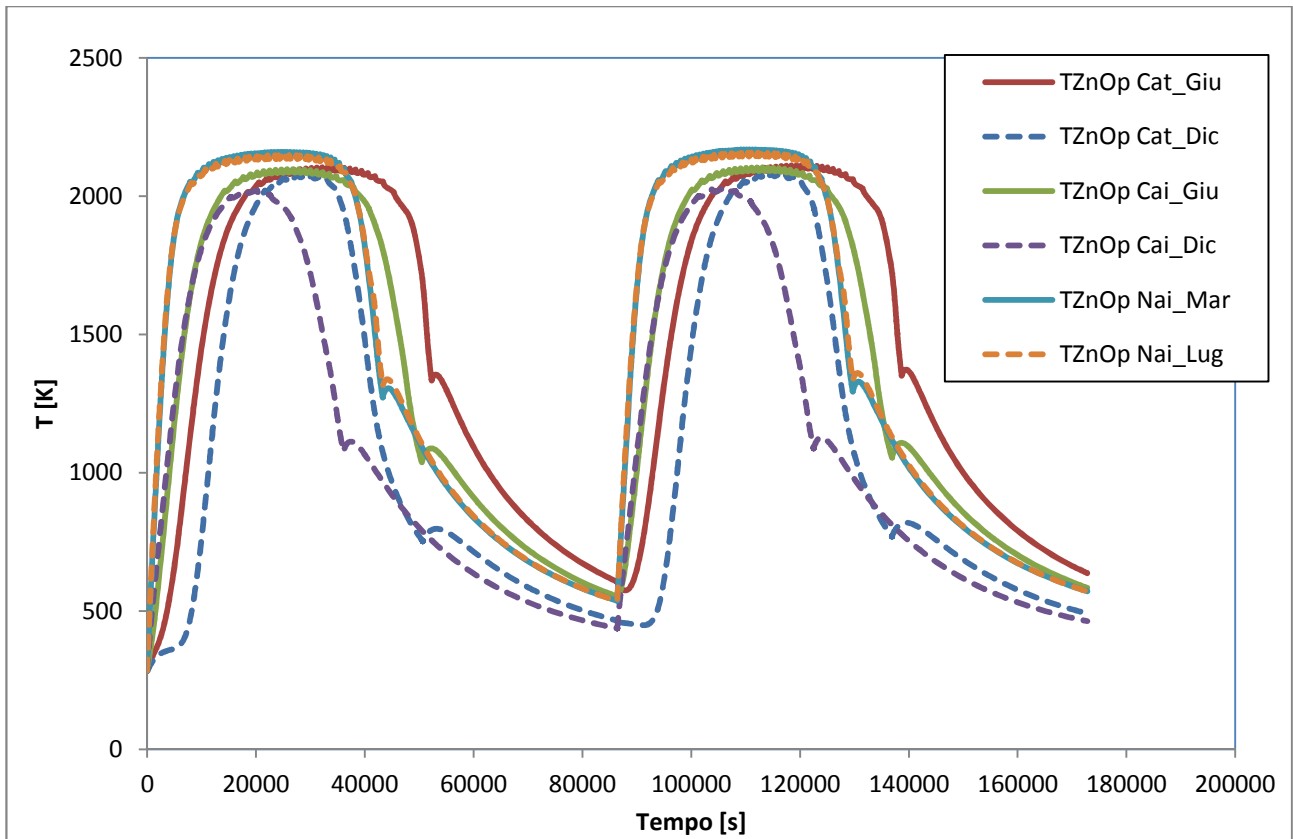


Figura 8.5.1 – Andamento della temperatura superficiale dell'ossido di zinco T_{ZnOp} nelle sei simulazioni effettuate: Catania caso estivo (curva rossa continua); Catania caso invernale (curva blu tratteggiata); Il Cairo caso estivo (curva verde continua); Il Cairo caso invernale (curva viola tratteggiata); Nairobi caso estivo (curva azzurra continua); Nairobi caso invernale (curva arancio tratteggiata)

Si vede chiaramente come i valori più alti spettino alla località più equatoriale tra le tre, ovvero Nairobi. Il reattore, per le due simulazioni di Nairobi va in temperatura più velocemente e si assesta a valori intorno ai 2100 K. Nelle simulazioni de Il Cairo, il reattore va in temperatura più velocemente rispetto a Catania, tuttavia esso si assesta a valori leggermente inferiori; in particolare , si vede chiaramente come i valori più bassi di temperatura spettino alla simulazione de Il Cairo nel mese di Dicembre, nel quale le ore soleggiate nel corso della giornata sono minori.

In Figura 8.5.2 è riportato il confronto tra le velocità di reazione r_{react} , in $[\frac{mg}{s}]$, nelle 6 simulazioni svolte. La curva rossa tratteggiata indica la r_{react} relativa alla simulazione di Catania nel caso estivo, la curva blu tratteggiata la r_{react} di Catania nel caso invernale, la curva verde a puntini la r_{react} de Il Cairo nel caso estivo, la curva viola tratteggiata la r_{react} de Il Cairo nel caso invernale, la curva azzurra a puntini la r_{react} di Nairobi nel caso estivo e la curva arancio a puntini la r_{react} di Nairobi nel caso invernale.

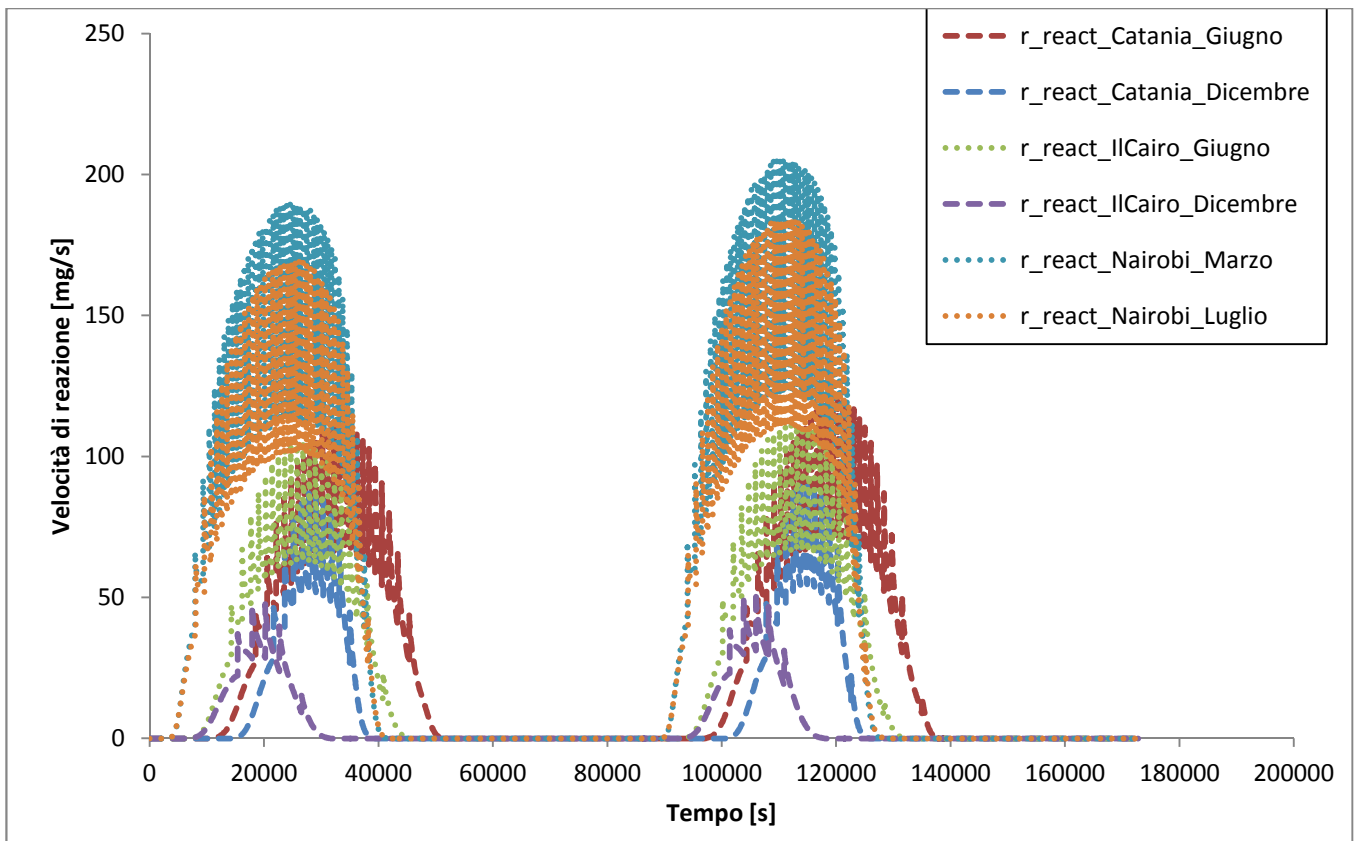


Figura 8.5.2 – Andamento della velocità di reazione r_{react} nelle sei simulazioni effettuate: Catania caso estivo (curva rossa tratteggiata); Catania caso invernale (curva blu tratteggiata); Il Cairo caso estivo (curva verde a puntini); Il Cairo caso invernale (curva viola tratteggiata); Nairobi caso estivo (curva azzurra a puntini); Nairobi caso invernale (curva arancio a puntini)

La Tabella 8.5.1 riassume invece la produttività del reattore nei sei casi simulati. Sono elencati la massa totale di zinco prodotto in $[kg]$ (nell'arco della sola prima giornata e di tutte e due le giornate), la massa totale di idrogeno prodotto in $[kg]$ (nella sola prima giornata e nelle due giornate complessive) e i rendimenti complessivi da sole a zinco e da sole a idrogeno (rendimento della prima giornata e rendimento della seconda giornata).

	Massa totale di zinco prodotto [kg]		Rendimento sole/Zn [%]		Massa totale di idrogeno prodotto [kg]		Rendimento sole/H ₂ [%]	
	<i>Prima giornata</i>	<i>2 Giornate</i>	<i>Giornata 1</i>	<i>Giornata 2</i>	<i>Prima giornata</i>	<i>2 Giornate</i>	<i>Giornata 1</i>	<i>Giornata 2</i>
Catania/Giugno	1.92	4.01	3.7	3.9	0.059	0.123	1.58	1.73
Catania/Dicembre	0.85	1.74	2.63	2.68	0.026	0.053	1.14	1.28
Il Cairo/Giugno	1.71	3.57	3.46	3.75	0.052	0.109	1.50	1.63
Il Cairo/Dicembre	0.42	0.88	1.43	1.56	0.013	0.027	0.63	0.68
Nairobi/Marzo	3.50	7.33	6.23	6.82	0.107	0.224	2.70	2.90
Nairobi/Luglio	3.16	6.63	5.71	6.27	0.097	0.203	2.46	2.70

Tabella 8.5.1 – Massa totale di zinco prodotto (a una giornata e a due giornate complessive), massa totale di idrogeno prodotto (a una giornata e a due giornate complessive), rendimento complessivo sole/Zn relativo alla prima e alla seconda giornata e rendimento complessivo sole/H₂ relativo alla prima e alla seconda giornata per 6 sei simulazioni effettuate

Analizzando i risultati ottenuti, si vede come la maggiore produzione di zinco (e quindi di H₂) avvenga per Nairobi, sia in inverno che in estate. In marzo, ad esempio, la velocità di reazione raggiunge picchi di oltre 200 mg/s, a fronte ad esempio dei picchi a 110 mg/s de Il Cairo nel mese di Giugno. Questo si spiega considerando la radiazione solare che a Nairobi, come detto, raggiunge valori superiori a 960 W/m², ben più alta di quella che abbiamo nelle altre località. La velocità di reazione cresce conseguentemente all'aumentare della temperatura superficiale dell'ossido di zinco. Nel caso della località Il Cairo, temperature dell'ossido superficiali minori, portano a minori valori delle velocità di reazione, e di conseguenza a minori rendimenti e quantità di zinco prodotto, inferiori anche a quelli di Catania. Trattandosi di un reattore di piccola taglia, i rendimenti $\eta_{reactor}$ sono molto bassi, come prevedibile, ma comunque in linea con quelli ottenuti da *Schunk & al. (2009)*. Il calore endotermico di reazione sfruttato per la produzione di zinco è infatti assai esiguo rispetto alla totale potenza entrante. Ciò costituisce la parte più penalizzante del ciclo termochimico, che porta a rendimenti molto bassi anche a livello globale sole/idrogeno.

8.6 – Scale up: reattore da 1 MW

Si è visto grazie alle simulazioni effettuate nelle tre località di riferimento, che per un reattore di piccola taglia da 10 kW i rendimenti e la produzione di zinco (e conseguentemente la produzione di idrogeno) sono molto bassi. Tuttavia, *Steinfeld (2002)*, *Charvin & al. (2008)* e *Schunk & al. (2009)* hanno previsto rendimenti globali sole/idrogeno vicini al 20 %, per reattori di grossa taglia commercializzabili. Per questi reattori non sono disponibili dati geometrici in letteratura, tuttavia *Schunk & al. (2009)* hanno riportato, come visto nel Capitolo 6, i dati riguardanti un modello di reattore in scala da 1 MW. Per un reattore di questa taglia *Schunk & al. (2009)* prevedono un rendimento $\eta_{reactor}$ pari al 55.9 %, con rendimenti globali sole/idrogeno che si avvicinano all'intervallo di riferimento per la letteratura (17 ÷ 22 %).

Si è voluto pertanto effettuare una simulazione col modello Simulink anche con i dati geometrici relativi al reattore di taglia pari a 1000 kW. I dati forniti da *Schunk & al. (2009)* sono però incompleti, quindi su alcuni parametri si sono dovute fare delle supposizioni. La Tabella 8.6.1 elenca i dati riferiti a questo reattore; quelli non riportati da *Schunk & al. (2009)* e da noi ipotizzati sono riportati in corsivo.

Reattore da 1000 kW	
Diametro di apertura [mm]	600
Diametro finestra [mm]	790
Diametro cavità [mm]	1600
Lunghezza cavità [mm]	2400
Diametro di uscita cavità [mm]	260
<i>Lunghezza imbocco [mm]</i>	<i>200</i>
<i>Spessore finestra [mm]</i>	<i>5</i>
<i>Spessore piastrelle ZnO [mm]</i>	<i>30</i>
Spessore isolante [mm]	200
<i>Spessore fibre di alluminio [mm]</i>	<i>400</i>
Spessore mantello esterno in acciaio [mm]	10
<i>Spessore fondo reattore [mm]</i>	<i>200</i>
<i>Spessore mantello esterno fondo reattore [mm]</i>	<i>10</i>
<i>Velocità di rotazione reattore [rad/s]</i>	<i>30.1</i>
<i>Portata di Argon [g/s]</i>	<i>40</i>
Rapporto di concentrazione (soli)	3500

Tabella 8.6.1 – Dimensioni caratteristiche del reattore termico da 1 MW

Innanzitutto il modello di reattore in scala è stato verificato con i dati della simulazione (con riferimento dunque alla stessa potenza in ingresso e allo stesso tempo di simulazione) effettuata da *Schunk & al. (2009)* mostrata nella Figura 6.1.4.2. Nella Figura 8.6.1 sono riportati gli andamenti della temperatura superficiale dell'ossido di zinco reattivo T_{ZnOp} (curva rossa tratteggiata), in [K], confrontata con quella calcolata da *Schunk & al. (2009)* (curva blu continua), e della velocità di reazione r_{react} , in $\left[\frac{g}{s}\right]$ (curva viola tratteggiata), ottenuti dalla simulazione del reattore da 1000 kW.

