

# Ricerca di Sistema elettrico



Materiali e componenti avanzati per impianti CSP - Analisi, implementazione delle facility di test e sperimentazione in campo di sistemi di accumulo termo-chimico a zeoliti per applicazioni distribuite a media temperatura (LA1.10)

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

Materiali e componenti avanzati per impianti CSP - Analisi, implementazione delle facility di test e sperimentazione in campo di sistemi di accumulo termo-chimico a zeoliti per applicazioni distribuite a media temperatura (LA1.10)

V. Sabatelli, G. Arcieri, C. Copeta, D. Marano, A. Ebolese, A. Bruno, M. Grieco, ENEA

Dicembre 2024

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2022-2024

Obiettivo: Decarbonizzazione

Progetto: 1.9 "Solare termodinamico"

Linea di attività: LA1.10

Responsabile del Progetto: Antonio Guglielmo, ENEA

Responsabile del Work Package: Antonio Guglielmo, ENEA

Responsabile Linea di Attività: Vincenzo Sabatelli, ENEA

Mese inizio previsto: 13

Mese inizio effettivo: 13

Mese fine previsto: 36

Mese fine effettivo: 36

## Indice

1	Risultati attesi .....	5
2	Risultati ottenuti.....	7
2.1	Fase 1 – progettazione e realizzazione dell’up-grade dell’impianto Sunstore .....	7
2.1.1	Analisi preliminare delle criticità riscontrate e delle integrazioni da apportare al sistema prototipale nel nuovo assetto operativo .....	7
2.1.2	Progettazione di dettaglio delle modifiche da apportare al sistema prototipale	7
2.1.3	Implementazione dell’up-grade e successivo collaudo funzionale.....	9
2.2	Fase 2 – analisi modellistica e sperimentazione in campo.....	9
2.2.1	Attività modellistica .....	9
2.2.2	Sperimentazione in campo e caratterizzazione delle prestazioni energetiche dell’accumulo.....	12
2.3	Benefici attesi .....	13
3	Prodotti attesi .....	15
4	Prodotti sviluppati .....	16
4.1	Up-grade della facility di test .....	16
4.2	Analisi del potenziale applicativo dei sistemi di accumulo termo-chimico a zeoliti .	20
4.2.1	Caratterizzazione delle prestazioni dell’accumulo in fase di carica.....	21
4.2.2	Caratterizzazione delle prestazioni dell’accumulo in fase di scarica .....	23
5	Analisi degli scostamenti su attività e risultati.....	25
6	Sintesi delle attività svolte .....	26
7	Dettaglio delle attività svolte.....	27
7.1	Articolazione delle attività svolte .....	27
7.1.1	Descrizione generale del ciclo di adsorbimento-desorbimento.....	27
7.1.2	Modello cinetico di adsorbimento/desorbimento .....	29
7.1.3	Facility di test e modalità operative .....	31
7.1.4	Attività di progettazione e realizzazione dell’up-grade dell’impianto Sunstore.	32
7.2	Conclusioni .....	35
8	Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte.....	36
9	Pubblicazioni scientifiche.....	37
10	Eventi di disseminazione .....	38

## Indice delle figure

Figura 1 – Layout del nuovo sistema di evaporazione-condensazione (a) e rendering del nuovo evaporatore sottovuoto (b).....	8
Figura 2 – P&Id del nuovo impianto prototipale con evidenziate (aree tratteggiate) le sezioni rimaste inalterate rispetto alla precedente configurazione .....	8
Figura 3 – Foto durante la fase di implementazione dell’up-grade: (a) Reattore connesso con impianto ad olio diatermico; (b) foto d’assieme del nuovo sistema di condensazione-evaporazione sottovuoto con relativi ausiliari .....	9
Figura 4 – Concept del reattore a zeoliti (a) e dettaglio dello scambiatore interno alettato (b) .....	10
Figura 5 – Equazioni di bilancio termico in transitorio e modello cinetico di adsorbimento / desorbimento .....	11
Figura 6 – Foto del reattore a zeoliti (a) e del phase-changer (b).....	16
Figura 7 – Impianto SUNSTORE: (a) campo solare Liner Fresnel; (b) reattore connesso alle utility di supporto (phase-changer) e all’unità di dissipazione del calore ad acqua pressurizzata.....	17
Figura 8 – Impianto di test ad olio diatermico (a) con relativo sinottico del quadro di controllo (b).....	17
Figura 9 – Up-grade impianto Sunstore con interconnessione con l’impianto ad olio diatermico .....	18
Figura 10 – Elementi realizzati nella fase di up-grade: (a) circuito sottovuoto con unità di condensazione-evaporazione; (b) circuito termo-idraulico ad acqua a servizio dell’unità di condensazione-evaporazione .....	19
Figura 11 – Sala controllo .....	19
Figura 12 – Sinottico del software di acquisizione e controllo sviluppato .....	20
Figura 13 – Diagramma ideale del ciclo di desorbimento / adsorbimento nel piano PT (immagine a sinistra) con indicazione delle principali caratteristiche e condizioni operative del letto adsorbente (dati sulla destra).....	21
Figura 14 – Analisi delle performance di accumulo per diverse temperature di carica e per diverse durate del processo di desorbimento .....	22
Figura 15 – Andamento delle densità di accumulo per diverse temperature di carica del serbatoio.....	23
Figura 16 – Analisi delle performance di scarica dell’accumulo a 24h dall’inizio del processo, per diverse temperature iniziali del reattore ( $T_{iniziale\_REA}$ ) e per diverse temperature di scarica .....	24
Figura 17 – Ciclo di adsorbimento-desorbimento per un sistema chiuso .....	27
Figura 18 – Schema di impianto .....	31
Figura 19 – Up-grade facility Sunstore – fase di progettazione.....	32
Figura 20 – Up-grade facility Sunstore – fase realizzativa.....	34
Figura 21 – Up-grade facility Sunstore – dettagli dei nuovi quadri di alimentazione (a destra) e controllo (a sinistra).....	34

## Indice delle tabelle

Tabella 1 – Valori prestazionali dell’accumulo a zeoliti dopo 24 h dall’avvio del processo di carica .....	12
Tabella 2 – Valori prestazionali dell’accumulo a zeoliti dopo 24 h dall’avvio del processo di scarica .....	13
Tabella 3 – Parametri utilizzati nel modello cinetico .....	30

## 1 Risultati attesi

Lo sviluppo di sistemi innovativi di accumulo termico ad alta efficienza e dai costi competitivi permette di ottimizzare i processi di produzione di energia termica generata da sistemi solari a concentrazione a media temperatura ( $T < 250^{\circ}\text{C}$ ), il cui calore prodotto può essere utilizzato in applicazioni distribuite di piccola taglia destinate sia alla climatizzazione degli ambienti (*solar heating & cooling*) sia alla produzione di calore di processo per usi industriali (sistemi *SHIP*). Allo stesso tempo tali sistemi di accumulo possono favorire il recupero e la valorizzazione del calore di scarto proveniente da processi termici convenzionali (*waste heat recovery*), contribuendo a ridurre il ricorso a combustibili fossili per la generazione di calore. In tale contesto, un'interessante alternativa ai sistemi di accumulo termico tradizionali a calore sensibile è costituita da sistemi di stoccaggio del calore basati su materiali adsorbenti (quali le zeoliti) in grado di scambiare calore termo-chimico durante le fasi di desorbimento (fase di carica) e adsorbimento (fase di scarica) di vapore in condizioni di basso vuoto (10-50 mbar assoluti). Tali sistemi di accumulo sono ancora in fase di sviluppo ed allo stato attuale esistono prevalentemente a livello di prototipi da laboratorio.

La presente linea di attività LA1.10 è stata orientata all'up-grade delle attività svolte nel precedente PTR 2019-2021 della RdS, che hanno riguardato la sperimentazione su un prototipo di reattore a zeoliti di taglia significativa (circa  $1\text{ m}^3$ ) accoppiato ad un campo solare del tipo Linear-Fresnel operante con acqua pressurizzata fino a  $150^{\circ}\text{C}$ . I risultati ottenuti in tale campo di temperature hanno evidenziato solo in parte le potenzialità di sfruttamento di tale tecnologia di accumulo del calore. Pertanto, al fine di valutare le performance di tali sistemi di accumulo in un range di temperature compreso tra  $150$  e  $250^{\circ}\text{C}$ , si è proceduto all'up-grade delle facility di test presenti presso il C.R. ENEA di Trisaia, costituite dall'impianto SUNSTORE e dall'impianto di test ad olio diatermico.

Le attività svolte nella presente linea di attività LA1.10 sono state suddivise nelle seguenti due fasi che hanno riguardato:

- FASE 1: Analisi delle criticità riscontrate sulla facility di test, dimensionamento della nuova componentistica da installare, progettazione del nuovo sistema prototipale, implementazione dell'up-grade e successivo collaudo funzionale.
- FASE 2: Sperimentazione in campo del nuovo sistema, modellazione numerica e successiva caratterizzazione delle prestazioni energetiche dell'accumulo.

Nel corso della prima fase della LA1.10, le suddette facility di test sono state opportunamente potenziate ed integrate tra loro in modo da adeguarle alle nuove esigenze di sperimentazione. In particolare, sono state svolte le seguenti attività:

- 1) analisi preliminare del comportamento del sistema prototipale (costituito da: campo solare Linear Fresnel, accumulo termico a zeoliti, sistema ausiliario di produzione/estrazione del vapore, circuito HTF di carica/scarica del calore), finalizzata al dimensionamento della nuova componentistica da installare;
- 2) progettazione ed implementazione delle modifiche impiantistiche e del sistema di controllo necessarie a adeguare le facility di test alle nuove condizioni operative;
- 3) collaudo dell'intera facility nel suo nuovo assetto operativo, effettuando una serie di test preliminari tesi a verificare la corretta implementazione delle varie procedure di prova, necessarie alla successiva fase di sperimentazione in campo.

Nel corso della seconda fase della LA1.10 sono state invece condotte le attività di sperimentazione in campo a temperature operative comprese tra  $150$  e  $250^{\circ}\text{C}$  in modo da

analizzare le dinamiche di desorbimento e adsorbimento del vapore da parte del letto di reazione costituito da zeoliti sintetiche 13X. A tali attività di analisi e monitoraggio sperimentale sono state affiancate attività modellistiche, sia a livello di componenti sia a livello di sistema (mediante lo sviluppo in ambiente Matlab di modelli numerici a parametri concentrati), che hanno consentito di analizzare le dinamiche di carica/scarica del serbatoio, i profili termici che si instaurano all'interno del reattore in diverse condizioni operative e l'interfacciamento del sistema di accumulo con le unità di generazione e utilizzo del calore.

Ciò premesso, attraverso le attività condotte nella prima fase della presente linea LA1.10, si è inteso conseguire i seguenti risultati:

- analizzare preliminarmente il comportamento dell'apparato sperimentale nel suo nuovo assetto operativo, al fine di elaborare le relative specifiche tecniche della componentistica da integrare;
- eseguire la progettazione di dettaglio delle modifiche elaborate;
- implementare e collaudare le modifiche sulle facility di test attualmente in dotazione al laboratorio del C.R. ENEA Trisaia, per consentire la caratterizzazione di accumuli termo-chimici ad adsorbimento fino a 250°C con l'uso di olio diatermico come fluido termovettore.

