

## ***1. Produzione di idrogeno con energia solare mediante decomposizione termica dell'H<sub>2</sub>O***

### ***1.1 Introduzione***

L'idrogeno è l'elemento più leggero e abbondante dell'universo. È tuttavia assai raro sulla Terra allo stato elementare, a causa della sua estrema volatilità. Per poterne disporre in quantità industrialmente sfruttabili occorre pertanto estrarlo dai composti che lo contengono in abbondanza (ad esempio dall'acqua, dai combustibili fossili, da sostanze minerali e dagli organismi vegetali) utilizzando una fonte di energia esterna. Per questo motivo l'idrogeno, al pari dell'elettricità, deve essere considerato un vettore energetico, piuttosto che una fonte energetica primaria. A tal punto è opportuno sottolineare che l'idrogeno, sebbene sia l'elemento più diffuso nell'universo, non è direttamente disponibile allo stato puro sulla Terra, ove, a causa della sua estrema volatilità si trova solo in tracce nelle emanazioni vulcaniche, nelle fumarole e, a volte, nelle sorgenti petrolifere. È invece molto diffuso sotto forma di composti (acqua, idrocarburi, sostanze minerali, organismi animali e vegetali) e quindi, per essere utilizzato come combustibile, deve essere prodotto a partire da tali composti.

L'interesse per il suo impiego come combustibile, tanto per applicazioni industriali quanto per l'autotrazione, deriva dal fatto che l'inquinamento prodotto dall'idrogeno è quasi nullo. Se usato in sistemi a combustione produce, infatti, soltanto vapore acqueo e tracce di ossidi di azoto; mentre produce solo vapore acqueo se utilizzato in sistemi elettrochimici (celle a combustibile). Le tecnologie di produzione dell'idrogeno a partire dai combustibili fossili (in particolare dal

carbone) sono mature e ampiamente utilizzate, anche se vanno ottimizzate da un punto di vista economico, energetico e di impatto ambientale. Dei circa 500 miliardi di m<sup>3</sup> di idrogeno prodotti annualmente a livello mondiale, circa 190 miliardi rappresentano un sottoprodotto dell'industria chimica, mentre la restante parte deriva da combustibili fossili (gas naturale, idrocarburi pesanti e carbone) attraverso processi di reforming, di ossidazione parziale, di pirolisi e di gassificazione.

La produzione dell'idrogeno dai combustibili fossili ha tuttavia l'inconveniente di dar luogo alla emissione, come prodotto di scarto, di grandi quantità di CO<sub>2</sub>, gas notoriamente ad effetto serra. Tuttavia proprio la produzione dell'idrogeno dal carbone e l'idrogeno generato come sottoprodotto nell'industria chimica appaiono oggi le uniche strade al momento praticabili per avviare una filiera produttiva di dimensioni tali da raggiungere le necessarie economie di scala. L'estrazione diretta di idrogeno dall'acqua ha, al momento, un unico processo industriale consolidato: l'elettrolisi. In questo caso si dà luogo a un processo di produzione e consumo ambientalmente sostenibile, soltanto se la corrispondente quantità di energia elettrica in grado di alimentare il processo di elettrolisi è pulita, ossia di origine non fossile. In questo caso, inoltre, è aperto anche il problema dei costi: con l'elettrolisi dell'acqua, infatti, si può ottenere idrogeno praticamente puro, ma a un prezzo che può diventare economicamente accettabile in una prospettiva ancora lontana, allorquando le innovazioni tecnologiche potranno consentire di utilizzare per il processo energia elettrica prodotta da fonti rinnovabili (o da nucleare) e a costi molto bassi. Altri aspetti da valutare con attenzione sono, inoltre, quelli legati alla difficoltà di trasporto e stoccaggio, sia per la bassa densità energetica per unità di volume, sia perché l'idrogeno è esplosivo, infiammabile ed estremamente volatile. Lo sviluppo dell'idrogeno come vettore energetico è pertanto una opzione di estremo interesse per contribuire a risolvere i problemi energetici del pianeta, ma richiede miglioramenti sostanziali nelle tecnologie esistenti e la ricerca di tecnologie innovative per renderne l'impiego economico e affidabile nelle varie fasi della catena tecnologica (produzione, trasporto, stoccaggio, utilizzo finale). Si

tratta di una sfida non semplice, che si sta oggi affrontando con numerose tecnologie allo studio. In questo scenario l'Italia può avere un ruolo da protagonista, poiché le conoscenze scientifiche e le capacità tecnologiche possedute sono di vertice a livello internazionale. La Ricerca di Enel, particolarmente attiva nel settore, punta sulla produzione di  $H_2$  sia da fonti fossili, attraverso la gassificazione del carbone, sia da fonti rinnovabili. Utilizzare idrogeno come combustibile per il riscaldamento o per il trasporto, ad esempio, rappresenterebbe una tappa significativa per ridurre drasticamente le emissioni inquinanti nelle aree urbane. L'alternativa alla combustione è l'uso di idrogeno nelle celle a combustibile, dispositivi in grado di convertire direttamente l'energia chimica dell'idrogeno in energia elettrica ed energia termica. In questo caso, l'inquinamento è nullo, in quanto il solo "prodotto di scarto" della conversione elettrochimica è rappresentato da acqua.