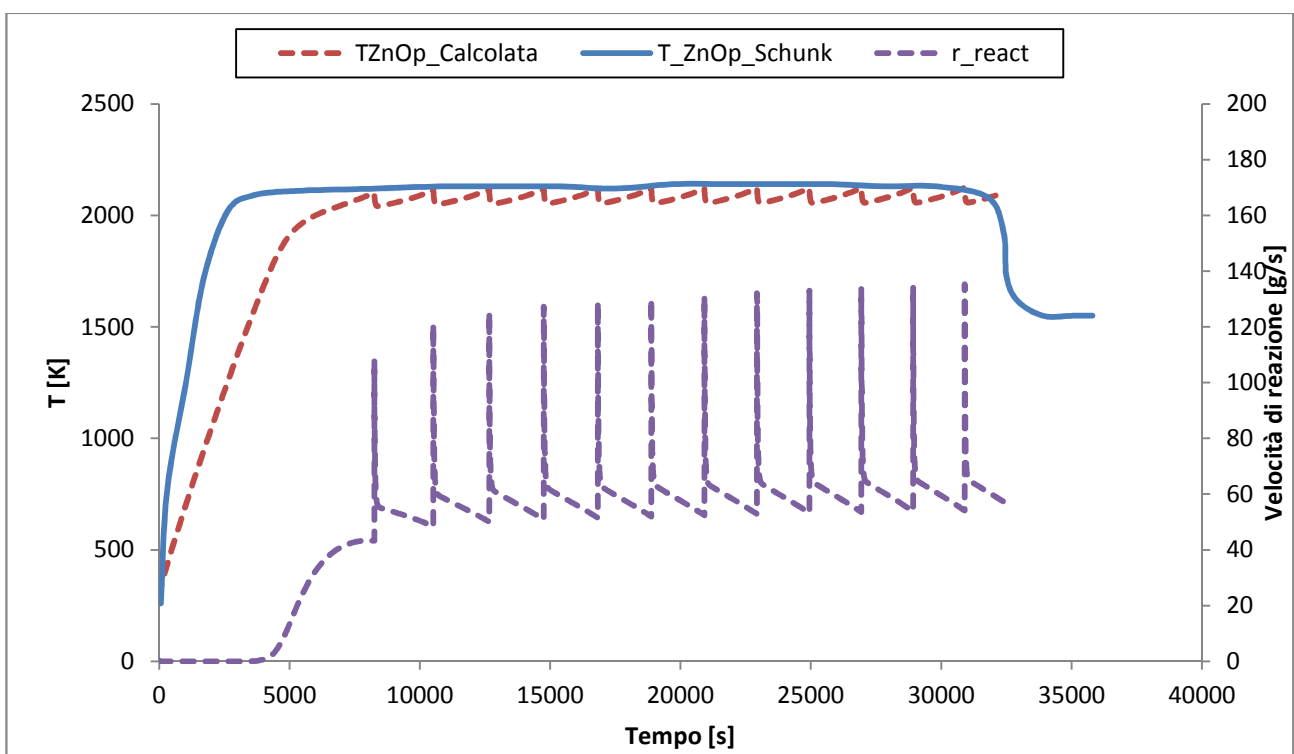


Figura 8.6.1 – Andamento della T_{ZnOp} calcolata da modello (curva rossa tratteggiata) confrontato con quello della T_{ZnOp} calcolata da *Schunk & al.(2009)* (curva blu continua), e andamento della velocità di reazione r_{react} (curva viola tratteggiata) per la simulazione del reattore da 1MW

Pur non avendo a disposizione tutti i dati utilizzati dalla simulazione di *Schunk & al. (2009)*, i valori di temperatura ottenuti non si discostano molto da quelli degli autori. La differenza sostanziale sta nella fase iniziale, dove la T_{ZnOp} calcolata da *Schunk & al. (2009)* presenta una crescita più rapida. La velocità di reazione presenta dei valori di picco quasi uguali a quelli calcolati da *Schunk & al. (2009)* ($\sim 130 \text{ g/s}$) ma un valore medio inferiore. Tra i dati incompleti vi sono infatti anche le modalità di ricarica del reattore. Nel caso del modello è stata fissata una massa introdotta di ossido di zinco a ogni ciclo di alimentazione pari a

200 kg. Il rendimento del reattore $\eta_{reactor}$ risulta per questi motivi pari al 32.3 %, più basso di quello previsto da *Schunk & al. (2009)*. Il rendimento globale risulta pari al 14 %. La massa totale di zinco totale prodotto è di 1535 kg e la massa di idrogeno di 47 kg. Sebbene i dati riguardo al reattore da 1 MW siano incompleti, è stato interessante verificare, mediante la simulazione Simulink, come all'aumentare della taglia, vi sia un sostanzioso incremento del rendimento complessivo del sistema, con valori finali interessanti in vista di una produzione su larga scala.

8.6.1 – Simulazione su una località reale: Catania (caso estivo)

Validato il modello di reattore da 1 MW rispetto ai dati di *Schunk & al. (2009)*, si è voluto effettuare una simulazione di 2 giornate su una delle località precedentemente esaminate, e cioè Catania. I dati in ingresso del reattore sono quelli riportati in Tabella 8.6.1, mentre le condizioni climatiche esterne sono quelle relative al caso estivo (15-16 Giugno). La massa di ossido introdotta ad ogni ciclo di alimentazione è fissata anche in questo caso pari a 200 kg.

La Figura 8.6.1.1 riporta gli andamenti della temperatura superficiale dell'ossido di zinco T_{ZnOp} (curva rossa continua), in [K], e della velocità di reazione r_{react} (curva blu tratteggiata), in [g/s], per le due giornate di simulazione.

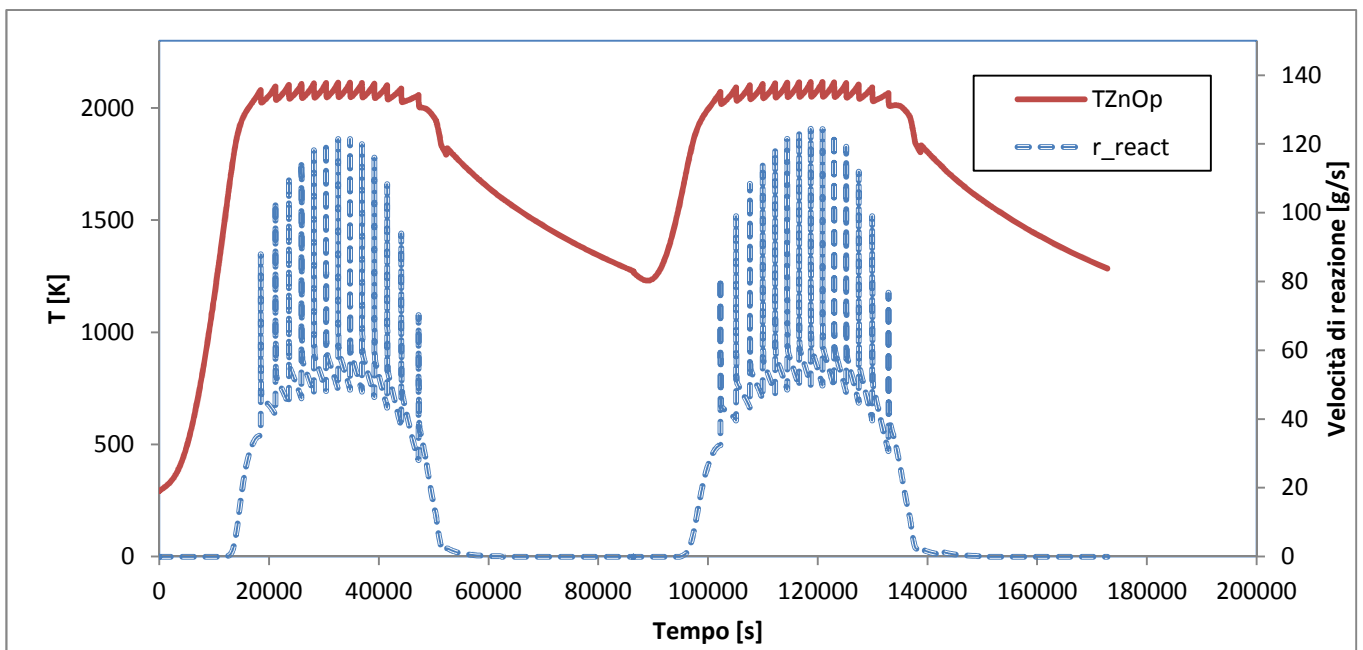


Figura 8.6.1.1 – Andamento della T_{ZnOp} (curva rossa continua) e della velocità di reazione r_{react} (curva blu tratteggiata) per la simulazione del reattore da 1MW su Catania nel caso estivo

La Tabella 8.6.1.1 riporta la produzione di zinco, in [kg], e di idrogeno, in [kg] nell'arco della prima giornata e nell'arco delle due giornate complessivamente.

	Massa di Zn prodotta [kg]	Massa di H₂ prodotta [kg]
<i>Prima giornata</i>	1658	51
<i>Due giornate</i>	3462	106

Tabella 8.6.1.1 – Masse di zinco e di idrogeno prodotti nell'arco della prima giornata e nell'arco delle due giornate di simulazione

La Tabella 8.6.1.2 riporta i rendimenti complessivi da sole a zinco e da sole a idrogeno, per la prima giornata e per la seconda giornata.

	Rendimento sole /Zn	Rendimento sole/ H₂
<i>Prima giornata</i>	31.6	13.7
<i>Seconda giornata</i>	34.4	14.9

Tabella 8.6.1.2 – Rendimenti complessivi sole/Zn e sole/H₂ per la prima e per la seconda giornata di simulazione

I risultati, in linea con quelli della validazione sperimentali, dimostrano come già un reattore di taglia 100 volte maggiore rispetto al reattore prototipo di *Schunk & al. (2009)* garantisca rendimenti e produzioni migliori in vista di una realtà commercializzabile.

Capitolo 9

CONCLUSIONI

In questo elaborato, si è svolta una review delle analisi energetiche ed economiche dei principali metodi di produzione di idrogeno attualmente disponibili o ancora in fase di studio. Le tecnologie che si basano sui combustibili fossili, le quali sono ad un livello di maturazione completo, presentano rendimenti alti, con margini di intervento che sembrano ridotti. Queste tecnologie sono conseguentemente anche quelle che portano ai minori costi di produzione dell' H_2 . Processi ad alta efficienza sono anche quelli che sfruttano le centrali idroelettriche per alimentare elettrolizzatori, ma la letteratura ha dimostrato che questo accoppiamento è economicamente poco vantaggioso. Gli altri sistemi produttivi basati sull'utilizzo di fonti rinnovabili presentano ad oggi rendimenti relativamente bassi e costi di produzione elevati. Su questi sembra esserci quindi un certo margine di intervento, come dimostrano i valori molto frastagliati ricavati dalla letteratura, soprattutto in termini di costi di produzione.

Uno dei sistemi produttivi innovativi che viene considerato più promettente dalla letteratura è quello dei cicli termochimici, con riferimento particolare al ciclo di dissociazione dell'ossido di zinco. Esso è costituito da due step reattivi, il primo endotermico, il secondo esotermico, che hanno come effetto netto la dissociazione della molecola d'acqua in idrogeno e ossigeno. Nel primo step, ad alta temperatura, l'ossido di zinco (sotto forma di particelle solide) viene introdotto in una cavità cilindrica rotante e riceve dalla radiazione solare concentrata l'energia termica necessaria per dissociarsi in vapori di zinco e ossigeno. Lo zinco viene raffreddato all'uscita del reattore per mezzo di un gas inerte, e successivamente inviato in un idrolizzatore (secondo step) per reagire con vapore d'acqua e generare idrogeno e ossido di zinco. L'ossido di zinco prodotto nella fase di idrolisi può essere quindi riutilizzato nel primo step, chiudendo il ciclo produttivo. La fase endotermica del processo avviene ad una temperatura compresa tra i 1600 K e i 2200 K, inferiore perciò ai 2500 K necessari a scindere direttamente la molecola d'acqua per generare idrogeno. Nel ciclo inoltre, idrogeno e ossigeno sono prodotti in due step differenti, evitando quindi la loro indesiderata miscelazione.

Il contributo più importante di questa trattazione è stato lo sviluppo e l'implementazione di un modello dinamico, in ambiente Matlab/Simulink, per l'analisi del funzionamento del reattore solare termochimico del ciclo ZnO/Zn . Il modello è stato sviluppato con riferimento ai dati forniti dalla letteratura per un reattore prototipo, costruito al PSI di Zurigo, da 10 kW (che richiede una superficie degli eliostati pari a circa 12 m²). Si può così simulare il funzionamento reale del sistema su alcune località terrestri molto soleggiate, in modo da avere delle indicazioni sulla produttività dello stesso. Il modello Simulink è stato positivamente validato attraverso dati sperimentali ricavati dalla letteratura, come descritto nel settimo capitolo.

Nella tesi è presentata anche l'analisi delle simulazioni svolte col modello, ipotizzando di far funzionare il sistema in 3 diverse località (Catania, Il Cairo, Nairobi), durante una giornata-tipo estivo e una giornata-tipo invernale. Il sistema è stato simulato nell'arco di due giornate, così da verificare eventuali effetti legati all'inerzia termica dei materiali strutturali. I rendimenti ottenuti, per tutte le località considerate, sono estremamente esigui, come previsto dalla letteratura. Ciò è causato principalmente dal basso rapporto percentuale tra calore endotermico di reazione e potenza solare entrante; la maggior parte del calore viene infatti disperso per conduzione nelle pareti del reattore. I valori ottenuti per le masse di zinco e idrogeno prodotti nell'arco delle due giornate di simulazione, sono:

- Catania (mese estivo): massa di Zn prodotto = 4.01 kg; massa di H₂ prodotto = 0.123 kg
- Catania (mese invernale): massa di Zn prodotto = 1.74 kg; massa di H₂ prodotto = 0.053 kg
- Il Cairo (mese estivo): massa di Zn prodotto = 3.57 kg; massa di H₂ prodotto = 0.109 kg
- Il Cairo (mese invernale): massa di Zn prodotto = 0.88 kg; massa di H₂ prodotto = 0.027 kg
- Nairobi (mese estivo): massa di Zn prodotto = 7.33 kg; massa di H₂ prodotto = 0.224 kg
- Nairobi (mese invernale): massa di Zn prodotto = 6.63 kg; massa di H₂ prodotto = 0.203 kg

I valori dei rendimenti di conversione da sole a zinco e da sole a idrogeno, definiti rispettivamente come il rapporto tra l'energia termica ottenibile dallo Zn dissociato e l'energia solare entrante nel reattore nel corso della giornata e il rapporto tra l'energia

termica ottenibile dalla combustione dell' H_2 prodotto e l'energia solare entrante nel corso della giornata, sono (con riferimento alla seconda giornata):

- Catania (mese estivo): rendimento sole/ Zn = 3.90 %; rendimento sole/ H_2 = 1.73 %
- Catania (mese invernale): rendimento sole/ Zn = 2.68 %; rendimento sole/ H_2 = 1.28 %
- Il Cairo (mese estivo): rendimento sole/ Zn = 3.75 %; rendimento sole/ H_2 = 1.63 %
- Il Cairo (mese invernale): rendimento sole/ Zn = 1.56 %; rendimento sole/ H_2 = 0.68 %
- Nairobi (mese estivo): rendimento sole/ Zn = 6.82 %; rendimento sole/ H_2 = 2.90 %
- Nairobi (mese invernale): rendimento sole/ Zn = 6.27 %; rendimento sole/ H_2 = 2.70 %

Si vede come i rendimenti e la produttività siano maggiori nei casi estivi; la località che garantisce le migliori efficienze è Nairobi, la più vicina all'equatore delle tre, la quale presenta picchi di DNI più elevata, anche nel caso invernale. Catania presenta rendimenti superiori a quelli de Il Cairo; questo perché i picchi di DNI, pur essendo di valore simile a quelli relativi alla località nordafricana, sono distribuiti su intervallo temporale più ampio. È stato interessante osservare come l'inerzia termica del reattore, che si mantiene caldo anche nelle ore in cui è spento, fornisca un importante contributo in termini di incremento di rendimento e produttività per la seconda giornata di simulazione.

I rendimenti finali ottenuti sono in linea con quelli previsti dalla letteratura per reattori di piccola taglia. Per aumentare l'efficienza del processo è necessario utilizzare reattori termochimici caratterizzati da una maggior potenza solare entrante. La simulazione svolta (descritta nel Paragrafo 8.6) con un reattore da 1 MW (per una superficie totale degli eliostati pari a circa $1200 m^2$) mostra infatti che all'aumentare della taglia, il rendimento del reattore subisce un forte incremento portandosi a valori nettamente superiori a quelli visti in precedenza, in linea con quelli relativi ad una produzione su larga scala. La simulazione effettuata (Catania nel mese di Giugno), svolta sulla base di dati geometrici parziali per il reattore solare, ha portato ad un rendimento globale del sistema pari al 14.9% (riferimento alla seconda giornata di simulazione), vicino ai valori previsti dalla letteratura per reattori di taglia commerciale (17 ÷ 22 %). La massa complessiva di idrogeno prodotta al termine delle due giornate di simulazione è di 106 kg.

Le simulazioni effettuate hanno mostrato che, realizzando un reattore di grossa taglia, si possono ottenere interessanti efficienze di conversione dell'energia solare. Noti i dati geometrici del reattore, il modello Simulink può essere utilizzato per verificare le performance di sistemi per la produzione di H_2 su scala industriale (taglia $50 \div 100 MW$). Analizzando poi diverse configurazioni sarà possibile verificare quella che permette di ottenere le maggiori efficienze di produzione. Come mostrato nel Capitolo 3, un incremento (anche di pochi punti percentuali) dell'efficienza globale del sistema termochimico di scissione della molecola d'acqua può portare a forti riduzioni del costo finale dell' H_2 prodotto, rendendo questa modalità di produzione competitiva con i sistemi basati sui combustibili fossili.