Attraverso invece le attività condotte nella seconda fase della presente linea LA1.10, si è inteso conseguire i seguenti risultati:

- acquisire, attraverso un'opportuna attività modellistica, elementi utili per valutare le potenzialità di utilizzo di sistemi di accumulo termo-chimico ad adsorbimento operanti a temperature fino a 250 °C da abbinare a sistemi CST per applicazioni termiche distribuite di piccola taglia destinate alla climatizzazione degli ambienti e alla produzione di calore di processo per usi industriali;
- disporre di dati sperimentali sia per caratterizzare tali sistemi innovativi di accumulo termico in condizioni reali di funzionamento sia per validare i modelli di previsione delle loro performance;
- caratterizzare le prestazioni energetiche dell'accumulo in diverse condizioni operative, valutando le performance di accumulo e rilascio del calore durante le fasi di desorbimento/adsorbimento del vapore.

## 2 Risultati ottenuti

Con riferimento a quanto riportato nel paragrafo precedente, di seguito si riporta la descrizione dei risultati ottenuti per ciascuna delle due fasi in cui si è articolata la LA1.10.

### 2.1 Fase 1 – progettazione e realizzazione dell’up-grade dell’impianto Sunstore

Relativamente alla **prima fase della LA1.10** sono stati ottenuti i seguenti risultati che consentono di evidenziare il pieno raggiungimento degli obiettivi previsti per questa task.

#### 2.1.1 Analisi preliminare delle criticità riscontrate e delle integrazioni da apportare al sistema prototipale nel nuovo assetto operativo

Durante questa fase sono state analizzate le criticità riscontrate sull’impianto Sunstore al termine delle attività di sperimentazione svolte nel precedente PTR 2019-2021 della RdS. Tali attività hanno messo in evidenza le seguenti principali criticità:

- Inadeguatezza del phase-changer perché non ottimizzato come condensatore e poco efficiente come evaporatore per l’elevata inerzia termica delle masse d’acqua utilizzate;
- Sistema di regolazione della potenza evaporante/condensante insufficiente a coprire i range operativi in modalità solo automatica;
- Fenomeni di condensazione e ri-evaporazione del condensato sia nel reattore che nelle tubazioni di collegamento con il phase-changer.

Pertanto, sulla scorta dell’esperienza maturata, si è proceduto a definire un nuovo layout del sistema prototipale con conseguente dimensionamento della nuova componentistica sia termo-idraulica che elettro-strumentale da installare per adeguare la facility di test alle nuove condizioni operative.

#### 2.1.2 Progettazione di dettaglio delle modifiche da apportare al sistema prototipale

Durante questa fase è stata effettuata la progettazione di dettaglio del nuovo sistema prototipale che ha riguardato:

- la progettazione esecutiva del nuovo sistema di condensazione-evaporazione sottovuoto, comprensivo del sistema di accumulo e raccolta del condensato;
- l’adeguamento del circuito sottovuoto (piping e valvolame) con l’aggiunta di elettrovalvole da vuoto per l’automazione dei processi di carica e scarica;
- l’adeguamento del circuito termo-idraulico ad acqua a servizio sia del condensatore che dell’evaporatore;
- l’interfacciamento tra circuito HTF a olio diatermico e facility Sunstore;
- l’adeguamento del sistema di acquisizione e controllo alle nuove condizioni di prova.

Contestualmente è stata individuata la nuova sensoristica necessaria per la misura di pressioni, temperature e portate e si è proceduto alla taratura dei campioni di prima linea (RTD Pt25, calibratore di pressione, flussimetro massico, solarimetri, ecc.) in dotazione al Laboratorio del CR ENEA Trisaia per effettuare la calibrazione della strumentazione da utilizzare in campo durante la sperimentazione.

Sulla scorta di quanto detto sopra, sono state quindi elaborate le specifiche tecniche di dettaglio per la *“Fornitura ed installazione di apparecchiature, strumenti ed accessori (termo-idraulici, elettrici ed elettronici) per l’upgrade dell’impianto SUNSTORE”* ed è stata quindi avviata la relativa gara di appalto.

Di seguito si riportano alcuni output elaborati durante la fase di progettazione e facenti parte integrante della specifica tecnica allegata alla gara d'appalto.

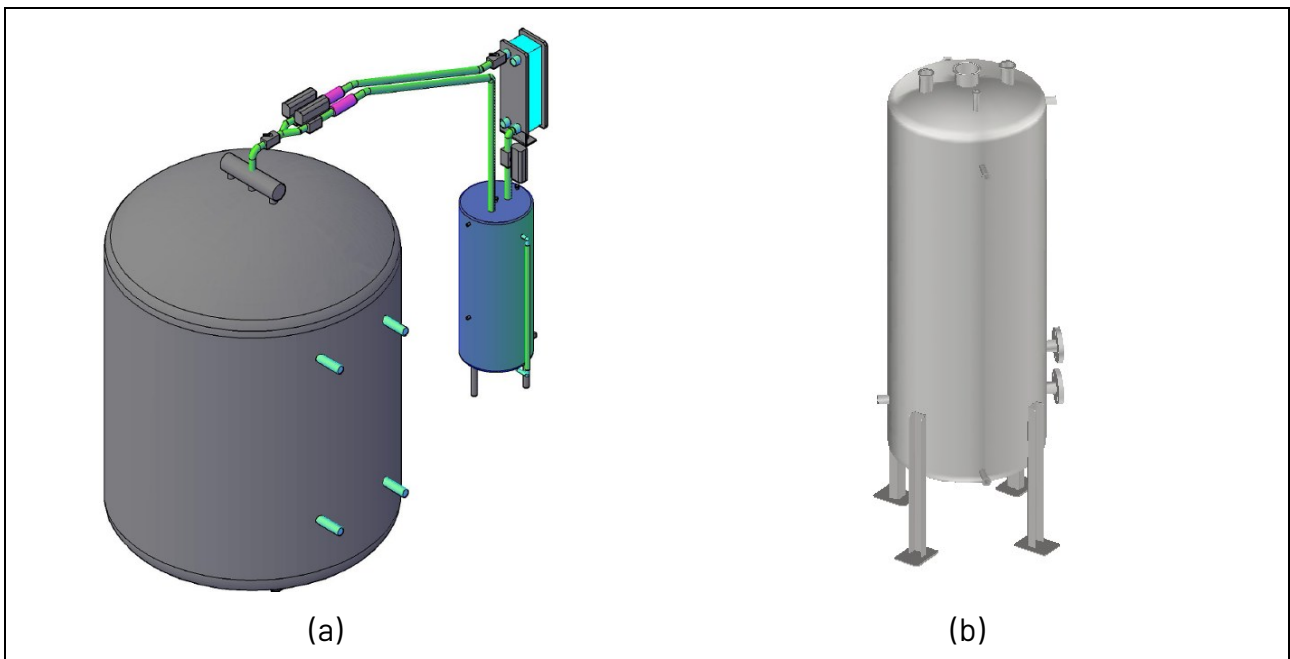


Figura 1 – Layout del nuovo sistema di evaporazione-condensazione (a) e rendering del nuovo evaporatore sottovuoto (b)

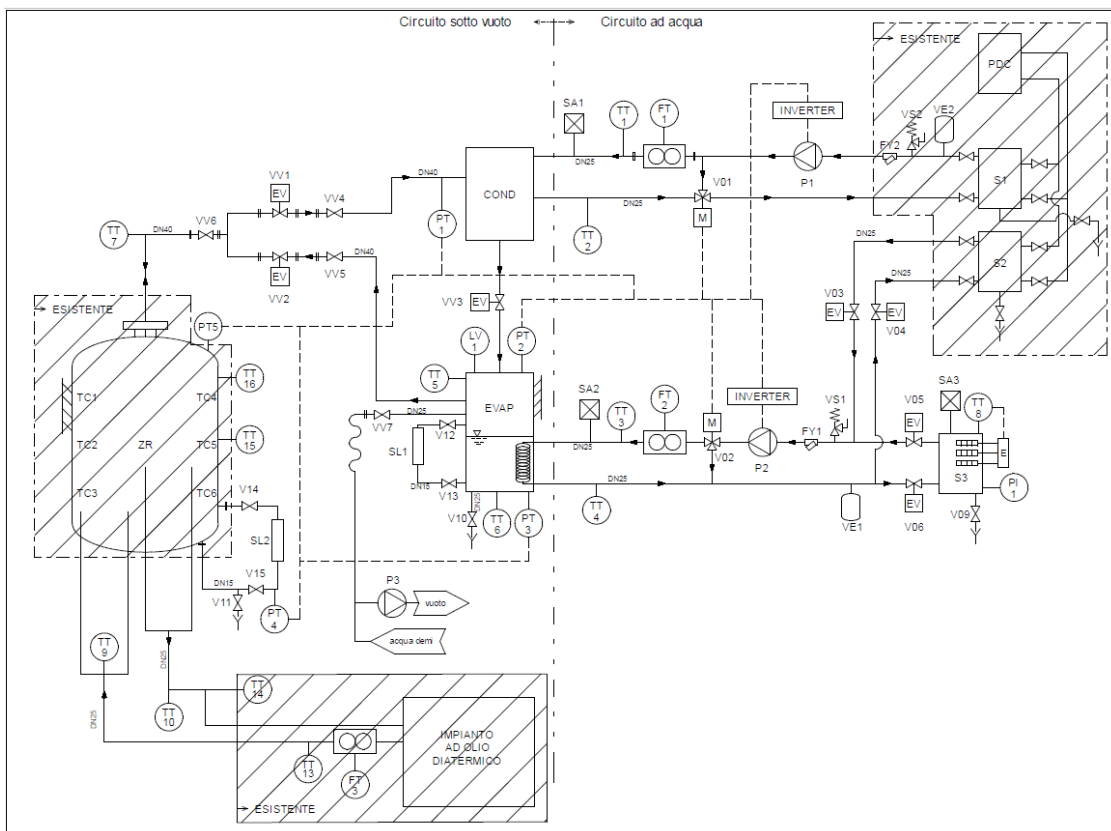


Figura 2 - P&Id del nuovo impianto prototipale con evidenziate (aree tratteggiate) le sezioni rimaste inalterate rispetto alla precedente configurazione

### 2.1.3 Implementazione dell'up-grade e successivo collaudo funzionale

Durante questa fase è stato avviato il *commissioning* del nuovo impianto sperimentale, a seguito del quale sono state eseguite le verifiche funzionali sui singoli sottosistemi al fine di verificarne la conformità rispetto alle specifiche di progetto.

Di seguito si riportano alcune foto dei principali sottosistemi implementati al termine della fase di installazione.

