



Ricerca di Sistema elettrico

Analisi e sperimentazione dell'impiego di zeoliti in sistemi di accumulo dell'energia solare in impianti CSP di piccola taglia

V. Sabatelli, G. Arcieri, C. Copeta, A. Bruno, M. Grieco

ANALISI E SPERIMENTAZIONE DELL'IMPIEGO DI ZEOLITI IN SISTEMI DI ACCUMULO DELL'ENERGIA SOLARE IN IMPIANTI CSP DI PICCOLA TAGLIA

V. Sabatelli, G. Arcieri, C. Copeta, A. Bruno, M. Grieco (ENEA)

Dicembre 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero della Transizione Ecologica - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - II annualità 2020

Obiettivo: *Sistema Elettrico*

Progetto: *"Progetto 1.9 Solare Termodinamico"*

Linea di attività: *LA1.31 - Analisi e sperimentazione dell'impiego di zeoliti in sistemi di accumulo dell'energia solare in impianti CSP di piccola taglia*

Responsabile del Progetto: Alberto Giaconia, ENEA

Indice

SOMMARIO.....	3
1 INTRODUZIONE	4
1.1 ARTICOLAZIONE DEL DOCUMENTO	4
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	5
2.1 CLASSIFICAZIONE DEI SISTEMI DI STOCCAGGIO TERMICO.....	5
2.2 I SISTEMI DI STOCCAGGIO TERMO-CHIMICO AD ADSORBIMENTO	6
2.2.1 <i>Descrizione del ciclo di adsorbimento-desorbimento per un sistema chiuso</i>	6
2.2.2 <i>Caratterizzazione del materiale</i>	8
2.2.2.1 Adsorbimento in condizioni stazionarie – isoterme di equilibrio	8
2.2.2.2 Adsorbimento in condizioni transitorie	9
2.3 DESCRIZIONE DELLA FACILITY DI TEST	10
2.3.1 <i>Campo solare Linear-Fresnel</i>	11
2.3.2 <i>Serbatoio a zeoliti</i>	13
2.3.3 <i>Phase-Changer e sistemi ausiliari per la gestione dei processi di carica/scarica</i>	14
2.3.4 <i>Sistema di dissipazione del calore in regime controllato</i>	16
2.4 SPERIMENTAZIONE IN CAMPO E RISULTATI OTTENUTI	17
2.4.1 <i>Ciclo n° 1</i>	18
2.4.2 <i>Ciclo n° 2</i>	21
2.4.3 <i>Ciclo n° 3</i>	25
2.5 MODELLO DINAMICO DEL SISTEMA DI STOCCAGGIO A ZEOLITI	28
2.5.1 <i>Modello cinetico di adsorbimento/desorbimento del vapore da parte della zeolite</i>	29
2.5.2 <i>Equazioni di bilancio termico del reattore</i>	30
2.5.3 <i>Implementazione del modello in ambiente Matlab</i>	32
2.6 CONFRONTO TRA DATI SPERIMENTALI E RISULTATI DEL MODELLO.....	33
3 CONCLUSIONI.....	35
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	36

Sommario

Per incrementare la diffusione di impianti solari a concentrazione di piccola taglia è necessario sviluppare anche soluzioni innovative per lo stoccaggio dell'energia solare che permettano di integrarsi in modo efficiente ed economico ai processi di produzione ed utilizzo dell'energia termica generata da sistemi solari a media temperatura.

L'accumulo di energia termica in sistemi CSP/CST di piccola taglia è attualmente basato principalmente sullo scambio di calore sensibile e pertanto presenta problemi di bassa densità di stoccaggio energetico, temperature di funzionamento limitate, necessità di adeguata coibentazione. Per superare tali limiti, sono in corso attività di analisi, caratterizzazione e sperimentazione di sistemi di stoccaggio, basati su zeoliti sintetiche, in grado di immagazzinare e rilasciare calore termo-chimico durante le fasi di desorbimento e adsorbimento di vapore acqueo in condizioni di basso vuoto (10-50 mbar assoluti).

L'attività condotta ha consentito di sperimentare un reattore a zeoliti di taglia significativa (circa 1 m³) che è stato accoppiato ad un campo solare del tipo Linear-Fresnel. L'attività ha permesso di analizzare sia le dinamiche di trasferimento del calore durante la fase di carica che le dinamiche di rilascio del calore immagazzinato nel serbatoio a zeoliti mediante l'impiego di un impianto per lo scarico in regime controllato dell'energia termica accumulata, in grado di simulare diversi profili di carico termico tipici di utenze sia civili che industriali.

All'attività sperimentale di caratterizzazione delle performance energetiche è stata affiancata un'attività modellistica tesa a studiare le dinamiche di carica/scarica del serbatoio mediante l'implementazione di un opportuno modello di simulazione a parametri concentrati in grado di fornire informazioni sui profili termici che si instaurano all'interno del serbatoio di stoccaggio in diverse condizioni operative. Dal confronto tra dati modellistici e risultati sperimentali emerge un sostanziale accordo; ulteriori approfondimenti sono comunque necessari per adeguare il modello alla fenomenologia evidenziata durante l'esecuzione dei diversi cicli di carica/scarica del reattore a zeoliti.

Infine la sperimentazione ha evidenziato una serie di criticità legate alla gestione operativa e alle caratteristiche costruttive del sistema implementato, che se migliorati consentiranno di incrementare le performance del reattore sperimentato.

1 Introduzione

L'affermazione di sistemi CSP/CST di piccola taglia necessita dello sviluppo di soluzioni innovative per lo stoccaggio dell'energia solare che permettano di integrarsi in modo efficiente ed economico ai processi di produzione di energia termica generata da sistemi solari a media temperatura.

L'accumulo di energia termica in sistemi CSP/CST di piccola taglia è basato principalmente sullo scambio di calore sensibile e pertanto presenta problemi di bassa densità di stoccaggio energetico, temperature di funzionamento limitate, necessità di adeguata coibentazione. Per superare tali limiti, presso i laboratori del Centro Ricerche ENEA Trisaia sono in corso attività di analisi e caratterizzazione di materiali adsorbenti, a base di zeoliti sintetiche, in grado di immagazzinare e rilasciare calore termo-chimico durante le fasi di adsorbimento e desorbimento di vapore acqueo.

Al fine di analizzare e caratterizzare sperimentalmente tale tipologia di sistema di stoccaggio termico, è stata utilizzata una opportuna facility di test (già in dotazione al laboratorio del CR ENEA Trisaia) che consente di caratterizzare:

- le dinamiche di trasferimento del calore proveniente da un campo solare a concentrazione costituito da collettori Linear-Fresnel;
- le dinamiche di rilascio del calore immagazzinato nel serbatoio a zeoliti mediante un impianto per lo scarico in regime controllato dell'energia termica accumulata, in grado di simulare diversi profili di carico termico.

Le attività di sperimentazione in campo sono state affiancate da attività modellistiche finalizzate sia allo studio delle dinamiche di carica/scarica del serbatoio mediante l'implementazione di modelli di simulazione dinamica a parametri concentrati sia all'analisi dei profili termici che si instaurano all'interno del serbatoio di stoccaggio in diverse condizioni operative.

Ciò premesso, nell'ambito della presente linea di attività si intende:

1. Validare i risultati modellistici attraverso l'analisi sperimentale delle dinamiche di accumulo e rilascio del calore immagazzinato nelle zeoliti in diverse condizioni operative.
2. Analizzare da un punto di vista teorico le diverse configurazioni impiantistiche CSP/CST potenzialmente idonee all'accoppiamento con sistemi di stoccaggio del calore a zeoliti.
3. Analizzare le potenzialità di utilizzo delle zeoliti per incrementare la dispacciabilità di energia solare in impianti CSP/CST.

1.1 Articolazione del documento

Con riferimento alla linea di attività *"LA1.31 - Analisi e sperimentazione dell'impiego di zeoliti in sistemi di accumulo dell'energia solare in impianti CSP di piccola taglia"*, il presente documento riporta gli esiti delle attività svolte per il cui raggiungimento sono state condotte le seguenti attività:

1. Analisi dei sistemi di stoccaggio termo-chimici ad adsorbimento;
2. Sperimentazione in campo su un prototipo di accumulo a zeoliti mediante la facility di test già in dotazione al Laboratorio ENEA di Trisaia;
3. Analisi modellistica e confronto con i risultati sperimentali;
4. Analisi delle criticità riscontrate e individuazione dei possibili interventi migliorativi implementabili in grado di aumentare le efficienze di accumulo.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Classificazione dei sistemi di stoccaggio termico

Le caratteristiche principali di un sistema di accumulo termico sono l'efficienza, ovvero il rapporto tra energia estratta e l'energia immagazzinata, la densità di accumulo cioè l'energia immagazzinata per unità di volume ed il tempo di immagazzinamento, ovvero il tempo entro il quale le perdite sono accettabili.

I sistemi di stoccaggio termico possono essere classificati in diversi modi: per intervallo di **temperatura di esercizio**, per intervallo di **tempo di accumulo**, per tipologia di **scambio termico**.

In base alla temperatura di esercizio, gli accumuli sono distinti in: alta (con $T > 250^{\circ}\text{C}$), media (con T compresa tra 100 e 250°C), bassa (con $T < 100^{\circ}\text{C}$ e fino a temperatura ambiente) e accumuli per il freddo, ossia accumuli operanti a temperature inferiori a quelle ambiente.

In base al tempo di accumulo distinguiamo gli accumuli a lungo termine che prevedono tempi di mantenimento del calore superiori ai tre mesi (accumulo stagionale) e a breve termine (da ore a pochi giorni).

In base al tipo di scambio termico possiamo distinguere invece le tre seguenti tipologie:

- sistemi a **calore sensibile** dove il materiale (liquido o solido) viene riscaldato o raffreddato durante i cicli di carica e scarica;
- sistemi a **calore latente** dove il materiale subisce un cambiamento di fase solido – liquido o liquido – vapore (durante la fase di carica) e viceversa (durante la fase di scarica);
- sistemi ad **energia termo-chimica** dove si ha cessione o rilascio di energia per formazione o rottura di legami molecolari.

La figura seguente illustra graficamente la classificazione degli storage termici in base alla tipologia di scambio.

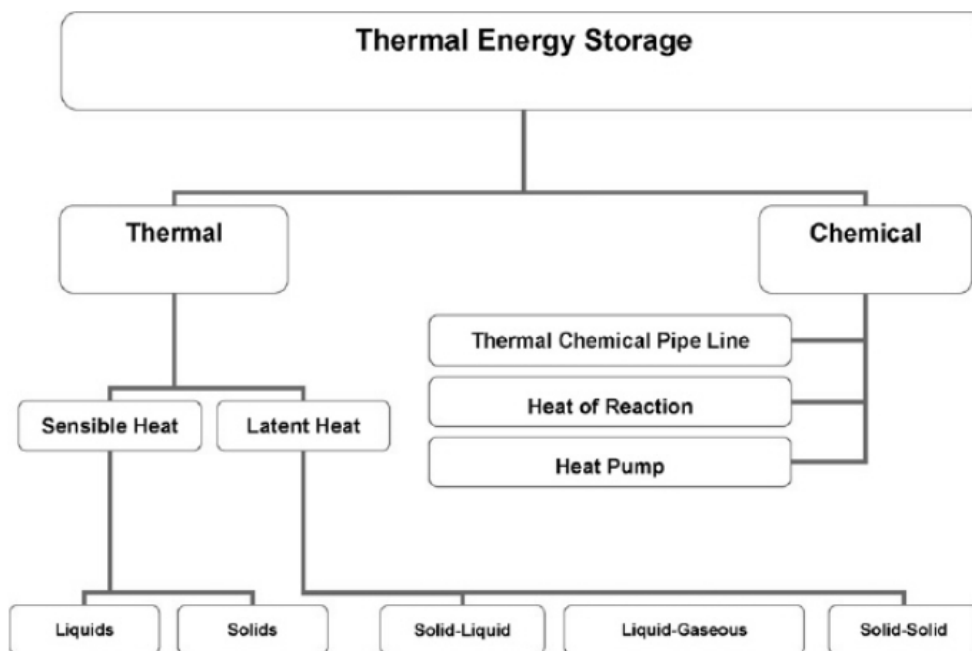


Figura 1 – Classificazione degli accumuli termici in base alla tipologia di scambio termico

2.2 I sistemi di stoccaggio termo-chimico ad adsorbimento

Tra i sistemi di accumulo termo-chimico distinguiamo quelli ad adsorbimento che possono essere suddivisi in sistemi di stoccaggio a lungo e a breve termine. Entrambi i sistemi, basati su processi con accoppiamento gas-solido, possono essere sia aperti che chiusi.

Come suggerisce il nome:

- I **sistemi aperti** sono esposti all'ambiente esterno e solitamente la parte gassosa è costituita da vapore acqueo che viene scambiato con l'umidità presente nell'aria o in alcuni casi con una sorgente apposita.
- I **sistemi chiusi** hanno invece delle apparecchiature di condensazione ed evaporazione agenti su un accumulo a liquido, solitamente acqua, che richiedono un apporto energetico aggiuntivo.

I sistemi aperti hanno il vantaggio di una costruzione più semplice ed economica ma il processo è basato su flussi di massa molto più elevati rispetto ai sistemi chiusi dove il fluido di lavoro è solo vapore acqueo in contrapposizione ad un fluido costituito da aria umida che deve attraversare il letto di materiale solido. Nei sistemi chiusi la limitazione principale è costituita dal trasferimento termico e quindi maggiore attenzione deve essere riposta nella progettazione degli scambiatori.

2.2.1 Descrizione del ciclo di adsorbimento-desorbimento per un sistema chiuso

Il ciclo di riferimento per gli accumuli termo-chimici ad adsorbimento è definito da due trasformazioni isocore, cioè senza variazione del contenuto di acqua nel volume di controllo, e due isobare, nelle quali si verificano i processi di adsorbimento/desorbimento [1, 2].

Tali cicli sono solitamente tracciati su piano $\ln(p)$ vs $-1/T$, avendo indicato con p la pressione parziale di vapore del fluido adsorbito (tipicamente vapore acqueo), e con T la temperatura del letto di materiale adsorbente.

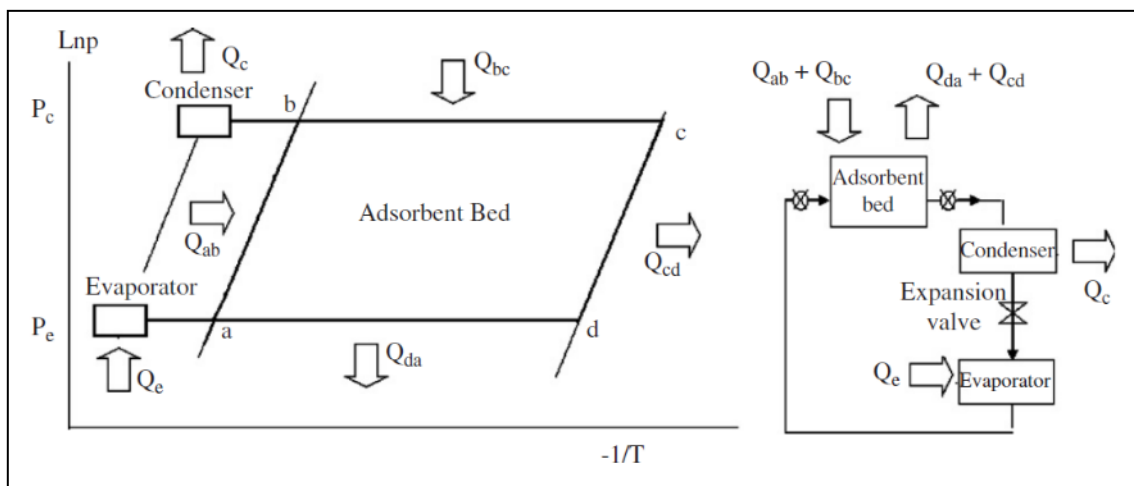


Figura 2 – Ciclo termodinamico diretto

Con riferimento alla Figura 2, il ciclo è quindi costituito da:

- Riscaldamento a volume costante (tratto AB).
- Desorbimento a pressione costante, pari a quella di condensazione (tratto BC).
- Raffreddamento a volume costante (tratto CD).
- Adsorbimento a pressione costante, pari a quella di evaporazione (tratto DA).

La fase di caricamento dell'accumulo è rappresentata dai tratti ABC mentre quella di scarica ed utilizzo del calore accumulato è rappresentata dal tratto CDA.

Il ciclo parte dallo stato rappresentato dal punto A: la pressione del letto coincide con quella di evaporazione p_{eva} . Le valvole fra il letto adsorbente e il condensatore e l'evaporatore sono chiuse: il volume rimane costante, la trasformazione è isocora e il quantitativo x_{ab} di adsorbato (vapore acqueo) nel volume del reattore non cambia. Fornendo il calore Q_{ab} , la temperatura aumenta da T_a a T_b e la pressione passa da p_{eva} a p_{cond} ; la trasformazione ha termine quando la pressione coincide con quella del condensatore p_{cond} .

Il calore Q_{ab} risulta pari a:

$$Q_{ab} = \int_{T_a}^{T_b} [m(C_z + x_{ab}C_w)]dT \quad (1)$$

avendo indicato con m la massa di materiale adsorbente, C_z e C_w il calore specifico della zeolite e dell'acqua [kJ/(kg K)]. Per semplicità di trattazione, il contributo energetico del letto viene limitato al solo materiale adsorbente. Si trascurano pertanto i contributi forniti da altri elementi facenti parte del design del letto adsorbente (quali ad esempio lo scambiatore metallico immerso nel letto, le strutture di contenimento, etc.).