Nomenclatura

A = area, [m^2]

a = coefficiente di assorbimento, [-]

C = rapporto di concentrazione solare, [*sol*]

c_p = calore specifico a pressione costante, [$J\ kg^{-1}K^{-1}$]

d = diametro, [m]

E_a = energia di attivazione, [$kJ\ mol^{-1}$]

eff = efficienza, [-]

F = fattore di forma, [-]

F = costante di Faraday, [$C\ mol^{-1}$]

G = energia libera di Gibbs, [$J\ kg^{-1}$]

g = accelerazione di gravità, [$m\ s^{-2}$]

Gr = numero di Grashof, [-]

HHV = potere calorifico superiore, [$J\ kg^{-1}$]

H_r = entalpia di reazione, [$J\ kg^{-1}$]

I = intensità della radiazione solare, [$W\ m^{-2}$]

K = coefficiente di trasmissione globale, [$W\ m^{-2}K^{-1}$]

k_0 = fattore di frequenza, [$kg\ m^{-3}s^{-1}$]

l = lunghezza, [m]

LHV = potere calorifico inferiore, [$J kg^{-1}$]

M = massa molecolare, [$u. m. a$]

m = massa, [kg]

\dot{m} = portata di massa, [$kg s^{-1}$]

N = numero di elementi, [$-$]

n = numero di elettroni, [$-$]

n = indice di rifrazione, [$-$]

\hat{n} = vettore normale unitario, [$-$]

Nu = numero di Nusselt, [$-$]

P = potenza termica, [W]

p = pressione, [Pa]

p = porosità, [$-$]

PM = peso molecolare, [$g mol^{-1}$]

Pr = numero di Prandtl, [$-$]

Q = quantità di calore, [J]

q = flusso termico, [W]

q'' = flusso termico specifico, [$W m^{-2}$]

q''' = flusso termico volumetrico, [$W m^{-3}$]

R = costante universale dei gas, [$J mol^{-1}K^{-1}$]

R = resistenza termica, [$K W^{-2}$]

r = raggio, [m]

r = velocità di reazione, [$kg\ s^{-1}$]

r''' = velocità di reazione volumetrica, [$kg\ m^{-3}s^{-1}$]

Ra = numero di Rayleigh, [-]

Re = numero di Reynolds, [-]

r_{rifl} = coefficiente di riflessione, [-]

S = entropia, [$J\ kg^{-1}$]

s = spessore, [m]

T = temperatura, [K]

t = tempo, [s]

V = volume, [m^3]

V = tensione elettrica, [V]

w = velocità, [$m\ s^{-1}$]

Simboli greci

α = coefficiente di scambio convettivo, [$W\ m^{-2}K^{-1}$]

β = coefficiente di estinzione, [m^{-1}]

ε = emissività, [-]

λ = conduttività termica, [$W\ m^{-1}K^{-1}$]

μ = viscosità dinamica, [$kg\ m^{-1}s^{-1}$]

ν = viscosità cinematica, [$m^2 s^{-1}$]

ρ = densità, [$kg m^{-3}$]

η = rendimento, [%]

σ_n = costante di Stefan-Boltzmann, [$W m^{-2} K^{-4}$]

τ = coefficiente di trasparenza, [-]

ω = velocità angolare, [s^{-1}]

Pedici

ape = apertura del reattore

Ar = flusso di Argon

cav = cavità del reattore

cond = conduttivo

conv = convettivo

el = elettrico

ext = ambiente esterno

fibers = fibre di alluminio

global = globale

imb = imbocco del reattore

inn = superficie interna

int = interno della cavità del reattore

int_long = sezione interna longitudinale del reattore

int_trasv = sezione interna trasversale del reattore

iso = isolante

m = allo spessore medio

mantle = mantello esterno

out = uscita

out_window = superficie esterna della finestra

rad = radiativo

react = reazione

reactor = reattore

rear = fondo del reattore

rearman = mantello esterno del fondo reattore

ref = riferimento

solar = solare

walls = pareti interne del reattore

win = finestra

ZnO = ossido di zinco

ZnOp = ossido di zinco reattivo

ZnOt = piastrelle di ossido di zinco fisso

0 = istante iniziale

Bibliografia

Abanades S., Charvin P., Flamant G., 2007. Design and simulation of a solar chemical reactor for the thermal reduction of metal oxides: Case study of zinc oxide dissociation. *Chemical engineering science* 62, 6323-6333.

Abu Hamed T., Davidson J.H., Stolzenburg M., 2008. Hydrogen production via hydrolysis of Zn in a hot wall flow reactor. *ASME Journal of Solar Energy Engineering* 130.

Bilgen E., Ducarroir M., Foex M., Sibieude F., Trombe F., 1977. Use of solar energy for direct and two-step water decomposition cycles. *International Journal of Hydrogen Energy* 2, 251-257.

Bilgen E., 2001. Solar hydrogen from photovoltaic-electrolyser system. *Energy Convers Manage* 42, 1047-1057.

Bilgen E., 2004. Solar hydrogen production by direct water decomposition process: a preliminary engineering assessment. *International Journal of Hydrogen Energy* 9, 53-58.

Bonacina C, Cavallini A., Mattarolo L., 1985. *Trasmissione del Calore*, Cleup Editore.

Cavallini A., Del Col D., 2010. L'Idrogeno come vettore energetico. *Dispense dal corso di Energetica*.

Charvin P., Abanades S., Lemort F., Flamant G., 2008. Analysis of Solar Chemical Processes of Hydrogen Production from Water Splitting Thermochemical Cycles. *Energy Convers. Manage.* 49, 1547-1556.

Churchill S.W, Chu M.M.S., 1972. *International Journal Heat Mass transfer* 15, 327.

Coelho B., Oliveira A.C., Mendes A., 2010. Concentrated solar power for renewable electricity and hydrogen production from water – a review. *Energy Environ. Sci.* 3, 1398-1405.

Dincer I., 2002. Technical, environmental and exergetic aspects of hydrogen energy systems. *International Journal of Hydrogen Energy* 27, 265-285.

Epstein M., Olalde G., Santen S., Steinfeld A., Wieckert C., 2008. Towards the Industrial Solar Carbothermal Production of Zinc. *Journal of Solar Energy Engineering* 130.

Erbs & al. (1982), D.G., Klein S.A., Duffie J.A., 1982. Estimation of the diffuse radiation fraction for hourly, daily and monthly-average global radiation. *Solar Energy* 28, 293-302.

Ernst F.O., Tricoli A., Pratsini S.E., Steinfeld A., 2006. Co-synthesis of H₂ and ZnO by in-situ aerosol formation and hydrolysis. *AIChE Journal* 52, 3297-3303.

Eurostat statistics database, available from:
<http://epp.eurostat.ec.europa.eu/portal/page/portal/eurostat/home/>.

Ewan B.C.R., Allen R.W.K., 2005. A figure of merit assessment of the routes to hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy* 30, 809-819.

Fujishima A., Honda K., 1972. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature* 238, 37-38.

Giaconia A., Grena R., Lanchi M., Liberatore R., Tarquini P., 2007. Hydrogen/methanol production by sulfur-iodine thermochemical cycle powered by combined solar/fossil energy. *International Journal of Hydrogen Energy* 32, 469-481.

Giovannelli A., 2009. Captatori solari ad alta temperatura per il ciclo termochimico zolfo iodio. *Tesi di dottorato in Ingegneria Meccanica e Industriale. Università degli Studi Roma Tre*.

Gokon N., Mataga T., Kondo N., Kodama T., 2011. Thermochemical two-step water splitting by internally circulating fluidized bed of NiFe₂O₄ particles: Successive reaction of thermal-reduction and water-decomposition steps. *International Journal of Hydrogen Energy* 36, 4757-4767.

Haltiwanger J.F., Davidson J.H., Wilson E.J., 2010. Renewable Hydrogen From the Zn/ZnO Solar Thermochemical Cycle: A Cost and Policy Analysis. *Journal of Solar Energy Engineering* 132, 1-8.

Haueter P., Moeller S., Palumbo R., Steinfeld A., 1999. Solar The production of zinc by thermal dissociation of zinc oxide-solar chemical reactor design. *Solar energy* 67, 161-167.

Incropera F.P., Dewitt D.P., 1996. *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*, John Wiley & Sons, New York.

Japan Atomic Energy Research Institute (JAERI), available from: <http://www.jaea.go.jp>

Joshi A.S., Dincer I., Reddy B.V., 2009. Performance analysis of photovoltaic systems: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13, 1884-1897.

Joshi A.S., Dincer I., Reddy B.V., 2010. Exergetic assessment of solar hydrogen production methods. *International Journal of Hydrogen Energy* 35, 4901-4908.

Joshi A.S., Dincer I., Reddy B.V., 2011. Solar hydrogen production: A comparative performance assessment. *International Journal of Hydrogen Energy* 36, 11246-11257.

Kelly N.A., Gibson T.L., 2008. Solar energy concentrating reactors for hydrogen production by photoelectrochemical water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy* 33, 6420-6431.

Kodama T., Gokon N., 2007. Thermochemical Cycles for High-Temperature Solar Hydrogen Production. *Chemical review* 107, 4048-4077.

Ledè J., Elorza-Ricart E., Ferrer M.,2001. Solar Thermal Splitting of Zinc Oxide. A Review of Some of the Rate controlling Factors. *Journal of Solar Energy Engineering* 123, 91-97.

Lemus R.G., Duart J.M.M., 2010. Updated hydrogen production costs and parties for conventional and renewable technologies. *International Journal of Hydrogen Energy* 35, 3929-3936.

Lipinski W., Thommen D., Steinfeld A.,2006. Unsteady radiative heat transfer within a suspension of ZnO particles undergoing thermal dissociation. *Chemical Engineering science* 61, 7029-7035.

Melchior T., Piatkowski N., Steinfeld A.,2009. H₂ production by steam-quenching of Zn vapor in a hot-wall aerosol flow reactor. *Chemical Engineering Science* 64, 1095-1101.

Muller R., Haeberling P., Palumbo R.D.,2006. Further advances toward the development of a direct heating solar thermal chemical reactor for the thermal dissociation of ZnO(s). *Solar Energy* 80, 500-511.

Muller-Langer F., Tzimas E., Kaltschmitt M., Peteves S., 2007. Techno-economic assessment of hydrogen production processes for the hydrogen economy for the short and medium term. *International Journal of Hydrogen Energy* 32, 3797-3810.

Muller R., Lipinski W., Steinfeld A.,2007. Transient heat transfer in a directly-irradiated solar chemical reactor for the thermal dissociation of zinc oxide. *Solar Energy* 81, 1285-1294.

Nakamura T., 1977. Hydrogen production from water utilizing solar heat at high temperatures. *Solar Energy* 19, 467-475.

Nicolini A., Filipponi M., Giuliobello M., 2006. Indagine sperimentale sulla produzione di idrogeno mediante il ciclo ZnO/Zn.

NIST Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties Database (REFPROP), Version 8.0.

Orgill J.F., Hollands T.,1977. Correlation equation for hourly diffuse radiation on a horizontal surface. *Solar Energy* 19, 357-359.

Osinga T., Frommherz U., Steinfeld A., Wieckert C.,2004. Experimental Investigation of the Solar Carbothermic Reduction of ZnO Using a Two-Cavity Solar Reactor . *Journal of Solar Energy Engineering* 126, 633-637.

Perkins C., Lichty P.R., Weimer A.,2008. Thermal ZnO dissociation in a rapid aerosol reactor as part of a solar hydrogen production cycle. *International Journal of Hydrogen Energy* 33, 499-510.

Perkins C., Weimer A.,2009. Solar-Thermal Production of Renewable Hydrogen. *AIChE Journal* 55, 286-293.

Photovoltaic Geographical Information System (PVGIS), available from: <http://re.jrc.ec.europa.eu/pvgis>

Siegel R., Howell J., 2002. Thermal Radiation Heat Transfer. *Taylor & Francis, NewYork, London.*

Schunk L.O., 2008. Solar Thermal Dissociation of zinc oxide-reaction kinetics, reactor design, experimentation, and modeling. *A dissertation submitted to ETH ZURICH for the degree of Doctor of Sciences.*

Schunk L.O.,Lipinski W.,Steinfeld A.,2009.Heat transfer model of a solar receiver-reactor for the thermal dissociation of ZnO. Experimental validation at 10 kW and scale-up to 1MW. *Chemical Engineering Journal* 150, 502-508.

Schunk L.O.,Steinfeld A.,2009. Kinetics of the Thermal Dissociation of ZnO Exposed to Concentrated Solar Irradiation Using a Solar-Driven Thermogravimeter in the 1800–2100 K Range. *AIChE Journal* 55,1497-1504.

Sieder E.N. , Tate G.F., 1936. *Ind.Eng.Chem*, 28, p.1429.

Steinfeld A.,2002. Solar hydrogen production via a two-step water-splitting thermochemical cycle based on Zn/ZnO redox reactions. *Int. J.of Hydrogen Energy* 27 ,611 – 619.

U.S. Energy Information Administration Annual Energy Outlook 2011. Available from: <http://www.eia.gov/oiaf/aeo/gas.html>

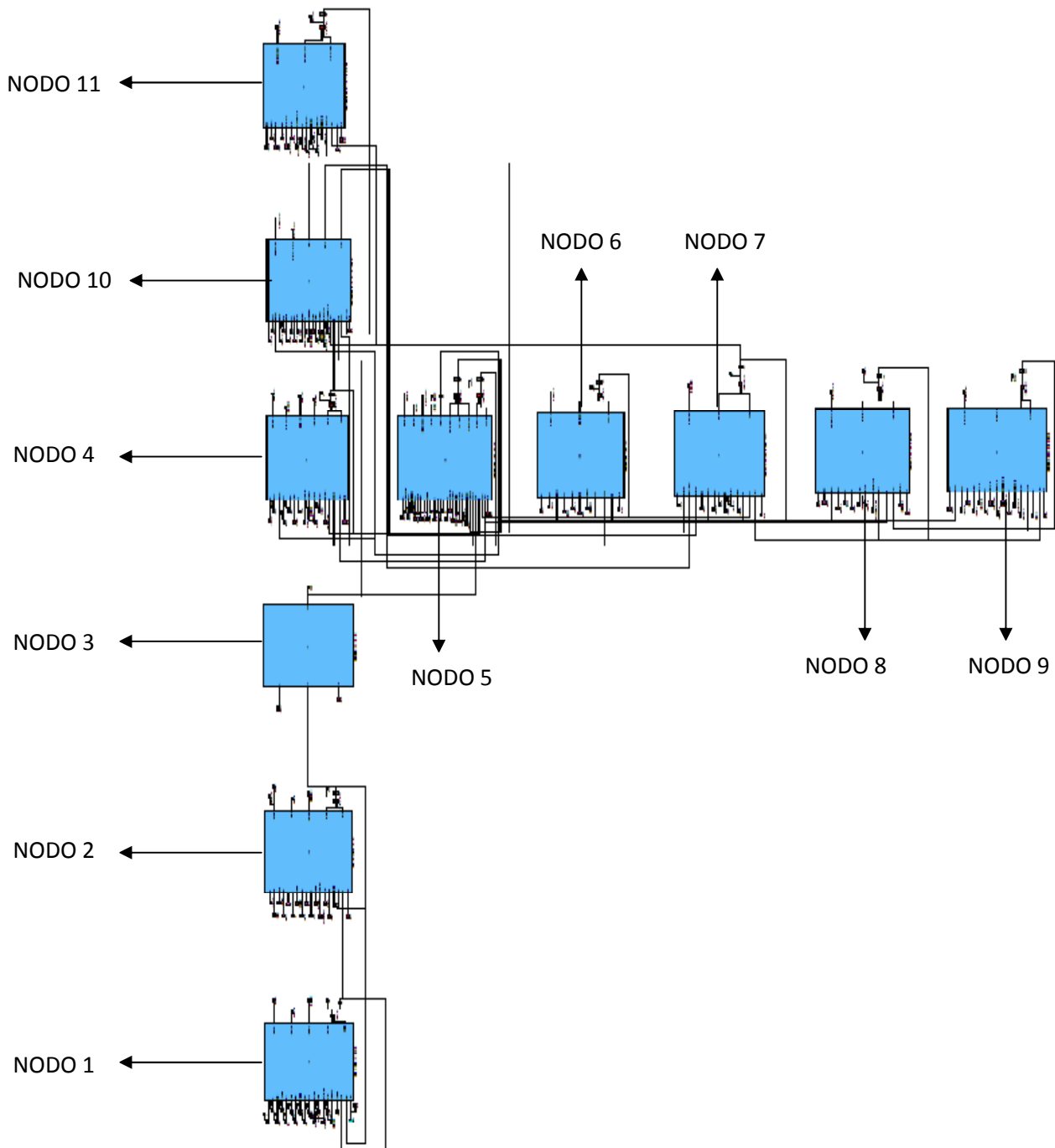
Wegner K.,Ly H.C.,Weiss R.J.,Pratsinis S.E.,Steinfeld A.,2006. In situ formation and hydrolysis of Zn nanoparticles for H₂ production by the 2-step ZnO/Zn water-splitting thermochemical cycle. *Int. J.of Hydrogen Energy* 31 ,55 – 61.

Wieckert C., Frommherz U., Kraupl S.,Guillot E., Olalde G., Epstein M., Santen S., Osinga T., Steinfeld A., 2007. A 300 kW Solar Chemical Pilot Plant for the Carbothermic Production of Zinc. *Journal of Solar Energy Engineering* 129, 190-196.

Yumurtaci Z., Bilgen E., 2004. Hydrogen production from excess power in small hydroelectric installation. *International Journal of Hydrogen Energy* 29, 687-693.