Di fatto una conversione rapida verso una "economia dell'idrogeno" deve passare attraverso la gestione e la soluzione di vari problemi, che non riguardano solo l'impiego dell'idrogeno, ma anche la sua conservazione e, ancor prima, la sua produzione. Nel futuro, uno dei problemi fondamentali sarà la produzione di idrogeno su larga scala a costi competitivi ed in modo sostenibile. Ciò significa l'uso di acqua come materia prima e di una fonte energetica primaria che non produca gas serra. Le due opzioni possibili sono, ad oggi, per le fonti primarie, il ricorso all'energia solare concentrata e all'uso dell'energia nucleare con reattori nucleari di nuova generazione

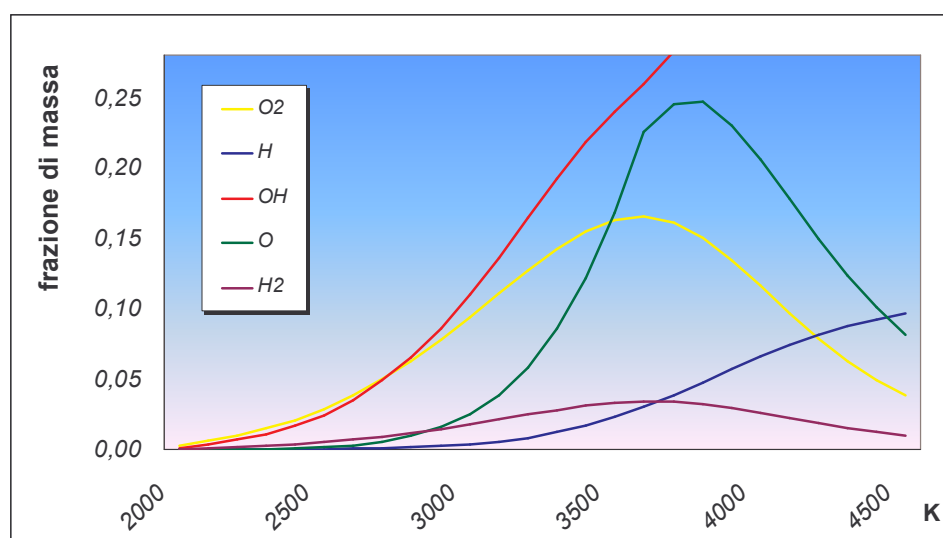
## 1.2 Termodinamica della reazione $H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2} O_2$

La reazione di decomposizione dell' $H_2O$  in  $H_2$  e  $O_2$  secondo lo schema:



è un processo non spontaneo in condizioni ordinarie di T e P ( $\Delta G_0 = 237.2$  kJ/mole) e fortemente endotermico ( $\Delta H_0 = 285.8$  kJ/mole). In questo paragrafo sono presentati i risultati di un'analisi termodinamica dettagliata della reazione (reaz. 1.2-1) al variare delle condizioni di temperatura e pressione. Il calcolo è stato fatto con il programma CEA (Chemical Equilibrium Applications) basato sul metodo della minimizzazione dell'energia libera di Gibbs [CEA06].

Dall'analisi dei risultati si deduce che tale reazione è altamente endotermica; in condizioni di pressione atmosferica e temperature al di sotto dei 2200 K, l'equilibrio termodinamico ottenuto non agevola la formazione di idrogeno, pertanto per ottenere risultati industrialmente interessanti, occorre spostarsi verso temperature più alte, tra i 2300 – 3000 K, per le quali si ottiene una frazione di massa di  $H_2$  nei prodotti di decomposizione variabile tra il 2 e 5 %, come indicato in figura 1.2-1.



**Figura 1.2-1:** Decomposizione della molecola di  $H_2O$  al variare della temperatura e alla pressione di 1 atm.

Anche la pressione ha una sua influenza: variando opportunamente la pressione, si può ottenere una frazione di massa dell'  $H_2$  tra il 2 ÷ 3 % per pressioni inferiori a

quella ambiente e per temperatura comprese tra 1900 ÷ 2200 K. Il grafico di figura 1.2-2 riporta tali risultati.

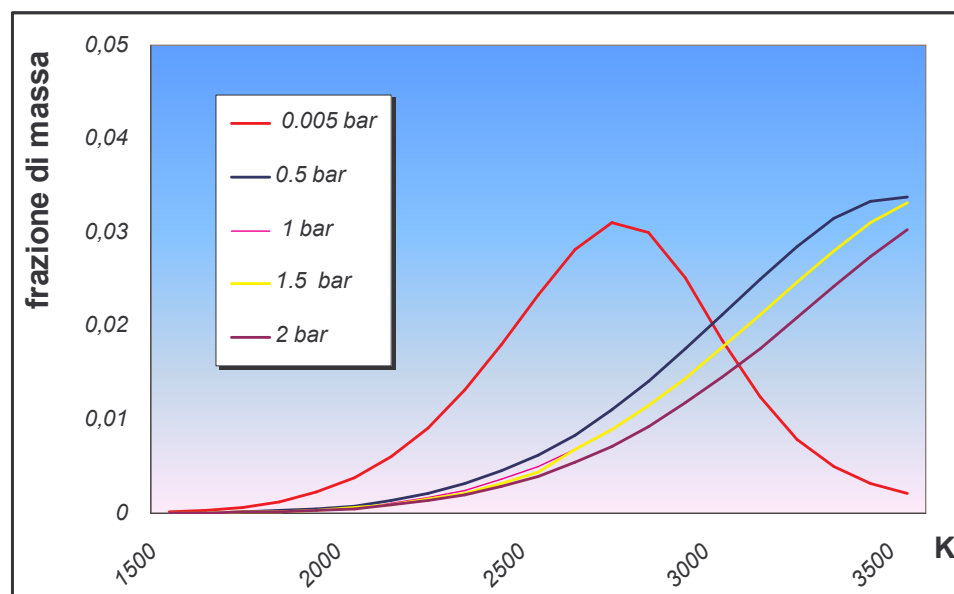


Figura 1.2-2: Andamento della frazione di massa di idrogeno al variare della pressione.

