

POLITECNICO DI TORINO



Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Energetica e Nucleare

*Analisi e ottimizzazione di cicli a CO₂ supercritica integrati
con impianti solari a concentrazione*

Relatore :

Vittorio Verda

Correlatore:

Elisa Guelpa

Candidato

Simone Beneduce

Dicembre 2018

Sommario

1. Introduzione	6
2. Descrizione del progetto SOCRATCES	7
3. Il ricevitore	10
4. L'accumulo termochimico	13
5. Cicli di potenza integrati con sistemi di accumulo termochimico	23
5.1 Cicli diretti a CO ₂ non supercritica	23
5.2 Cicli indiretti con CO ₂ supercritica	26
6. Creazione delle funzioni termodinamiche	30
6.1 Funzione $h=h(p,T,x)$	34
6.2 Funzione $s=s(p,T,x)$	45
6.3 Funzione $s=s(p,h)$	52
6.4 Funzione $h=h(p,s)$	61
6.5 Funzione $T=T(p,h)$	69
6.6 Funzione $cp=cp(p,T)$	74
7. Analisi termodinamica di cicli a CO ₂ supercritica	78
7.1 Ciclo rigenerativo a CO ₂ supercritica	78
7.1.1 Compressore	80
7.1.2 Turbina	82
7.1.3 Recuperatore di calore	83
7.1.4 Risultati	89
7.2 Ciclo a CO ₂ supercritica a ricompressione	91
7.2.1 Compressore del flusso principale	92
7.2.2 Turbina	93
7.2.3 Compressore della frazione di ricompressione	94
7.2.4 Recuperatore di calore a bassa temperatura	94
7.2.5 Recuperatore di calore ad alta temperatura	95

7.2.6	Miscelatore	96
7.2.7	Metodo iterativo per la determinazione delle entalpie incognite	96
7.2.8	Risultati.....	102
7.3	Ciclo a ricompressione a CO ₂ supercritica con reheating.....	104
7.3.1	Turbina di prima espansione.....	105
7.3.2	Turbina di seconda espansione	106
7.3.3	Recuperatori di calore ad alta e bassa temperatura e miscelatore	106
7.3.4	Metodo iterativo per la determinazione delle entalpie incognite	107
7.3.5	Risultati.....	110
7.4	Ciclo a ricompressione a CO ₂ supercritica con intercooling	112
7.4.1	Primo compressore del flusso principale.....	113
7.4.2	Secondo compressore del flusso principale.....	114
7.4.3	Turbina, recuperatori di calore ad alta e bassa temperatura e miscelatore	114
7.4.4	Metodo iterativo per la determinazione delle entalpie incognite	115
7.4.5	Risultati.....	118
7.5	Ciclo a ricompressione a CO ₂ supercritica con reheating e intercooling.....	120
7.5.1	Risultati.....	124
8.	Ottimizzazione del rendimento termodinamico	125
8.1	L'algoritmo genetico.....	125
8.2	Risultati delle ottimizzazioni	127
8.2.1	Ciclo con rigenerazione	127
8.2.2	Ciclo a ricompressione	130
8.2.3	Ciclo a ricompressione con reheating.....	132
8.2.4	Ciclo a ricompressione con intercooling	135
8.2.5	Ciclo a ricompressione con reheating e intercooling.....	137
8.3	Confronto delle configurazioni di optimum	140
9.	Ottimizzazione multiobiettivo.....	143
9.1	Determinazione dei costi dei componenti.....	143

9.1.1	Costo base dei compressori	144
9.1.2	Costo base della turbina.....	145
9.1.3	Costo base dei recuperatori di calore.....	146
9.1.4	Costo base di heater, reaheater, cooler e intercooler	148
9.2	Ottimizzazione e curva di Pareto	150
10.	Conclusioni.....	155
11.	Bibliografia.....	156

1. Introduzione

La sempre crescente domanda di energia elettrica nel mondo, conseguente in parte all'aumento demografico e in parte ad un miglioramento delle condizioni di benessere economico, rende necessario un parallelo incremento della produzione energetica. Tuttavia, il progressivo depauperamento delle riserve di fonti fossili e l'inevitabile produzione di gas serra legata alla combustione di questo tipo di risorse apre la strada ad un impiego massiccio di energia derivante da fonti rinnovabili. Tra le varie tecnologie, una delle più promettenti, per efficienza di conversione dalla forma della fonte primaria alla forma di energia utile finale, è data dagli impianti solari a concentrazione, più sinteticamente impianti CSP (Concentrating Solar Power). Il principio su cui si fondano tali impianti è la focalizzazione e concentrazione della radiazione solare mediante un sistema di riflettori su un ricevitore, all'interno del quale scorre un fluido termovettore che ha la funzione di trasferire la potenza radiativa, catturata e convertita in forma di energia termica, al ciclo di potenza per la produzione di energia elettrica. Il vantaggio principe degli impianti solari, siano essi di tipo termico per uso residenziale o di tipo termodinamico per la produzione di energia elettrica, consiste nello sfruttamento di una fonte energetica illimitata e gratuita, seppure intermittente e caratterizzata da una densità energetica non elevata. In tale contesto si colloca il progetto SOCRATCES che mira alla realizzazione di un prototipo di un impianto CSP a torre centrale, integrato con accumulo termochimico.

Nella presente trattazione si intende analizzare, sfruttando le potenzialità del software Matlab®, l'efficacia di diverse configurazioni di cicli a CO₂ supercritica adottabili per il ciclo di potenza del progetto, dati i numerosi vantaggi offerti dal biossido di carbonio in tali condizioni termodinamiche e la possibilità garantita dalla tecnologia in esame di sfruttare il calore ad alta exergia reso disponibile dal ciclo di accumulo previsto.

Si sono, pertanto, realizzate funzioni mediante il software citato per la modellazione dei cicli di potenza; in seconda istanza si è proceduto con una ottimizzazione del rendimento termodinamico dei cicli stessi facendo ricorso all'algoritmo genetico, individuando i valori delle variabili libere di progetto che ne massimizzano l'efficienza energetica. Infine, una ottimizzazione multiobiettivo condotta sul ciclo energeticamente più performante ha permesso di tracciare la curva caratteristica dei punti di ottimo per individuare il giusto compromesso tra efficienza energetica e costi di investimento.

2. Descrizione del progetto SOCRATCES

L'obiettivo principale del progetto SOCRATCES consiste nel design e nella costruzione di un prototipo della taglia di 1 MW della tecnologia del ciclo ENDEX SOCRATCES (Fig. 1).

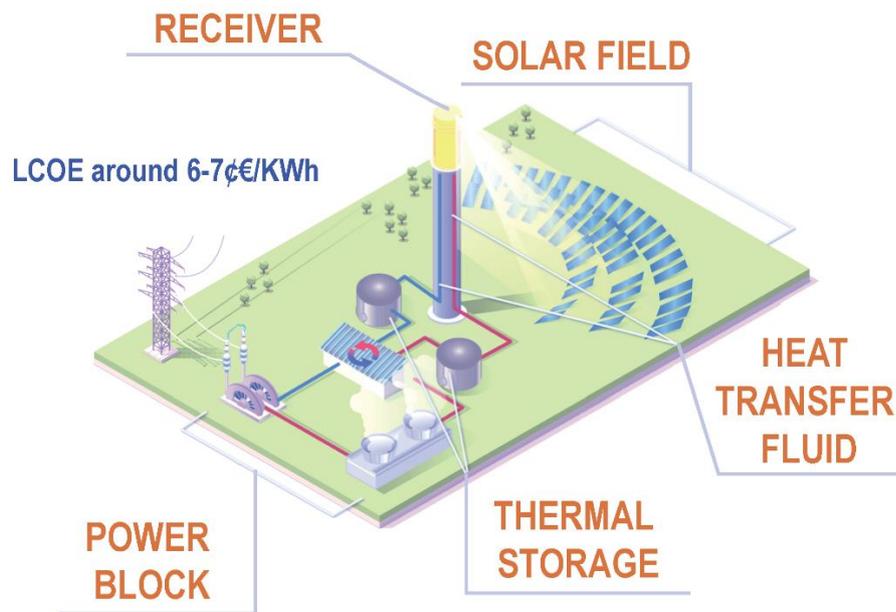


Figura 1 Schema di un impianto CSP integrato con sistema di accumulo e ciclo di potenza

Più precisamente, l'obiettivo globale del progetto consta nella validazione di una tecnologia CSP a torre centrale, integrata con un accumulo termochimico, altamente competitiva per ciò che concerne i costi e che sia realizzabile, praticabile e sostenibile:

- **Realizzabile:** SOCRATCES si basa su una combinazione di una integrazione innovativa di sistemi CSP e TCES in una configurazione che consente l'impiego di tecnologie già note e testate (ricevitori, riflettori, turbine, ecc.). Quindi l'uso di tecnologie considerate singolarmente e la loro integrazione comporta un rischio controllato grazie all'esperienza dei partner nel consorzio.
- **Praticabile:** SOCRATCES mira a minimizzare i costi di investimento e operazionali. L'aspettativa è una riduzione del costo dell'energia elettrica su scala commerciale sotto gli 0.07 €/kWh grazie all'integrazione globale dei diversi componenti.
- **Sostenibile:** SOCRATCES è ecosostenibile in quanto si basa sull'uso all'interno del sistema di accumulo termochimico di reagenti non tossici e abbondanti sul pianeta, oltre

a consentire un accumulo a lungo termine di energia solare in forma chimica. Il progetto punta a essere altresì economicamente sostenibile con ridotti costi di investimento e socialmente sostenibile in quanto basato su conoscenze tecnologiche attualmente praticate e completamente accettate dagli utenti finali.

Le potenzialità del progetto sono interessanti in particolar modo per ciò che riguarda l'elevata efficienza dell'impianto, la buona capacità di accumulo (3.2 GJ/m^3), se confrontata con gli appena 0.8 GJ/m^3 di sistemi di accumulo a sali fusi tradizionali, e il basso costo dell'accumulo, non maggiore di 10€/ton , utilizzando materiali abbondanti sul pianeta e non tossici quali il calcare o altri materiali di scarto delle industrie a base di calcio, che appare un valore molto inferiore ai circa 30€/ton richiesti da un accumulo commerciale a sali fusi.

Si prevede che SOCRATCES permetterà una riduzione dei costi di diversi componenti per impianti CSP.

In primo luogo, i costi connessi al ricevitore sono drasticamente limitati, poiché le temperature raggiunte sono inferiori a 700°C , consentendo l'impiego di ricevitori metallici già commercialmente in uso e riducendo in tal modo non solo i costi di investimento connessi al ricevitore, ma anche le perdite termiche verso l'ambiente. Conseguentemente il sistema risulta essere più efficiente ed economico rispetto impianti che fanno ricorso a ricevitori in materiale ceramico in grado di sostenere temperature maggiori. In aggiunta è possibile l'integrazione di sistemi di stoccaggio già tecnologicamente maturi negli step intermedi, riducendo il rischio tecnologico.

In secondo luogo, il fluido termovettore impiegato consiste in precursori dell'ossido di calcio, come il carbonato di calcio CaCO_3 , insieme al biossido di carbonio CO_2 non supercritico. Tale scelta conduce ad un abbassamento dei costi e una semplificazione dei sistemi utilizzati rispetto al caso di fluidi pressurizzati e ad alta temperatura.

Infine, SOCRATCES prevede un ciclo di potenza, oggetto di analisi della trattazione, potenzialmente a efficienza molto alta, superiore al 46%, usando tecnologie già disponibili per la power generation.

Si riporta in Tab. 1 una comparazione in termini di obiettivi tra il progetto SOCRATCES e il progetto SUNSHOT promosso dall' U.S. Department of Energy.

OBIETTIVI	SUNSHOT program of the DOE (USA)	SOCRATCES PROJECT
CAMPO SOLARE		Errore ottimale ≤ 3 mrad Velocità del vento ≥ 30 yrs Costo $\leq \$75/m^2$
RICEVITORE	HTF Temperatura di uscita $\geq 720^\circ\text{C}$ Thermal Efficiency $\geq 90\%$ Lifetime $\geq 10,000$ cycles Costo $\leq \\$150/kW_{th}$	HTF Temperatura di uscita $< 700^\circ\text{C}$ * Efficienza termica $\geq 90\%$ Lifetime $\geq 10,000$ cycles Costo $\leq 132€/kW_{th}$
HEAT TRANSFER FLUID	Stabilità termica. $\geq 800^\circ\text{C}$ Punto di fusione. $\leq 250^\circ\text{C}$ Costo $\leq \$1/kg$	Stabilità termica. $\geq 900^\circ\text{C}$ Attività dopo 1000 cicli > 0.5 Costo $< 0.01 €/kg$
THERMAL STORAGE	Temperatura di ingresso del power cycle $\geq 720^\circ\text{C}$ Efficienza exergetica $\geq 95\%$ Cost $\leq \\$15/kWh_{th}$	Perdite termiche nulle Storage at ambient Temp. Exergetic Efficiency $\geq 95\%$ Capacità di stoccaggio maggiore Costo $< 12€/kWh_{th}$
POWER BLOCK	Efficienza netta del ciclo $\geq 50\%$ Costo $\leq \$900/kWh_e$	Efficienza netta del ciclo $\geq 50\%$ Costo $\leq \$900/kWh_e$

Tabella 1

Al fine di identificare i dati di input del modello si descrive di seguito la struttura schematica del funzionamento del ricevitore e dell'accumulo termochimico.

3. Il ricevitore

Un impianto solare a torre centrale consiste in campo di riflettori che focalizzano l'irradianza solare su di un assorbitore collocato sulla sommità di un ricevitore e che fanno dell'impianto una tecnologia del tipo "point focusing". Tale tecnologia garantisce rapporti di concentrazione molto elevati, condizione necessaria affinché il fluido termovettore che attraversa il ricevitore raggiunga alte temperature, che assicurano, per il Teorema di Carnot, conseguenti maggiori efficienze del ciclo complessivo. L'insieme degli specchi riflettori o eliostati costituisce il cosiddetto "solar field".

Il ricevitore è il componente dell'intero impianto che ha la funzione di ricezione dell'energia radiativa solare e della sua conversione in energia termica. Per ragioni legate alla necessità di ridurre il rischio connesso alla sicurezza di persone, ambiente e dei componenti dell'impianto medesimo, il processo di conversione dell'irraggiamento solare in energia termica e la produzione energetica sono posizionati all'esterno del reattore. Un flusso di anidride carbonica è utilizzato come carrier di calore sia per la fase di calcinazione sia per la fase di carbonatazione. Pertanto, non sono presenti scambiatori di calore all'interno del reattore. Il ricevitore impiegato è un ricevitore di tipo volumetrico: l'assorbimento della radiazione solare riflessa dagli eliostati, i riflettori che compongono il solar field, viene incrementato grazie all'impiego di materiali porosi che incrementano la superficie di scambio termico tra ricevitore medesimo e la CO₂; in tal modo può verificarsi il fenomeno per cui la temperatura frontale del ricevitore è inferiore alla temperatura di uscita delle particelle, che prende il nome di "effetto volumetrico e consente di ridurre le perdite termiche per reirradiazione [1]. Una volta che il flusso di anidride carbonica viene riscaldato fino alla temperatura di set point, viene inserito all'interno del reattore. La CO₂ calda che entra all'interno del reattore è utilizzata per trasferire il calore necessario alla calcinazione delle particelle di CaCO₃. Per assicurare condizioni appropriate di temperatura per la reazione è possibile l'impiego di sensori ad alta temperatura e di valvole per controllare la portata di gas e la temperatura del reattore, che viene regolata mediante un meccanismo di feedback. Uno schema del reattore è riportato in Fig. 2. Dopo aver attraversato il ricevitore, la CO₂ calda raggiunge la valvola V4. Se la temperatura è pari alla temperatura di set point (prossima a 1000 °C) la CO₂ viene diretta verso il reattore. Altrimenti viene ricircolata nel ramo R1 fino a quando non raggiunge la temperatura desiderata. Le valvole V4 e V1 sono sincronizzate: quando la valvola V4 permette alla CO₂ di entrare nel calcinatore, la valvola V1

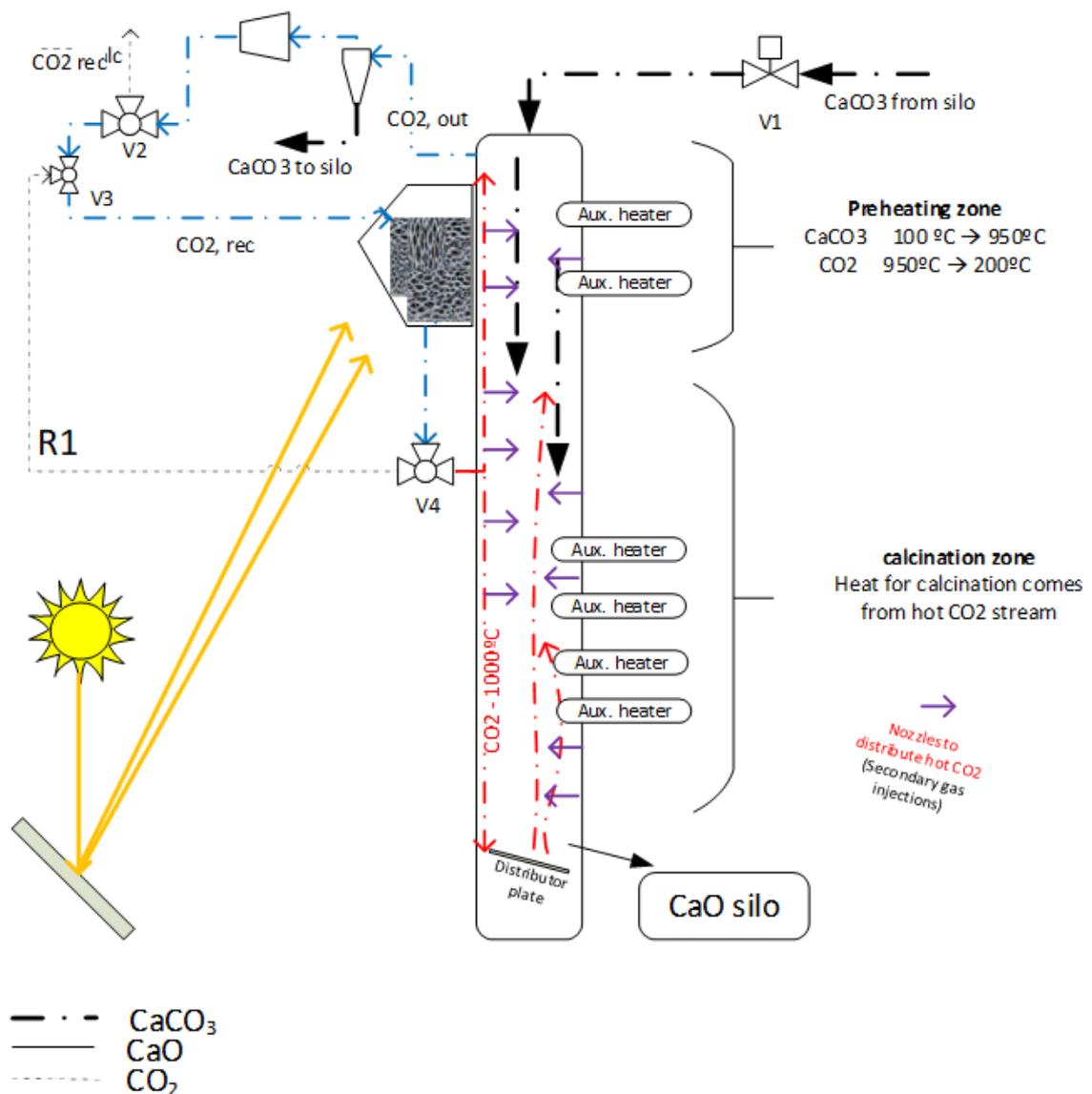


Figura 2 Schema di funzionamento del ricevitore del progetto SOCRATCES

consente alle particelle di carbonato di calcio di fare il loro ingresso nel reattore. In tal modo le particelle di CaCO₃ sono introdotte in modo non continuo nel reattore, con la generazione di situazioni di transitorio che pertanto vanno analizzate. Se, invece, si desidera un funzionamento continuo si utilizzano dei riscaldatori ausiliari che forniscono l'energia termica necessaria a mantenere la temperatura richiesta dalla reazione di calcinazione che tuttavia riducono l'efficienza globale dell'impianto. La valvola V3, invece, impedisce al biossido di carbonio di fluire nel ramo R1 adibito al ricircolo della CO₂ attraverso il calcinatore. La CO₂ rilasciata nel calcinatore viene separata in V2 dalla corrente di ricircolo. Un ciclone viene utilizzato per recuperare le particelle fini o i frammenti che potrebbero essere diluiti dal flusso di gas, che

vengono inviate al silo di accumulo del carbonato di calcio per poi essere reintrodotte nel reattore.

Idealmente la potenza assorbita dalla CO_2 nel ricevitore deve essere sufficiente a condurre la reazione di calcinazione in modo continuo. La portata di CO_2 viene insufflata dalla parte bassa del reattore mediante un piatto distributore, in controcorrente con il flusso di particelle che precipita dalla parte alta del calcinatore; in alternativa l'anidride carbonica può essere introdotta dall'alto in equicorrente con le particelle oppure secondo una configurazione mista tra le due precedenti. A seconda della configurazione varia il tempo di residenza delle particelle all'interno del reattore, funzione anche della dimensione delle particelle medesime. Il tempo di residenza delle particelle deve garantire una calcinazione completa ed è influenzato dalla velocità del flusso di CO_2 . Ciò pone dei vincoli sulla direzione e l'intensità della portata di biossido di carbonio all'ingresso del calcinatore.

Inoltre, la portata di CO_2 deve essere tale da garantire un sufficiente trasferimento di calore dal gas alle particelle, nota la portata di CO_2 introdotta. La portata ha, pertanto, dei limiti superiore e inferiore: una portata di CO_2 troppo alta necessita di più calore perché possa essere riscaldata alla temperatura voluta, mentre una portata troppo bassa rischia di far raggiungere ai reagenti temperature eccessivamente elevate.

Al fine di ottenere una distribuzione omogenea della temperatura, l'anidride carbonica può essere fornita al reattore mediante dei siti di iniezione di CO_2 posizionati lungo il reattore; ciò consente inoltre una maggiore fornitura di calore al calcinatore. L'introduzione di biossido di carbonio mediante l'uso di una serie di iniettori di gas consente anche di limitare l'agglomerazione delle particelle con conseguente ostruzione del reattore, come avviene nei reattori a letto fluido.

L'introduzione di CO_2 , come già anticipato, può essere condotta in modo continuo, tuttavia mediante valvole solenoidali è possibile realizzare un flusso di tipo pulsato. È stato dimostrato che un flusso di questo tipo incrementa notevolmente la trasmissione del calore nei reattori a letto fluido, in modo simile a quanto accade con il suono che dà luogo ad un flusso pulsato. Inoltre, la portata di gas può essere regolata nelle diverse zone dell'impianto in modo indipendente usando dei controllori di portata e termocoppie posizionate lungo il tubo e accoppiati con un meccanismo di feedback.

In conclusione, la portata di CO_2 va scelta considerando che una minor differenza di temperatura tra il flusso gassoso e la temperatura a cui deve essere condotta la reazione richiede una portata maggiore per assicurare il flusso termico richiesto.

4. L'accumulo termochimico

La totalità degli impianti solari a concentrazione necessita di sistemi di accumulo del calore al fine di rendere possibile la produzione di energia elettrica per mezzo di un ciclo di potenza anche in situazioni di irradianza solare scarsa o nulla.

L'irraggiamento solare focalizzato sul ricevitore viene convertito in calore e può essere stoccato in forme di energia differenti a seconda della tecnologia impiegata. I metodi di accumulo del calore si distinguono in sistemi di tipo diretto e indiretto [2].

Tra i sistemi di tipo diretto si annoverano i sistemi ad accumulo di calore in forma latente e sistemi di accumulo di calore in forma sensibile: i primi realizzano l'accumulo di calore sfruttando l'incremento di temperatura del sistema di stoccaggio, i secondi invece consentono di accumulare energia termica in forma del calore di transizione di fase del materiale impiegato. I metodi di accumulo di calore di tipo diretto presentano un fondamentale limite termodinamico: la cessione di calore implica imprescindibilmente una derivante cessione di entropia (Fig.3).

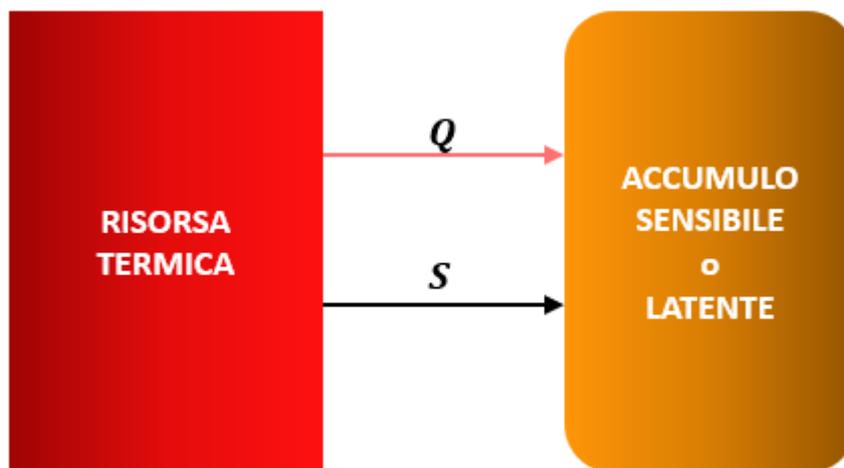


Figura 3 Schema di funzionamento di un accumulo a calore sensibile o latente

Infatti, applicando al sistema di accumulo di tipo diretto il Secondo Principio della Termodinamica per processi reversibili e, dunque, senza generazione di entropia si ha [3]:

$$\frac{\delta Q}{T} = dS \quad (1)$$

In un sistema di accumulo di calore in forma sensibile, per la fase di carica con passaggio dallo stato termodinamico 1 allo stato 2, integrando l'equazione (1), si ottiene:

$$Q_{sens} = \int_1^2 \delta Q = \int_1^2 T dS = \bar{T} \Delta S_{sens} \quad (2)$$

dove Q_{sens} è il calore accumulato in forma sensibile, \bar{T} è la temperatura media dell'accumulo e ΔS_{sens} è l'entropia trasferita durante il processo.

Analogamente in un sistema di accumulo di calore in forma latente, considerando soltanto la fase di carica, il calore accumulato è dato dall'equazione (3):

$$Q_{lat} = \int_1^2 \delta Q = \int_1^2 T dS = \bar{T} \Delta S_{sens} + T_f \Delta S_{lat} \quad (3)$$

dove Q_{sens} è il calore accumulato in forma latente, ΔS_{sens} è l'entropia connessa al trasferimento della quota di calore sensibile, mentre T_f è la temperatura di fusione del materiale a cambiamento di fase e ΔS_{lat} è l'entropia generata dal trasferimento della quota di calore latente. La densità energetica connessa a questo tipo di sistemi nel caso più generale è data dall'equazione (4):

$$\frac{Q_{lat}}{M} = \bar{T} \frac{\Delta S_{sens}}{M} + T_f \frac{\Delta S_{lat}}{M} \quad (4)$$

Pertanto, per ottenere sistemi di accumulo che massimizzino la densità energetica è necessario agire sulla temperatura media, che tuttavia è dettata e limitata dalle applicazioni, oppure alternativamente sulla densità di variazione entropica. Ciò implica il passaggio da uno stato di maggiore ordine ad uno di maggior disordine, in altri termini la distruzione del materiale.

Dunque, per i metodi diretti si presentano le seguenti limitazioni:

- energia specifica limitata
- flusso entropico connesso ad un flusso energetico
- perdite termiche verso l'ambiente a causa di una differenza di temperatura tra materiale dell'accumulo e ambiente e di una conducibilità termica dell'accumulo non nulle.

In una sua pubblicazione Rudolf Siezmann [4] sostiene che una strategia di aumento della densità di accumulo può essere quella di fare ricorso a un sistema di Thermal Energy Storage

indiretto, nel quale i flussi energetici ed entropici possano essere separati. In tali TES, durante la fase di carica il calore ed il flusso entropico vengono trasferiti dalla risorsa termica ad un convertitore che cede l'entropia totale ed un quota di calore a bassa temperatura all'ambiente, anziché al materiale di accumulo, il quale riceve invece un flusso di pura exergia (Fig. 4).

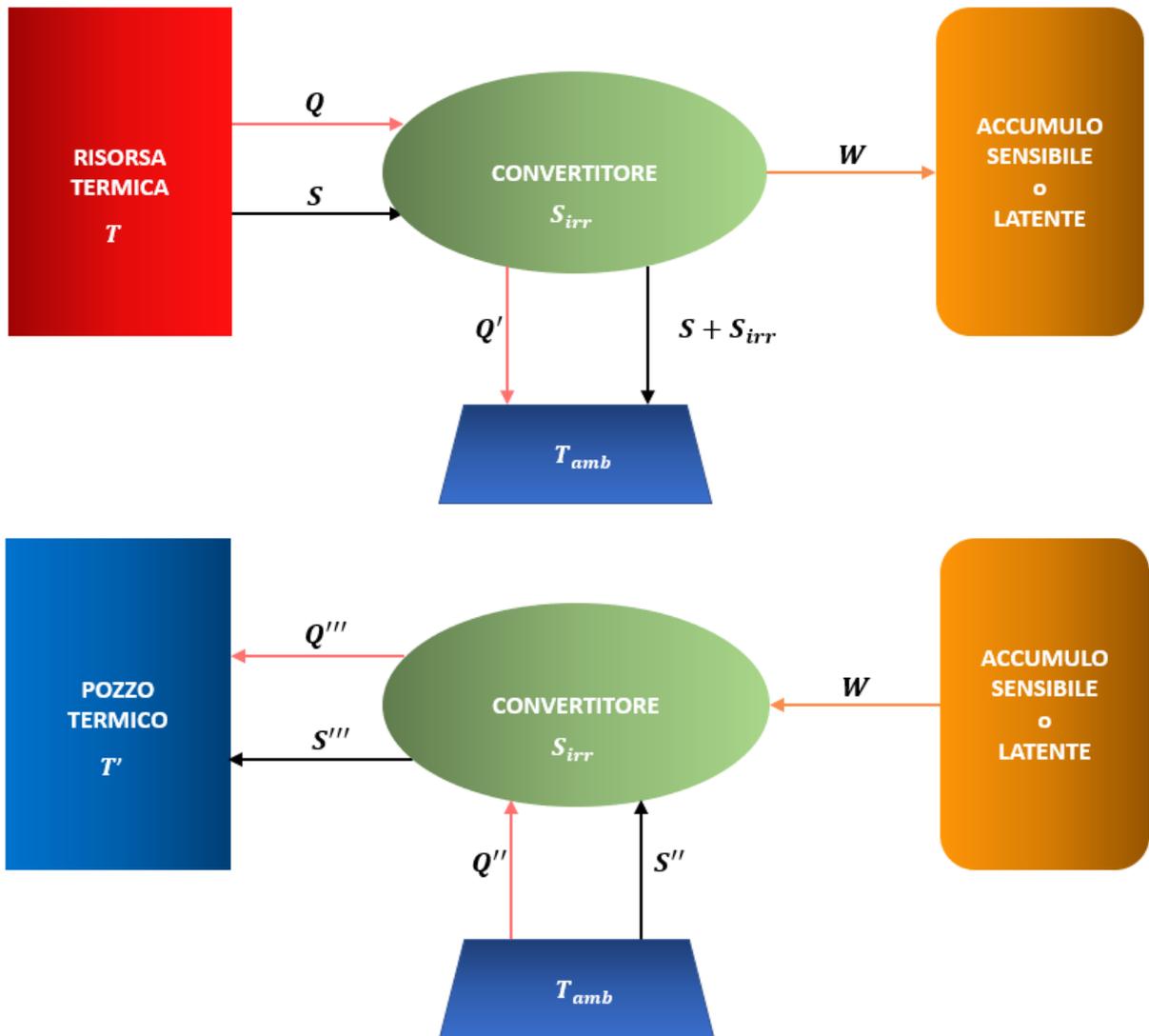


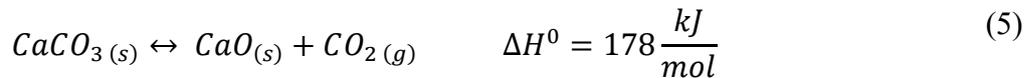
Figura 4 Accumulo indiretto in fase di carica (in alto) e in fase di scarica (in basso)

Durante la fase di scarica, invece, si utilizza l'exergia accumulata per fare un upgrade del calore ambientale alla temperatura più alta. Un'ulteriore caratteristica dei sistemi diretti è data dall'impossibilità di funzionare senza la sorgente a temperatura ambiente, pertanto non sono autosufficienti a differenza di differenza dei diretti. Dunque, non potendosi scaricare senza estrarre il calore ed entropia dall'ambiente sono applicabili all'accumulo a medio-lungo termine.

Tra questi si colloca l'accumulo termo-chimico, in cui l'energia termica prelevata dall'ambiente esterno (nel caso specifico trattasi di energia solare) viene accumulata sotto forma di potenziale chimico dei prodotti di una reazione endotermica. In caso di domanda di energia elettrica dal ciclo di potenza i prodotti di cui sopra sono ricombinati, divenendo in tal modo i reagenti della reazione esotermica inversa e producendo il flusso termico richiesto dal ciclo di potenza medesimo.

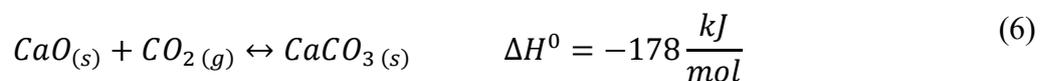
In particolare, nel progetto SOCRATCES, il processo di base è il cosiddetto *Calcium-Looping Cycle* o (*Ca-L Cycle*), basato sulla reazione reversibile della calcinazione e della carbonatazione di ossido di calcio CaO e si qualifica come una delle più promettenti tecnologie TCES. A differenza dello schema illustrato in Fig. 4, valido per un sistema di accumulo termochimico ad assorbimento, nel *Ca-L Cycle* in fase di carica non viene prelevato calore dall'ambiente, ma lavoro per comprimere e portare in contatto i reagenti della reazione chimica.

Il punto di partenza del processo di Ca-looping consiste nella decomposizione di un letto di carbonato di calcio CaCO₃ in un reattore di calcinazione (*calciner*), che conduce alla produzione di CaO e CO₂ [5]:



Il calore sensibile disponibile dal calcinatore viene recuperato, mentre i prodotti di reazione vengono stoccati.

In occasione di domanda di energia termica al ciclo termodinamico l'ossido di calcio CaO e l'anidride carbonica CO₂ vengono ricombinati in un secondo reattore (*carbonator*) nella reazione di carbonatazione; la reazione è invertita e il calore di reazione rilasciato [5]:



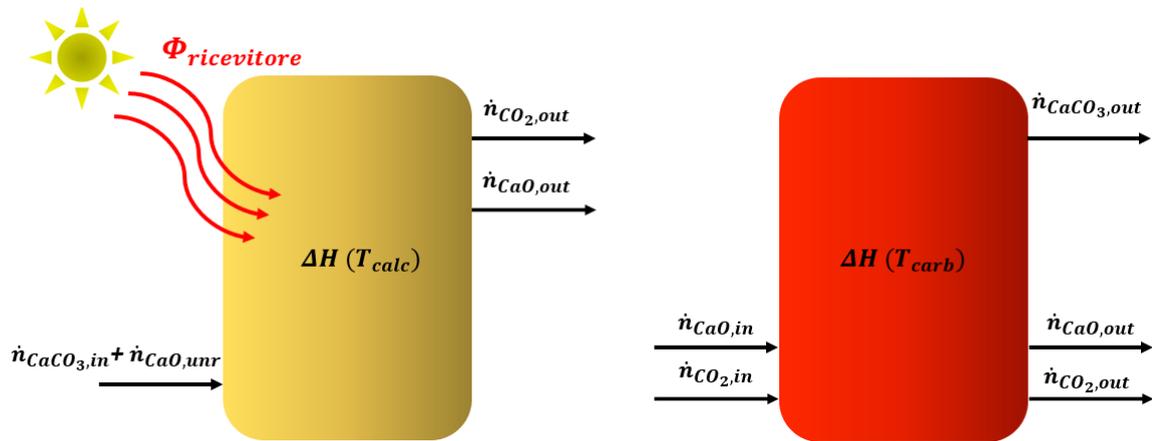


Figura 5 Schema del reattore di calcinazione (a sinistra) e reattore di carbonatazione (a destra)

Il Primo principio della termodinamica, supponendo che i flussi in uscita siano nelle stesse condizioni termodinamiche del reattore (T_{react}), applicato ai due reattori è il seguente:

$$v \cdot \Delta H(T_{react}) + \sum_i \dot{n}_i (h_{react} - h_{in})_i = \Phi - W \quad (7)$$

dove

- $v = \frac{d\xi}{dt}$ è il rateo di reazione definito come la derivata rispetto al tempo del grado di avanzamento di reazione ξ . Il grado di avanzamento della reazione indica il procedere di una reazione chimica; in termini differenziali $d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$, con dn_i la variazione infinitesima di moli dell'i-esimo specie e ν_i il relativo coefficiente stechiometrico
- $\Delta H(T_{react})$ è l'entalpia di reazione alla temperatura del reattore data da:

$$\Delta H(T_{react}) = \Delta H^0 + \sum_i \nu_i \int_{T_{ref}}^{T_{react}} cp_i(T) dT$$

con ΔH^0 l'entalpia di reazione in condizioni standard, cp_i calore specifico della specie i-esima e T_{ref} la temperatura standard

- \dot{n}_i è la portata molare della specie i-esima in ingresso nel reattore, h_{react} la sua entalpia molare nelle condizioni del reattore e h_{in} la sua entalpia molare nelle condizioni di ingresso.
- Φ e W sono il flusso termico e il calore scambiati dal reattore con l'ambiente esterno.

In altri termini, l'energia che deve essere fornita al reattore è data dalla somma del calore di reazione $v \cdot \Delta H(T_{react})$ e il calore per portare i reagenti nelle condizioni del reattore $\sum_i \dot{n}_i (h_{react} - h_{in})_i$.

In particolare, per il calcinatore (Fig. 5) l'equazione (7) si riscrive come:

$$v \cdot \Delta H(T_{calc}) + \dot{n}_{CaCO_3,in}(h_{react} - h_{in})_{CaCO_3} + \dot{n}_{CaO,unr}(h_{react} - h_{in})_{CaO,unr} = \Phi_{ricev}$$

con Φ_{ricev} pari alla potenza termica fornita dal ricevitore, $\dot{n}_{CaCO_3,in}$ la portata molare del carbonato di calcio in ingresso al reattore e $\dot{n}_{CaO,unr}$ la portata molare di ossido di calcio non convertito nel carbonatore.

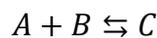
La portata molare in uscita di carbonato di calcio non reagito è $\dot{n}_{CaCO_3,out} = \dot{n}_{CaCO_3,in} - v \cdot 1$, la portata molare di CO_2 prodotta è pari alla portata di $CaCO_3$ reagito $\dot{n}_{CO_2,out} = \dot{n}_{CaCO_3,in} - \dot{n}_{CaCO_3,out}$, mentre la portata molare di CaO in uscita è pari alla somma di quello prodotto dalla reazione e quello non reagito in ingresso $\dot{n}_{CaO,out} = (\dot{n}_{CaCO_3,in} - \dot{n}_{CaCO_3,out}) + \dot{n}_{CaO,unr}$

Per il carbonatore (Fig.5), invece, supponendo che tutto il calore di reazione sia utilizzato per innalzare la temperatura dei reagenti l'equazione (7) assume la forma:

$$v \cdot \Delta H(T_{carb}) + \dot{n}_{CaO,in}(h_{react} - h_{in})_{CaO} + \dot{n}_{CO_2,in}(h_{react} - h_{in})_{CO_2} = 0$$

La portata di CaO in uscita è pari alla portata di CaO non reagito $\dot{n}_{CaO,out} = \dot{n}_{CaO,in} - v \cdot 1$. Solitamente la CO_2 viene introdotta al carbonatore in eccesso per assicurare che la maggior quota possibile di CaO reagisca. Supponendo che la reazione sia completa la portata di CO_2 in uscita dal carbonatore è $\dot{n}_{CO_2,out} = \dot{n}_{CO_2,in} - (\dot{n}_{CaO,in} - \dot{n}_{CaO,out})$. Allo stesso modo il carbonato di calcio in uscita in termini molari è pari alla portata di CaO reagita $\dot{n}_{CaCO_3,out} = \dot{n}_{CaO,in} - \dot{n}_{CaO,out}$. Tuttavia, a causa della disattivazione del CaO che si registra in questo tipo di reazione, il CaO non reagito sarà maggiore della quantità ricavata. Il fenomeno è tanto più marcato quanto più bassa è la temperatura di reazione.

In generale, data una reazione chimica del tipo:



È possibile definire una temperatura, detta temperatura di inversione, che annulla l'energia libera di Gibbs della reazione in condizioni standard:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T^* \Delta S^0 = 0 \quad \rightarrow \quad T^* = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0} \quad (8)$$

dove ΔH e ΔS sono rispettivamente la variazione entalpica ed entropica molari di reazione. La temperatura di inversione fornisce informazioni rilevanti per ciò che riguarda la spontaneità della reazione diretta e di quella inversa. Nel caso della reazione di calcinazione o di carbonatazione, la variazione entalpica e quella entropica di reazione sono ottenibili a partire dalle entalpie ed entropie di formazione riportate in **Tab. 2** [6].

	h_f^0 [kJ/mol]	s_f^0 [J/mol K]
CaCO₃	-635.09	39.75
CaO	-393.51	213.74
CO₂	-1206.92	92.9

Tabella 2

La variazione entalpica di reazione è data da:

$$\Delta H^0 = \sum_{prodotti} h_f^0 - \sum_{reagenti} h_f^0 = h_{CaCO_3} - h_{CaO} - h_{CO_2} \quad (9)$$

Dall' equazione (8):

$$\Delta H^0 = -178 \frac{kJ}{mol}$$

La variazione entropica, invece, è data dalla seguente equazione:

$$\Delta S^0 = \sum_{prodotti} s_f^0 - \sum_{reagenti} s_f^0 = s_{CaCO_3} - s_{CaO} - s_{CO_2} \quad (10)$$

Dall' equazione (9):

$$\Delta S^0 = -161 \frac{J}{mol K}$$

Si ottiene dunque la temperatura di inversione della reazione come:

$$T^* = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0} = 1113 K = 840 \text{ } ^\circ C$$

La reazione di calcinazione è endotermica, dunque caratterizzata da un $\Delta H > 0$, e soggetta ad un aumento di entropia, ovvero $\Delta S > 0$, dovuta ad un aumento del disordine del sistema a causa di un incremento delle moli gassose.