Allo stato B, la valvola tra letto adsorbente e condensatore viene aperta. Continuando a fornire calore, il processo di desorbimento ha inizio e il vapore rilasciato dalla zeolite viene condensato nel condensatore. La pressione parziale rimane pari a quella di condensazione. La temperatura del letto aumenta da T_b a T_c e il quantitativo di adsorbato diminuisce da x_{ab} a x_{cd} . Una parte del calore Q_{bc} fornito determina l'aumento di temperatura del letto adsorbente, mentre la restante parte causa il processo di desorbimento dell'adsorbato.

Il calore Q_{bc} è pari a:

$$Q_{bc} = \int_{T_b}^{T_c} [m(C_z + x C_w)]dT + \int_b^c m Q_{des}dq \quad (2)$$

con Q_{des} il calore necessario al desorbimento. Per semplicità di trattazione, si ipotizza che il calore di adsorbimento Q_{ads} coincida con quello di desorbimento.

Terminato il desorbimento al punto C, le valvole tra letto adsorbente e condensatore ed evaporatore vengono chiuse: il quantitativo di adsorbato rimane pari a x_{cd} . La temperatura diminuisce da T_c a T_d e la trasformazione ha termine quando la pressione diminuisce fino a quella di evaporazione.

Il calore rilasciato Q_{cd} è dato da:

$$Q_{cd} = \int_{T_c}^{T_d} [m(C_z + x_{cd}C_w)]dT \quad (3)$$

L'adsorbimento ha inizio al punto D: la valvola tra letto adsorbente ed evaporatore viene aperta e il vapore d'acqua viene adsorbito dalla zeolite. Il calore Q_{da} rilasciato può essere rimosso attraverso un fluido termovettore che scorre nello scambiatore immerso nel letto di zeolite.

Il calore Q_{da} è pari a:

$$Q_{da} = \int_{T_d}^{T_a} [m(C_z + x C_w)]dT + \int_d^a m Q_{ads}dq \quad (4)$$

Come sarà evidente mediante dai modelli descritti nel seguito, il calore di adsorbimento Q_{ads} è una funzione del quantitativo di adsorbato x .

I tratti *ABC* costituiscono la fase di carica del sistema di accumulo: il desorbimento, propriamente detto, si verifica nel solo tratto *BC* e il calore necessario allo stesso rappresenta il calore accumulato che potrà essere sfruttato in un secondo momento.

Il calore Q_{da} che si sviluppa durante il processo di adsorbimento rappresenta il calore utile e sarà asportato mediante un fluido termovettore. Nel tratto *DA* si verifica la fase di scarica del sistema di accumulo: il calore Q_{cd} è considerato non utilizzabile. In effetti, è possibile ipotizzare che il punto *D* venga raggiunto naturalmente dal sistema (si pensi, ad esempio, alle perdite dovute ad un isolamento termico non efficiente del letto adsorbente).

Ipotizzando di fornire istantaneamente il vapore necessario al processo di adsorbimento, il calore necessario all'evaporazione Q_{eva} della quantità di vapore adsorbita è pari a:

$$Q_{eva} = \int_a^a h_{fg} dq \quad (5)$$

dove h_{fg} rappresenta l'entalpia di vaporizzazione necessaria a far evaporare la quantità di vapore dq .

Il calore Q_{in} da fornire al sistema risulta pertanto pari a:

$$Q_{in} = Q_{ab} + Q_{bc} + Q_{eva} \quad (6)$$

Considerando il calore utile $Q_{out}=Q_{da}$, l'efficienza η_{dir} del sistema di accumulo con ciclo diretto è data da:

$$\eta_{dir} = \frac{Q_{out}}{Q_{in}} = \frac{Q_{da}}{Q_{ab}+Q_{bc}+Q_{eva}} \quad (7)$$

2.2.2 Caratterizzazione del materiale

Come indicato nel precedente paragrafo, è necessario valutare le variazioni del quantitativo di adsorbato presente nel materiale durante le varie fasi del ciclo e contestualmente è necessario stimare il calore di adsorbimento/desorbimento. Sono stati quindi reperiti dalla letteratura specializzata dei modelli matematici semi-empirici per la caratterizzazione del materiale adsorbente durante le fasi di adsorbimento e desorbimento. Nei paragrafi successivi se ne dà un breve cenno sia in condizioni stazionarie che transitorie.

2.2.2.1 Adsorbimento in condizioni stazionarie – isoterme di equilibrio

In letteratura esistono differenti modelli che consentono di determinare la variazione di massa di adsorbato in condizioni stazionarie isoterme. Tali modelli consentono contestualmente di ricavare il calore rilasciato o accumulato durante le fasi di adsorbimento e desorbimento rispettivamente.

Tali modelli consentono di tracciare le cosiddette "isoterme di equilibrio", le quali rivestono un ruolo fondamentale nell'analisi energetica del processo.

Come noto, le curve di adsorbimento isoterme sono specifiche per ciascuna coppia di adsorbente/adsorbato. I modelli maggiormente utilizzati nel caso della coppia zeolite/acqua sono i seguenti:

- Dubinin-Astakhov
- Langmuir
- Sips

Indicando con q_{eq} la massa adsorbita rispetto quella secca dell'adsorbente e con Q_{ads} il calore di adsorbimento, il **modello di Dubinin-Astakhov** è descritto dalle seguenti equazioni [3]:

$$x_{eq} = x_{max} \exp\left(-\left(\frac{RT}{E} \ln\left(\frac{p_s}{p}\right)\right)^n\right) \quad (8)$$

$$Q_{ads} = h_{fg} + E \ln \left(\frac{x_{max}}{q_{eq}} \right)^{\frac{1}{n}} \quad (9)$$

dove:

- x_{max} è il quantitativo massimo di adsorbato (in kg su kg di materiale secco) che può essere adsorbito;
- p_s è la pressione di saturazione dell'adsorbato alla temperatura T ;
- p è la pressione parziale di vapore;
- R è la costante universale dei gas;
- h_{fg} è l'entalpia di vaporizzazione alla temperatura T .

Le costanti E e n vengono determinate mediante prove sperimentali.

Il **modello di Sips**, noto anche come Langmuir-Freundlinch, deriva direttamente dal modello di Langmuir. Con tali modelli la massa di vapore adsorbita rispetto quella dell'adsorbente secco, x_{eq} , è determinata dalle seguenti equazioni [4, 5]:

$$x_{eq} = x_{max} \frac{(b p)^{\frac{1}{n}}}{1 + (b p)^{\frac{1}{n}}} \quad (10)$$

$$b = b_0 \exp \left(\frac{\Delta E}{RT_0} \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) \right) \quad (11)$$

$$\frac{1}{n} = \frac{1}{n_0} + \alpha \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \quad (12)$$

dove:

- x_{max} è il quantitativo massimo di adsorbato [kg/kg o mol/kg];
- R è la costante universale dei gas;
- p e T sono, rispettivamente, la pressione parziale di vapore e temperatura.

Le quantità b_0 , n_0 , α e ΔE sono ricavate sperimentalmente alla temperatura di riferimento T_0 . Il calore di adsorbimento Q_{ads} è espresso da:

$$Q_{ads} = \Delta E - (\alpha RT_0) n^2 \ln \left(\frac{x_{eq}}{x_{max} - x_{eq}} \right) \quad (13)$$

Nel **modello di Langmuir** "classico", le costanti n_0 e α sono pari rispettivamente a 1 e 0 per definizione.

2.2.2.2 Adsorbimento in condizioni transitorie

La caratterizzazione della cinetica di adsorbimento/desorbimento risulta di fondamentale importanza ai fini della progettazione del sistema di accumulo oggetto di studio.

Occorre precisare che il sistema di accumulo sarà dimensionato in termini di energia accumulata e di potenza disponibile. Se il primo termine è determinato attraverso l'adsorbimento stazionario, almeno per quanto concerne il materiale adsorbente, il secondo andrà valutato mediante le cinetiche di adsorbimento. Per analizzare la cinetica di adsorbimento, si adotta il modello LDF (Linear Driving Force) in quanto quello maggiormente utilizzato nell'ambito della letteratura specializzata. Il modello LDF descrive la variazione temporale del quantitativo di adsorbato x (rispetto la massa secca di materiale adsorbente) attraverso le seguenti relazioni [6]:

$$\frac{\partial x}{\partial t} = 15 \frac{D_e}{r_p^2} (x_{eq} - x) \quad (14)$$

$$D_e = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (15)$$

dove:

- x_{eq} rappresenta il quantitativo di adsorbato in condizioni stazionarie e deriva dai modelli descritti in precedenza;
- R e T sono rispettivamente la costante universale dei gas e la temperatura.

Si assume, inoltre, che le particelle di zeolite siano di forma sferica con raggio r_p . Le quantità D_0 e E_a vanno determinate sperimentalmente.

2.3 Descrizione della facility di test

Presso i laboratori del Centro Ricerche ENEA Trisaia è operativa una facility di test per la caratterizzazione di sistemi di stoccaggio termico in grado di immagazzinare e rilasciare calore termo-chimico durante le fasi di desorbimento e adsorbimento di vapore acqueo.

La facility è costituita da:

- Un campo solare Linear-Fresnel, costituito da due collettori in serie per una potenza di picco complessiva di circa 40 kW;
- Un serbatoio di accumulo, costituito da due reattori a zeoliti che possono operare in configurazione serie o parallelo, il cui vessel di contenimento è connesso ad un phase-changer esterno per la condensazione/evaporazione del vapore estratto o immesso durante i processi di carica/scarica;
- Un sistema di dissipazione del calore accumulato nel reattore in grado di simulare differenti profili di richiesta termica da parte dell'utenza; all'occorrenza il sistema può anche fungere da sistema di carica (con potenza di 30 kW).

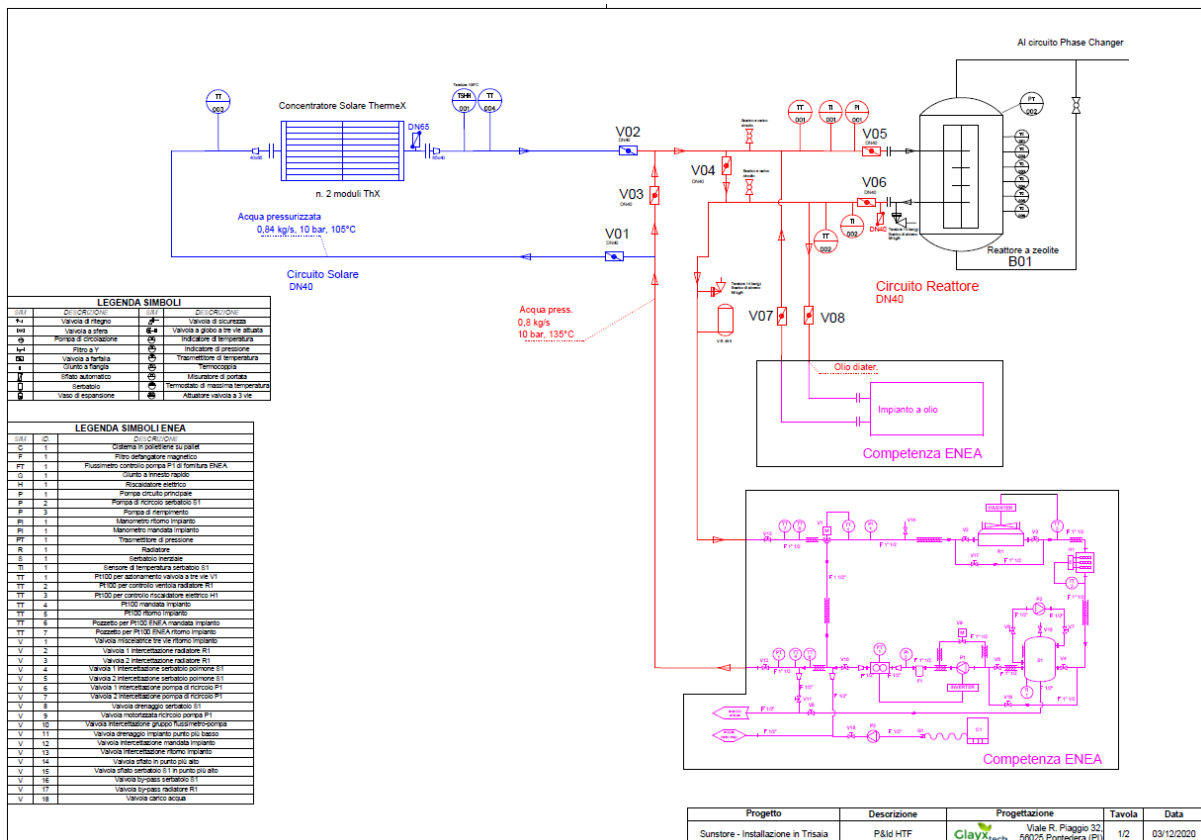


Figura 3 - P&ID dell'impianto prototipale – Circuito HTF

Con riferimento al P&iD riportato nella figura sopra, l'impianto (lato circuito HTF – *Heat Transfer Fluid*) può essere esercito secondo le seguenti tre modalità operative:

1. **Fase di carica con campo solare operativo:** durante questa fase la skid Enea genera in ingresso al campo solare LFR una portata di acqua pressurizzata ad una temperatura stabilita (variabile tra 20 e 150°C); il flusso d'acqua in uscita dal campo solare viene inviato in ingresso al serbatoio a zeoliti dove l'eventuale potenza termica non trasferita all'accumulo (per effetto delle dinamiche di carica proprie del serbatoio a zeoliti) viene dissipata dalla stessa skid Enea attraverso il sistema di smaltimento del calore in modo da riportare la temperatura al valore di set-point impostato in ingresso al campo solare. Tale configurazione consente di controllare l'operatività del campo solare, mantenendo costante la temperatura in uscita senza dover ricorrere a frequenti defocalizzazioni del sistema ottico nei periodi di elevata insolazione.
2. **Fase di carica in assenza di campo solare:** in giornate di prova con scarsa disponibilità di radiazione solare, la configurazione impiantistica adottata consente di esercire l'impianto anche in assenza del campo solare. Infatti, la skid Enea attraverso il suo riscaldatore elettrico da 30 kW è in grado di fornire la potenza termica necessaria al processo di carica del serbatoio a zeoliti, consentendo di controllare e mantenere stabili i parametri termo-fluidodinamici durante la fase di accumulo termico.
3. **Fase di scarica:** durante questa fase, mediante l'utilizzo della skid Enea, è possibile scaricare l'accumulo termico secondo opportuni profili termici che emulano le diverse tipologie di utenze (chiller ad assorbimento a semplice e doppio effetto, utenze industriali che richiedono calore di processo) collegabili al serbatoio a zeoliti.

La foto seguente illustra il circuito HTF che connette i tre macro-componenti della facility di test.



Figura 4 - Foto del circuito HTF che connette i tre macro-componenti della facility di test

2.3.1 Campo solare Linear-Fresnel

Il campo solare, esercito con acqua surriscaldata, è del tipo Linear-Fresnel e si compone di n. 2 unità modulari che occupano una superficie lorda di circa 100 m².

Ciascun modulo è caratterizzato da un riflettore primario costituito da 10 file di specchi lineari a sezione cilindrica e da un ricevitore costituito da un tubo in acciaio, trattato superficialmente con un coating ad alta assorbanza, a sua volta incapsulato all'interno di un ricevitore dotato di un ottica secondaria a sezione semi-cilindrica e di un vetro di copertura piano, tale da creare al suo interno un ambiente con aria stagnante a pressione atmosferica.

Nella figura seguente è riportata sia la vista in sezione del concentratore sia la vista in sezione del ricevitore munito di ottica secondaria.

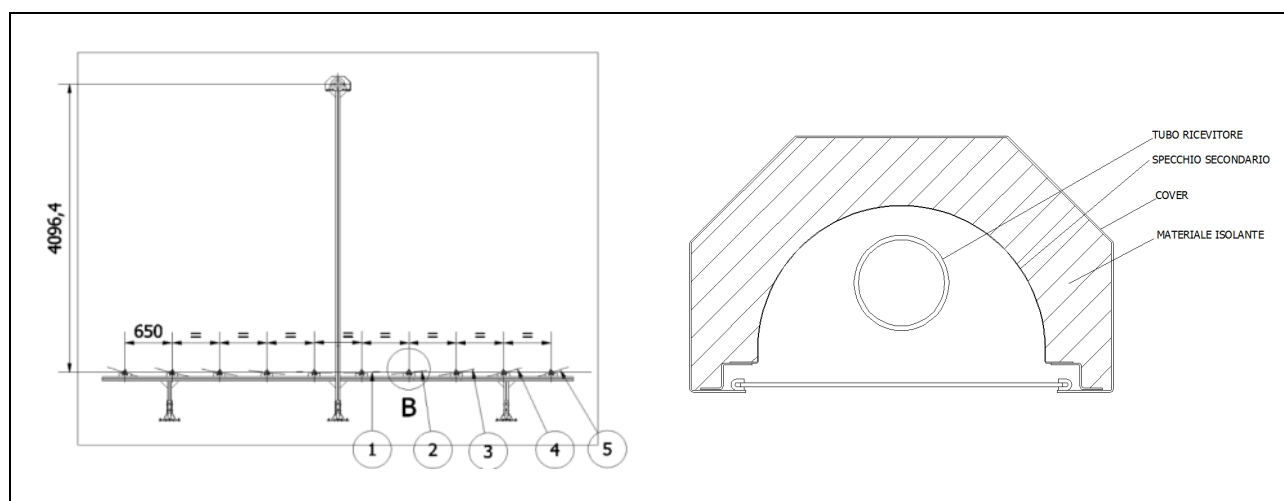


Figura 5 - Vista trasversale del concentratore LFR e dettaglio in sezione del ricevitore

I riflettori primari sono dotati di meccanismo di inseguimento mono-assiale della traiettoria solare e la movimentazione è realizzata da leveraggi meccanici dotati di attuatore elettrico. I riflettori primari dispongono di una sottile lamina di alluminio riflettente (indice di riflessione $\rho = 0.93$) conformata in maniera tale da riflettere la radiazione solare nel ricevitore, all'interno del quale si trova il tubo assorbitore. Il ricevitore si trova ad un'altezza di circa 4 m dal piano campagna ed è posto in corrispondenza della linea focale. Al fine di massimizzare le prestazioni e ridurre le perdite termiche, il tubo assorbitore è trattato con una vernice selettiva ad alta assorbanza ($\alpha = 0.94$); il tubo è in acciaio INOX AISI 304 e viene realizzato nella versione SS (Senza Saldatura) per via delle alte pressioni che si possono raggiungere al suo interno visto che viene utilizzata acqua pressurizzata come fluido termo-vettore.