Se si dovesse pensare ad un ciclo di produzione di idrogeno, basato sulla dissociazione termica dell'acqua, sarebbe un ciclo concettualmente molto semplice, perché basato su un'unica reazione. Difatti, come illustrato in figura 1.2-3, un impianto di questo tipo, ha bisogno di due soli input, ovvero di calore ad alta temperatura (nel caso in esame proveniente da un sistema di concentratori solari) e dell'acqua come materia prima.

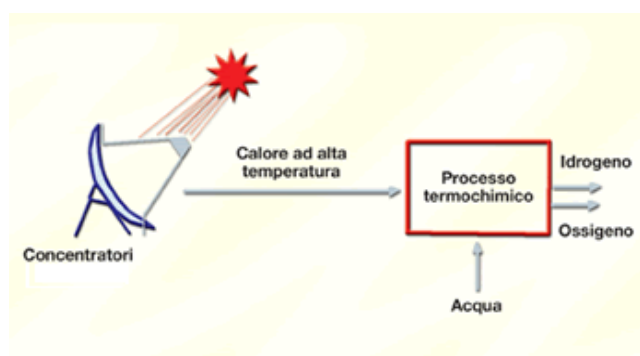


Figura 1.2-3: Schema concettuale di impianto per la produzione di idrogeno tramite sistemi solari a concentrazione.

La materia prima ( $H_2O$ ) è ampiamente disponibile (è la specie chimica più diffusa in natura), non è né tossica né corrosiva.

Il ciclo presenta però diversi svantaggi insormontabili (almeno per le tecnologie attualmente disponibili ) tra i quali:

- 2300 K è una temperatura proibitiva per tutte le tecnologie e i materiali attualmente a disposizione.
- La separazione di  $H_2$  e  $O_2$  deve essere realizzata ad alta temperatura per evitare la ricombinazione di tali elementi in acqua.
- La miscela  $H_2/O_2$  è altamente esplosiva: l'idrogeno è un gas molto pericoloso, data la sua alta probabilità di incendiarsi. Basti pensare all'ampio intervallo di infiammabilità della miscela idrogeno-aria. Il limite inferiore di infiammabilità (percentuale di gas, rispetto alla miscela gas-aria, al di sotto della quale non c'è abbastanza combustibile per consentire il procedere di una combustione) e il limite superiore di infiammabilità, (dove non c'è abbastanza aria per consentire il procedere della combustione) è compreso nell'intervallo 4 ÷ 75%. All'interno di questo intervallo è possibile, previo innesco, la combustione del gas.

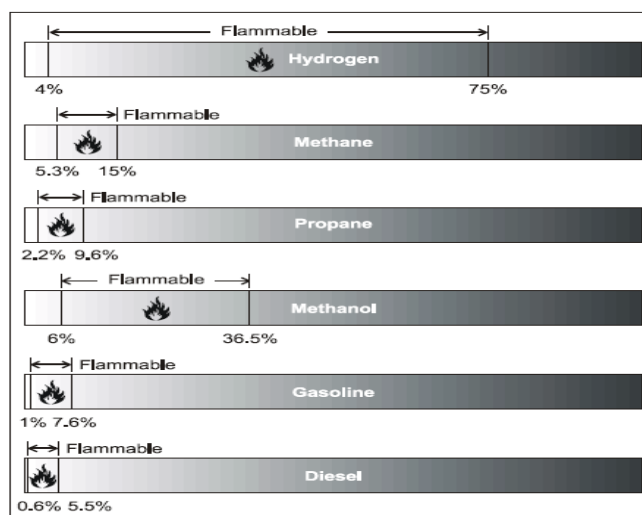


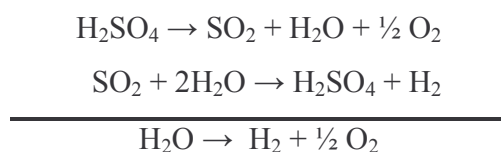
Figura 1.2-1: Infiammabilità della miscela  $H_2$ /aria.

Come si nota dalla figura 1.2-1, l'idrogeno presenta l'intervallo di infiammabilità più ampio se confrontato con metano, propano, metanolo ecc.

### 1.3 Generalità sui processi termochimici di water-splitting con energia solare

In questo contesto, si inseriscono i processi termochimici di water-splitting, mediante i quali si riesce a scindere la molecola di H<sub>2</sub>O ottenendo idrogeno a temperature relativamente basse (se paragonate con la termolisi diretta dell'acqua) e by-passando sia la formazione della miscela esplosiva H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> che i problemi connessi alla sua separazione ad alta temperatura.