Appendice

Viene di seguito riportato lo schema Simulink completo del modello di reattore termico, assieme al listato Matlab.



LISTATO RELATIVO AL NODO 1

```
function [q_solar,qt_extwin,qt_winimb,der_win,Twin_0]=
fcu(I,C,Beta,tau_win,eff,r_win,l_imb,r_ape,Text,csb,eps_win,s_win,eps_argon,m_Ar
,vel_react,rho_win,Twin,Timb,time)
eml.extrinsic('prop_aria');
eml.extrinsic('prop_argon');
eml.extrinsic('time_count1');

%_____inizializzazioni_____

q_solar=0;
qt_extwin=0;
qt_winimb=0;
der_win=0;
cp_ext=0;
rho_ext=0;
mi_ext=0;
lambda_ext=0;
alfa_conv_winimb=0;
conteggio=time_count1(time);

%-----
% NODO 1 FINESTRA DI QUARZO
%-----

%_____inizializzazioni temperature_____

Twin_0=Text;           %[K]
if time==0
    Twin=Text;         %[K]
    Timb=Text;         %[K]
end

%GEOMETRIA FINESTRA

Awin=pi*r_win^2;      %[m^2]
Aape=pi*r_ape^2;     %[m^2]
Vwin=Awin*s_win;     %[m^3]

% CALCOLO DEL CP DELLA FINESTRA
% FORMULA VALIDA FINO A 2000 K

if Twin<=925        %[K]
    cp_win=(-7.06*10^-12)*(Twin^5)+(1.88*10^-8)*(Twin^4)-
(1.70*10^-5)*(Twin^3)+(4.46*10^-3)*(Twin^2)+(1.93*Twin)+61.5;    %[J/(kg*K)]
    else if Twin<=2000    %[K]
        cp_win=(3.14*10^-8)*(Twin^3)-(1.11*10^-
4)*(Twin^2)+(3.71*10^-1)*Twin+890.24;    %[J/(kg*K)]
        else cp_win=(3.14*10^-8)*(2000^3)-(1.11*10^-
4)*(2000^2)+(3.71*10^-1)*2000+890.24;    %[J/(kg*K)]
```

```

end
end

%=====FLUSSI TERMICI SCAMBIATI=====

%////Potenza solare entrante////

q_solar= I*Aape*C*cos(Beta)*eff;    % [W]

%////Flusso scambiato con l'aria esterna////

%proprietà aria esterna a Tmedia

Tm_extwin=(Text+Twin)/2; % [K]

if Tm_extwin>=2000    % [K]
    cp_ext=prop_aria('cp_air',2000,101.325);    % [J/(kg*K)]
    rho_ext=prop_aria('rho_air',2000,101.325);    % [kg/(m^3)]
    mi_ext=prop_aria('mi_air',2000,101.325);    % [Pa*s]
    lambda_ext=prop_aria('lambda_air',2000,101.325);    % [W/(m*K)]
else
    cp_ext=prop_aria('cp_air',Tm_extwin,101.325);    % [J/(kg*K)]
    rho_ext=prop_aria('rho_air',Tm_extwin,101.325);    % [kg/(m^3)]
    mi_ext=prop_aria('mi_air',Tm_extwin,101.325);    % [Pa*s]
    lambda_ext=prop_aria('lambda_air',Tm_extwin,101.325);    % [W/(m*K)]
end

%irraggiamento

qrad_extwin=c_sb*eps_win*A_win*(Twin^4-Text^4); % [W]

if Twin==Text    % [K]
    alfa_rad_extwin=0; % [W/((m^2)*K)]
else
    alfa_rad_extwin=qrad_extwin/(A_win*(Twin-Text));    % [W/((m^2)*K)]
end

%convezione

Gr=((2*r_win)^3*rho_ext^2*(1/Tm_extwin)*9.81*(Twin-Text))/mi_ext^2;
Gr=abs(Gr);
Pr=(cp_ext*mi_ext)/lambda_ext;
Ra=Gr*Pr;
nu_ext=mi_ext/rho_ext; % [(m^2)/s]
Nu=(0.825+(0.387*Ra^(1/6))/((1+(0.492/Pr)^(9/16))^(8/27)))^2+1.855*((vel_react*(2*r_win)^2)/(2*nu_ext))^0.4;
alfa_conv_extwin=(Nu*lambda_ext)/(2*r_win);

%conduttività della finestra

if Twin<1400    % [K]
    lambda_win=(1.31*10^-14)*(Twin^5)-(5.01*10^-11)*(Twin^4)+(7.55*10^-8)*(Twin^3)-(5.29*10^-5)*(Twin^2)+(1.82*10^-2)*Twin-(9.85*10^-1); % [W/(m*K)]

```

```

else lambda_win=(1.31*10^-14)*(1399^5)-(5.01*10^-11)*(1399^4)+(7.55*10^-
8)*(1399^3)-(5.29*10^-5)*(1399^2)+(1.82*10^-2)*1399-(9.85*10^-1); % [W/(m*K)]
end

% scambio globale (irraggiamento+convezione+conduzione)

K_extwin= 1/((1/(alfa_rad_extwin+alfa_conv_extwin))+(s_win/(lambda_win*2))); %
[W/(m^2)*K]

qt_extwin=K_extwin*Awin*(Text-Twin); % [W]

%////Flusso scambiato con l'Argon all'imbocco////

%calcolo del fattore di vista tra finestra e imbocco

Rj=r_win/(l_imb/2);
Sj=1+((1+Rj^2)/Rj^2);
F_winimb=0.5*(Sj-sqrt(Sj^2-4));

%irraggiamento

qrad_winimb=(csb*(Twin^4-Timb^4))/(((1-
eps_win)/(eps_win*Awin))+(1/(F_winimb*Awin))+((1-eps_argon)/(eps_argon*Awin)));
% [W]

if Twin==Timb % [K]
    alfa_rad_winimb=0; % [W/(m^2)*K]
else
    alfa_rad_winimb=qrad_winimb/(Awin*(Twin-Timb)); % [W/(m^2)*K]
end

%proprietà Argon a Tmedia

Tm_winimb=(Twin+Timb)/2; % [K]

if Tm_winimb>=2000 % [K]
    cp_Ar=prop_argon('cp_argon',2000,101.325); % [J/(kg*K)]
    rho_Ar=prop_argon('rho_argon',2000,101.325); % [kg/(m^3)]
    mi_Ar=prop_argon('mi_argon',2000,101.325); % [Pa*s]
    lambda_Ar=prop_argon('lambda_argon',2000,101.325); % [W/(m*K)]
else
    cp_Ar=prop_argon('cp_argon',Tm_winimb,101.325); % [J/(kg*K)]
    rho_Ar=prop_argon('rho_argon',Tm_winimb,101.325); % [kg/(m^3)]
    mi_Ar=prop_argon('mi_argon',Tm_winimb,101.325); % [Pa*s]
    lambda_Ar=prop_argon('lambda_argon',Tm_winimb,101.325); % [W/(m*K)]
end

%viscosità Argon alla Twin

if Twin>=2000 % [K]
    mi_win=prop_argon('mi_argon',2000,101.325); % [Pa*s]
else
    mi_win=prop_argon('mi_argon',Twin,101.325); % [Pa*s]
end

%convezione

```



```

w=m_Ar/(rho_Ar*Awin);           % [m/s]
Re=(w*2*r_win*rho_Ar)/mi_Ar;
Pr=(cp_Ar*mi_Ar)/lambda_Ar;
Gr=((2*r_win)^3*rho_Ar^2*(1/Tm_winimb)*9.81*(Twin-Timb))/mi_Ar^2;
Gr=abs(Gr);
Ra=Gr*Pr;
if m_Ar==0 % [kg/s]
    Nu=(0.825+(0.387*Ra^(1/6))/((1+(0.492/Pr)^(9/16))^(8/27)))^2;
    alfa_conv_winimb=(Nu*lambda_Ar)/(2*r_win);           % [W/(m^2)*K]
else
    Nu=1.86*((Re*Pr*((2*r_win)/l_imb))^(1/3))*((mi_Ar/mi_win)^(0.14));
    alfa_conv_winimb=100*(Nu*lambda_Ar)/(2*r_win);       % [W/(m^2)*K]
end

% scambio globale (irraggiamento+convezione+conduzione)

K_winimb= 1/((1/(alfa_rad_winimb+alfa_conv_winimb))+(s_win/(lambda_win*2)));
% [W/(m^2)*K]

qt_winimb=K_winimb*Awin*(Twin-Timb);
% [W]

%=====BILANCIO TERMICO FINALE=====

der_win=(q_solar*(1-tau_win-0.1)+qt_extwin-qt_winimb)/(rho_win*cp_win*Vwin);
% [K]

=====

q_solar= I*Aape*C*cos(Beta)*eff;   % [W]

```

LISTATO RELATIVO AL NODO 2

```

function [q_solar1,q_Ar_in,T_Ar_out,der_imb,Timb_0]=
fcn(Text,r_win,r_ape,l_imb,I,C,tau_win,Beta,eff,csb,eps_win,eps_argon,m_Ar,s_win
,T_Ar_in,Timb,Twin,time)
eml.extrinsic('prop_argon');

% _____inizializzazioni_____

q_solar1=0;
qt_winimb1=0;
cp_Ar=0;
rho_Ar=0;
cp_Ar1=0;
rho_Ar1=0;
mi_Ar1=0;
lambda_Ar1=0;
q_Ar_in=0;
q_Ar_out=0;
der_imb=0;
alfa_conv_winimb=0;

```

```

%-----
% NODO 2 IMBOCCO REATTORE
%-----

%_____inizializzazioni temperature_____

    Timb_0=Text;      % [K]
if   time==0
    Timb=Text;      % [K]
    Twin=Text;      % [K]
end

%GEOMETRIA IMBOCCO

Awin=pi*r_win^2;      % [m^2]
Aape=pi*r_ape^2;      % [m^2]
Vimb=(1/3)*pi*l_imb*((r_win^2)+(r_win*r_ape)+(r_ape^2));      % [m^3]

%PROPRIETA' ARGON ALLA TEMPERATURA DELL'IMBOCCO

if   Timb>=2000
    cp_Ar=prop_argon('cp_argon',2000,101.325);      % [J/(kg*K)]
    rho_Ar=prop_argon('rho_argon',2000,101.325);      % [kg/(m^3)]
else
    cp_Ar=prop_argon('cp_argon',Timb,101.325);      % [J/(kg*K)]
    rho_Ar=prop_argon('rho_argon',Timb,101.325);      % [kg/(m^3)]
end

%=====FLUSSI TERMICI SCAMBIATI=====

%////Potenza solare entrante////

q_solar1= I*Aape*C*tau_win*cos(Beta)*eff;      % [W]

%////Flusso scambiato con la finestra////

%calcolo del fattore di vista tra finestra e imbocco

Rj=r_win/(l_imb/2);
Sj=1+((1+Rj^2)/Rj^2);
F_winimb=0.5*(Sj-sqrt(Sj^2-4));

%irraggiamento

qrad_winimb=(csb*(Twin^4-Timb^4))/(((1-eps_win)/(eps_win*Awin))+1/(F_winimb*Awin))+((1-eps_argon)/(eps_argon*Awin)));
% [W]

```

```

if Twin==Timb % [K]
    alfa_rad_winimb=0; % [W/(m^2)*K]
else
    alfa_rad_winimb=qrad_winimb/(Awin*(Twin-Timb)); % [W/(m^2)*K]
end

%proprietà Argon a Tmedia

Tm_winimb=(Twin+Timb)/2; %[K]

if Tm_winimb>=2000 %[K]
    cp_Ar1=prop_argon('cp_argon',2000,101.325); % [J/(kg*K)]
    rho_Ar1=prop_argon('rho_argon',2000,101.325); % [kg/(m^3)]
    mi_Ar1=prop_argon('mi_argon',2000,101.325); % [Pa*s]
    lambda_Ar1=prop_argon('lambda_argon',2000,101.325); % [W/(m*K)]
else
    cp_Ar1=prop_argon('cp_argon',Tm_winimb,101.325); % [J/(kg*K)]
    rho_Ar1=prop_argon('rho_argon',Tm_winimb,101.325); % [kg/(m^3)]
    mi_Ar1=prop_argon('mi_argon',Tm_winimb,101.325); % [Pa*s]
    lambda_Ar1=prop_argon('lambda_argon',Tm_winimb,101.325); % [W/(m*K)]
end

%viscosità Argon alla Twin

if Twin>=2000 %[K]
    mi_win=prop_argon('mi_argon',2000,101.325); % [Pa*s]
else
    mi_win=prop_argon('mi_argon',Twin,101.325); % [Pa*s]
end

%convezione

w=m_Ar/(rho_Ar1*Awin); %[m/s]
Re=(w*2*r_win*rho_Ar1)/mi_Ar1;
Pr=(cp_Ar1*mi_Ar1)/lambda_Ar1;
Gr=((2*r_win)^3*rho_Ar1^2*(1/Tm_winimb)*9.81*(Twin-Timb))/mi_Ar1^2;
Gr=abs(Gr);
Ra=Gr*Pr;
if m_Ar==0 %[kg/s]
    Nu=(0.825+(0.387*Ra^(1/6))/((1+(0.492/Pr)^(9/16))^(8/27)))^2;
    alfa_conv_winimb=(Nu*lambda_Ar1)/(2*r_win); % [W/(m^2)*K]
else
    Nu=1.86*((Re*Pr*((2*r_win)/l_imb))^(1/3))*((mi_Ar1/mi_win)^(0.14));
    alfa_conv_winimb=100*(Nu*lambda_Ar1)/(2*r_win); % [W/(m^2)*K]
end

%conduttività della finestra

if Twin<1400 %[K]
    lambda_win=(1.31*10^-14)*(Twin^5)-(5.01*10^-11)*(Twin^4)+(7.55*10^-8)*(Twin^3)-(5.29*10^-5)*(Twin^2)+(1.82*10^-2)*Twin-(9.85*10^-1); % [W/(m*K)]
else
    lambda_win=(1.31*10^-14)*(1399^5)-(5.01*10^-11)*(1399^4)+(7.55*10^-8)*(1399^3)-(5.29*10^-5)*(1399^2)+(1.82*10^-2)*1399-(9.85*10^-1); % [W/(m*K)]
end

% scambio globale (irraggiamento+convezione+conduzione)

K_winimb= 1/((1/(alfa_rad_winimb+alfa_conv_winimb))+(s_win/(lambda_win*2)));
% [W/(m^2)*K]

```

```

qt_w inimbl=K_w inimb*Awin*(Twin-Timb);           % [W]

%////Flusso legato alla portata di Argon raffreddante////

T_Ar_out=Timb;           %[K]
T_ref=293.15;           %[K]

if (0.5*(T_Ar_in+T_ref))>=2000   %[K]
    cp_Ar_in=prop_argon('cp_argon',2000,101.325); % [J/(kg*K)]
else
    cp_Ar_in=prop_argon('cp_argon',0.5*(T_Ar_in+T_ref),101.325); % [J/(kg*K)]
end
if (0.5*(T_Ar_out+T_ref))>=2000   %[K]
    cp_Ar_out=prop_argon('cp_argon',2000,101.325); % [J/(kg*K)]
else
    cp_Ar_out=prop_argon('cp_argon',0.5*(T_Ar_out+T_ref),101.325); %
[J/(kg*K)]
end

q_Ar_in=m_Ar*cp_Ar_in*(T_Ar_in-T_ref); % [W]
q_Ar_out=m_Ar*cp_Ar_out*(T_Ar_out-T_ref); % [W]

```

```

%=====BILANCIO TERMICO FINALE=====

```

```

der_imb=(q_solar1*0+q_Ar_in-q_Ar_out+qt_w inimbl)/(rho_Ar*cp_Ar*Vimb); % [K]

```

LISTATO RELATIVO AL NODO 3

```

function Tape = fcn(Text, Timb, time)
eml.extrinsic('prop_argon');

```

```

%_____inizializzazioni_____

```

```

Tape=0;

```

```

%-----
% NODO 3 APERTURA REATTORE
%-----

```

```

%_____inizializzazioni temperature_____

```

```

if time==0
    Timb=Text;           %[K]
end

```

```

%=====

```

```

Tape=Timb;