Nella seguente tabella sono riassunte le principali caratteristiche geometriche del concentratore LFR.

Tabella 1 - Principali caratteristiche geometriche del singolo modulo Linear-Fresnel

Parametro	Valore
Area di apertura	35.33 m ²
Disposizione specchi	10 file da 6 specchi
Sezione specchi	cilindrica
Dimensioni singolo specchio	1250 x 500 mm
Distanza tra asse tubo ricevitore e specchi	4096 mm
Geometria riflettore secondario	a sezione cilindrica
Diametro esterno tubo assorbitore	76 mm
Spessore tubo assorbitore	3.6 mm
Spessore vetro di copertura	4 mm

La foto seguente illustra il campo solare Linear-Fresnel connesso alla facility di test durante una fase operativa dell'impianto.



Figura 6 – Foto del campo solare Linear-Fresnel in esercizio

2.3.2 Serbatoio a zeoliti

Il serbatoio di accumulo termico a zeoliti è costituito da un vessel cilindrico, al cui interno sono inseriti due reattori (come da schema di Figura 7-a) idraulicamente interconnessi tra loro per un funzionamento sia in serie che in parallelo.

Ogni singolo reattore è formato da un casing esterno (costituito da un'intelaiatura metallica con reti mesh per consentire il passaggio di vapore) che racchiude lo scambiatore di calore alettato e la zeolite 13X. Lo scambiatore (vedi Figura 7-b) è realizzato in acciaio inox AISI 316 ed è costituito da un tubo DN50 con alette da 250x250 mm distanziate con passo di 35 mm, per una lunghezza totale di ciascuno scambiatore pari a circa 9 m.

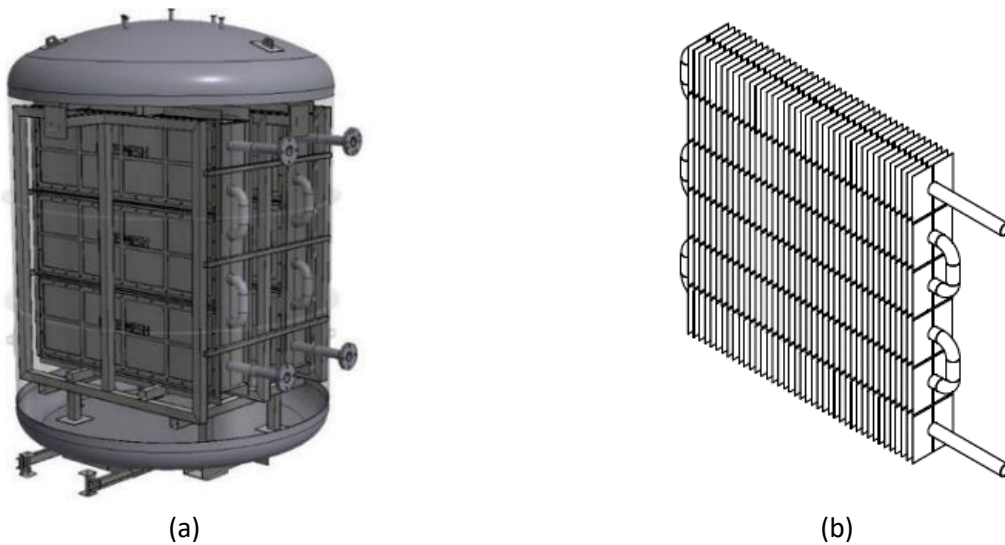


Figura 7 - (a) Concept del reattore a zeoliti; (b) Dettaglio dello scambiatore alettato

2.3.3 Phase-Changer e sistemi ausiliari per la gestione dei processi di carica/scarica

Nella camera del phase-changer, il cui concept costruttivo è riportato nella figura seguente, avvengono i fenomeni di condensazione e di evaporazione nelle fasi rispettivamente di carica e scarica dell'accumulo a zeoliti.

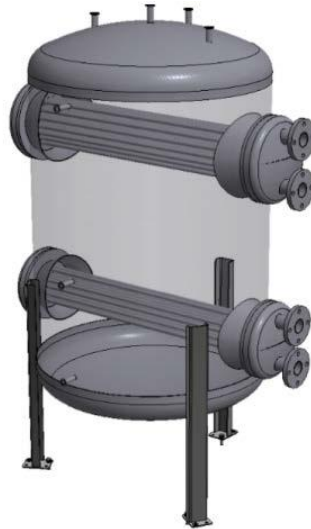


Figura 8 - Concept costruttivo del phase-changer

L'idea progettuale alla base del phase-changer è di installare, in unico serbatoio, 2 fasci tubieri distinti da utilizzare alternativamente per la condensazione e l'evaporazione. I singoli scambiatori possono essere inquadrati nella tipologia *Shell and Tube* in cui il vapore è condensato/generato nel mantello mentre il fluido termovettore per il cambio di fase (fluido EC) circola all'interno dei fasci tubieri. Il fascio tubiero condensante è quello superiore mentre quello inferiore è utilizzato per l'evaporazione.

Il phase-changer è stato progettato per lavorare con una quantità di acqua costante nel volume di controllo (costituito dai due vessel relativi al reattore e al phase-changer). Ovviamente l'acqua è variabile nei singoli vessel e nel caso del phase-changer i livelli di acqua minimi e massimi si verificano rispettivamente all'inizio del desorbimento e all'inizio dell'adsorbimento. Per quanto appena detto, nel phase-changer è sempre presente una pozza di acqua (pool) che bagna interamente le serpentine dell'evaporatore.

Con riferimento al P&ID riportato in Figura 9, l'energia termica/frigorifera necessaria alla evaporazione/condensazione dell'acqua contenuta nel phase-changer viene resa disponibile attraverso una pompa di calore idronica reversibile condensata ad aria esterna. La pompa di calore lavora direttamente su 2 volani termici da 300 litri che vengono utilizzati in maniera alternativa nella fasi di carica e scarica dell'accumulo.

Per inseguire la domanda variabile di vapore da condensare o generare, attraverso le serpentine dei fasci tubieri del phase-changer, è necessario che la portata di fluido E/C possa variare in modo da assicurare una potenza evaporante/condensante variabile nel tempo. Allo scopo, si utilizza una pompa a giri variabili con regolazione esterna mediante segnale analogico 0-10V.

Mediante delle opportune valvole di intercettazione è possibile sezionare i fasci tubieri del phase-changer e cioè decidere quali di questi siano attraversati dal fluido E/C. Durante la fase di evaporazione (fase di scarica dell'accumulo termico), saranno utilizzate solo le serpentine inferiori, immerse nel bagno evaporante. Nella fase di condensazione (fase di carica dell'accumulo termico) saranno invece utilizzate le serpentine superiori in quanto in contatto con il vapore da condensare. Un'ulteriore regolazione è resa possibile dall'utilizzo di una valvola a 3-vie miscelatrice manuale comandata da remoto, che consente di parzializzare la potenza condensante/evaporante.

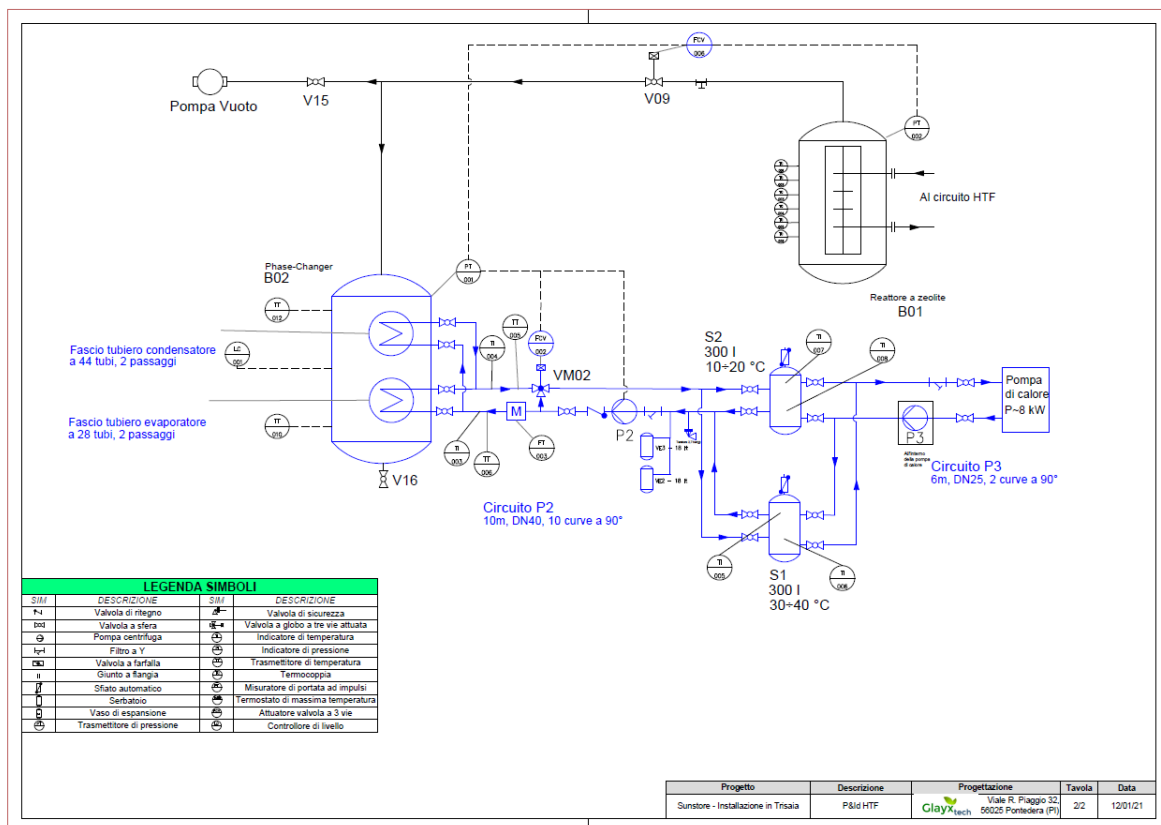


Figura 9 - P&id del circuito del phase-changer – Circuito E/C

Allo scopo di misurare la quantità di acqua variabile all'interno della camera del phase-changer, è stato installato un sistema di misura a celle di carico che consentono di misurare la quantità di acqua condensata o evaporate durante le fasi operative di carica e scarica dell'accumulo a zeoliti.



Figura 10 – Foto del circuito E/C che connette il phase-changer al reattore in sperimentazione

2.3.4 Sistema di dissipazione del calore in regime controllato

La figura seguente riporta il P&ID dell'impianto per la dissipazione controllata dell'energia termica accumulata nel reattore a zeoliti. Tale impianto è alloggiato su apposita SKID per agevolare il trasporto e l'eventuale movimentazione all'interno dell'area di test.

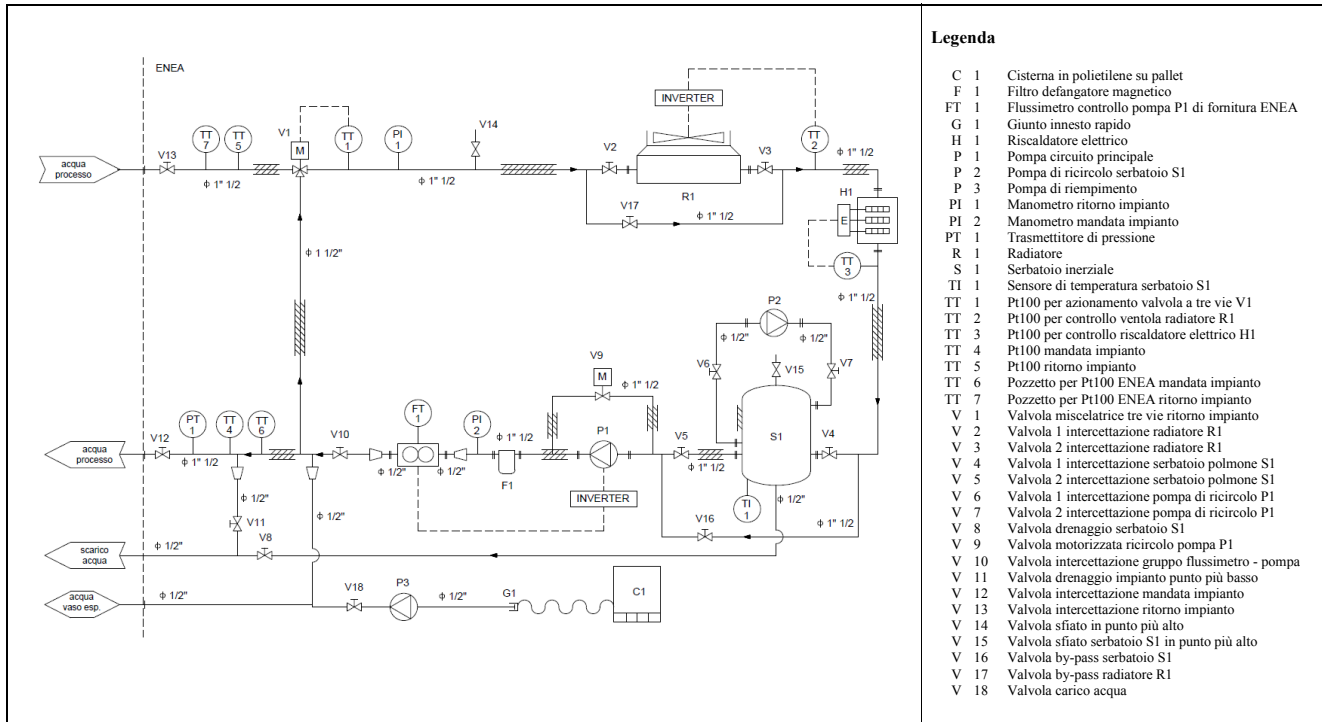


Figura 11 – P&ID del circuito termo-idraulico del sistema di dissipazione in regime controllato

L'impianto è stato progettato per consentire la caratterizzazione energetica del sistema innovativo di accumulo termico a media temperatura, attraverso il controllo e monitoraggio della portata e delle temperature di processo del fluido termo-vettore durante le fasi di carica/scarica del serbatoio.

L'impianto consta di due macro-componenti:

- 1) il **circuito termo-idraulico** per controllare e monitorare i processi di carica e scarica;
- 2) il **quadro di alimentazione e controllo** per supervisionare le diverse fasi operative dell'impianto.

Scopo del circuito termo-idraulico è quello di condizionare la temperatura e la portata d'acqua in ingresso al sistema innovativo di accumulo termico a media temperatura e di mantenere tali grandezze stabili per tutto il periodo di test (condizioni di stabilità richieste: < 1% per la portata; < 0.2°C per la temperatura). Il circuito è provvisto di:

- un sistema di riscaldamento elettrico in linea da 30 kW_e in grado di portare il fluido alle condizioni operative richieste;
- un sistema di raffreddamento (air cooler) da 38 kW_{th} a temperatura di lavoro di 90°C, in grado di riportare il fluido alle condizioni in ingresso al processo;
- un accumulo inerziale con pompa di miscelazione in grado di smorzare le eventuali fluttuazioni di temperatura indotte dai transitori del sistema di regolazione;
- un gruppo di riempimento, costituito da una cisterna in polietilene posizionata nelle immediate vicinanze del circuito di prova, da collegare mediante tubazione in PVC alla pompa di riempimento installata a bordo skid.

La SKID è parte integrante del circuito HTF descritto in Figura 3 e consente di condizionare il fluido di processo fino ad una temperatura di 150°C con portate variabili da 0.2 a 1 kg/s.



Figura 12 – Foto di dettaglio della skid utilizzata per la dissipazione del calore in regime controllato

2.4 *Sperimentazione in campo e risultati ottenuti*

Di seguito si riportano le principali condizioni entro cui è stata condotta la sperimentazione in campo:

- Il sistema di dissipazione è stato utilizzato sia come simulatore di utenza (dissipazione in fase di scarica) che come sistema di riscaldamento (fase di carica) per rendersi indipendenti dalle condizioni atmosferiche.
- Il sistema di stoccaggio a zeoliti è stato utilizzato nella configurazione con i due reattori in parallelo.
- Ai fini della presente analisi, sono stati effettuati tre cicli completi di carica/scarica in diverse condizioni operative.
- Tutti i cicli descritti sono caratterizzati dalle seguenti quattro fasi:
 - Isostera di carica: viene fornita energia al reattore a zeoliti tenendo chiuso il phase-changer (assenza di scambio di vapore acqueo); il reattore aumenta in temperatura e pressione.
 - Isobara di carica: raggiunta la pressione desiderata, continuando a fornire energia, il reattore viene collegato al phase-changer configurato in modalità condensazione; viene estratto il vapore acqueo rilasciato dalle zeoliti per differenza di pressione in maniera controllata mantenendo costante la pressione nel reattore.
 - Isostera di scarica: raggiunta la massima temperatura prescelta per le zeoliti, si interrompe la fornitura di energia al sistema e si ferma la condensazione; inizia il prelievo di energia configurando il simulatore di utenza in modalità dissipazione; temperatura e pressione scendono.
 - Isobara di scarica: raggiunta la pressione prescelta, si avvia il phase-changer in modalità evaporatore; il ciclo si chiude al raggiungimento della temperatura della isostera di carica nelle condizioni di pressione dell'isobara di scarica.