Un ciclo di water-splitting, infatti, è costituito da una serie di reazioni chimiche, alcune delle quali ad alta temperatura (mediamente 1000 °C), scelte in modo tale da creare un ciclo chiuso, all'interno del quale l'acqua viene scissa in H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> e tutte le altre sostanze vengono rigenerate e riciclate. Un esempio di ciclo di water-splitting è illustrato figura 1.3-1.



**Figura 1.3-1:** Esempio di processo di water-splitting.

La produzione di idrogeno ottenuta con processi termochimici di water-splitting, utilizzando come fonte primaria energia solare ad alta o altissima temperatura, rappresenta una risposta di grande valenza in termini di risorse energetiche disponibili, di compatibilità ambientale e di potenziale riduzione dei costi di

produzione, dato anche il significativo rendimento complessivo di trasformazione. I programmi di ricerca dei processi per la produzione di idrogeno con sistemi solari a concentrazione è orientato sui seguenti obiettivi:

- elevare l'efficienza nella conversione da energia solare a idrogeno;
- individuare un ciclo chimico che possa essere realizzato in impianti relativamente semplici e con processi affidabili;
- utilizzare sostanze chimiche a basso impatto ambientale, disponibili in abbondanza e a basso costo.

Gli studi del DOE (*Department of Energy of USA*) commissionati negli anni '70 alla *General Atomics*, al *Sandia National Laboratories* e all'*Università del Kentucky* identificarono 115 processi possibili, dei quali, dopo un'analisi preliminare, ne sono stati selezionati 11, ritenuti termodinamicamente ed energeticamente più adatti ad essere sfruttati impiegando il calore residuo dei reattori nucleari [GAT00]. Di seguito, nella tabella 1.3-1, è riportato l'elenco degli undici cicli di water-splitting, specificandone oltre alle reazioni chimiche, anche le relative temperature e il tipo di processo (termico/elettrolitico).

<i>Nome</i>	<i>T/E*</i>	<i>T (°C)</i>	<i>Reazioni</i>
<i>Ciclo diretto</i>	T	2000	$\text{H}_2\text{O}(\text{v}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$
<i>Westinghouse</i>	T	850	$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{g}) \rightarrow \text{SO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$
	E	77	$\text{SO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{a}) \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4(\text{a}) + \text{H}_2(\text{g})$
<i>Ispra Mark 13</i>	T	850	$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{g}) \rightarrow \text{SO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$
	E	77	$2\text{HBr}(\text{a}) \rightarrow \text{Br}_2(\text{a}) + \text{H}_2(\text{g})$
	T	77	$\text{Br}_2(\text{l}) + \text{SO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2\text{HBr}(\text{g}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$
<i>UT-3</i>	T	600	$\text{Br}_2(\text{g}) + \text{CaO} \rightarrow \text{CaBr}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$
	T	600	$3\text{FeBr}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{HBr} + \text{H}_2(\text{g})$
	T	750	$\text{CaBr}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaO} + 2\text{HBr}$
	T	300	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{HBr} \rightarrow \text{Br}_2 + 3\text{FeBr}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$

<i>Nome</i>	<i>T/E*</i>	<i>T (°C)</i>	<i>Reazioni</i>
	T	850	$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{g}) \rightarrow \text{SO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$
<i>Sulfur-Iodine</i>	T	450	$2\text{HI} \rightarrow \text{I}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$
	T	120	$\text{I}_2 + \text{SO}_2(\text{a}) + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HI}(\text{a}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{a})$
<i>Hallett Air Products</i>	T	850	$\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow 2\text{HCl}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$
	E	25	$2\text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$
<i>Nickel Ferrite</i>	T	1000	$\frac{1}{2}\text{NiMnFe}_4\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2}\text{NiMnFe}_4\text{O}_8 + \text{H}_2(\text{g})$
	T	1000	$\frac{1}{2}\text{NiMnFe}_4\text{O}_8 \rightarrow \frac{1}{2}\text{NiMnFe}_4\text{O}_6 + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$
<i>US -Chlorine</i>	T	850	$\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow 2\text{HCl}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$
	T	200	$2\text{CuCl} + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{CuCl}_2 + \text{H}_2(\text{g})$
	T	500	$2\text{CuCl}_2 \rightarrow 2\text{CuCl} + \text{Cl}_2(\text{g})$
<i>Ispra Mark 9</i>	T	420	$3\text{FeCl}_3 \rightarrow \frac{3}{2}\text{Cl}_2 + 3\text{FeCl}_2$
	T	150	$\frac{3}{2}\text{Cl}_2 + 3\text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{HCl} \rightarrow 3\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$
	T	650	$3\text{FeCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{HCl} + \text{H}_2(\text{g})$
<i>ZnO/Zn</i>	T	2000	$\text{ZnO}(\text{v}) \rightarrow \text{Zn}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$
	T	25	$\text{Zn}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnO}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g})$
<i>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ FeO</i>	T	1300	$\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow 3\text{FeO} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$
	T	25	$3\text{FeO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2(\text{g})$
<i>* Termico / Elettrolitico</i>			

Tabella 1.3-1: Elenco dei cicli di water-splitting e loro caratteristiche

All'elenco proposto dal [GAT00], è stato aggiunto anche un dodicesimo processo, basato sulla decomposizione termica dell'acido solfidrico,