```

LISTATO RELATIVO AL NODO 4

```
function [q_Ar_out2,qt_intZnOp,qt_intrear,m_Argon,der_int,Tint_0]=
fcn(Text,r_cav,s_ZnOp,l_cav,r_out,m_Ar,csb,eps_argon,eps_ZnO,eps_iso,s_rear,T_Ar
_out1,Tint,TZnOp,Trear,time)
eml.extrinsic('prop_argon');

% _____inizializzazioni_____

der_int=0;
cp_Ar=0;
rho_Ar=0;
q_Ar_in2=0;
q_Ar_out2=0;
qt_intZnOp=0;
qt_intrear=0;
cp_Ar=0;
rho_Ar=0;
cp_Ar2=0;
rho_Ar2=0;
mi_Ar2=0;
lambda_Ar2=0;
cp_Ar3=0;
rho_Ar3=0;
mi_Ar3=0;
lambda_Ar3=0;
alfa_conv_intZnOp=0;
alfa_conv_intrear=0;

%-----
% NODO 4 INTERNO CAVITA'
%-----

% _____inizializzazioni temperature_____

    Tint_0=Text;           % [K]
if time==0
    Tint=Text;           % [K]
    TZnOp=Text;         % [K]
    Trear=Text;         % [K]
end

%GEOMETRIA APERTURA/IMBOCCO/CAVITA'

r_int=r_cav-s_ZnOp;      % [m]
Aint=pi*r_int^2;        % [m^2]
Acil=pi*2*r_int*l_cav;  % [m^2]
Arearint=(pi*r_int^2)-(pi*r_out^2); % [m^2]
Vint=pi*r_int^2*l_cav;  % [m^3]
```

```

%PROPRIETA' ARGON ALLA TEMPERATURA DELL'INTERNO CAVITA'

if Tint>=2000
    cp_Ar=prop_argon('cp_argon',2000,101.325);           % [J/(kg*K)]
    rho_Ar=prop_argon('rho_argon',2000,101.325);       % [kg/(m^3)]
else
    cp_Ar=prop_argon('cp_argon',Tint,101.325);         % [J/(kg*K)]
    rho_Ar=prop_argon('rho_argon',Tint,101.325);       % [kg/(m^3)]
end

%=====FLUSSI TERMICI SCAMBIATI=====

%////Flusso legato alla portata di Argon raffreddante////

T_Ar_in=T_Ar_out1;
T_Ar_out2=Tint;    % [K]
T_ref=293.15;     % [K]

if (0.5*(T_Ar_in+T_ref))>=2000    % [K]
    cp_Ar_in=prop_argon('cp_argon',2000,101.325); % [J/(kg*K)]
else
    cp_Ar_in=prop_argon('cp_argon',0.5*(T_Ar_in+T_ref),101.325); % [J/(kg*K)]
end

if (0.5*(T_Ar_out2+T_ref))>=2000    % [K]
    cp_Ar_out=prop_argon('cp_argon',2000,101.325); % [J/(kg*K)]
else
    cp_Ar_out=prop_argon('cp_argon',0.5*(T_Ar_out2+T_ref),101.325); %
[J/(kg*K)]
end

q_Ar_in2=m_Ar*cp_Ar_in*(T_Ar_in-T_ref); % [W]
q_Ar_out2=m_Ar*cp_Ar_out*(T_Ar_out2-T_ref); % [W]

%////Flusso scambiato con le pareti interne della cavità-->ossido di zinco
reattivo////

%irraggiamento

qrad_intZnOp=(csb*Acil*(Tint^4-TZnOp^4))/((1/eps_argon)+(1/eps_ZnO)-1);
% [W]

if Tint==TZnOp    % [K]
    alfa_rad_intZnOp=0; % [W/((m^2)*K)]
else
    alfa_rad_intZnOp=qrad_intZnOp/(Acil*(Tint-TZnOp)); % [W/((m^2)*K)]
end

%proprietà Argon alla Tmedia

Tm_intZnOp=(Tint+TZnOp)/2; % [K]
if Tm_intZnOp>=2000    % [K]
    cp_Ar2=prop_argon('cp_argon',2000,101.325); % [J/(kg*K)]
    rho_Ar2=prop_argon('rho_argon',2000,101.325); % [kg/(m^3)]
    mi_Ar2=prop_argon('mi_argon',2000,101.325); % [Pa*s]
end

```

```

        lambda_Ar2=prop_argon('lambda_argon',2000,101.325);           % [W/(m*K)]
else
        cp_Ar2=prop_argon('cp_argon',Tm_intZnOp,101.325);           % [J/(kg*K)]
        rho_Ar2=prop_argon('rho_argon',Tm_intZnOp,101.325);         % [kg/(m^3)]
        mi_Ar2=prop_argon('mi_argon',Tm_intZnOp,101.325);           % [Pa*s]
        lambda_Ar2=prop_argon('lambda_argon',Tm_intZnOp,101.325);   % [W/(m*K)]
end

%viscosità Argon alla TZnOp

if    TZnOp>=2000    %[K]
        mi_ZnOp=prop_argon('mi_argon',2000,101.325);               % [Pa*s]
else
        mi_ZnOp=prop_argon('mi_argon',TZnOp,101.325);               % [Pa*s]
end

%convezione

w1=m_Ar/(rho_Ar2*Acil);           %[m/s]
Re1=(w1*2*r_int*rho_Ar2)/mi_Ar2;
Pr1=(cp_Ar2*mi_Ar2)/lambda_Ar2;
Gr1=((2*r_int)^3*rho_Ar2^2*(1/Tm_intZnOp)*9.81*(Tint-TZnOp))/mi_Ar2^2;
Gr1=abs(Gr1);
Ra1=Gr1*Pr1;
if    m_Ar==0;    %[kg/s]
        Nu1=(0.60+0.387*((Ra1/((1+(0.559/Pr1)^(9/16))^(16/9)))^(1/6)))^2;
        alfa_conv_intZnOp=(Nu1*lambda_Ar2)/(2*r_int);               % [W/((m^2)*K)]
else
        Nu1=1.86*((Re1*Pr1*((2*r_int)/l_cav))^(1/3))*((mi_Ar2/mi_ZnOp)^(0.14));
        alfa_conv_intZnOp=100*(Nu1*lambda_Ar2)/(2*r_int);         % [W/((m^2)*K)]
end

%conduttività ossido di zinco reattivo

if    TZnOp<2100    %[K]
        lambda_ZnOp=59.15*exp(-2*10^-3*TZnOp)+(3.02*10^-10)*TZnOp^3; % [W/(m*K)]
else
        lambda_ZnOp=59.15*exp(-2*10^-3*2099)+(3.02*10^-10)*2099^3; % [W/(m*K)]
end

% scambio globale (irraggiamento+convezione+conduzione)

K_intZnOp=
1/(1/((alfa_rad_intZnOp+alfa_conv_intZnOp))+(log((r_int+s_ZnOp/2)/r_int)*2*r_int
)/(2*lambda_ZnOp));           % [W/((m^2)*K)]
qt_intZnOp=K_intZnOp*Acil*(Tint-TZnOp);           % [W]

%////Flusso scambiato con il fondo del reattore lato isolante////

%calcolo fattori di vista tra interno cavità e fondo reattore

Rj=r_int/l_cav;
Ri=(r_int-r_out)/l_cav;
S=1+((1+Rj^2)/Ri^2);
F_rearint=0.5*(S-sqrt(S^2-4*(r_int/(r_int-r_out))^2));
F_intrear=(Arearint/Aint)*F_rearint;
%irraggiamento

if    Tint>=Trear    %[K]

```

```

        grad_intrear=(csb*(Tint^4-Trear^4)/((1-
eps_argon)/(eps_argon*Aint))+1/(F_intrear*Aint))+((1-
eps_iso)/(eps_iso*Arearint)); % [W]
else grad_intrear=(csb*(Tint^4-Trear^4)/((1-
eps_argon)/(eps_argon*Aint))+1/(F_rearint*Arearint))+((1-
eps_iso)/(eps_iso*Arearint)); % [W]
end

if Tint==Trear % [K]
    alfa_rad_intrear=0; % [W/((m^2)*K)]
else
    alfa_rad_intrear=grad_intrear/(Aint*(Tint-Trear)); % [W/((m^2)*K)]
end

%proprietà Argon a Tmedia

Tm_intrear=(Tint+Trear)/2; % [K]

if Tm_intrear>=2000 % [K]
    cp_Ar3=prop_argon('cp_argon',2000,101.325); % [J/(kg*K)]
    rho_Ar3=prop_argon('rho_argon',2000,101.325); % [kg/(m^3)]
    mi_Ar3=prop_argon('mi_argon',2000,101.325); % [Pa*s]
    lambda_Ar3=prop_argon('lambda_argon',2000,101.325); % [W/(m*K)]
else
    cp_Ar3=prop_argon('cp_argon',Tm_intrear,101.325); % [J/(kg*K)]
    rho_Ar3=prop_argon('rho_argon',Tm_intrear,101.325); % [kg/(m^3)]
    mi_Ar3=prop_argon('mi_argon',Tm_intrear,101.325); % [Pa*s]
    lambda_Ar3=prop_argon('lambda_argon',Tm_intrear,101.325); % [W/(m*K)]
end

%viscosità Argon alla Trear

if Trear>=2000 % [K]
    mi_rear=prop_argon('mi_argon',2000,101.325); % [Pa*s]
else
    mi_rear=prop_argon('mi_argon',Trear,101.325); % [Pa*s]
end

%convezione

w2=m_Ar/(rho_Ar3*Aint); % [m/s]
Re2=(w2^2*r_int*rho_Ar3)/mi_Ar3;
Pr2=(cp_Ar3*mi_Ar3)/lambda_Ar3;
Gr2=((2*r_int)^3*rho_Ar3^2*(1/Tm_intrear)*9.81*(Tint-Trear))/mi_Ar3^2;
Gr2=abs(Gr2);
Ra2=Gr2*Pr2;
if m_Ar==0 % [kg/s]
    Nu2=(0.825+(0.387*Ra2^(1/6))/((1+(0.492/Pr2)^(9/16))^(8/27)))^2;
    alfa_conv_intrear=(Nu2*lambda_Ar3)/(2*r_int); % [W/((m^2)*K)]
else
    Nu2=1.86*((Re2*Pr2*((2*r_int)/l_cav))^(1/3))*((mi_Ar3/mi_rear)^(0.14));
    alfa_conv_intrear=100*(Nu2*lambda_Ar3)/(2*r_int); % [W/((m^2)*K)]
end

%conduttività dello spessore di isolante

if Trear<2073 % [K]
    lambda_rear=(1.07*10^-7)*(Trear^2)-(8.35*10^-5)*Trear+0.17; % [W/(m*K)]
else
    lambda_rear=(1.07*10^-7)*(2072^2)-(8.35*10^-5)*2072+0.17; % [W/(m*K)]
end

```



```

% scambio globale (irraggiamento+convezione+conduzione)

K_intrear=
1/((1/(alfa_rad_intrear+alfa_conv_intrear))+(s_rear/(lambda_rear*2)*(Aint/Areari
nt))); % [W/(m^2)*K]
qt_intrear=K_intrear*Aint*(Tint-Trear); % [W]

%=====

m_Argon=m_Ar; % [kg/s]

%=====BILANCIO TERMICO FINALE=====

der_int=(q_Ar_in2-q_Ar_out2-qt_intZnOp-qt_intrear)/(rho_Ar*cp_Ar*Vint); % [K]

```

LISTATO RELATIVO AL NODO 5

```

function
[q_solar4,q_react,qt_ZnOpZnOt,r_react,s_ZnOp,der_m_ZnOp,controllo_s,m_ZnOp_01,de
r_ZnOp,TZnOp_0]=
fcn(Text,m_ZnOp_0,r_cav,rho_ZnO,l_cav,r_ape,r_out,I,tau_win,C,eff,Ko,Ea,R,csb,ep
s_argon,eps_ZnO,m_Ar,eps_iso,s_rear,s_ZnOt,m_ZnOp,TZnOp,Tape,Tint,TZnOt,Trear,ti
me)
eml.extrinsic('prop_argon');

%_____inizializzazioni_____

der_ZnOp=0;
q_solar4=0;
q_react=0;
qt_apeZnOp1=0;
qt_intZnOp1=0;
qt_ZnOpZnOt=0;
qt_ZnOprear1=0;
der_m_ZnOp=0;
m_ZnOp_01=0;
r_react=0;
s_ZnOp=0;
cp_Ar=0;
rho_Ar=0;
mi_Ar=0;
lambda_Ar=0;
alfa_conv_intZnOp=0;

%-----
% NODO 5 OSSIDO DI ZINCO REATTIVO
%-----

%_____inizializzazioni temperature e massa ossido di zinco introdotto_____

TZnOp_0=Text; % [K]

```

```

if time==0
    TZnOp=Text;           % [K]
    TZnOt=Text;           % [K]
    Trear=Text;           % [K]
    Tape=Text;            % [K]
    Tint=Text;            % [K]
    m_ZnOp=m_ZnOp_0;      % [kg]
end

%GEOMETRIA REATTORE

r_int=r_cav-s_ZnOp;      % [m]
Aape=pi*r_ape^2;         % [m^2]
AZnOp=(pi*(2*(r_int+s_ZnOp/2))*l_cav); % [m^2]
Acil=pi*r_int*2*l_cav;  % [m^2]
Arearint=(pi*r_int^2)-(pi*r_out^2); % [m^2]
Vreact=pi*r_cav^2*l_cav; % [m^3]

% CALCOLO DEL CP DELL'OSSIDO DI ZINCO
% FORMULA DA UTILIZZARE (VALIDA FINO A 2000 K)

if TZnOp<=693 % [K]
    cp_ZnOp=(-3.03*10^-9)*(TZnOp^4)+(7.34*10^-6)*(TZnOp^3)-
(6.80*10^-3)*(TZnOp^2)+(3.01*TZnOp)+41.6; % [J/(kg*K)]
else if TZnOp<=2000 % [K]
    cp_ZnOp=(-1.06*10^-5)*(TZnOp^2)+(1.27*10^-1)*TZnOp+522.6; %
[J/(kg*K)]
else cp_ZnOp=(-1.06*10^-5)*(2000^2)+(1.27*10^-1)*2000+522.6; %
[J/(kg*K)]
end
end

%=====FLUSSI TERMICI SCAMBIATI=====

%////Potenza solare entrante////

q_solar4=I*Aape*tau_win*C*eff*0.23; % [W]

%////Reazione di dissociazione termica---->>>Calore endotermico di reazione////

m_ZnOp_01=m_ZnOp_0; % [kg]
VZnOp=m_ZnOp/rho_ZnO; % [m^3]
deltaHr=5.96*10^6-161.32*TZnOp-2.66*10^-2*(TZnOp^2); % [J/kg]

if TZnOp<1600 % [K]
    r_react=0; % [kg/s]
else r_react=(Ko*exp(-Ea/(R*TZnOp)))*VZnOp; % [kg/s]
end

q_react=r_react*deltaHr; % [W]

if VZnOp<=Vreact % [m^3]

```

```

        s_ZnOp=r_cav-sqrt(r_cav^2-(m_ZnOp/(rho_Zn0*pi*l_cav))); % [m]
else s_ZnOp=0; % [m]
end

der_m_ZnOp=-r_react; % [kg/s]
if m_ZnOp<=(0.6*m_ZnOp_0) % [kg]
    controllo_s=1;
else controllo_s=0;
end

if (I<1&&r_react==0&&m_ZnOp<m_ZnOp_0)
    controllo_s=1;
end

%CALCOLO DEI FATTORI DI VISTA TRA PARETI CAVITA', APERTURA E FONDO REATTORE

Rj=r_ape/l_cav;
Ri=(r_int-r_out)/l_cav;
S=1+((1+Rj^2)/Ri^2);
F_rearape=0.5*(S-sqrt(S^2-4*(r_ape/(r_int-r_out))^2));
F_aperear=(Arearint/Aape)*F_rearape;
F_apeZnOp=1-F_aperear;
F_ZnOpape=(Aape/Acil)*F_apeZnOp;
F_rearZnOp=1-F_rearape;
F_ZnOprear=(Arearint/Acil)*F_rearZnOp;

%////Flusso scambiato con l'apertura////

%irraggiamento

if TZnOp>=Tape % [K]
    qrad_apeZnOp=(csb*(TZnOp^4-Tape^4))/(((1-eps_argon)/(eps_argon*Aape))+1/(F_ZnOpape*Acil))+((1-eps_Zn0)/(eps_Zn0*Acil)));
% [W]
else qrad_apeZnOp=(csb*(TZnOp^4-Tape^4))/(((1-eps_argon)/(eps_argon*Aape))+1/(F_apeZnOp*Aape))+((1-eps_Zn0)/(eps_Zn0*Acil)));
% [W]
end

if Tape==TZnOp % [K]
    alfa_rad_apeZnOp=0; % [W/((m^2)*K)]
else
    alfa_rad_apeZnOp=qrad_apeZnOp/(Acil*(TZnOp-Tape)); % [W/((m^2)*K)]
end

%conduttività ossido di zinco reattivo

if TZnOp<2100 % [K]
    lambda_ZnOp=59.15*exp(-2*10^-3*TZnOp)+(3.02*10^-10)*TZnOp^3; % [W/(m*K)]
else lambda_ZnOp=59.15*exp(-2*10^-3*2099)+(3.02*10^-10)*2099^3; % [W/(m*K)]
end

% scambio globale (irraggiamento+conduzione)

K_apeZnOp=1/(((1/alfa_rad_apeZnOp)*((r_int+s_ZnOp/2)/r_int))+((log((r_int+s_ZnOp/2)/r_int)*(r_int+s_ZnOp/2)^2)/(2*lambda_ZnOp))); % [W/((m^2)*K)]
qt_apeZnOp1=K_apeZnOp*AZnOp*(Tape-TZnOp); % [W]