Nei paragrafi successivi sono presentati i risultati delle sperimentazioni condotte su ciascuno dei cicli esaminati. In particolare, per ciascuna delle prove esaminate, si riportano:

- Condizioni operative.
- Diagramma del ciclo nel piano $\ln(p)$ - T . In tale diagramma sono inoltre rappresentate le diverse isostere (curve a titolo costante) corrispondenti a valori della x di equilibrio compresi tra un minimo di 6 mol/kg di zeolite secca (corrispondente a 0,11 kg/kg) ad un massimo di 16 mol/kg (corrispondente a 0,29 kg/kg)
- Tabella riepilogativa dei risultati ottenuti contenente sia i dati della massa d'acqua scambiata durante il processo di desorbimento/assorbimento sia i dati energetici rilevati durante le fasi di carica/scarica.
- Grafici degli andamenti dei parametri di processo (temperatura del fluido HTF, temperatura del fluido E/C, temperature dei letti di zeolite, pressioni del vapore nel reattore e nel phase-changer).
- Grafici delle potenze e delle energie scambiate tra fluido HTF e reattore e tra fluido E/C e phase-changer.
- Grafici delle portate e delle masse di vapore trasferite dal phase-changer al reattore e viceversa durante le fasi di desorbimento/adsorbimento. Tali grafici sono stati ottenuti sulla base dei dati forniti dalle celle di carico collocate alla base del phase-changer.

2.4.1 Ciclo n° 1

Condizioni operative:

- Portata acqua circuito HTF: 3400 kg/h
- Set-point temperatura circuito HTF: 120°C
- Durata fase di carica: 9 h (2h isostera + 7 h isobara)
- Durata fase di scarica: 21,5 h (15h isostera + 6,5 h isobara)
- Tmax zeoliti: 91°C
- Tmin zeoliti: 45°C
- Pressione media isobara di desorbimento: 40 mbar
- Pressione media isobara di adsorbimento: 12 mbar

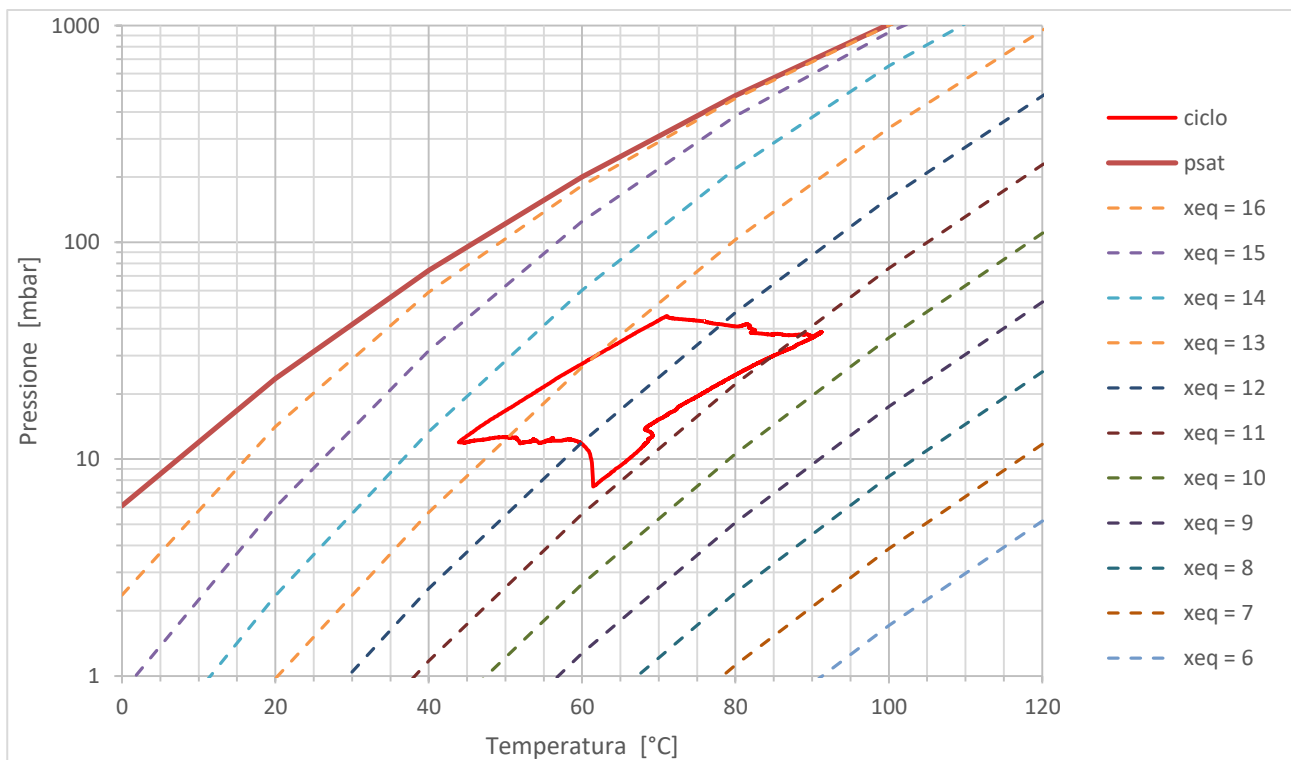


Figura 13 - Rappresentazione del Ciclo 1 nel piano $\ln(p)$ - T

In questo ciclo si è scelta una pressione per l'isobara di desorbimento, probabilmente troppo bassa per la capacità operativa di condensazione del phase-changer. Per la prosecuzione della prova si è deciso quindi di utilizzare per alcuni minuti la pompa da vuoto a circa metà della fase BC di desorbimento. Si è notato che i pochi minuti di utilizzo hanno innescato la condensazione che è proseguita autonomamente fino a fine desorbimento; si sono infatti registrati valori molto più elevati di ΔT del fluido E/C tra ingresso e uscita.

Tabella 2 – Riepilogo risultati ottenuti per il Ciclo 1

Parametro	Unità di misura	DESORBIMENTO	ADSORBIMENTO
Massa acqua scambiata nel PhCh	kg	19	12
Massa acqua desunta dai valori del titolo in funzione dei dati sperimentali	kg	36,6	36,6
Energia scambiata con fluido HTF	kWh	$Q_{HTF} = 49,4$	$Q_{HTF} = 24$
Energia attivazione zeoliti dai valori del titolo da dati sperimentali	kWh	$Q_{des} = 38,3$	$Q_{ads} = 38,3$
Energia scambiata con fluido E/C	kWh	$Q_{cond} = 13,5$	$Q_{evap} = 18$

Dai flussi energetici rilevati nelle fasi di carica e scarica (energie scambiate con il fluido HTF) si desume un'efficienza di accumulo pari al 49%, che scende al 36% se si considera il consumo di energia nell'evaporatore.