<i>Nome</i>	<i>T/E*</i>	<i>T (°C)</i>	<i>Reazioni</i>
<i>H<sub>2</sub>S</i>	T	1300	$\text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightarrow \frac{1}{2}\text{S}_2(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g})$
<i>* Termico / Elettrolitico</i>			

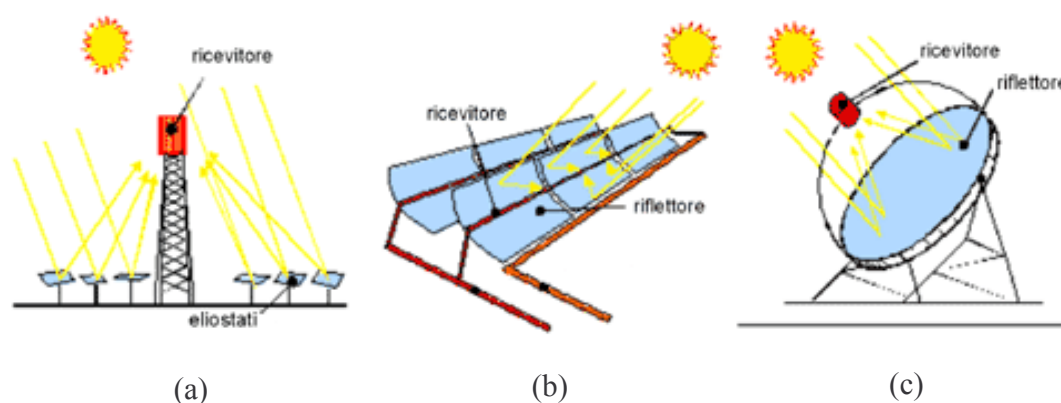
 Tabella 1.3-2: Caratteristiche generali della decomposizione termica dell'H<sub>2</sub>S

il quale, anche se non è di water-splitting, è stato ritenuto ugualmente interessante e vantaggioso per la produzione di idrogeno e inerente agli scopi della tesi.

#### 1.4 Generalità sui sistemi per la concentrazione dell'energia solare

Il componente alla base delle tecnologie e dei sistemi solari termici a concentrazione è un «collettore concentratore», vale a dire un dispositivo in grado di raccogliere e convogliare la radiazione solare verso un ricevitore. Il ricevitore può essere di tipo termico, ma anche fotovoltaico o termofotovoltaico.

Con tali dispositivi si raggiungono temperature del fluido vettore elevate ( $>1000^{\circ}\text{C}$ ) che, come suddetto, rendono possibile il loro utilizzo in impianti per la produzione di idrogeno, mediante cicli termochimici di water-splitting. In relazione alla geometria e alla disposizione del concentratore rispetto al ricevitore si hanno i concentratori parabolici lineari, a torre con ricevitore centrale (eliostati) e i concentratori parabolici puntuali o a disco.



**Figura 1.4-1:** schema concettuale di sistemi di concentratori di energia solare: (a) a torre con ricevitore centrale, (b) concentratori parabolici lineari, (c) concentratori parabolici puntuali o a disco.

Soprattutto negli ultimi 5-10 anni, i sistemi solari a concentrazione sono stati

oggetto di profonde innovazioni che ne hanno migliorato le prospettive, rendendo superati quei luoghi comuni secondo i quali tali sistemi risulterebbero inadatti alle alte latitudini o inaffidabili a causa dei complicati sistemi di inseguimento del sole. I più recenti sistemi solari a concentrazione sono molto diversi da quelli prodotti appena qualche anno or sono. L'affidabilità sta aumentando e concentrazioni elevate della radiazione solare possono essere ottenute anche con sistemi completamente statici.

La complessa questione dell'inseguimento del sole è stata affrontata e risolta già da tempo, sono così attualmente disponibili dei sistemi di inseguimento solare in grado di ruotare gli specchi e garantire alto irraggiamento durante tutto il ciclo solare anche ad elevate latitudini. Questi sistemi sono stati concepiti sfruttando l'ottica classica unita all'ottica senza immagini, grazie ai quali la radiazione solare può essere, attraverso fasi successive, intensificata fino e oltre a 10.000 "suns", anche in sistemi molto compatti. Importanti progressi sono stati compiuti, inoltre, grazie all'utilizzo di *materiali innovativi*, mutuati da altre applicazioni. Questi materiali con migliori proprietà funzionali (elevata riflettanza, inerzia, bassa densità, refrattarietà, ecc.) rispetto ai materiali convenzionali, hanno aumentato l'efficienza del processo in tutti gli stadi di trasferimento energetico. Ad esempio, lo sviluppo di materiali isolanti innovativi ha permesso la progettazione di ricevitori operanti a temperature di 1000 - 2000°C. Una grossa spinta, infine, è stata fornita anche dai *progressi ingegneristici* per ottimizzare le varie geometrie d'impianto e l'efficienza dei suoi componenti.