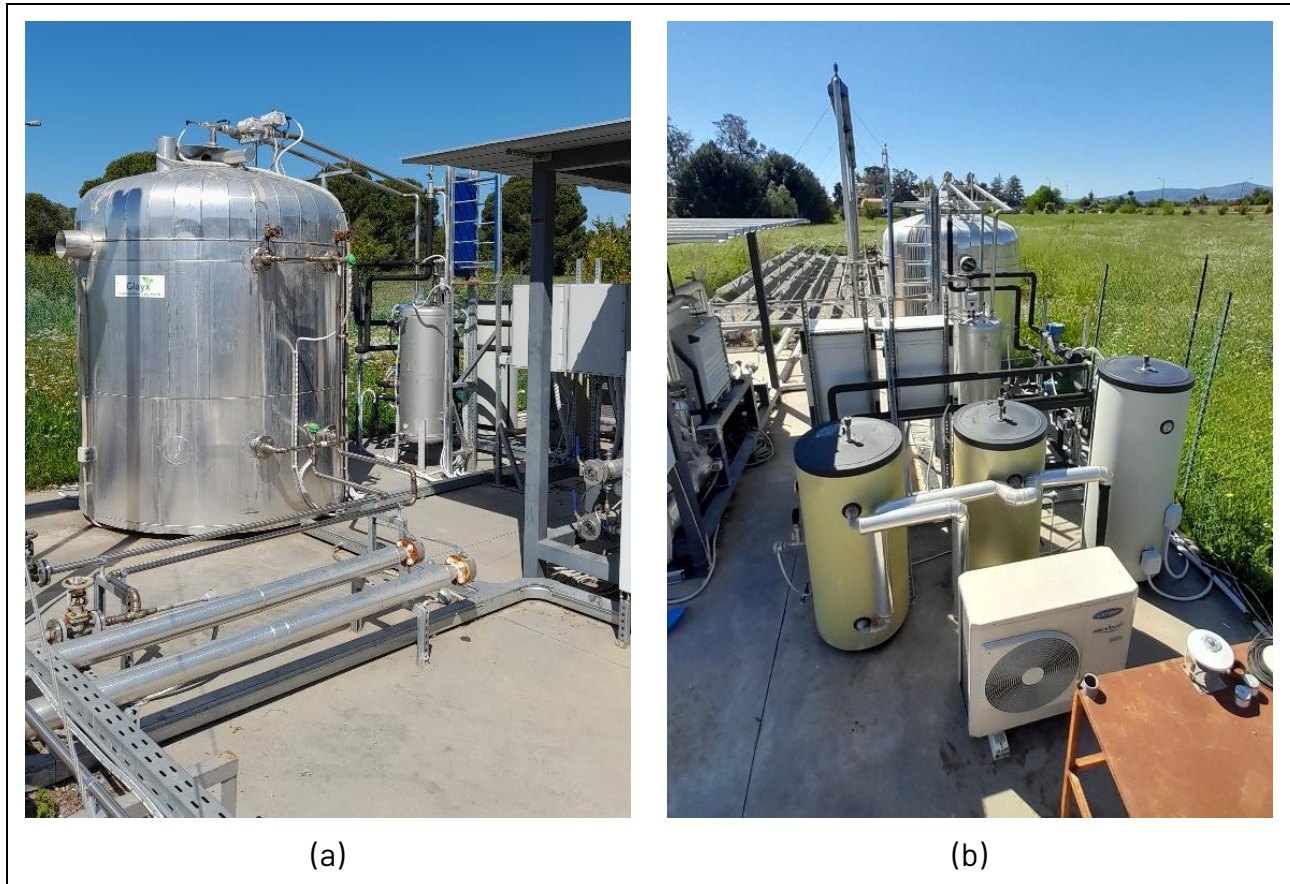


Figura 3 – Foto durante la fase di implementazione dell'up-grade: (a) Reattore connesso con impianto ad olio diatermico; (b) foto d'insieme del nuovo sistema di condensazione-evaporazione sottovuoto con relativi ausiliari

## 2.2 Fase 2 – analisi modellistica e sperimentazione in campo

Relativamente alla **seconda fase della LA1.10** sono stati ottenuti i seguenti risultati che consentono di evidenziare il sostanziale raggiungimento degli obiettivi previsti per questa task.

### 2.2.1 Attività modellistica

Durante questa fase è stato sviluppato un modello dinamico a parametri concentrati per la simulazione del comportamento del reattore a zeoliti nelle diverse condizioni operative.

La Figura 4-a mostra il concept del serbatoio di accumulo termico a zeoliti, costituito da un vessel cilindrico al cui interno sono inseriti 2 reattori idraulicamente interconnessi tra loro per un funzionamento in serie o in parallelo. Ogni singolo reattore è costituito da un casing esterno che racchiude lo scambiatore di calore alettato e il letto di zeolite 13X. Ciascun casing è formato da un'intelaiatura metallica con reti mesh che hanno la funzione sia di contenere i grani di zeolite sia di consentire il passaggio di vapore. Lo scambiatore a sua volta è realizzato con un

tubo in acciaio DN50 con alette da 250x250 mm distanziate tra loro con passo di 35 mm, per una lunghezza totale di ciascuno scambiatore pari a circa 9 m.

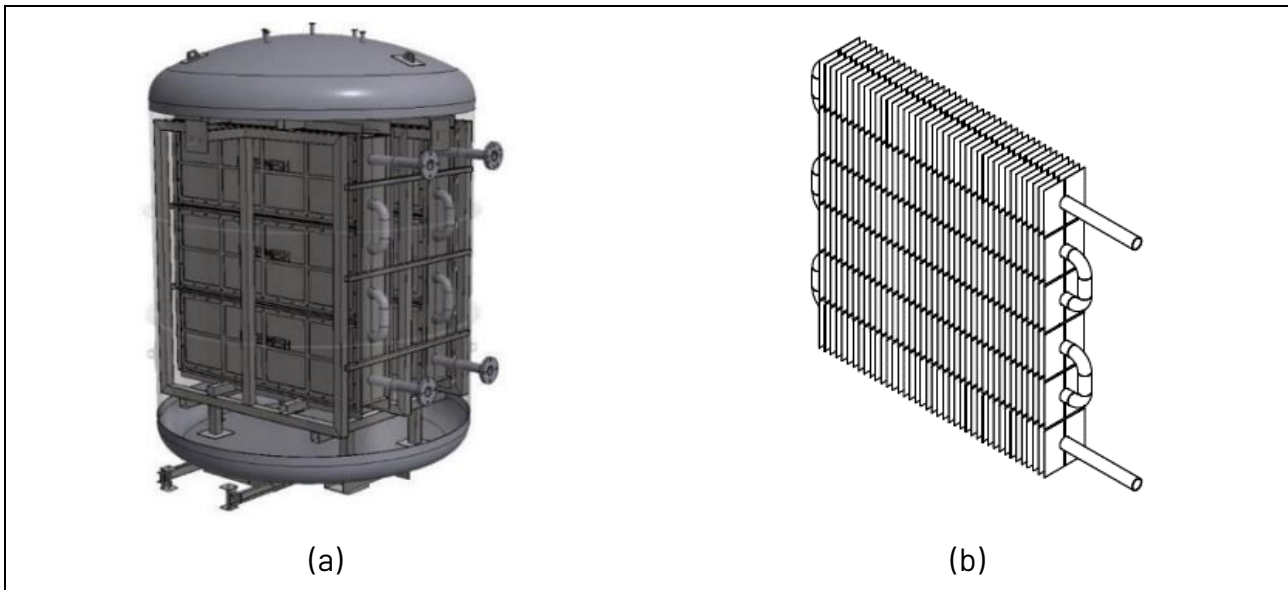


Figura 4 - Concept del reattore a zeoliti (a) e dettaglio dello scambiatore interno alettato (b)

Considerata la forma dello scambiatore alettato, così come illustrato nella Figura 4-b, ai fini dello sviluppo del modello, ciascun reattore è stato suddiviso in N 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, portate, ecc.) dipendono dal tempo e dalla sola coordinata z corrispondente alla direzione assiale del tubo alettato in cui scorre il fluido termo-vettore (olio diatermico).

Ogni singolo nodo del reattore è stato quindi modellato attraverso quattro sottosistemi 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 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 ai paragrafi successivi;
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 sistema di condensazione/evaporazione 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 condizioni di pressione costante.

In Figura 5 sono riassunte sia le equazioni di bilancio termico in transitorio adottate per ciascun sottosistema sia le equazioni della cinetica di adsorbimento/desorbimento adottate per la simulazione del comportamento della coppia adsorbato/adsorbente utilizzata (ossia vapore acqueo e zeoliti 13X).

Equazioni di bilancio termico		
Fluido HTF	$C_f \frac{dT_f}{dt} = \Gamma_{HTF} c_p (T_{in} - T_f) - (UA)_f (T_f - T_s)$	$(UA)_f$ tiene conto dello scambio termico convettivo tra fluido e parete interna dello scambiatore
Scambiatore	$C_s \frac{dT_s}{dt} = (UA)_f (T_f - T_s) - (UA)_s (T_s - T_r)$	$(UA)_s$ tiene conto dello scambio termico conduttivo tra scambiatore e zeolite, amplificato dalla presenza delle alette, i cui effetti sono tenuti in conto attraverso un fattore moltiplicativo $\epsilon_f$ (fin-effectiveness).
Letto zeolite	$\frac{d}{dt} (C_R T_r) = (UA)_s (T_s - T_r) - (UA)_r (T_r - T_v) + \Delta H M_s \frac{dx}{dt} + \Gamma_V c_{p,v} T_r$	$(UA)_r$ tiene conto dello scambio termico in convezione naturale tra vapore esterno e pareti laterali del letto di zeoliti
Vapore esterno	$\frac{d}{dt} (C_V T_v) = (UA)_r (T_r - T_v) - \Gamma_V c_{p,v} T_r + \Gamma_{E/C} c_{p,v} T_v$	
Cinetica di adsorbimento / desorbimento		
Modello LDF	$\frac{dx}{dt} = K_{LDF}(T_r, p)(x_{eq} - x)$ dove: $x_{eq}(T_r, p) = x_{max} \frac{(b p)^{1/k}}{1 + (b p)^{1/k}} \left(1 - \frac{p}{p_{sat}}\right)^{-d}$	Dove le isoterme di equilibrio ( $x_{eq}$ ) seguono il modello di Langmuir-Freundlich, corretto da un termine che tiene conto degli effetti di condensazione del vapore all'approssimarsi alla pressione di saturazione $p_{sat}$

Figura 5 – Equazioni di bilancio termico in transitorio e modello cinetico di adsorbimento / desorbimento

A partire da quanto sopra esposto, 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.

La soluzione del suddetto sistema di equazioni differenziali dipende dallo stato iniziale del sistema (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, variabile da nodo a nodo;
- Portata del fluido termo-vettore, uguale per tutti i nodi;
- Pressione del vapore all'interno e all'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 è stato quindi possibile:

- 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.
- determinare le potenze termiche scambiate tra sistema di accumulo e fluido termo-vettore;
- determinare sia l'energia accumulata dal serbatoio a zeoliti durante la fase di desorbimento (carica) sia l'energia ceduta dal serbatoio al fluido HTF durante la fase di adsorbimento (scarica).
- determinare le densità di accumulo nelle varie condizioni operative considerate.

## 2.2.2 Sperimentazione in campo e caratterizzazione delle prestazioni energetiche dell'accumulo

Durante questa fase sono state condotte le attività di sperimentazione in campo che hanno consentito di caratterizzare le prestazioni energetiche del sistema di accumulo a zeoliti in un range di temperature compreso tra 150 e 250°C.

In particolare:

- Sono stati eseguiti cicli di carica/scarica in diverse condizioni operative.
- Sono stati valutati i profili di carica per temperature del fluido HTF (olio diatermico) in ingresso al serbatoio variabili tra 150 e 250°C.
- Sono stati valutati i profili di scarica emulando con l'impianto ad olio diatermico delle utenze connesse al serbatoio di accumulo la cui temperatura di mandata è compresa tra 100 e 150°C.
- Sono state valutate le densità di accumulo al variare della durata del processo di carica per intervalli compresi tra 8 e 24 ore.

La sperimentazione in campo, abbinata alle analisi modellistiche, ha consentito di ottenere i valori prestazionali per l'accumulo a zeoliti in diverse condizioni operative. Le tabelle seguenti riportano alcuni esempi di risultati ottenuti in fase di carica e scarica.