```

```

%////Flusso scambiato con l'interno della cavità////

%irraggiamento

qrad_intZnOp=(csb*Acil*(TZnOp^4-Tint^4))/((1/eps_argon)+(1/eps_ZnO)-1);
%[W]

if      Tint==TZnOp           % [K]
      alfa_rad_intZnOp=0;           % [W/(m^2)*K]
else
      alfa_rad_intZnOp=qrad_intZnOp/(Acil*(TZnOp-Tint));           % [W/(m^2)*K]
end

%proprietà Argon alla Tmedia

Tm_intZnOp=(Tint+TZnOp)/2;           % [K]
if      Tm_intZnOp>=2000           % [K]
      cp_Ar=prop_argon('cp_argon',2000,101.325);           % [J/(kg*K)]
      rho_Ar=prop_argon('rho_argon',2000,101.325);           % [kg/(m^3)]
      mi_Ar=prop_argon('mi_argon',2000,101.325);           % [Pa*s]
      lambda_Ar=prop_argon('lambda_argon',2000,101.325);           % [W/(m*K)]
else
      cp_Ar=prop_argon('cp_argon',Tm_intZnOp,101.325);           % [J/(kg*K)]
      rho_Ar=prop_argon('rho_argon',Tm_intZnOp,101.325);           % [kg/(m^3)]
      mi_Ar=prop_argon('mi_argon',Tm_intZnOp,101.325);           % [Pa*s]
      lambda_Ar=prop_argon('lambda_argon',Tm_intZnOp,101.325);           % [W/(m*K)]
end

%viscosità Argon alla TZnOp

if      TZnOp>=2000           % [K]
      mi_ZnOp=prop_argon('mi_argon',2000,101.325);           % [Pa*s]
else
      mi_ZnOp=prop_argon('mi_argon',TZnOp,101.325);           % [Pa*s]
end

%convezione

w=m_Ar/(rho_Ar*Acil);           % [m/s]
Re=(w^2*r_int*rho_Ar)/mi_Ar;
Pr=(cp_Ar*mi_Ar)/lambda_Ar;
Gr=((2*r_int)^3*rho_Ar^2*(1/Tm_intZnOp)*9.81*(Tint-TZnOp))/mi_Ar^2;
Gr=abs(Gr);
Ra=Gr*Pr;
if      m_Ar==0;           % [kg/s]
      Nu=(0.60+0.387*(Ra/((1+(0.559/Pr)^(9/16))^(16/9))))^(1/6))^2;
      alfa_conv_intZnOp=(Nu*lambda_Ar)/(2*r_int);           %
[W/(m^2)*K]
else
      Nu=1.86*((Re*Pr*((2*r_int)/l_cav))^(1/3))*((mi_Ar/mi_ZnOp)^(0.14));
      alfa_conv_intZnOp=100*(Nu*lambda_Ar)/(2*r_int);           %
[W/(m^2)*K]
end

% scambio globale (irraggiamento+convezione+conduzione)
K_intZnOp=
1/(((1/(alfa_rad_intZnOp+alfa_conv_intZnOp))*((r_int+s_ZnOp/2)/r_int))+((log((r_
int+s_ZnOp/2)/r_int)*2*(r_int+s_ZnOp/2))/(2*lambda_ZnOp)));           % [W/(m^2)*K]
qt_intZnOp1=K_intZnOp*AZnOp*(Tint-TZnOp);           % [W]

```

```

%////Flusso scambiato con il fondo del reattore lato isolante////

%irraggiamento

if TznOp>=Trear % [K]
    grad_rearZnOp=(csb*(TznOp^4-Trear^4))/(((1-eps_iso)/(eps_iso*Arearint))+1/(F_ZnOprear*Acil))+((1-eps_ZnO)/(eps_ZnO*Acil)); % [W]
else grad_rearZnOp=(csb*(TznOp^4-Trear^4))/(((1-eps_iso)/(eps_iso*Arearint))+1/(F_rearZnOp*Arearint))+((1-eps_ZnO)/(eps_ZnO*Acil)); % [W]
end

if Trear==TznOp % [K]
    alfa_rad_rearZnOp=0; % [W/((m^2)*K)]
else
    alfa_rad_rearZnOp=grad_rearZnOp/(Acil*(TznOp-Trear)); % [W/((m^2)*K)]
end

%conduttività dello spessore di isolante

if Trear<2073 % [K]
    lambda_rear=(1.07*10^-7)*(Trear^2)-(8.35*10^-5)*Trear+0.17; % [W/(m*K)]
else
    lambda_rear=(1.07*10^-7)*(2072^2)-(8.35*10^-5)*2072+0.17; % [W/(m*K)]
end

% scambio globale (irraggiamento+conduzione)

K_rearZnOp=1/(((1/alfa_rad_rearZnOp)*((r_int+s_ZnOp/2)/r_int))+s_rear/(lambda_rear*2))*(AZnOp/Arearint)+((log((r_int+s_ZnOp/2)/r_int)*(r_int+s_ZnOp/2)^2)/(2*lambda_ZnOp)); % [W/((m^2)*K)]
qt_ZnOprear1=K_rearZnOp*AZnOp*(TznOp-Trear); % [W]

%////Flusso scambiato con lo strato di ossido di zinco fisso (solo conduzione)////

%conduttività ossido di zinco fisso

if TznOt<2100 % [K]
    lambda_ZnOt=59.15*exp(-2*10^-3*TznOt); % [W/(m*K)]
else
    lambda_ZnOt=59.15*exp(-2*10^-3*2099); % [W/(m*K)]
end

K_ZnOpZnOt=
1/(((r_int+s_ZnOp/2)^2)*((log((r_int+s_ZnOp)/(r_int+s_ZnOp/2))/(2*lambda_ZnOp))+log((r_int+s_ZnOp+s_ZnOt/2)/(r_int+s_ZnOp))/(2*lambda_ZnOt)))); % [W/((m^2)*K)]
qt_ZnOpZnOt=K_ZnOpZnOt*AZnOp*(TznOp-TznOt); % [W]

%=====BILANCIO TERMICO FINALE=====00

der_ZnOp=(q_solar4-q_react+qt_apeZnOp1+qt_intZnOp1-qt_ZnOprear1-qt_ZnOpZnOt)/(rho_ZnO*cp_ZnOp*VZnOp); % [K]

```

LISTATO RELATIVO AL NODO 6

```
function [qt_ZnOtiso,der_ZnOt,TZnOt_0]=
fcn(Text,r_cav,s_ZnOp,l_cav,s_ZnOt,s_iso,rho_ZnO,TZnOt,TZnOp,Tiso,time)

%_____inizializzazioni_____

der_ZnOt=0;
qt_ZnOtiso=0;
qt_ZnOpZnOt1=0;

%-----
% NODO 6 SPESSORE DI OSSIDO DI ZINCO FISSO
%-----

%_____inizializzazioni temperature_____

TZnOt_0=Text;           % [K]
if time==0
    TZnOt=Text;         % [K]
    Tiso=Text;          % [K]
    TZnOp=Text;         % [K]
end

%GEOMETRIA REATTORE

r_int=r_cav-s_ZnOp;           % [m]
AZnOp=(pi*(2*(r_int+s_ZnOp/2))*l_cav); % [m^2]
AZnOt=(pi*(2*(r_int+s_ZnOp+s_ZnOt/2))*l_cav); % [m^2]
VZnOt=((r_int+s_ZnOp+s_ZnOt)^2-(r_int+s_ZnOp)^2)*pi*l_cav); % [m^3]

% CALCOLO DEL CP DELL'OSSIDO DI ZINCO
% FORMULA DA UTILIZZARE (VALIDA FINO A 2000 K)

if TZnOt<=693 % [K]
    cp_ZnOt=(-3.03*10^-9)*(TZnOt^4)+(7.34*10^-6)*(TZnOt^3)-
(6.80*10^-3)*(TZnOt^2)+(3.01*TZnOt)+41.6; % [J/(kg*K)]
else if TZnOt<=2000 % [K]
    cp_ZnOt=(-1.06*10^-5)*(TZnOt^2)+(1.27*10^-1)*TZnOt+522.6; %
[J/(kg*K)]
else cp_ZnOt=(-1.06*10^-5)*(2000^2)+(1.27*10^-1)*2000+522.6; %
[J/(kg*K)]
end
end

%=====FLUSSI TERMICI SCAMBIATI=====

%////Flusso scambiato con lo strato di ossido di zinco reattivo (solo
conduzione)////

%conduttività ossido di zinco reattivo
```

```

if TzOp<2100 % [K]
    lambda_ZnOp=59.15*exp(-2*10^-3*TzOp)+(3.02*10^-10)*TzOp^3; % [W/(m*K)]
else lambda_ZnOp=59.15*exp(-2*10^-3*2099)+(3.02*10^-10)*2099^3; % [W/(m*K)]
end

%conduttività ossido di zinco fisso

if TzOt<2100 % [K]
    lambda_ZnOt=59.15*exp(-2*10^-3*TzOt); % [W/(m*K)]
else lambda_ZnOt=59.15*exp(-2*10^-3*2099); % [W/(m*K)]
end

K_ZnOpZnOt=
1/(((r_int+s_ZnOp/2)*2)*((log((r_int+s_ZnOp)/(r_int+s_ZnOp/2))/(2*lambda_ZnOp))+
(log((r_int+s_ZnOp+s_ZnOt/2)/(r_int+s_ZnOp))/(2*lambda_ZnOt)))); %
[W/(m^2)*K]
qt_ZnOpZnOt1=K_ZnOpZnOt*AZnOp*(TzOp-TzOt); % [W]

%////Flusso scambiato con lo strato di isolante in ossido di alluminio (solo
conduzione)////

%conduttività isolante

if Tiso<2073 % [K]
    lambda_iso=(1.07*10^-7)*(Tiso^2)-(8.35*10^-5)*Tiso+0.17; % [W/(m*K)]
else lambda_iso=(1.07*10^-7)*(2072^2)-(8.35*10^-5)*2072+0.17; % [W/(m*K)]
end

K_ZnOtiso=
1/(((r_int+s_ZnOp+s_ZnOt/2)*2)*((log((r_int+s_ZnOp+s_ZnOt)/(r_int+s_ZnOp+s_ZnOt/
2))/(2*lambda_ZnOt))+((log((r_int+s_ZnOp+s_ZnOt+s_iso/2)/(r_int+s_ZnOp+s_ZnOt))/(
2*lambda_iso)))); % [W/(m^2)*K]
qt_ZnOtiso=K_ZnOtiso*AZnOt*(TzOt-Tiso); % [W]

%=====BILANCIO TERMICO FINALE=====

der_ZnOt=(qt_ZnOpZnOt1-qt_ZnOtiso)/(rho_ZnO*cp_ZnOt*VZnOt); % [K]

```

LISTATO RELATIVO AL NODO 7

```

function [qt_isofibers,der_iso,Tiso_0]=
fcn(Text,q_iso_rear,q_mant_rear,V_iso_rear,r_cav,s_ZnOp,s_ZnOt,l_cav,s_iso,s_fib
ers,rho_iso,Tiso,TzOt,Tfibers,time)
%_____inizializzazioni_____

der_iso=0;
qt_isofibers=0;
qt_ZnOtisol=0;

```

```

%-----
% NODO 7 SPESSORE DI ISOLANTE LUNGO LA CAVITA'
%-----

%_____inizializzazioni temperature_____

Tiso_0=Text;           %[K]
if time==0
    Tiso=Text;         %[K]
    Tfibers=Text;     %[K]
    TZnOt=Text;       %[K]
end

%GEOMETRIA REATTORE

r_int=r_cav-s_ZnOp;
 %[m]
AZnOt=(pi*(2*(r_int+s_ZnOp+s_ZnOt/2))*l_cav);
 %[m^2]
Aiso=(pi*(2*(r_int+s_ZnOp+s_ZnOt+s_iso/2))*l_cav);
 %[m^2]
Aisoext=Aiso*(l_cav)/l_cav;
Viso=((r_int+s_ZnOp+s_ZnOt+s_iso)^2-(r_int+s_ZnOp+s_ZnOt)^2)*pi*l_cav);
 %[m^3]
Viso=Viso+V_iso_rear;

% CALCOLO DEL CP DELL'ISOLANTE (80% Al2O3)
%FORMULA VALIDA FINO A 1600 K

if Tiso<=810 %[K]
    cp_AlO=(-4.33*10^-9)*(Tiso^4)+(1.24*10^-5)*(Tiso^3)-(1.39*10^-
2)*(Tiso^2)+(7.53*Tiso)-528.0;  %[J/(kg*K)]
else if Tiso<=1600 %[K]
    cp_AlO=(-6.249*10^-10)*(Tiso^4)+(2.885*10^-6)*(Tiso^3)-
(5.0048*10^-3)*(Tiso^2)+(4.024*Tiso)-40.92;  %[J/(kg*K)]
else cp_AlO=(-6.249*10^-10)*(1600^4)+(2.885*10^-6)*(1600^3)-
(5.0048*10^-3)*(1600^2)+(4.024*1600)-40.92;  %[J/(kg*K)]
end
end

% CALCOLO DEL CP DELL'ISOLANTE (20% SiO2)
%FORMULA VALIDA FINO A 2000 K

if Tiso<=543 %[K]
    cp_SiO=(-1.80*10^-3)*(Tiso^2)+(2.59*Tiso)+122.73;  %[J/(kg*K)]
else if Tiso<=2000 %[K]
    cp_SiO=(-1.03*10^-10)*(Tiso^4)+(6.20*10^-7)*(Tiso^3)-(1.40*10^-
3)*(Tiso^2)+(1.50*Tiso)+525.83;  %[J/(kg*K)]
else cp_SiO=(-1.03*10^-10)*(2000^4)+(6.20*10^-7)*(2000^3)-(1.40*10^-
3)*(2000^2)+(1.50*2000)+525.83;  %[J/(kg*K)]
end
end

cp_iso=0.8*cp_AlO+0.2*cp_SiO;

%=====FLUSSI TERMICI SCAMBIATI=====0

```



```

%////Flusso scambiato con lo strato di ossido di zinco fisso (solo
conduzione)////

% conduttività ossido di zinco fisso

if      TZnOt<2100  %[K]
        lambda_ZnOt=59.15*exp(-2*10^-3*TZnOt); % [W/(m*K)]
else    lambda_ZnOt=59.15*exp(-2*10^-3*2099); % [W/(m*K)]
end

% conduttività isolante

if      Tiso<2073  %[K]
        lambda_iso=(1.07*10^-7)*(Tiso^2)-(8.35*10^-5)*Tiso+0.17; % [W/(m*K)]
else    lambda_iso=(1.07*10^-7)*(2072^2)-(8.35*10^-5)*2072+0.17; % [W/(m*K)]
end

K_ZnO_tiso=
1/(((r_int+s_ZnOp+s_ZnOt/2)*2)*((log((r_int+s_ZnOp+s_ZnOt)/(r_int+s_ZnOp+s_ZnOt/
2)))/(2*lambda_ZnOt))+((log((r_int+s_ZnOp+s_ZnOt+s_iso/2)/(r_int+s_ZnOp+s_ZnOt)))/(
2*lambda_iso)))); % [W/((m^2)*K)]
qt_ZnO_tisol=K_ZnO_tiso*A_ZnOt*(TZnOt-Tiso); % [W]

%////Flusso scambiato con il mantello interno in fibra di alluminio (solo
conduzione)////

%conduttività fibre di alluminio

if      Tfibers<2073  %[K]
        lambda_fibers=(1.78*10^-11)*(Tfibers^4)-(9.79*10^-
8)*(Tfibers^3)+(2.02*10^-4)*(Tfibers^2)-(1.90*10^-1)*Tfibers+75.77; % [W/(m*K)]
else    lambda_fibers=(1.78*10^-11)*(2072^4)-(9.79*10^-8)*(2072^3)+(2.02*10^-
4)*(2072^2)-(1.90*10^-1)*2072+75.77; % [W/(m*K)]
end

K_iso_fibers=
1/(((r_int+s_ZnOp+s_ZnOt+s_iso/2)*2)*((log((r_int+s_ZnOp+s_ZnOt+s_iso)/(r_int+s
_ZnOp+s_ZnOt+s_iso/2)))/(2*lambda_iso))+((log((r_int+s_ZnOp+s_ZnOt+s_iso+s_fibers/2
)/(r_int+s_ZnOp+s_ZnOt+s_iso)))/(2*lambda_fibers)))); % [W/((m^2)*K)]
qt_iso_fibers=K_iso_fibers*A_isoext*(Tiso-Tfibers); % [W]

%===== %BILANCIO TERMICO FINALE=====

der_iso=(q_iso_rear-q_mant_rear+qt_ZnO_tisol-qt_iso_fibers)/(rho_iso*cp_iso*Viso);
%[K]

```

LISTATO RELATIVO AL NODO 8

```

function [qt_fibersmantle,der_fibers,Tfibers_0]=
fcn(Text,r_cav,s_ZnOp,s_ZnOt,l_cav,s_iso,s_fibers,s_mantle,lambda_mantle,Tfibers
,Tiso,Tmantle,rho_fibers,time)