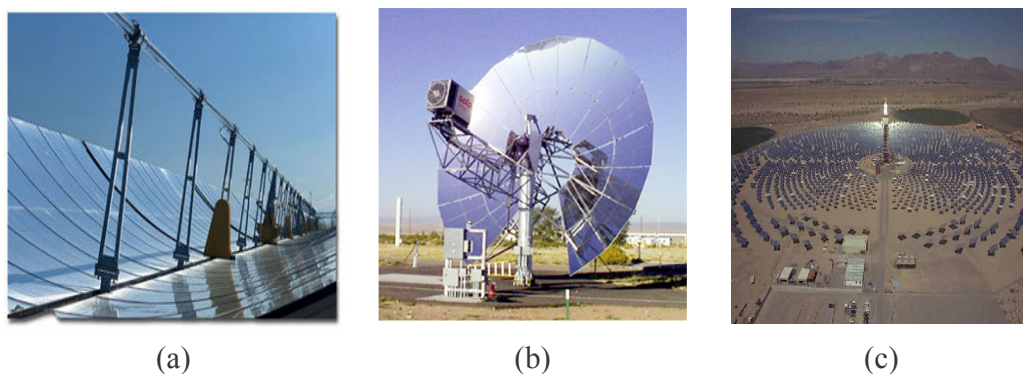
Il solare termico a concentrazione può vantare, rispetto al fotovoltaico a concentrazione, la realizzazione della più grande centrale solare termoelettrica al mondo. Nove impianti basati sulla tecnologia dei concentratori parabolici lineari, di taglie da 30 MW e 80 MW per complessivi 354 MW, sono stati progettati, costruiti e messi in esercizio tra il 1984 e il 1990 nel deserto del Mojave in California [SAN06].

Questi impianti costituiscono uno dei maggiori successi tecnologici e commerciali nel campo dell'energia solare. Dopo questa importante esperienza, il solare termico

a concentrazione ha avuto una serie di importanti innovazioni, fra tutte il Concentratore Parabolico Composto Integrato che può essere utilizzato per far funzionare impianti di riscaldamento e di raffrescamento, di dissalazione, di produzione di sostanze chimiche e di combustibili puliti, per la generazione di energia elettrica, con taglie che vanno da qualche kW a centinaia di megawatt.

Questo prodotto, progettato in base ai principi dell'ottica senza immagini e che integra il concentratore e il relativo tubo assorbitore all'interno di un tubo di vetro sottovuoto è ormai commercialmente maturo. Esso permette di raggiungere temperature superiori a 100 °C (fino a 350 °C con sistemi statici ed oltre i 450 °C con sistemi di inseguimento del sole).

Importanti innovazioni, ancora in corso di sperimentazione, sono state realizzate anche per gli impianti solari a torre. In Israele, è in fase sperimentale un impianto con un campo specchi che concentra la radiazione solare su un riflettore posto in cima alla torre che, a sua volta, la riflette alla base della stessa, dove viene ulteriormente concentrata da un Concentratore Parabolico Composto, ottenendo così temperature fino e oltre a 1.300 °C e quindi adatte per impianti di produzione elettrica a ciclo combinato



**Figura 1.4-2:** foto relative ad impianti sperimentali di sistemi di concentratori di energia solare: (a) concentratori parabolici lineari, (b) concentratori parabolici puntuali o a disco, (c) a torre con ricevitore centrale

### 1.5 Termodinamica dei processi di conversione termochimica con energia solare

I processi solari termochimici convertono energia di tipo radiativo (solare) in energia chimica. Per una loro analisi è necessario utilizzare le due leggi fondamentali della termodinamica, la prima per stabilire la minima quantità di energia termica richiesta per produrre una mole di prodotto (idrogeno), la seconda per stabilire rendimenti, irreversibilità e soprattutto se il processo è termodinamicamente possibile nelle condizioni di T e P esaminate.

La prima legge è anche applicata per calcolare il rendimento di assorbimento energetico del reattore solare ( $\eta_{ass}$ ). Esso è definito come il rapporto tra l'energia termica assorbita nel reattore solare dai reagenti (pari alla variazione di entalpia della reazione) e l'energia termica complessivamente entrante nel reattore solare proveniente dal campo specchi. In sostanza questo parametro è una misura delle perdite termiche all'interno del reattore causate dal processo di irraggiamento verso l'esterno. I reattori solari utilizzati solitamente hanno una configurazione di tipo cavity-receiver, ad esempio una chiusura ben isolata con una piccola apertura allo scopo di ricevere una radiazione solare concentrata. A temperature sopra i 1000 K, il rendimento  $\eta_{ass}$  diminuisce drasticamente a causa delle perdite per irraggiamento attraverso l'apertura. Per un cavity-receiver perfettamente isolato, (si trascurano perdite di calore per convezione e conduzione) tale rendimento è dato da

$$\eta_{ass} = \frac{\alpha_{eff} Q_{aperture} - \varepsilon_{eff} A_{aperture} \sigma \cdot T^4}{Q_{solare}} \quad (\text{eq. 1.5-1})$$

dove  $Q_{solare}$  è la potenza totale di input nel reattore solare,  $Q_{aperture}$  la potenza totale intercettata dall'area  $A_{aperture}$ ,  $\alpha_{eff}$  e  $\beta_{eff}$  sono i coefficienti assorbimento ed

emissione del reattore,  $T$  la temperatura e  $\sigma$  la costante di Stefan-Boltzmann. Il primo termine del numeratore indica la potenza totale assorbita dal reattore e il secondo la potenza totale persa per irraggiamento ( $Q_{rad}$ ). La differenza di queste due grandezze, quindi, indica la potenza netta assorbita dal reattore, che, come già detto, coincide con la variazione di entalpia della reazione. La capacità di tutto l'impianto solare di concentrare energia è spesso espressa in termini del suo rapporto di concentrazione del flusso medio  $C$  definito come:

$$C = \frac{Q_{aperture}}{I \cdot A_{aperture}} \quad (\text{eq. 1.5-2})$$

dove  $I$  è la costante solare il cui valore nella presente tesi è stato fissato pari a 1000 W/m<sup>2</sup>. Inoltre, per semplicità, verrà assunto  $Q_{solare} = Q_{aperture}$  e il reattore solare sarà assimilato come un perfetto corpo nero ( $\alpha_{eff} = \beta_{eff} = 1$ ).