In particolare, in Tabella 1 si riportano i dati ottenuti in fase di carica nelle seguenti condizioni operative:

- Portata fluido HTF: 1 kg/s
- Temperatura mandata fluido HTF: 150, 200 e 250°C
- Durata fase di carica: 24 h
- Temperatura iniziale zeoliti: 20°C
- Tenore iniziale di acqua nelle zeoliti: 0.280 kg<sub>h2o</sub> / kg<sub>z</sub>
- Pressione isobara di desorbimento: 40 mbar

Parametro	UM	Caso 1	Caso 2	Caso 3
Temperatura ingresso fluido HTF	°C	150	200	250
Temperatura iniziale accumulo	°C	20	20	20
Temperatura dell'accumulo dopo 24h	°C	120,4	162,3	209,9
Energia totale accumulata	kWh	114,1	153,1	185,4
- Calore di desorbimento	kWh	97,9	133,8	161,5
- Calore sensibile	kWh	16,2	19,3	23,9
Massa acqua desorbita	kg	93,7	128,1	154,6
Densità di accumulo	kWh/m <sup>3</sup>	101,9	136,8	165,6
Percentuale di carica	%	80	85	90
Energia massima accumulabile	kWh	143,4	180,2	205,9
Densità massima ottenibile	kWh/m <sup>3</sup>	128	161	184

Tabella 1 - Valori prestazionali dell'accumulo a zeoliti dopo 24 h dall'avvio del processo di carica

In Tabella 2 si riportano invece i dati ottenuti in fase di scarica nelle seguenti condizioni operative:

- Portata fluido HTF: 1 kg/s
- Temperatura mandata fluido HTF: 100, 125 e 150°C
- Durata fase di scarica: 24 h
- Temperatura iniziale zeoliti: 250°C
- Tenore iniziale di acqua nelle zeoliti: 0.054 kg<sub>h2o</sub> / kg<sub>z</sub>
- Pressione isobara di adsorbimento: 10 mbar

Parametro	UM	Caso 1	Caso 2	Caso 3
Temperatura ingresso fluido HTF	°C	100	125	150
Temperatura iniziale accumulo	°C	250	250	250
Temperatura dell'accumulo dopo 24h	°C	120,3	139,1	158,9
Energia totale scaricata	kWh	69,5	52,5	37,4
- Calore di desorbimento	kWh	51,6	36,2	22,8
- Calore sensibile	kWh	18,0	16,4	14,7
Massa acqua adsorbita	kg	49,3	34,6	21,8
Percentuale di scarica	%	75%	80%	84%
Energia massima scaricabile	kWh	92,2	65,8	44,5

Tabella 2 - Valori prestazionali dell'accumulo a zeoliti dopo 24 h dall'avvio del processo di scarica

### 2.3 Benefici attesi

Lo sviluppo di sistemi di accumulo termo-chimico a zeoliti, anche di tipo stagionale, da destinarsi ad applicazioni distribuite a media temperatura del CST, trovano interessanti ricadute applicative sia nel settore della climatizzazione solare in ambito civile e industriale sia in quello della refrigerazione industriale, settori entrambi che beneficerebbero dell'elevata densità energetica ottenibile con conseguente riduzione del costo del calore accumulato.

In aggiunta tali sistemi di accumulo innovativi possono essere utilizzati per aumentare la dispacciabilità del calore prodotto da fonte solare per alimentare processi industriali che utilizzano calore a media temperatura (quali ad esempio: cartiere, lavanderie industriali, caseifici, industrie agroalimentari, ecc.) con rilevanti risparmi energetici nel medio-lungo periodo anche in relazione a possibili aumenti del costo dei combustibili fossili.

Allo stesso tempo tali sistemi di accumulo possono favorire il recupero e la valorizzazione del calore di scarto proveniente da processi termici convenzionali, contribuendo a ridurre il ricorso a combustibili fossili per la generazione di calore.

Ne consegue da ciò che i benefici attesi per le aziende di settore sono riconducibili alla possibilità di immettere sul mercato una tecnologia di accumulo termico efficiente e versatile per la valorizzazione sia del calore proveniente da fonte solare sia del calore di scarto proveniente da processi industriali.

Tali prospettive di sviluppo possono pertanto avere interessanti ricadute sulla filiera del CST per applicazioni a media temperatura ( $T < 250^{\circ}\text{C}$ ), aumentandone la versatilità di utilizzo, anche su base stagionale, rispetto alle tecnologie di accumulo termico di tipo convenzionale. Inoltre, tali sistemi di accumulo basati su materiali termo-chimici (TCM-TES) si prestano a interessanti ibridizzazioni con altre tecnologie di accumulo, risultando pertanto sinergici rispetto ad altri sistemi a fonti rinnovabili attualmente meglio affermati.

### 3 Prodotti attesi

I prodotti attesi della presente linea di attività LA1.10 sono di seguito elencati:

- 1) Report Tecnico dal titolo "Materiali e componenti avanzati per impianti CSP - Analisi, implementazione delle facility di test e sperimentazione in campo di sistemi di accumulo termo-chimico a zeoliti per applicazioni distribuite a media temperatura".
- 2) Up-grade delle facility di test dei sistemi di accumulo termo-chimico a zeoliti del C.R. ENEA di Trisaia, per estenderne l'operatività tra 150 e 250 °C.

L'up-grade delle facility di test, ispezionabile presso il C.R. ENEA di Trisaia, è descritto nel presente report tecnico al paragrafo 4.1.

- 3) Analisi del potenziale applicativo dei sistemi di accumulo termo-chimico a zeoliti per la fornitura di calore a media temperatura (< 250 °C) per applicazioni distribuite di piccola taglia in ambito civile e industriale.

La suddetta analisi è ricompresa nel presente report tecnico al paragrafo 4.2.

## 4 Prodotti sviluppati

Il primo prodotto sviluppato nella LA1.10 è il presente report:

- V. Sabatelli, G. Arcieri, C. Copeta, D. Marano, A. Ebolese, A. Bruno, M. Grieco, "Materiali e componenti avanzati per impianti CSP - Analisi, implementazione delle facility di test e sperimentazione in campo di sistemi di accumulo termo-chimico a zeoliti per applicazioni distribuite a media temperatura", Dicembre 2024, Report RdS\_PTR 22-24\_PR1.9\_LA1.10\_304.

Di seguito si riportano gli ulteriori prodotti sviluppati con una breve descrizione di quanto implementato.

### 4.1 Up-grade della facility di test

Di seguito si riporta lo stato delle facility di test prima dell'up-grade. In particolare, in Figura 6 si riportano le foto del reattore a zeoliti e del phase-changer, mentre in Figura 7 si riporta l'impianto Sunstore nella sua configurazione operante con acqua pressurizzata fino a 150°C, che comprende il campo solare Linear Fresnel e le utility di supporto al reattore a zeoliti costituite dal sistema integrato di condensazione / evaporazione e dall'unità di dissipazione del calore accumulato. Infine, in Figura 8 si riporta una foto dell'impianto ad olio diatermico con il relativo sinottico del quadro di controllo.



Figura 6 – Foto del reattore a zeoliti (a) e del phase-changer (b)



Figura 7 – Impianto SUNSTORE: (a) campo solare Liner Fresnel; (b) reattore connesso alle utility di supporto (phase-changer) e all'unità di dissipazione del calore ad acqua pressurizzata

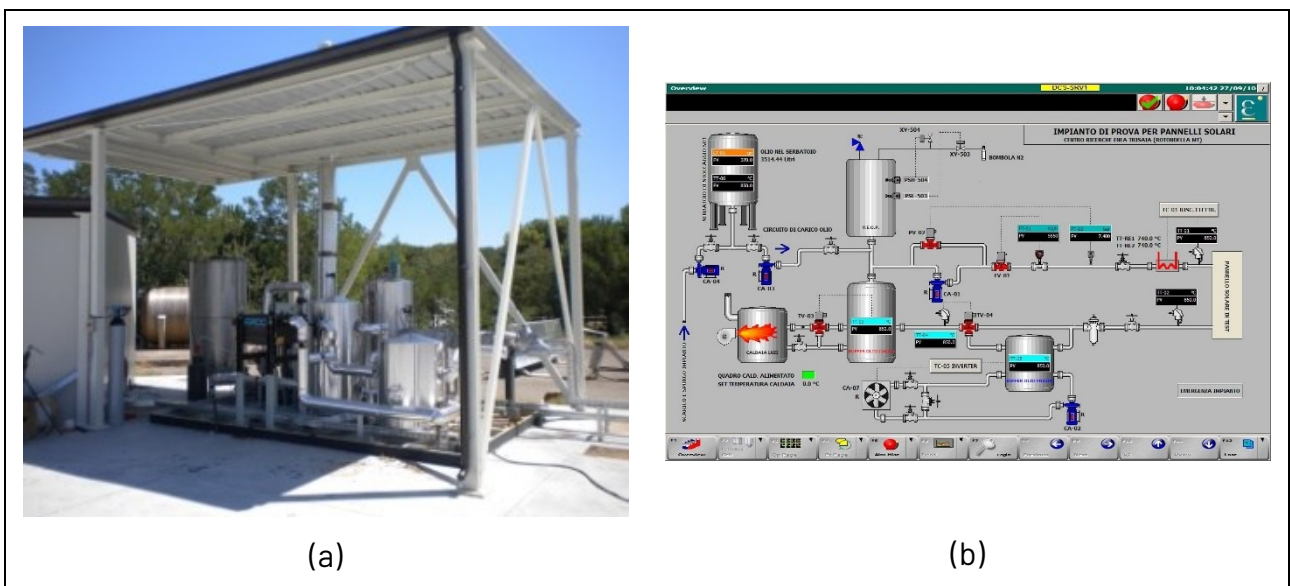


Figura 8 – Impianto di test ad olio diatermico (a) con relativo sinottico del quadro di controllo (b)

Di seguito si riportano invece le foto dopo gli interventi di up-grade dell'impianto Sunstore e i relativi lavori di interconnessione con l'impianto ad olio diatermico, che hanno consentito di rendere operativa l'intera facility in un range di temperature compreso tra 150 e 250 °C.

In particolare, in Figura 9 si evidenziano le modifiche apportate al sistema prototipale dove: a sinistra si vede il reattore connesso alla tubazione di mandata e ritorno dell'impianto ad olio diatermico, mentre al centro si vedono i nuovi sistemi ausiliari di gestione del vapore sottovuoto con a fianco i nuovi quadri elettrici di alimentazione e controllo.



Figura 9 – Up-grade impianto Sunstore con interconnessione con l'impianto ad olio diatermico

In Figura 10 si riportano invece i dettagli delle nuove unità ausiliarie a servizio della facility sperimentale che hanno consentito di superare le criticità riscontrate nel precedente PTR. Esse sono costituite da:

- **Circuito sottovuoto** che ha il compito di condensare e generare il vapore in condizioni di basso vuoto (10 - 50 mbar assoluti) necessario ad eseguire i cicli di carica e scarica del calore immagazzinato nel reattore a zeoliti. Tale circuito è composto principalmente da un condensatore a piastre di potenza nominale di 10 kW; da un evaporatore sottovuoto anch'esso di potenza nominale di 10 kW, opportunamente strumentato per consentire la misura della portata di vapore durante le fasi di carica e scarica del calore all'interno del reattore a zeoliti; da tre elettrovalvole da vuoto che consentono di gestire in modo completamente automatico le varie fasi del ciclo.
- **Circuito termo-idraulico** a servizio sia del condensatore che dell'evaporatore. Tale circuito fornisce sia l'acqua refrigerata al condensatore (mediante una PdC idronica da 8 kW) sia l'acqua calda all'evaporatore (mediante un boiler elettrico da 10 kW). In entrambi i casi le potenze condensanti e refrigeranti sono regolate mediante circolatori con inverter e valvole a tre vie motorizzate che consentono di variare la portata d'acqua in ingresso sia al condensatore che all'evaporatore.