Quindi, affinché la reazione sia spontanea, in altre parole $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$, è necessario che la reazione sia condotta ad alta temperatura, in particolare la sorgente di calore, rappresentata dal ricevitore, deve essere a una temperatura di calore superiore alla temperatura di inversione.

Viceversa, la reazione inversa di carbonatazione, esotermica e caratterizzata da una diminuzione del numero di moli gassose e, dunque, di disordine, ossia $\Delta H < 0$ e $\Delta S < 0$, risulta essere spontanea a basse temperature; pertanto il pozzo termico, rappresentato da un eventuale fluido termovettore che recupera il calore di reazione per trasferirlo al ciclo di potenza, deve trovarsi ad una temperatura inferiore a quella di inversione.

Il principale inconveniente del processo di Ca-Looping consiste nella degradazione del CaO ad alte temperature ed elevata pressione parziale della CO_2 nella reazione di calcinazione e bassa pressione parziale di CO_2 nella reazione di carbonatazione. Tuttavia, l'esigenza di ottenere elevati valori di efficienza per sistemi TCES integrati con impianti solari a concentrazione, impone l'introduzione dell'anidride carbonica ad alta temperatura e ad alta concentrazione e, dunque, ad elevata pressione parziale nel reattore di carbonatazione; la calcinazione, invece, deve essere condotta a bassa pressione parziale per ragioni legate equilibrio chimico della reazione.

Infatti, data una generica reazione chimica e assunto che il sistema sia in equilibrio, condizione in cui la velocità di reazione diretta eguaglia quella della reazione inversa, è possibile definire una costante di equilibrio [7]:

$$K_p = \prod p_i^{v_i} \quad (11)$$

con p_i pressione parziale del reagente o del prodotto i-esimo e v_i coefficiente stechiometrico del componente i-esimo (positivo per i prodotti, negativo per i reagenti).

In particolare, per la reazione di carbonatazione, si ha:

$$K_{p,carb}(T) = \frac{p_{CaCO_3}}{p_{CaO} p_{CO_2}} \quad (12)$$

Pertanto, per la legge di Le Chatelier si osserva che per mantenere K_p costante, con lo scopo di spostare l'equilibrio verso i prodotti, ovvero aumentare la concentrazione e quindi la pressione parziale del carbonato di calcio, è necessario innalzare la pressione parziale del biossido di carbonio.

Al contrario, per la reazione inversa di calcinazione si ha:

$$K_{p,calc}(T) = \frac{p_{CaO} p_{CO_2}}{p_{CaCO_3}} \quad (13)$$

Si evince che per spostare l'equilibrio verso i prodotti, in particolare verso la produzione di ossido di calcio, affinché $K_{p,calc}$ si mantenga costante è necessario ridurre la pressione parziale della CO_2 , rimuovendola in modo rapido dal reattore. Ne consegue che le condizioni termodinamiche di reazione nel caso di impianti di accumulo termochimico integrati con impianti CSP consentono di limitare il fenomeno della degradazione dell'ossido di calcio.

In particolare, recenti analisi termogravimetriche hanno evidenziato che la conversione residua mostrata dal CaO (definito come il rapporto tra il CaO in ingresso nel calcinatore e quello in uscita derivato dalla calcinazione del calcare naturale) può raggiungere valori pari a 0.5 in tali condizioni CSP, in contrasto con i soli 0.08 in applicazioni di carbon capture [8].

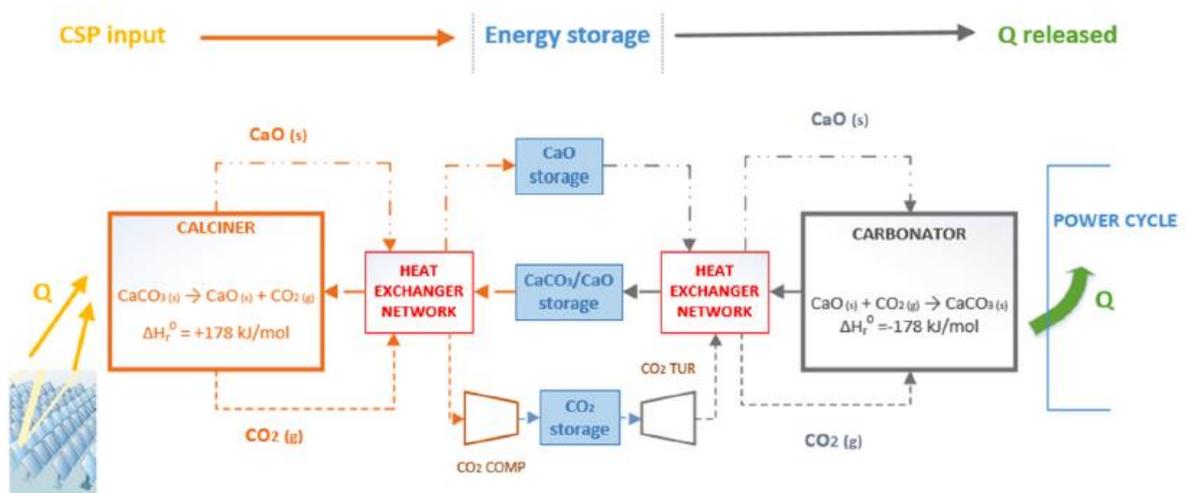


Figura 6 Schema del ciclo di accumulo Calcium-Looping [8]

Il ciclo di accumulo (Fig. 6) ha inizio con la reazione di decomposizione del carbonato di calcio $CaCO_3$ (calcinazione), che viene realizzata ad alte temperature assorbendo la radiazione solare concentrata sul ricevitore. Dall'equazione (13) per ragioni di equilibrio, è necessaria anche una

bassa pressione parziale di CO_2 per assicurare una reazione sufficientemente rapida e per raggiungere la completezza della reazione in brevi tempi di residenza, da cui la necessità di rimuovere in modo rapido il biossido di carbonio dal reattore. In aggiunta, l'utilizzo di vapore surriscaldato nell'ambiente del calcinatore consente di ridurre la temperatura di calcinazione a 700-750 °C, mentre la miscela $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ in uscita dal reattore risulta facilmente separabile per condensazione del vapore.

Il biossido di carbonio rilasciato dalla calcinazione viene raffreddato e compresso, prima di essere inviato al serbatoio di stoccaggio. Il processo di compressione e successiva espansione della CO_2 è molto simile a sistemi di accumulo ad aria compressa (CAES). Pertanto, tale tipologia di accumulo racchiude in sé non solo un metodo di stoccaggio di energia in forma chimica, ma anche in forma di calore ed energia meccanica mediante compressione di CO_2 .

Il flusso di ossido di calcio, invece, viene trasferito ad un serbatoio di stoccaggio solido, dopo essere stato portato in condizioni ambiente. Il flusso di solido in ingresso nel calcinatore, formato da CaCO_3 e dal CaO non reagito, viene preriscaldato mediante recuperatori di calore che trasferiscono energia termica dai prodotti di reazione alle particelle reagenti.

Il rilascio di energia avviene nel carbonatore, dove il calore della reazione di carbonatazione è liberato ad alta temperatura, tra i 650 e 1000 °C a seconda delle condizioni del reattore, e trasferito al ciclo di potenza. I prodotti solidi uscenti dal carbonatore passano attraverso uno scambiatore di calore per preriscaldare le portate di CaO e CO_2 che fluiscono attraverso il carbonatore. Il flusso di CO_2 in uscita dall'accumulo viene espanso in una turbina fino alla pressione desiderata nel carbonatore, inferiore rispetto a quella di stoccaggio che permette l'uso delle tecnologie commerciali per i reattori a letto fluido.

5. Cicli di potenza integrati con sistemi di accumulo termochimico

Per quanto concerne l'integrazione del ciclo di potenza sono possibili essenzialmente due tipi di configurazioni: cicli di tipo diretto, in cui la produzione di potenza elettrica avviene sfruttando il salto entalpico del biossido di carbonio in uscita dal carbonatore attraverso una turbina a gas, e cicli di tipo indiretto in cui il calore liberato nella reazione di carbonatazione viene trasferito ad un ciclo di potenza esterno mediante uno scambiatore di calore.

5.1 Cicli diretti a CO₂ non supercritica

Tra i cicli di tipo diretto una possibile configurazione è quella che fa ricorso ad un flusso di aria come fluido termovettore e al tempo stesso fluido di lavoro in un ciclo Brayton.

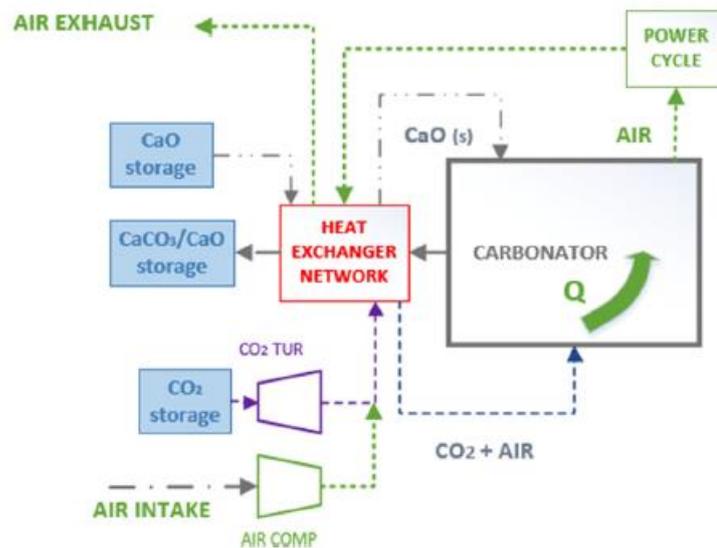


Figura 7 Ciclo Brayton diretto integrato con accumulo Ca-L [8]

Secondo lo schema (Fig. 7), l'anidride carbonica in ingresso nel carbonatore viene miscelata con aria prelevata dall'ambiente e compressa fino alla pressione del carbonatore. Si assume che la CO₂ reagisca completamente all'interno del carbonatore con il CaO per formare CaCO₃. Perciò l'aria che fuoriesce dal reattore, assunta essere quindi aria pura, entra in turbina per la produzione di potenza in un ciclo Brayton aperto. In uscita dalla turbina l'aria passa attraverso

uno scambiatore che rilascia il calore sensibile necessario al preriscaldamento dei solidi riciclati nel carbonatore.

Tuttavia, l'equilibrio di reazione pone un limite fondamentale allo schema in esame: infatti, in realtà la reazione di carbonatazione raggiunge l'equilibrio e si interrompe non appena la pressione parziale della CO₂ raggiunge il valore della pressione di equilibrio, funzione della temperatura del carbonatore. Dunque, gli effluenti gassosi in uscita dalla turbina non sono completamente privi di CO₂, per ragioni termodinamiche di reazione. La frazione molare all'equilibrio nel carbonatore è dall'equazione (14) [8]:

$$y_{eq} = \frac{p_{eq}}{p} = \frac{4.137 \cdot 10^7 \exp\left(-\frac{20.474}{T}\right)}{p} \quad (14)$$

dove p_{eq} è la pressione parziale della CO₂ all'equilibrio e p e T rispettivamente la pressione espressa in [bar] e la temperatura espressa in [K] del carbonatore.

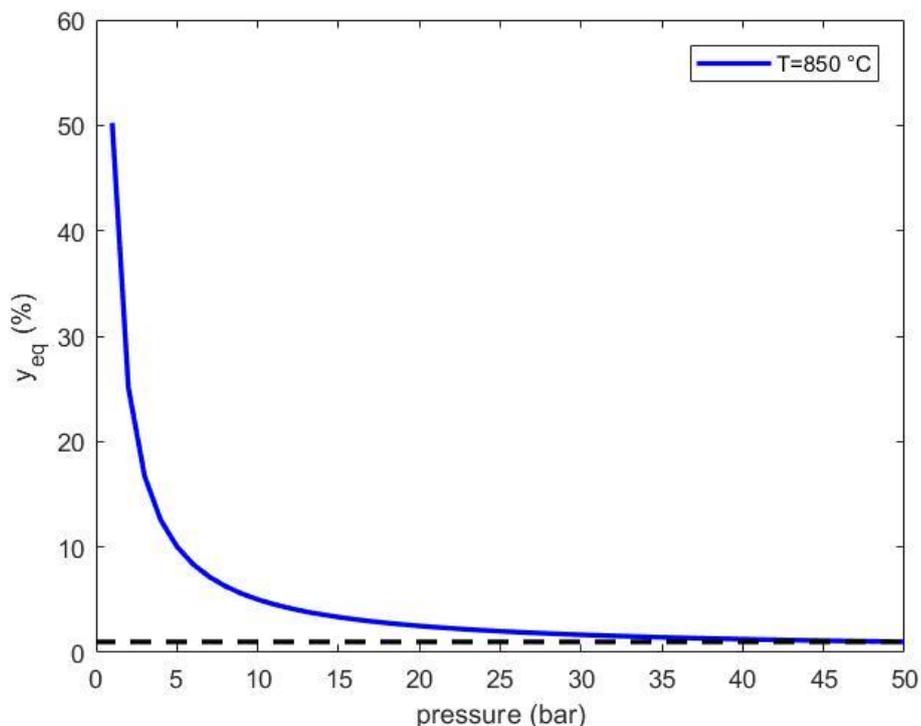


Figura 8 Andamento della frazione di equilibrio della CO₂ con la pressione di carbonatazione

Pertanto, introducendo una percentuale in volume del 15% di CO₂ a pressione atmosferica e a 650 °C, la concentrazione dei gas in uscita dal calcinatore risulta essere circa l'1%. Se invece

la temperatura del carbonatore si innalza a 850 °C, per incrementare l'efficienza termodinamica del sistema, è richiesta una pressione di 4 bar perché la carbonatazione abbia luogo; la pressione raggiunge valori molto più elevati, pari a circa 50 bar se la concentrazione di CO₂ nei gas esausti desiderata è inferiore all'1% (Fig.8) . In aggiunta, la massima efficienza di carbonatazione è difficilmente raggiungibile in pratica. Per queste ragioni il ciclo Brayton aperto non garantisce un'integrazione di tecnologia CSP e CaL con emissioni completamente nulle di biossido di carbonio.

Una possibile soluzione per evitare gli inconvenienti di un ciclo Brayton aperto è quella di usare un ciclo Brayton chiuso [9]. In questa configurazione (Fig. 9), l'ossido di calcio solido in ingresso nel carbonatore viene fluidizzato mediante CO₂ pura, con una portata molare superiore rispetto a quella stechiometrica. La frazione di CO₂ che non partecipa alla reazione viene impiegata per rimuovere il calore dalla carbonatazione e inviata ad una turbina a gas per il ciclo di potenza.

In questo schema i reagenti solidi (CaCO₃ e CaO non reagito) che vengono introdotti nel calcinatore sono preriscaldati utilizzando il calore sensibile dei flussi gassosi caldi in uscita dal reattore in uno scambiatore di calore solido-gassoso (HXB) e in uno scambiatore di calore solido-solido (HXA).

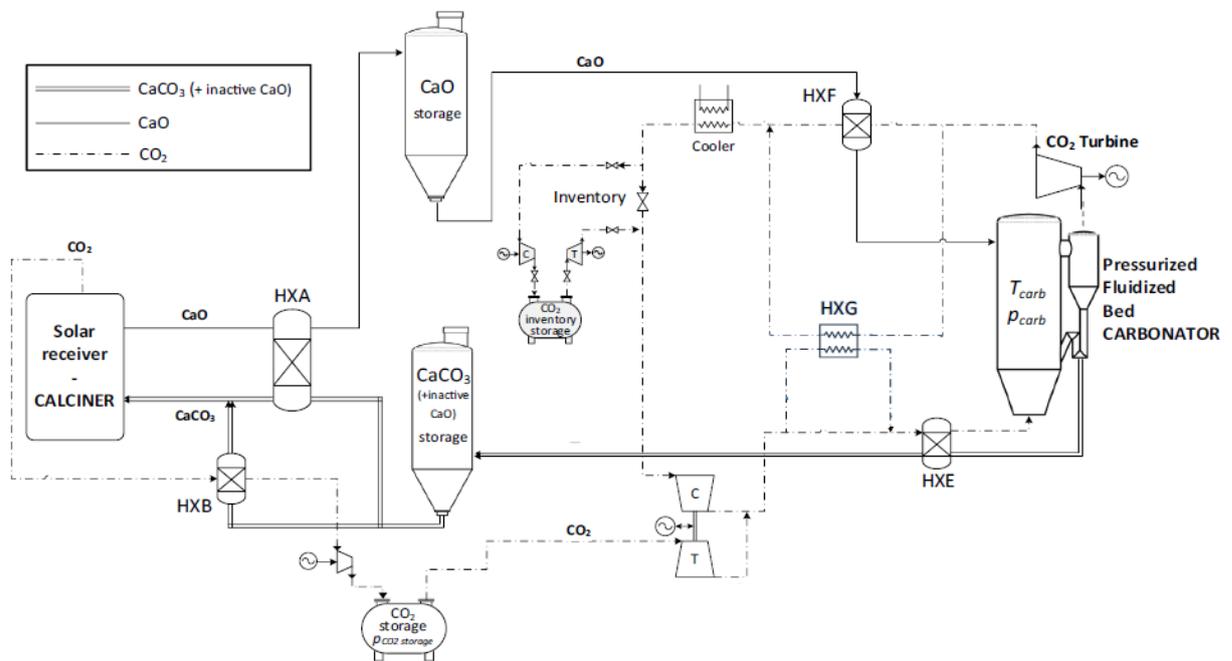


Figura 9 Ciclo Brayton chiuso integrato con sistema di accumulo Ca-L [8]

Il ciclo di potenza è un ciclo chiuso e rigenerativo in cui il calore viene rimosso da parte dei reagenti nel carbonatore ed è recuperato in uno scambiatore di calore solido-gas (HXF). Oltre a ciò, il calore residuo disponibile dai prodotti solidi in uscita dal carbonatore viene estratto per preriscaldare il flusso di CO₂ in ingresso nel carbonatore medesimo per mezzo di uno scambiatore di calore solido-gas (HXG).

L'efficienza dell'intero ciclo è definita come il rapporto tra il lavoro meccanico e il calore giornalieri richiesti:

$$\eta = \frac{\int_{24h} \dot{W} dt}{\int_{24h} \dot{Q} dt} \quad (15)$$

dove \dot{W} è la potenza netta prodotta nel ciclo globale e \dot{Q} la potenza termica introdotta nel calcinatore. Considerando un recupero termico ottimale, mediante studi di pinch analysis, e una frazione di conversione del CaO di 0.5, simulazioni condotte sul ciclo, hanno consentito di calcolare l'efficienza dell'integrazione tra CSP, TCES e turbina a gas per questo tipo di configurazione del 44-46 % [8].

5.2 Cicli indiretti con CO₂ supercritica

Il cicli indiretti che fanno ricorso a CO₂ supercritica (sCO₂) sono sempre più impiegati non soltanto per applicazioni CSP, ma anche per impianti nucleari o che utilizzano fonti fossili [10].

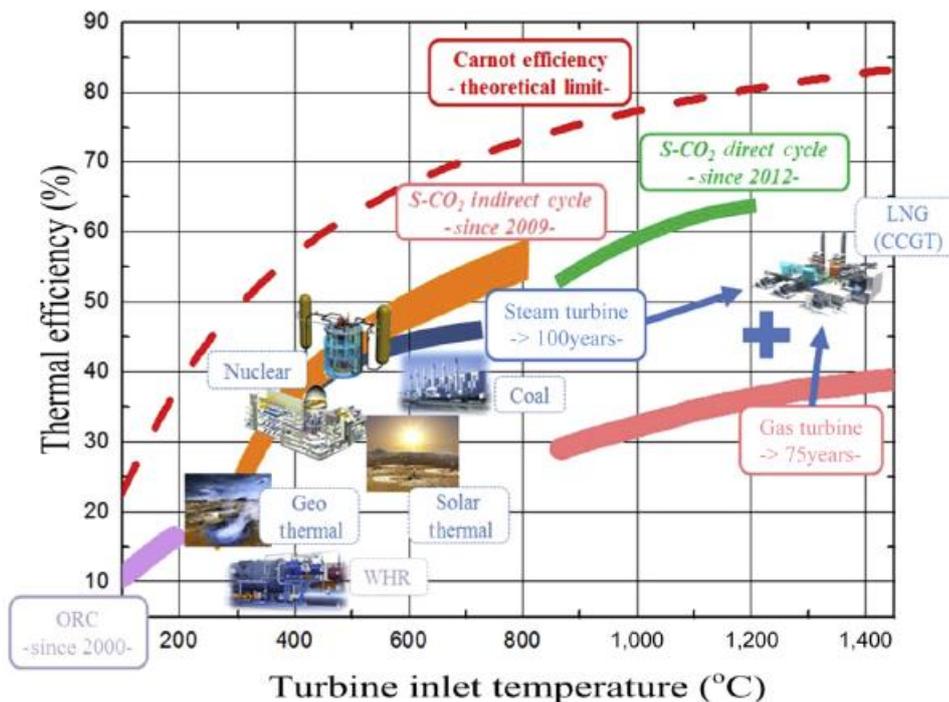


Figura 10 Confronto dei rendimenti termodinamici di diverse tecnologie per cicli di potenza [9]

I cicli a $s\text{CO}_2$ inglobano i vantaggi del ciclo Rankine e quelli del ciclo Joule-Brayton ad aria (Fig.10). Il principale vantaggio di questi cicli risiede nella relativamente elevata densità del biossido di carbonio in condizioni prossime a quelle critiche, che garantisce un maggiore lavoro prodotto dalla turbina e conseguentemente rendimenti superiori rispetto a quelli mostrati da impianti a vapore. Il rapporto tra la variazione entropica della turbina e quella del compressore, varia tra circa 3.5 per basse temperature e 7 per alte temperature, nettamente superiore al solo valore di circa 2.5 esibito dai tradizionali cicli Joule-Brayton ad aria. In altri termini, la potenza meccanica prodotta dalla turbina per un ciclo con $s\text{CO}_2$ può essere 7 volte superiore a quella richiesta dal compressore [11]. Inoltre, la $s\text{CO}_2$ ha una corrosività inferiore a quella del vapore d'acqua alla stessa temperatura, caratteristica che potenzialmente consente di aumentare la temperatura di ingresso turbina rispetto a quelle consuete di cicli Rankine [10].

Inoltre, questi cicli sono progettati per avere, proprio per la maggiore densità della CO_2 , dei power block con masse e volumi minori rispetto ai cicli Rankine classici (Fig. 11). Ne consegue una riduzione dei costi di installazione, manutenzione e operativi del sistema.

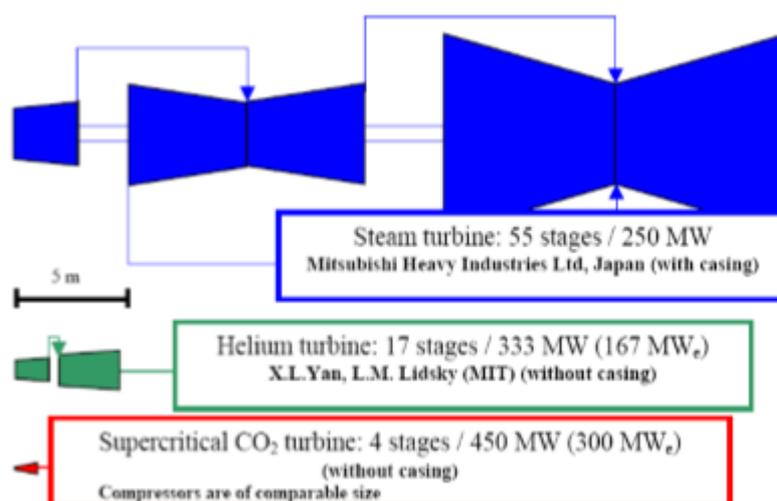


Figura 11 Confronto delle dimensioni di turbine per impianti a vapore, a gas e a $s\text{CO}_2$ [12]

Un'altra caratteristica è data dal fatto che le configurazioni delle turbomacchine impiegate e degli scambiatori di calore possono essere realizzate in modo tale da mantenere livelli comparabili di efficienza, ma con differenti pressioni e temperature nei diversi punti del ciclo, che possono rappresentare un beneficio per la variabilità delle applicazioni di tali sistemi.

L'integrazione dei cicli con sCO₂ con impianti solari a concentrazione è resa possibile dai seguenti fattori:

- performance superiori rispetto ai cicli Rankine alle medesime condizioni di dry cooling
- la possibilità di integrare economicamente il ciclo con il sistema di accumulo termico o accumulo termochimico.

Infatti, grazie alla modalità di operazione del ciclo a singola fase, il ciclo rende possibile la regolazione delle massime temperature raggiunte nel ciclo per meglio adattarsi alle temperature richieste dalla tecnologia di accumulo scelta. In particolare, il ciclo si presta all'accumulo termochimico basato sul *CaL-Cycle* proprio per il fatto di esibire temperature massime molto prossime alla temperatura di inversione della reazione di carbonatazione, consentendo uno sfruttamento ed un recupero ottimale del calore ad alta temperatura sviluppato dalla reazione.

Ai precedenti vantaggi del ciclo, si aggiungono quelli dell'impiego dell'anidride carbonica in quanto tale [10]:

- la CO₂ non è infiammabile, né tossica, né costosa ed è abbondante in natura.
- La temperatura critica della CO₂ è vicina alla temperatura ambiente.
- Le proprietà della CO₂ sono facilmente "regolabili", ovvero sensibili a leggere variazioni di pressione e temperatura

Uno dei principali questioni legati alla progettazione dei cicli Brayton con sCO₂ sono la selezione e la progettazione di turbomacchine appropriate.

Le turbomacchine di tipo radiale sono utilizzabili per cicli sCO₂ di piccola potenza nel range da pochi kW a pochi MW, mentre dispositivi con taglia maggiore sono disponibili usando configurazioni di tipo assiale [13]. Le difficoltà nel design dei componenti del ciclo Brayton a sCO₂ derivano da caratteristiche uniche nella variazione di proprietà di CO₂ rispetto al punto critico. Il rapporto del calore specifico a pressione costante rispetto al valore assunto a pressione e temperatura ambiente e la densità di CO₂ nel punto critico presentano caratteristiche non ideali molto marcate (Fig.12). Per ottenere un'elevata efficienza del ciclo Brayton a sCO₂, i compressori dovrebbero essere progettati in prossimità del punto critico per trarre vantaggio dell'alta densità e bassa compressibilità vicino al punto critico per minimizzare il lavoro di compressione. La maggior parte degli strumenti di progettazione di turbomacchine disponibili in commercio sono basati sull'[25] di un comportamento come gas ideale della CO₂, in modo da semplificare molte fasi di progettazione. Tuttavia, le turbomacchine che elaborano sCO₂ non possono essere progettate in modo accurato con tali assunzioni in prossimità del punto critico, per le ragioni di cui sopra. Di qui la necessità di fare ricorso a funzioni che consentano di determinare le proprietà del biossido di carbonio per un dato stato termodinamico.

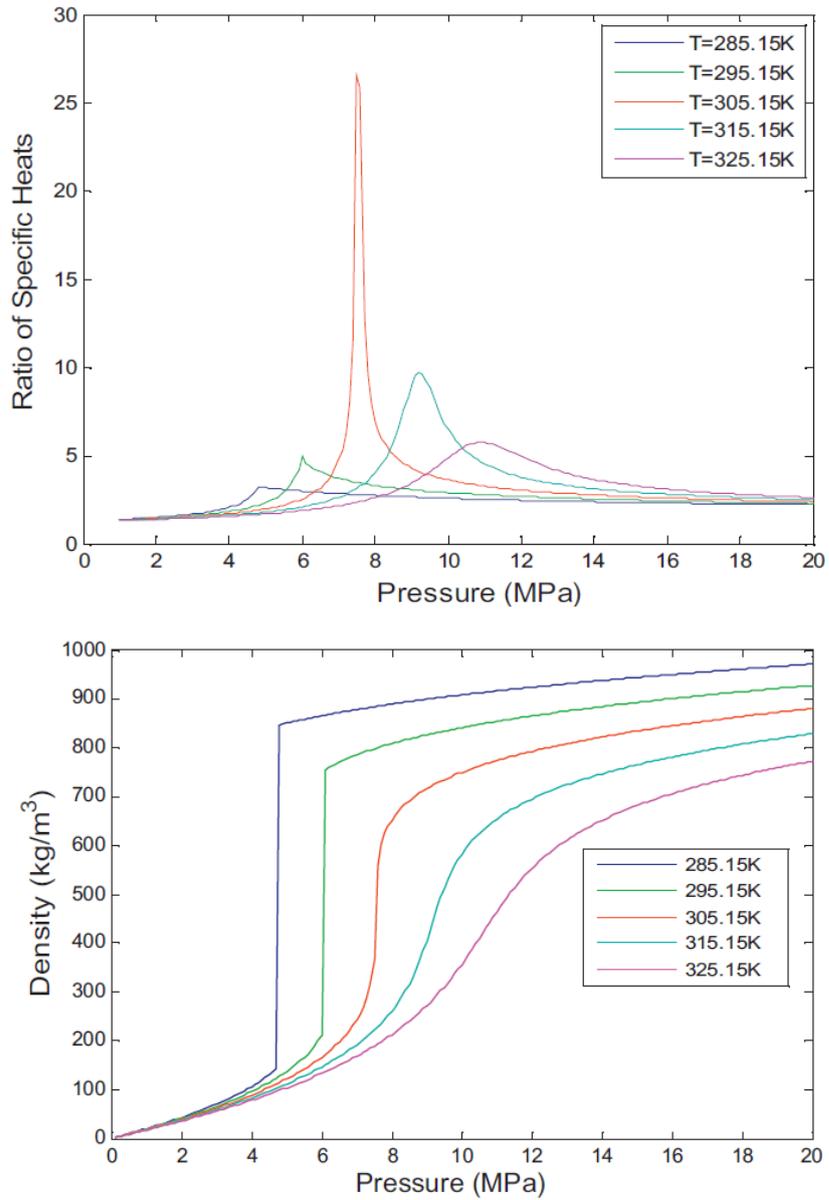


Figura 12 Variazioni del rapporto dei calori specifici e della densità della CO_2 in condizioni prossime a quelle critiche [13]

6. Creazione delle funzioni termodinamiche

Al fine di analizzare le varie configurazioni di ciclo di potenza che utilizza come fluido di lavoro la CO₂ supercritica si fa ricorso al software Matlab®, in cui verrà implementato il sistema di equazioni termodinamiche che consentiranno di ottenere i capisaldi del ciclo, esportando le proprietà del fluido dal software Engineering Equation Solver® (EES).

In primo luogo, per un fluido reale omogeneo funzioni termodinamiche quali entalpia, entropia, pressione e temperatura presentano due gradi di libertà, ovvero uno stato termodinamico è definito in modo univoco se sono note almeno due di esse.

In particolare, per un fluido reale omogeneo l'entalpia specifica è definita come:

$$h = u + pv \quad (16)$$

dove u è l'energia interna del sistema, p la pressione e v il suo volume specifico.

A sua volta l'energia interna è definita dal Primo Principio della Termodinamica (equazione 17). Se si considera un processo ciclico C che coinvolge un sistema termodinamico, il lavoro scambiato dal sistema con l'ambiente esterno è uguale al calore scambiato [3]:

$$L(C) = Q(C) \quad (17)$$

Il principio può essere riscritto in forma integrale:

$$\oint_C \delta L = \oint_C \delta Q \quad (18)$$

Nonostante lavoro e calore scambiati tra sistema e ambiente non siano differenziali esatti e siano funzioni del processo, la loro differenza in un processo ciclico è nulla e, quindi, uguale all'integrale lungo una linea chiusa del differenziale esatto di una grandezza di stato, ovvero sia l'energia interna.

$$\oint_C \delta Q - \oint_C \delta L = 0 = \oint_C dU$$

Per un processo non ciclico P , vale la seguente relazione:

$$\int_P \delta Q - \int_P \delta L = \int_P dU \quad (19)$$

In termini massici:

$$\int_P \delta q - \int_P \delta l = \int_P du \quad (20)$$

L'equazione costitutiva del calore, ovvero l'equazione matematica che esprime la relazione tra le diverse grandezze fisiche che descrivono il comportamento di un corpo continuo, è la seguente:

$$\delta Q = C_p dT + \Lambda_p dV \quad (21)$$

dove C_p è la capacità termica a pressione costante, mentre Λ_p è il calore latente rispetto alla pressione. La relazione precedente espressa per unità di massa è:

$$\delta q = c_p dT + \lambda_p dV \quad (22)$$

Il calore specifico a pressione costante c_p è funzione di pressione e temperatura [3]:

$$c_p = \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_p = c_p(p, T) \quad (23)$$

Per il calore latente vale, invece, l'equazione di Carnot-Clapeyron:

$$\lambda_p = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \lambda_p(p, T) \quad (24)$$

poiché il volume specifico è a sua volta dipendente da pressione e temperatura.

Il lavoro limite per unità di massa è dato da:

$$l = \int_P p dv = l(p, T) \quad (25)$$

Dalle relazioni (20), (21), (22), (23), (24) e (25) si evince come l'energia interna sia a sua volta funzione di pressione e di temperatura, oltre che dello stato termodinamico di riferimento.

$$u = u(p, T, P_0) \quad (26)$$

Definito lo stato di riferimento P_0 come quello stato in cui l'energia interna è nulla, l'energia interna specifica sarà soltanto funzione di pressione e temperatura:

$$u = u(p, T) \quad (27)$$

Allo stesso modo dalla (16) l'entalpia per unità di massa sarà funzione di pressione e temperatura:

$$h = h(p, T) \quad (28)$$

Differente è la spiegazione della dipendenza dalle altre grandezze termodinamiche dell'entropia specifica. Infatti, il Secondo Principio della Termodinamica scritto secondo l'enunciato di Clausius-Plank [3] per un processo ciclico C è:

$$\oint_C \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad (29)$$

dove δQ è il calore scambiato in un tratto infinitesimo del processo C e T la temperatura del termostato con cui avviene lo scambio termico. Facendo ricorso alla circuitazione di una grandezza di stato, l'entropia, che è nulla, l'enunciato può essere riformulato come segue:

$$\oint_C \frac{\delta Q}{T} \leq \oint_C dS \quad (30)$$

Introducendo la generazione di entropia S_i sempre positiva, si può riscrivere il Secondo principio per un processo non ciclico P utilizzando un'uguaglianza:

$$\int_p \frac{\delta Q}{T} + S_i = \Delta S \quad (31)$$

Per processi reversibili riscrivendo il principio in termini massici e in forma differenziale si ha:

$$\frac{\delta q_{rev}}{T} = ds \quad (32)$$

dove ds è la variazione infinitesima di entropia.

Dalla equazione costitutiva del calore (22) e dalla (32), anche l'entropia specifica, per un sistema omogeneo, essendo anch'essa funzione di stato, può essere espressa come grandezza dipendente della pressione, della temperatura e dello stato termodinamico di riferimento P_0 :

$$s = s(p, T, P_0) \quad (33)$$

Definito lo stato P_0 , l'entalpia specifica risulta essere esprimibile come funzione di due sole grandezze termodinamiche, in tal caso pressione e temperatura:

$$s = s(p, T) \quad (34)$$

È possibile invertire le funzioni precedenti per ottenere pressione e temperatura, note due altre grandezze termodinamiche:

$$p = p(T, h) \quad (35)$$

$$p = p(T, s) \quad (36)$$

$$T = T(p, s) \quad (37)$$

$$T = T(p, h) \quad (38)$$

Introducendo le funzioni (35), (36), (37) e (38) nelle funzioni (28) e (34), si possono ottenere anche le seguenti relazioni che esprimono la reciproca dipendenza tra entropia ed entalpia oltre che da pressione e temperatura:

$$s = s(T, h) \quad (39)$$

$$h = h(T, s) \quad (40)$$

$$h = h(p, s) \quad (41)$$

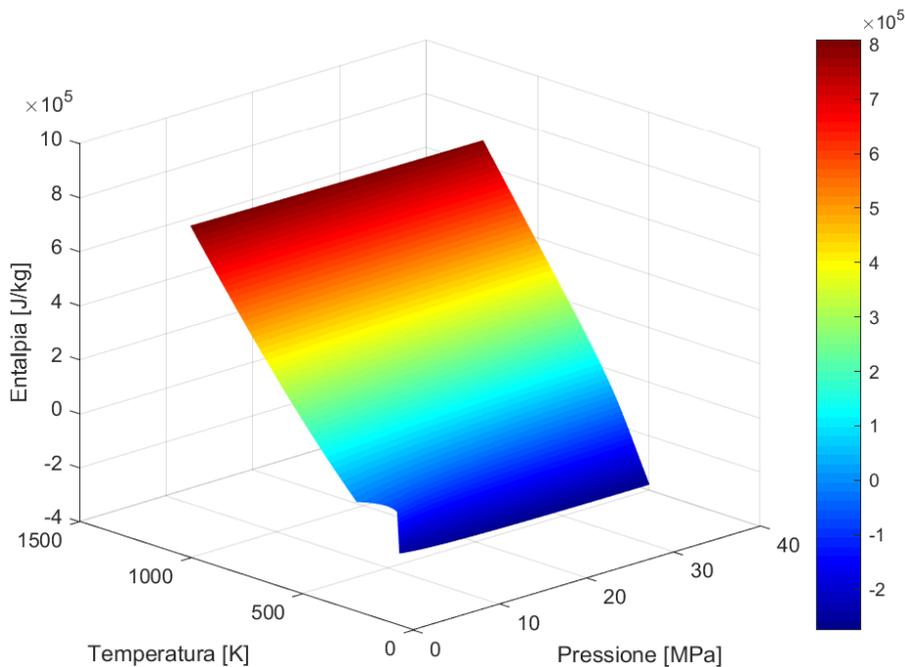
$$s = s(p, h) \quad (42)$$

Il primo obiettivo della trattazione consiste nella creazione di funzioni all'interno del software Matlab, in grado di fornire il valore di una grandezza termodinamica, noto il valore di altre due grandezze.

Le proprietà termodinamiche sono estrapolate dal programma EES®, successivamente, vengono importate nell'ambiente Matlab, dove verranno utilizzate per determinare il valore della funzione in un determinato stato termodinamico.

6.1 Funzione $h=h(p,T,x)$

In questo paragrafo si descrive la realizzazione della funzione Matlab “h_pT.m” che fornisce il valore di entalpia, noto il valore di pressione e temperatura in un preciso stato termodinamico. In primo luogo, si rappresenta la funzione $h = h(p, T)$ e la superficie che ne deriva fornisce indicazioni rilevanti relativamente alla dipendenza dell'entalpia dalle altre grandezze termodinamiche (Vedi Fig. 13).



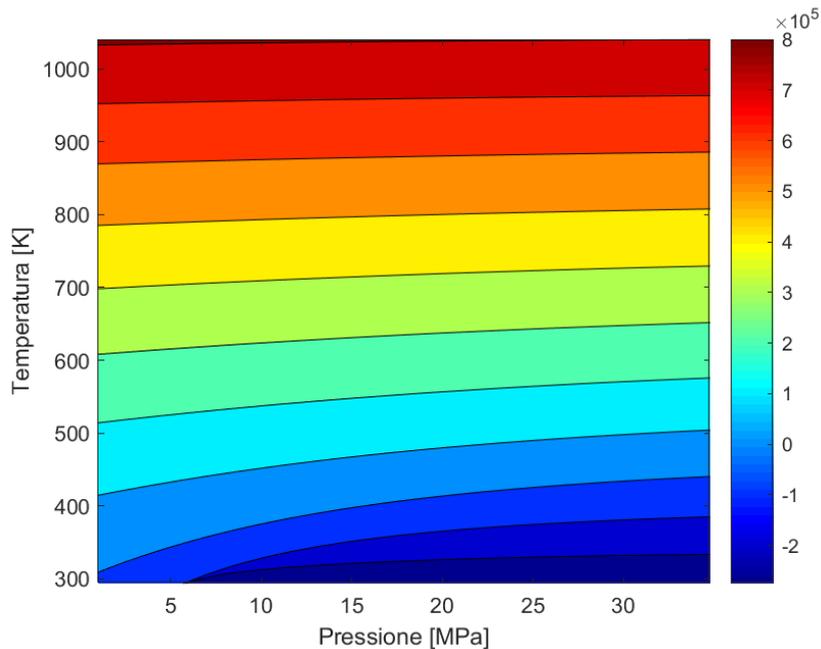


Figura 13 Andamento dell'entalpia della CO_2 in funzione di pressione e temperatura

In particolare, si osserva un andamento pressoché lineare dell'entalpia con la temperatura, soprattutto per alti valori di pressione e temperatura, mentre la dipendenza dalla pressione diviene trascurabile. Ciò si spiega con un avvicinamento, a temperature elevate, del comportamento del biossido di carbonio a quello di un gas ideale per il quale l'entalpia è funzione della sola temperatura:

$$h = h_0 + \bar{c}_p (T - T_0) \quad (43)$$

Il processo di generazione della funzione Matlab ha inizio con la discretizzazione di intervalli di pressione e temperatura all'interno dei quali si ha interesse a ricavare il corrispondente valore di entalpia. Proprio per la maggiore dipendenza dell'entalpia dalla temperatura rispetto alla pressione si utilizzerà una discretizzazione meno fine per l'intervallo delle pressioni e una più fine per l'intervallo delle temperature.