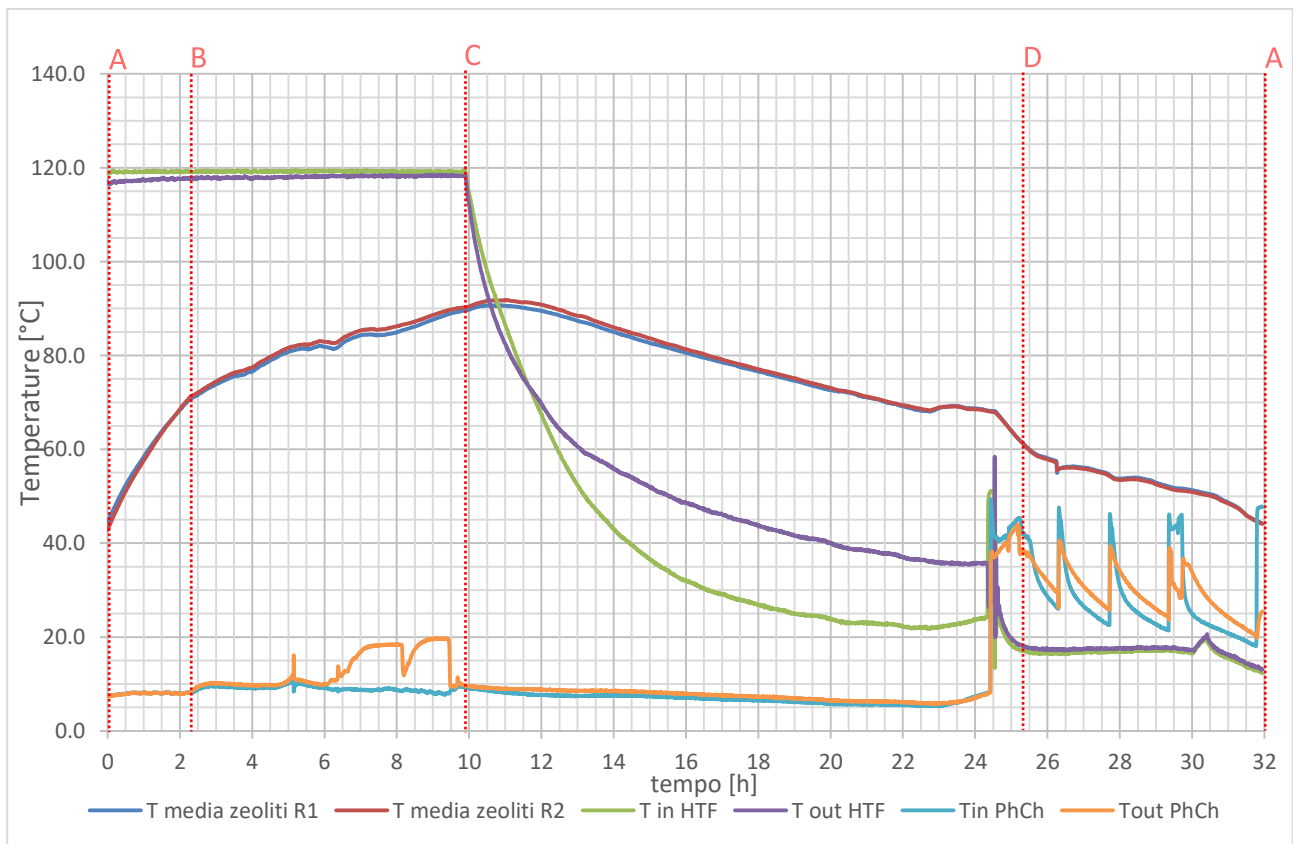


Figura 14 - Temperature Ciclo 1

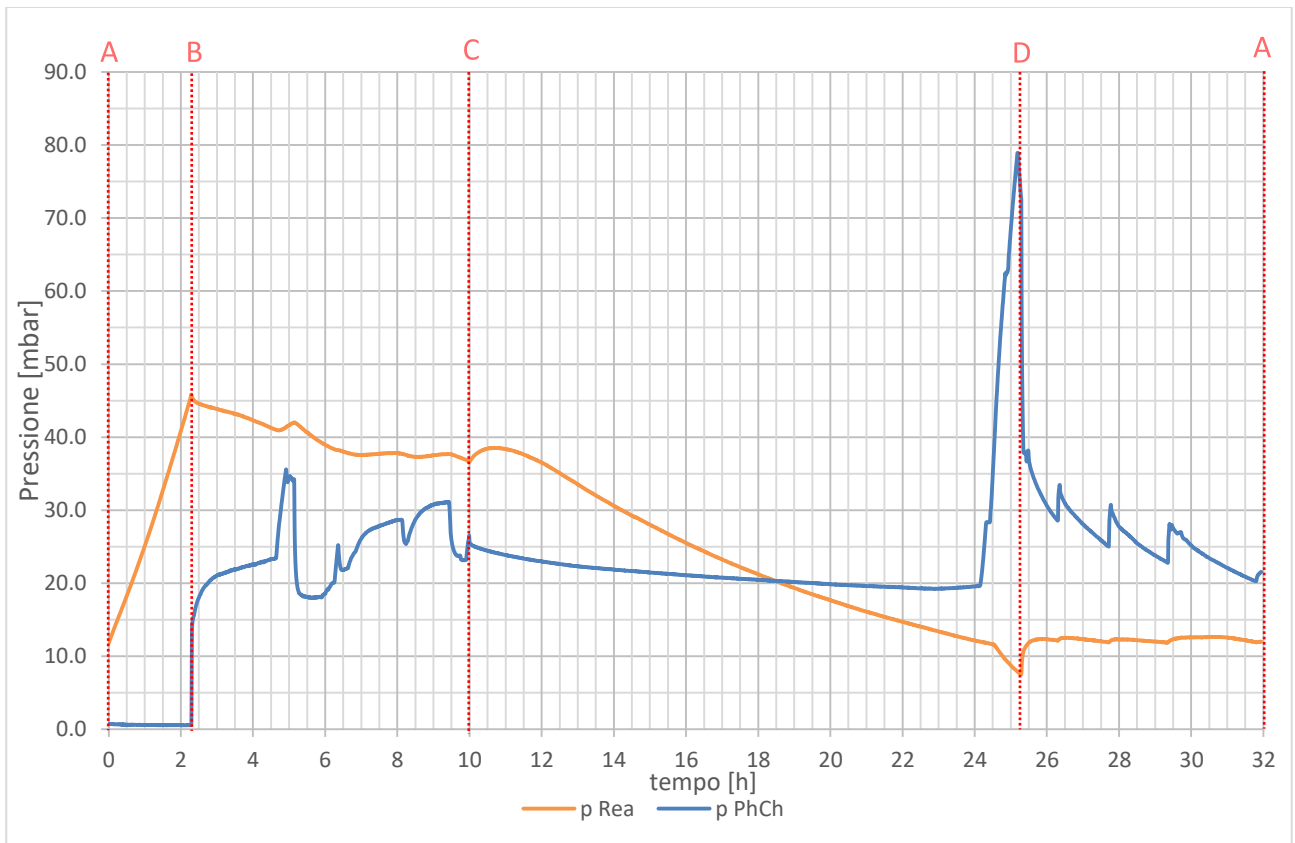


Figura 15 - Pressioni Ciclo 1

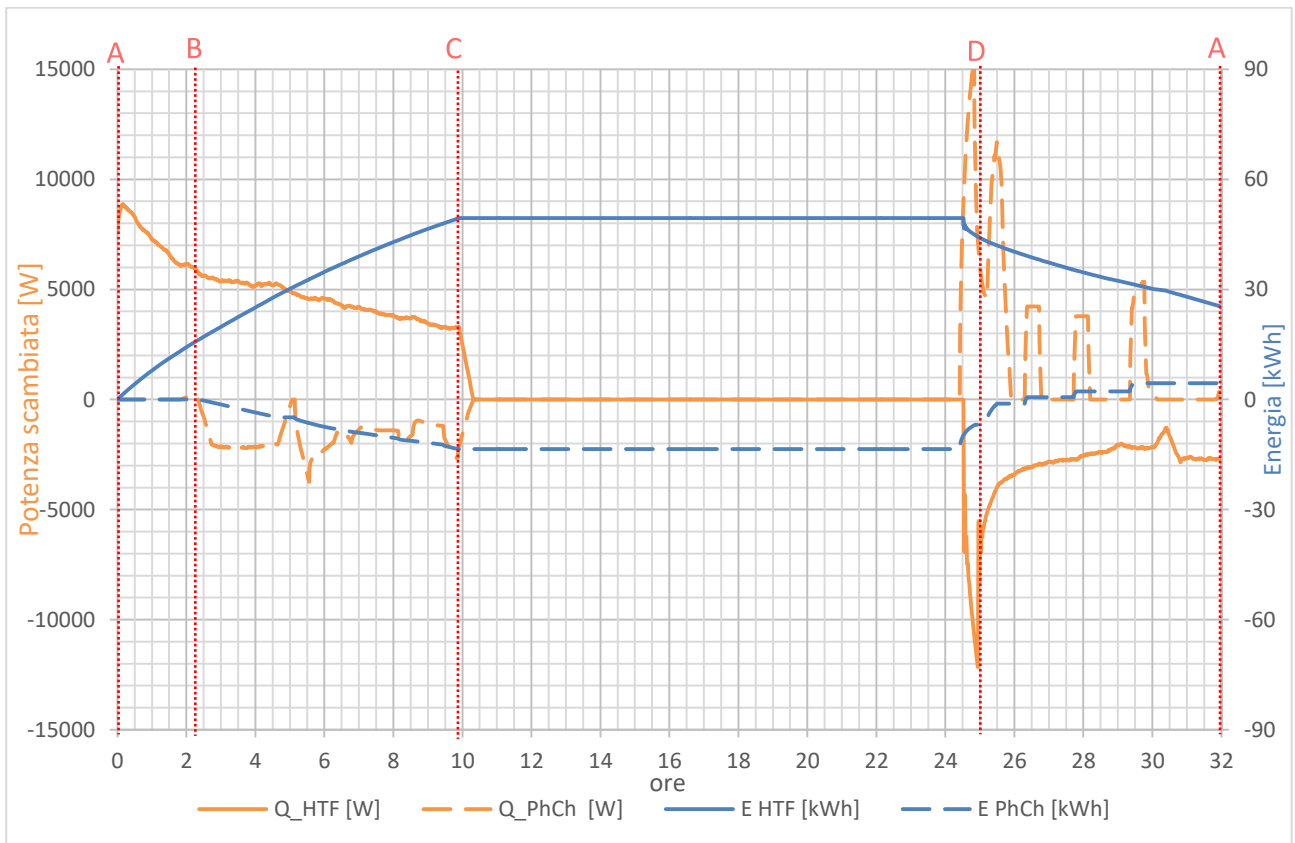


Figura 16 - Potenza ed energia scambiata – Ciclo 1

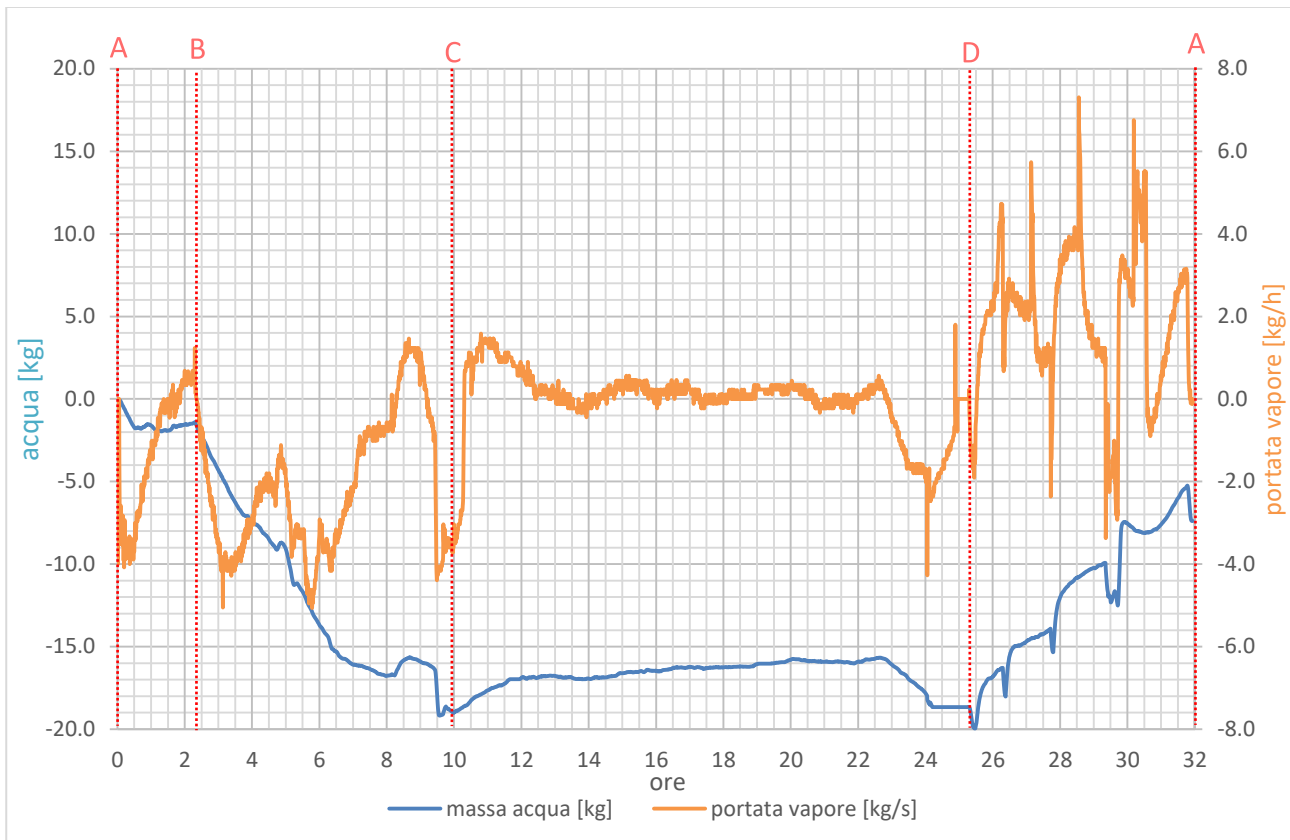


Figura 17 - Portata di vapore e massa d'acqua scambiata nel phase-changer - Ciclo 1

2.4.2 Ciclo n° 2

Condizioni operative:

- Portata acqua circuito HTF: 3400 kg/h
- Set-point temperatura circuito HTF: 120°C
- Durata fase di carica: 16,5 h (1 h isostera + 15,5 h isobara)
- Durata fase di scarica: 19,5 h (7 h isostera + 12,5 h isobara)
- T_{max} zeoliti: 101°C
- T_{min} zeoliti: 45°C
- Pressione media isobara di desorbimento: 50 mbar
- Pressione media isobara di adsorbimento: 22 mbar

In questo ciclo si è inizialmente tentato di effettuare l'isobara di desorbimento ad una pressione di 25 mbar che non è stato possibile mantenere a causa dell'insufficiente capacità del condensatore. Successivi tentativi a 35 e 40 mbar non sono andati a buon fine, per cui il processo si è infine stabilizzato intorno ad una pressione di 50 mbar.

Nella fase di scarica del reattore si è andati incontro invece ad una serie di anomalie che sono di seguito riassunte: la pressione nell'evaporatore è aumentata repentinamente da una situazione di regime intorno a 43 mbar ad una situazione di regime intorno a 77 mbar mentre contemporaneamente la pressione nel reattore è rimasta stabile; contestualmente è aumentato il ΔT di scambio termico nel reattore (da circa 0,9°C a 1,7°C) denotando un notevole aumento della potenza scambiata con il circuito HTF.

A giustificazione di quanto osservato si ipotizza quanto segue: è avvenuta una condensazione del vapore nella tubazione di collegamento tra reattore e phase-changer con conseguente occlusione del condotto che ha determinato un aumento di pressione nell'evaporatore ma non nel reattore; con l'aumentare del Δp tra

i due vessel si è determinato il superamento del battente di condensa con conseguente sversamento di acqua condensata nel reattore; questa ipotesi è corroborata dal fatto che una quantità di acqua molto superiore alla capacità di adsorbimento delle zeoliti è stata prelevata dal phase-changer. Per quanto riguarda l'aumento dello scambio termico tra reattore e fluido HTF si ipotizza che la quota aggiuntiva di potenza scambiata (circa il doppio) sia dovuta ad un ulteriore fenomeno di condensazione avvenuto direttamente all'interno del reattore in conseguenza del contatto del vapore con le pareti fredde dello scambiatore.

Entrambi i fenomeni di condensazione ipotizzati (tubo di collegamento e scambiatore) sono stati causati dall'elevata pressione prescelta per l'isobara di adsorbimento (circa 22 mbar) alla quale corrispondeva una temperatura di condensazione (circa 20°C) superiore sia alle temperature di parete che alla temperatura di ingresso del fluido HTF.

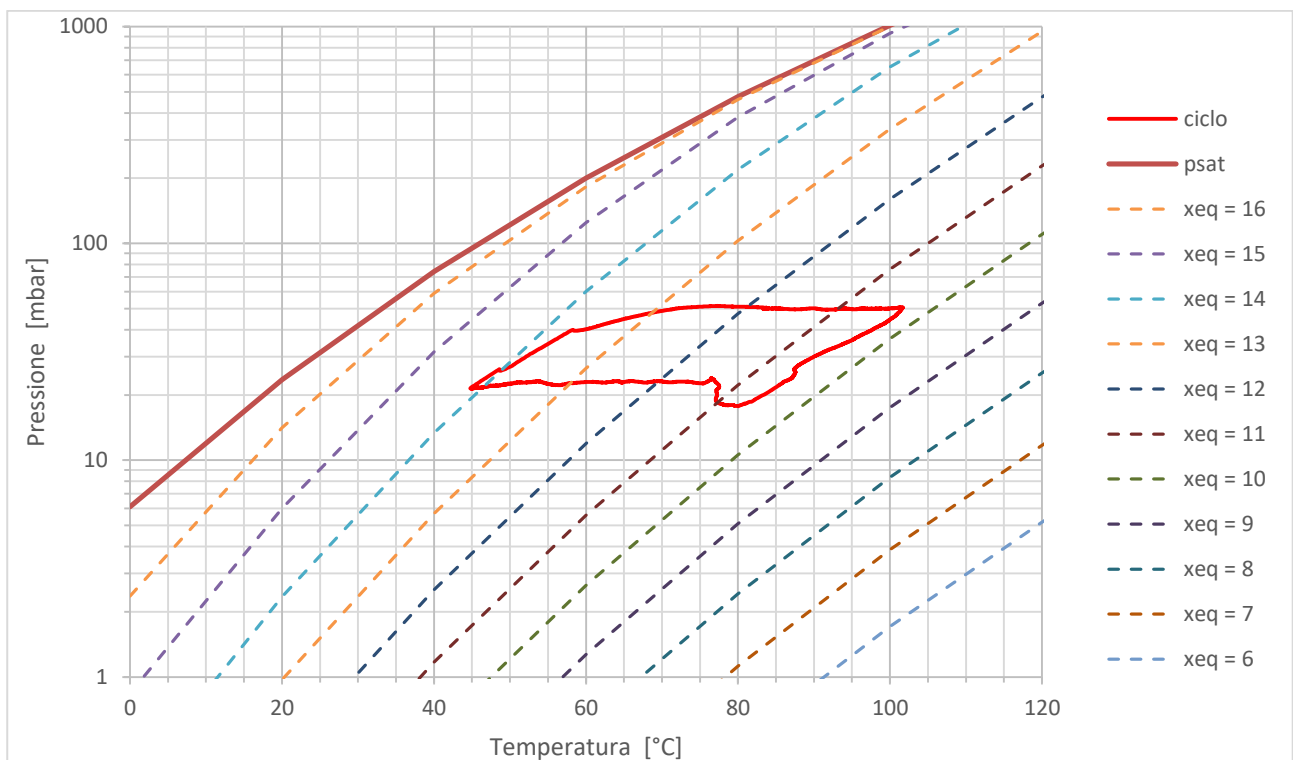


Figura 18 - Rappresentazione del Ciclo 2 nel piano ln(p)-T

Tabella 3 – Riepilogo risultati ottenuti per il Ciclo 2

Parametro	Unità di misura	DESORBIMENTO	ADSORBIMENTO
Massa acqua scambiata nel PhCh	kg	27,8	57
Massa acqua desunta dai valori del titolo in funzione dei dati sperimentali	kg	61,0	61,0
Energia scambiata con fluido HTF	kWh	$Q_{HTF} = 68,6$	$Q_{HTF} = 61,1$
Energia attivazione zeoliti dai valori del titolo da dati sperimentali	kWh	$Q_{des} = 63,4$	$Q_{ads} = 63,4$
Energia scambiata con fluido E/C	kWh	$Q_{cond} = 19,7$	$Q_{evap} = 57,6$

Dai flussi energetici rilevati nelle fasi di carica e scarica (energie scambiate con il fluido HTF) si desume un'efficienza di accumulo pari a 89%. Tale valore è però falsato dall'apporto di calore latente dovuto alla condensazione del vapore direttamente sulle pareti dello scambiatore alettato. Tenendo conto invece del consistente consumo di energia nell'evaporatore, l'efficienza di accumulo scende al 48%.