Figura 10 - Elementi realizzati nella fase di up-grade: (a) circuito sottovuoto con unità di condensazione-evaporazione; (b) circuito termo-idraulico ad acqua a servizio dell'unità di condensazione-evaporazione

Si riporta inoltre in Figura 11 una foto della sala controllo adiacente all'area di test, che ospita i sistemi di acquisizione e regolazione di entrambi gli impianti (facility Sunstore e impianto ad olio diatermico) che sono stati opportunamente adattati alle nuove esigenze operative.

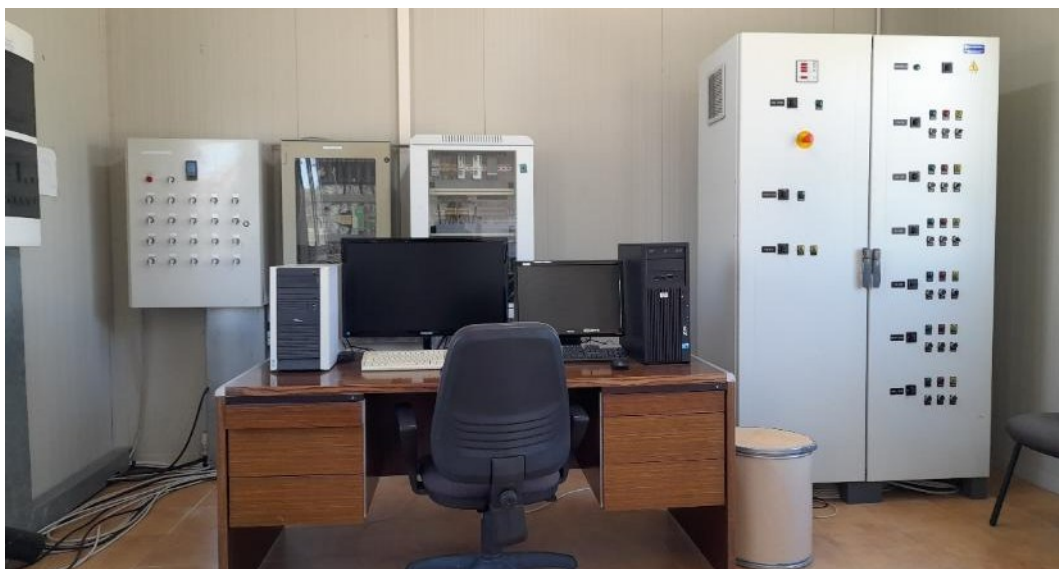


Figura 11 - Sala controllo

Contestualmente alle fasi di adeguamento termo-idraulico ed eletto-strumentale degli impianti, è stato sviluppato, in ambiente *LabWindows CVI*, il nuovo software di acquisizione e controllo che consente sia di monitorare e registrare tutte le variabili di processo (temperature, pressioni, portate, ecc.) sia di controllare in modo automatico tutte le fasi del processo. In Figura 12 si riporta il sinottico del software di acquisizione e controllo sviluppato.

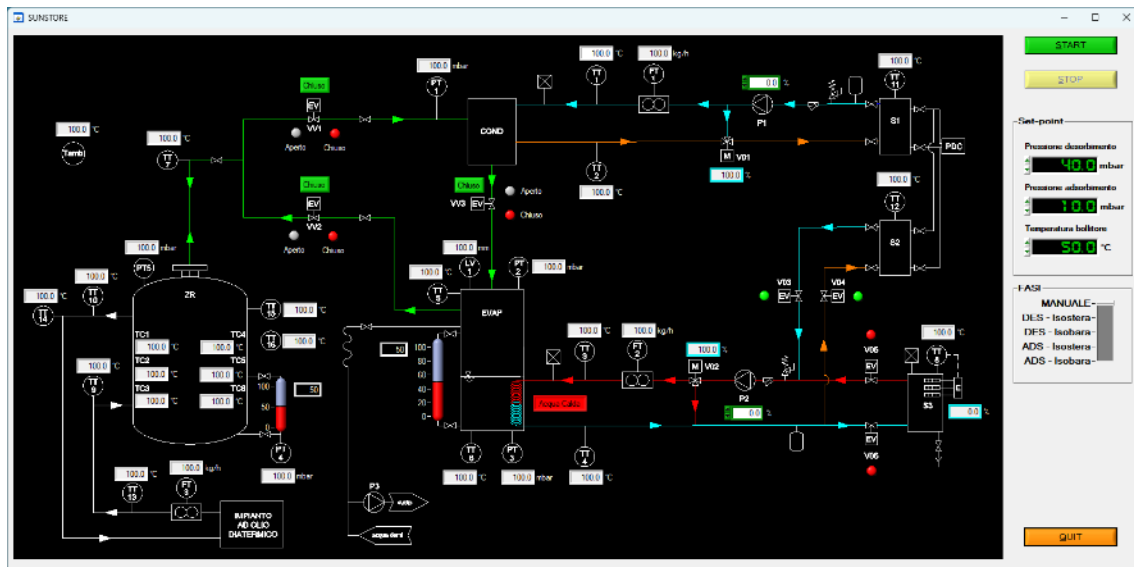


Figura 12 - Sinottico del software di acquisizione e controllo sviluppato

## 4.2 Analisi del potenziale applicativo dei sistemi di accumulo termo-chimico a zeoliti

Ai fini dell'analisi del potenziale applicativo dei sistemi di accumulo ad adsorbimento, basati sul calore termo-chimico scambiato durante le fasi di adsorbimento e desorbimento del vapore su materiali porosi quali le zeoliti, si è proceduto a valutare le performance di tali sistemi in applicazioni distribuite di piccola taglia in cui:

- La sorgente termica è rappresentata dal calore prodotto da impianti CST a media temperatura (operanti nel range 150 - 250 °C) o dal calore di scarto proveniente da processi industriali convenzionali con temperature del fluido termo-vettore sempre comprese tra 150 e 250 °C.
- L'utenza è rappresentata invece da processi industriali che richiedono calore a temperature comprese tra 100 e 150 °C quali la climatizzazione degli ambienti (mediante macchine ad assorbimento a singolo o doppio effetto), la produzione di vapore a bassa entalpia, la fornitura di calore a bassa e media temperatura nel settore agroalimentare, ecc.

In Figura 13 si riporta diagramma del ciclo ideale di desorbimento / adsorbimento nel piano PT con a fianco le principali caratteristiche del letto adsorbente.

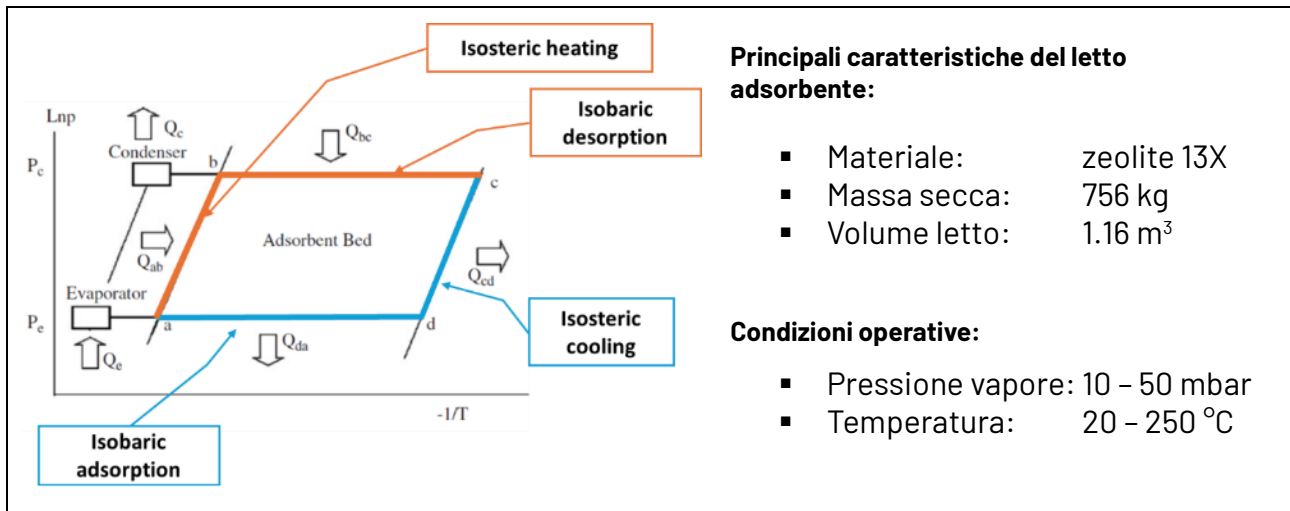


Figura 13 - Diagramma ideale del ciclo di desorbimento / adsorbimento nel piano PT (immagine a sinistra) con indicazione delle principali caratteristiche e condizioni operative del letto adsorbente (dati sulla destra)

Sulla base delle analisi effettuate per le casistiche considerate, sono stati ottenuti i seguenti risultati sia per la fase di carica che per la fase di scarica.

#### 4.2.1 Caratterizzazione delle prestazioni dell'accumulo in fase di carica

Sono state eseguite analisi a diverse temperature di carica, comprese nel range operativo previsto (150°C - 250°C), finalizzate a caratterizzare le performance dell'accumulo a diversi tempi di carica (compresi tra 8 e 24 ore).

Gli indicatori prestazionali ricavati sono di seguito elencati:

- Energia utile accumulata ( $E_{acc}$ ) e sua ripartizione in calore di desorbimento ( $E_{des}$ ) e calore sensibile ( $E_{sens}$ ). Tali indicatori consentono di valutare la capacità dell'accumulo di convertire il calore ceduto dal fluido HTF in calore di desorbimento (più pregiato in quanto non soggetto a degradazione nel tempo) rispetto a quello sensibile.
- Densità energetica di accumulo (espressa in kWh/m<sup>3</sup>). Tale indicatore consente di valutare le performance dell'accumulo a zeoliti rispetto ad altre tipologie di accumulo.
- Percentuale di carica, valutata rispetto alla massima energia accumulabile ( $E_{max}$ ), ottenibile quando la temperatura del reattore raggiunge asintoticamente la temperatura del fluido HTF. Tale indicatore fornisce utili informazioni sull'efficienza di scambio del calore e sui tempi di carica dell'accumulo a zeoliti.

Stato iniziale del serbatoio:

- Stato reattori: connessi in parallelo
- Pressione reattore: 40 mbar
- Temperatura iniziale reattore: 20°C
- Tenore iniziale di acqua: 0.280 kg<sub>h2o</sub> / kg<sub>z</sub>

Condizioni di processo:

- Portata fluido HTF: 1 kg/s
- Temperatura fluido HTF: 150°C , 200°C , 250°C
- Durata periodo di carica: da 8 a 24 ore

Il grafico di Figura 14 sintetizza in forma grafica i risultati prestazionali ottenuti in fase di carica, da cui si evince che:

- Le aliquote medie di ripartizione tra calore di desorbimento e calore sensibile si attestano rispettivamente al 85% e al 15%. Tali aliquote restano pressoché costanti al variare sia del tempo di carica che delle temperature di carica.
- Le percentuali di carica a diversi tempi di funzionamento del processo si attestano ai seguenti valori medi: 45% dopo 8 h; 70% dopo 16 h e 85% dopo 24 h.