```

```

%_____inizializzazioni_____

der_fibers=0;
qt_isofibers1=0;
qt_fibersmantle=0;

%-----
% NODO 8 SPESSORE FIBRE DI ALLUMINIO
%-----

%_____inizializzazioni temperature_____

Tfibers_0=Text;           % [K]
if time==0
    Tfibers=Text;         % [K]
    Tmantle=Text;        % [K]
    Tiso=Text;           % [K]
end

%GEOMETRIA REATTORE

r_int=r_cav-s_ZnOp; % [m]
L=l_cav;           % [m]
Aiso=(pi*(2*(r_int+s_ZnOp+s_ZnOt+s_iso/2))*L);           % [m^2]
Afibers=(pi*(2*(r_int+s_ZnOp+s_ZnOt+s_fibers/2))*L);
% [m^2]
Vfibers= ((r_int+s_ZnOp+s_ZnOt+s_iso+s_fibers)^2-
(r_int+s_ZnOp+s_ZnOt+s_iso)^2)*pi*L);           % [m^3]

% CALCOLO DEL CP DELLE FIBRE IN OSSIDO DI ALLUMINIO
% FORMULA DA UTILIZZARE (VALIDA FINO A 1600 K)

if Tfibers<=810 % [K]
    cp_fibers=(-4.33*10^-9)*(Tfibers^4)+(1.24*10^-5)*(Tfibers^3)-
(1.39*10^-2)*(Tfibers^2)+(7.53*Tfibers)-528.0;           % [J/(kg*K)]
else if Tfibers<=1600 % [K]
    cp_fibers=(-6.249*10^-10)*(Tfibers^4)+(2.885*10^-6)*(Tfibers^3)-
(5.0048*10^-3)*(Tfibers^2)+(4.024*Tfibers)-40.92; % [J/(kg*K)]
    else cp_fibers=(-6.249*10^-10)*(1600^4)+(2.885*10^-6)*(1600^3)-
(5.0048*10^-3)*(1600^2)+(4.024*1600)-40.92; % [J/(kg*K)]
end
end

%=====FLUSSI TERMICI SCAMBIATI=====
%////Flusso scambiato con lo strato di isolante (solo conduzione)////

% conduttività isolante

if Tiso<2073 % [K]
    lambda_iso=(1.07*10^-7)*(Tiso^2)-(8.35*10^-5)*Tiso+0.17; % [W/(m*K)]
else
    lambda_iso=(1.07*10^-7)*(2072^2)-(8.35*10^-5)*2072+0.17; % [W/(m*K)]
end

```

```

%conduttività fibre di alluminio

if      Tfibers<2073  %[K]
    lambda_fibers=(1.78*10^-11)*(Tfibers^4)-(9.79*10^-
8)*(Tfibers^3)+(2.02*10^-4)*(Tfibers^2)-(1.90*10^-1)*Tfibers+75.77; % [W/(m*K)]
else    lambda_fibers=(1.78*10^-11)*(2072^4)-(9.79*10^-8)*(2072^3)+(2.02*10^-
4)*(2072^2)-(1.90*10^-1)*2072+75.77; % [W/(m*K)]
end

K_isofibers=
1/(((r_int+s_ZnOp+s_ZnOt+s_iso/2)*2)*((log((r_int+s_ZnOp+s_ZnOt+s_iso)/(r_int+s_
ZnOp+s_ZnOt+s_iso/2))/(2*lambda_iso))+((log((r_int+s_ZnOp+s_ZnOt+s_iso+s_fibers/2
)/(r_int+s_ZnOp+s_ZnOt+s_iso))/(2*lambda_fibers)))); % [W/((m^2)*K)]
qt_isofibers1=K_isofibers*Aiso*(Tiso-Tfibers); % [W]

%////Flusso scambiato con il mantello esterno in alluminio (solo conduzione)////

K_fibersmantle=
1/(((r_int+s_ZnOp+s_ZnOt+s_iso+s_fibers/2)*2)*((log((r_int+s_ZnOp+s_ZnOt+s_iso+s
_fibers)/(r_int+s_ZnOp+s_ZnOt+s_iso+s_fibers/2))/(2*lambda_fibers))+((log((r_int+
s_ZnOp+s_ZnOt+s_iso+s_fibers+s_mantle/2)/(r_int+s_ZnOp+s_ZnOt+s_iso+s_fibers)))/(
2*lambda_mantle)))); % [W/((m^2)*K)]
qt_fibersmantle=K_fibersmantle*Afibers*(Tfibers-Tmantle); % [W]

%===== %BILANCIO TERMICO FINALE=====

der_fibers=(qt_isofibers1-qt_fibersmantle)/(rho_fibers*cp_fibers*Vfibers);
%[K]

```

LISTATO RELATIVO AL NODO 9

```

function [qt_mantleext,der_mantle,Tmantle_0]=
fcn(r_cav,s_ZnOp,s_ZnOt,s_iso,s_fibers,s_mantle,l_cav,cp_mantle,rho_mantle,lambda
a_mantle,csb,eps_mantle,vel_react,Tmantle,Text,Tfibers,time)
eml.extrinsic('prop_aria');

%_____inizializzazioni_____

der_mantle=0;
qt_mantleext=0;
qt_fibersmantle1=0;
cp_ext=0;
rho_ext=0;
mi_ext=0;
lambda_ext=0;

%-----
% NODO 9 MANTELLO ESTERNO IN ALLUMINIO
%-----

%_____inizializzazioni temperature_____

Tmantle_0=Text; % [K]

```

```

if time==0
    Tmantle=Text; %[K]
    Tfibers=Text;      %[K]
end

%GEOMETRIA REATTORE

r_int=r_cav-s_ZnOp; %[m]
L=l_cav;      %[m]
Afibers=(pi*(2*(r_int+s_ZnOp+s_ZnOt+s_iso+s_fibers/2))*L);
%[m^2]
Amantle=(pi*(2*(r_int+s_ZnOp+s_ZnOt+s_iso+s_fibers+s_mantle/2))*L);
%[m^2]
Amantleext=(r_int+s_ZnOp+s_ZnOt+s_iso+s_fibers+s_mantle)*2*pi*L;
%[m^2]
Vmantle=((r_int+s_ZnOp+s_ZnOt+s_iso+s_fibers+s_mantle)^2-
(r_int+s_ZnOp+s_ZnOt+s_iso+s_fibers)^2)*pi*L);      %[m^3]

%=====FLUSSI TERMICI SCAMBIATI=====

%////Flusso scambiato con lo strato di fibre di alluminio (solo conduzione)////

%conduttività fibre di alluminio

if Tfibers<2073 %[K]
    lambda_fibers=(1.78*10^-11)*(Tfibers^4)-(9.79*10^-
8)*(Tfibers^3)+(2.02*10^-4)*(Tfibers^2)-(1.90*10^-1)*Tfibers+75.77; %[W/(m*K)]
else lambda_fibers=(1.78*10^-11)*(2072^4)-(9.79*10^-8)*(2072^3)+(2.02*10^-
4)*(2072^2)-(1.90*10^-1)*2072+75.77; %[W/(m*K)]
end

K_fibersmantle=
1/(((r_int+s_ZnOp+s_ZnOt+s_iso+s_fibers/2)*2)*((log((r_int+s_ZnOp+s_ZnOt+s_iso+s
_fibers)/(r_int+s_ZnOp+s_ZnOt+s_iso+s_fibers/2))/(2*lambda_fibers))+((log((r_int+
s_ZnOp+s_ZnOt+s_iso+s_fibers+s_mantle/2)/(r_int+s_ZnOp+s_ZnOt+s_iso+s_fibers)))/(
2*lambda_mantle)))); %[W/((m^2)*K)]
qt_fibersmantle1=K_fibersmantle*Afibers*(Tfibers-Tmantle);      %[W]

%////Flusso scambiato con l'aria esterna////

%irraggiamento

qrad_mantleext=csb*eps_mantle*Amantleext*(Tmantle^4-Text^4); %[W]
if Tmantle==Text %[K]
    alfa_rad_mantleext=0; %[W/((m^2)*K)]
else
    alfa_rad_mantleext=qrad_mantleext/(Amantleext*(Tmantle-Text)); %[
W/((m^2)*K)]
end

%proprietà aria esterna a Tmedia

Tm_mantleext=(Tmantle+Text)/2; %[K]
if Tm_mantleext>=2000 %[K]

```

```

        cp_ext=prop_aria('cp_air',2000,101.325); %
[J/(kg*K)]
        rho_ext=prop_aria('rho_air',2000,101.325); %
[kg/(m^3)]
        mi_ext=prop_aria('mi_air',2000,101.325); % [Pa*s]
        lambda_ext=prop_aria('lambda_air',2000,101.325); % [W/(m*K)]
else
        cp_ext=prop_aria('cp_air',Tm_mantleext,101.325); %
[J/(kg*K)]
        rho_ext=prop_aria('rho_air',Tm_mantleext,101.325); %
[kg/(m^3)]
        mi_ext=prop_aria('mi_air',Tm_mantleext,101.325); % [Pa*s]
        lambda_ext=prop_aria('lambda_air',Tm_mantleext,101.325); % [W/(m*K)]
end

%convezione

nu_ext=mi_ext/rho_ext; %[(m^2)/s]
Gr=((2*(r_int+s_ZnOp+s_ZnOt+s_iso+s_fibers+s_mantle))^3*rho_ext^2*(1/Tm_mantleext)*9.81*(Tmantle-Text))/mi_ext^2;
Gr=abs(Gr);
Pr=(cp_ext*mi_ext)/lambda_ext;
Ra=Gr*Pr;
if vel_react==0 %[rad/s]
    Nu=(0.60+0.387*((Ra/((1+(0.559/Pr)^(9/16))^(16/9))))^(1/6)))^2;
else
Nu=0.318*(((vel_react*(2*(r_int+s_ZnOp+s_ZnOt+s_iso+s_fibers+s_mantle))^2)/(2*nu_ext))^0.571);
end

alfa_conv_mantleext=(Nu*lambda_ext)/((r_int+s_ZnOp+s_ZnOt+s_iso+s_fibers+s_mantle)^2); % [W/((m^2)*K)]

% scambio globale (irraggiamento+convezione+conduzione)

K_mantleext=
1/(((1/(alfa_rad_mantleext+alfa_conv_mantleext))*((r_int+s_ZnOp+s_ZnOt+s_iso+s_fibers+s_mantle)/2)/(r_int+s_ZnOp+s_ZnOt+s_iso+s_fibers+s_mantle)))+(log((r_int+s_ZnOp+s_ZnOt+s_iso+s_fibers+s_mantle)/(r_int+s_ZnOp+s_ZnOt+s_iso+s_fibers+s_mantle/2))*2*(r_int+s_ZnOp+s_ZnOt+s_iso+s_fibers+s_mantle/2))/(2*lambda_mantle)); %
[W/((m^2)*K)]
qt_mantleext=K_mantleext*Amantle*(Tmantle-Text); % [W]

%=====BILANCIO TERMICO FINALE=====

der_mantle=(qt_fibersmantle1-qt_mantleext)/(rho_mantle*cp_mantle*Vmantle); % [K]

```

LISTATO RELATIVO AL NODO 10

```

function [qt_ZnOprear,qt_rearrearman,q_IN,q_OUT,Vrear]=
fcn(Text,r_cav,s_ZnOp,s_ZnOt,s_iso,r_ape,l_cav,r_out,s_rear,q_solar1,csb,eps_argon,eps_iso,m_Ar,eps_ZnO,s_rearman,lambda_mantle,Trear,Tint,Tape,TZnOp,Trearmant,time)
eml.extrinsic('prop_argon');

```

```

%_____inizializzazioni_____

qt_aperear1=0;
qt_intrear1=0;
qt_ZnOprear=0;
qt_rearrearman=0;
cp_Ar=0;
rho_Ar=0;
mi_Ar=0;
lambda_Ar=0;
alfa_conv_intrear=0;

%-----
% NODO 10 FONDO DEL REATTORE LATO ISOLANTE
%-----

%_____inizializzazioni temperature_____

if time==0
    Trear=Text;           % [K]
    Tape=Text;           % [K]
    TZnOp=Text;         % [K]
    Tint=Text;          % [K]
    Trearman=Text;      % [K]

end

%GEOMETRIA APERTURA/IMBOCCO/CAVITA'/FONDO

r_int=r_cav-s_ZnOp;           % [m]
r_tot=r_cav+s_ZnOt+s_iso;    % [m]
Aape=pi*r_ape^2;             % [m^2]
Aint=pi*r_int^2;            % [m^2]
Acil=pi*2*r_int*l_cav;      % [m^2]
Arearint=(pi*r_int^2)-(pi*r_out^2); % [m^2]
Arear=(pi*r_tot^2)-(pi*r_out^2); % [m^2]
Vrear=Arear*s_rear;         % [m^3]

%=====FLUSSI TERMICI SCAMBIATI=====

%CALCOLO DEI FATTORI DI VISTA TRA FONDO REATTORE, APERTURA E PARETI CAVITA'

Rj=r_ape/l_cav;
Ri=(r_int-r_out)/l_cav;
S=1+((1+Rj^2)/Ri^2);
F_rearape=0.5*(S-sqrt(S^2-4*(r_ape/(r_int-r_out))^2));
F_aperear=(Arearint/Aape)*F_rearape;
F_rearZnOp=1-F_rearape;
F_ZnOprear=(Arearint/Acil)*F_rearZnOp;

```

```

%////Flusso scambiato con l'apertura reattore////

%irraggiamento

if      Tape>=Trear      %[K]
    grad_aperear=(csb*(Tape^4-Trear^4))/((1-
eps_argon)/(eps_argon*Aape))+1/(F_aperear*Aape))+((1-
eps_iso)/(eps_iso*Arearint)); %[W]
else    grad_aperear=(csb*(Tape^4-Trear^4))/((1-
eps_argon)/(eps_argon*Aape))+1/(F_rearape*Arearint))+((1-
eps_iso)/(eps_iso*Arearint)); %[W]
end
if      Tape==Trear      %[K]
    alfa_rad_aperear=0;  %[W/((m^2)*K)]
else
    alfa_rad_aperear=grad_aperear/(Arearint*(Tape-Trear)); %[W/((m^2)*K)]
end

%conduttività isolante fondo reattore

if      Trear<2073 %[K]
    lambda_rear=(1.07*10^-7)*(Trear^2)-(8.35*10^-5)*Trear+0.17; %[W/(m*K)]
else    lambda_rear=(1.07*10^-7)*(2072^2)-(8.35*10^-5)*2072+0.17; %[W/(m*K)]
end

% scambio globale (irraggiamento+conduzione)

K_aperear=1/((1/alfa_rad_aperear)+(s_rear/(lambda_rear*2))); %[W/((m^2)*K)]
qt_aperear1=K_aperear*Arearint*(Tape-Trear); %[W]

%////Flusso scambiato con l'interno della cavità////

%calcolo fattori di vista tra interno cavità e fondo reattore

Rk=r_int/l_cav;
S1=1+((1+Rk^2)/Ri^2);
F_rearint=0.5*(S1-sqrt(S1^2-4*(r_int/(r_int-r_out))^2));
F_intrear=(Arearint/Aint)*F_rearint;

%irraggiamento

if      Tint>=Trear      %[K]
    grad_intrear=(csb*(Tint^4-Trear^4))/((1-
eps_argon)/(eps_argon*Aint))+1/(F_intrear*Aint))+((1-
eps_iso)/(eps_iso*Arearint)); %[W]
else    grad_intrear=(csb*(Tint^4-Trear^4))/((1-
eps_argon)/(eps_argon*Aint))+1/(F_rearint*Arearint))+((1-
eps_iso)/(eps_iso*Arearint)); %[W]
end

if      Tint==Trear      %[K]
    alfa_rad_intrear=0;          %[W/((m^2)*K)]
else
    alfa_rad_intrear=grad_intrear/(Arearint*(Tint-Trear)); %[W/((m^2)*K)]
end

%proprietà Argon a Tmedia