In prima istanza nell'ambiente EES si realizza un vettore \vec{p} di 152 elementi, contenenti valori di pressione nell'intervallo $[1 \cdot 10^6, 350 \cdot 10^5]$ Pa, che include ampiamente i valori che ricorrono nei cicli che utilizzano la CO_2 come fluido di lavoro in condizioni supercritiche e transcritiche [14-22]. In particolare, definito l'intervallo e il numero di elementi del vettore, fissato considerando il numero massimo di variabili memorizzabili in EES (6000 per ogni

simulazione), si ricava il passo tra i successivi elementi del vettore all'interno dell'intervallo come:

$$\Delta p = \frac{p_{sup} - p_{inf}}{N} \quad (44)$$

dove p_{sup} è l'estremo superiore dell'intervallo, p_{inf} è l'estremo inferiore e N il numero di elementi del vettore. In tal modo il generico elemento p_{i+1} del vettore delle pressioni \vec{p} , è ottenuto come:

$$p_{i+1} = p_i + \Delta p \quad (45)$$

dove p_i è l'elemento i -esimo che precede l'elemento p_{i+1} nel vettore.

Fissando come valore iniziale il limite inferiore dell'intervallo e iterando la risoluzione della equazione (45) per i restanti 152 elementi del vettore, si determina il vettore \vec{p} .

La sintassi in EES fa ricorso al comando "DUPLICATE" ed è la seguente :

```
DUPLICATE i=1;N
p[j]=pinf+dp*(i-1)
END
```

Analogamente si genera un vettore \vec{T} di 380 elementi contenente valori di temperatura compresi nel range [293.15 K, 1023.15 K], che sono i valori estremi di temperatura tipici di cicli termodinamici a CO₂ supercritica e transcritica [14-22]. Anche in questo caso si determina il passo tra gli elementi del vettore delle temperature:

$$\Delta T = \frac{T_{sup} - T_{inf}}{N} \quad (46)$$

Il generico elemento T_{i+1} del vettore è determinato a partire dall'elemento precedente T_i , noto il passo ΔT secondo la seguente equazione:

$$T_{i+1} = T_i + \Delta T \quad (47)$$

Iterando il procedimento per ogni elemento del vettore si genera il vettore di temperature \vec{T} desiderato:

```

DUPLICATE i=1;N
T[i]=Tin+dT*(i-1)
END

```

Una volta realizzata la discretizzazione degli intervalli di pressione e temperatura, si procede con il calcolo dell'immagine della funzione $h = h(p, T)$ corrispondente alle varie coppie di valori di pressione e temperatura contenuti nei due vettori precedentemente generati.

A tal fine si utilizza la funzione di EES "enthalpy" che fornisce l'entalpia specifica di una sostanza per una coppia di grandezze termodinamiche. Si realizza, pertanto, una matrice \mathbf{H} in cui il generico elemento $h_{i,j}$ costituisce il valore di entalpia corrispondente all' i -esimo valore di temperatura del vettore \vec{T} e al j -esimo valore di pressione del vettore \vec{p} :

$$h_{i,j} = h(T_i, p_j) \quad (48)$$

La costruzione della matrice avviene concatenando due volte il comando "DUPLICATE" di EES, calcolando il valore di entalpia per all' i -esimo valore di temperatura e il j -esimo valore di pressione mediante la funzione "enthalpy" e andando a collocare il valore ottenuto nella cella che occupa la i -esima riga e la j -esima colonna della matrice:

```

DUPLICATE k=i;N
DUPLICATE j=1;N
h[j;j]=enthalpy(carbondioxide;p=p[j];T=T[i])
END
END

```

Il passo successivo consiste nella creazione di un file dati importabile in Matlab in cui si riportano i vettori \vec{p} e \vec{T} e la matrice \mathbf{H}_1 .

Poiché la funzione deve essere applicabile anche nel caso in cui lo stato termodinamico si trovi all'interno della curva di saturazione della CO_2 , essa deve inevitabilmente richiedere come valore di input un'ulteriore grandezza, perché i gradi di libertà che caratterizzano lo stato termodinamico medesimo rimangono pari 2. Infatti, durante il cambiamento di fase pressione e temperatura restano costanti, mentre il valore dell'entalpia continua a variare. Per determinare

il valore di entalpia all'interno della curva limite è necessario fornire il valore del titolo, definito come il rapporto tra la massa di vapore e la massa totale di componente liquida e in forma di vapore:

$$x = \frac{m_v}{m_l + m_v} \quad (49)$$

Il valore di entalpia all'interno della curva di saturazione sarà dato da:

$$h = x h_{vap} + (1 - x) h_{liq} \quad (50)$$

dove h_{vap} e h_{liq} sono il valore di entalpia del vapore saturo e del liquido saturo alla pressione e alla temperatura di saturazione considerata. Pertanto, di qui deriva la necessità di importare in Matlab i valori di h_{liq} della curva limite inferiore e i valori di h_{vap} della curva limite superiore.

In modo del tutto analogo al precedente si generano in EES un vettore di pressioni $\overrightarrow{p_{sat}}$ di 1000 elementi che discretizza l'intervallo $[1 \cdot 10^6 \text{ Pa}, p_{crit}]$, dove p_{crit} è la pressione critica della CO_2 , ottenuta in EES mediante la funzione "pcrit(carbondioxide)", e un vettore di temperature $\overrightarrow{T_{sat}}$ in cui l'i-esimo termine T_{sat_i} è costituito dalla temperatura di saturazione corrispondente alla pressione i-esima p_{sat_i} del vettore delle pressioni, mediante il comando EES "T_sat":

```

DUPLICATE i=1;N
p[i]=pin+dp*(i)
T[i]=T_sat(carbondioxide;p=p[i])
END

```

Inoltre, si generano due vettori $\overrightarrow{h_{inf}}$ e $\overrightarrow{h_{sup}}$ che discretizzano rispettivamente i valori di entalpia sulla curva limite inferiore e su quella superiore tra i valori di temperatura rappresentati dagli estremi del vettore delle temperature di saturazione. Più precisamente, dato un valore di temperatura T_i del vettore $\overrightarrow{T_{sat}}$ e andando ad imporre un titolo pari a $x=0$, la funzione "enthalpy" di EES fornisce il valore di entalpia corrispondente allo stato termodinamico localizzato sulla curva limite inferiore (curva del liquido saturo), imponendo un titolo pari a 1, invece, restituisce il valore di entalpia alla temperatura data collocato sulla curva limite superiore (curva del vapore saturo):

```

DUPLICATE l=1;N
hinf[l]=enthalpy(carbondioxide;T=T_sat(carbondioxide;p=p[l];x=0)
END

```

```

DUPLICATE l=1;N
hsup[l]=enthalpy(carbondioxide;T=T_sat(carbondioxide;p=p[l];x=1)
END

```

In tal modo si crea un ulteriore file dati che possa essere importato in Matlab contenente i quattro precedenti vettori: $\overrightarrow{p_{sat}}$, $\overrightarrow{T_{sat}}$, $\overrightarrow{h_{inf}}$ e $\overrightarrow{h_{sup}}$.

Quindi, in sintesi, la funzione creata in Matlab sarà del tipo $h = h(p, T, x)$ e richiederà il titolo qualora la temperatura di input T coinciderà con la temperatura di saturazione alla pressione di input p .

In primo luogo, si importano i vettori di pressione, temperatura, entalpia sulla curva limite inferiore ed entalpia sulla curva limite superiore e la matrice delle entalpie in ambiente Matlab e vi si generano altrettanti vettori e matrici.

Dati i valori di input di pressione p e temperatura T della funzione, in aggiunta al titolo x , si determina se lo stato termodinamico si trova all'interno della curva di saturazione. A tale scopo si ricava la temperatura di saturazione corrispondente alla pressione di input: essa viene ottenuta mediante un'interpolazione lineare tra gli elementi del vettore $\overrightarrow{p_{sat}}$ in cui la pressione p è compresa e i corrispondenti valori del vettore delle temperature di saturazione $\overrightarrow{T_{sat}}$:

$$\frac{T_{sat} - T_{sat}^i}{T_{sat}^{i+1} - T_{sat}^i} = \frac{p - p_{sat}^i}{p_{sat}^{i+1} - p_{sat}^i}$$

Da cui:

$$T_{sat} = T_{sat}^i + \frac{p - p_{sat}^i}{p_{sat}^{i+1} - p_{sat}^i} (T_{sat}^{i+1} - T_{sat}^i) \quad (51)$$

Se la T_{sat} ottenuta è pari alla temperatura di input T si procede al calcolo dell'entalpia come segue:

- si determinano gli elementi p_{sat}^i e p_{sat}^{i+1} del vettore $\overrightarrow{p_{sat}}$ in cui la pressione di input è compresa

- si ricava l'entalpia del liquido saturo corrispondente alle pressione di input per interpolazione lineare a partire dal vettore $\overrightarrow{h_{inf}}$:

$$\frac{p - p_{sat}^i}{p_{sat}^{i+1} - p_{sat}^i} = \frac{h_{inf} - h_{inf}^i}{h_{inf}^{i+1} - h_{inf}^i}$$

Da cui:

$$h_{inf} = h_{inf}^i + \frac{p - p_{sat}^i}{p_{sat}^{i+1} - p_{sat}^i} (h_{inf}^{i+1} - h_{inf}^i) \quad (52)$$

- in modo similare si ricava il valore di entalpia di vapore saturo corrispondente alla pressione in input p :

$$\frac{p - p_{sat}^i}{p_{sat}^{i+1} - p_{sat}^i} = \frac{h_{sup} - h_{sup}^i}{h_{sup}^{i+1} - h_{sup}^i}$$

Da cui:

$$h_{sup} = h_{sup}^i + \frac{p - p_{sat}^i}{p_{sat}^{i+1} - p_{sat}^i} (h_{sup}^{i+1} - h_{sup}^i) \quad (53)$$

- infine, noto il titolo x come valore di input, si ottiene l'entalpia, output della funzione "h_pT.m":

$$h = x h_{sup} + (1 - x) h_{inf} \quad (54)$$

Se invece la temperatura è diversa dalla temperatura di saturazione alla pressione di input la CO₂ può trovarsi in tre possibili stati termodinamici:

- se la temperatura è inferiore alla temperatura di saturazione la CO₂ si trova allo stato di liquido sottoraffreddato;
- se la temperatura è invece superiore alla temperatura di saturazione la CO₂ si trova allo stato di vapore surriscaldato;

- se la temperatura è superiore alla temperatura critica la CO₂ si trova allo stato supercritico.

In tal caso l'entalpia è ottenuta per doppia interpolazione lineare utilizzando la matrice \mathbf{H}_1 :

- si interpola linearmente tra la colonna j e la colonna $j+1$, dove j e $j+1$ sono anche gli indici del vettore delle pressioni \vec{p} in cui la pressione di input è compresa, ottenendo un vettore colonna in cui ogni termine h_i è calcolato come segue:

$$\frac{h_i - h_{i,j}}{h_{i,j+1} - h_{i,j}} = \frac{p - p_j}{p_{j+1} - p_j}$$

Da cui:

$$h_i = h_{i,j} + \frac{p - p_j}{p_{j+1} - p_j} (h_{i,j+1} - h_{i,j}) \quad (55)$$

- infine, si interpola tra le righe i e $i+1$ del vettore colonna ottenuto, dove i e $i+1$ sono anche gli indici degli elementi del vettore delle temperature \vec{T} in cui la temperatura di input risulta compresa:

$$\frac{h - h_i}{h_{i+1} - h_i} = \frac{T - T_i}{T_{i+1} - T_i}$$

- si ottiene il valore di entalpia di output fornito dalla funzione "h_pT.m":

$$h = h_i + \frac{T - T_i}{T_{i+1} - T_i} (h_{i+1} - h_i) \quad (56)$$

Si è effettuata un'analisi dell'accuratezza della funzione Matlab mediante un confronto con la corrispondente funzione in EES. Si genera un vettore delle pressioni e uno delle temperature entrambi di 75 elementi che discretizzano gli intervalli di pressione e temperatura di applicabilità della funzione e si calcola per ciascuna coppia di elementi di pressione e temperatura il corrispondente valore di entalpia, ottenuto in un primo caso utilizzando la funzione "enthalpy" di EES e successivamente la funzione Matlab "h_pT.m". Dal confronto dei valori ottenuti, si stimano l'errore assoluto e quello relativo percentuale generato dalla funzione Matlab:

$$err_{assoluto} = h_{funzione} - h_{EES} \quad (57)$$

$$err_{relativo\%} = \left| \frac{h_{funzione} - h_{EES}}{h_{EES}} \right| \quad (58)$$

Si osserva che, sebbene l'errore assoluto raggiunga valori massimi di 200 J/kg (Fig.14), l'errore relativo generato è sempre inferiore all'1% (Fig.15), ad eccezione di una regione ristretta in cui l'entalpia fornita da EES assume valori molto bassi e prossimi allo zero, che giustifica errori relativi massimi del 9%. Considerato ciò si può affermare che l'accuratezza della funzione sia accettabile.

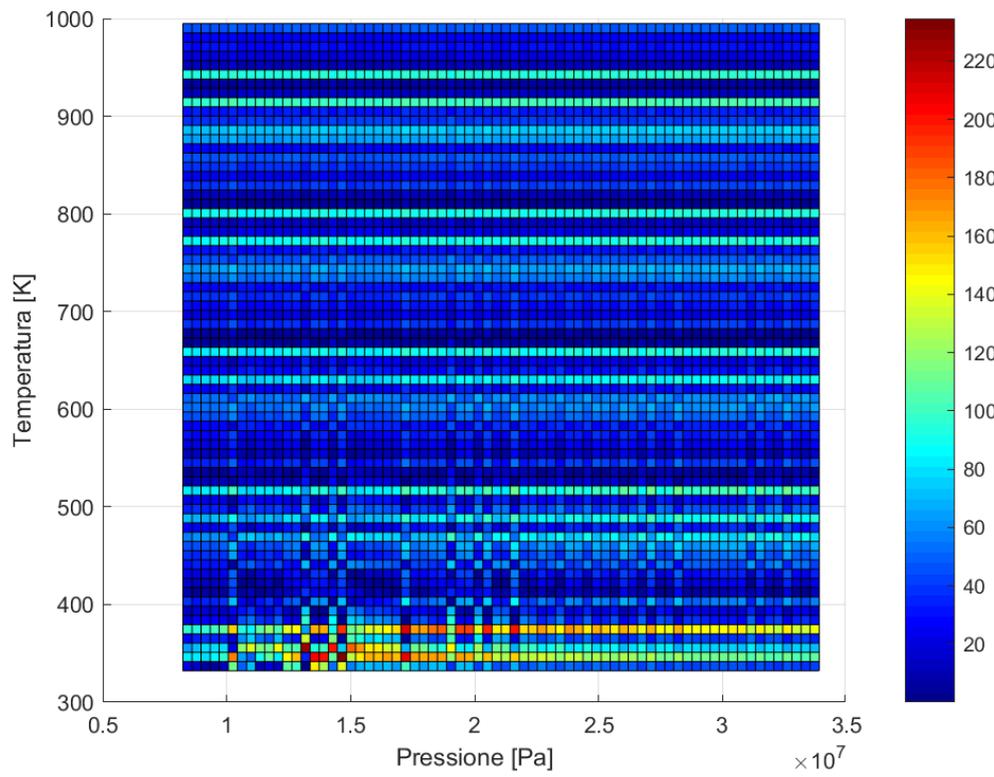
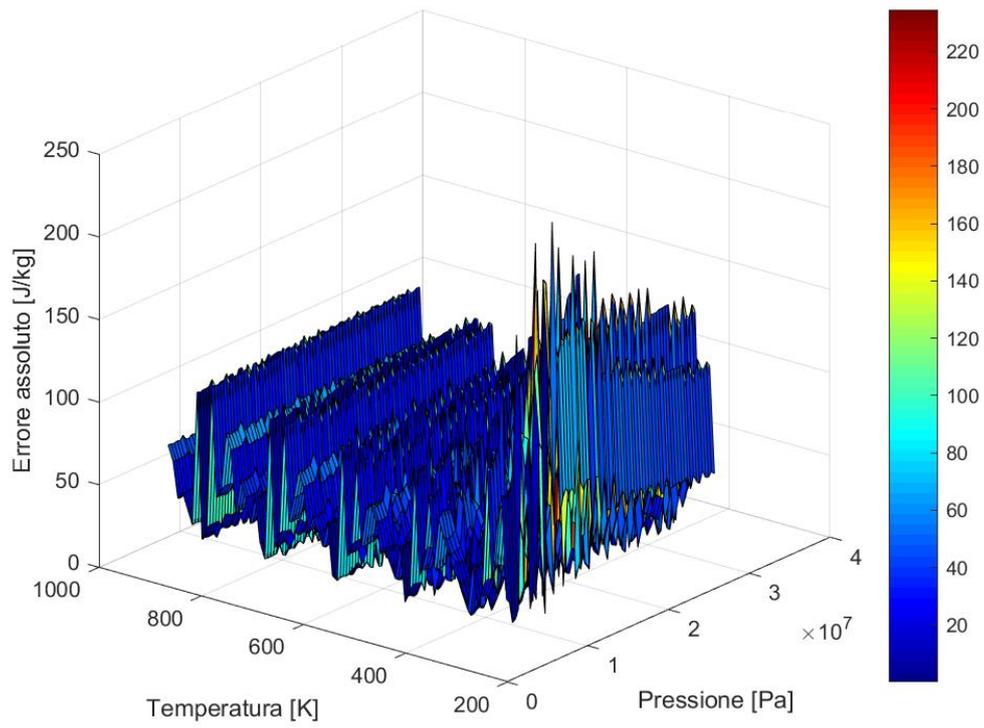


Figura 14 Errore assoluto generato dalla funzione "h_pT.m"

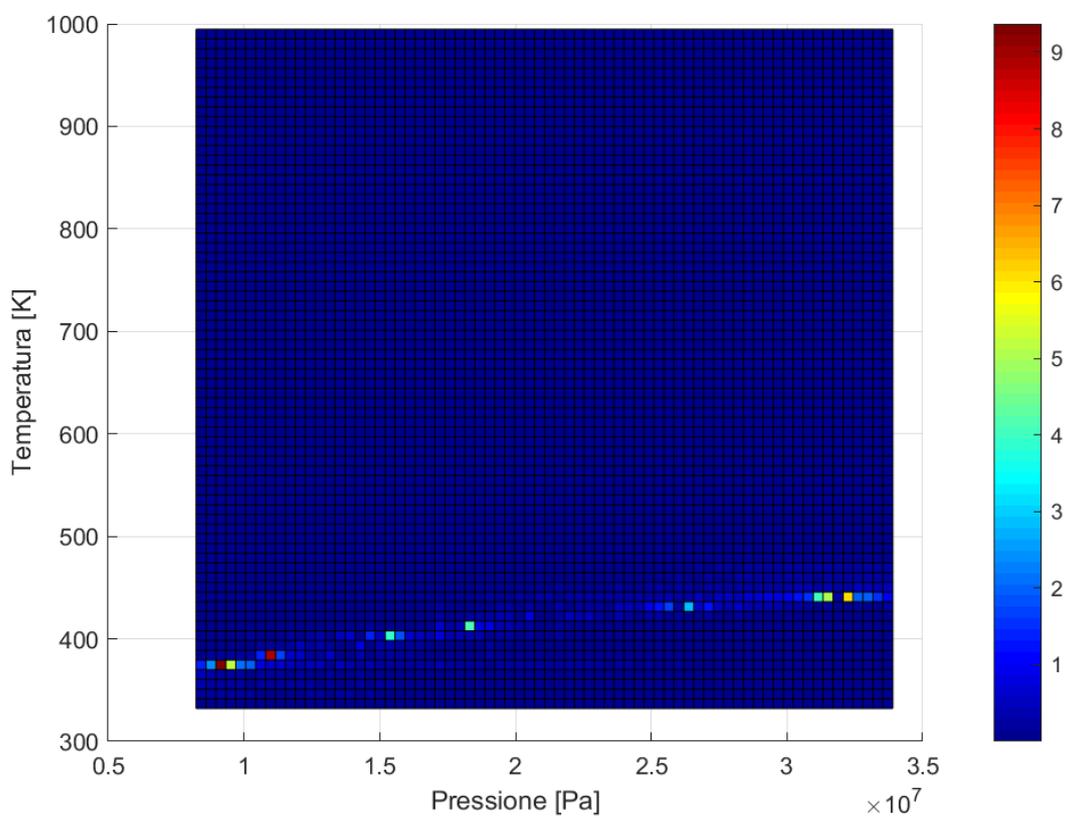
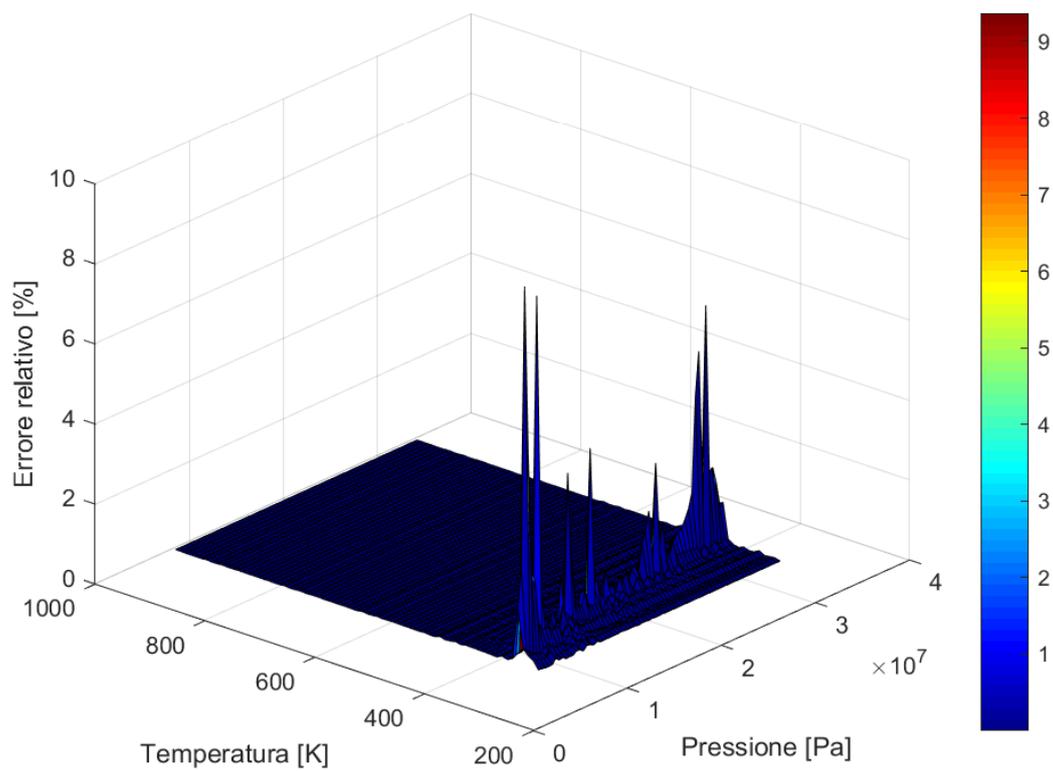
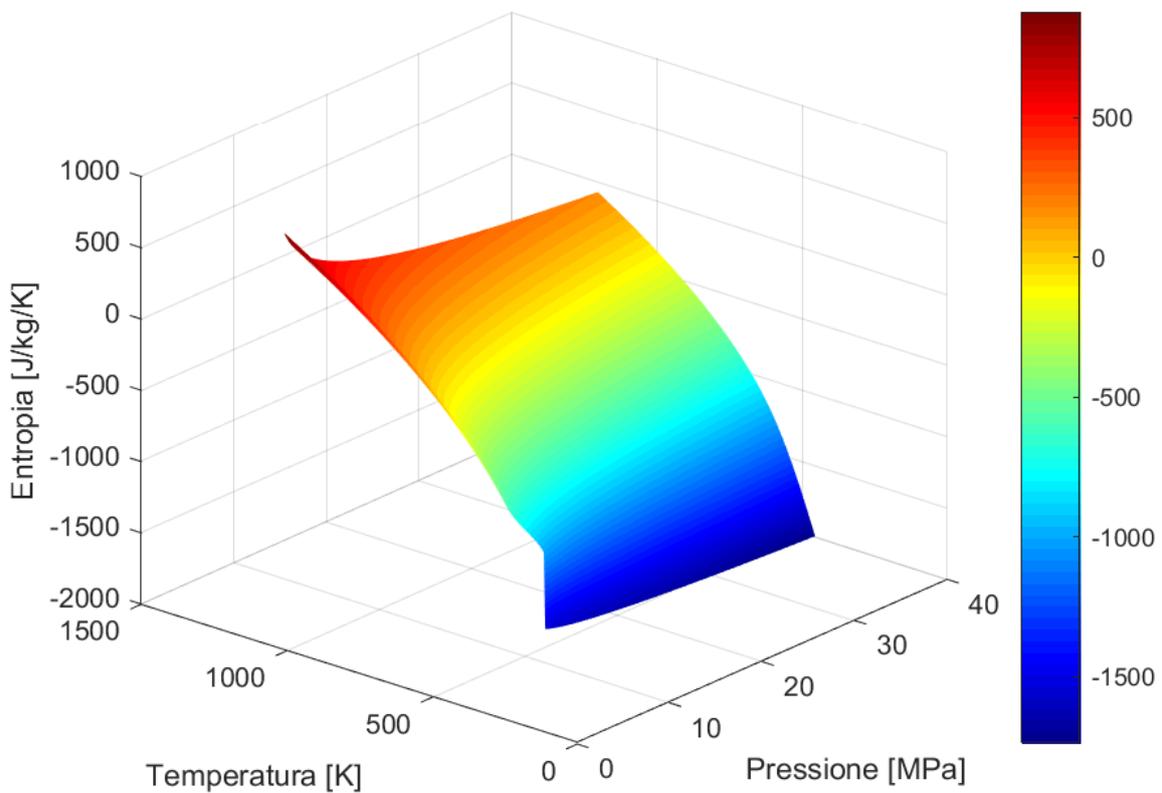


Figura 15 Errore relativo generato dalla funzione "h_pT.m"

6.2 Funzione $s=s(p,T,x)$

In modo simile a quanto svolto per la funzione precedente si realizza la funzione Matlab “s_pT.m”, che fornisce il valore di entropia specifica dati i valori di input di temperatura, pressione e, se lo stato termodinamico è incluso nella curva di saturazione della CO₂, il titolo. Si rappresenta l’immagine della funzione $s = s(p, T)$ per i valori di pressione e temperatura di interesse (Fig.16)



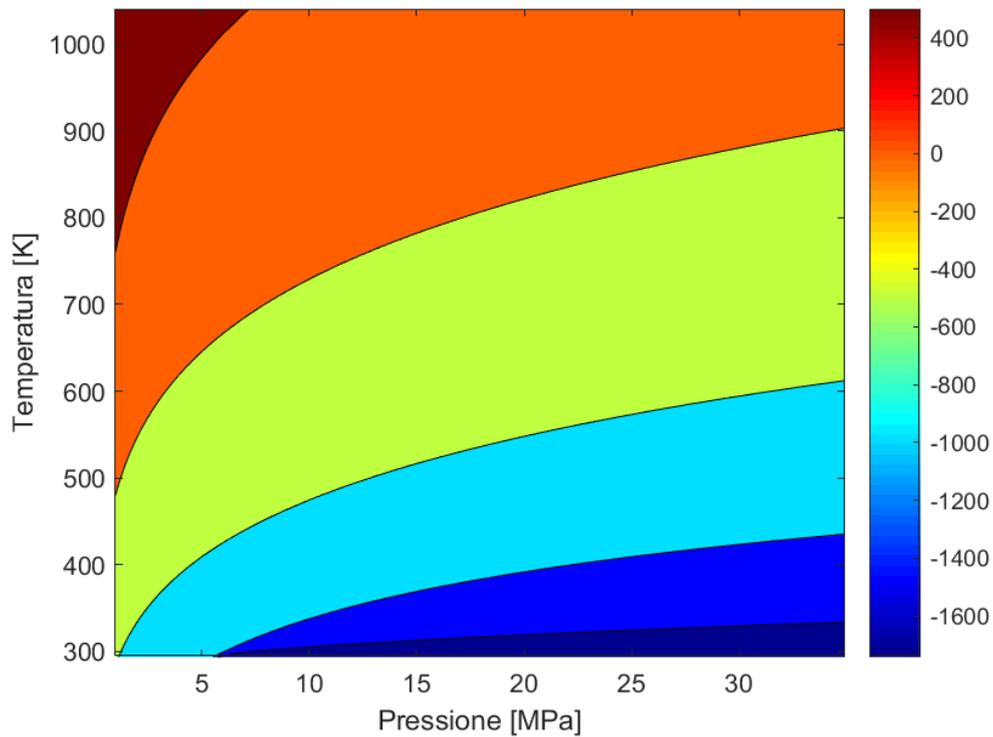


Figura 16 Andamento dell'entropia della CO₂ in funzione di pressione e temperatura

Si osserva una marcata dipendenza dell'entropia sia dalla temperatura che dalla pressione. Pertanto, si decide di infittire in egual misura la discretizzazione dei vettori di pressione e di temperatura creati di seguito. Come nel caso della funzione "h_pT.m", si generano in EES un vettore delle pressioni \vec{p} e un vettore delle temperature \vec{T} , ciascuno composto da 380 elementi, che discretizzano rispettivamente i medesimi intervalli $[1 \cdot 10^6 \text{ Pa}, 350 \cdot 10^5 \text{ Pa}]$ e $[293.15 \text{ K}, 1023.15 \text{ K}]$. Si costruisce una matrice \mathbf{S}_1 in cui il generico elemento $s_{i,j}$ corrisponde all'entropia calcolata per la i-esima temperatura e la j-esima pressione dei due precedenti vettori:

$$s_{i,j} = s(T_i, p_j) \quad (59)$$

La funzione EES impiegata è la funzione "entropy", che fornisce l'entropia date due grandezze termodinamiche di input:

```

DUPLICATE k=1;N
DUPLICATE j=1;N
s[j;k]=entropy(carbondioxide;p=p[k];T=T[j])
END
END

```

Si riportano i vettori e la matrice generati in un file dati importabile in Matlab.

All'interno della curva limite, l'entropia risulta univocamente determinata solo se unitamente a pressione e temperatura, viene anche fornito il titolo come parametro di input:

$$s = x s_{vap} + (1 - x) s_{liq} \quad (60)$$

dove s_{vap} e s_{liq} sono il valore di entropia del vapore saturo e del liquido saturo alla pressione e alla temperatura di saturazione considerata. Da qui deriva la necessità di importare in Matlab anche i vettori relativi ai valori di entropia sulla curva limite inferiore e su quella superiore.

Si generano in EES i vettori delle pressioni di saturazione $\overrightarrow{p_{sat}}$ e delle corrispondenti temperature di saturazione $\overrightarrow{T_{sat}}$ e i vettori delle entropie del liquido saturo $\overrightarrow{s_{inf}}$, per cui il titolo è nullo, e quello delle entropie del vapore saturo $\overrightarrow{s_{sup}}$, per le quali il titolo è unitario:

```
DUPLICATE I=1;N
```

```
sinf[I]=entropy(carbondioxide;T=T_sat(carbondioxide;p=p[I];x=0)
```

```
END
```

```
DUPLICATE I=1;N
```

```
ssup[I]=entropy(carbondioxide;T=T_sat(carbondioxide;p=p[I];x=1)
```

```
END
```

Si realizza un file dati in cui si riportano i quattro vettori: $\overrightarrow{p_{sat}}$, $\overrightarrow{T_{sat}}$, $\overrightarrow{s_{inf}}$ e $\overrightarrow{s_{sup}}$.

La fase successiva consiste nella creazione vera e propria della funzione "s_pT.m", funzione del tipo $s = s(p, T, x)$, che ha inizio importando tutti i vettori in Matlab e generandone altrettanti nello script della funzione.

Innanzitutto, si calcola dall'equazione (51) la temperatura di saturazione T_{sat} corrispondente alla pressione di input p .

Se la temperatura di input T è pari alla temperatura di saturazione T_{sat} , si calcolano l'entropia del liquido saturo e del vapore saturo corrispondenti a p :

- si determinano gli elementi p_i e p_{i+1} del vettore $\overrightarrow{p_{sat}}$ per cui la pressione di input è compresa
- si ricava l'entropia del liquido saturo corrispondente alla pressione di input per interpolazione lineare a partire dal vettore $\overrightarrow{s_{inf}}$:

$$\frac{p - p_{sat}^i}{p_{sat}^{i+1} - p_{sat}^i} = \frac{s_{inf} - s_{inf}^i}{s_{inf}^{i+1} - s_{inf}^i}$$

Da cui:

$$s_{inf} = s_{inf}^i + \frac{p - p_{sat}^i}{p_{sat}^{i+1} - p_{sat}^i} (s_{inf}^{i+1} - s_{inf}^i) \quad (61)$$

- in modo simile si ricava il valore di entropia di vapore saturo corrispondente alla pressione p :

$$\frac{p - p_{sat}^i}{p_{sat}^{i+1} - p_{sat}^i} = \frac{s_{sup} - s_{sup}^i}{s_{sup}^{i+1} - s_{sup}^i}$$

Da cui:

$$s_{sup} = s_{sup}^i + \frac{p - p_{sat}^i}{p_{sat}^{i+1} - p_{sat}^i} (s_{sup}^{i+1} - s_{sup}^i) \quad (62)$$

- il valore di entropia, output della funzione, “s_pT.m” è:

$$s = x s_{sup} + (1 - x) s_{inf} \quad (63)$$

In ogni altro caso l'entropia è ottenuta per doppia interpolazione lineare utilizzando la matrice

\mathbf{S}_1 :

- si interpola linearmente tra la colonna j e la colonna $j+1$, dove j e $j+1$ sono anche gli indici del vettore delle pressioni \vec{p} in cui la pressione di input è compresa, ottenendo un vettore colonna in cui ogni termine s_i è calcolato come segue:

$$\frac{s_i - s_{i,j}}{s_{i,j+1} - s_{i,j}} = \frac{p - p_j}{p_{j+1} - p_j}$$

Da cui:

$$s_i = s_{i,j} + \frac{p - p_j}{p_{j+1} - p_j} (s_{i,j+1} - s_{i,j}) \quad (64)$$

- infine, si interpola tra le righe i e $i+1$ del vettore colonna ottenuto, dove i e $i+1$ sono anche gli indici degli elementi del vettore delle temperature \vec{T} in cui la temperatura di input risulta compresa:

$$\frac{s - s_i}{s_{i+1} - s_i} = \frac{T - T_i}{T_{i+1} - T_i}$$

Dalla precedente equazione si ottiene il valore di entropia di output fornito dalla funzione “s_pT.m”:

$$s = s_i + \frac{T - T_i}{T_{i+1} - T_i} (s_{i+1} - s_i) \quad (65)$$

Si è condotta anche in tal caso uno studio dell’accuratezza della funzione generata, mediante confronto con i valori forniti dalla funzione “entropy” di EES, calcolando l’errore assoluto e l’errore relativo fornito dalla funzione:

$$err_{assoluto} = S_{funzione} - S_{EES} \quad (66)$$

$$err_{relativo\%} = \left| \frac{S_{funzione} - S_{EES}}{S_{EES}} \right| \quad (67)$$

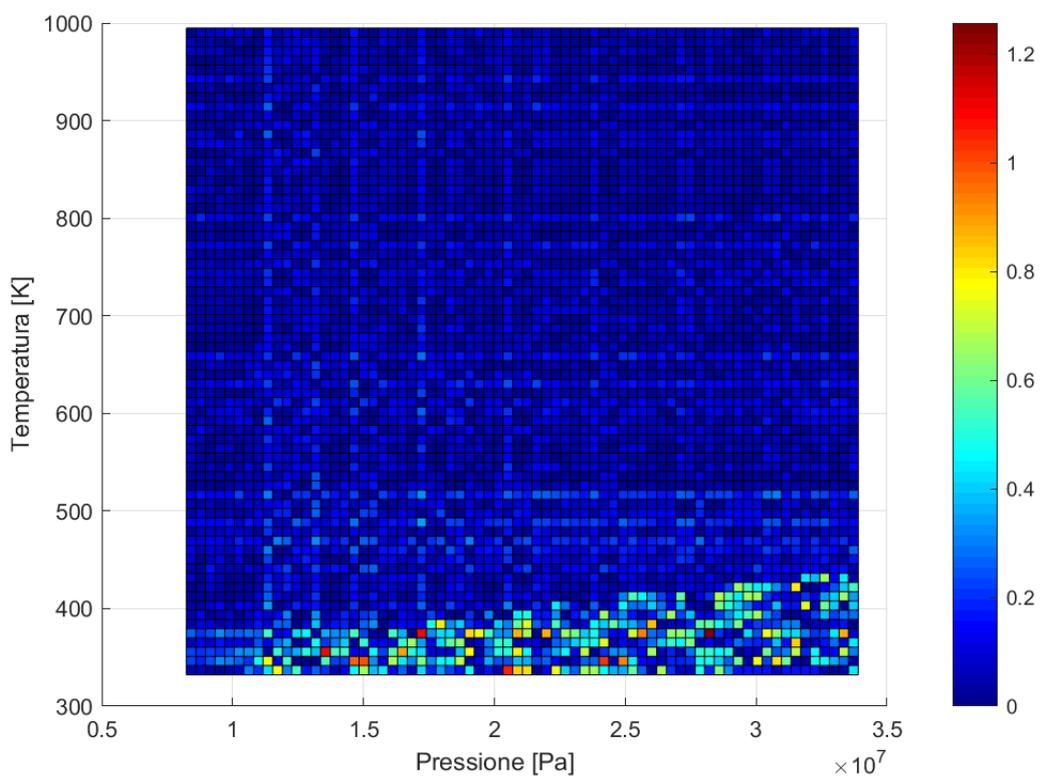
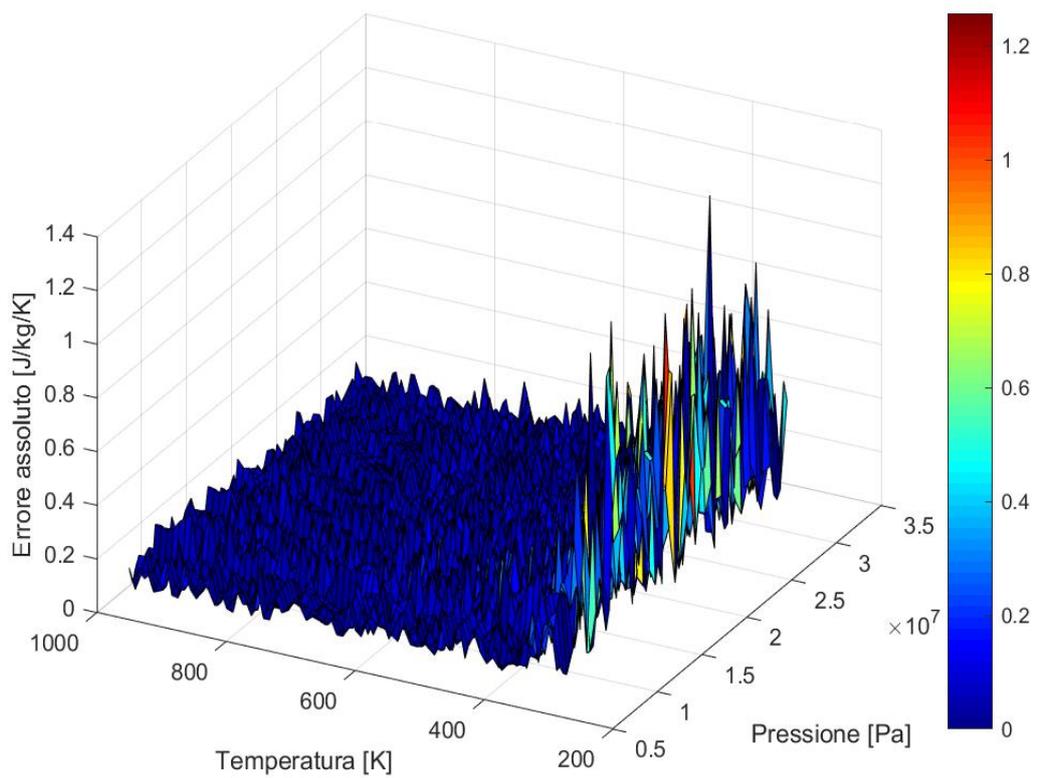


Figura 17 Errore assoluto generato dalla funzione "s_pT.m"

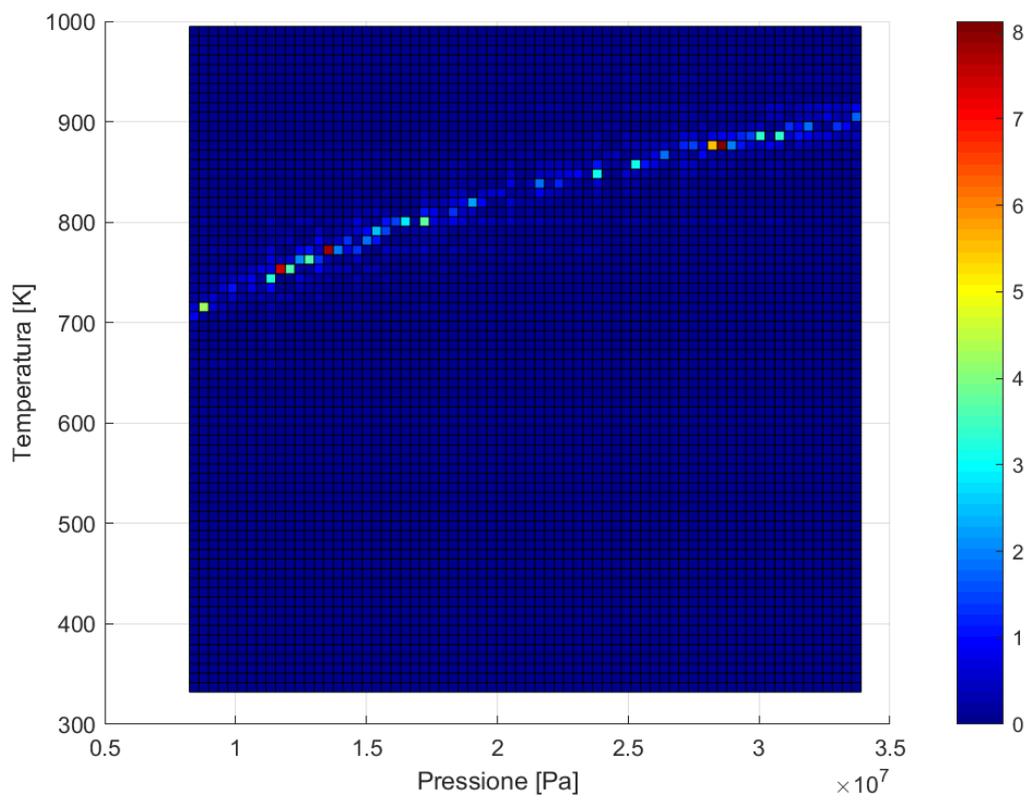
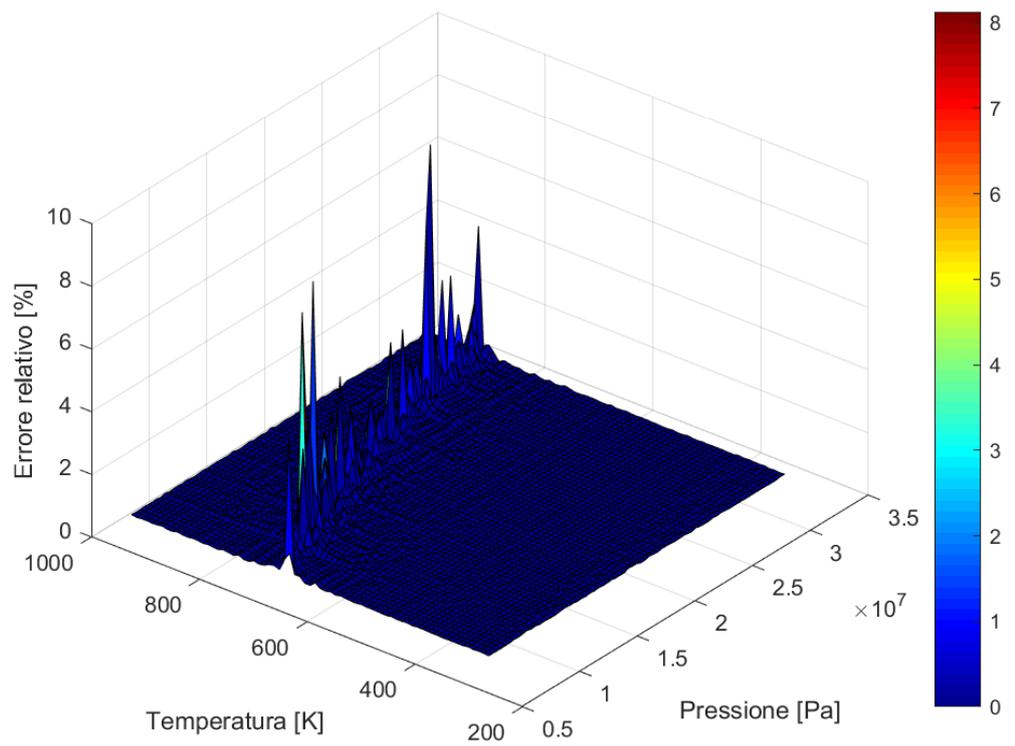


Figura 18 Errore relativo generato dalla funzione "s_pT.m"

Si osserva che in termini assoluti l'errore massimo connesso alla funzione generata è pari a 1.2 J/kg/K (Fig.17), trascurabili se rapportati al valore esatto fornito dalla funzione EES. L'errore relativo massimo (Fig.18), difatti, è pari all'8%, ma i valori più elevati sono localizzati soltanto in una regione ristretta laddove l'entropia fornita da EES ha un valore prossimo al valore nullo, perciò giustificabile. In tutti gli altri casi l'errore è inferiore all'1%.