Con queste ipotesi l'espressione del rendimento di assorbimento assume la forma

$$\eta_{ass} = 1 - \frac{\sigma \cdot T^4}{I \cdot C} \quad (\text{eq. 1.5-3})$$

La radiazione solare concentrata assorbita guida la reazione chimica endotermica. La misura di quanta di questa energia solare viene convertita in energia chimica, per un dato processo termochimico, è espressa dal rendimento exergetico, definito come

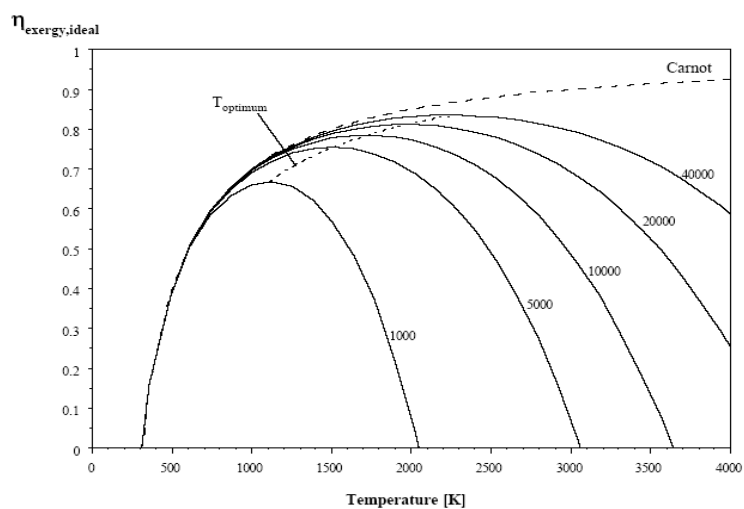
$$\eta_{ciclo} = - \frac{n \cdot \Delta G_{TL}}{Q_{solare}} \quad (\text{eq. 1.5-4})$$

dove  $n$  è la portata molare e  $\Delta G_{TL}$  è la variazione di energia libera alla temperatura di riferimento  $T_L$ ;  $-\Delta G_{TL}$  è, dunque, il massimo lavoro che può essere

estratto dai prodotti della reazione una volta tornati alla temperatura di riferimento  $T_L$ . La seconda legge termodinamica può essere applicata per calcolare il massimo rendimento exergetico. Poiché la conversione della potenza termica solare in lavoro ( $-\Delta G$ ) è limitata sia da  $\eta_{ass}$  sia dal rendimento di Carnot del ciclo termodinamico ( $\eta_{Carnot}$ ), il rendimento globale ideale è pertanto

$$\eta_{ex.ideale} = \eta_{ass} \cdot \eta_{Carnot} = \left[ 1 - \left( \frac{\sigma \cdot T^4}{I \cdot C} \right) \right] \cdot \left[ 1 - \left( \frac{T_L}{T_H} \right) \right] \quad (\text{eq. 1.5-5})$$

dove  $T_H$  e  $T_L$  sono le temperature superiore ed inferiore del ciclo. Il rendimento exergetico ideale può essere rappresentato come una funzione della temperatura  $T_H$  per  $T_L = 298$  K e al variare di  $C$  (figura 1.5-1).



**Figura 1.5-1.** Andamento del rendimento exergetico ideale al variare di  $C$  e  $T$

La più alta temperatura che il reattore solare può sostenere, oltre la quale tutta la potenza termica entrante viene rigettata fuori sottoforma di perdite per irraggiamento è definita temperatura di stagnazione ( $T_{stag}$ ) ed è espressa dalla relazione

$$T_{stag} = \left( \frac{I \cdot C}{\sigma} \right)^{1/4} \quad (\text{eq. 1.5-6})$$

e si ottiene annullando il rendimento exergetico (eq. 1.5-5). Dall'analisi del grafico di Figura 1.5-1 si deduce, inoltre, che esiste una temperatura ottimale ( $T_{opt}$ ), per la quale l'andamento di  $\eta_{ex.ideale}$  raggiunge il suo valore massimo. Questo valore si ottiene imponendo

$$\frac{\partial \eta_{ex.ideale}}{\partial T} = 0 \quad (\text{eq. 1.5-7})$$

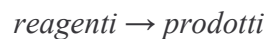
e risolvendo tale equazione si ottiene:

$$T_{opt}^5 - (0.75T_L)T_{opt}^4 - \left( \frac{\alpha_{eff} T_L IC}{4\varepsilon_{eff} \sigma} \right) = 0 \quad (\text{eq. 1.5-8})$$

Questo equazione algebrica del quinto ordine non ammette soluzione analitica; la soluzione può essere però facilmente trovata per via numerica.

Per illustrare l'approccio teorico utilizzato per analizzare i cicli di water-splitting considerati nella tesi, è conveniente riferirsi ad un ciclo semplificato, illustrato nella figura 1.5-2.