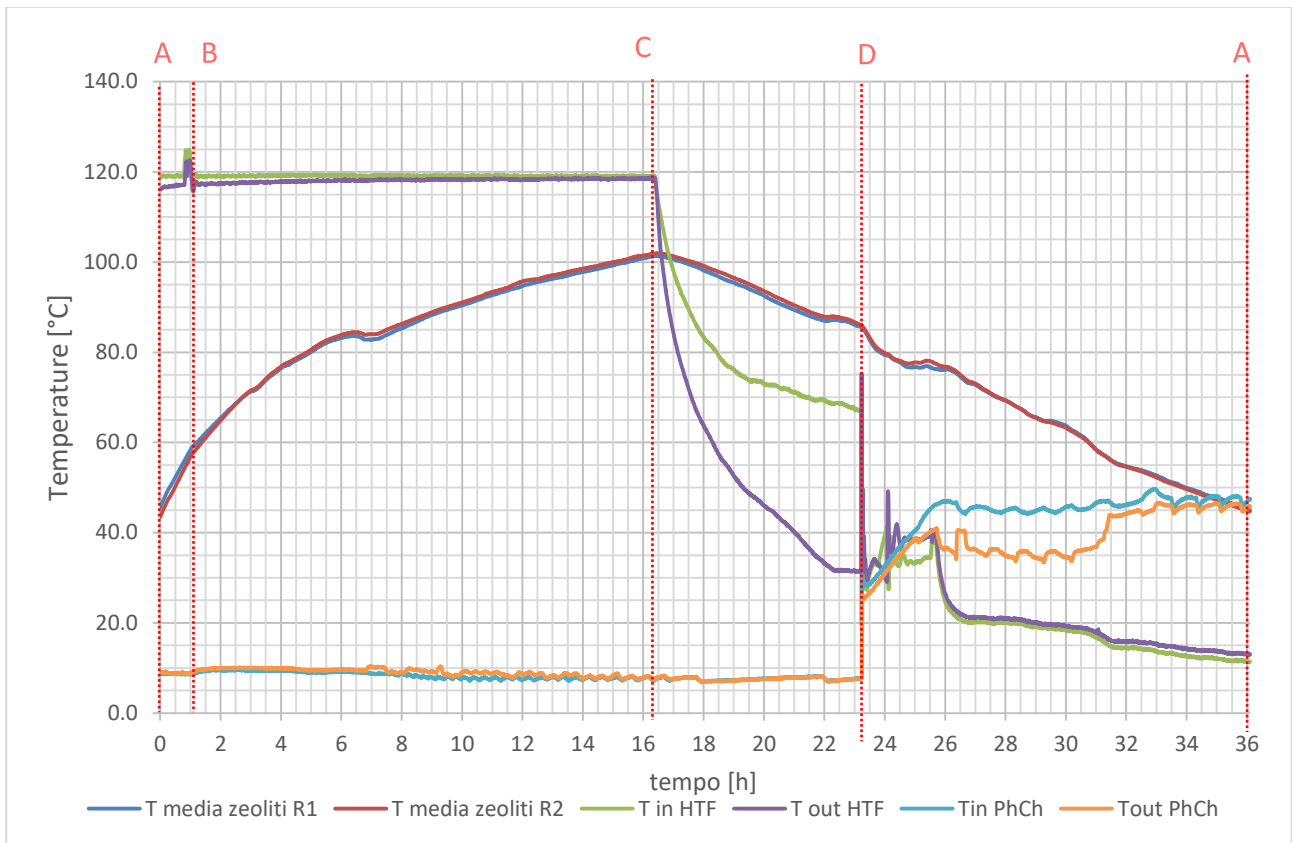


Figura 19 - Temperature Ciclo 2

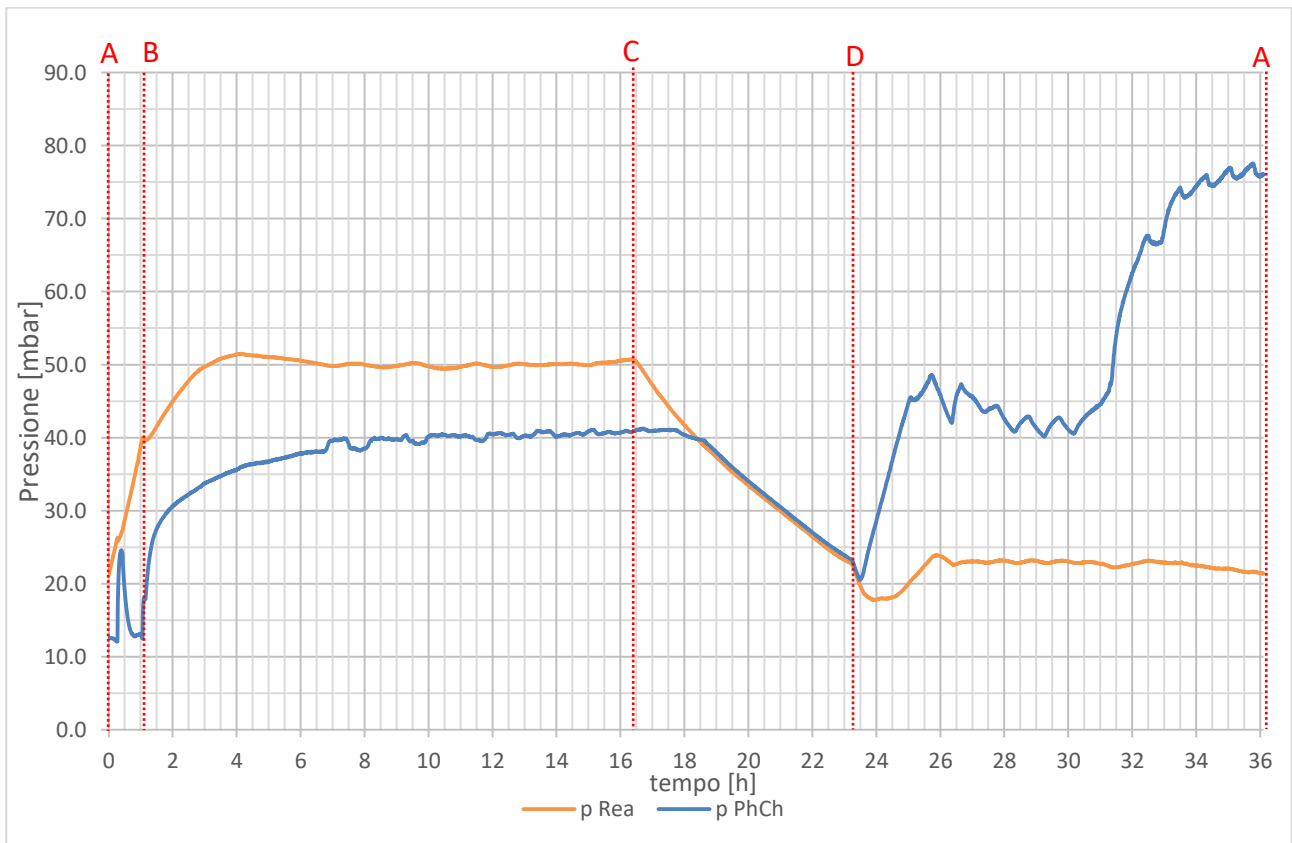


Figura 20 - Pressioni Ciclo 2

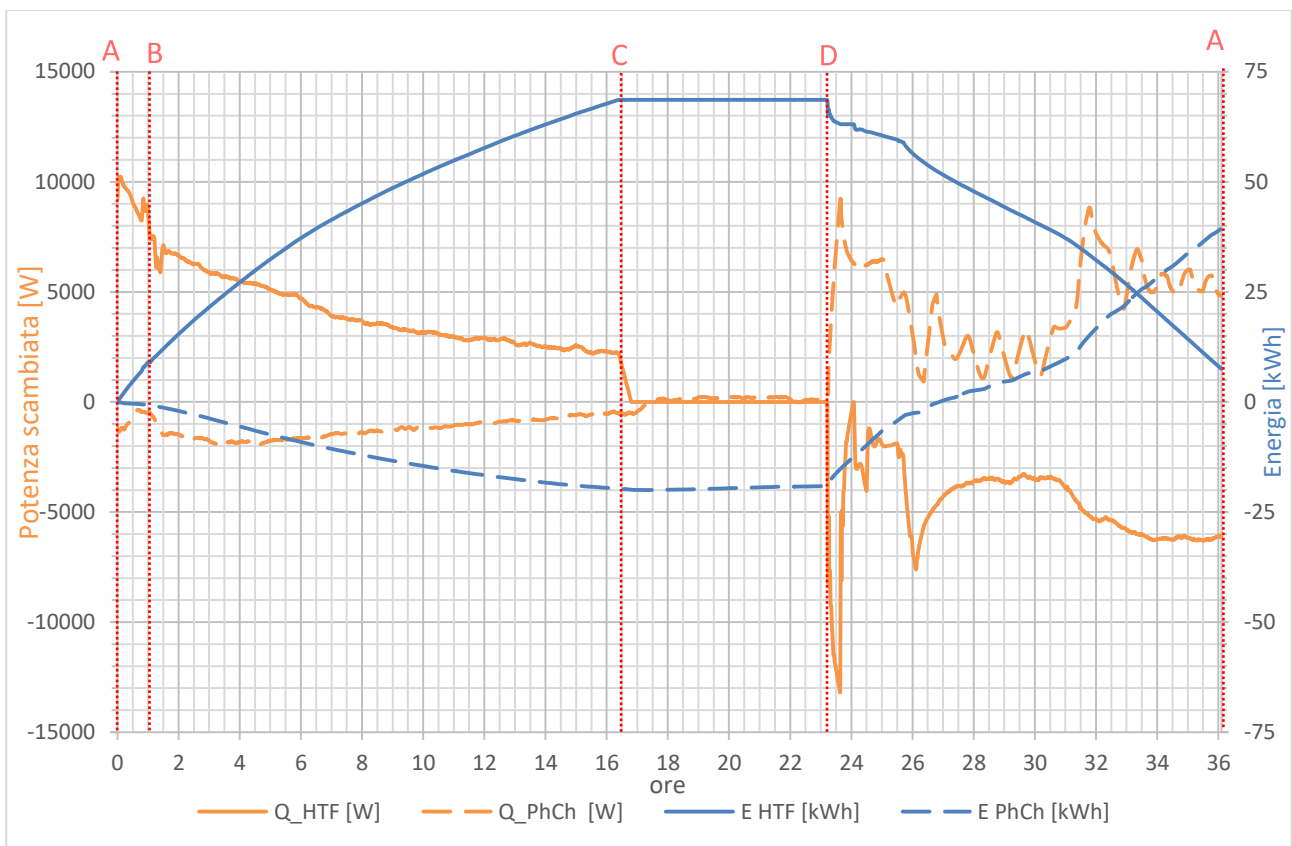


Figura 21 - Potenza ed energia scambiata – Ciclo 2

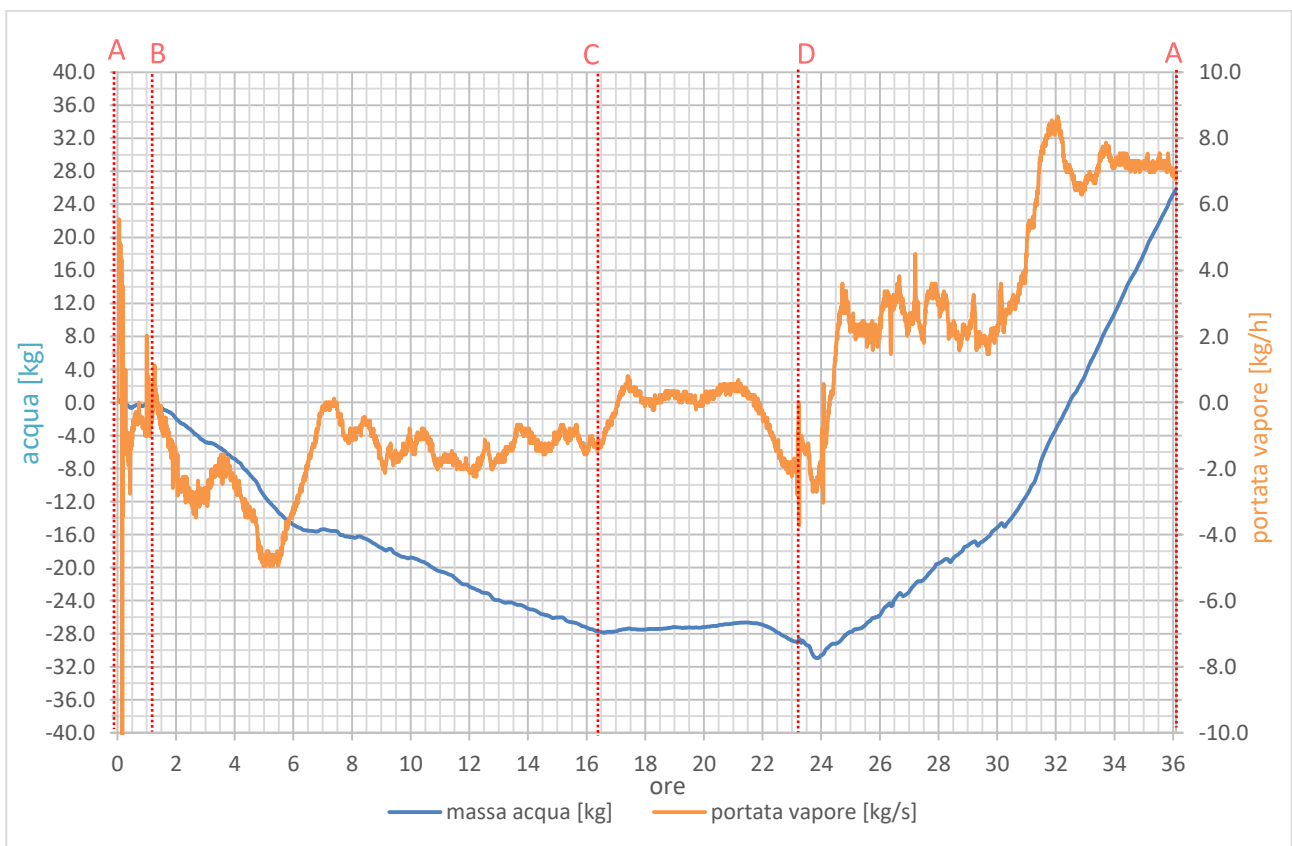


Figura 22 - Portata di vapore e massa d'acqua scambiata nel phase-changer - Ciclo 2

2.4.3 Ciclo n° 3

Condizioni operative:

- Portata acqua circuito HTF: 3400 kg/h
- Setpoint temperatura circuito HTF: 120°C
- Durata fase di carica: 16 h (3h isostera + 13 h isobara)
- Durata fase di scarica: 27 h (9,5 h isostera + 17,5 h isobara)
- Tmax zeoliti: 100°C
- Tmin zeoliti: 29°C
- Pressione media isobara di desorbimento: 58 mbar
- Pressione media isobara di adsorbimento: 10 mbar

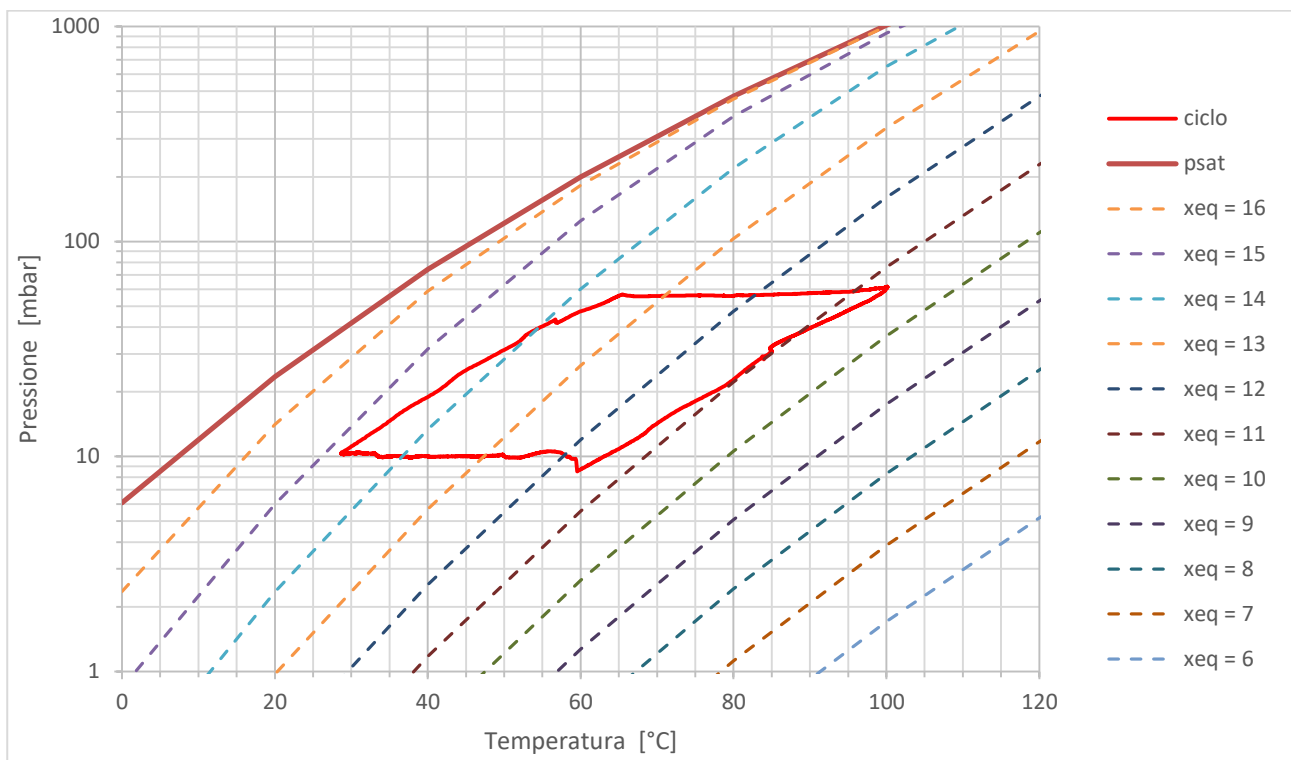


Figura 23 - Rappresentazione del Ciclo 3 nel piano ln(p)-T

Il relazione a quanto detto per i due cicli precedenti, nell'impostazione dei parametri di processo per il ciclo attuale si è proceduto a selezionare dei valori di pressione per le isobare di desorbimento/adsorbimento compatibili con i limiti operativi fino ad ora evidenziati.

In particolare:

- per l'isobara di desorbimento si è impostata la pressione di condensazione ad un valore superiore a **p_min_des = 50 mbar**, compatibile con la capacità di condensazione del phase-changer;
- per l'isobara di adsorbimento si è impostata la pressione di evaporazione ad un valore inferiore a **p_max_ads = 12 mbar**, a cui corrisponde una temperatura di saturazione inferiore alle condizioni ambientali (temperatura minima di parete del reattore e delle tubazioni) e di processo (temperatura minima prevista per il fluido HTF).

Tabella 4 – Riepilogo risultati ottenuti per il Ciclo 3

Parametro	Unità di misura	DESORBIMENTO	ADSORBIMENTO
Massa acqua scambiata nel PhCh	kg	21,9	22,3
Massa acqua desunta dai valori del titolo in funzione dei dati sperimentali	kg	55,4	55,4
Energia scambiata con fluido HTF	kWh	$Q_{HTF} = 78,3$	$Q_{HTF} = 50,8$
Energia attivazione zeoliti dai valori del titolo da dati sperimentali	kWh	$Q_{des} = 57,9$	$Q_{ads} = 57,9$
Energia scambiata con fluido E/C	kWh	$Q_{cond} = 11$	$Q_{evap} = 15,2$

Dai flussi energetici rilevati nelle fasi di carica e scarica (energie scambiate con il fluido HTF) si desume un'efficienza di accumulo pari al 65%, che scende al 54% se si considera il consumo di energia nell'evaporatore.