6.3 Funzione $s=s(p,h)$

La funzione Matlab "s_ph.m" fornisce il valore di entropia, noto il valore di pressione e entalpia in un preciso stato termodinamico.

In modo del tutto analogo a quanto compiuto per funzione precedente, nell'ambiente EES si realizza un vettore \vec{p} di 380 elementi, contenenti valori di pressione nell'intervallo [$1 \cdot 10^6$ Pa, $350 \cdot 10^5$ Pa].

Similmente si genera un vettore di 380 elementi contenente valori di entalpia compresi nel range [$-4e4$ J/kg, $8e5$ J/kg], che sono i valori estremi di entalpia tipici di cicli termodinamici che impiegano la CO₂ come fluido di lavoro. Si determina il passo tra gli elementi del vettore delle entalpie:

$$\Delta h = \frac{h_{sup} - h_{inf}}{N} \quad (68)$$

Il generico elemento h_{i+1} del vettore è determinato a partire dall'elemento precedente h_i , noto il passo Δh secondo la seguente equazione:

$$h_{i+1} = h_i + \Delta h \quad (69)$$

Si procede con il calcolo dell'immagine della funzione $s = s(p, h)$ per le coppie di valori di pressione ed entalpia contenute nei vettori precedentemente generati. A tal fine si utilizza nuovamente la funzione di EES "entropy", che fornisce l'entropia di una sostanza per una coppia di grandezze termodinamiche. Si realizza la matrice \mathbf{S}_2 in cui il termine $s_{i,j} = s(p_i, h_j)$ collocato sulla riga i e colonna j è il valore di entropia corrispondente all' i -esimo valore di pressione del vettore \vec{p} e al j -esimo valore di entalpia del vettore \vec{p} :

DUPLICATE k=1;N

```

DUPLICATE l=1;N
s[l;k]=entropy(carbondioxide;p=p[l];h=h[k])
END
END

```

A differenza della funzione precedente, poiché il passaggio di fase è accompagnato sia da una variazione di entropia che da una variazione di entalpia, nota la pressione, non è necessario definire il titolo per individuare in maniera univoca lo stato termodinamico.

I vettori di pressione ed entalpia e la matrice delle entropie vengono salvati in un file dati. Si importano i vettori e la matrice delle entalpie in ambiente Matlab e si generano altrettanti vettori e matrici. L'entropia è ottenuta per doppia interpolazione lineare utilizzando la matrice \mathbf{S}_2 :

- si interpola linearmente tra la riga i e la riga $i+1$, dove i e $i+1$ sono anche gli indici del vettore delle pressioni in cui la pressione di input p è compresa, ottenendo un vettore riga in cui ogni termine s_j è calcolato come segue:

$$\frac{s_j - s_{i,j}}{s_{i+1,j} - s_{i,j}} = \frac{p - p_i}{p_{i+1} - p_i}$$

Da cui:

$$s_j = s_{i,j} + \frac{p - p_i}{p_{i+1} - p_i} (s_{i+1,j} - s_{i,j}) \quad (70)$$

- si interpola tra i termini j e $j+1$ del vettore riga ottenuto, dove j e $j+1$ sono anche gli indici degli elementi del vettore delle entalpie in cui l'entalpia di input risulta compresa:

$$\frac{s - s_j}{s_{i+1} - s_j} = \frac{h - h_j}{h_{j+1} - h_j}$$

- dalla precedente equazione si ottiene il valore di output di entropia fornito dalla funzione "s_ph.m":

$$s = s_j + \frac{h - h_j}{h_{j+1} - h_j} (s_{i+1} - s_j) \quad (71)$$

Si è condotta successivamente un'analisi dell'accuratezza della funzione così realizzata, realizzando in EES due vettori di 75 elementi ciascuno che discretizzano i due intervalli di pressione ed entalpia in esame. Si calcolano in EES i valori corrispondenti di entropia e si confrontano con quelli ottenuti con la funzione "s_ph.m", determinando l'errore assoluto e relativo dei secondi rispetto ai primi:

$$err_{assoluto} = S_{funzione} - S_{EES} \quad (72)$$

$$err_{relativo} = \left| \frac{S_{funzione} - S_{EES}}{S_{EES}} \right| \quad (73)$$

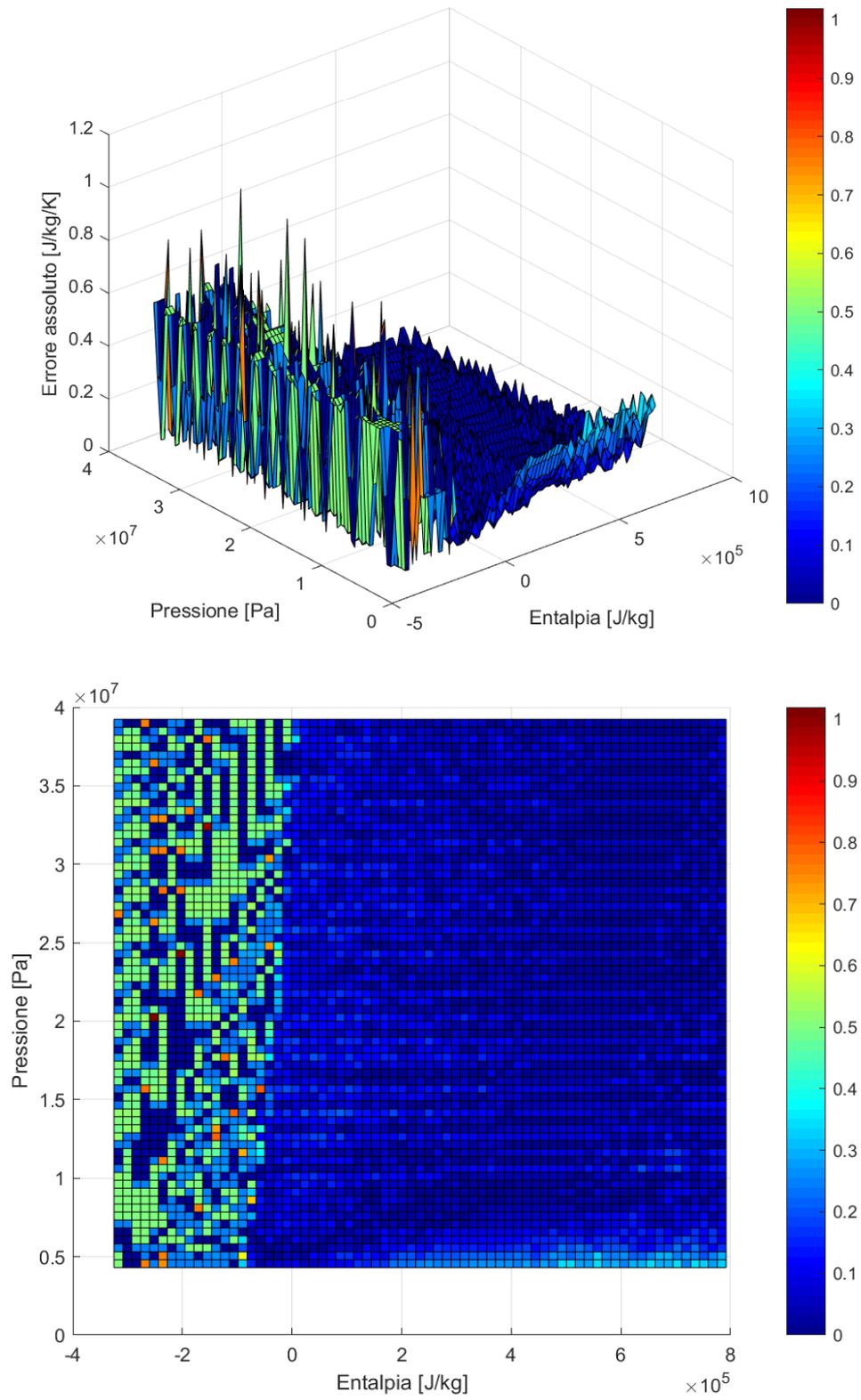


Figura 19 Errore assoluto generato dalla funzione "s_ph.m" con sola doppia interpolazione sul piano p-h.

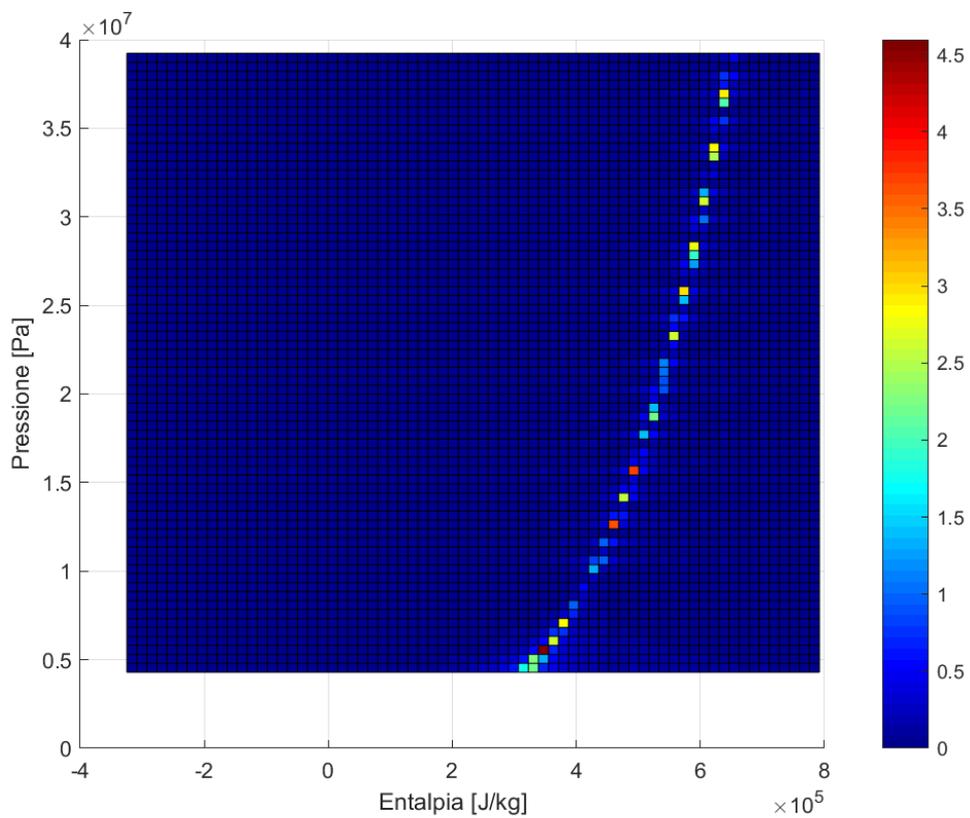
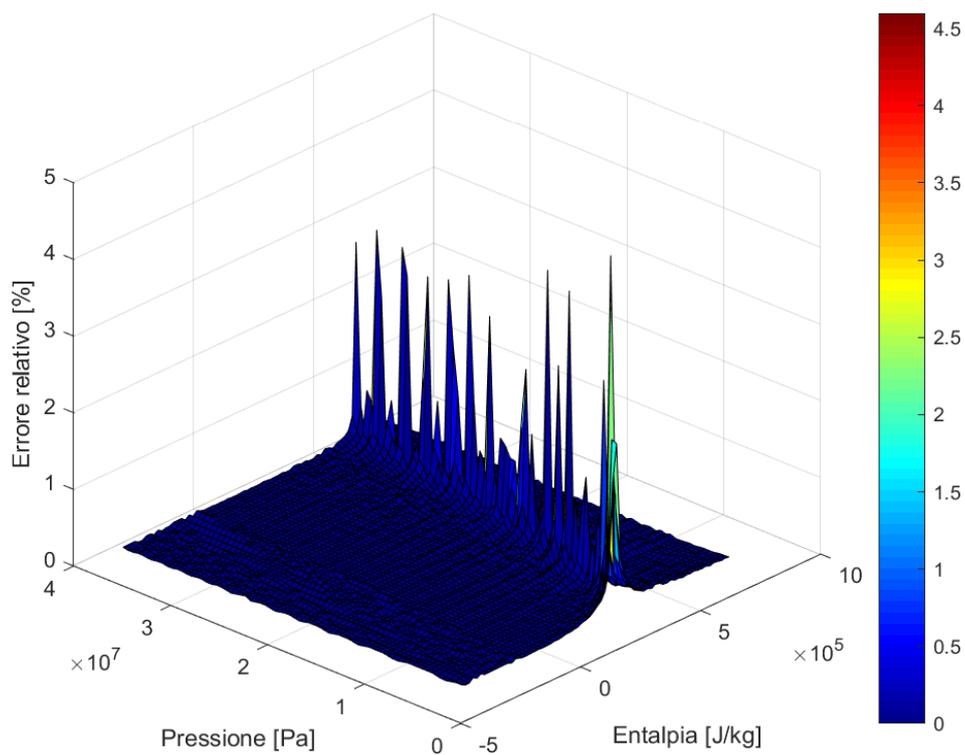


Figura 20 Errore relativo generato dalla funzione "s_ph.m" con sola doppia interpolazione sul piano p-h.

L'errore relativo (Fig. 20) risulta inferiore allo 0.5 % in gran parte del piano p-h, ad eccezione di una regione ristretta dove raggiunge un massimo del 4.5%, motivabile con i valori prossimi a 0 dell'entalpia. Tuttavia, dati i valori apprezzabili di errore assoluto (Fig. 19) delle entropie fornite da Matlab rispetto a quelle fornite da EES in prossimità della curva limite a causa anche di un comportamento fortemente non lineare del fluido in tale regione, si propone di seguito una via alternativa al calcolo dell'entropia da parte della funzione Matlab.

Nel solo caso in cui lo stato termodinamico si collochi all'interno della curva di saturazione della CO₂, l'entropia viene calcolata utilizzando indirettamente il titolo. L'entropia per una miscela bifase liquido-vapore può essere ottenuta come segue dalla equazione (60).

Pertanto, in primo luogo, si crea in EES un vettore delle pressioni $\overrightarrow{p_{sat}}$ che discretizzi l'intervallo $[1 \cdot 10^6 \text{ Pa}, p_{crit}]$. Si genera un vettore delle entalpie di liquido saturo e uno delle entalpie di vapore saturo $\overrightarrow{h_{inf}}$ e $\overrightarrow{h_{sup}}$, oltre a un vettore delle entropie di liquido saturo e uno delle entropie di vapore saturo $\overrightarrow{s_{inf}}$ e $\overrightarrow{s_{sup}}$, corrispondenti alle temperature di saturazione relative ai termini del vettore delle pressioni, imponendo nel primo caso un titolo pari a 0 e nel secondo un titolo pari a 1.

Dati i valori di input di pressione ed entalpia, si determina se lo stato termodinamico si trova all'interno della curva limite:

- se la pressione è minore della pressione critica, si ricavano i valori di entalpia del liquido saturo e del vapore saturo corrispondenti alla pressione di input p per interpolazione lineare sfruttando i vettori $\overrightarrow{p_{sat}}$, $\overrightarrow{h_{inf}}$ e $\overrightarrow{h_{sup}}$:

$$h_{inf} = h_{inf}^i + \frac{p - p_{sat}^i}{p_{sat}^{i+1} - p_{sat}^i} (h_{inf}^{i+1} - h_{inf}^i) \quad (74)$$

$$h_{sup} = h_{sup}^i + \frac{p - p_{sat}^i}{p_{sat}^{i+1} - p_{sat}^i} (h_{sup}^{i+1} - h_{sup}^i) \quad (75)$$

- In modo analogo si calcolano le entropie del liquido e vapore saturo:

$$s_{inf} = s_{inf}^i + \frac{p - p_{sat}^i}{p_{sat}^{i+1} - p_{sat}^i} (s_{inf}^{i+1} - s_{inf}^i) \quad (76)$$

$$s_{sup} = s_{sup}^i + \frac{p - p_{sat}^i}{p_{sat}^{i+1} - p_{sat}^i} (s_{sup}^{i+1} - s_{sup}^i) \quad (77)$$

Se l'entalpia di input h è compresa tra l'entalpia del vapore saturo e l'entalpia del liquido saturo, ovvero:

$$h_{inf} \leq h \leq h_{sup}$$

allora lo stato termodinamico si trova all'interno della curva limite.

Si ricava il titolo come:

$$x = \frac{h - h_{inf}}{h_{sup} - h_{inf}} \quad (78)$$

Infine, si ottiene il valore di output di entropia come:

$$s = x s_{sup} + (1 - x) s_{inf} \quad (79)$$

In ogni altro caso, ossia se la pressione di input è maggiore della pressione critica oppure se la pressione è inferiore a quella critica ma l'entalpia non è compresa tra i due valori sulla curva limite, l'entropia di output è calcolata per semplice interpolazione lineare dalla matrice \mathbf{S}_2 , equazioni (70) e (71). Si osserva come in questo caso l'errore medio all'interno della curva limite si sia ridotto in modo apprezzabile (Fig. 21) rispetto al semplice interpolazione lineare su tutto il dominio p-h. Inoltre, l'errore relativo massimo (Fig. 22) è dell'ordine del 4.5% ma giustificabile, come in precedenza, mediante i valori prossimi agli 0 J/kg/K forniti dalla funzione EES. In ogni altro caso l'errore è inferiore allo 0.5 %.

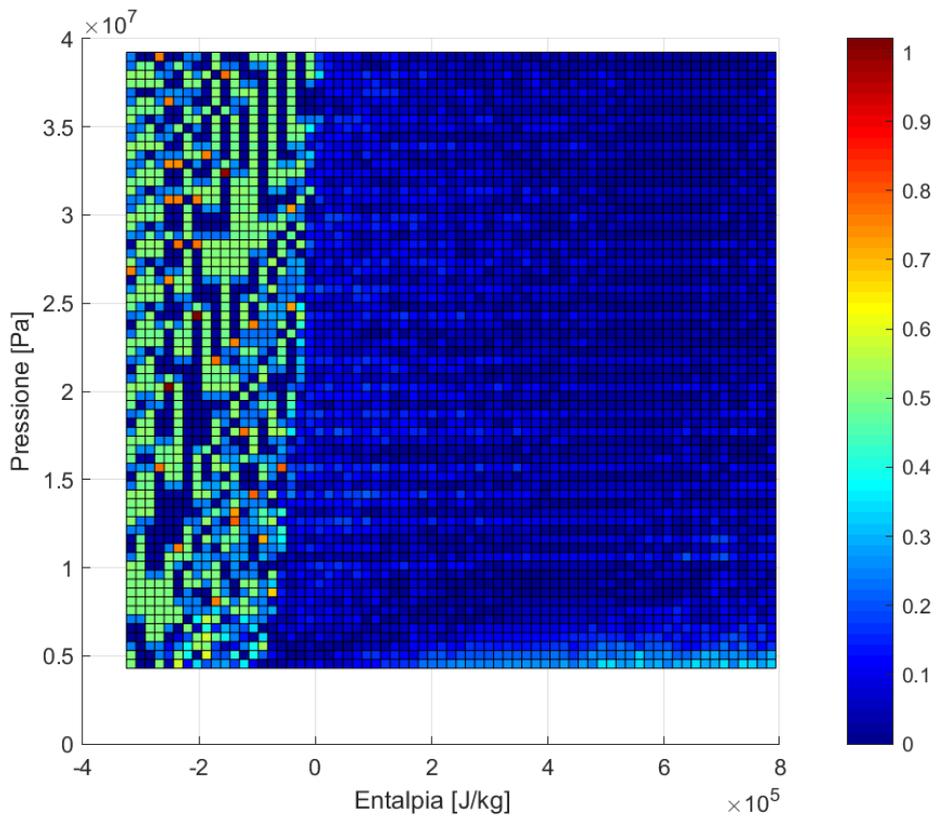
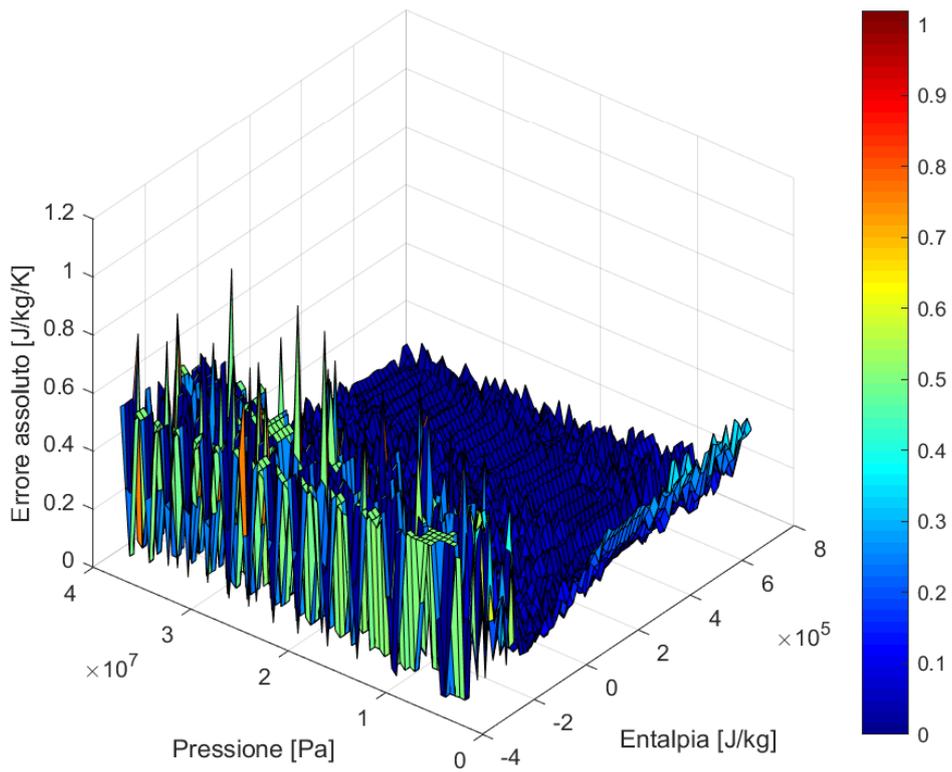


Figura 21 Errore assoluto generato dalla funzione "s_ph.m" facendo ricorso al titolo all'interno della curva limite

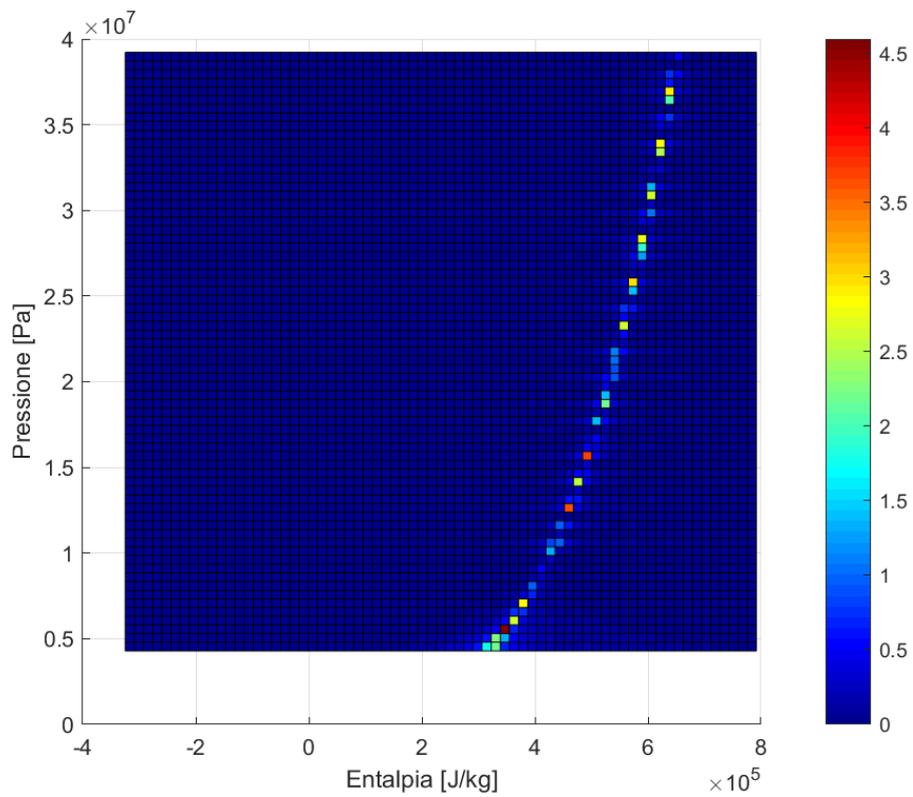
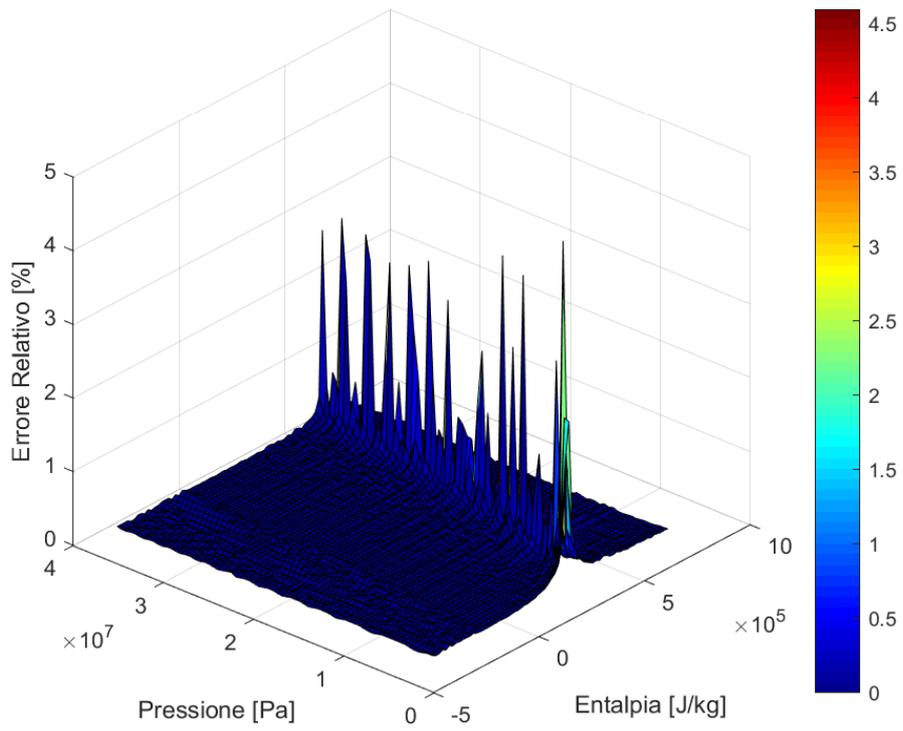


Figura 22 Errore relativo generato dalla funzione "s_ph.m" facendo ricorso al titolo all'interno della curva limite

6.4 Funzione $h=h(p,s)$

Nell'analisi di un ciclo termodinamico può rivelarsi utile ricavare l'entalpia in funzione della pressione e dell'entropia, come all'uscita di turbine e compressori per trasformazioni ideali in assenza di irreversibilità per cui l'entropia si mantiene costante.

Anche per la realizzazione della funzione "h_ps.m" si utilizza un primo approccio che fa ricorso una doppia interpolazione lineare indipendentemente dalla posizione dello stato termodinamico.

Si generano in ambiente EES il vettore delle pressioni \vec{p} di 152 elementi, che discretizza il solito intervallo $[1 \cdot 10^6 \text{ Pa}, 350 \cdot 10^5 \text{ Pa}]$ e il vettore delle entropie \vec{s} 380 che discretizza l'intervallo $[-2300 \text{ J/kg/K}, 500 \text{ J/kg/K}]$.

Definiti i limiti inferiore e superiore degli intervalli si determina il passo tra i termini dei due vettori. In particolare, per il vettore delle entropie:

$$\Delta s = \frac{s_{sup} - s_{inf}}{N} \quad (80)$$

Noto il passo e dato l'estremo inferiore dell'intervallo si ricavano tutti gli elementi del vettore delle entropie. Il generico termine s_{i+1} sarà dato a partire dal precedente:

$$s_{i+1} = s_i + \Delta s \quad (81)$$

Similmente alla funzione precedente si costruisce una matrice delle entalpie H_2 in cui ogni elemento $h_{i,j} = h(p_i, s_j)$ è ottenuto calcolando in EES l'entalpia fornendo come valore di input la pressione j-esima e l'entropia i-esima dei rispettivi vettori

```
DUPLICATE k=1;N
DUPLICATE l=1;N
h[l;k]=enthalpy(carbondioxide;p=p[l];s=s[k])
END
END
```

Successivamente si importano i precedenti vettori e la matrice in Matlab e si calcola l'entalpia di output, note la pressione e l'entropia di input con una doppia interpolazione lineare:

- si interpola linearmente tra le colonne j e $j+1$ della matrice h , dove j e $j+1$ sono gli indici degli elementi del vettore delle pressioni in cui la pressione di input è compresa, generando un vettore riga delle entalpie:

$$\frac{h_j - h_{i,j}}{h_{i+1,j} - h_{i,j}} = \frac{p - p_i}{p_{i+1} - p_i}$$

Da cui:

$$h_j = h_{i,j} + \frac{p - p_i}{p_{i+1} - p_i} (h_{i+1,j} - h_{i,j}) \quad (82)$$

- infine, si interpola linearmente tra gli elementi i e $i+1$ del vettore riga ottenuto, dove i e $i+1$ sono gli indici del vettore delle entalpie in cui l'entalpia di input risulta essere compresa:

$$\frac{h - h_j}{h_{j+1} - h_j} = \frac{s - s_i}{s_{i+1} - s_i}$$

Dalla precedente equazione si ottiene il valore di output di entalpia fornito dalla funzione:

$$h = s_j + \frac{h - h_j}{h_{j+1} - h_j} (s_{i+1} - s_j) \quad (83)$$

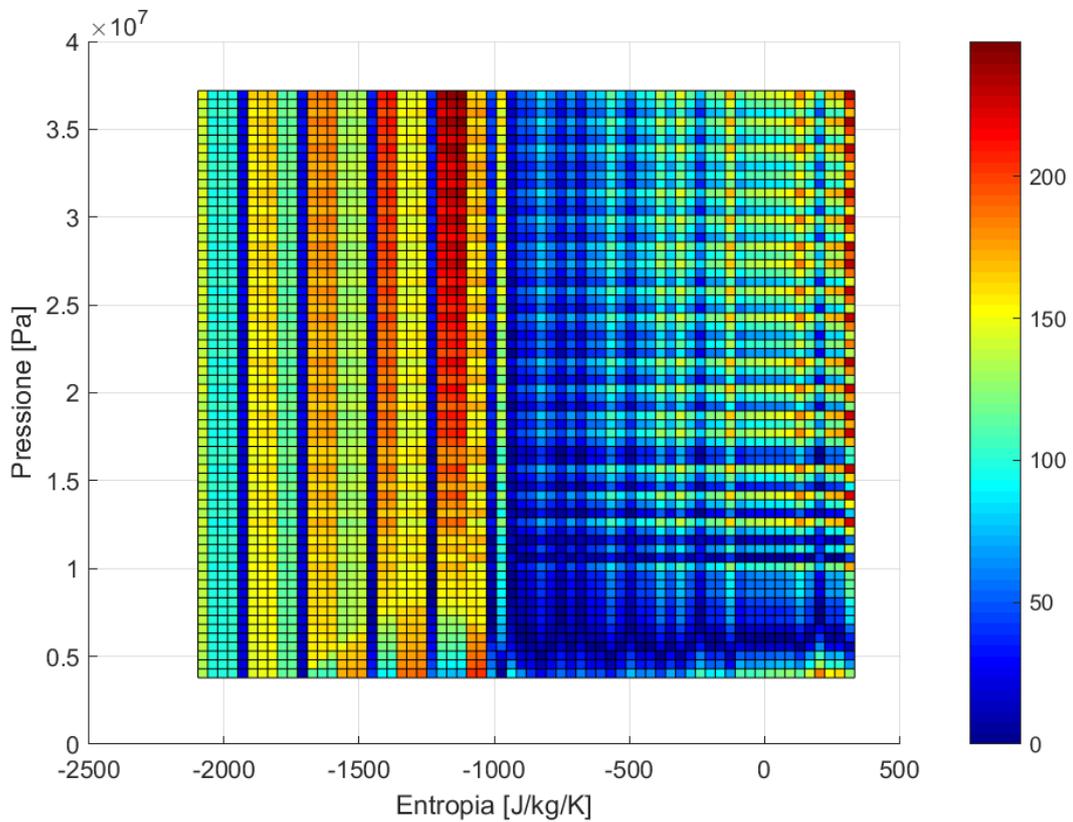
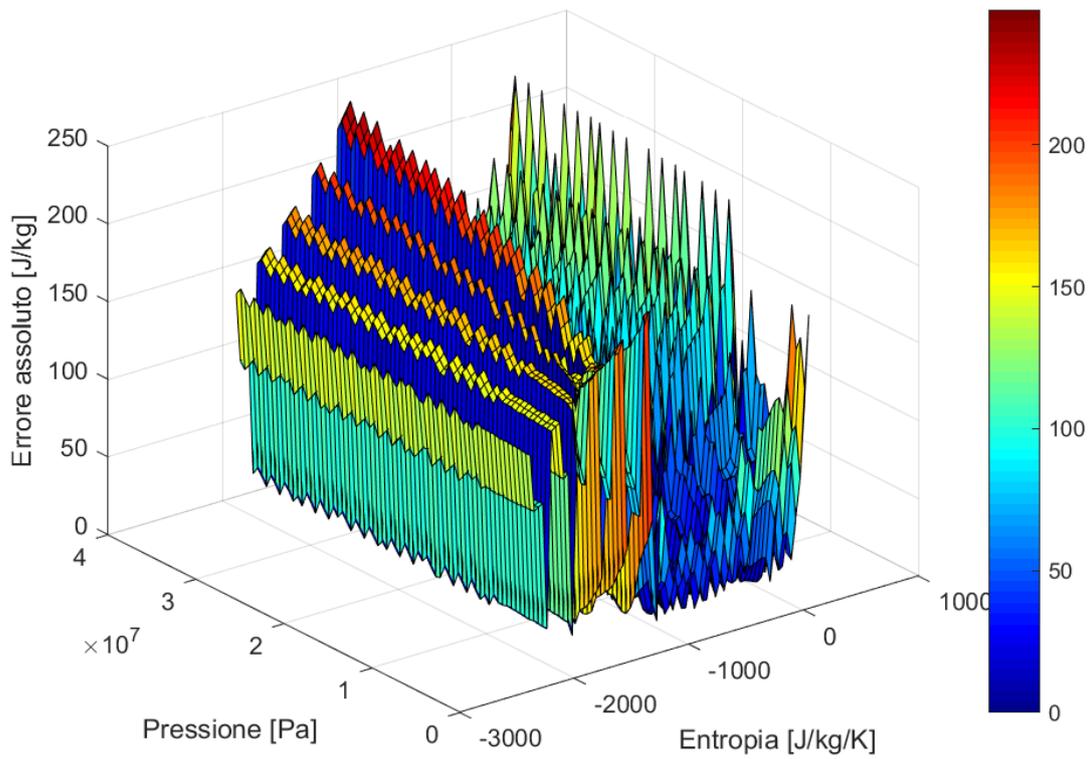


Figura 23. Errore assoluto generato dalla funzione "h_ps.m" con sola doppia interpolazione sul piano p-s.

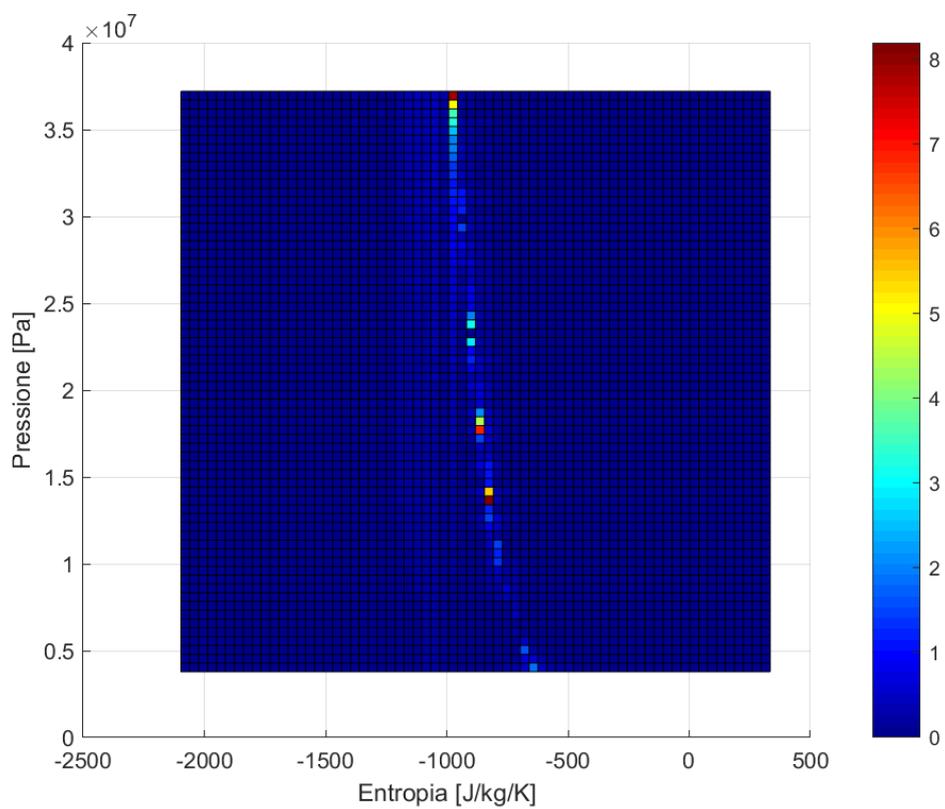
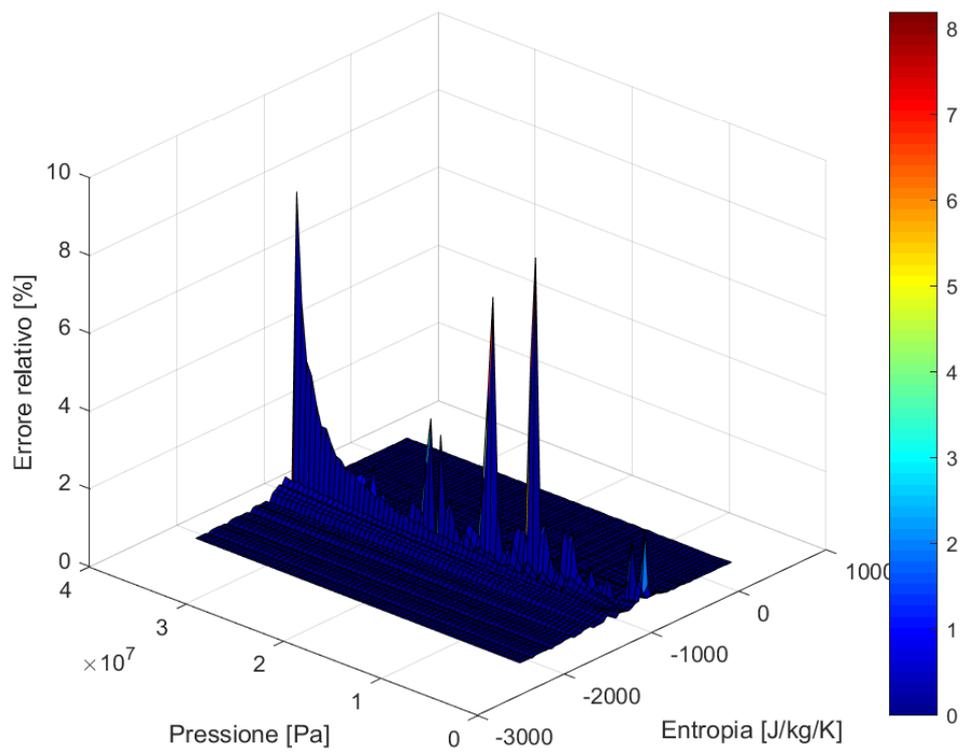


Figura 24 Errore relativo generato dalla funzione "h_ps.m" con sola doppia interpolazione sul piano p-s.