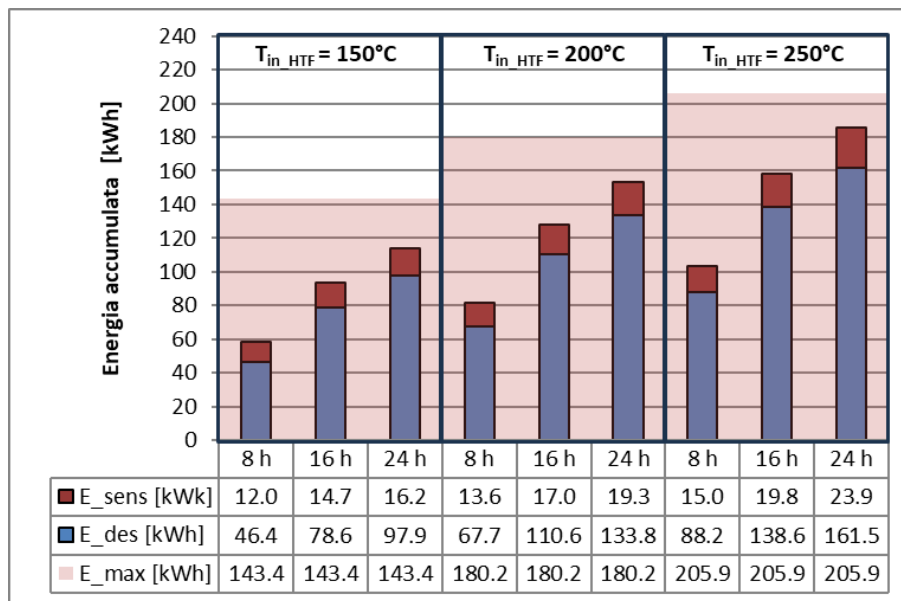


Figura 14 – Analisi delle performance di accumulo per diverse temperature di carica e per diverse durate del processo di desorbimento

Il grafico di Figura 15 mostra invece l'andamento nel tempo della densità di accumulo per i diversi valori della temperatura di carica selezionati. Le stime sul comportamento del serbatoio a zeoliti (basate sui dati sperimentali ottenuti) indicano valori di densità di accumulo che si attestano a circa  $130 \text{ kWh/m}^3$  per temperature di carica di  $150^{\circ}\text{C}$  e di circa  $190 \text{ kWh/m}^3$  per temperature di carica di  $250^{\circ}\text{C}$ .

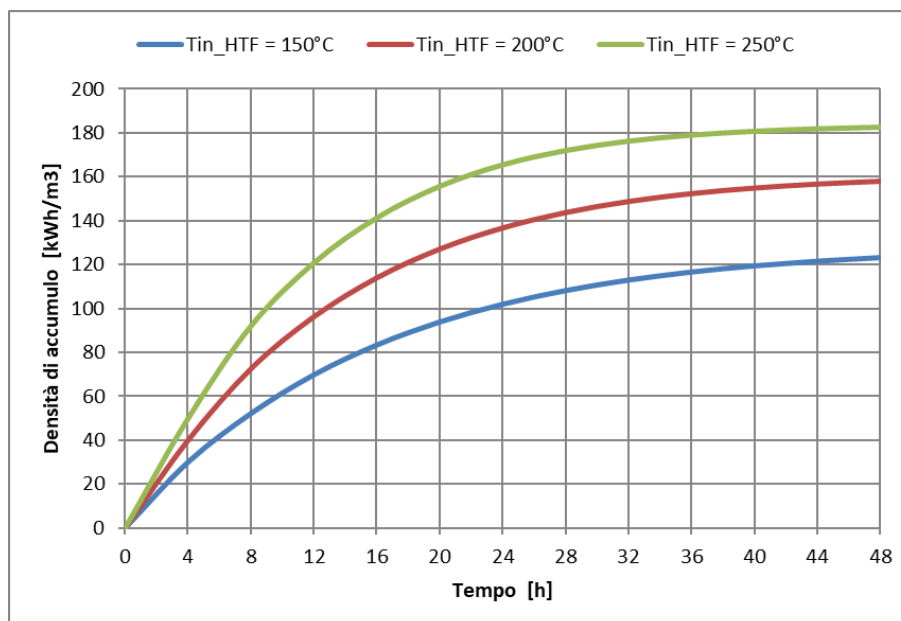


Figura 15 – Andamento delle densità di accumulo per diverse temperature di carica del serbatoio

#### 4.2.2 Caratterizzazione delle prestazioni dell'accumulo in fase di scarica

Sono state eseguite analisi a diverse temperature di scarica facendo partire il serbatoio da diversi stati iniziali di carica, compresi in un range operativo che va da 200°C a 250°C. Tali analisi sono state finalizzate a caratterizzare le performance di rilascio (dopo 24 h di funzionamento) del calore accumulato per diverse richieste termiche dell'utenza collegata.

In questo caso, gli indicatori prestazionali ricavati sono:

- Energia utile ceduta al carico ( $E_{\text{utile}}$ ) e sua ripartizione in calore di adsorbimento ( $E_{\text{ads}}$ ) e calore sensibile ( $E_{\text{sens}}$ ). Tali indicatori consentono di valutare la capacità dell'accumulo di rilasciare il calore immagazzinato per diversi valori della temperatura di mandata dell'utenza.
- Percentuale di scarica, valutata rispetto alla massima energia utilizzabile ( $E_{\text{max}}$ ), ottenibile quando la temperatura del reattore raggiunge asintoticamente la temperatura di mandata dall'utenza. Tale indicatore fornisce utili informazioni sui tempi di scarica dell'accumulo a zeoliti.

Stato iniziale del serbatoio:

- Stato reattori: connessi in parallelo
- Pressione reattore: 10 mbar
- Temperatura iniziale reattore: 200°C e 250°C
- Tenore iniziale di acqua: 0.080 e 0.054  $\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}} / \text{kg}_z$

Condizioni di processo:

- Portata fluido HTF: 1 kg/s
- Temperatura fluido HTF: 100°C , 125°C , 150°C
- Durata periodo di scarica: 24 ore

Il grafico di Figura 16 sintetizza in forma grafica i risultati prestazionali ottenuti in fase di scarica, da cui si evince che:

- A parità di tempo di scarica (24 h nel presente caso di studio), maggiore è il salto termico tra letto di zeoliti e fluido circolante nello scambiatore (temperatura di scarica) maggiore sarà l'aliquota di calore di adsorbimento estratta dal serbatoio.
- A titolo di esempio, per il caso con fluido HTF in ingresso al reattore pari a 150°C, le aliquote di calore di adsorbimento passano da valori del 40% (per una temperatura iniziale del reattore di 200°C) fino al 61% (per una temperatura iniziale del reattore di 250°C).
- Infine, le percentuali di scarica a diverse temperature del fluido HTF in ingresso si attestano ai seguenti valori: 75% per  $T_{in\_HTF} = 100^\circ\text{C}$ , 80% per  $T_{in\_HTF} = 125^\circ\text{C}$  e 84% per  $T_{in\_HTF} = 150^\circ\text{C}$ .

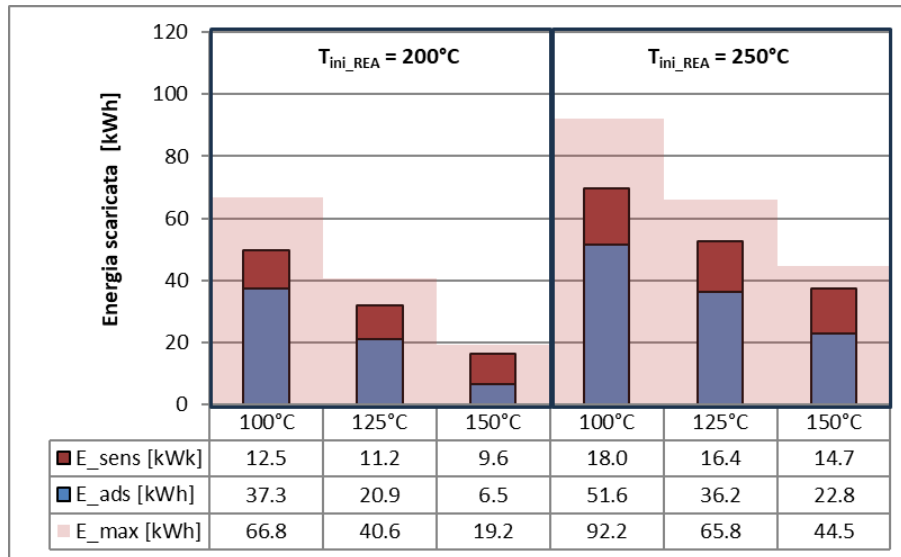


Figura 16 – Analisi delle performance di scarica dell'accumulo a 24h dall'inizio del processo, per diverse temperature iniziali del reattore ( $T_{iniziale\_REA}$ ) e per diverse temperature di scarica

## 5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

Le attività condotte non hanno evidenziato significativi scostamenti tecnico-economici rispetto a quanto inizialmente preventivato.

Dal punto di vista tecnico tutti gli obiettivi previsti sono stati sostanzialmente raggiunti, sebbene durante lo svolgimento delle attività sono emerse delle criticità connesse a:

- Ritardi nel commissioning della nuova componentistica per l'up-grade dell'impianto Sunstore, principalmente dovuti al prolungamento dei tempi di realizzazione e consegna. In particolare:
  1. condensatore sottovuoto con scambiatore a piastre in Alloy 316 ed evaporatore sottovuoto in acciaio inox AISI 316L, in quanto trattasi di prodotti non commerciali ma realizzati ad hoc sulla base delle specifiche tecniche concordate;
  2. quadro elettrico BP in conseguenza dei prolungati tempi di approvvigionamento di alcuni componenti elettrici ed elettronici che non hanno un utilizzo frequente;
  3. parte della componentistica da vuoto che ha richiesto tempi molto più lunghi del previsto per essere approvvigionati dai fornitori specializzati.
  
- Inconvenienti operativi nel periodo di svolgimento delle attività di sperimentazione in campo, legati all'intermittenza della fonte solare che ha creato delle difficoltà nella caratterizzazione delle dinamiche di accumulo termico del reattore a zeoliti. Infatti, tale attività necessitava di condizioni particolarmente stabili e tempi di monitoraggio non sempre compatibili con la stabilità e la durata del periodo di insolazione. Come da piano dei rischi, tale inconveniente è stato superato bypassando il campo solare LFR e utilizzando direttamente l'impianto ad olio diatermico come generatore dei profili termici necessari alla caratterizzazione delle performance di accumulo.