```

```

Tm_intrear=(Tint+Trear)/2; %[K]

if Tm_intrear>=2000    %[K]
    cp_Ar=prop_argon('cp_argon',2000,101.325);    % [J/(kg*K)]
    rho_Ar=prop_argon('rho_argon',2000,101.325);    % [kg/(m^3)]
    mi_Ar=prop_argon('mi_argon',2000,101.325);    % [Pa*s]
    lambda_Ar=prop_argon('lambda_argon',2000,101.325);    % [W/(m*K)]
else
    cp_Ar=prop_argon('cp_argon',Tm_intrear,101.325);    % [J/(kg*K)]
    rho_Ar=prop_argon('rho_argon',Tm_intrear,101.325);    % [kg/(m^3)]
    mi_Ar=prop_argon('mi_argon',Tm_intrear,101.325);    % [Pa*s]
    lambda_Ar=prop_argon('lambda_argon',Tm_intrear,101.325);    % [W/(m*K)]
end

%viscosità Argon alla Trear

if Trear>=2000    %[K]
    mi_rear=prop_argon('mi_argon',2000,101.325);    % [Pa*s]
else
    mi_rear=prop_argon('mi_argon',Trear,101.325);    % [Pa*s]
end

%convezione

w=m_Ar/(rho_Ar*Aint);    %[m/s]
Re=(w^2*r_int*rho_Ar)/mi_Ar;
Pr=(cp_Ar*mi_Ar)/lambda_Ar;
Gr=((2*r_int)^3*rho_Ar^2*(1/Tm_intrear)*9.81*(Tint-Trear))/mi_Ar^2;
Gr=abs(Gr);
Ra=Gr*Pr;
if m_Ar==0    %[kg/s]
    Nu=(0.825+(0.387*Ra^(1/6))/((1+(0.492/Pr)^(9/16))^(8/27)))^2;
    alfa_conv_intrear=(Nu*lambda_Ar)/(2*r_int);    % [W/((m^2)*K)]
else
    Nu=1.86*(Re*Pr*((2*r_int)/l_cav))^(1/3)*((mi_Ar/mi_rear)^(0.14));
    alfa_conv_intrear=100*(Nu*lambda_Ar)/(2*r_int);    % [W/((m^2)*K)]
end

% scambio globale (irraggiamento+convezione+conduzione)

K_intrear=
1/((1/(alfa_rad_intrear+alfa_conv_intrear))+(s_rear/(lambda_rear*2)));
%[W/((m^2)*K)]
qt_intrear1=K_intrear*Arearint*(Tint-Trear);

%////Flusso scambiato con le pareti interne della cavità--->ossido di zinco
reattivo////

%irraggiamento

if Trear>=TZnOp    %[K]
    grad_rearZnOp=(csb*(Trear^4-TZnOp^4))/(((1-
eps_iso)/(eps_iso*Arearint))+1/(F_rearZnOp*Arearint))+((1-
eps_ZnO)/(eps_ZnO*Acil)); %[W]
else grad_rearZnOp=(csb*(Trear^4-TZnOp^4))/(((1-
eps_iso)/(eps_iso*Arearint))+1/(F_ZnOprear*Acil))+((1-
eps_ZnO)/(eps_ZnO*Acil)); %[W]

```



```

end

if Trear==TZnOp      % [K]
    alfa_rad_rearZnOp=0; % [W/((m^2)*K)]
else
    alfa_rad_rearZnOp=qrad_rearZnOp/(Arearint*(Trear-TZnOp)); % [W/((m^2)*K)]
end

%conduttività ossido di zinco reattivo

if TZnOp<2100      % [K]
    lambda_ZnOp=59.15*exp(-2*10^-3*TZnOp)+(3.02*10^-10)*TZnOp^3; % [W/(m*K)]
else
    lambda_ZnOp=59.15*exp(-2*10^-3*2099)+(3.02*10^-10)*2099^3; % [W/(m*K)]
end

% scambio globale (irraggiamento+conduzione)

K_rearZnOp=1/((1/alfa_rad_rearZnOp)+(s_rear/(lambda_rear*2))+(((log((r_int+s_ZnO
p/2)/r_int)*r_int*2)/(2*lambda_ZnOp))*(Arearint/Acil))); % [W/((m^2)*K)]
qt_ZnOprear=K_rearZnOp*Arearint*(TZnOp-Trear); % [W]

%////Flusso scambiato con il fondo reattore lato mantello di alluminio (solo
conduzione)////

K_rearrearman=1/(s_rear/(lambda_rear*2)+s_rearman/(lambda_mantle*2)); %
[W/((m^2)*K)]
qt_rearrearman=K_rearrearman*Arear*(Trear-Trearman); % [W]

%=====FLUSSO TOTALE CHE INTERESSA IL FONDO REATTORE LATO ISOLANTE=====

q_IN=q_solar1*0.6+qt_aperear1+qt_intrear1+qt_ZnOprear;
q_OUT=qt_rearrearman;

```

LISTATO RELATIVO AL NODO 11

```

function [qt_rearmanext,der_rearman,Trearman_0]=
fcn(r_cav,s_ZnOt,s_iso,r_out,s_rearman,s_rear,lambda_mantle,csb,eps_mantle,vel_r
eact,rho_mantle,cp_mantle,Trearman,Trear,Text,time)
eml.extrinsic('prop_aria');

% _____inizializzazioni_____

der_rearman=0;
qt_rearmanext=0;
qt_rearrearman1=0;
cp_ext=0;
rho_ext=0;
mi_ext=0;
lambda_ext=0;

%-----
% NODO 11 FONDO REATTORE LATO MANTELLO
%-----

```

```

%_____inizializzazioni temperature_____

Trearman_0=Text;           % [K]
if time==0
    Trearman=Text;        % [K]
    Trear=Text;           % [K]
end

%GEOMETRIA FONDO

r_tot=r_cav+s_ZnOt+s_iso;
Arearman =pi*(r_tot^2-r_out^2);           % [m^2]
Vrearman=Arearman*s_rearman;             % [m^3]

%=====FLUSSI TERMICI SCAMBIATI=====

%////Flusso scambiato con il fondo del reattore lato isolante////

%conduttività isolante

if      Trear<2073 % [K]
    lambda_rear=(1.07*10^-7)*(Trear^2)-(8.35*10^-5)*Trear+0.17; % [W/(m*K)]
else    lambda_rear=(1.07*10^-7)*(2072^2)-(8.35*10^-5)*2072+0.17; % [W/(m*K)]
end

K_rearrearman=1/(s_rear/(lambda_rear*2)+s_rearman/(lambda_mantle*2));
% [W/((m^2)*K)]
qt_rearrearman1=K_rearrearman*Arearman*(Trear-Trearman);           % [W]

%////Flusso scambiato con l'aria esterna////

%irraggiamento

grad_rearmanext=csb*eps_mantle*Arearman*(Trearman^4-Text^4); % [W]
if      Trearman==Text % [K]
    alfa_rad_rearmanext=0; % [W/((m^2)*K)]
else
    alfa_rad_rearmanext=grad_rearmanext/(Arearman*(Trearman-Text));
% [W/((m^2)*K)]
end

%proprietà aria esterna a Tmedia

Tm_rearmanext=(Trearman+Text)/2; % [K]
if      Tm_rearmanext>=2000 % [K]
    cp_ext=prop_aria('cp_air',2000,101.325); % [J/(kg*K)]
    rho_ext=prop_aria('rho_air',2000,101.325); % [kg/(m^3)]
    mi_ext=prop_aria('mi_air',2000,101.325); % [Pa*s]
    lambda_ext=prop_aria('lambda_air',2000,101.325); % [W/(m*K)]
else
    cp_ext=prop_aria('cp_air',Tm_rearmanext,101.325); % [J/(kg*K)]
    rho_ext=prop_aria('rho_air',Tm_rearmanext,101.325); % [kg/(m^3)]
    mi_ext=prop_aria('mi_air',Tm_rearmanext,101.325); % [Pa*s]
    lambda_ext=prop_aria('lambda_air',Tm_rearmanext,101.325); % [W/(m*K)]
end

```

```

end

%convezione

Gr=((2*r_tot)^3*rho_ext^2*(1/Tm_rearmanext)*9.81*(Trearman-Text))/mi_ext^2;
Gr=abs(Gr);
Pr=(cp_ext*mi_ext)/lambda_ext;
Ra=Gr*Pr;
nu_ext=mi_ext/rho_ext; %[m^2/s]
Nu=(0.825+(0.387*Ra^(1/6))/((1+(0.492/Pr)^(9/16))^(8/27)))^2+1.855*((vel_react*(
2*r_tot)^2)/(2*nu_ext))^0.4;
alfa_conv_rearmanext=(Nu*lambda_ext)/(2*r_tot);          %[W/((m^2)*K)]

% scambio globale (irraggiamento+convezione+conduzione)

K_rearmanext=
1/((1/(alfa_rad_rearmanext+alfa_conv_rearmanext))+(s_rearman/(lambda_mantle*2)))
; %[W/((m^2)*K)]

qt_rearmanext=K_rearmanext*Arearman*(Trearman-Text); %[W]

%=====BILANCIO TERMICO FINALE=====

der_rearman=(qt_rearrearman1-qt_rearmanext)/(rho_mantle*cp_mantle*Vrearman);
%[K]

```

LISTATO RELATIVO AL RICHIAMO DELLE PROPRIETA' DELL'ARIA DA REFPROP

```

function out=prop_aria(fun,T,p)
if strcmp('cp_air',fun)==1
    out=refpropm('C','T',T,'P',p,'air');
else if strcmp('rho_air',fun)==1
    out=refpropm('D','T',T,'P',p,'air');
else if strcmp('lambda_air',fun)==1
    out=refpropm('L','T',T,'P',p,'air');
else if strcmp('mi_air',fun)==1
    out=refpropm('V','T',T,'P',p,'air');
end
end
end
end

```

LISTATO RELATIVO AL RICHIAMO DELLE PROPRIETA' DELL'ARGON DA REFPROP

```

function out=prop_argon(fun,T,p)
if strcmp('cp_argon',fun)==1
    out=refpropm('C','T',T,'P',p,'air');
else if strcmp('rho_argon',fun)==1

```

```

out=refpropm('D','T',T,'P',p,'air');
else if strcmp('lambda_argon',fun)==1
out=refpropm('L','T',T,'P',p,'air');
    else if strcmp('mi_argon',fun)==1
out=refpropm('V','T',T,'P',p,'air');
        end
    end
end
end
end

```

LISTATO RELATIVO AL LANCIO DELLA SIMULAZIONE DA MATLAB

```

clear
INPUT=xlsread('Dati_ingresso.xlsx','INPUT');
[righe,colonne]=size(INPUT);

for i=1:1:righe
    t(i,1)=INPUT(i,1); % [s]

    I(i,1)=INPUT(i,2); % [W/m^2]
    C(i,1)=INPUT(i,3); % [soli]
    Beta(i,1)=INPUT(i,4); % [°]
    tau_win(i,1)=INPUT(i,5);
    eff(i,1)=INPUT(i,6);
    r_win(i,1)=INPUT(i,7); % [m]
    l_imb(i,1)=INPUT(i,8); % [m]
    r_ape(i,1)=INPUT(i,9); % [m]
    Text(i,1)=INPUT(i,10); % [K]
    csb(i,1)=INPUT(i,11); % [W/(m^2)*(K^4)]
    eps_win(i,1)=INPUT(i,12);
    s_win(i,1)=INPUT(i,13); % [m]
    eps_argon(i,1)=INPUT(i,14);
    m_Ar(i,1)=INPUT(i,15); % [kg/s]
    vel_react(i,1)=INPUT(i,16); % [rad/s]
    rho_win(i,1)=INPUT(i,17); % [kg/(m^3)]
    T_Ar_in(i,1)=INPUT(i,18); % [K]
    r_cav(i,1)=INPUT(i,19); % [m]
    l_cav(i,1)=INPUT(i,20); % [m]
    r_out(i,1)=INPUT(i,21); % [m]
    eps_ZnO(i,1)=INPUT(i,22);
    eps_iso(i,1)=INPUT(i,23);
    s_rear(i,1)=INPUT(i,24); % [m]
    s_iso(i,1)=INPUT(i,25); % [m]
    s_rearman(i,1)=INPUT(i,26); % [m]
    lambda_mantle(i,1)=INPUT(i,27); % [W/(m*K)]
    eps_mantle(i,1)=INPUT(i,28);
    rho_mantle(i,1)=INPUT(i,29); % [kg/(m^3)]
    cp_mantle(i,1)=INPUT(i,30); % [J/(kg*K)]
    m_ZnOp_0(i,1)=INPUT(i,31); % [kg]
    rho_ZnO(i,1)=INPUT(i,32); % [kg/(m^3)]
    Ko(i,1)=INPUT(i,33); % [kg/(m^3*s)]
    Ea(i,1)=INPUT(i,34); % [J/mol]
    R(i,1)=INPUT(i,35); % [J/(K*mol)]
    s_ZnOt(i,1)=INPUT(i,36); % [m]
    s_fibers(i,1)=INPUT(i,37); % [m]
    rho_iso(i,1)=INPUT(i,38); % [kg/(m^3)]
    s_mantle(i,1)=INPUT(i,39); % [m]
    rho_fibers(i,1)=INPUT(i,40); % [kg/(m^3)]

```

```

end

%-----
%AVVIO MODELLO
%-----
simtime=172800;
sim('ULTIMO',simtime);
RISULTATI=[tout OUTPUT];

%-----
%OUTPUT
%-----

for i=1:length(tout)
    q_solar(i,1)=OUTPUT(i,1);           % [W]
    qt_extwin(i,1)=OUTPUT(i,2);         % [W]
    qt_winimb(i,1)=OUTPUT(i,3);         % [W]
    Twin(i,1)=OUTPUT(i,4);              % [K]
    q_solar1(i,1)=OUTPUT(i,5);          % [W]
    q_Ar_in(i,1)=OUTPUT(i,6);           % [W]
    Timb(i,1)=OUTPUT(i,7);              % [K]
    Tape(i,1)=OUTPUT(i,8);              % [K]
    q_Ar_out2(i,1)=OUTPUT(i,9);          % [W]
    qt_intZnOp(i,1)=OUTPUT(i,10);        % [W]
    qt_intrear(i,1)=OUTPUT(i,11);        % [W]
    m_Argon(i,1)=OUTPUT(i,12);           % [kg/s]
    Tint(i,1)=OUTPUT(i,13);              % [K]
    qt_ZnOprear(i,1)=OUTPUT(i,14);       % [W]
    qt_rearrearman(i,1)=OUTPUT(i,15);    % [W]
    qt_rearmanext(i,1)=OUTPUT(i,16);     % [W]
    Trearman(i,1)=OUTPUT(i,17);          % [K]
    q_solar4(i,1)=OUTPUT(i,18);          % [W]
    q_react(i,1)=OUTPUT(i,19);           % [W]
    qt_ZnOpZnOt(i,1)=OUTPUT(i,20);       % [W]
    r_react(i,1)=OUTPUT(i,21);           % [kg/s]
    s_ZnOp(i,1)=OUTPUT(i,22);           % [m]
    TZnOp(i,1)=OUTPUT(i,23);            % [K]
    qt_ZnOtiso(i,1)=OUTPUT(i,24);        % [W]
    TZnOt(i,1)=OUTPUT(i,25);            % [K]
    qt_isofibers(i,1)=OUTPUT(i,26);      % [W]
    Tiso(i,1)=OUTPUT(i,27);              % [K]
    qt_fibersmantle(i,1)=OUTPUT(i,28);   % [W]
    Tfibers(i,1)=OUTPUT(i,29);           % [K]
    qt_mantleext(i,1)=OUTPUT(i,30);       % [W]
    Tmantle(i,1)=OUTPUT(i,31);           % [K]

end

figure
plot(tout,Twin,'-b','LineWidth',2),xlabel('TIME [s]'),ylabel(' [K]'),title('TEMPERATURA FINESTRA')
figure
plot(tout,Timb,'-b','LineWidth',2),xlabel('TIME [s]'),ylabel(' [K]'),title('TEMPERATURA IMBOCCO')
figure
plot(tout,Tape,'-b','LineWidth',2),xlabel('TIME [s]'),ylabel(' [K]'),title('TEMPERATURA APERTURA')
figure
plot(tout,Tint,'-b','LineWidth',2),xlabel('TIME [s]'),ylabel(' [K]'),title('TEMPERATURA INTERNO CAVITA')

```

```

figure
plot(tout,TZnOp,'-b','LineWidth',2),xlabel('TIME
[s]'),ylabel('[K]'),title('TEMPERATURA ZINCO REATTIVO')
figure
plot(tout,TZnOt,'-b','LineWidth',2),xlabel('TIME
[s]'),ylabel('[K]'),title('TEMPERATURA ZINCO FISSO')
figure
plot(tout,Tiso,'-b','LineWidth',2),xlabel('TIME
[s]'),ylabel('[K]'),title('TEMPERATURA ISOLANTE')
figure
plot(tout,Tfibers,'-b','LineWidth',2),xlabel('TIME
[s]'),ylabel('[K]'),title('TEMPERATURA STRATO DI FIBRE DI ALLUMINIO')
figure
plot(tout,Tmantle,'-b','LineWidth',2),xlabel('TIME
[s]'),ylabel('[K]'),title('TEMPERATURA MANTELLO ESTERNO')
figure
plot(tout,Trearmn,'-b','LineWidth',2),xlabel('TIME
[s]'),ylabel('[K]'),title('TEMPERATURA FONDO REATTORE LATO MANTELLO')
figure
plot(tout,r_react,'-b','LineWidth',2),xlabel('TIME
[s]'),ylabel('[kg/s]'),title('VELOCITA DI REAZIONE')
figure
plot(tout,s_ZnOp,'-b','LineWidth',2),xlabel('TIME
[s]'),ylabel('[m]'),title('SPESSORE OSSIDO DI ZINCO REATTIVO')
figure
plot(tout,q_solar,'-b','LineWidth',2),xlabel('TIME
[s]'),ylabel('[W]'),title('POTENZA SOLARE ENTRANTE')
figure
plot(tout,m_Argon,'-b','LineWidth',2),xlabel('TIME
[s]'),ylabel('[kg/s]'),title('PORTATA DI ARGON')

```