Anche in questo caso si è effettuata un'analisi dell'errore fornito delle funzioni realizzate, mediante un confronto tra i valori dati dal software EES e quelli dati dalla funzione "h_ps.m":

$$err_{assoluto} = h_{funzione} - h_{EES} \quad (84)$$

$$err_{relativo\%} = \left| \frac{h_{funzione} - h_{EES}}{h_{EES}} \right| \quad (85)$$

Si osserva che l'errore assoluto è sempre inferiore ai 250 kJ/kg (Fig. 23), in termini relativi sempre inferiore al 4% (Fig. 24), pertanto accettabile. Tuttavia, si può constatare un incremento dell'errore all'interno della curva di saturazione al decrescere della pressione. Volendo ridurre l'errore in tale zona del piano p-s si agisce come per la funzione $s = s(p, h)$.

Si è pensato anche in questo caso di ricorrere ad un approccio che sfrutta la definizione di titolo di vapore x se lo stato termodinamico corrisponde alla miscela bifase liquido-vapore. Il titolo può essere ottenuto note le entropie del vapore saturo e del liquido saturo, in aggiunta alla entropia di input:

$$x = \frac{s - s_{liq}}{s_{vap} - s_{liq}} \quad (86)$$

Per tale ragione si crea in EES un vettore delle pressioni $\overrightarrow{p_{sat}}$ che discretizzi l'intervallo $[1 \cdot 10^6 \text{ Pa}, p_{crit}]$. Si genera un vettore delle entalpie di liquido saturo $\overrightarrow{h_{inf}}$ e uno delle entalpie di vapore saturo $\overrightarrow{h_{sup}}$, corrispondenti alle temperature pressioni precedenti, imponendo nel primo caso un titolo pari a 0 e nel secondo un titolo pari a 1. Si genera poi un vettore delle entropie di liquido saturo $\overrightarrow{s_{inf}}$ e uno delle entropie di vapore saturo $\overrightarrow{s_{sup}}$, corrispondenti ai termini del vettore delle pressioni.

Dati i valori di input di pressione p e entropia s , si determina se lo stato termodinamico si trova all'interno della curva limite:

- se la pressione è minore della pressione critica, si ricavano i valori di entalpia ed entropia del liquido saturo (h_{inf} e s_{inf}) e del vapore (h_{sup} e s_{sup}) saturo corrispondenti alla pressione di input p per interpolazione lineare sfruttando i vettori $\overrightarrow{p_{sat}}$, $\overrightarrow{h_{inf}}$, $\overrightarrow{h_{sup}}$, $\overrightarrow{s_{inf}}$ e $\overrightarrow{s_{sup}}$ (equazioni (74), (75), (76), (77)):

- se l'entropia di input è compresa tra l'entropia del vapore saturo e l'entropia del liquido saturo, ovvero:

$$s_{inf} \leq s \leq s_{sup}$$

allora lo stato termodinamico si troverà all'interno della curva limite, si ricava il titolo come:

$$x = \frac{s - s_{inf}}{s_{sup} - s_{inf}} \quad (87)$$

Infine, si ottiene il valore di output di funzione "h_ps.m" come:

$$h = x h_{sup} + (1 - x) h_{inf} \quad (87)$$

In ogni altro caso la funzione fornirà, come output, l'entalpia ottenuta per doppia interpolazione utilizzando la matrice \mathbf{H}_2 . Effettuando l'analisi dell'errore si evince come l'errore si sia ridotto nella regione della curva limite in termini assoluti al di sotto dei 150 /kg, pertanto accettabile se considerati i valori di entalpia corrispondenti. L'errore relativo è sempre inferiore all'1 % eccetto laddove l'entalpia è prossima al valore nullo.

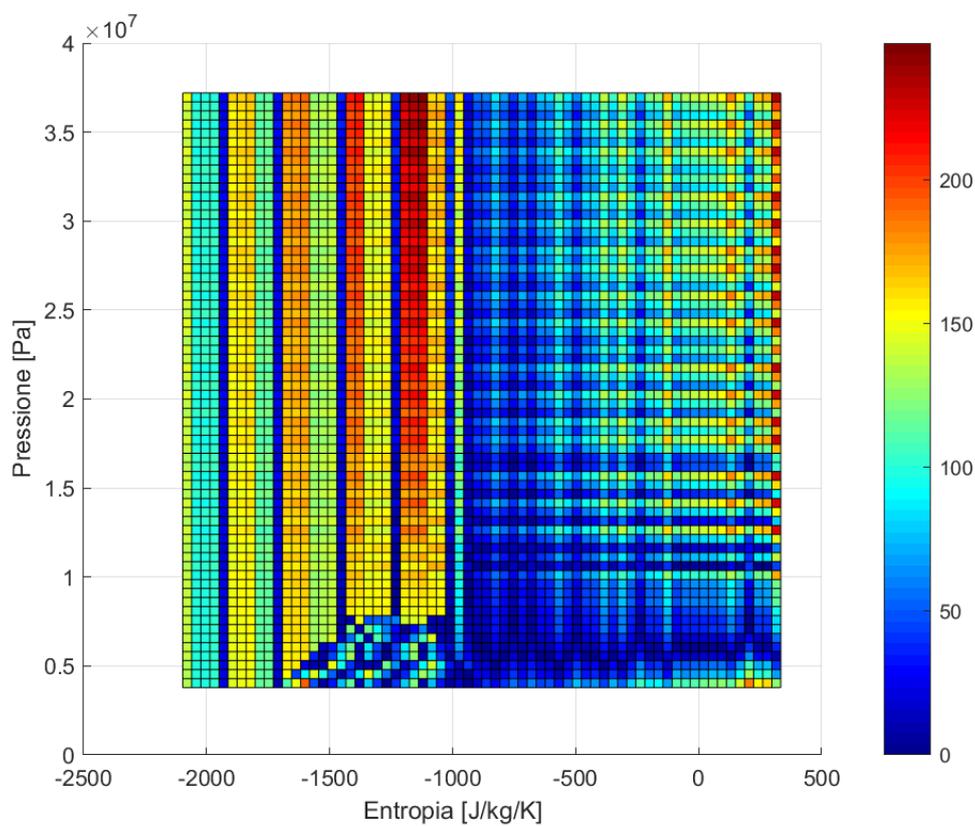
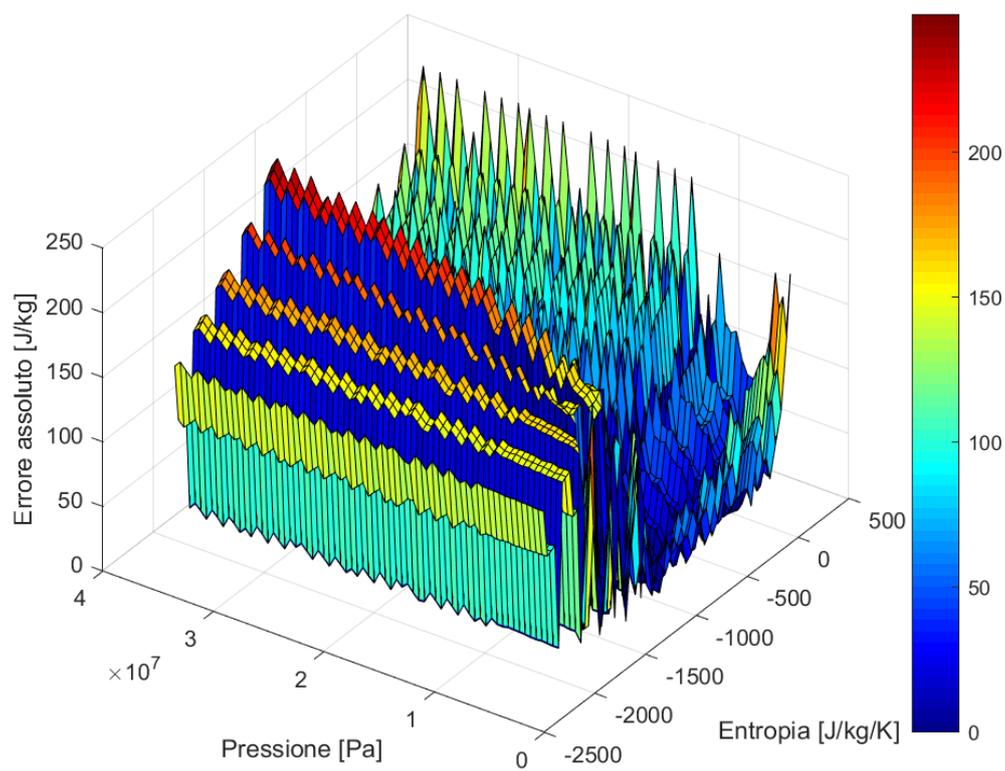


Figura 25 Errore assoluto generato dalla funzione "h_ps.m" facendo ricorso al titolo all'interno della curva limite

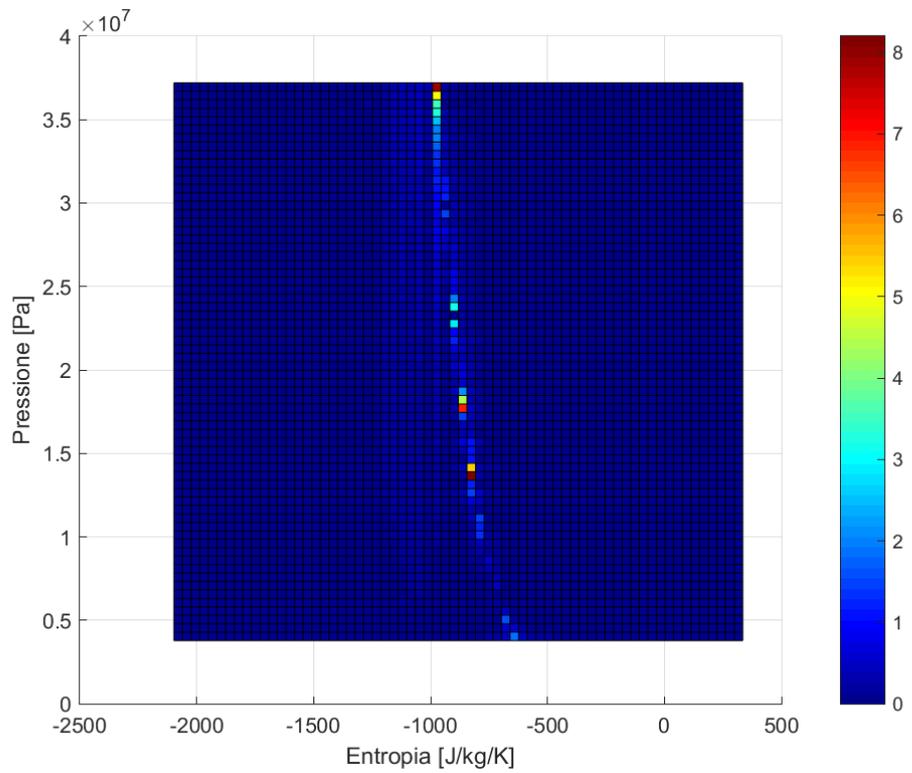
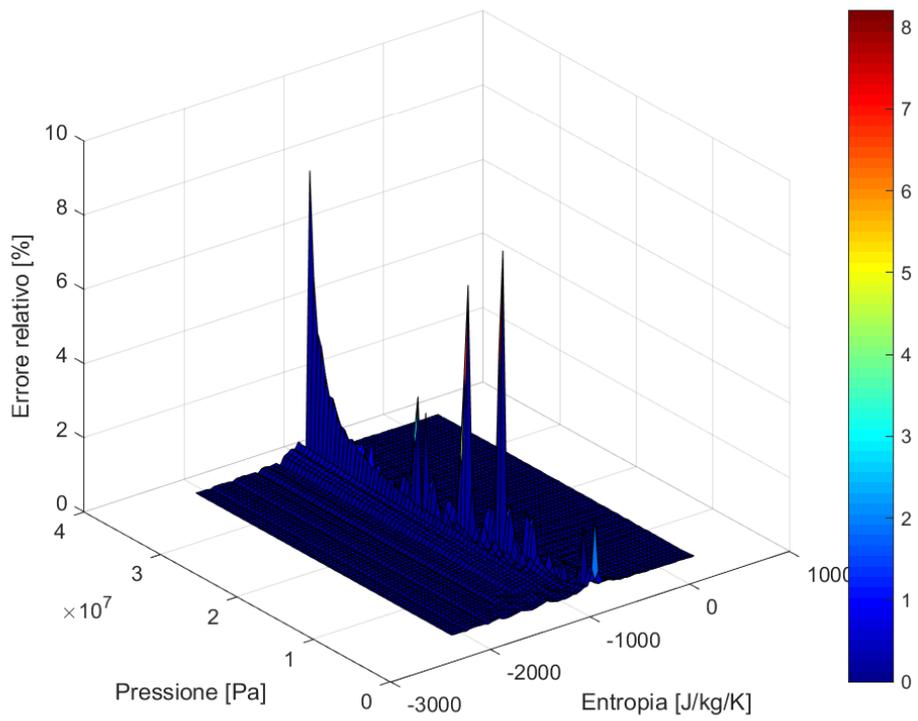


Figura 26 Errore relativo generato dalla funzione "h_ps.m" facendo ricorso al titolo all'interno della curva limite

6.5 Funzione $T=T(p,h)$

Lo studio dei cicli termodinamici nel seguito richiede la determinazione delle temperature quando siano noti la pressione e l'entalpia, ad esempio all'uscita di turbine e compressori o in corrispondenza di ingresso e uscita negli scambiatori di calore. Di qui la necessità di realizzare una funzione Matlab "T_ph.m" che richiede in input pressione ed entalpia e fornisce in output il valore di temperatura corrispondente allo stato termodinamico dato.

In maniera identica alle funzioni precedenti si generano in EES due vettori \vec{p} e \vec{h} di 76 termini, il primo che discretizza l'intervallo delle pressioni $[1 \cdot 10^6 \text{ Pa}, 350 \cdot 10^5 \text{ Pa}]$ e il secondo che discretizza l'intervallo delle entalpie $[-4 \cdot 10^4 \text{ J/kg}, 8 \cdot 10^5 \text{ J/kg}]$.

Si realizza, inoltre, una matrice delle temperature \mathbf{T} , utilizzando la funzione "temperature" di EES, in cui l'elemento generico $T_{i,j} = T(h_i, p_j)$ è la temperatura corrispondente alla pressione j-esima e all'entalpia i-esima dei due precedenti vettori:

```
DUPLICATE i=1;N
DUPLICATE j=1;N
T[i;j]=temperature(carbondioxide;h=h[i];p=p[j])
END
END
```

Durante il cambiamento di fase all'interno della curva limite la temperatura ad una certa pressione si mantiene costante e pari alla temperatura di saturazione a quella pressione. Pertanto, si realizzano in EES, come per le funzioni precedenti, un vettore delle pressioni di saturazione, e delle corrispondenti temperature di saturazione, entalpie del liquido e del vapore saturo, rispettivamente \vec{p}_{sat} , \vec{T}_{sat} , \vec{h}_{inf} e \vec{h}_{sup} .

Se la pressione di input è inferiore alla pressione critica della CO_2 , si calcolano la corrispondente temperatura di saturazione T_{sat} e le relative entalpie del liquido saturo e del vapore saturo h_{inf} e h_{sup} per interpolazione lineare dai quattro precedenti vettori. Se l'entalpia di input risulta compresa tra le entalpie del liquido e del vapore saturo, ovvero:

$$h_{inf} \leq h \leq h_{sup}$$

la temperatura di output della funzione "T_ph.m" sarà uguale alla temperatura di saturazione calcolata T_{sat} .

Se l'entalpia non è compresa tra due valori di cui sopra o se la pressione è superiore alla pressione critica della CO_2 si ottiene la temperatura di output con un procedimento del tutto

analogo ai precedenti, ricorrendo ad una doppia interpolazione lineare utilizzando i vettori \vec{p} , \vec{h} e la matrice T :

- si importano in ambiente Matlab vettori e matrice creati e realizzando altrettanti vettori e matrici.
- si interpola linearmente tra la riga i e la riga $i+1$ della matrice, dove i e $i+1$ sono anche gli indici del vettore delle pressioni in cui la pressione di input p è compresa, ottenendo un vettore riga in cui ogni termine T_j è calcolato come segue:

$$\frac{T_j - T_{i,j}}{T_{i+1,j} - T_{i,j}} = \frac{p - p_i}{p_{i+1} - p_i}$$

Da cui:

$$T_j = T_{i,j} + \frac{p - p_i}{p_{i+1} - p_i} (T_{i+1,j} - T_{i,j}) \quad (89)$$

- si interpola tra i termini j e $j+1$ del vettore riga ottenuto, dove j e $j+1$ sono anche gli indici degli elementi del vettore delle entalpie in cui l'entalpia di input risulta compresa:

$$\frac{T - T_j}{T_{i+1} - T_j} = \frac{h - h_j}{h_{j+1} - h_j}$$

- Dalla precedente equazione si ottiene il valore di output di entropia fornito dalla funzione "T_ph.m":

$$T = T_j + \frac{h - h_j}{h_{j+1} - h_j} (T_{i+1} - T_j) \quad (90)$$

Da un'analisi dell'accuratezza delle funzioni si osserva come l'errore assoluto risulti essere inferiore a 0.3 K (Fig. 27) in tutto il dominio analizzato, con errori relativi connessi trascurabili e inferiori a 0.35 % (Fig. 28). I due errori sono definiti come segue:

$$err_{assoluto} = T_{funzione} - T_{EES} \quad (91)$$

$$err_{relativo\%} = \left| \frac{T_{funzione} - T_{EES}}{T_{EES}} \right| \quad (92)$$

dove $T_{funzione}$ e T_{EES} sono rispettivamente il valore di temperatura forniti dalla funzione “T_ph.m” e la funzione “temperature” di EES.

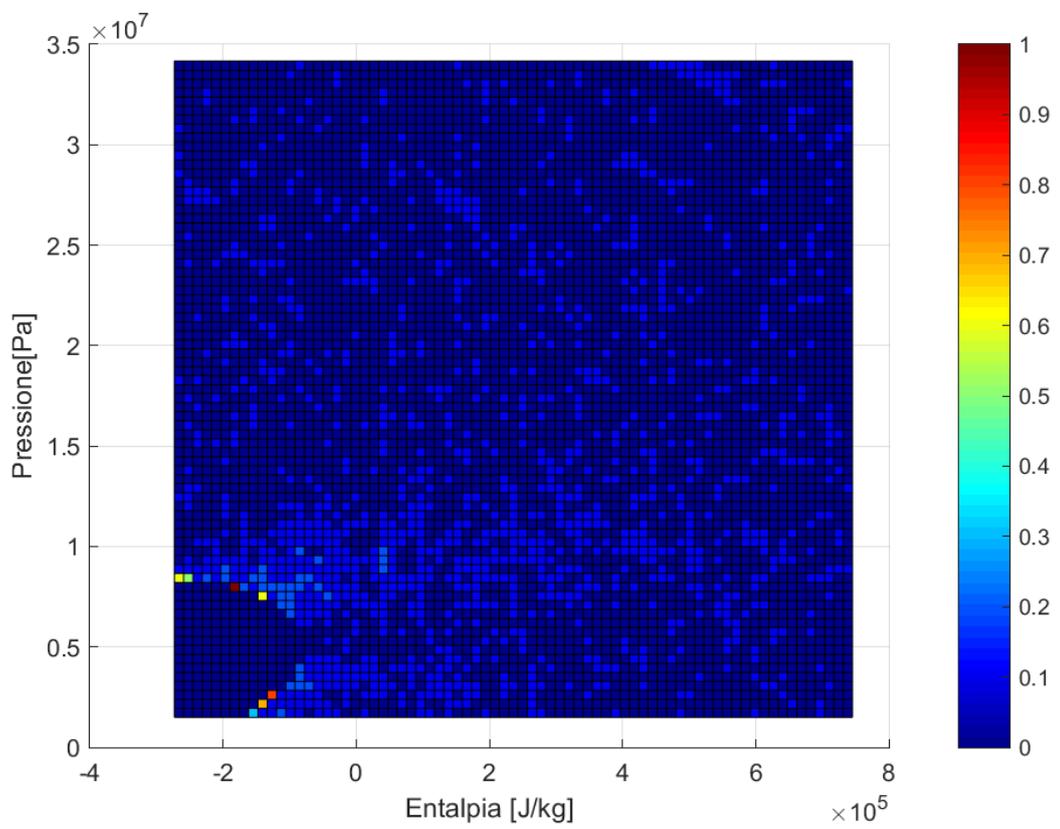
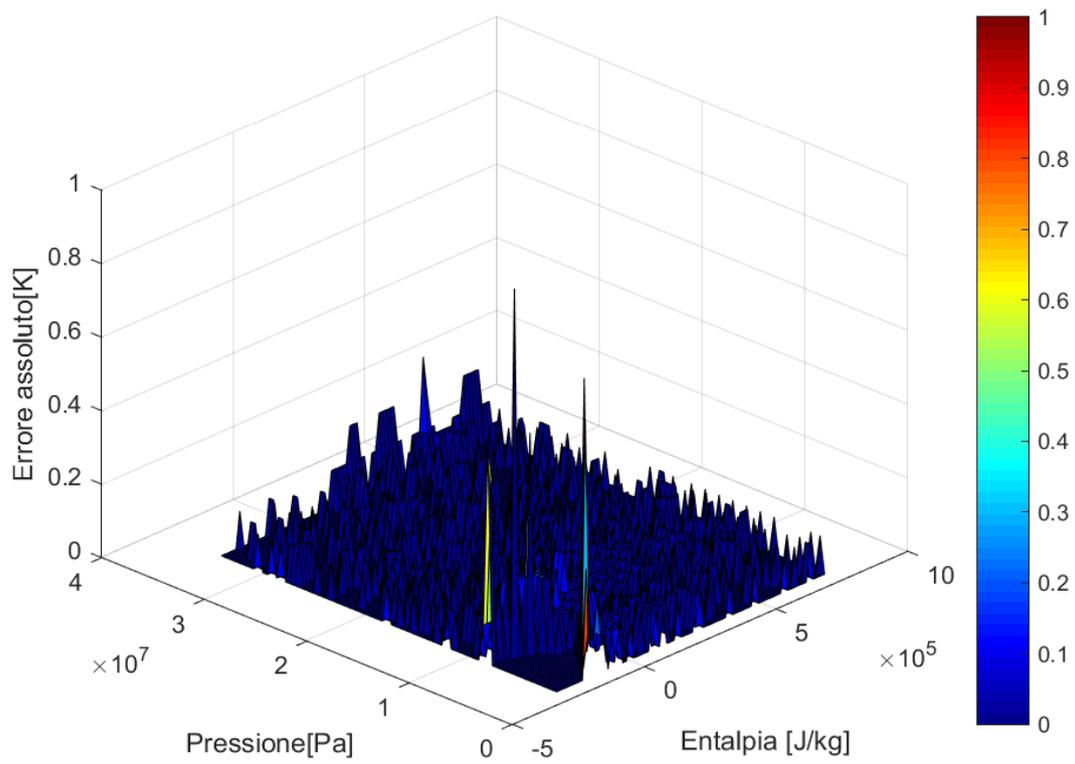


Figura 27 Errore assoluto generato dalla funzione "T_ph.m"

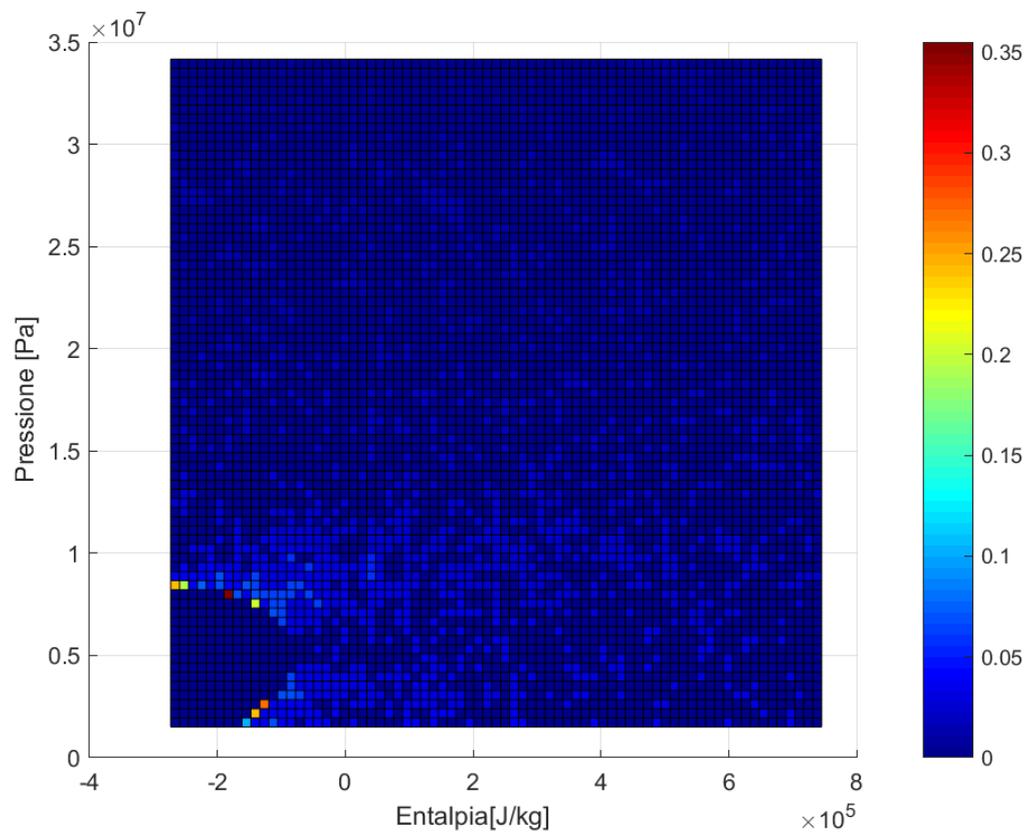
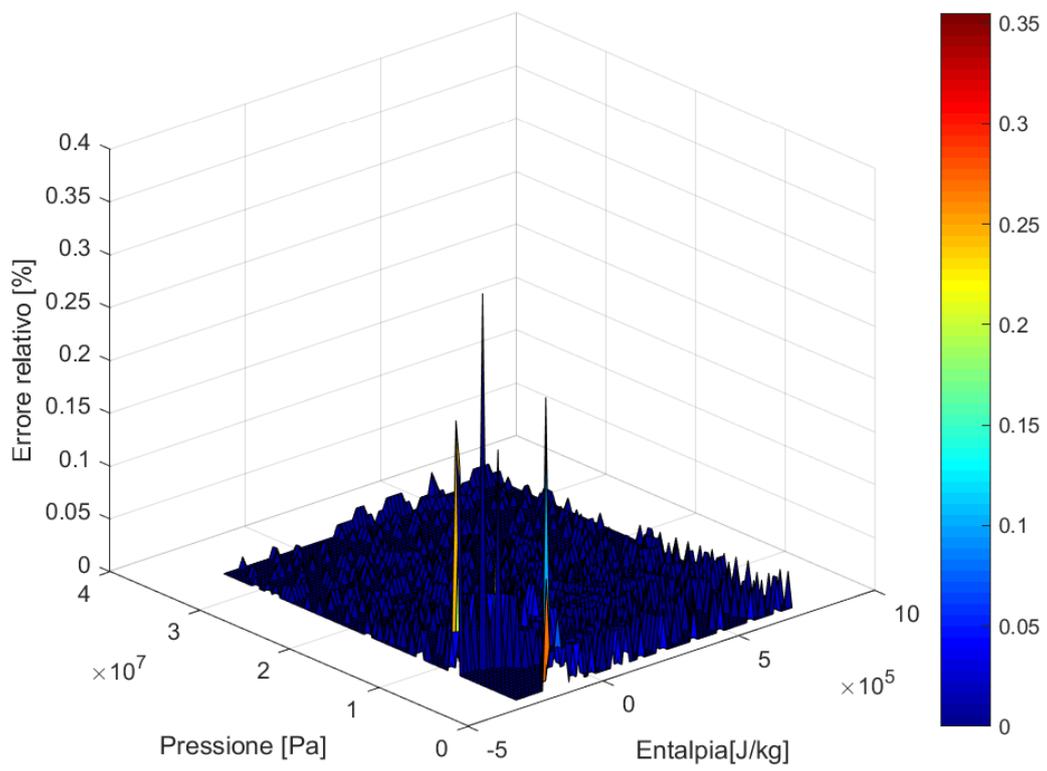


Figura 28 Errore relativo generato dalla funzione "T_ph.m"

6.6 Funzione $cp=cp(p,T)$

Il calore specifico a pressione costante descrive la variazione di temperatura del biossido di carbonio in seguito all'assorbimento di un determinata quantità di calore in una trasformazione termodinamica a pressione costante (eq. 23). Il suo impiego è utile nella parte seguente della trattazione in caso di applicazione del metodo ε -NTU per gli scambiatori di calore, in cui è richiesto il calore specifico dei fluidi in ingresso nello scambiatore. Per un fluido reale esso è funzione della temperatura e della pressione. Pertanto, si genera in Matlab la funzione "c_pT.m" in grado di fornire, dati pressione e temperatura, il valore del calore specifico a pressione costante. Si realizzano in EES, come nei paragrafi precedenti, i vettori di pressione e temperatura \vec{p} e \vec{T} , che discretizzano con 76 elementi ciascuno rispettivamente gli intervalli $[1 \cdot 10^6 \text{ Pa}, 350 \cdot 10^5 \text{ Pa}]$ e $[293.15 \text{ K}, 1023.15 \text{ K}]$. Si genera in aggiunta una matrice \mathbf{C} in cui il generico elemento $cp_{i,j} = cp(T_i, p_j)$ corrisponde al calore specifico alla temperatura i-esima e alla temperatura j-esima dei due vettori:

```

DUPLICATE i=1;N
DUPLICATE j=1;N
c[i;j]=cp(carbondioxide;T=T[i];p=p[j])
END
END

```

Si importano i vettori e la matrice in Matlab e se ne generano altrettanti all'interno della funzione "c_pT.m". Mediante doppia interpolazione lineare si ottiene il valore di cp cercato:

- si interpola linearmente tra la colonna j e la colonna $j+1$, dove j e $j+1$ sono anche gli indici del vettore delle pressioni in cui la pressione di input p è compresa, ottenendo un vettore colonna in cui ogni termine cp_i è calcolato come segue:

$$\frac{cp_i - cp_{i,j}}{cp_{i,j+1} - cp_{i,j}} = \frac{p - p_j}{p_{j+1} - p_j}$$

Da cui:

$$cp_i = cp_{i,j} + \frac{p - p_j}{p_{j+1} - p_j} (cp_{i,j+1} - cp_{i,j}) \quad (93)$$

- si interpola tra i termini i e $i+1$ del vettore colonna ottenuto, dove i e $i+1$ sono anche gli indici degli elementi del vettore delle temperature in cui la temperatura di input T risulta compresa:

$$\frac{cp - cp_i}{cp_{i+1} - cp_i} = \frac{T - T_i}{T_{i+1} - T_i}$$

Dalla precedente equazione si ottiene il valore di output di calore specifico fornito dalla funzione “cp.m”:

$$cp = cp_i + \frac{T - T_i}{T_{i+1} - T_i} (cp_{i+1} - cp_i) \quad (94)$$

Come per le altre funzioni, si è condotto uno studio dell’errore volto alla determinazione dell’accuratezza della funzione generata, mediante un confronto con i valori di calore specifico a pressione costante fornito da EES. Si generano vettori di pressione e temperatura di 75 elementi ciascuno contenenti i valori intermedi tra quelli dei vettori $\overrightarrow{p_{sat}}$, $\overrightarrow{T_{sat}}$ e per ciascuna coppia di valori si il calore specifico in EES e mediante la funzione Matlab “cp.m”. Si ottengono le matrici relative all’errore assoluto e all’errore relativo fornito dalla funzione, in cui ogni elemento è calcolato rispettivamente come:

$$err_{assoluto} = cp_{funzione} - cp_{EES} \quad (95)$$

$$err_{relativo\%} = \left| \frac{cp_{funzione} - cp_{EES}}{cp_{EES}} \right| \quad (96)$$

Si osserva che nonostante si abbia un incremento dell’errore a basse pressioni e basse temperature, l’errore relativo commesso dalla funzione non è mai superiore a 0.4%. Per tutto ciò, si può ritenere accettabile la discrepanza tra il valore fornito da EES e quello dato dalla funzione in esame (Figg. 29 e 30).

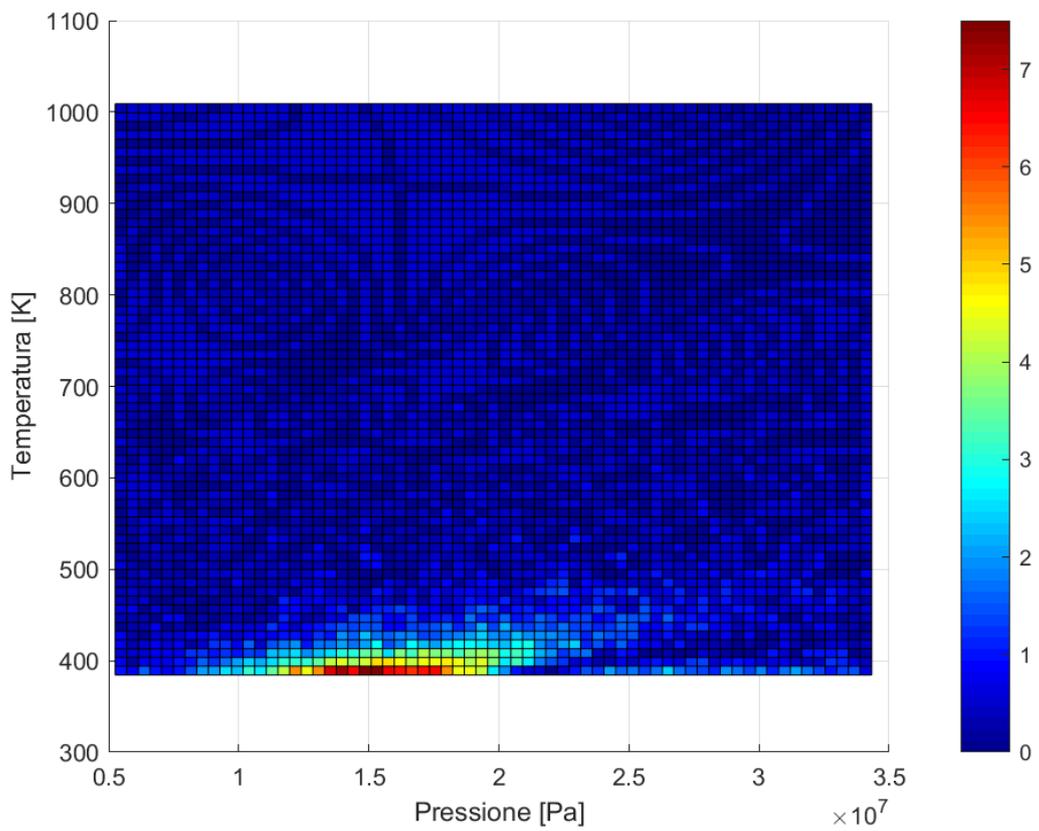
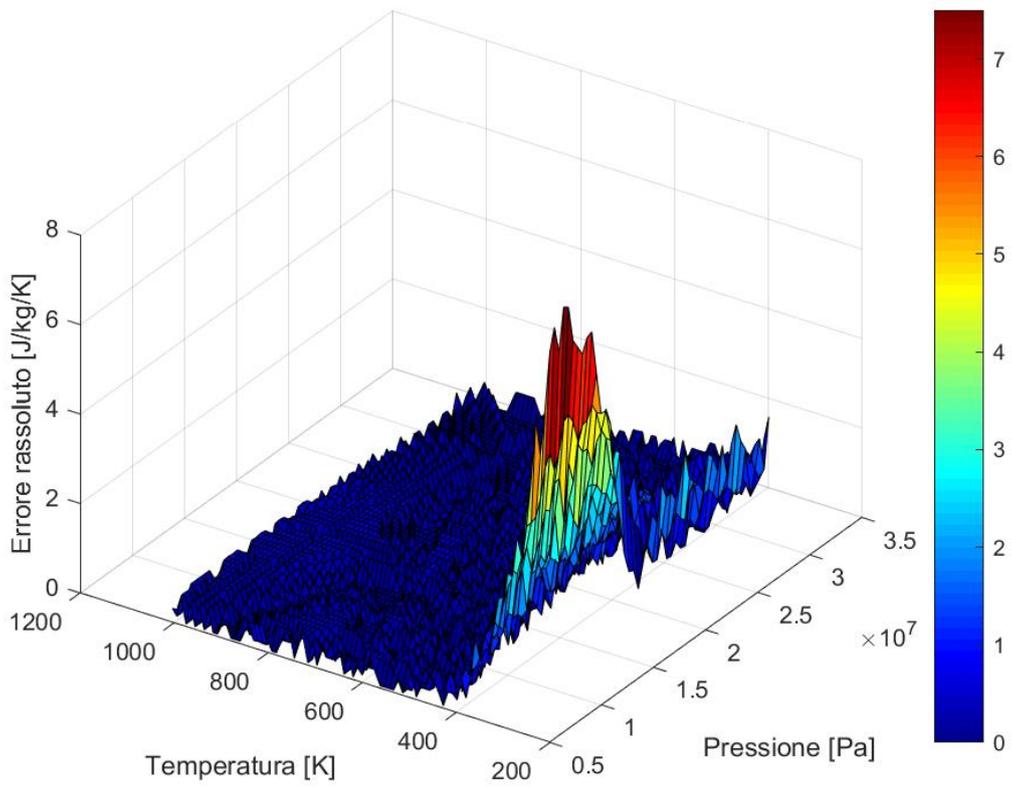


Figura 29 Errore assoluto generato dalla funzione "c_pT.m"

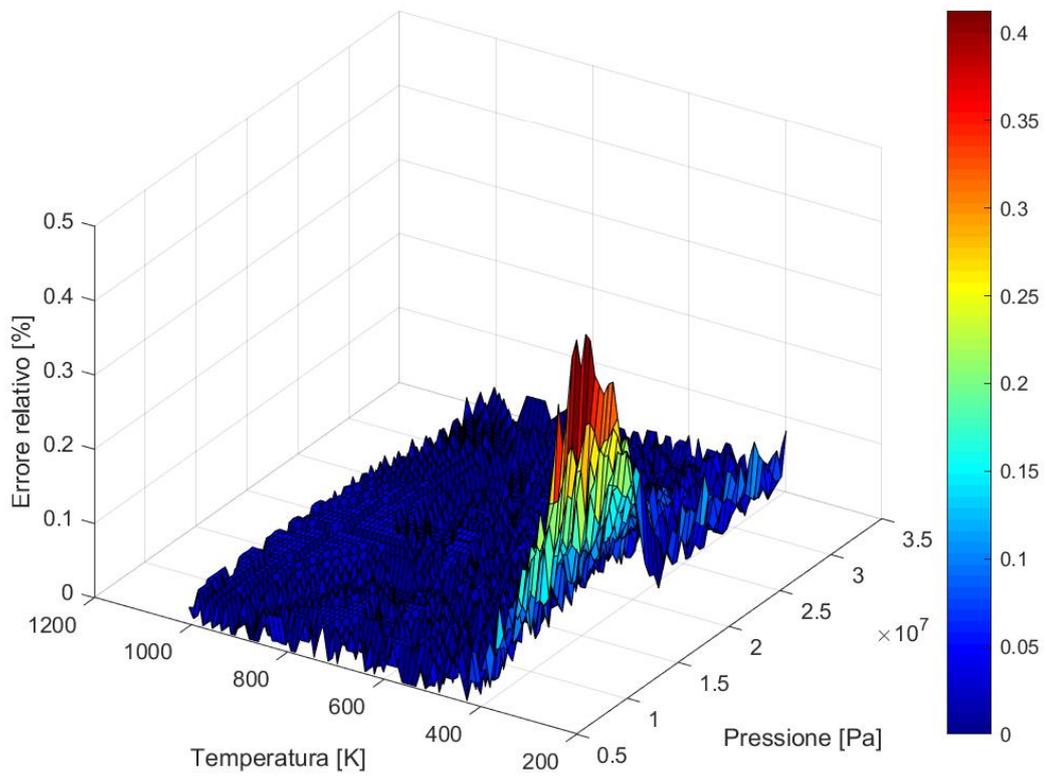
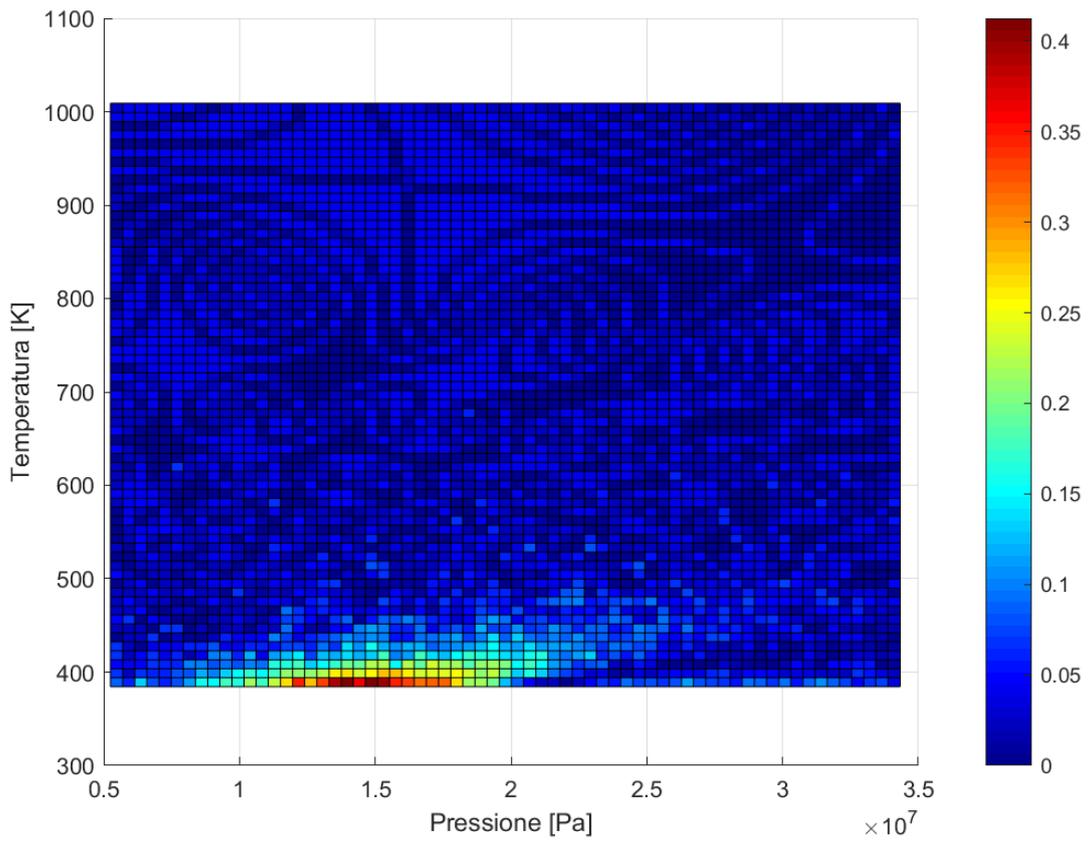


Figura 30 Errore relativo generato dalla funzione "c_pT.m"

7. Analisi termodinamica di cicli a CO₂ supercritica

Nelle seguente sezione si analizzeranno le prestazioni termodinamiche di cicli a CO₂ supercritica in cinque configurazioni differenti.