In merito agli scostamenti economici, i costi totali (escluse spese generali) sostenuti e rendicontati per l'esecuzione della LA1.10, pari a circa 141,2 k€, sono maggiori rispetto a quelli a preventivo, pari a circa 134,4 k€. Le principali motivazioni degli scostamenti sono:

- I costi di personale (cat. A) a consuntivo, pari a circa 76,6 k€, sono minori del preventivo, pari a circa 82,4 k€, in quanto ENEA ha sostenuto ma non ha potuto esporre a consuntivo, causa superamento del contributo totale massimo ammesso dal capitolato vigente di Progetto, ulteriori circa 9,2 k€ di costi di personale dovuti, tra l'altro, al nuovo inquadramento giuridico-economico, con passaggio da ricercatore (costo std. Liv. Medio) a primo ricercatore (costo std. Liv. Alto), di n° 3 unità di personale rendicontate nella LA1.10.
- I costi di esercizio (cat. C) a consuntivo, pari a circa 64,6 k€, sono maggiori del preventivo, pari a 52 k€, per: (i) esigenza di fornitura dei previsti servizi di taratura di sensori di misura (utilizzati durante l'attività sperimentale) di costo di poco maggiore rispetto a quello preventivato; (ii) costo di realizzazione dell'up-grade delle facility di test dei sistemi di accumulo termo-chimico a zeoliti (e, in particolare, dell'impianto Sunstore) più elevato rispetto a quanto inizialmente preventivato, in conseguenza dei maggiori costi di certa componentistica sia termo-idraulica che elettro-strumentale inserita nella specifica tecnica a corredo della gara d'appalto per l'affidamento della fornitura.

## 6 Sintesi delle attività svolte

La presente linea di attività LA1.10 è stata orientata all'up-grade delle attività svolte nel precedente PTR 2019-2021 della RdS, che hanno riguardato la sperimentazione su un prototipo di accumulo termo-chimico a zeoliti di taglia significativa (circa  $1 \text{ m}^3$ ) accoppiato ad un campo solare del tipo Linear-Fresnel operante con acqua pressurizzata fino a  $150^\circ\text{C}$ . Al fine di valutare le performance di tali sistemi in un range di temperature compreso tra  $150$  e  $250^\circ\text{C}$ , si è proceduto all'up-grade della facility Sunstore accoppiandola ad un impianto di test ad olio diatermico.

L'attività di sperimentare condotta ha permesso di analizzare le dinamiche di carica e scarica del calore immagazzinato nel serbatoio a zeoliti in diverse condizioni operative. A tale attività è stata affiancata un'attività modellistica tesa a mettere a punto un modello di simulazione dinamica a parametri concentrati in grado di stimare in modo attendibile le performance energetiche dell'accumulo nelle nuove condizioni operative.

I risultati ottenuti evidenziano la possibilità di raggiungere densità di accumulo che si attestano a valori compresi tra  $130$  e  $190 \text{ kWh/m}^3$  per temperature di carica che vanno da  $150$  a  $250^\circ\text{C}$ .

## 7 Dettaglio delle attività svolte

Sulla base di quanto già esposto nei paragrafi precedenti, inerenti ai risultati ottenuti e ai prodotti sviluppati, nel presente paragrafo si intende riportare una descrizione di dettaglio delle attività svolte per meglio chiarire alcuni aspetti dell'attività di ricerca e sperimentazione svolta nella presente linea di attività LA1.10 afferente al progetto 1.9 "Solare termodinamico" del PTR 2022-2024 della RdS.

### 7.1 Articolazione delle attività svolte

In particolare, nel presente paragrafo si riportano:

- Una descrizione generale del funzionamento del ciclo di adsorbimento / desorbimento basato sulla coppia di lavoro zeolite 13X e vapore acqueo al fine di meglio dettagliare le singole fasi del processo di carica e scarica del calore accumulato nel reattore a zeoliti.
- Una descrizione del modello cinetico di adsorbimento / desorbimento adottato per lo studio nelle dinamiche di carica e scarica del calore all'interno del reattore.
- Una descrizione della facility di test e delle sue modalità operative.
- Una descrizione di maggiore dettaglio delle attività di dimensionamento, progettazione e realizzazione dell'up-grade della facility Sunstore, a integrazione di quanto già riportato nei paragrafi 2.1 e 4.1.

Infine, per quanto riguarda le attività di modellazione e sperimentazione in campo si rimanda a quanto già riportato nei paragrafi 2.2 e 4.2.

#### 7.1.1 Descrizione generale del ciclo di adsorbimento-desorbimento

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.

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 (nel nostro caso zeolite 13X).

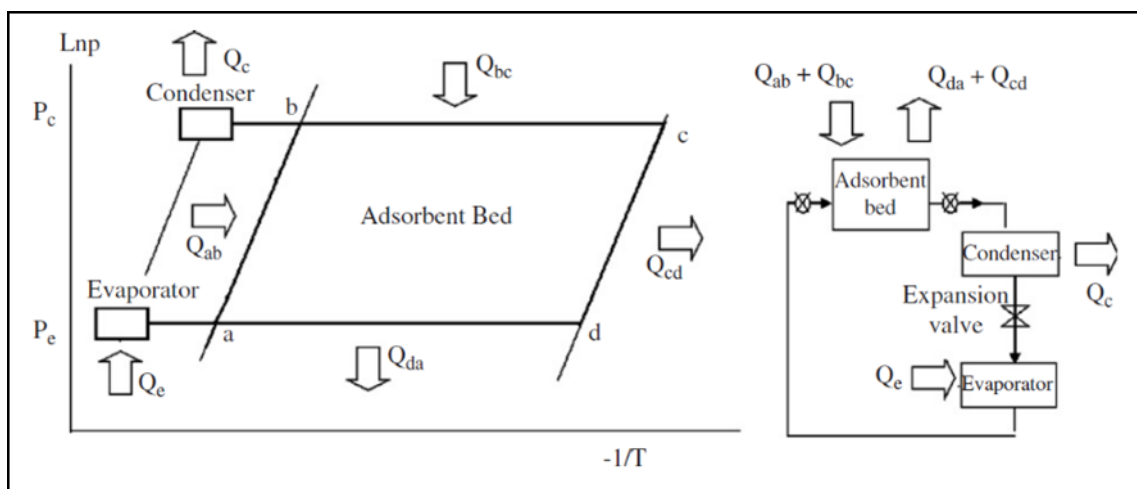


Figura 17 - Ciclo di adsorbimento-desorbimento per un sistema chiuso

Con riferimento alla Figura 17, 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 adsorbente 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 immesso 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  $Q_{des}$  viene indicato 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 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 per raggiungere lo stato C attraverso la trasformazione ABC 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  $Q_{eva}$  necessario all'evaporazione della quantità di vapore adsorbita è pari a:

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

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  $\eta_{dir}$  del sistema di accumulo con ciclo diretto è data da:

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

### 7.1.2 Modello cinetico di adsorbimento/desorbimento

Nel presente paragrafo si riportano le equazioni utilizzate 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*):

$$\frac{dx}{dt} = K_{LDF} (x_{eq} - x) \quad (8)$$

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:

$$K_{LDF}(T_r, p) = \frac{15 D_{eff} \varepsilon_b}{R_p^2} \frac{\varepsilon_p}{\rho_{z,dry} R_W T_r} \left( \frac{\partial x_{eq}}{\partial p} \right)^{-1} \quad (9)$$

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]
- $\varepsilon_b$  è la porosità del letto di zeoliti
- $\varepsilon_p$  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 dal termine di *Aranovich-Donohue* che tiene conto degli effetti di condensazione del vapore all'approssimarsi alla pressione di saturazione  $p_{sat}$ .

$$x_{eq}(T_r, p) = x_{max} \frac{(b p)^{\frac{1}{k}}}{1+(b p)^{\frac{1}{k}}} \left(1 - \frac{p}{p_{sat}}\right)^{-d} \quad (10)$$

In tale equazione:

- $x_{max}$  è il massimo quantitativo di acqua che può essere adsorbita dalle zeoliti [ $kg_{h_2O}/kg_{z,dry}$ ]
- $p_{sat}$  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:

$$b(T_r) = b_0 \exp\left(\frac{\Delta H}{R_w T_r}\right) \quad (11)$$

dove:

- $\Delta H$  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, applicabili alla zeolite 13X utilizzata nell'attività di sperimentazione in campo.

Parametro	Valore considerato
Raggio medio delle particelle di zeolite	$R_p = 1 \text{ mm}$
Porosità letto di zeoliti	$\varepsilon_b = 0.38$
Porosità singole sferette di zeolite	$\varepsilon_p = 0.33$
Diffusività effettiva del vapore nel letto di zeolite	$D_{eff} = 6.8 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/s$
Densità zeoliti secche	$\rho_{z,dry} = 970 \text{ kg/m}^3$
Affinità di adsorbimento	$b_0 = 1.35 \cdot 10^{-13} \text{ 1/Pa}$
Parametro k	$k = 3.472$
Parametro d	$d = 0.02772$
Up-take massimo	$x_{max} = 0.34$
Entalpia di attivazione	$\Delta H = 3761.4 \text{ kJ/kg}$
Costante dei gas perfetti per il vapore acqueo	$R_w = 461.52 \text{ J/kgK}$

Tabella 3 - Parametri utilizzati nel modello cinetico

### 7.1.3 Facility di test e modalità operative

Presso i laboratori del CR ENEA Trisaia è ad oggi operativa una facility di test per la caratterizzazione su scala pilota di sistemi di accumulo 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:

1. Un campo solare Linear-Fresnel, composto da due collettori in serie aventi una superficie lorda totale di 97 m<sup>2</sup>, per una potenza di picco complessiva di circa 50 kW;
2. Un serbatoio di accumulo termo-chimico, costituito da due reattori a zeoliti (la cui massa secca complessiva è pari a circa 760 kg per un volume attivo di circa 1.2 m<sup>3</sup>) che possono operare in configurazione serie o parallelo, il cui vessel di contenimento è connesso ad un'unità esterna di condensazione/evaporazione (di potenza nominale pari a 10 kW) utilizzata per estrarre o immettere vapore in condizioni di basso vuoto (10 - 50 mbar) durante i processi di carica/scarica del calore;
3. Un sistema di dissipazione del calore accumulato nel reattore (costituito da un impianto ad olio diatermico) in grado di emulare differenti tipologie di utenze attraverso specifici profili di carico; all'occorrenza il sistema può anche fungere da sistema di carica grazie alla presenza di un riscaldatore a gas con potenza di picco di 50 kW.

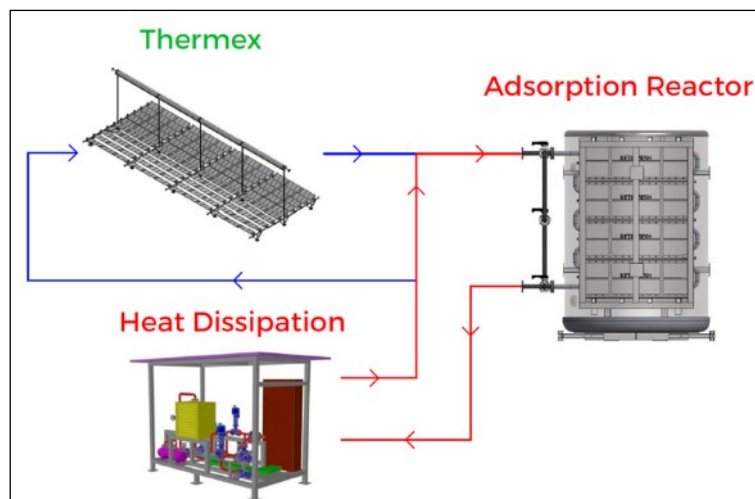


Figura 18 - Schema di impianto

Con riferimento allo schema di impianto riportato in Figura 18, l'intera facility può essere esercitata secondo le seguenti tre modalità operative:

1. **Fase di carica con campo solare operativo:** durante questa fase l'impianto ad olio diatermico genera in ingresso al campo solare LFR una portata d'olio ad una temperatura stabilita (variabile tra 100 e 250°C); il fluido termo-vettore 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 dall'impianto ad olio diatermico attraverso il sistema di raffreddamento 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, l'impianto ad olio diatermico mediante la sua caldaia a gas da 50 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, sempre mediante l'impianto ad olio diatermico, è possibile scaricare l'energia termica contenuta nell'accumulo secondo opportuni profili termici che emulano le diverse tipologie di utenze collegabili al serbatoio a zeoliti.