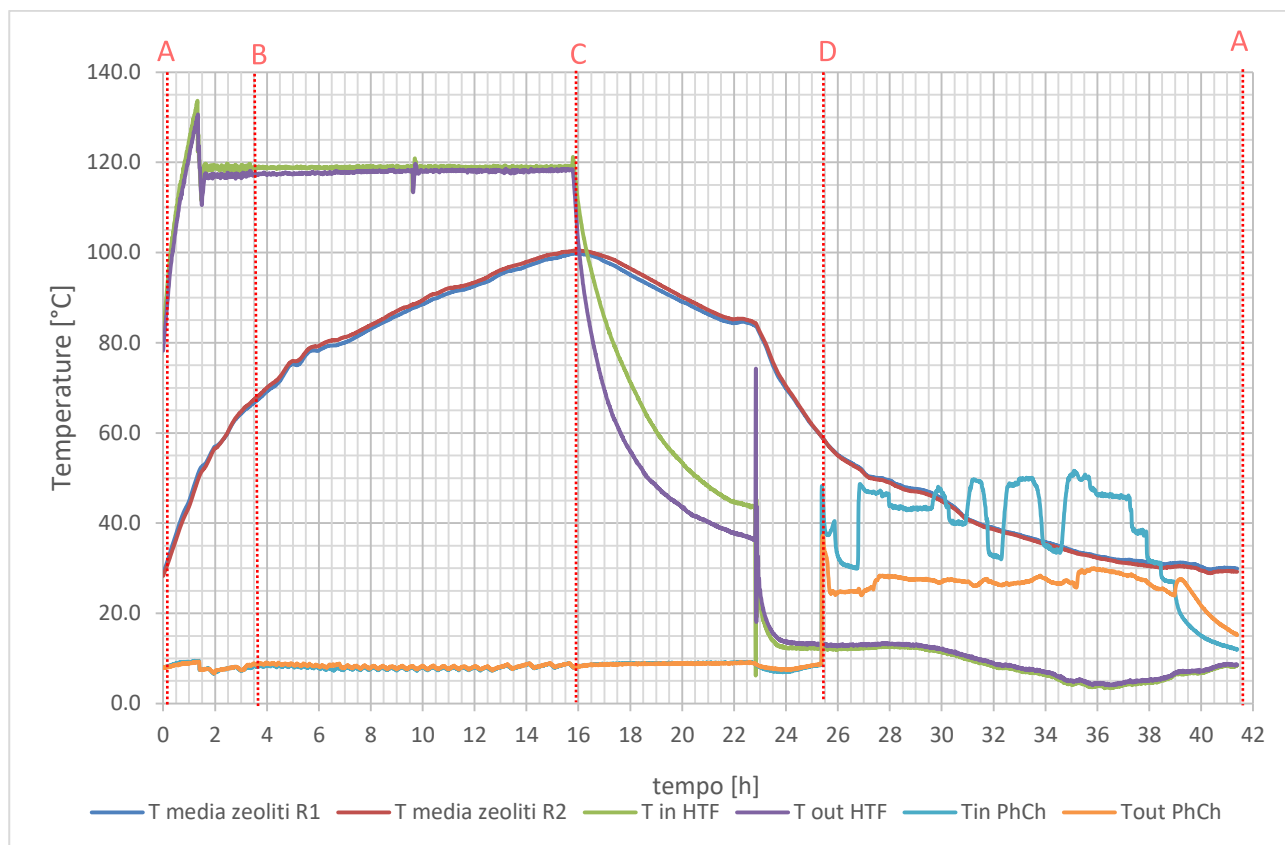


Figura 24 - Temperature Ciclo 3

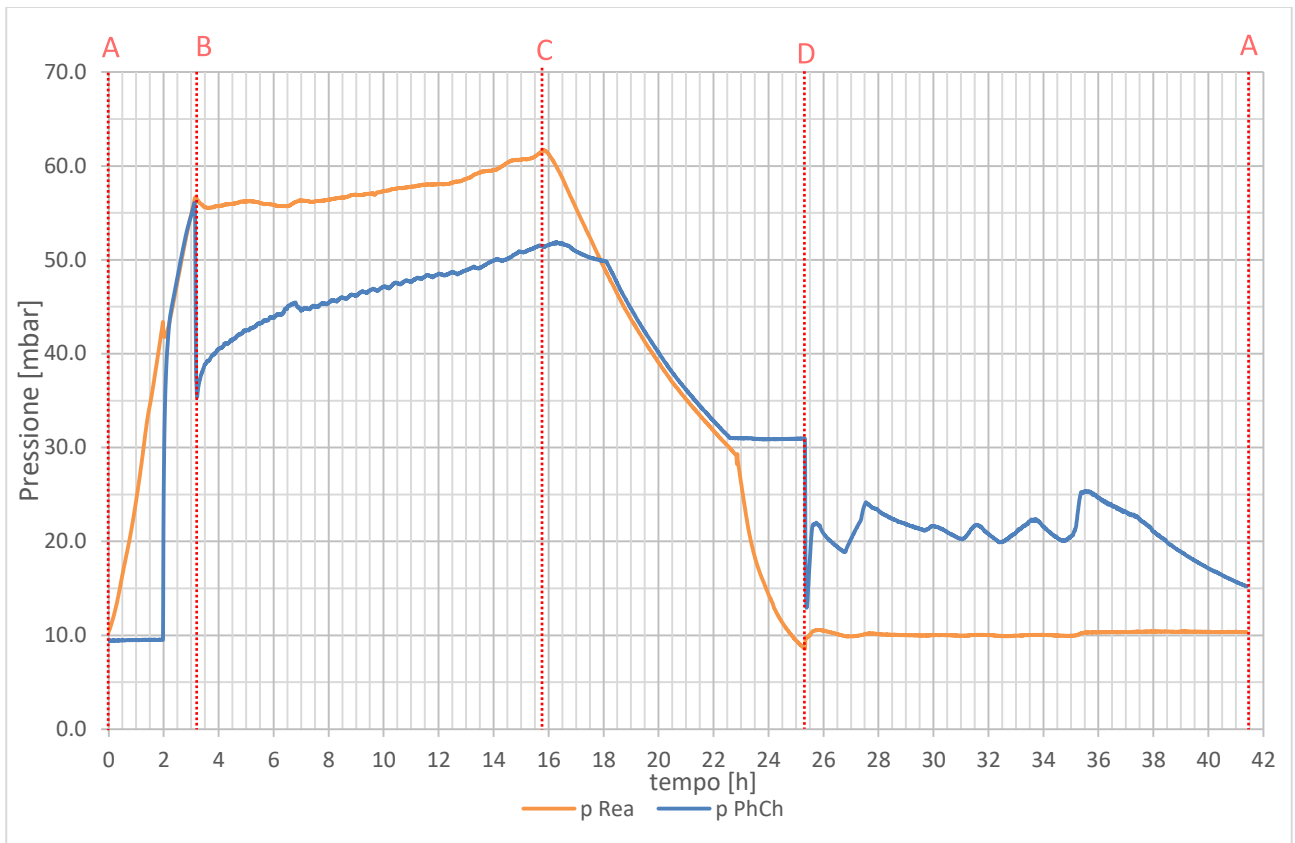


Figura 25 - Pressioni Ciclo 3

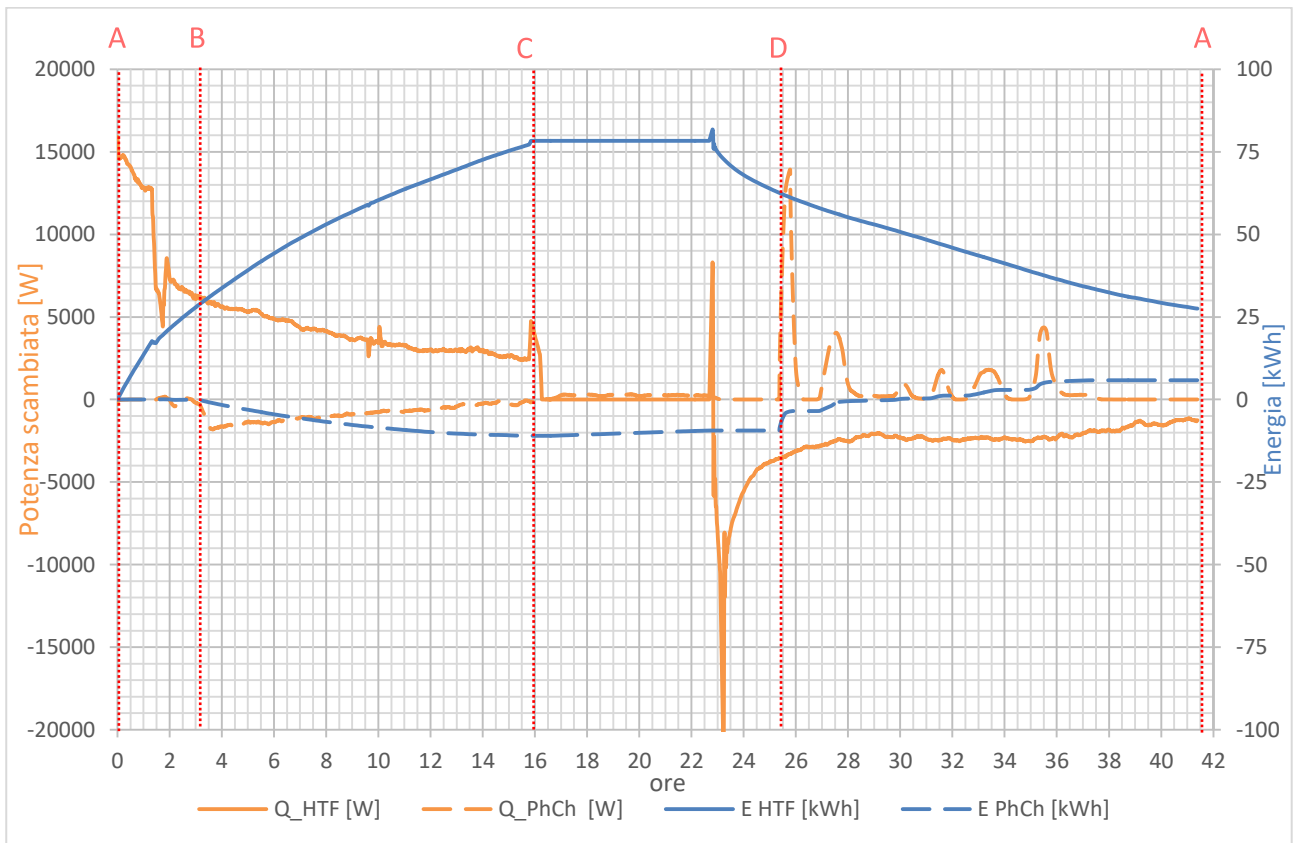


Figura 26 - Potenza ed energia scambiata – Ciclo 3



Figura 27 - Portata di vapore e massa d'acqua scambiata nel phase-changer - Ciclo 3

2.5 Modello dinamico del sistema di stoccaggio a zeoliti

Considerata la forma dello scambiatore alettato, così come illustrato nella Figura 6-b, il reattore è stato suddiviso in porzioni identiche (nodi) aventi tutte la stessa geometria e collegati uno in serie all'altro. A partire dalla geometria dell'elemento base, è stato messo a punto un modello a parametri concentrati mono-dimensionale, in cui gli andamenti delle varie grandezze fisiche analizzate (temperature, pressioni, ecc.) dipendono dal tempo e dalla sola coordinata z corrispondente alla direzione assiale del tubo alettato in cui scorre il fluido termo-vettore (fluido HTF – *Heat Transfer Fluid*).

Ogni singolo nodo del reattore è stato quindi modellato attraverso quattro sotto-componenti interagenti tra loro attraverso scambi di energia e massa. In particolare:

1. **Fluido HTF:** che scorre all'interno dello scambiatore alettato e che cede/riceve energia termica durante le fasi di carica e scarica del reattore a zeoliti;
2. **Scambiatore alettato:** che riceve/cede calore al fluido termo-vettore in funzione dello scambio termico con il letto di zeolite durante le fasi di desorbimento/adsorbimento di vapore;
3. **Letto di zeolite:** che è stato modellato come un mezzo poroso omogeneo in cui parte del volume è occupato dalla zeolite, sotto forma di sferette del diametro medio di 2.2 mm, e la restante parte è occupato da vapore in equilibrio termico con la zeolite e in condizioni di pressione e temperatura tali da essere sempre sotto la curva di saturazione del vapore. Gli scambi interni di energia e materia (massa d'acqua desorbita o massa di vapore adsorbita) sono regolati dalle equazioni della cinetica di adsorbimento/desorbimento, per i cui dettagli si rimanda al paragrafo successivo;
4. **Volume tecnico esterno:** che è integralmente occupato da vapore che scambia energia e massa con il letto di zeolite, quest'ultima sotto forma di una portata di vapore entrante o uscente dal letto di zeolite in relazione alle fasi di adsorbimento o desorbimento. Tale volume tecnico è inoltre messo in comunicazione con il **Phase-Changer** che garantisce il funzionamento in continuo dell'intero processo,

mediante l'estrazione (condensazione) o l'immissione (evaporazione) di vapore da o verso la camera di reazione in modo da mantenere la pressione a un valore quanto più stabile possibile.

2.5.1 Modello cinetico di adsorbimento/desorbimento del vapore da parte della zeolite

Nel presente paragrafo si riportano le equazioni implementate nel modello del reattore a zeoliti per descrivere i processi dinamici di adsorbimento/desorbimento di vapore da parte della matrice porosa costituita dal letto di zeoliti.

In particolare, la variazione nel tempo della frazione di acqua immagazzinata (*water uptake*) nella matrice porosa di zeolite è regolata dalla seguente equazione differenziale (nota come modello LDF – *Linear Driving Force*) [5]:

$$\frac{dx}{dt} = K_{LDF} (x_{eq} - x)$$

dove:

- x è la frazione di acqua immagazzinata nella matrice porosa di zeolite [$\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{z,dry}}$]
- x_{eq} è la frazione di acqua adsorbita dalle zeoliti in condizioni di equilibrio [$\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{z,dry}}$]

Il coefficiente K_{LDF} , dipendente dalla temperatura del reattore e dalla pressione del vapore, è dato da:

$$K_{LDF}(T_r, p) = \frac{15 D_{eff} \varepsilon_b}{R_p^2} \frac{\varepsilon_p}{\rho_{z,dry} R_w T_r} \left(\frac{\partial x_{eq}}{\partial p} \right)^{-1}$$

in cui:

- T_r è la temperatura del letto di zeoliti [K]
- p è la pressione del vapore all'interno del letto di zeoliti [Pa]
- ε_b è la porosità del letto di zeoliti
- ε_p è la porosità delle singole sferette di zeolite
- R_p è il raggio medio delle sferette di zeolite [m]
- D_{eff} è la diffusività effettiva del vapore nel letto di zeolite [m^2/s]
- R_w è la costante dei gas perfetti valutata per il vapore acqueo [J/kgK]
- $\rho_{z,dry}$ è la densità della zeolite secca [kg/m^3]

$x_{eq}(T_r, p)$ rappresenta invece la quantità di vapore adsorbito dalla zeolite secca in condizioni di equilibrio che, nel modello implementato, è data dall'equazione riportata sotto che descrive l'andamento delle isoterme di equilibrio secondo il modello di *Langmuir-Freundlich*, corretto da un termine di *Aranovich-Donohue* [7] che tiene conto degli effetti di condensazione del vapore all'approssimarsi alla pressione di saturazione p_{sat} .

$$x_{eq}(T_r, p) = x_{max} \frac{(b p)^{1/k}}{1 + (b p)^{1/k}} \left(1 - \frac{p}{p_{sat}} \right)^{-d}$$

In tale equazione:

- x_{max} è il massimo quantitativo di acqua che può essere adsorbita dalle zeoliti [$\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{z,dry}}$]
- p_{sat} è la pressione di saturazione del vapore alla temperatura del reattore [Pa]
- k e d sono parametri adimensionali
- b è un coefficiente dipendente dalla temperatura del reattore dato dall'espressione seguente:

$$b(T_r) = b_0 \exp\left(\frac{\Delta H}{R_W T_r}\right)$$

dove:

- ΔH è l'entalpia di attivazione, corrispondente all'energia immagazzinata o rilasciata per unità di massa dalle zeoliti durante il desorbimento/adsorbimento del vapore [J/kg]
- b_0 è la costante di affinità dell'adsorbimento [1/Pa]

Nella tabella seguente si riportano i parametri del modello cinetico implementato, desunti dalla letteratura citata, relativamente alla zeolite 13X utilizzata per l'attività di sperimentazione in campo.

Tabella 5 – Parametri utilizzati nel modello cinetico

Parametro	Valore considerato
Raggio medio delle particelle di zeolite	$R_p = 2.2$ mm
Porosità letto di zeoliti	$\varepsilon_b = 0.33$
Porosità singole sferette di zeolite	$\varepsilon_p = 0.30$
Diffusività effettiva del vapore nel letto di zeolite	$D_{eff} = 6.8 \cdot 10^{-7}$ m ² /s
Densità zeoliti secche	$\rho_{z,dry} = 970$ kg/m ³
Affinità di adsorbimento	$b_0 = 1.35 \cdot 10^{-13}$ 1/Pa
Parametro k	$k = 3.472$
Parametro d	$d = 0.02772$
Up-take massimo	$x_{max} = 0.34$
Entalpia di attivazione	$\Delta H = 3761.4$ kJ/kg
Costante dei gas perfetti per il vapore acqueo	$R_W = 461.52$ J/kgK

2.5.2 Equazioni di bilancio termico del reattore

Con riferimento a quanto illustrato nei paragrafi precedenti, di seguito si riportano le equazioni di bilancio termico implementate per ciascuno dei quattro sotto-componenti individuati:

1) Equazione di bilancio termico del **fluidio HTF**:

$$C_f \frac{dT_f}{dt} = \Gamma_{HTF} c_{p,h20} (T_{in} - T_f) - (UA)_f (T_f - T_s)$$

dove:

- T_{in} è la temperatura del fluido HTF in ingresso allo scambiatore alettato [K]
- T_f è la temperatura media del fluido HTF all'interno del singolo nodo dello scambiatore [K]
- Γ_{HTF} è la portata di fluido HTF entrante nello scambiatore [kg/s]
- $c_{p,h20}$ è il calore specifico del fluido HTF (acqua nel caso specifico) [J/kgK]
- $C_f = c_{p,h20} M_{h20,tubo}$ è la capacità termica del fluido presente nello scambiatore [J/K]
- $(UA)_f = h_f A_s$ è il coefficiente di scambio termico globale (in W/K) tra fluido e scambiatore alettato, in cui A_s è la superficie interna del tubo (in m²) e h_f è il coefficiente di scambio termico convettivo (espresso in W/m²K), dato dalla correlazione empirica di *Dittus-Boelter* [8]:

2) Equazione di bilancio termico dello **scambiatore alettato**:

$$C_s \frac{dT_s}{dt} = (UA)_f (T_f - T_s) - (UA)_s (T_s - T_r)$$

dove:

- T_s è la temperatura dello scambiatore [K]
- T_r è la temperatura del letto di zeoliti [K]
- $C_s = c_{p,acc} M_{acc}$ è la capacità termica dello scambiatore alettato (realizzato in acciaio) [W/K]
- $(UA)_s$ è il coefficiente di scambio termico globale (in W/K) tra scambiatore alettato e letto di zeoliti che tiene conto dello scambio termico conduttivo tra i due materiali amplificato dalla presenza delle alette, i cui effetti sono tenuti in conto attraverso un fattore moltiplicativo ϵ_f relativo alla cosiddetta efficacia di aletta (*fin-effectiveness*) [9].

3) Equazione di bilancio termico del **letto di zeoliti**:

$$\frac{d}{dt}(C_R T_r) = (UA)_s(T_s - T_r) - (UA)_r(T_r - T_v) + \Delta H M_z \frac{dx}{dt} + \Gamma_V c_{p,v} T_r$$

dove:

- T_v è la temperatura del vapore circostante il letto di zeoliti [K]
- $c_{p,v}$ è il calore specifico del vapore [J/kgK]
- Γ_V è la portata di vapore entrante/uscente dal letto di zeoliti [kg/s]
- ΔH è l'energia di attivazione delle zeoliti [J/kg]
- $C_R = c_{p,z} M_z + c_{p,h_2o} M_z x + c_{p,v} M_{vi}$ è la capacità termica del letto di zeoliti (in W/K)
- $(UA)_r$ è il coefficiente di scambio termico globale (in W/K) tra letto di zeoliti e vapore circostante il letto. Tale parametro è stato stimato considerando il calore scambiato in convezione naturale tra vapore esterno e pareti laterali del letto di zeoliti [9].

4) Equazione di bilancio termico del **vapore esterno** al letto di zeoliti:

$$\frac{d}{dt}(C_V T_v) = (UA)_r(T_r - T_v) - \Gamma_V c_{p,v} T_r + \Gamma_{E/C} c_{p,v} T_v$$

dove:

- $C_V = c_{p,v} M_{ve}$ è la capacità termica del vapore esterno al letto di zeoliti [W/K]
- Γ_V è la portata di vapore scambiata tra letto di zeoliti e volume tecnico esterno [kg/s]
- $\Gamma_{E/C}$ è la portata di vapore scambiata tra volume tecnico esterno e phase-changer [kg/s]

Inoltre, data l'ottimale coibentazione del vessel contenente i due reattori e considerato che il processo avviene a pressioni assolute dell'ordine di poche decine di mbar, il termine relativo alle perdite termiche verso l'ambiente è stato trascurato.

Infine si riportano le due equazioni relative al bilancio di massa del vapore all'interno e all'esterno del letto di zeolite:

$$\frac{dM_{vi}}{dt} = -M_z \frac{dx}{dt} + \Gamma_v$$

$$\frac{dM_{ve}}{dt} = \Gamma_{E/C} - \Gamma_v$$

Entrambe le equazioni sono state riscritte, attraverso il calcolo del differenziale totale dell'equazione di stato $pV = M R_W T$ applicata alle due masse di vapore interno ed esterno al reattore, ottenendo le due seguenti equazioni differenziali dipendenti dalla derivata della pressione all'interno del reattore (grandezza misurabile sperimentalmente).

$$\frac{M_{vi}}{T_r} \frac{dT_r}{dt} + \frac{dM_{vi}}{dt} = \frac{V_{vi}}{R_w T_r} \frac{dp}{dt}$$

$$\frac{M_{ve}}{T_v} \frac{dT_v}{dt} + \frac{dM_{ve}}{dt} = \frac{V_{ve}}{R_w T_v} \frac{dp}{dt}$$

La tabella seguente riporta i valori adottati per i principali parametri geometrici e termo-fisici richiamati nelle equazioni di bilancio termico del reattore.