Le ipotesi, che verranno assunte con lo scopo di semplificare l'analisi senza alterare in modo significativo i risultati finali, sono le seguenti:

- modello del ciclo termodinamico 0-dimensionale, quindi con caratterizzazione di ogni sezione del ciclo mediante un unico valore per ogni grandezza termodinamica;
- accumulo termico in funzionamento ideale, con fornitura di flusso termico costante: in altri termini, il ciclo di potenza opera in condizioni stazionarie;
- differenza di energia potenziale e cinetica trascurabili tra l'ingresso e l'uscita delle turbomacchine e degli scambiatori di calore;
- cadute di pressione trascurabili all'interno degli scambiatori di calore e nelle tubazioni che connettono tra di loro componenti differenti;
- rendimenti isoentropici delle turbomacchine costanti al variare dei parametri di funzionamento del ciclo;
- temperatura e pressione di mandata dei compressori e delle turbine note;
- efficienze dei recuperatori di calore note e costanti al variare dei parametri di funzionamento dell'impianto;

7.1 Ciclo rigenerativo a CO₂ supercritica

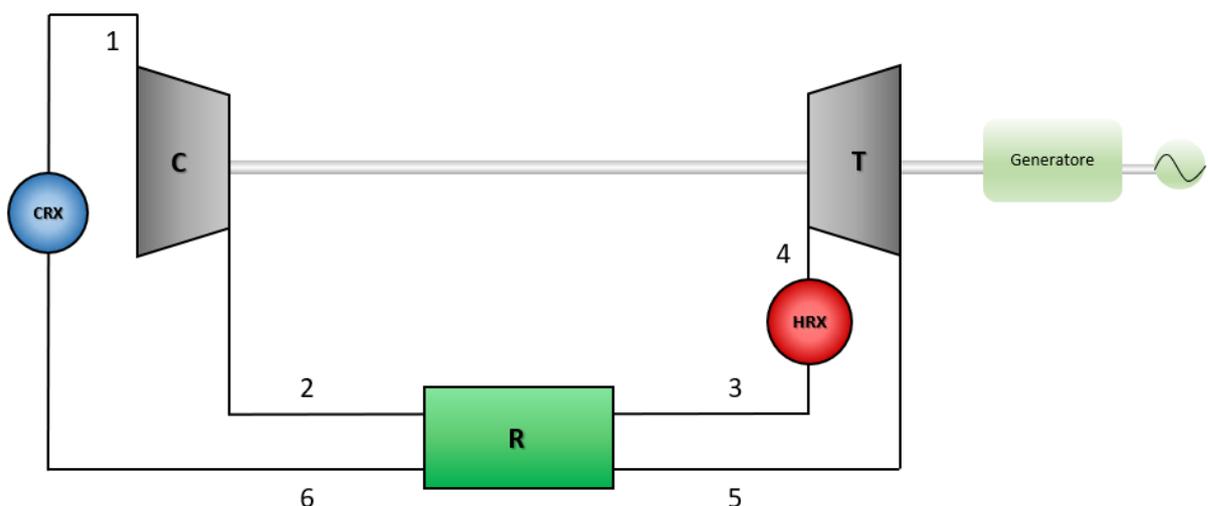


Figura 31 Schema del ciclo a CO₂ supercritica con rigenerazione

Nel ciclo termodinamico rigenerativo (Fig. 31) la CO₂ supercritica, in ingresso nel compressore nello stato termodinamico 1 alla temperatura di 40 °C e pressione di 78 bar, subisce una compressione fino alla pressione di scarico del compressore medesimo pari a 248 bar, corrispondente allo stato termodinamico 2. Successivamente la temperatura della CO₂ viene innalzata mediante recupero termico a spese delle biossido di carbonio uscente dalla turbina, compiendo il passaggio dallo stato 2 allo stato 3. In queste condizioni il fluido di lavoro viene riscaldato nello scambiatore prelevando calore dalla reazione di carbonatazione lato CSP fino alla temperatura di ingresso turbina di 680 °C (stato 4). La CO₂ viene quindi espansa in turbina fino alla pressione iniziale di 78 bar, stato termodinamico 5, producendo un lavoro meccanico che in parte viene impiegato per muovere il compressore e in gran parte fornisce lavoro utile all'albero. Pertanto, l'anidride carbonica, ad una temperatura ancora sufficientemente elevata, attraversa il recuperatore di calore contribuendo al preriscaldamento del flusso di CO₂ in ingresso nello scambiatore e riducendo la propria temperatura, fino a raggiungere lo stato 6. Infine, la CO₂ viene raffreddata fino alla temperatura di ingresso nel compressore chiudendo il ciclo termodinamico. I dati di progetto utilizzati per il modello del ciclo sono illustrati di seguito (Tab. 3):

Parametro	Valore	Riferimento
Temperatura di ingresso nel compressore T_1	313.15 K	[23]
Pressione di ingresso nel compressore p_1	78 bar	[23]
Pressione di fine compressione p_2	248 bar	[23]
Temperatura di ingresso in turbina T_4	953.15 K	[23]
Pressione di ingresso turbina p_4	248 bar	[23]
Pressione di fine espansione p_5	78 bar	[23]
Rendimento isoentropico turbina $\eta_{is,t}$	92%	[23]
Rendimento isoentropico compressore $\eta_{is,c}$	88%	[23]
Efficienza recuperatore di calore R ε	90%	[23]

Tabella 3

I capisaldi del ciclo vengono determinati applicando il Primo Principio della termodinamica per sistemi aperti [3] ai diversi componenti del ciclo di potenza:

$$\Phi - W_t = \left[\frac{dU}{dt} + \frac{dE_c}{dt} + \frac{dE_p}{dt} \right]_{VC} + \sum_{j=1}^N \pm G_j (h + e_c + e_p)_j \quad (97)$$

dove Φ e W_t sono il flusso termico e la potenza tecnica scambiati del sistema con l'ambiente esterno, $\frac{dU}{dt}$, $\frac{dE_c}{dt}$ e $\frac{dE_p}{dt}$ sono le derivate temporali rispettivamente di energia interna, energia cinetica ed energia potenziale valutate sul volume di controllo, G_j è la portata massica j-esima scambiata dal sistema con l'ambiente esterno (positiva se uscente dal sistema, negativa se entrante nel sistema), h , e_c ed e_p sono rispettivamente entalpia, energia cinetica ed energia potenziale specifiche associate alla portata j-esima.

7.1.1 Compressore

In particolare, per quanto concerne il compressore C, sono noti la pressione e la temperatura di ingresso, oltre che rendimento isentropico e pressione di uscita. È quindi possibile determinare l'entalpia e l'entropia associate allo stato termodinamico 1 utilizzando le funzioni Matlab "h_pT.m" e "s_pT.m" create:

$$h_1 = h_pT(p_1, T_1)$$

$$s_1 = s_pT(p_1, T_1)$$

Lo stato termodinamico 2 può essere individuato note la pressione di uscita e il rendimento isentropico del compressore.

Si ricorda che il rendimento isoentropico per un compressore è dato dal rapporto tra il lavoro tecnico ideale che dovrebbe essere fornito al fluido di lavoro in assenza di irreversibilità e il lavoro reale fornito al compressore:

$$\eta_{is,c} = \frac{l_{c,id}}{l_c} \quad (98)$$

Il primo principio applicato al compressore in condizioni stazionarie ($\left[\frac{dU}{dt} + \frac{dE_c}{dt} + \frac{dE_p}{dt} \right]_{VC} = 0$), di adiabaticità ($\Phi = 0$) e trascurando le variazioni di energia cinetica e potenziale, ossia $\sum_{j=1}^N \pm G_j (e_c + e_p)_j = 0$, si semplifica come segue:

$$W_t = G(h_{in} - h_{out}) \quad (99)$$

In termini massici, nel caso reale e in quello ideale si ha rispettivamente:

$$l_c = h_1 - h_2 \quad (100)$$

$$l_{c,id} = h_1 - h_{2,is} \quad (101)$$

Il rendimento si riscrive come:

$$\eta_{is,c} = \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_{2,is}} \quad (102)$$

Il termine $h_{2,is}$ può essere ricavato dal Secondo Principio della termodinamica per sistemi aperti [3] che presenta la seguente espressione:

$$\sum_{j=1}^N \frac{\Phi_j}{T_j} + \Sigma_{irr} = \left[\frac{dS}{dt} \right]_{VC} + \sum_{k=1}^N \pm G_k s_k \quad (103)$$

dove Φ_j è il flusso termico scambiato con il termostato j-esimo, T_j è la temperatura del termostato j-esimo, Σ_{irr} è il tasso di entropia generata dalla trasformazione, $\frac{dS}{dt}$ è la derivata temporale dell'entropia valutata sul volume di controllo, G_k è la portata massica k-esima scambiata dal sistema con l'ambiente esterno (positiva se uscente dal sistema, negativa se entrante nel sistema), s_k è l'entropia specifica associata flusso di massa k-esimo. Pertanto, in condizioni di idealità, ovvero in assenza di irreversibilità ($\Sigma_{irr} = 0$), e stazionarie ($\left[\frac{dS}{dt} \right]_{VC} = 0$), assumendo che il compressore sia perfettamente isolato termicamente e che quindi operi in condizioni di adiabaticità ($\sum_{j=1}^N \frac{\Phi_j}{T_j} = 0$), il secondo principio, semplificando la portata si riduce come:

$$s_{in} = s_{out}$$

In altri termini il lavoro tecnico ideale può essere determinato facendo richiamo al fatto che in condizioni ideali l'entropia specifica del flusso in uscita è uguale all'entropia specifica del flusso in ingresso. Perciò l'entropia dello stato 2 ideale è data da:

$$s_{2,is} = s_1$$

L'entalpia specifica nel caso di una trasformazione reversibile si ottiene dalla funzione Matlab "h_ps.m" generata:

$$h_{2,is} = h_ps(p_2, s_{2,is})$$

Quindi l'entalpia al punto 2 vale:

$$h_2 = h_1 - \frac{h_1 - h_{2,is}}{\eta_{is,c}} \quad (104)$$

L'entropia dello stato 2 si ottiene con la funzione Matlab "s_ph.m":

$$s_2 = s_ph(p_2, h_2)$$

La temperatura, invece, è ottenibile dalla funzione "T_ph.m":

$$T_2 = T_ph(p_2, h_2)$$

7.1.2 Turbina

Analogamente al compressore, sono noti temperatura e pressione di ingresso alla turbina T. Si possono ricavare entalpia ed entropia corrispondenti allo stato 4 con le seguenti funzioni:

$$h_4 = h_pT(p_4, T_4)$$

$$s_4 = s_pT(p_4, T_4)$$

Anche per la turbina è noto il rendimento isoentropico, dato dal rapporto tra il lavoro tecnico massico prodotto dal fluido di lavoro e il lavoro tecnico che fornirebbe in condizioni ideali, in assenza di irreversibilità:

$$\eta_{is,t} = \frac{l_t}{l_{t,is}} \quad (105)$$

Il primo principio applicato alla turbina sotto le medesime ipotesi del compressore (reversibilità, adiabaticità e stazionarietà) si riduce come segue per una trasformazione reale e una ideale:

$$l_t = h_4 - h_5 \quad (106)$$

$$l_{t,id} = h_4 - h_{5,is} \quad (107)$$

Si può quindi riscrivere il rendimento isoentropico:

$$\eta_{is,t} = \frac{h_4 - h_5}{h_4 - h_{5,is}} \quad (108)$$

L'entropia dello stato 4 isoentropico si ottiene conoscendo l'entropia del punto 4:

$$s_{5,is} = s_4$$

Utilizzando la funzione Matlab "h_ps.m" si ricava l'entalpia:

$$h_{5,is} = h_ps(p_5, s_{5,is})$$

L'entalpia dello stato 5 reale è data a partire dal rendimento isoentropico:

$$h_5 = h_4 - \eta_{is,t} (h_4 - h_{5,is}) \quad (109)$$

L'entropia si ricava facendo ricorso alla funzione "s_ph.m" generata:

$$s_5 = s_ph(p_5, h_5)$$

7.1.3 Recuperatore di calore

Il rigeneratore L è uno scambiatore di calore in cui il flusso termico viene scambiato tra due correnti dello stesso fluido di lavoro in condizioni termodinamiche differenti. Poiché non viene scambiato lavoro con l'ambiente ($W_t = 0$), il primo principio, considerando un volume di controllo coincidente con il volume dello scambiatore, in condizioni di perfetta coibentazione dello scambiatore ($\Phi = 0$) e stazionarie ($\left[\frac{dU}{dt} + \frac{dE_c}{dt} + \frac{dE_p}{dt}\right]_{VC} = 0$), è il seguente:

$$G(h_3 - h_2) = G(h_5 - h_6) \quad (110)$$

Dividendo per la portata si ottiene un'equazione in termini massici:

$$h_3 - h_2 = h_5 - h_6 \quad (111)$$

La presenza di due incognite, h_3 e h_6 , rende necessaria l'aggiunta di un'ulteriore equazione per rendere il sistema determinato. Si fa riferimento pertanto al metodo $\varepsilon - NTU$, definendo l'efficienza dello scambiatore di calore come il rapporto tra il flusso termico effettivamente scambiato tra le due portate di CO_2 e il massimo flusso termico scambiabile:

$$\varepsilon = \frac{\Phi}{\Phi_{MAX}} \quad (112)$$

In assenza di dispersioni il flusso termico ceduto da un uno dei due flussi di massa è uguale in modulo al flusso termico ricevuto dall'altro. La potenza termica reale scambiata tra le due correnti nello scambiatore è ottenuta applicando il primo principio separatamente a ciascuna frazione dello scambiatore in cui scorre un singolo flusso di massa:

$$\Phi = G(h_3 - h_2) = G(h_5 - h_6) \quad (113)$$

Il flusso termico massimo, invece, è il flusso termico che sarebbe scambiato se il fluido freddo, ovvero il fluido che entra a temperatura inferiore, innalzasse la propria temperatura fino alla temperatura di ingresso del fluido caldo, in condizioni di flussi in controcorrente. Ciò tuttavia è possibile solo se il fluido presenta una capacità termica minima tra quelle in gioco. In altri termini:

$$\Phi_{MAX} = \dot{C}_{min} (T_5 - T_2) \quad (114)$$

con $\dot{C}_{min} = \min(G \cdot cp_2, G \cdot cp_3, G \cdot cp_5, G \cdot cp_6)$.

Quindi l'efficienza, estraendo la portata G dall'operatore di minimo e semplificandola con il numeratore, è data da:

$$\varepsilon = \frac{h_3 - h_2}{cp_{min} \cdot (T_5 - T_2)} \quad (115)$$

con $cp_{min} = \min(cp_2, cp_3, cp_5, cp_6)$.

Poiché i calori specifici cp_3 e cp_6 e le entalpie h_3 e h_6 sono a loro volta funzioni delle temperature T_5 e T_6 incognite, si configura un sistema di equazioni non lineare. Pertanto, si decide di risolvere numericamente il sistema adottando un metodo di tipo iterativo:

1. si fissano valori di tentativo per le entalpie h_3 e h_6 :

$$h_{3,start} = 5 \cdot 10^5 \frac{J}{Kg K}$$

$$h_{6,start} = 5 \cdot 10^5 \frac{J}{Kg K}$$

2. note le pressioni p_3 e p_6 , si determinano le temperature $T_{3,start}$ e $T_{6,start}$ corrispondenti con la funzione “T_ph.m”:

$$T_{3,start} = T_ph(p_3, h_{3,start})$$

$$T_{6,start} = T_ph(p_6, h_{6,start})$$

3. si determinano i calori specifici corrispondenti ai due stati di tentativo iniziali con la funzione “c_pT.m”:

$$c_2 = c_pT(p_2, T_2)$$

$$c_{3,start} = c_pT(p_3, T_{3,start})$$

$$c_5 = c_pT(p_5, T_5)$$

$$c_{6,start} = c_pT(p_6, T_{6,start})$$

4. si calcola il calore specifico minimo:

$$cp_{min} = \min(cp_2, cp_{3,start}, cp_5, cp_{6,start}).$$

5. si esplicitano le due equazioni (111) e (115) riscrivendo le incognite a primo membro e i termini noti a secondo membro:

$$\begin{cases} h_3 + h_6 = h_2 + h_5 \\ h_3 = \varepsilon \cdot cp_{min} \cdot (T_5 - T_2) + h_2 \end{cases} \quad (116)$$

6. Si riscrivono le equazioni in forma matriciale $A \cdot x = b$, con:

$$A = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$x = \begin{bmatrix} h_3 \\ h_6 \end{bmatrix}$$

$$b = \begin{bmatrix} h_2 + h_5 \\ \varepsilon \cdot cp_{min} \cdot (T_5 - T_2) + h_2 \end{bmatrix}$$

7. Si risolve il sistema utilizzando l'algoritmo di Cholesky [24] mediante il comando Matlab "\": $x = A \setminus b$.
8. Si sostituiscono i valori di tentativo iniziali con i valori trovati di h_3 e h_6 ponderati con i valori dello step precedente:

$$h_{3,start}^{new} = 0.5 \cdot h_3 + 0.5 \cdot h_{3,start}$$

$$h_{6,start}^{new} = 0.5 \cdot h_6 + 0.5 \cdot h_{6,start}$$

9. Si reiterano gli step precedenti fino a quando la differenza relativa tra il valore di tentativo e il valore dato dalla soluzione del sistema non risulta per le entrambe le entalpie inferiore a 10^{-5} .

Nel grafico in Fig. 32 si osserva come l'algoritmo descritto vada effettivamente a convergenza, tendendo con l'avanzare delle iterazioni a valori costanti di h_3 e h_6 .

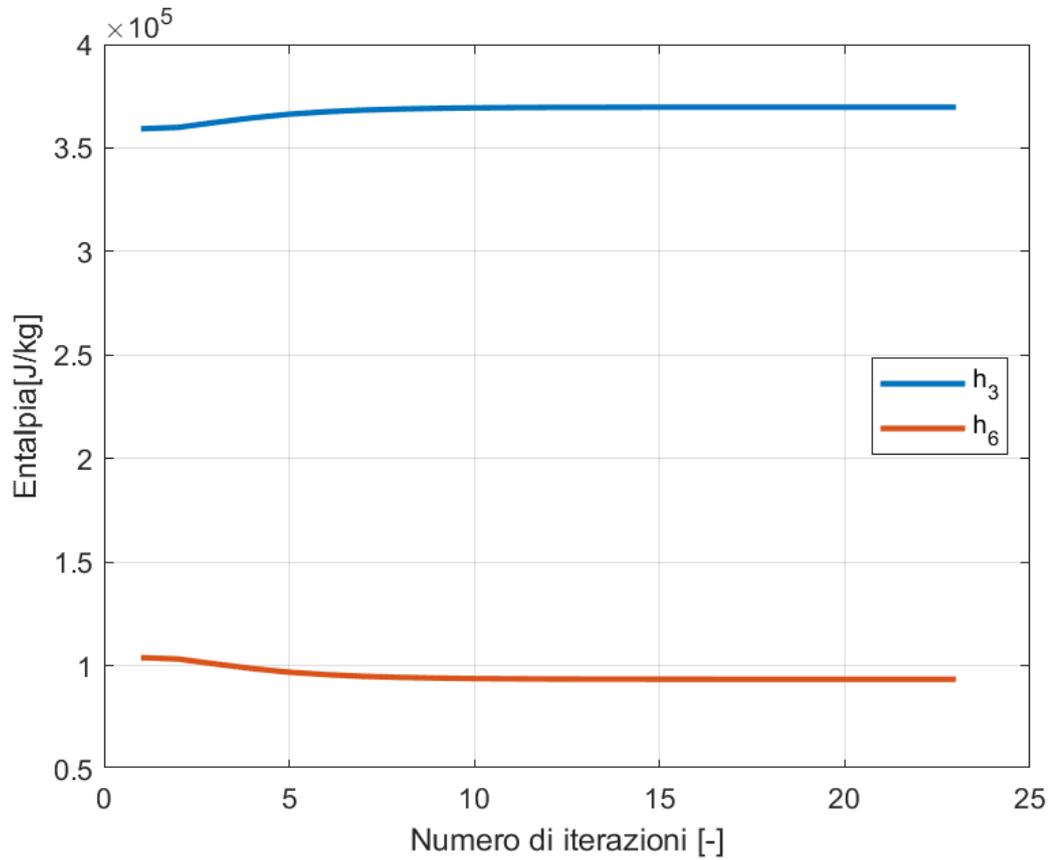


Figura 32 Convergenza del metodo iterativo per le entalpie incognite

Determinati i due valori di entalpia corrispondenti agli stati 3 e 6, si ricavano i relativi valori di temperatura ed entropia mediante le funzioni “T_ph” ed “s_ph”:

$$T_3 = T_{\text{ph}}(p_3, h_3)$$

$$s_3 = s_{\text{ph}}(p_3, h_3)$$

$$T_6 = T_{\text{ph}}(p_6, h_6)$$

$$s_6 = s_{\text{ph}}(p_6, h_6)$$

Si riportano in Tab. 4 i capisaldi ottenuti dalla simulazione e li si rappresentano in un diagramma T-s (Fig. 33) e h-s (Fig. 34) :

Stato termodinamico	p [bar]	T [K]	h [J/kg]	s [J/kgK]	c _p [J/kgK]
1	78	313.15	-96881	-1056	-
2	248	399.8	-45936	-1040	1963
3	248	698.8	36996	-248	1245
4	248	953.15	68934	141	-
5	78	799.8	51008	161	1197
6	78	438.7	94179	-529	1155

Tabella 4

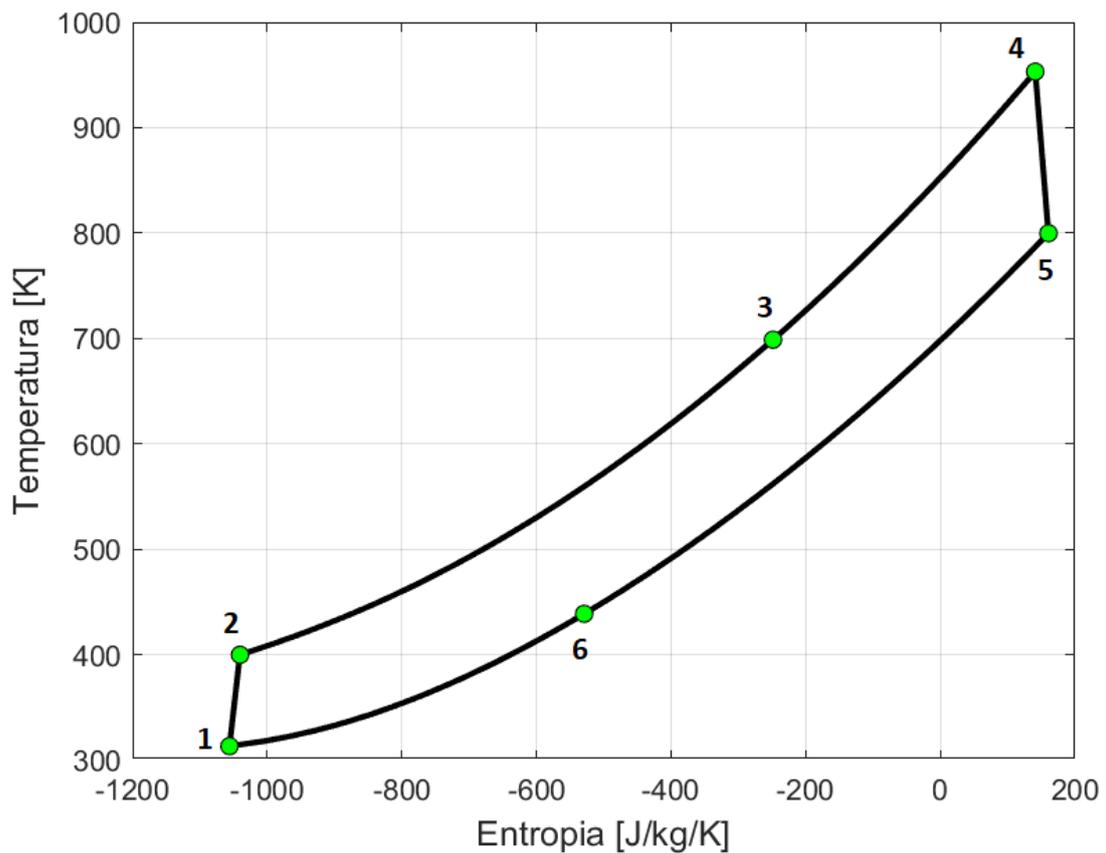


Figura 33 Diagramma T-s del ciclo a sCO₂ con rigenerazione

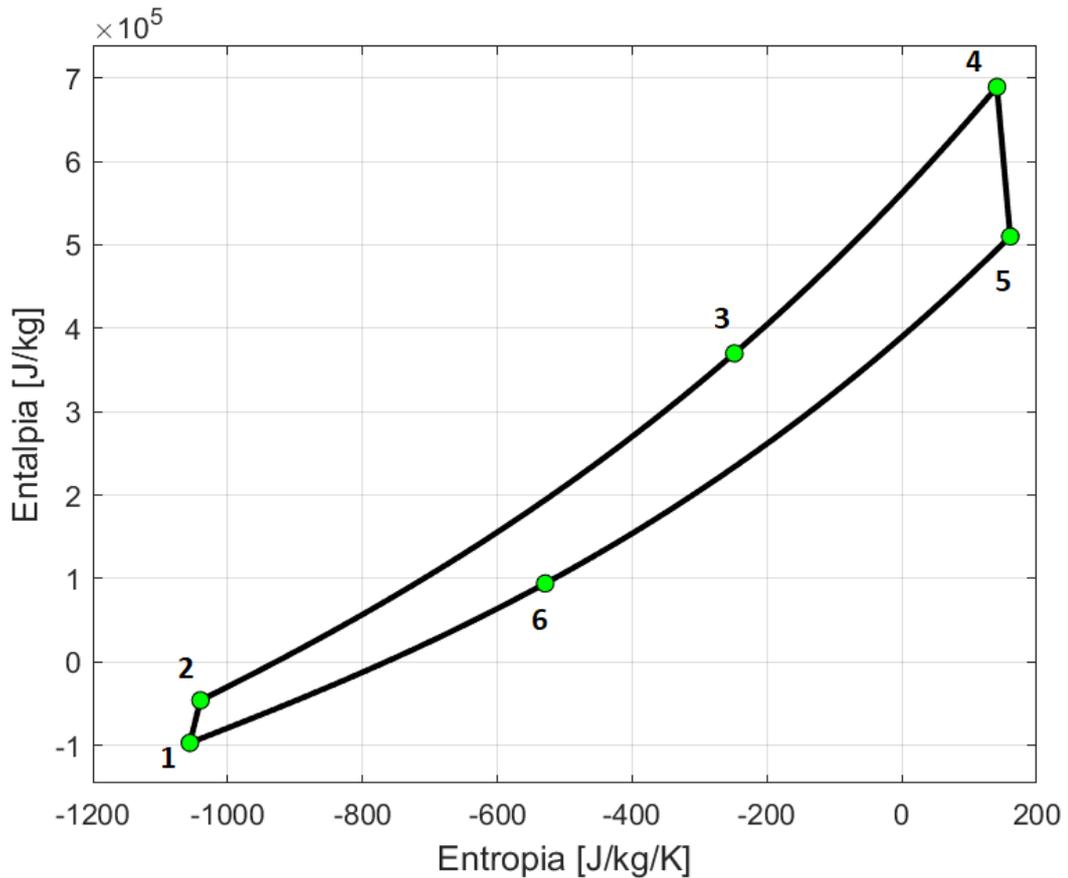


Figura 34 Diagramma h-s del ciclo a sCO₂ con rigenerazione

7.1.4 Risultati

Note le entalpie specifiche è possibile calcolare i lavori tecnici e il calore scambiati tra fluido di lavoro e ciascun componente. Applicando il Primo Principio al compressore si ottiene il lavoro tecnico al ciclo per unità di massa di CO₂:

$$l_c = h_1 - h_2 \quad (117)$$

Il lavoro massico fornito dal fluido alla turbina al ciclo vale:

$$l_t = h_4 - h_5 \quad (118)$$

Il lavoro meccanico netto effettuato dal fluido di lavoro è dato dalla differenza tra il lavoro tecnico fornito al compressore e il lavoro tecnico prodotto in turbina:

$$l_{net} = l_t - |l_c| = h_4 - h_5 + h_1 - h_2 \quad (119)$$

Il calore assorbito dall'impianto per unità di massa di biossido di carbonio è dato da:

$$q = h_4 - h_3 \quad (120)$$

Il rendimento termodinamico dell'impianto è dato dal rapporto tra il lavoro utile fornito dal ciclo e il calore assorbito:

$$\eta_{term} = \frac{l_{net}}{q} \quad (121)$$

I valori corrispondenti sono illustrati in Tab. 5:

l_c	-51063 J/kg
l_t	179234 J/kg
l_{net}	128171 J/kg
q	319647 J/kg
η_{term}	40.1 %

Tabella 5

7.2 Ciclo a CO₂ supercritica a ricompressione

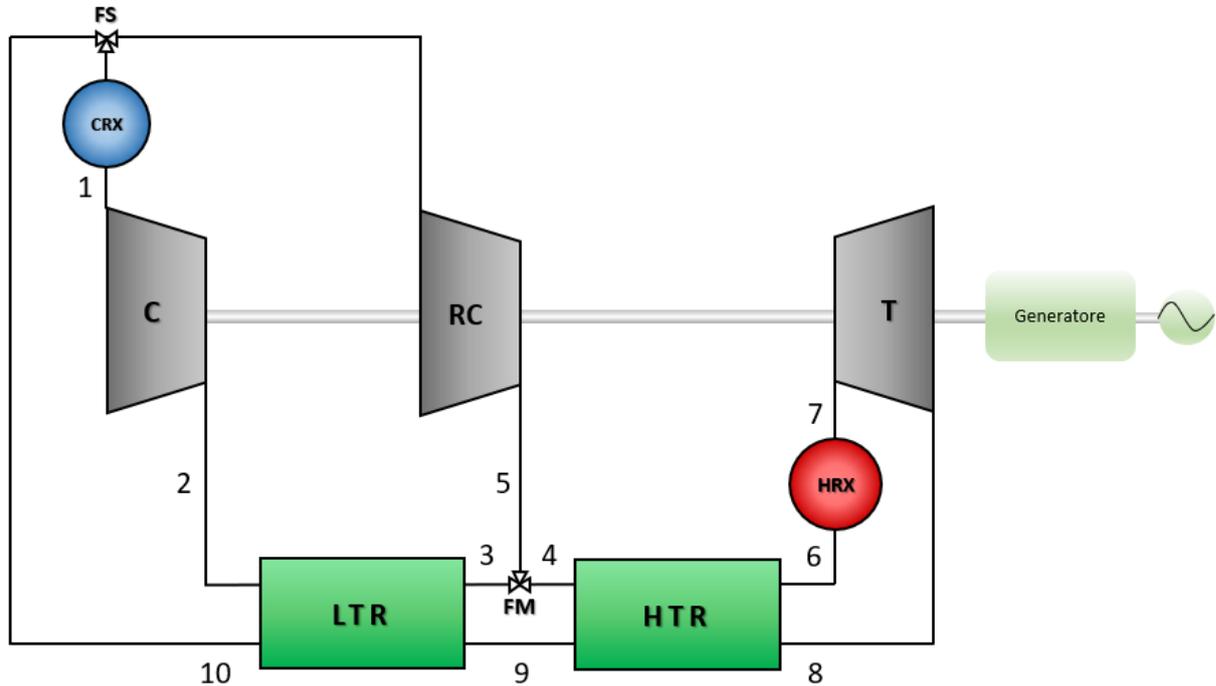


Figura 35 Schema del ciclo a sCO₂ a ricompressione

Le massime condizioni di pressione e temperatura del ciclo a ricompressione (Fig. 35) si trovano anche in questo caso all'ingresso della turbina (stato 7) dopo che il biossido di carbonio è stato scaldato a spese del calore prelevato dal ciclo CSP nello scambiatore di calore HRX. La turbina espande il fluido di lavoro secondo il rapporto di compressione dato (stato 8) che genera potenza all'albero. Al fine di sfruttare l'ancora elevata temperatura in questa fase, il flusso di massa scambia calore nel recuperatore ad alta temperatura HTR con la corrente fredda che fa il suo ingresso nell'HRX (stato 6), riducendo così la potenza termica richiesta. Lo stato termodinamico del flusso caldo in uscita dall'HTR (stato 9) corrisponde allo stato di ingresso nel recuperatore a bassa temperatura LTR che scambia calore con la corrente in uscita dal compressore, riducendo la sua temperatura (stato 10). Uno specifico valore del fattore di ricompressione x al *flow splitter* (FS) sarà impiegato per frazionare la corrente in due flussi: la frazione di portata massica principale e la frazione di ricompressione. Più precisamente:

$$x = \frac{G_C}{G} \quad (121)$$

dove G_C è la portata del flusso principale elaborata dal compressore C, G è la portata complessiva che fluisce nel ciclo.

Il flusso principale viene preraffreddato nello scambiatore CRX fino alle condizioni iniziali del ciclo (stato 1) che sono leggermente al di sopra della pressione e della temperatura critica della CO₂, per poi iniziare e completare la fase di compressione in condizioni supercritiche nel compressore C (stato 2). La frazione di ricompressione, invece, subisce un diverso stadio di compressione nel compressore RC (stato 5) e, quindi, viene miscelata (stato 4) con il flusso principale freddo all'uscita dell'LTR (stato 3) nel miscelatore o *flow merger* (FM). I dati di input per la simulazione in Matlab sono i medesimi del ciclo con rigenerazione per ciò che riguarda le condizioni estreme (temperature e pressioni massime e minime raggiunte), mentre i restanti parametri saranno scelti all'interno di range prescritti da letteratura riportati in Tab. 6:

Parametro	Valore	Riferimento
Temperatura di ingresso nel compressore T_1	313.15 K	[23]
Pressione di ingresso nel compressore p_1	78 bar	[23]
Pressione di fine compressione p_2	168 bar	[23]
Temperatura di ingresso in turbina T_7	953.15 K	[23]
Pressione di ingresso turbina p_7	248 bar	[23]
Pressione di fine espansione p_8	78 bar	[23]
Frazione flusso principale x	0.75	[23]
Rendimento isoentropico turbina $\eta_{is,t}$	92%	[23]
Rendimento isoentropico compressori $\eta_{is,c}$	88%	[23]
Efficienza recuperatore di calore LTR ε_{LTR}	90%	[23]
Efficienza recuperatore di calore HTR ε_{HTR}	90%	[23]

Tabella 6

7.2.1 Compressore del flusso principale

Per ciò che riguarda il compressore C sono noti la pressione e la temperatura di ingresso, oltre che rendimento isentropico e pressione di uscita. Si determinano, quindi, entalpia ed entropia associate allo stato 1 utilizzando le funzioni Matlab seguenti “h_pT.m” e “s_pT.m”:

$$h_1 = h_pT(p_1, T_1)$$

$$s_1 = s_pT(p_1, T_1)$$

Si determina lo stato termodinamico 2 ricorrendo alla definizione di rendimento isoentropico relativo al compressore, equazione (102), calcolando quindi l'entalpia del punto dello stato 2 reale come:

$$h_2 = h_1 - \frac{h_1 - h_{2,is}}{\eta_{is,c}} \quad (122)$$

con $h_{2,is} = h_ps(p_2, s_{2,is})$ e $(s_{2,is} = s_1)$.

L'entropia e la temperatura corrispondenti si ottengono con le funzioni:

$$s_2 = s_ph(p_2, h_2)$$

$$T_2 = T_ph(p_2, h_2)$$

7.2.2 Turbina

Anche in questo caso sono noti temperatura e pressione di ingresso alla turbina. Si possono ricavare entalpia ed entropia corrispondenti allo stato 7 con le funzioni Matlab create:

$$h_7 = h_pT(p_7, T_7)$$

$$s_7 = s_pT(p_7, T_7)$$

È noto il rendimento isoentropico definito come:

$$\eta_{is,t} = \frac{h_7 - h_8}{h_7 - h_{8,is}} \quad (123)$$

Si determina lo stato 8 ideale imponendo l'uguaglianza di entropia tra ingresso e uscita della turbina ($s_7 = s_{8,is}$):

$$h_8 = h_7 - \eta_{is,t} (h_7 - h_{8,is}) \quad (124)$$

Nota l'entalpia e la pressione dello stato 8 si determinano entalpia e temperatura:

$$s_8 = s_{ph}(p_8, h_8)$$

$$T_8 = T_{ph}(p_8, h_8)$$

7.2.3 Compressore della frazione di ricompressione

La frazione della portata massica che subisce ricompressione, innalza la propria pressione dalla pressione minima del ciclo a quella massima. In questo caso, facendo ricorso al metodo iterativo che verrà descritto in seguito, sarà nota l'entalpia di mandata al compressore RC, oltre alla pressione. Si ricava l'entropia come:

$$s_{10} = s_{ph}(p_{10}, h_{10})$$

È dato il rendimento isoentropico:

$$\eta_{is,c} = \frac{h_{10} - h_5}{h_{10} - h_{5,is}} \quad (126)$$

L'entalpia dello stato 5 isoentropico si ottiene, ben noto che $s_{5,is} = s_{10}$:

$$h_{5,is} = h_{ps}(p_5, s_{5,is})$$

Perciò l'entalpia dello stato 5 reale sarà data da:

$$h_5 = h_{10} - \frac{h_{10} - h_{5,is}}{\eta_{is,c}} \quad (127)$$

7.2.4 Recuperatore di calore a bassa temperatura

Nel recuperatore di calore a bassa temperatura LTR il flusso di CO₂ uscente dallo scambiatore di calore ad alta temperatura viene raffreddato, mentre la frazione principale di biossido di carbonio uscente dal compressore viene preriscaldata prima di miscelarsi con la frazione di fluido ricompressa. Del recuperatore di calore è nota l'efficienza definita come nel paragrafo precedente:

$$\varepsilon_{LTR} = \frac{G(h_9 - h_{10})}{\dot{C}_{min}^L \cdot (T_9 - T_2)} \quad (128)$$

con $\dot{C}_{min}^L = \min(x \cdot G \cdot cp_2, x \cdot G \cdot cp_3, G \cdot cp_9, G \cdot cp_{10})$.

Infatti, dalla (121) se la portata della corrente calda è pari G , quella della corrente fredda è pari a $x \cdot G$. Estruendo la portata G dall'operatore "min" a denominatore e semplificandola con il numeratore, si ottiene:

$$\varepsilon_{LTR} = \frac{(h_9 - h_{10})}{cp_{min}^L \cdot (T_9 - T_2)} \quad (129)$$

con $cp_{min}^L = \min(x \cdot cp_2, x \cdot cp_3, cp_9, cp_{10})$.

Per il Primo Principio, in condizioni adiabatiche, stazionarie e con variazioni trascurabili di energia cinetica e potenziale, il salto entalpico del fluido freddo moltiplicato per la relativa portata è uguale al salto entalpico del fluido caldo moltiplicato per la relativa portata:

$$x \cdot G \cdot (h_3 - h_2) = G \cdot (h_9 - h_{10}) \quad (130)$$

Semplificando la portata si ottiene:

$$x \cdot (h_3 - h_2) = h_9 - h_{10} \quad (131)$$

7.2.5 Recuperatore di calore ad alta temperatura

Il recuperatore di calore ad alta temperatura HTR ha lo scopo di preriscaldare il flusso di CO₂, avvenuta la miscelazione della frazione principale e di quella ricompressa, in modo da ridurre la potenza il salto entalpico che ha luogo nell'heater. Anche in questo caso è data l'efficienza dello scambiatore:

$$\varepsilon_{HTR} = \frac{G(h_8 - h_9)}{\dot{C}_{min}^H \cdot (T_8 - T_4)} \quad (132)$$

con $\dot{C}_{min}^H = \min(G \cdot cp_4, G \cdot cp_6, G \cdot cp_8, G \cdot cp_9)$. Estruendo la portata dell'operatore e semplificandola con la portata a numeratore si ottiene:

$$\varepsilon_{HTR} = \frac{(h_8 - h_9)}{cp_{min}^H \cdot (T_8 - T_4)} \quad (133)$$

con $cp_{min}^H = \min(cp_4, cp_6, cp_8, cp_9)$.