#### 7.1.4 Attività di progettazione e realizzazione dell'up-grade dell'impianto Sunstore

Durante questa fase sono state analizzate nel dettaglio le criticità riscontrate nell'esercizio dell'impianto Sunstore durante la sperimentazione svolta nel corso della terza annualità del PTR 2019-2021, durante la quale è stato studiato il comportamento del reattore a zeoliti nel campo di temperature compreso tra 90 e 150°C.

In particolare:

- Criticità sul phase-changer che ha evidenziato sia una ridotte capacità di condensazione dovute alla geometria dello scambiatore non ottimizzata sia una ridotta efficienza di evaporazione dovuta all'elevata inerzia termica della massa d'acqua presente nel vessel.
- Difficoltà nel controllo delle potenze condensanti ed evaporanti dovute al non preciso sistema di controllo delle portate di acqua sia calda che fredda.
- Fenomeni di condensazione nel reattore e nelle tubature di connessione con il phase-changer che non è stato possibile quantificare con conseguente sottostima delle masse d'acqua scambiate durante le fasi di desorbimento e adsorbimento.

Sulla scorta dell'esperienza maturata, sono state studiate le opportune contromisure per evitare che i fenomeni sopra descritti si ripetessero nell'esercizio del nuovo impianto operante tra 150 e 250 °C.

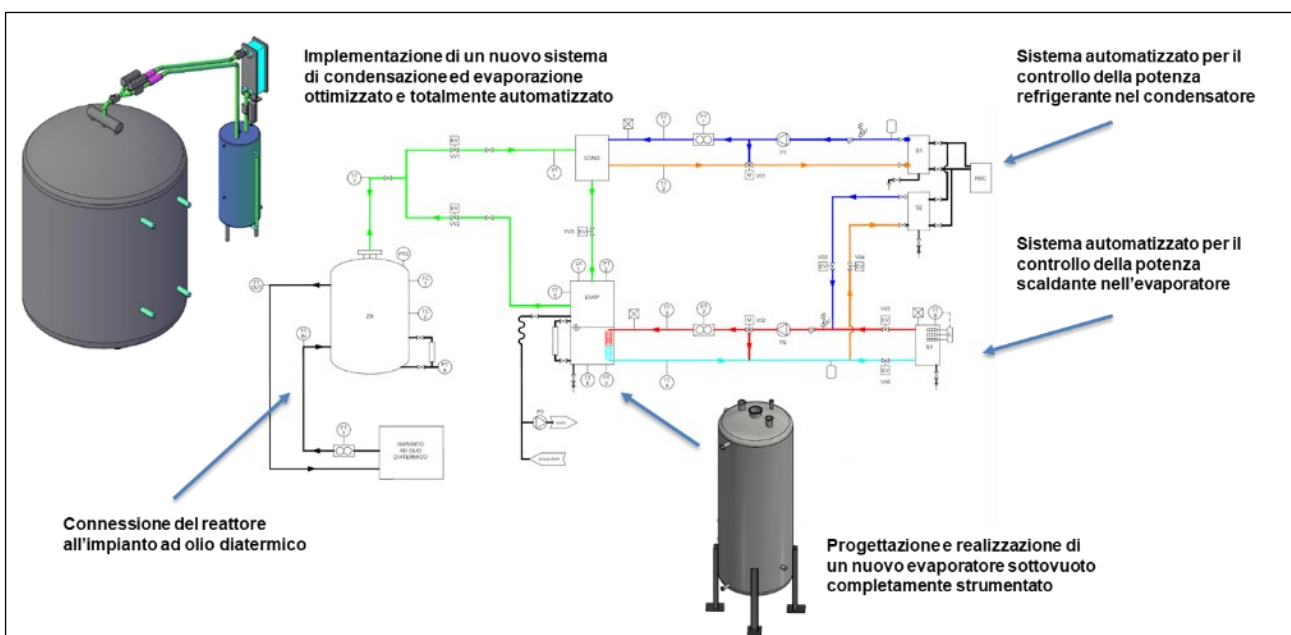


Figura 19 – Up-grade facility Sunstore – fase di progettazione

Con riferimento alla Figura 19, le attività di dimensionamento e progettazione esecutiva hanno riguardato:

1. L'implementazione di un nuovo sistema di condensazione ed evaporazione sottovuoto totalmente automatizzato, costituito da un condensatore a piastre (potenza nominale 10 kW) posto superiormente all'evaporatore (anch'esso della potenza nominale di 10 kW) e connesso a quest'ultimo attraverso un condotto nel quale fluisce il condensato. Il nuovo circuito da vuoto è stato dotato sia di elettrovalvole per l'automazione dei vari processi sia di idonea strumentazione per la misura di pressioni e temperature.
2. La progettazione e realizzazione di un nuovo evaporatore sottovuoto completamente strumentato che funge anche da sistema di raccolta del condensato in modo da poter misurare in ogni fase del processo sia la quantità d'acqua scambiata con il reattore sia le relative portate di vapore desorbite e adsorbite durante le fasi carica e scarica del reattore a zeoliti.

A tal fine l'evaporatore è stato dotato della seguente strumentazione:

- Sensori di pressione di alta precisione;
  - Sensori di temperatura del tipo RTD Pt100 a quattro fili;
  - Un sensore di livello magnetostriativo per il monitoraggio di precisione del livello di acqua nell'evaporatore;
  - Un sistema visivo, mediante capillare esterno, per monitorare la variazione di livello d'acqua presente nel vessel dell'evaporatore.
3. La realizzazione di un nuovo sistema automatizzato per il controllo della potenza refrigerante nel condensatore, costituito da:
    - Pompa di calore idronica della potenza nominale di 8 kW, connessa a due volani termici da 300 litri in grado di accumulare acqua refrigerata a temperature tra 7 e 10°C;
    - Circuito termo-idraulico di regolazione della portata (variabile tra 0.2 e 1 kg/s) di acqua fredda al condensatore composto da un circolatore a giri variabili controllato con un segnale 0-10 V e da una valvola a tre vie controllata con un segnale 4-20 mA;
    - Flussimetro massico ad effetto Coriolis per la misura di precisione della portata di acqua refrigerata.
  4. La realizzazione di un nuovo sistema automatizzato per il controllo della potenza scaldante nell'evaporatore, costituito da:
    - Boiler elettrico da 300 litri della potenza nominale di 10 kW (controllata da un sistema SCR pilotato da un segnale 4-20 mA) che consente di avere una riserva di acqua calda a temperatura stabilizzata intorno a 50-60 °C;
    - Circuito termo-idraulico di regolazione della portata (variabile tra 0.2 e 1 kg/s) di acqua calda all'evaporatore composto da un circolatore a giri variabili controllato con un segnale 0-10 V e da una valvola a tre vie controllata con un segnale 4-20 mA;
    - Flussimetro massico ad effetto Coriolis per la misura di precisione della portata di acqua scaldante.
  5. Il potenziamento della strumentazione a bordo del reattore a zeoliti per meglio mappare le condizioni di esercizio. In particolare, sono state inserite sia sonde di temperatura a contatto per monitorare le temperature superficiali del vessel sia un sistema di rilevamento della presenza di condensato nel reattore, attraverso sensori di pressione e un sistema visivo a capillare.
  6. La progettazione e realizzazione di un nuovo quadro di alimentazione e controllo per gestire l'intera nuova facility di test.
  7. Implementazione di un nuovo software di acquisizione e controllo finalizzato alla gestione del nuovo sistema prototipale.

Nelle figure seguenti sono riportate una serie di fotografie che illustrano le fasi realizzative del nuovo impianto.



Figura 20 - Up-grade facility Sunstore - fase realizzativa



Figura 21 - Up-grade facility Sunstore - dettagli dei nuovi quadri di alimentazione (a destra) e controllo (a sinistra)

## 7.2 Conclusioni

Le attività svolte hanno consentito di raggiungere in maniera sostanziale i risultati attesi per la presente linea di attività LA1.10. In particolare:

- È stato completato con successo l'up-grade dell'impianto Sunstore, rendendo disponibile una facility di test, versatile e completamente automatizzata, per la sperimentazione di accumuli termici a adsorbimento operanti in un range di temperature compreso tra 100 e 250 °C.
- È stato messo a punto un modello di simulazione dinamica a parametri concentrati in grado di stimare le performance energetiche di tali sistemi di accumulo in diverse condizioni operative.
- È stata condotta una campagna sperimentale che ha consentito di caratterizzare le prestazioni energetiche dell'accumulo a zeoliti sia in fase di carica che in fase di scarica.
- È stato infine analizzato il potenziale applicativo degli accumuli termo-chimici a zeoliti in applicazioni distribuite di piccola taglia a media temperatura ( $T < 250^{\circ}\text{C}$ ), destinate sia alla climatizzazione degli ambienti (solar heating & cooling) sia alla produzione di calore di processo per usi industriali (sistemi SHIP).

Sviluppi futuri riguarderanno:

- La messa a punto di un nuovo sistema di accumulo ottimizzato per applicazioni stagionali, la cui progettazione sarà orientata sia al miglioramento delle performance energetiche sia alla flessibilità di utilizzo, concependolo in forma modulare e prevedendo la possibilità di utilizzare diversi fluidi termo-vettori per diversificarne il range di utilizzo sia lato utenza che lato produzione.
- L'analisi delle potenzialità di tali tecnologie di accumulo (basate su sistemi termo-chimici a zeoliti alimentati da CST) in applicazioni che richiedono un uso stagionale del calore immagazzinato, con conseguente valutazione delle performance ottenibili su medio-lungo periodo e a diverse temperature di utilizzo (comprese tra 90 e 250 °C).

## 8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

Per lo svolgimento delle attività afferenti alla presente linea di attività LA1.10, non si è ricorso ad alcuna consulenza esterna.

## 9 Pubblicazioni scientifiche

- V. Sabatelli, G. Arcieri, D. Marano, A. Ebolese, C. Copeta, M. Di Palo, R. Gabbrielli, "Modelling and experimentation of a full-scale adsorption zeolite-water heat storage for medium temperature CST applications", 30<sup>th</sup> SolarPACES Conference, October 8-11, 2024.
- V. Sabatelli, G. Arcieri, F. Buzzi, M. Di Palo, R. Gabbrielli, "Experimental analysis of a full-scale adsorption zeolite-water heat storage for solar applications", submitted to Energy Conversion and Management, October 2024.

## 10 Eventi di disseminazione

Le attività descritte nel presente report tecnico afferente alla linea di attività LA1.10 sono state oggetto del seguente evento di disseminazione:

- Evento di disseminazione finale del Progetto 1.9 "Solare termodinamico" PTR 2022-2024 della Ricerca di Sistema - Centro Congressi Roma Eventi, Fontana di Trevi - Piazza della Pilotta n. 4 - Roma, 16 dicembre 2024