Il reattore solare è assunto per semplicità come un perfetto corpo nero. I reagenti entrano nel reattore solare a temperatura di riferimento  $T_L$ , qui vengono portati ad alta temperatura di reazione  $T_H$ , dove vengono raggiunte le condizioni di pressione e temperatura necessarie per la trasformazione dei reagenti in prodotti



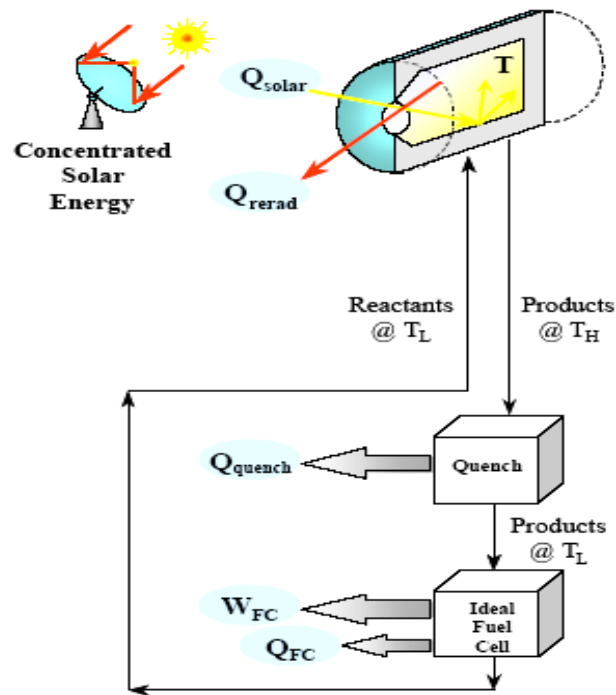


Figura 1.5-2. Schema di un ciclo ideale per il calcolo del rendimento exergetico.

La potenza termica complessivamente assorbita dal reattore, coincide con la somma di due termini precisamente  $Q_{solare} = Q_{reattore} + Q_{rad}$ ; il primo termine ( $Q_{reattore}$ ) è pari alla variazione di entalpia della reazione

$$Q_{reattore} = n \cdot \Delta H \Big|_{reagenti \rightarrow prodotti} \quad (\text{eq. 1.5-9})$$

il secondo, invece, è pari alle perdite per irraggiamento

$$Q_{rad} = \varepsilon_{eff} \cdot A_{apertura} \cdot \sigma \cdot T^4 = A_{apertura} \cdot \sigma \cdot T^4 \quad (\text{eq. 1.5-10})$$

Le irreversibilità nel reattore solare ( $Irr_{reattore}$ ) sono dovute alle irreversibilità intrinseche della reazione stessa e dagli scambi termici con l'ambiente e si possono scrivere come:

$$Irr_{reattore} = \left( -\frac{Q_{solare}}{T_H} \right) + \left( \frac{Q_{rad}}{T_L} \right) + n\Delta S|_{reagenti \rightarrow prodotti} \quad (\text{eq. 1.5-11})$$

I prodotti escono del reattore solare a temperatura  $T_H$  e sono raffreddati rapidamente fino a temperatura  $T_L$ . La potenza termica scambiata in questo processo è pari alla variazione di entalpia dei prodotti che passano da  $T_H$  a  $T_L$

$$Q_{quench} = n\Delta H|_{prodotti@T_H \rightarrow prodotti@T_L} \quad (\text{eq. 1.5-12})$$

Le irreversibilità associate con il processo di quenching sono

$$Irr_{quench} = \left( -\frac{Q_{quench}}{T_L} \right) + n\Delta S|_{prodotti \rightarrow prodotti} \quad (\text{eq. 1.5-13})$$

Alla fine di ogni ciclo, che sia due-step o multi-step, si otterrà  $H_2$  e  $\frac{1}{2} O_2$  a temperatura  $T_L$ . Il ciclo verrà chiuso introducendo una fuel cell reversibile che opera isotermicamente, nella quale idrogeno e ossigeno si combinano insieme formando acqua e producendo lavoro utile secondo la relazione

$$W_{FC} = n\Delta G|_{H_2+1/2O_2 \rightarrow H_2O} \quad (\text{eq. 1.5-14})$$

dove  $W_{FC}$  è il massimo lavoro ottenibile dal ciclo termodinamico. La potenza termica scambiata con l'esterno dalla fuel cell è definita dall'espressione

$$Q_{FC} = T_L \cdot n\Delta S|_{H_2+1/2O_2 \rightarrow H_2O} \quad (\text{eq. 1.5-15})$$

Il rendimento complessivo del ciclo sarà dunque:

$$\eta_{ciclo} = \frac{W_{FC}}{Q_{solare}} \quad (\text{eq. 1.5-16})$$

Occorre precisare che per l'analisi termodinamica dei cicli si è ipotizzato un valore del fattore di concentrazione  $C$  pari a 5000 "suns"; per ogni ciclo analizzato sono state calcolate, oltre alla temperatura di optimum anche la temperatura di stagnazione (temperatura oltre la quale tutto il calore entrante nel reattore solare viene completamente rigettato all'esterno sottoforma di perdite per irraggiamento). Infine, le grandezze termodinamiche (entalpia, entropia, energia libera) delle specie chimiche che intervengono nelle reazioni dei cicli di water-splitting sono state calcolate con il programma FACTSAGE [FAC06].