Applicando il Primo Principio al recuperatore, che per ipotesi è perfettamente coibentato ($\Phi = 0$) e presenta variazioni trascurabili di energia cinetica e potenziale si ha:

$$G \cdot (h_6 - h_4) = G \cdot (h_8 - h_9) \quad (134)$$

Dividendo entrambi i membri per la portata si ottiene:

$$h_6 - h_4 = h_8 - h_9 \quad (135)$$

7.2.6 Miscelatore

Nel *flow merger* avviene la miscelazione delle due frazioni di portata di biossido di carbonio. La miscelazione è assunta essere ideale, ovvero adiabatica e con variazioni trascurabili di energia cinetica e potenziale. Il Primo Principio applicato al miscelatore, la cui superficie esterna è considerata coincidente con i limiti del volume di controllo in esame, assume la forma:

$$G \cdot h_4 - x \cdot G \cdot h_3 - (1 - x) \cdot G \cdot h_5 = 0 \quad (136)$$

Dividendo per la portata G si ottiene l'ultima equazione del sistema:

$$h_4 - x \cdot h_3 - (1 - x) \cdot h_5 = 0 \quad (137)$$

7.2.7 Metodo iterativo per la determinazione delle entalpie incognite

Poiché i calori specifici cp_3, cp_4, cp_6, cp_9 e cp_{10} sono funzione delle temperature T_3, T_4, T_6, T_9 e T_{10} , a loro volta funzione delle relative entalpie incognite, si ha un sistema di equazioni non lineare che viene risolto adottando un metodo iterativo:

1. Si fissano valori di tentativo per le entalpie h_3, h_4, h_6, h_9 e h_{10} :

$$h_{3,start} = h_{4,start} = h_{6,start} = h_{9,start} = h_{10,start} = 5 \cdot 10^5 \frac{J}{Kg K}$$

2. Nota l'entalpia in ingresso al compressore di ricompressione, si ricava l'entalpia di uscita corrispondente allo stato 5 (eq. 127):

$$h_5 = h_{10,start} - \frac{h_{10,start} - h_{5,is}}{\eta_{is,c}}$$

con $h_{5,is} = h_{ps}(p_5, s_{10})$ e $s_{10} = s_{ph}(p_{10}, h_{10,start})$

3. Note le pressioni p_3, p_4, p_6, p_9 e p_{10} , si determinano le temperature corrispondenti ai cinque stati di tentativo:

$$T_{3,start} = T_{ph}(p_3, h_{3,start})$$

$$T_{4,start} = T_{ph}(p_4, h_{4,start})$$

$$T_{6,start} = T_{ph}(p_6, h_{6,start})$$

$$T_{9,start} = T_{ph}(p_9, h_{9,start})$$

$$T_{10,start} = T_{ph}(p_{10}, h_{10,start})$$

4. Si determinano i calori specifici a pressione costante:

$$cp_2 = c_{pT}(p_2, T_2)$$

$$cp_{3,start} = c_{pT}(p_3, T_{3,start})$$

$$cp_{4,start} = c_{pT}(p_4, T_{4,start})$$

$$cp_{6,start} = c_{pT}(p_6, T_{6,start})$$

$$cp_{6,start} = c_{pT}(p_6, T_{6,start})$$

$$cp_8 = c_{pT}(p_8, T_8)$$

$$cp_{10,start} = c_{pT}(p_{10}, T_{10,start})$$

5. Si calcolano i calori specifici minimi per i due rigeneratori:

$$cp_{min}^L = \min(x \cdot cp_2, x \cdot cp_{3,start}, cp_{9,start}, cp_{10,start})$$

$$cp_{min}^H = \min(cp_{4,start}, cp_{6,start}, cp_8, cp_{9,start})$$

6. Si esplicitano le equazioni che compongono il sistema riscrivendo le incognite a primo membro e i termini noti a secondo membro:

$$\begin{cases} x \cdot h_3 - h_4 = (x - 1) \cdot h_5 \\ -x \cdot h_3 + h_9 - h_{10} = -x \cdot h_2 \\ -h_4 + h_6 + h_9 = h_8 \\ h_9 - h_{10} = \varepsilon_{LTR} \cdot cp_{min}^L \cdot (T_9 - T_2) \\ h_9 = h_8 - \varepsilon_{HTR} \cdot cp_{min}^H \cdot (T_8 - T_4) \end{cases} \quad (138)$$

7. Si riscrive il sistema in forma matriciale $A \cdot x = b$, con:

$$A = \begin{bmatrix} x & -1 & 0 & 0 & 0 \\ -x & 0 & 0 & 1 & -1 \\ 0 & -1 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$x = \begin{bmatrix} h_3 \\ h_4 \\ h_6 \\ h_9 \\ h_{10} \end{bmatrix}$$

$$b = \begin{bmatrix} (x - 1) \cdot h_5 \\ -x \cdot h_2 \\ h_8 \\ \varepsilon_{LTR} \cdot cp_{min}^L \cdot (T_9 - T_2) \\ h_8 - \varepsilon_{HTR} \cdot cp_{min}^H \cdot (T_8 - T_4) \end{bmatrix}$$

8. Si risolve il sistema utilizzando il comando Matlab “\”: $x = A \setminus b$.
9. Si sostituiscono i valori di tentativo iniziali con i valori di entalpia trovati pesati con i valori di tentativo iniziali:

$$h_{3,start}^{new} = 0.5 \cdot h_3 + 0.5 \cdot h_{3,start}$$

$$h_{4,start}^{new} = 0.5 \cdot h_4 + 0.5 \cdot h_{4,start}$$

$$h_{6,start}^{new} = 0.5 \cdot h_6 + 0.5 \cdot h_{6,start}$$

$$h_{9,start}^{new} = 0.5 \cdot h_9 + 0.5 \cdot h_{9,start}$$

$$h_{10,start}^{new} = 0.5 \cdot h_{10} + 0.5 \cdot h_{10,start}$$

10. Si reiterano gli step precedenti fino a quando la differenza relativa tra il valore di tentativo e il valore dato dalla soluzione del sistema non raggiunge per tutte le entalpie una discrepanza inferiore a 10^{-5} .

Nella grafico in Fig. 36 si osserva come l'algorithmo pervenga a convergenza, con le entalpie incognite che tendono a valori costanti con il procedere delle iterazioni.

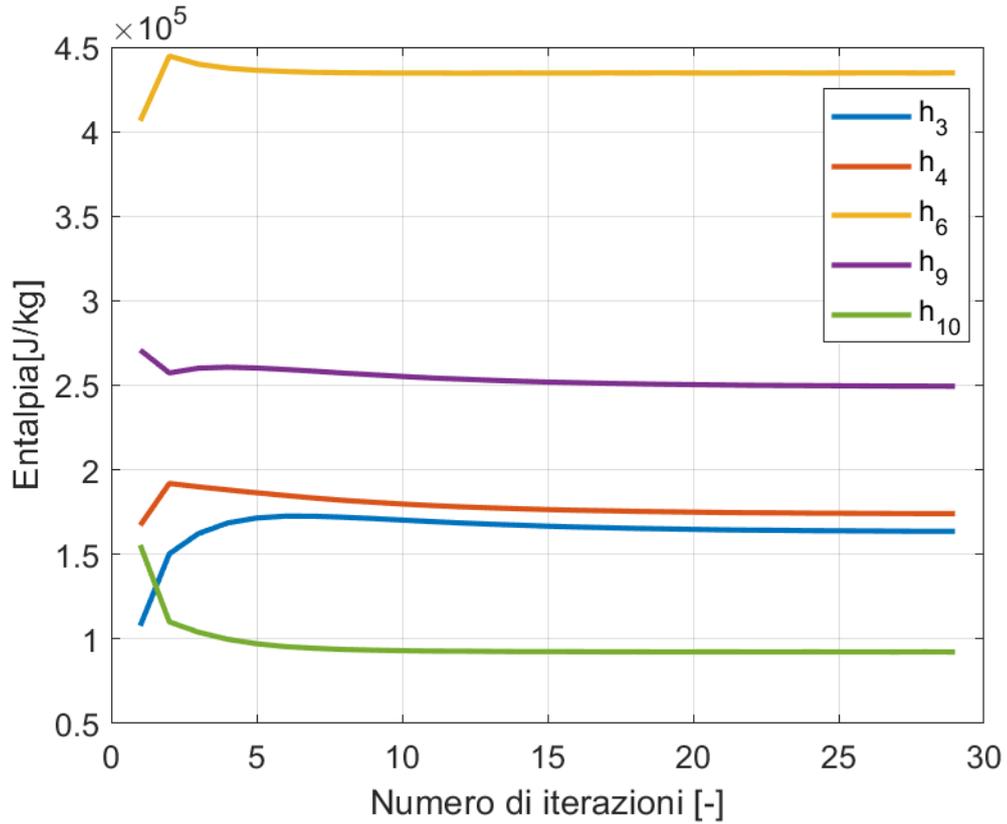


Figura 36 Convergenza dell'algorithmo iterativo per le entalpie incognite

Si riportano in Tab. 7 i capisaldi ottenuti dalla simulazione.

Stato termodinamico	p [bar]	T [K]	h [J/kg]	s [J/kgK]	c_p [J/kgK]
1	78	313.15	-96881	-1056	-
2	248	399.8	-45936	-1040	1963
3	248	537	163638	-585	1322
4	248	544	174096	-566	1312
5	248	568.1	205469	-509	-
6	248	750.8	434757	-159	1247
7	248	953.15	689339	141	-
8	78	799.8	510078	161	1197
9	78	575.8	249417	-221	1133
10	78	436.2	92236	-533	1157

Tabella 7

Si rappresenta il ciclo termodinamico in diagrammi T-s (Fig. 37) e p-h (Fig. 38).

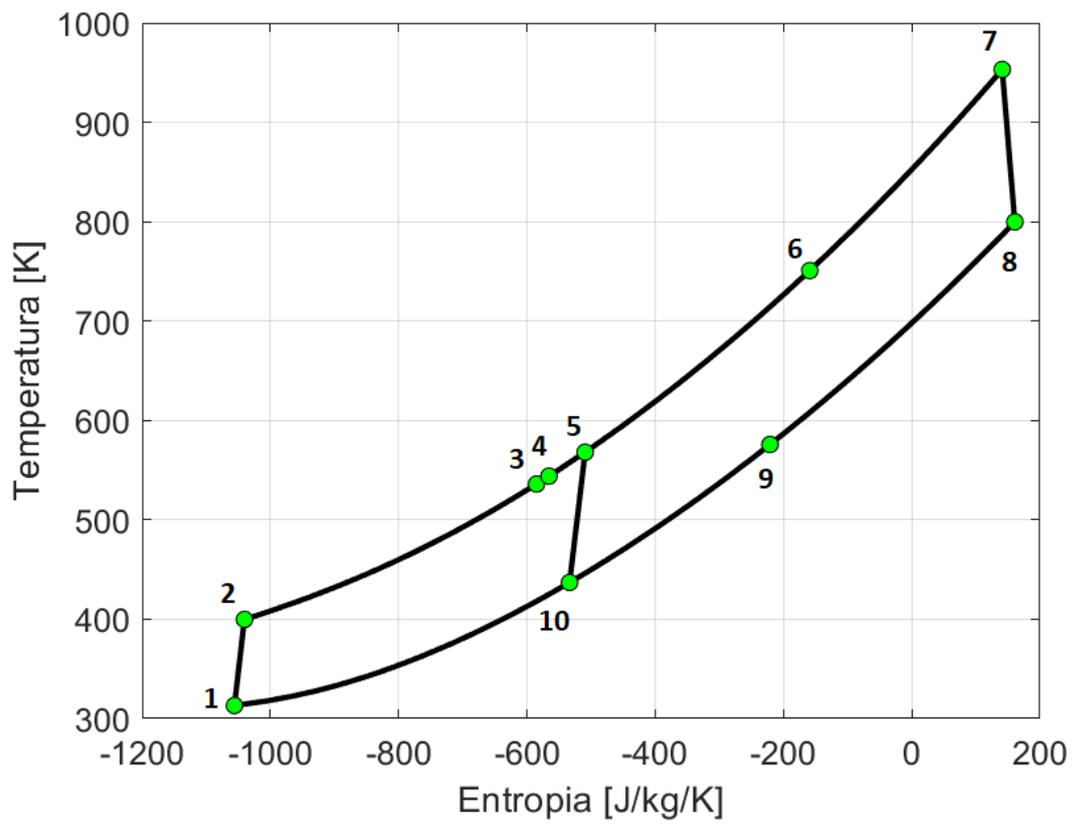


Figura 37 Diagramma T-s del ciclo a $s\text{CO}_2$ a ricompressione

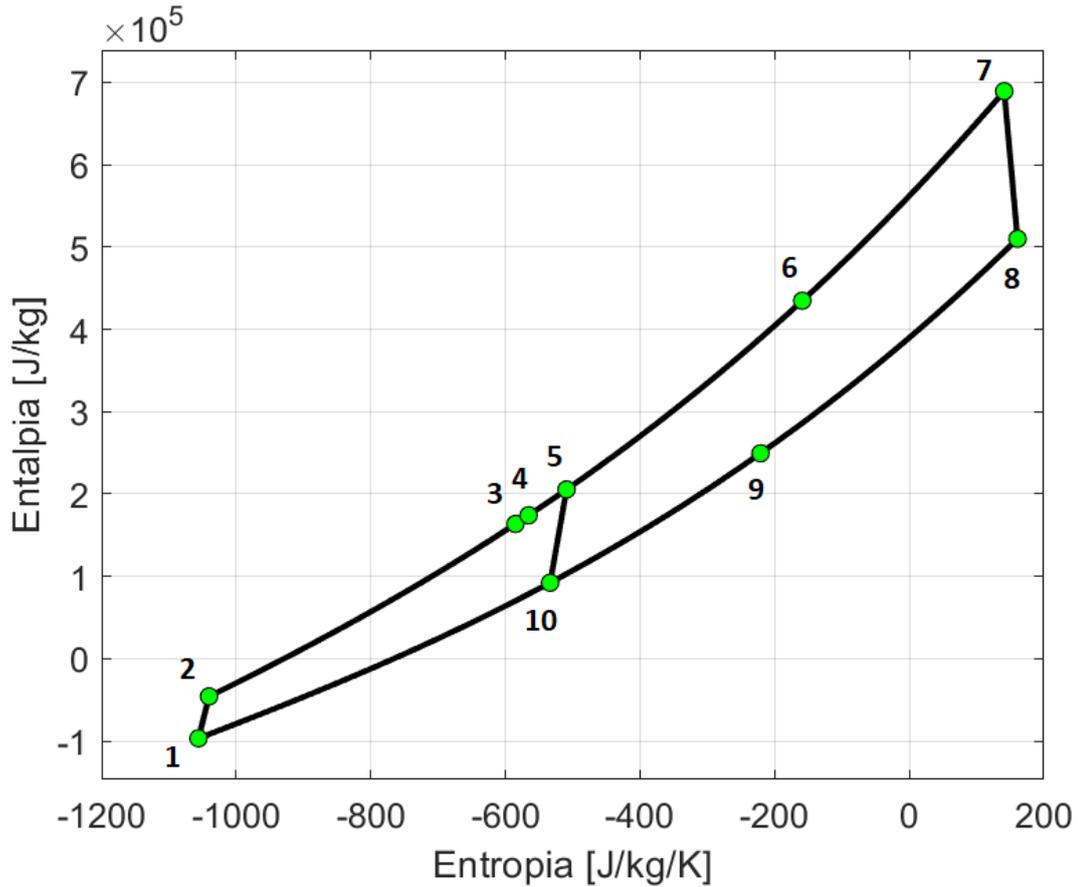


Figura 38 Diagramma h-s del ciclo a sCO₂ a ricomprensione

7.2.8 Risultati

Si ricavano di seguito le grandezze termodinamiche per unità di massa utili per determinare il rendimento del ciclo. Il lavoro richiesto dal compressore C per la frazione di portata principale è:

$$l_c = x(h_1 - h_2) \quad (139)$$

Il lavoro richiesto dal compressore RC nella fase di ricomprensione, invece, è dato da:

$$l_{rc} = (1 - x)(h_{10} - h_5) \quad (140)$$

Il lavoro massico fornito dal fluido in turbina T vale:

$$l_t = h_7 - h_8 \quad (141)$$

Il lavoro meccanico netto fornito dal fluido di lavoro nel ciclo è dato dalla differenza tra il lavoro tecnico fornito dalla turbina e il modulo del lavoro tecnico fornito ai due compressori:

$$l_{net} = l_t - |l_c + l_{rc}| \quad (142)$$

Il calore assorbito dall'impianto per unità di massa di biossido di carbonio è dato da:

$$q = h_7 - h_6 \quad (143)$$

Il rendimento termodinamico dell'impianto è sempre dato dal rapporto tra il lavoro utile fornito dal ciclo e il calore assorbito (eq. 121):

$$\eta_{term} = \frac{l_{net}}{q}$$

I valori numerici sono esplicitati in Tab. 8.

l_c	-38208 J/kg
l_{rc}	-28308 J/kg
l_t	179230 J/kg
l_{net}	112963 J/kg
q	255021 J/kg
η_{term}	44.3 %

Tabella 8

7.3 Ciclo a ricompressione a CO₂ supercritica con reheating

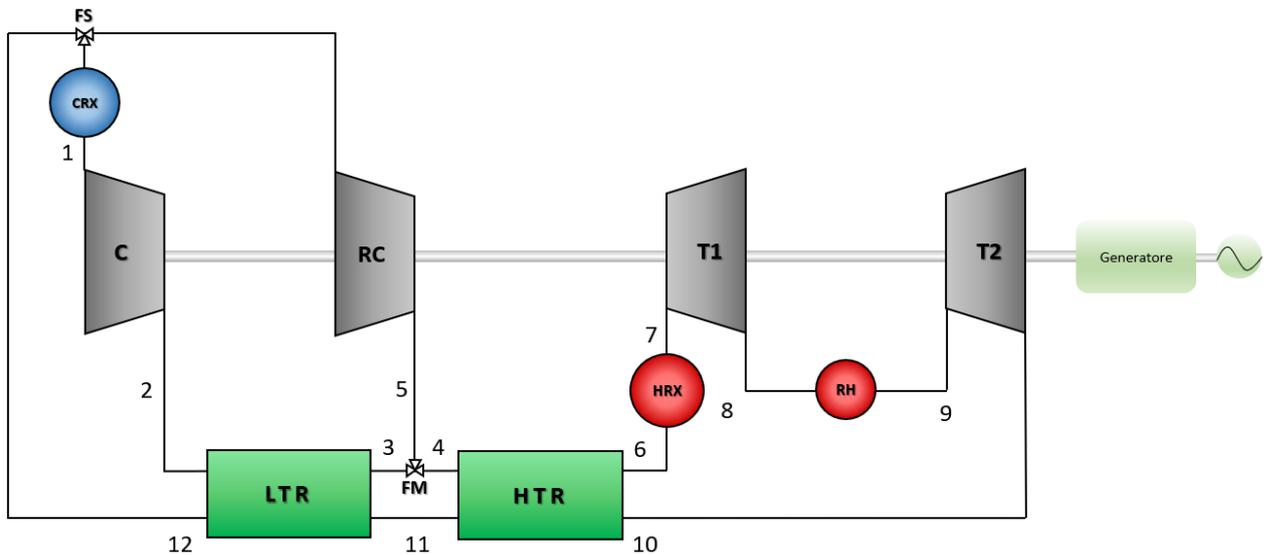


Figura 39 Schema del ciclo a sCO₂ a ricompressione con reheating

Il ciclo termodinamico è analogo al ciclo a semplice ricompressione con l'aggiunta di uno scambiatore di calore RH durante la fase di espansione (Fig. 3). Il calore somministrato al fluido di lavoro all'uscita del recuperatore di calore ad alta temperatura HTR (stato 6) viene prelevato dall'impianto CSP ed utilizzato per portare il biossido di carbonio alla temperatura massima del ciclo a monte della prima espansione (stato 7) e per riportare il fluido alla medesima temperatura (stato 9). Completata l'espansione (stato 10), il fluido ancora ad alta temperatura, cede potenza termica nei due recuperatori di calore (stati 11 e 12) alle portate di fluido uscenti dai due compressori per poi completare il raffreddamento nello scambiatore CRX. I dati di input del modello sono riportati in Tab. 9:

Parametro	Valore	Riferimento
Temperatura di ingresso nel compressore T_1	313.15 K	[23]
Pressione di ingresso nel compressore p_1	78 bar	[23]
Pressione di fine compressione p_2	248 bar	[23]
Temperatura di ingresso in turbina T_7	953.15 K	[25]
Temperatura di inizio in seconda espansione T_9	953.15 K	[23]
Pressione di ingresso turbina p_7	248 bar	[23]
Pressione di fine prima espansione p_8	163 bar	[25]

Pressione di fine espansione p_{10}	78 bar	[23]
Frazione flusso principale x	0.75	[23]
Rendimento isoentropico turbina $\eta_{is,t}$	92%	[23]
Rendimento isoentropico compressori $\eta_{is,c}$	88%	[23]
Efficienza recuperatore di calore LTR ε_{LTR}	90%	[23]
Efficienza recuperatore di calore HTR ε_{HTR}	90%	[23]

Tabella 9

Il calcolo delle proprietà termodinamiche per capisaldi 1 e 2 è il medesimo del ciclo a semplice ricompressione.

7.3.1 Turbina di prima espansione

Note pressione e temperatura di ingresso turbina T1, si ricavano entalpia ed entropia corrispondenti allo stato 7 con le funzioni Matlab create:

$$h_7 = h_pT(p_7, T_7)$$

$$s_7 = s_pT(p_7, T_7)$$

Dato il rendimento isoentropico turbina e noto che per lo stato 8 isoentropico vale la relazione $s_7 = s_{8,is}$, l'entalpia corrispondente alla fine della prima fase di compressione vale (eq. 124):

$$h_8 = h_7 - \eta_{is,t} (h_7 - h_{8,is})$$

Si determinano, quindi, entalpia e temperatura dello stato 8:

$$s_8 = s_ph(p_8, h_8)$$

$$T_8 = T_ph(p_8, h_8)$$

7.3.2 Turbina di seconda espansione

La pressione di ingresso nella turbina T2 per la seconda fase di espansione, avendo assunto perdite di carico nulle nello scambiatore, è pari alla pressione di fine espansione nella fase precedente. Inoltre, è nota la temperatura di reheating che è pari alla temperatura massima del ciclo. Pertanto, si determinano l'entalpia e l'entropia dello stato 9:

$$h_9 = h_p T(p_9, T_9)$$

$$s_9 = s_p T(p_9, T_9)$$

Il rendimento isoentropico della turbina è il medesimo della fase precedente, pertanto è possibile determinare l'entalpia di fine espansione, nota la pressione minima del ciclo:

$$h_{10} = h_9 - \eta_{is,t} (h_9 - h_{10,is}) \quad (144)$$

con $h_{10,is} = h_{ps}(p_{10}, s_9)$.

Si determinano temperatura e entropia dello stato 10:

$$T_{10} = T_{ph}(p_{10}, h_{10})$$

$$s_{10} = s_p T(p_{10}, h_{10})$$

7.3.3 Recuperatori di calore ad alta e bassa temperatura e miscelatore

Come nel ciclo a semplice ricompressione sono date le efficienze per i due scambiatori HTR e LTR definiti come segue:

$$\varepsilon_{LTR} = \frac{(h_{11} - h_{12})}{cp_{min}^L \cdot (T_{11} - T_2)} \quad (145)$$

$$\varepsilon_{HTR} = \frac{(h_{10} - h_{11})}{cp_{min}^H \cdot (T_{10} - T_4)} \quad (146)$$

con $cp_{min}^L = \min(x \cdot cp_2, xcp_3, cp_{11}, cp_{12})$ e $cp_{min}^H = \min(cp_4, cp_6, cp_{10}, cp_{11})$.

Il primo principio applicato ai due scambiatori fornisce la seguente coppia di equazioni:

$$x \cdot (h_3 - h_2) = h_{11} - h_{12} \quad (147)$$

$$h_6 - h_4 = h_{10} - h_{11} \quad (148)$$

Il primo principio per il miscelatore, ipotizzando sempre una miscelazione adiabatica e ideale, senza variazioni di energia cinetica e potenziale assume la forma:

$$h_4 - x \cdot h_3 - (1 - x) \cdot h_5 = 0 \quad (149)$$

7.3.4 Metodo iterativo per la determinazione delle entalpie incognite

Per le stesse ragioni espresse nel paragrafo 7.2, si ricorre al medesimo metodo iterativo per risolvere il sistema non lineare formato dalle equazioni (145-149), avente per incognite le entalpie $h_3, h_4, h_5, h_6, h_{11}, h_{12}$:

$$\begin{cases} x \cdot h_3 - h_4 = (x - 1) \cdot h_5 \\ -x \cdot h_3 + h_{11} - h_{12} = -x \cdot h_2 \\ -h_4 + h_6 + h_{11} = h_{10} \\ h_{11} - h_{12} = \varepsilon_{LTR} \cdot cp_{min}^L \cdot (T_{11} - T_2) \\ h_{11} = h_{10} - \varepsilon_{HTR} \cdot cp_{min}^H \cdot (T_{10} - T_4) \end{cases} \quad (150)$$

con $h_5 = h_{12,start} - \frac{h_{12,start} - h_{5,is}}{\eta_{is,c}}$, $h_{5,is} = h_{ps}(p_5, s_{12})$ e $s_{12} = s_{ph}(p_{12}, h_{12,start})$ per la definizione di rendimento isoentropico applicato al compressore RC.

Nel grafico in Fig. 40 si osserva la convergenza dell'algoritmo utilizzato, fino al raggiungimento del valore di tolleranza imposto (10^{-5}).

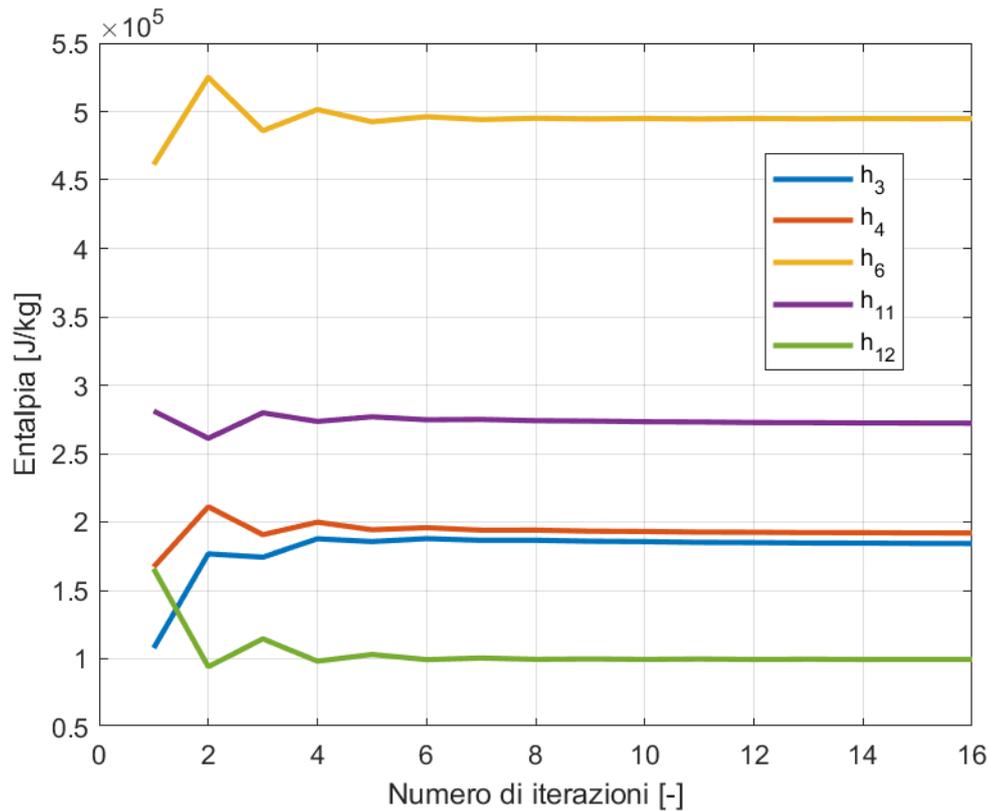


Figura 40 Convergenza dell'algoritmo iterativo per le entalpie incognite

Si determinano con le funzioni “s_ph.m” e “T_ph.m” entropie e temperature corrispondenti alle entalpie incognite. Si riportano di seguito (Tab. 10) i capisaldi del ciclo individuati:

Stato termodinamico	p [bar]	T [K]	h [J/kg]	s [J/kgK]	c _p [J/kgK]
1	78	313.15	-96881	-1056	-
2	248	399.8	-45936	-1040	1963
3	248	551.8	184234	-547	1303
4	248	557.7	191921	-533	1298
5	248	575.6	214982	-493	-
6	248	798.9	494780	-82	1251
7	248	953.15	689339	141	-
8	163	894.5	619338	148	-
9	163	953.15	692708	227	-
10	78	853.8	575062	239	1212
11	78	595.8	272202	-182	1137

12	78	443.3	99575	-517	1153
----	----	-------	-------	------	------

Tabella 10

Si rappresenta il ciclo in diagrammi h-s (Fig. 41) e T-s (Fig. 42).

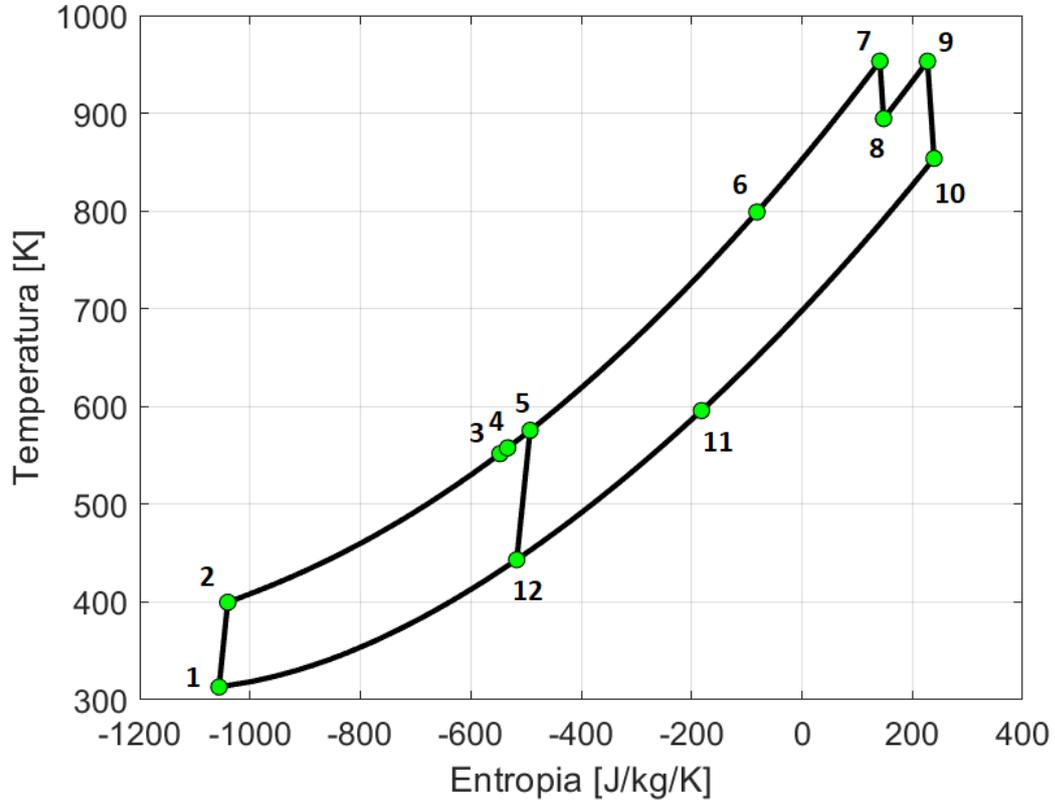


Figura 41 Diagramma T-s del ciclo a $s\text{CO}_2$ a ricompressione con reheating

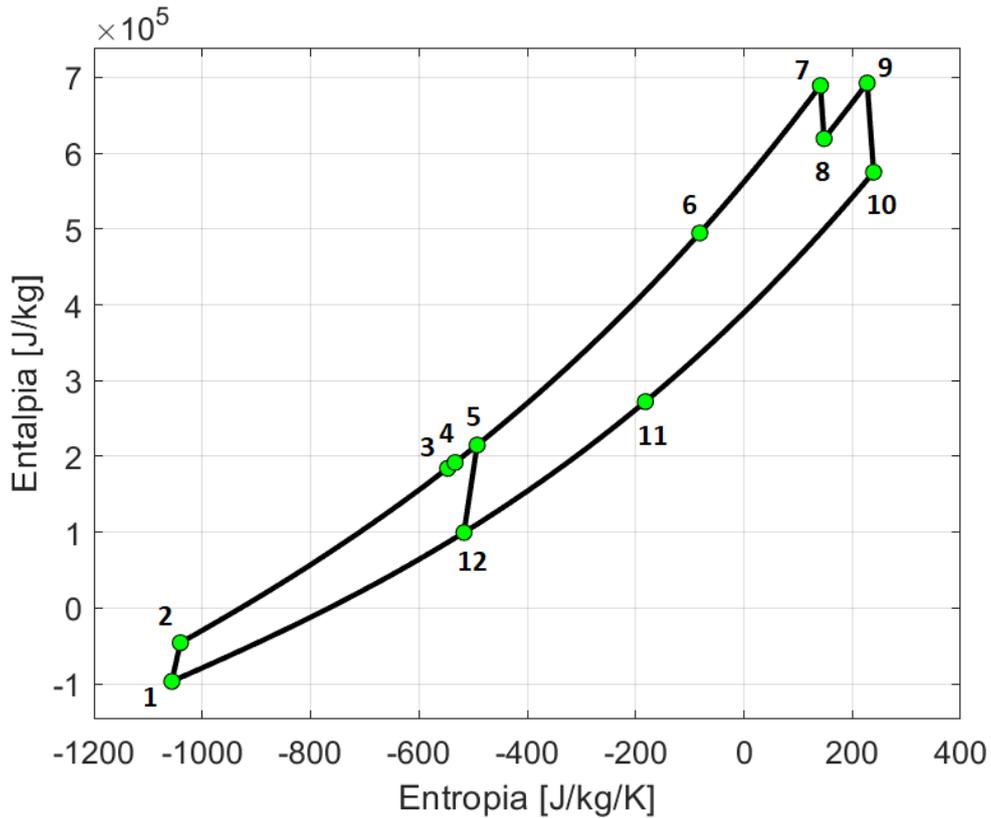


Figura 42 Diagramma h-s del ciclo a sCO₂ a ricompressione con reheating

7.3.5 Risultati

Il lavoro tecnico di compressione è lo stesso richiesto nel ciclo a semplice ricompressione, essendo dati gli stessi parametri di input:

$$l_c = x(h_1 - h_2) \quad (151)$$

Il lavoro specifico di ricompressione, invece, varia rispetto al caso precedente a causa delle diverse condizioni termodinamiche in cui viene a trovarsi la CO₂ al termine dell'espansione:

$$l_{rc} = (1 - x)(h_{12} - h_5) \quad (152)$$

Il lavoro massico fornito dal fluido in turbina è dato dalla somma del lavoro fornito nel corso della prima espansione fino alla pressione intermedia p_8 e di quello dato dall'espansione del fluido di lavoro fino alla pressione minima p_{10} :

$$l_t = (h_7 - h_8) + (h_9 - h_{10}) \quad (153)$$

Il lavoro meccanico netto fornito dal fluido di lavoro nel ciclo è dato dalla differenza tra il lavoro tecnico fornito dalla turbina e il lavoro tecnico fornito ai due compressori (eq. 142):

$$l_{net} = l_t - |l_c + l_{rc}|$$

Il calore assorbito dal ciclo per unità di massa di biossido di carbonio dall'accumulo termochimico è dato non solo dal calore fornito per innalzare la temperatura del fluido fino alla Temperatura di Ingresso Turbina, ma anche dalla quota parte somministrata nel reheater:

$$q = h_7 - h_6 + h_9 - h_8 \quad (155)$$

Il rendimento termodinamico dell'impianto è definito dal rapporto tra il lavoro utile fornito dal ciclo e il calore assorbito per unità di massa (eq. 121).

I risultati numerici sono riportati in Tab.11

l_c	-38208 J/kg
l_{rc}	-28852 J/kg
l_t	187650J/kg
l_{net}	120587 J/kg
q	267929 J/kg
η_{term}	45,0 %

Tabella 11

7.4 Ciclo a ricompressione a CO₂ supercritica con intercooling

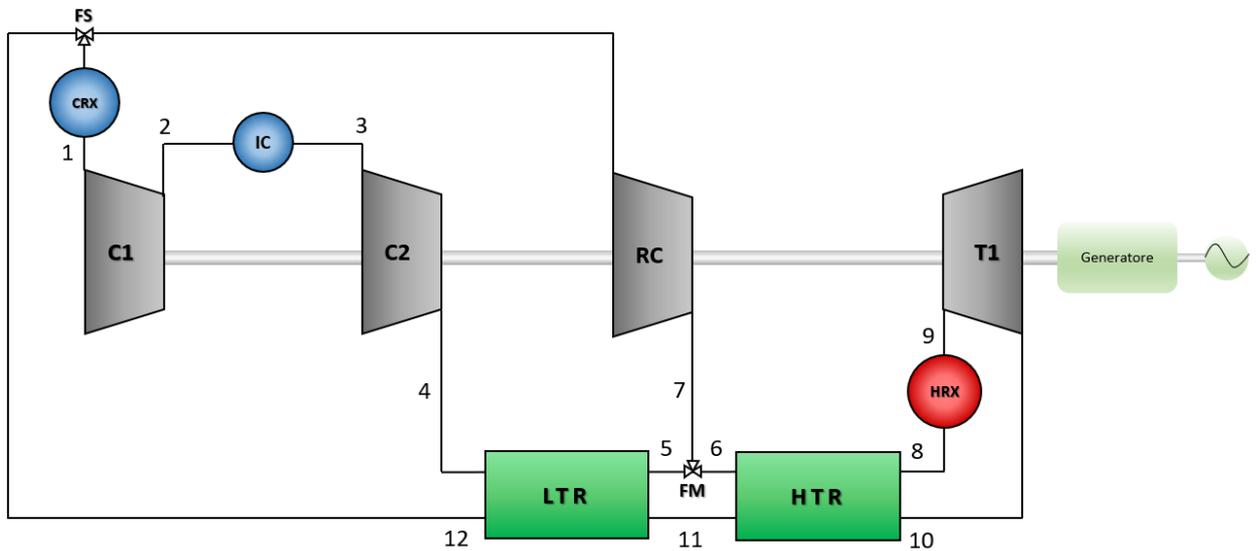


Figura 43 Schema del ciclo a ricompressione con intercooling

Il ciclo termodinamico rappresentato in Fig. 43 rappresenta un'ulteriore variante del ciclo a semplice ricompressione, realizzata interponendo un intercooler (IC) tra due sezioni del compressore durante la fase di compressione del flusso principale. La portata di biossido di carbonio viene suddivisa in corrispondenza del flow splitter (FS) in una frazione principale che subisce un primo raffreddamento nello scambiatore CRX che riporta il fluido alle condizioni iniziali (stato 1), una prima compressione fino ad una pressione intermedia fissata a 110 bar (stato 2), un raffreddamento nell'intercooler che abbassa la temperatura fino alla temperatura minima del ciclo (stato 3) e il complemento della compressione, prima dell'ingresso nel recuperatore di calore a bassa temperatura LTR (stato 4), e una frazione secondaria che subisce ricompressione senza preraffreddamento (stato 7). Il CO₂ si scalda a spese del fluido caldo a valle della turbina (stato 5), si miscela con la frazione in uscita dal compressore (stato 6) e prosegue il suo riscaldamento prima nel recuperatore di calore HTR (stato 8) e poi nello scambiatore di calore HRX prelevando la potenza termica necessaria al raggiungimento della temperatura di ingresso turbina (stato 9). Al termine dell'espansione (stato 10), la portata complessiva di CO₂ attraversa i due recuperatori (stati 11 e 12) di calore fino a raggiungere il separatore FS.

I dati di input del modello sono definiti in Tab.12:

Parametro	Valore	Riferimento
Temperatura di ingresso nel compressore T_1	313.15 K	[23]
Pressione di ingresso nel compressore p_1	78 bar	[23]
Pressione di fine prima compressione p_2	110 bar	[25]
Temperatura di fine intercooling T_3	313.15 K	[25]
Pressione di fine compressione p_4	248 bar	[23]
Temperatura di ingresso in turbina T_7	953.15 K	[23]
Pressione di ingresso turbina p_9	248 bar	[23]
Pressione di fine espansione p_{10}	78 bar	[23]
Frazione flusso principale x	0.75	[23]
Rendimento isoentropico turbina $\eta_{is,t}$	92%	[23]
Rendimento isoentropico compressori $\eta_{is,c}$	88%	[23]
Efficienza recuperatore di calore LTR ε_{LTR}	90%	[23]
Efficienza recuperatore di calore HTR ε_{HTR}	90%	[23]

Tabella 12

7.4.1 Primo compressore del flusso principale

Sono note le condizioni di ingresso nel primo compressore, rendendo possibile il calcolo di entalpia ed entropia corrispondenti:

$$h_1 = h_p T(p_1, T_1)$$

$$s_1 = s_p T(p_1, T_1)$$

Lo stato 2 è determinato a partire dalla definizione di rendimento isoentropico del compressore (eq. 122):

$$h_2 = h_1 - \frac{h_1 - h_{2,is}}{\eta_{is,c}}$$

con $h_{2,is} = h_{ps}(p_2, s_1)$ e $p_2 = 110 \text{ bar}$.