Tabella 6 – Valori dei parametri utilizzati nelle equazioni di bilancio termico del reattore

Parametro	Valore considerato
Diametro esterno tubo alettato	60.3 mm
Spessore tubo alettato	2.8 mm
Dimensioni alette	250 x 250 mm
Spessore alette	2 mm
Interasse alette	35 mm
Efficacia di aletta	$\epsilon_f = 6$
Calore specifico acciaio	$c_{p,acc} = 475 \text{ J/kgK}$
Densità acciaio	$\rho_{acc} = 7800 \text{ kg/m}^3$
Calore specifico zeoliti secche	$c_{p,z} = 831 \text{ J/kgK}$
Densità zeolite secca	$\rho_{z,dry} = 970 \text{ kg/m}^3$
Densità letto di zeolite	$\rho_{z,bed} = 650 \text{ kg/m}^3$
Conducibilità termica del letto di zeoliti	$k_{z,dry} = 0.106 \text{ W/mK @ } 40^\circ\text{C}$ $= 0.107 \text{ W/mK @ } 80^\circ\text{C}$ $= 0.116 \text{ W/mK @ } 120^\circ\text{C}$ $= 0.122 \text{ W/mK @ } 160^\circ\text{C}$

2.5.3 Implementazione del modello in ambiente Matlab

A partire da quanto esposto nei paragrafi precedenti, è stato implementato uno script in ambiente Matlab in grado di risolvere il sistema di equazione differenziali alle derivate ordinarie (ODE) relativo ad ogni singolo nodo in cui è stato suddiviso l'intero reattore.

In particolare, per ogni i-esimo nodo, è stato definito un vettore degli stati $\mathbf{u} = (T_f, T_s, T_r, T_v, M_{vi}, M_{ve}, x)$ le cui componenti sono le incognite da calcolare per ogni istante di tempo, mentre il set di equazioni differenziali è stato riscritto nella forma matriciale $\mathbf{M}(t, \mathbf{u}) \cdot \dot{\mathbf{u}} = \mathbf{f}(t, \mathbf{u})$, dove $\mathbf{M}(t, \mathbf{u})$ è la cosiddetta matrice di massa (matrice 7x7) mentre $\mathbf{f}(t, \mathbf{u})$ è un vettore di 7 elementi contenente i termini delle equazioni differenziali non dipendenti dalle derivate.

La soluzione del suddetto sistema di ODE dipende dallo stato iniziale \mathbf{u}_0 (dipendente a sua volta dalla temperatura e dalle pressioni iniziali nel reattore a zeoliti) e dai valori dei parametri in ingresso (in generale funzioni dipendenti dal tempo), che nel nostro caso sono rappresentati dalla:

- Temperatura del fluido termo-vettore in ingresso al nodo i-esimo $T_{in}(t)$, variabile da nodo a nodo;
- Portata del fluido termo-vettore $\Gamma_{HTF}(t)$, uguale per tutti i nodi;
- Derivata nel tempo della pressione del vapore $\frac{dp}{dt}(t)$, assunta uguale per entrambi gli andamenti delle pressioni del vapore interno ed esterno al letto di zeolite.

Nel processo iterativo, che si sviluppa sugli N nodi in cui è stato suddiviso il reattore, i parametri in ingresso al nodo i-esimo sono aggiornati con quelli in uscita dal nodo precedente.

Mediante tale modello a parametri concentrati mono-dimensionale è stato quindi possibile:

1. tracciare gli andamenti nel tempo delle varie grandezze: temperature del fluido HTF, dello scambiatore, del reattore e del vapore; quantità di vapore adsorbito/desorbito; portata di vapore necessaria a sostenere il processo alle condizioni desiderate.
2. determinare le potenze termiche scambiate tra sistema di accumulo e fluido termo-vettore;
3. determinare sia l'energia accumulata dal serbatoio a zeoliti durante la fase di desorbimento sia l'energia ceduta dal serbatoio al fluido HTF durante la fase di adsorbimento.

2.6 Confronto tra dati sperimentali e risultati del modello

Di seguito si riportano alcuni grafici che mettono a confronto i risultati modellistici con quelli ottenuti sperimentalmente. Il modello è stato applicato al ciclo n° 3 che è quello in cui è stato possibile controllare meglio le varie fasi del processo in accordo al ciclo ideale.

Nello specifico vengono messi a confronto:

- Gli andamenti nel piano $\ln(p) - T$ dei due cicli (sperimentale e previsto dal modello). Dal confronto si evidenzia un sostanziale accordo tra i due andamenti; le maggiori discrepanze si registrano lungo le trasformazioni AB e CD.
- Gli andamenti nel tempo delle temperature del reattore. Dal confronto si evidenzia un sostanziale accordo tra la temperatura prevista dal modello e quelle registrate nei due reattori operanti in parallelo durante la fase di carica del serbatoio (tratto ABC); mentre durante la fase di scarica (tratto CDA) le differenze sono molto più marcate con una forte tendenza del modello a sovrastimare la temperatura rispetto a quelle misurate.
- Gli andamenti nel tempo della massa d'acqua scambiata tra il phase-changer e il reattore. In questo caso le differenze sono molto evidenti tra ciò che è stato rilevato sperimentalmente e ciò che è previsto dal modello. Tali differenze sono però riconducibili, come già accennato nei paragrafi precedenti, a fenomeni di condensazione/evaporazione che avvengono all'interno del volume tecnico del reattore e che di conseguenza non vengono intercettati dal phase-changer. Il modello infatti non tiene conto di tali fenomeni ma assume che tutta la massa d'acqua desorbita o adsorbita dai due reattori in parallelo sia scambiata integralmente con il phase-changer.

I grafici riportati nelle Figure 28, 29 e 30 evidenziano quanto descritto nei punti precedenti.

In generale dal confronto si desume la necessità di perfezionare il modello inglobando tutti i fenomeni riscontrati in fase di sperimentazione con particolare riferimento ai fenomeni di condensazione/evaporazione che possono verificarsi nel vessel del reattore in conseguenza delle condizioni operative di temperatura e pressione prescelte per gestire le fasi di carica e scarica del sistema di stoccaggio.

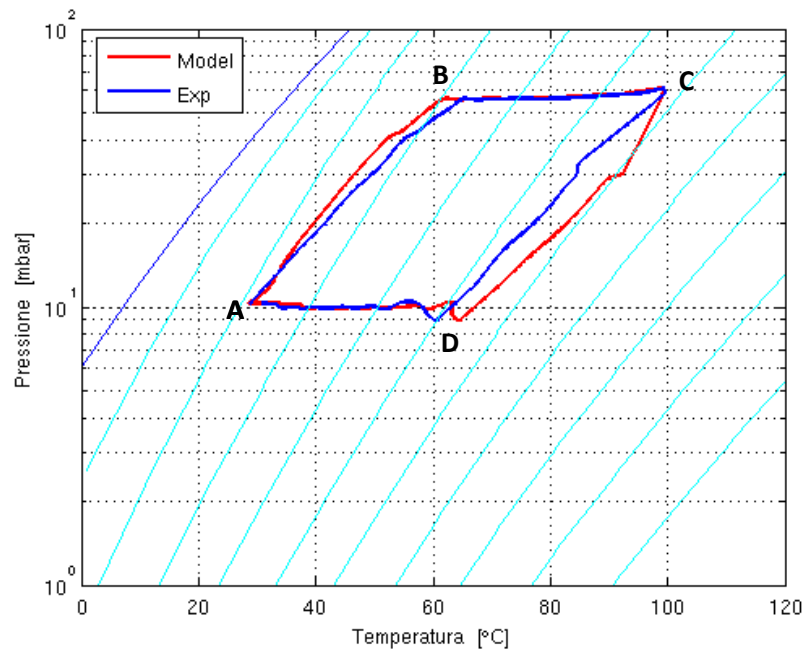


Figura 28 - Confronto tra ciclo sperimentale e ciclo previsto dal modello

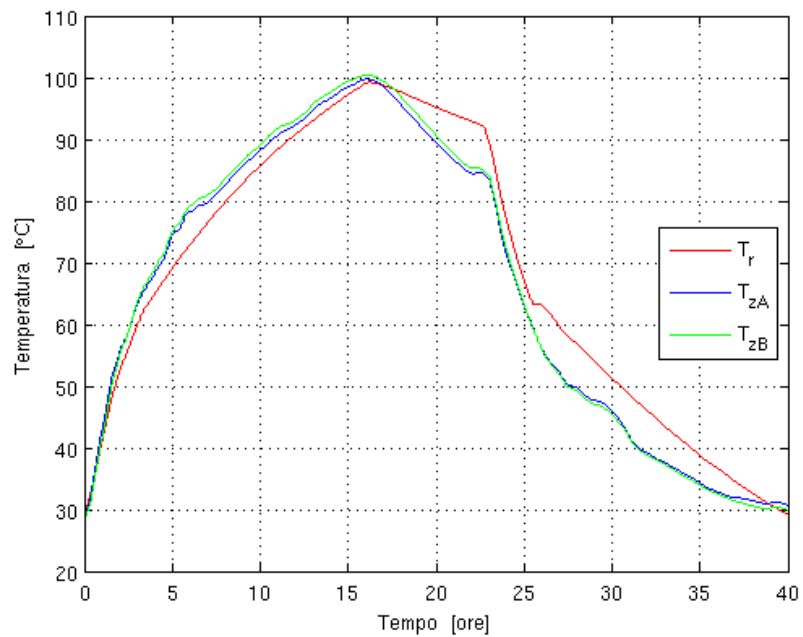


Figura 29 - Confronto tra gli andamenti della temperatura del reattore prevista dal modello e quella registrata dalle sonde immerse nei due reattori operanti in parallelo

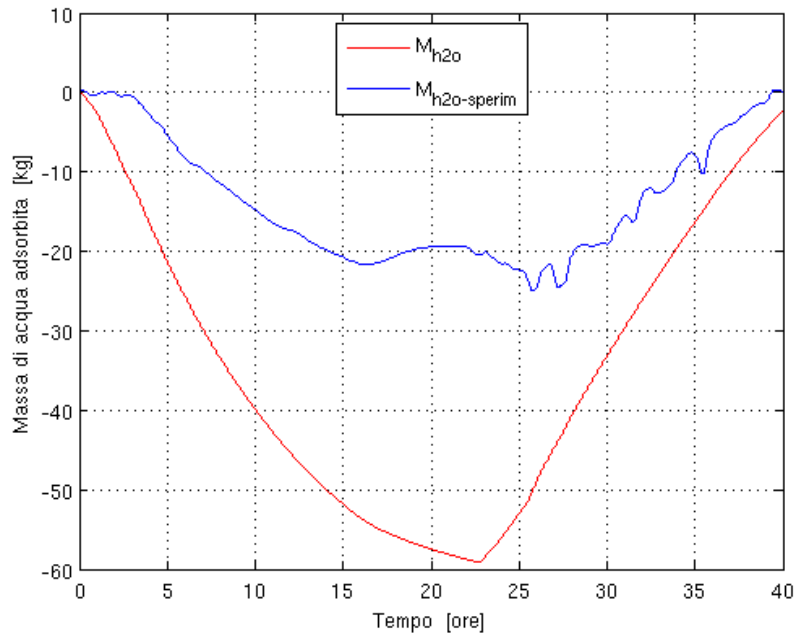


Figura 30 - Confronto tra la massa d'acqua scambiata con il phase-changer (curva blu) e la massa complessivamente desorbita/adsorbita dal reattore a zeoliti (curva rossa) durante l'intero processo di carica/scarica

3 Conclusioni

Di seguito si riassumono alcune criticità emerse in fase di sperimentazione:

- Pressione minima in fase di carica. Per motivi non legati al tipo di accumulo a zeoliti, è stato evidenziato un limite inferiore per la pressione dell'isobara di desorbimento ($p_{\text{min_des}} = 50 \text{ mbar}$) dovuto alla limitata capacità di condensazione del phase-changer. Questo limite è dovuto probabilmente alla geometria dello scambiatore ed alla struttura del phase-changer che è stato progettato per fungere sia da condensatore che da evaporatore in fasi alterne.
- Pressione massima in fase di scarica. È stato evidenziato un limite superiore per la pressione dell'isobara di adsorbimento ($p_{\text{max_ads}} = 12 \text{ mbar}$) per prevenire fenomeni di condensazione dovuti al fatto che la corrispondente temperatura di saturazione deve rimanere sempre inferiore sia alle temperature minime di parete del reattore e delle tubazioni sia della temperatura minima di processo del fluido HTF.
- Limiti costruttivi del phase-changer. Il vessel di condensazione/evaporazione ingloba in sé una quantità rilevante di acqua (circa 400 kg) che serve come sorgente di vapore per la fase di scarica del reattore a zeoliti e come accumulo del condensato in fase di carica. Tale quantità è molto superiore al quantitativo massimo scambiabile durante un qualsiasi ciclo perché è necessario un volume morto per bagnare completamente lo scambiatore di calore inferiore utilizzato durante la fase di evaporazione.
- Limiti sul controllo di pressione nel phase-changer. Il controllo di pressione per effettuare le fasi isobare di carico e scarico avviene mediante regolazione di velocità della pompa di circolazione del fluido E/C. Poiché il range di variazione della velocità della pompa e quindi della portata del fluido di scambio termico non è sufficiente a coprire la variazione complessiva di portata necessaria, il circuito dispone di una valvola a tre vie, comandata in remoto in modalità manuale, per spostare il range di portata a seconda delle esigenze. Questo sistema di variazione manuale del range di variabilità della portata della

pompa si è rivelato essere eccessivamente sensibile a minime variazioni delle condizioni di apertura/chiusura al punto tale da richiedere continuamente, in determinate situazioni, un intervento manuale dell'operatore per evitare che il controllo vada in "saturazione".

- Fenomeni di condensazione ed evaporazione non voluti. In tutti i cicli effettuati si è constatata una non perfetta aderenza delle fasi "isostere", sia di carico che di scarico, alle isostere caratteristiche del coppia acqua – zeoliti. Nella fase AB del ciclo, quando il reattore e il phase-changer sono separati, si nota una deriva del sistema verso isostere a minor titolo e quindi con quantità di acqua inferiore come se il phase-changer sottraesse vapore dal reattore. Viceversa nella fase CD, quando nuovamente il reattore e il phase-changer sono separati, si nota una deriva del sistema verso isostere a maggior titolo e quindi come se il phase-changer questa volta fornisse vapore al reattore. Come evidenziato in precedenza, l'ipotesi più probabile è che nella fase iniziale di carica, quando le zeoliti desorbono vapore con il phase-changer chiuso, parte del vapore condensi sulle pareti del reattore che, seppur ben coibentato, ha una temperatura prossima a quella ambiente che potrebbe essere inferiore a quella di saturazione del vapore alle pressioni di esercizio. Di contro nella fase di scarica, quando le zeoliti adsorbono vapore con il phase-changer chiuso, il condensato presente nel reattore (proveniente dal fenomeno descritto per la fase di carica) fornisce il vapore che porta le zeoliti ad avere in ogni punto dello stato, a parità di temperatura, una pressione superiore nel reattore e quindi un titolo superiore.
- Sistema di dissipazione del circuito HTE. Il circuito HTE, quando utilizzato in modalità utenza, deve dissipare il calore prelevato dal sistema di stoccaggio del reattore a zeoliti. Poiché il fluido termovettore viene raffreddato mediante uno scambiatore acqua/aria, l'efficienza dipende dalla differenza di temperatura tra fluido ed aria esterna. Nel periodo estivo si ha quindi una ridotta efficienza di raffreddamento.

A valle delle osservazioni precedenti, di seguito si riassumono alcuni possibili interventi migliorativi sul sistema implementato:

- Separazione delle funzioni di evaporazione e condensazione. Il phase-changer nell'attuale configurazione si è dimostrato scarsamente efficace in entrambe le funzioni per le quali è stato progettato. In condensazione è inefficiente per la geometria dello scambiatore superiore. In evaporazione ha un'elevata inerzia a causa della enorme massa d'acqua atta solo a bagnare lo scambiatore inferiore. Tale volume contribuisce anche all'inefficienza in fase di condensazione e comunque a perdite di tempo ed energia se la pozza si trova a temperature troppo elevate per cui si è costretti a raffreddare preventivamente. La soluzione consiste nell'affidare le due funzioni di evaporazione e condensazione a due macchine completamente separate e con circuiti di collegamento col reattore separati e con capacità superiori in grado di inseguire al meglio le esigenze operative del processo.
- Sistema di dissipazione. Eventuale sistema di raffreddamento aggiuntivo per la fase di scarica da integrare nel sistema attuale di dissipazione.

4 Riferimenti bibliografici

- [1] Jun W. Wu, Eric J. Hu, Mark J. Biggs, "Thermodynamic cycles of adsorption desalination system". Applied Energy, Volume 90, Issue 1, 2012, Pages 316-322, ISSN 0306-2619
- [2] Hasan Demir, Moghtada Mobedi, Semra Ülkü, "A review on adsorption heat pump: Problems and solutions". Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 12, Issue 9, 2008, Pages 2381-2403, ISSN 1364-0321
- [3] Sibnath Kayal, Sun Baichuan, Bidyut Baran Saha, "Adsorption characteristics of AQSOA zeolites and water for adsorption chillers". International Journal of Heat and Mass Transfer, Volume 92, 2016, Pages 1120-1127, ISSN 0017-9310

- [4] Duong D. Do, Adsorption analysis: equilibria and kinetics, Volume 2, 1998
- [5] M. Gaeini, H.A. Zondag, C.C.M. Rindt, "Effect of kinetics on the thermal performance of a sorption heat storage reactor". Applied Thermal Engineering, Volume 102, 2016, Pages 520-531, ISSN 1359-4311
- [6] K.C. Leong, Y. Liu, "Numerical modeling of combined heat and mass transfer in the adsorbent bed of a zeolite/water cooling system". Applied Thermal Engineering, Volume 24, Issue 16, 2004, Pages 2359-2374, ISSN 1359-4311
- [7] Karen N. Son, Tra-My Justine Richardson, and Gregory E. Cmarik, "Equilibrium Adsorption Isotherms for H₂O on Zeolite 13X". Journal of Chemical & Engineering Data 2019 64 (3), 1063-1071
- [8] Frank Kreith , "Principi di trasmissione del calore". Liguori editore, 1975
- [9] Frank P. Incropera et al., "Fundamentals of Heat and Mass Transfer". John Wiley & Sons, 2007