Si ricavano temperatura ed entalpia:

$$s_2 = s_{ph}(p_2, h_2)$$

$$T_2 = T_{ph}(p_2, h_2)$$

7.4.2 Secondo compressore del flusso principale

L'intercooler riduce la temperatura del fluido di lavoro fino alla temperatura minima T_1 , mentre la pressione resta costante e pari a p_2 . Si ricavano come nel caso del primo compressore entalpia ed entropia dello stato 3:

$$h_3 = h_{pT}(p_3, T_3)$$

$$s_3 = s_{pT}(p_3, T_3)$$

Lo stato 4 è determinato a partire dalla definizione di rendimento isoentropico del compressore:

$$h_4 = h_3 - \frac{h_3 - h_{4,is}}{\eta_{is,c}} \quad (156)$$

con $h_{4,is} = h_{ps}(p_4, s_3)$.

Da ciò si ricavano temperatura ed entalpia:

$$s_4 = s_{ph}(p_4, h_4)$$

$$T_4 = T_{ph}(p_4, h_4)$$

7.4.3 Turbina, recuperatori di calore ad alta e bassa temperatura e miscelatore

I capisaldi 9 e 10 di ingresso e uscita della turbina sono determinati come nei casi precedenti, noti pressione e temperatura di ingresso, rendimento isoentropico e pressione di uscita.

Sono date le efficienze per i due scambiatori HTR e LTR definite nell'equazione (157):

$$\varepsilon_{LTR} = \frac{(h_{11} - h_{12})}{cp_{min}^L \cdot (T_{11} - T_4)} \quad (157)$$

$$\varepsilon_{HTR} = \frac{(h_{10} - h_{11})}{cp_{min}^H \cdot (T_{10} - T_6)} \quad (158)$$

con $cp_{min}^L = \min(x \cdot cp_4, xcp_5, cp_{11}, cp_{12})$ e $cp_{min}^H = \min(cp_6, cp_8, cp_{10}, cp_{11})$.

Il primo principio applicato ai due scambiatori fornisce la seguente coppia di equazioni:

$$x \cdot (h_5 - h_4) = h_{11} - h_{12} \quad (159)$$

$$h_8 - h_6 = h_{10} - h_{11} \quad (160)$$

Il primo principio per il miscelatore, ipotizzando sempre una miscelazione adiabatica e ideale, senza variazioni di energia cinetica e potenziale assume la forma:

$$h_6 - x \cdot h_5 - (1 - x) \cdot h_7 = 0 \quad (161)$$

7.4.4 Metodo iterativo per la determinazione delle entalpie incognite

Si ricorre al consueto metodo iterativo per determinare le entalpie incognite $h_5, h_6, h_7, h_8, h_{11}$ e h_{12} e risolvere il sistema dato dalle equazioni (157-161)

$$\begin{cases} x \cdot h_5 - h_6 = (x - 1) \cdot h_7 \\ -x \cdot h_5 + h_{11} - h_{12} = -x \cdot h_4 \\ -h_4 + h_6 + h_{11} = h_{12} \\ h_{11} - h_{12} = \varepsilon \cdot cp_{min}^L \cdot (T_{11} - T_2) \\ h_{11} = h_{10} - \varepsilon \cdot cp_{min}^H \cdot (T_{10} - T_4) \end{cases} \quad (162)$$

con $h_7 = h_{12,start} - \frac{h_{12,start} - h_{7,is}}{\eta_{is,c}}$, $h_{7,is} = h_{ps}(p_7, s_{12})$ e $s_{12} = s_{ph}(p_{12}, h_{12,start})$ per la definizione di rendimento isoentropico applicato al compressore RC.

In Fig. 44 si osserva la convergenza delle entalpie incognite a valori costanti, con il procedere delle iterazioni, fino al raggiungimento di una variazione relativa tra entalpia di tentativo e soluzione del sistema inferiore alla tolleranza imposta (10^{-5}).

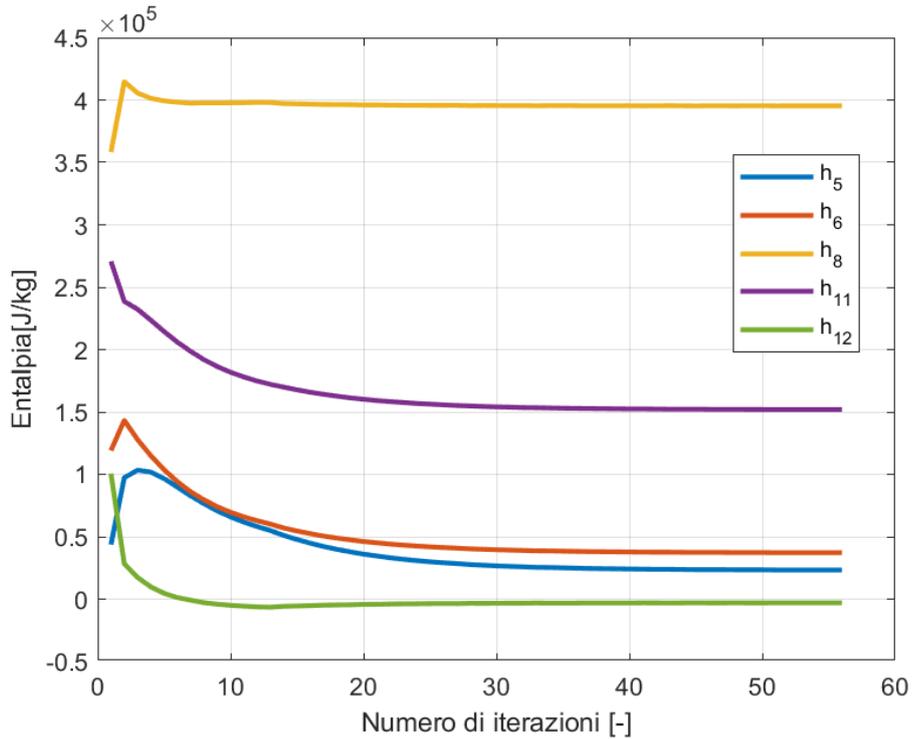


Figura 44 Convergenza dell'algoritmo iterativo per le entalpie incognite

I capisaldi ottenuti dalla simulazione sono i seguenti (Tab. 13):

Stato termodinamico	p [bar]	T [K]	h [J/kg]	s [J/kgK]	c _p [J/kgK]
1	78	313,15	-96881	-1057	-
2	110	338,3	-84322	-1052	-
3	110	313,2	-204620	-1422	-
4	248	336,9	-183216	-1415	2206
5	248	438,6	23343	-875	1634
6	248	447,3	37237	-843	1583
7	248	474,7	78920	-753	-
8	248	719,2	395330	-213	1245
9	248	953,15	689339	141	-
10	78	799,8	510051	161	1197
11	78	489,4	151958	-404	1129
12	78	360,2	-2961	-774	1409

Tabella 13

Il ciclo termodinamico nei diagrammi delle temperature e delle entalpie in funzione dell'entropia assume la forma descritta nelle grafici in Fig. 45 e Fig. 46.

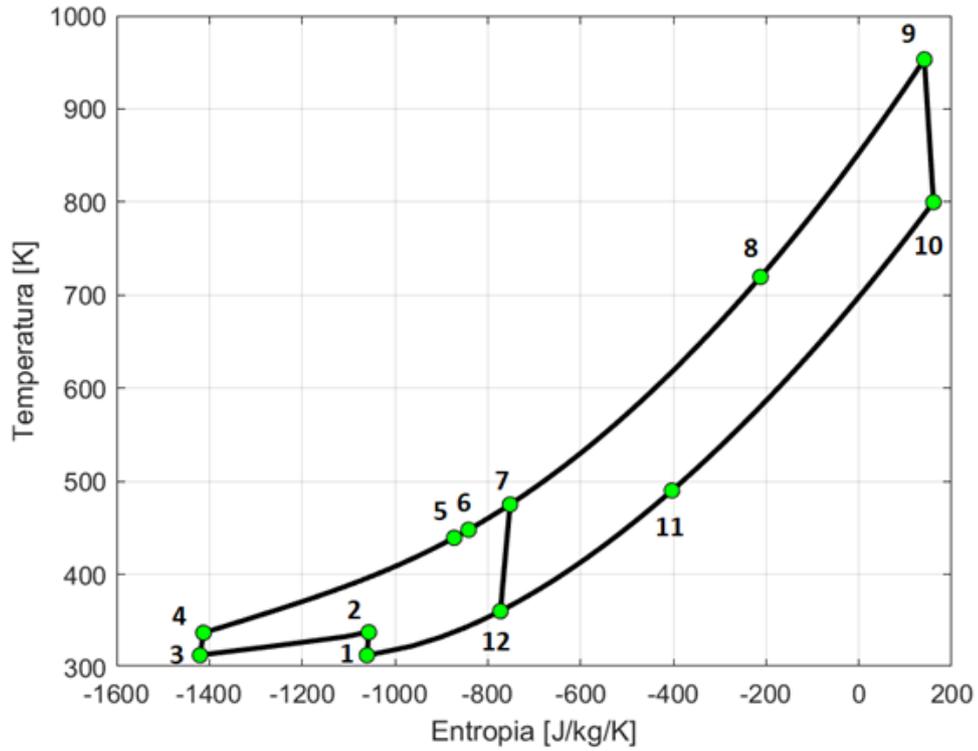


Figura 45 Diagramma T-s del ciclo a sCO_2 a ricompressione con intercooling

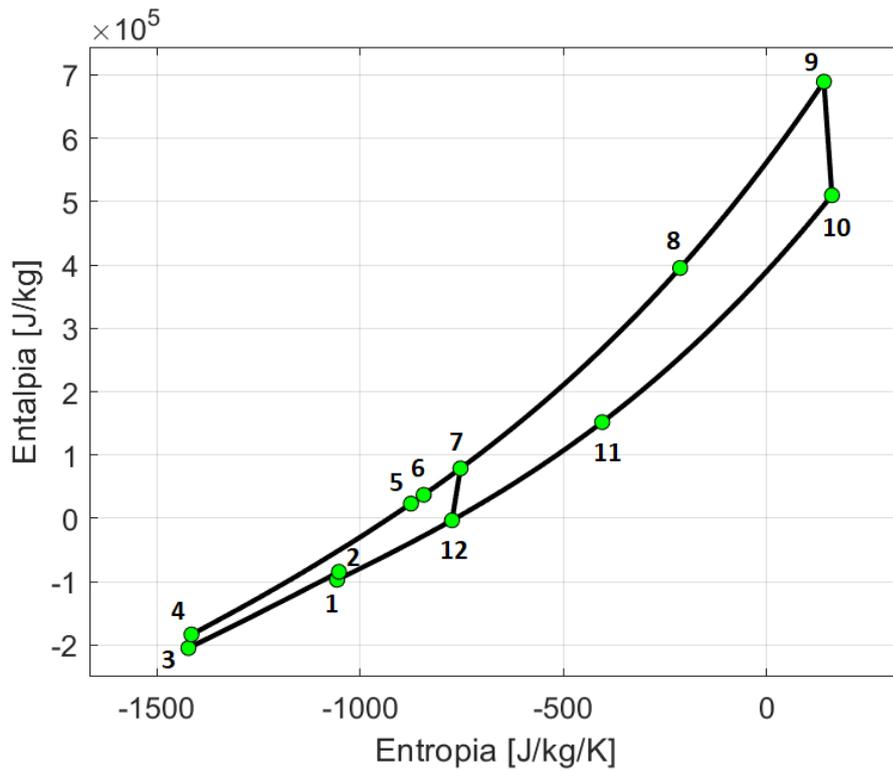


Figura 46 Diagramma h-s del ciclo a sCO_2 a ricompressione con intercooling

7.4.5 Risultati

Il lavoro tecnico di compressione è dato dalla somma del lavoro richiesto dal primo e quello richiesto dal secondo compressore:

$$l_c = x(h_1 - h_2) + x(h_3 - h_4) \quad (163)$$

Il lavoro specifico di ricompressione è dato dal salto entalpico a cavallo del compressore moltiplicato per la frazione di ricompressione:

$$l_{rc} = (1 - x)(h_{12} - h_7) \quad (164)$$

Il lavoro massico al ciclo prodotto dal fluido in turbina è :

$$l_t = (h_9 - h_{10}) \quad (165)$$

Il lavoro meccanico netto fornito dal fluido di lavoro nel ciclo è dato dalla differenza tra il lavoro tecnico richiesto dai due compressori e il lavoro tecnico fornito dalla turbina:

$$l_{net} = l_t - |l_c + l_{rc}| \quad (166)$$

Il calore massico fornito al ciclo è ottenuto come:

$$q = h_9 - h_8 \quad (167)$$

Il rendimento termodinamico dell'impianto è definito dal rapporto tra il lavoro netto prodotto dal ciclo e il calore assorbito per unità di massa al ciclo (eq.121):

$$\eta_{term} = \frac{l_{net}}{q}$$

In termini numerici le precedenti quantità sono riportate in Tab. 14.

l_c	-25472 J/kg
l_{rc}	-20470 J/kg
l_t	179288 J/kg
l_{net}	133347 J/kg
q	294010 J/kg
η_{term}	45.4 %

Tabella 14

7.5 Ciclo a ricompressione a CO₂ supercritica con reheating e intercooling

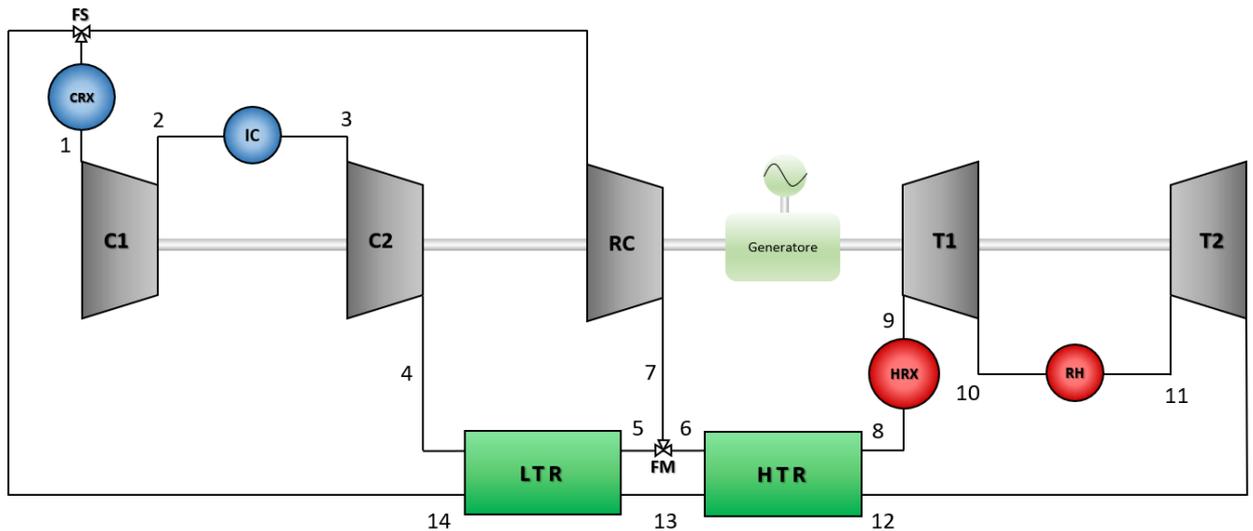


Figura 47 Schema del ciclo con sCO₂ a ricompressione con reheating e intercooling

Il ciclo in esame (Fig. 47) rappresenta una combinazione delle due precedenti configurazioni, con l'integrazione nel ciclo a semplice ricompressione sia dell'intercooler nella fase di compressione sia del reheater nella fase di espansione. La frazione principale di biossido di carbonio in uscita dal compressore (stato 2) viene raffreddata fino alla temperatura minima del ciclo (stato 3) per poi proseguire nel processo di compressione fino allo stato 4. Il recupero termico (stato 5) avviene a spese del fluido in uscita dal recuperatore ad alta temperatura, prima che venga miscelata (stato 6) con la frazione di CO₂ ricompressa (stato 7). La portata complessiva subisce un secondo preriscaldamento passando attraverso il secondo recuperatore (stato 8). L'heater HRX riscalda il flusso fino alla temperatura di ingresso turbina (stato 9). Dopo una prima espansione (stato 10) la CO₂ subisce un secondo riscaldamento fino alla temperatura di ingresso turbina (TIT) (stato 11) nel reheater RH e viene nuovamente espansa fino alla pressione minima del ciclo (stato 12). Infine, la portata complessiva attraversa i due recuperatori di calore preraffreddandosi passando per gli stati termodinamici 13 e 14. In corrispondenza del *flow splitter* il flusso si separa nella frazione principale che attraversa un cooler dove ne viene abbassata la temperatura fino allo stato iniziale 1 e nella frazione che invece verrà ricompressa fino allo stato 7. In questo caso sono note le temperature e le pressioni estreme del ciclo, oltre che le pressioni intermedie (pressione di intercooling e di inizio seconda espansione) e le temperature di raffreddamento all'uscita dell'intercooler e all'uscita del riscaldatore. I dati di input del modello sono dati in Tab. 15:

Parametro	Valore	Riferimento
Temperatura di ingresso nel compressore T_1	313.15 K	[23]
Pressione di ingresso nel compressore p_1	78 bar	[23]
Pressione di fine prima compressione p_2	110 bar	[25]
Temperatura di fine intercooling T_3	313.15 K	[25]
Pressione di fine compressione p_4	248 bar	[23]
Temperatura di ingresso in turbina T_9	953.15 K	[23]
Pressione di ingresso turbina p_9	248 bar	[23]
Temperatura di inizio seconda espansione T_{11}	953.15 K	[25]
Pressione di ingresso turbina p_{11}	163 bar	[25]
Pressione di fine espansione p_{12}	78 bar	[23]
Frazione flusso principale x	0.75	[23]
Rendimento isoentropico turbina $\eta_{is,t}$	92%	[23]
Rendimento isoentropico compressori $\eta_{is,c}$	88%	[23]
Efficienza recuperatore di calore LTR ε_{LTR}	90%	[23]
Efficienza recuperatore di calore HTR ε_{HTR}	90%	[23]

Tabella 15

In modo simile a quanto fatto per i due cicli precedenti, noti i rendimenti isoentropici di turbine e compressori, si ricavano le grandezze termodinamiche corrispondenti ai capisaldi 1, 2, 3, 4, 9, 10, 11 e 12. Inoltre, conoscendo le efficienze degli scambiatori di calore, applicando il primo principio ai due recuperatori e al miscelatore, si ottiene un set di 5 equazioni che viene risolto con il metodo iterativo descritto precedentemente, per determinare le entalpie incognite $h_5, h_6, h_7, h_8, h_{13}$ e h_{14} :

$$\begin{cases} x \cdot h_5 - h_6 = (x - 1) \cdot h_7 \\ -x \cdot h_5 + h_{13} - h_{14} = -x \cdot h_4 \\ -h_4 + h_6 + h_{11} = h_{12} \\ h_{13} - h_{14} = \varepsilon_{LTR} \cdot cp_{min}^L \cdot (T_{13} - T_4) \\ h_{13} = h_{12} - \varepsilon_{HTR} \cdot cp_{min}^H \cdot (T_{12} - T_6) \end{cases} \quad (168)$$

con $h_7 = h_{14,start} - \frac{h_{14,start} - h_{7,is}}{\eta_{is,c}}$, $h_{7,is} = h_{ps}(p_7, s_{14})$ e $s_{14} = s_{ph}(p_{14}, h_{14,start})$ per la

definizione del rendimento isoentropico per il compressore RC.

La convergenza dell'algoritmo è evidenziata in Fig. 48.

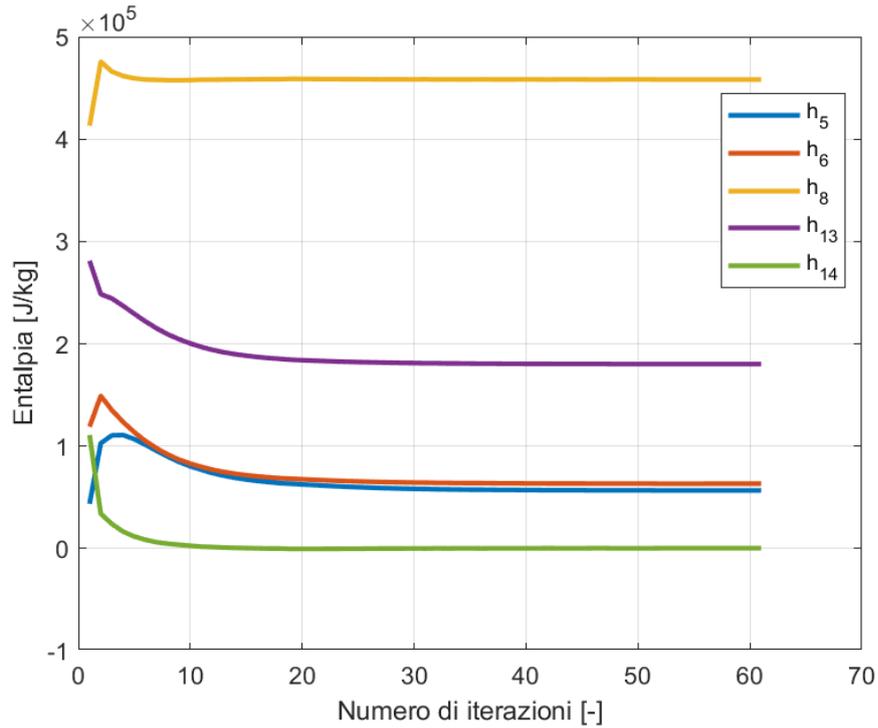


Figura 48 Convergenza dell'algoritmo iterativo per le entalpie incognite

I risultati della simulazione sono riassunti in Tab. 16.

Stato termodinamico	p [bar]	T [K]	h [J/kg]	s [J/kgK]	c _p [J/kgK]
1	78	313.15	-96881	-1056	-
2	110	338.3	-84096	-1051	-
3	110	313.15	-204620	-1422	-
4	248	336.9	-183246	-1415	2206
5	248	459.7	56634	-801	1521
6	248	464.2	63296	-786	1501
7	248	477.7	83282	-744	-
8	248	769.6	458185	-128	1248
9	248	953.15	689339	141	-
10	163	894.5	619338	148	-
11	163	953.15	692708	227	-
12	78	853.8	575062	239	1212
13	78	514.4	180173	-348	1126
14	78	362.5	263	-765	1392

Tabella 16

Si tracciano poi i diagrammi T-s (Fig. 49) e h-s (Fig. 50)

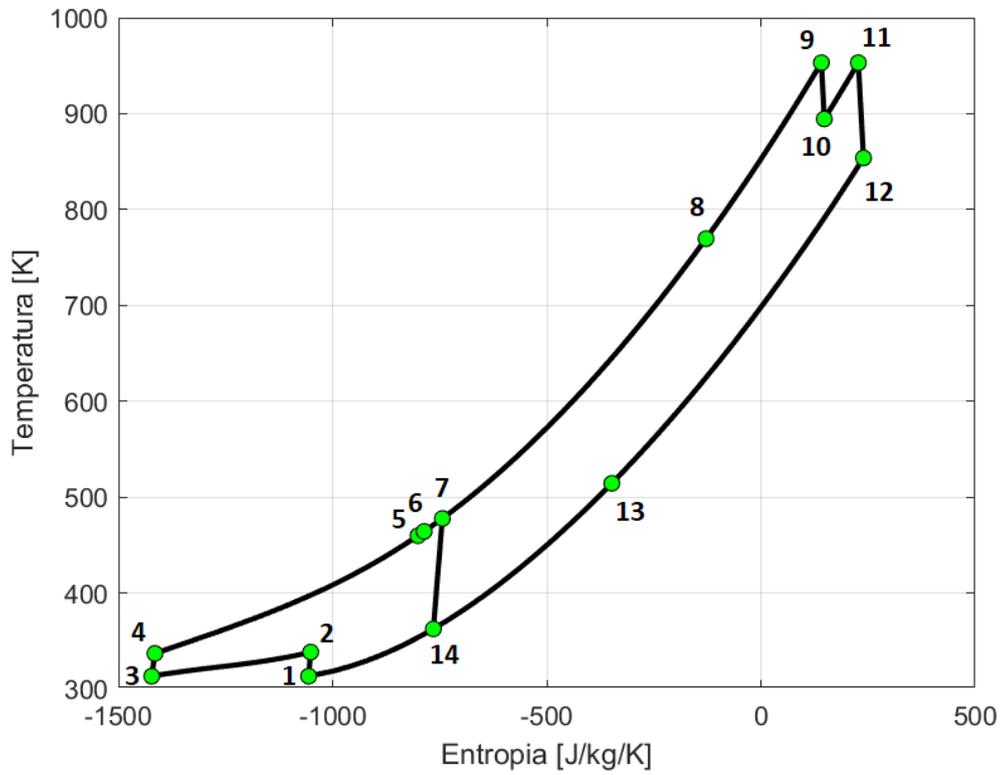


Figura 49 Diagramma T-s del ciclo a $s\text{CO}_2$ a ricompressione con reheating e intercooling

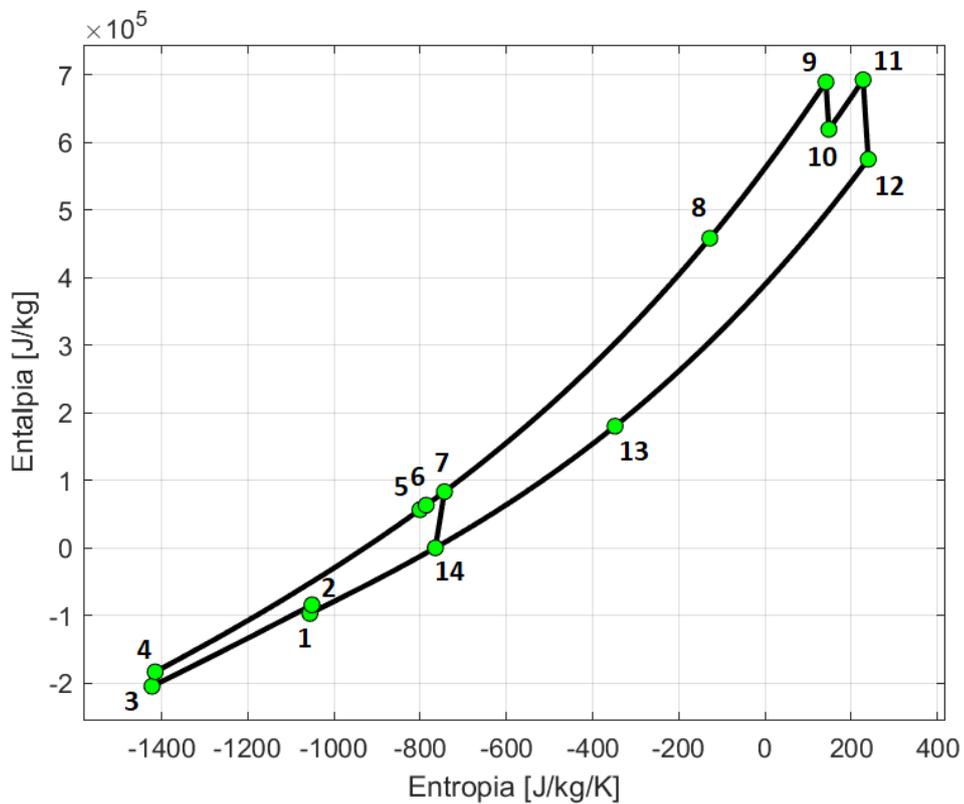


Figura 50 Diagramma T-s del ciclo a $s\text{CO}_2$ a ricompressione con reheating e intercooling

7.5.1 Risultati

Il lavoro tecnico specifico richiesto dal compressore per ogni ciclo l_c è dato dalla somma del lavoro richiesto dal fluido prima e dopo il processo di intercooling:

$$l_c = x(h_1 - h_2) + x(h_3 - h_4) \quad (169)$$

Il lavoro di ricompressione è dato da:

$$l_{rc} = (1 - x)(h_{14} - h_7) \quad (170)$$

Il lavoro massico prodotto in turbina ad ogni ciclo vale:

$$l_t = (h_9 - h_{10}) + (h_{11} - h_{12}) \quad (171)$$

Il lavoro netto è:

$$l_{net} = l_t - |l_c + l_{rc}| \quad (172)$$

Il calore massico fornito al ciclo è ottenuto come:

$$q = h_9 - h_8 \quad (173)$$

Il rendimento termodinamico dell'impianto è sempre dato dall'equazione (121).

In Tab.17 ne sono riportati i valori numerici:

l_c	-25619 J/kg
l_{rc}	-20754 J/kg
l_t	187647 J/kg
l_{net}	141273 J/kg
q	304524 J/kg
η_{term}	46.4 %

Tabella 17

8. Ottimizzazione del rendimento termodinamico

Nella seguente sezione si effettua un'ottimizzazione del rendimento termodinamico dei cicli a CO₂ supercritica analizzati. Gli algoritmi di ottimizzazione a disposizione sono molteplici:

- I metodi diretti calcolano iterativamente la funzione obiettivo per differenti valori delle variabili decisionali; tali metodi risultano particolarmente efficaci anche nel caso in cui la funzione obiettivo presenti delle discontinuità.
- I metodi indiretti calcolano la derivata prima della funzione obiettivo, o il gradiente nel caso in cui le variabili multiple di ottimizzazione, e ottengono i punti critici in cui la derivata prima, o il gradiente, si annulla. In questo caso non solo vanno analizzati gli estremi del dominio, in cui la funzione può presentare un punto di massimo assoluto pur non trattandosi di un punto critico, ma l'algoritmo risulta applicabile soltanto nel caso in cui sia nota l'espressione matematica della funzione.

Nel caso in esame, data la creazione di funzioni Matlab che non presentano una forma matematica definita, ma ottengono i valori delle grandezze termodinamiche di output per interpolazione lineare, non è possibile definire un gradiente della funzione obiettivo, nella fattispecie il rendimento termodinamico. Pertanto, si farà ricorso ad un metodo indiretto, noto con il nome di "algoritmo genetico".

8.1 L'algoritmo genetico

L'algoritmo, che viene implementato in Matlab con la funzione "ga", ha inizio con la creazione di una popolazione casuale di "individui", ovvero di differenti set di valori per le variabili libere delle quali il rendimento termodinamico risulta funzione. Ad ogni iterazione l'algoritmo genetico utilizza la popolazione corrente di individui per la creazione degli individui che andranno a comporre la generazione successiva, che sarà costituita dal medesimo numero di individui. Poiché l'algoritmo "ga" di Matlab consente di minimizzare la funzione obiettivo, questa viene definita come il rendimento moltiplicato per -1:

$$\text{Funzione obiettivo} = -\eta_{term}(x)$$

dove x rappresenta il vettore di variabili libere.

Gli individui che presentano il minimo valore della funzione obiettivo, detti *élite children*, automaticamente sopravvivono alla generazione successiva. Per la scelta degli individui di élite, si calcola il valore della funzione obiettivo per ciascun individuo e si normalizza il valore

rispetto alla somma dei valori delle funzioni per ciascun individuo. Gli individui che mostrano un valore normalizzato inferiore hanno una maggiore probabilità di sopravvivere alla generazione successiva. Il numero di individui che sopravvivono è un numero fissato, pari a 2 se si considerano le impostazioni di default in Matlab [26]. Ad ogni generazione gli individui che non sopravvivono vengono sostituiti da individui-figli ottenuti mediante crossover tra due individui-genitori della generazione precedente oppure mediante mutazione, ovvero variando mediante modificazioni casuali i valori di alcune delle variabili che caratterizzano un singolo individuo-genitore.

L'algoritmo genera dei *crossover children* selezionando un vettore da ciascuno dei set di variabili che costituiscono ognuno di una coppia di individui della generazione precedente e combinandoli per formare un individuo della nuova generazione (Fig. 51).



Figura 51 Generazione di individui mediante crossover

I *mutation children*, invece, sono generati aggiungendo un vettore casuale al vettore di variabili di un singolo individuo, secondo una distribuzione di tipo gaussiano (Fig. 52).



Figura 52 Generazione di individui con mutazione

La frazione di individui di crossover generati ad ogni iterazione è definita a priori e, pertanto, noto il numero di individui di élite, anche il numero degli individui di crossover risulta determinato [26]. Le opzioni di default dell'algoritmo vengono modificate in modo da ottenere un compromesso tra una accettabile accuratezza della soluzione e una buona rapidità

di convergenza del medesimo. A tal fine, dato il limitato numero di variabili libere, si definisce un numero di individui costituenti la popolazione ad ogni iterazione pari a 20, un numero di ultime generazioni rispetto alle quali viene calcolata la differenza relativa rispetto al valore medio pari a 10 e una tolleranza pari a $1e-4$; qualora la differenza relativa tra i valori medi delle funzioni obiettivo delle ultime 10 generazioni di individui risultasse uguale o inferiore alla tolleranza imposta, l'algoritmo si arresta e fornisce il valore di minimo della funzione obiettivo e i corrispondenti valori delle variabili libere, come media tra i valori caratteristici dell'ultima generazione.

8.2 Risultati delle ottimizzazioni

8.2.1 Ciclo con rigenerazione

L'obiettivo dell'ottimizzazione è l'individuazione e la determinazione delle variabili nella configurazione di massimo rendimento e come queste si collocano rispetto all'intervallo di variabilità. Poiché risulta evidente che un aumento del rendimento isoentropico delle turbomacchine e dell'efficienza degli scambiatori ha come effetto diretto un incremento dell'efficienza, si è deciso di escludere questi due parametri adimensionali dal set di variabili libere considerate, mantenendone i valori costanti e inalterati rispetto alle precedenti simulazioni. Le variabili libere nel caso del ciclo a sCO_2 con rigenerazione sono, pertanto:

- pressione p_1 di mandata del compressore
- temperatura T_1 di mandata del compressore
- pressione p_2 allo scarico del compressione
- temperatura T_4 di ingresso turbina

Il range di variazione per ciascuna grandezza è stato fissato in relazione ai valori riportati in letteratura (Tab.18):

Variabile	Valore massimo	Valore minimo	Riferimento
T_1	35°C	55°C	[15-22]
p_1	68 bar	85 bar	[15-22]
p_2	150 bar	300 bar	[15-22]
T_4	400 °C	750 °C	[15-22]

Tabella 18

I risultati ottenuti dall'ottimizzazione sono riassunti in Tab. 19 e il ciclo nella condizione di optimum è rappresentato nei diagrammi T-s e h-s (Figg. 53 e 54):

Variabili libere	T_1	314.7 K
	p_1	74.5 bar
	p_2	287.3 bar
	T_4	954.4 K
Funzione obiettivo	η_{term}	42.0 %

Tabella 19

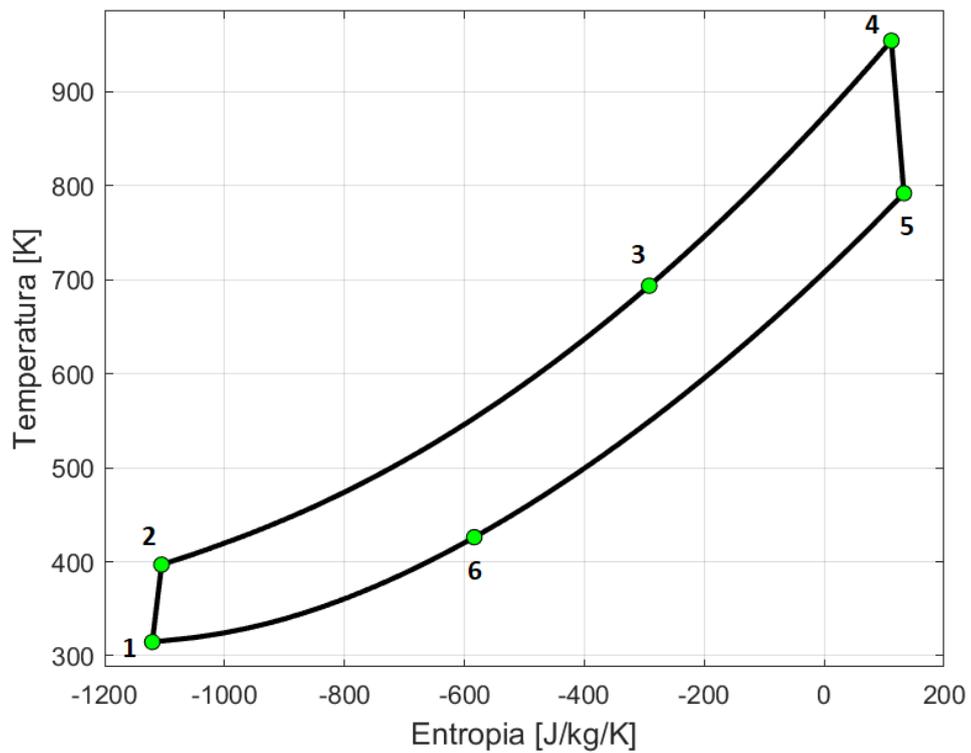


Figura 53 Diagramma T-s ciclo con rigenerazione nella configurazione di optimum

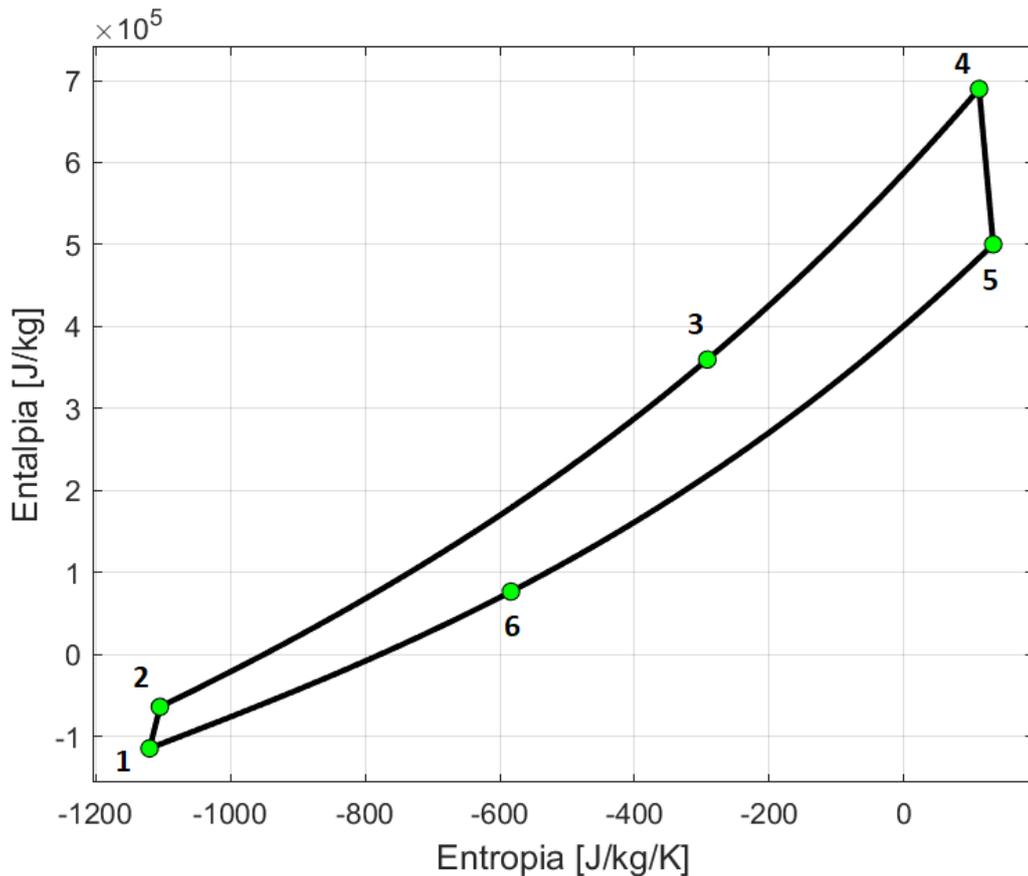


Figura 54 Diagramma h-s ciclo con rigenerazione nella configurazione di optimum

La temperatura alla mandata del compressore nel caso ottimale si presenta molto prossima alla temperatura minima del range di variabilità; infatti facendo ingresso nel compressore ad una temperatura inferiore, la sCO₂, in seguito alla compressione, subisce un riscaldamento fino ad una temperatura non eccessivamente elevata, massimizzando in questo modo il recupero termico nello scambiatore L. La pressione all'ingresso del compressore, inoltre, risulta vicina all'estremo inferiore dell'intervallo di variazione, mentre la pressione allo scarico del compressore, uguale alla pressione all'ingresso della turbina, e la temperatura alla mandata della turbina risultano prossimi all'estremo superiore del range in Tab. 18. Tale condizione, grazie alla divergenza delle curve a pressione costante con l'aumentare dell'entropia, consente di massimizzare la differenza tra il lavoro specifico del compressore e quello relativo alla turbina, nonché il lavoro specifico netto.

8.2.2 Ciclo a ricompressione

Anche per il ciclo a ricompressione semplice si mantengono costanti i rendimenti e le efficienze rispettivamente di turbomacchine e recuperatori di calore. Le variabili decisionali in tal caso sono:

- pressione p_1 di ingresso al compressore
- temperatura T_1 di ingresso al compressore
- pressione p_2 di fine compressione
- temperatura T_7 di ingresso turbina
- la frazione di splitting x

Nella Tab. 20 sono indicati i range di valori da esse assumibili:

Variabile	Valore massimo	Valore minimo	Riferimento
T_1	35°C	55°C	[15-22]
p_1	68 bar	85 bar	[15-22]
p_2	150 bar	300 bar	[15-22]
T_7	400 °C	750 °C	[15-22]
x	0.5	1	[15-22]

Tabella 20

Si riportano i risultati dell'ottimizzazione in Tab. 21 e si rappresentano i diagrammi T-s e h-s della configurazione ottimale (Figg. 55 e 56):

Variabili libere	T_1	312.7 K
	p_1	75.6 bar
	p_2	288.2 bar
	T_7	937 K
	x	0.86
Funzione obiettivo	η_{term}	45.8 %

Tabella 21

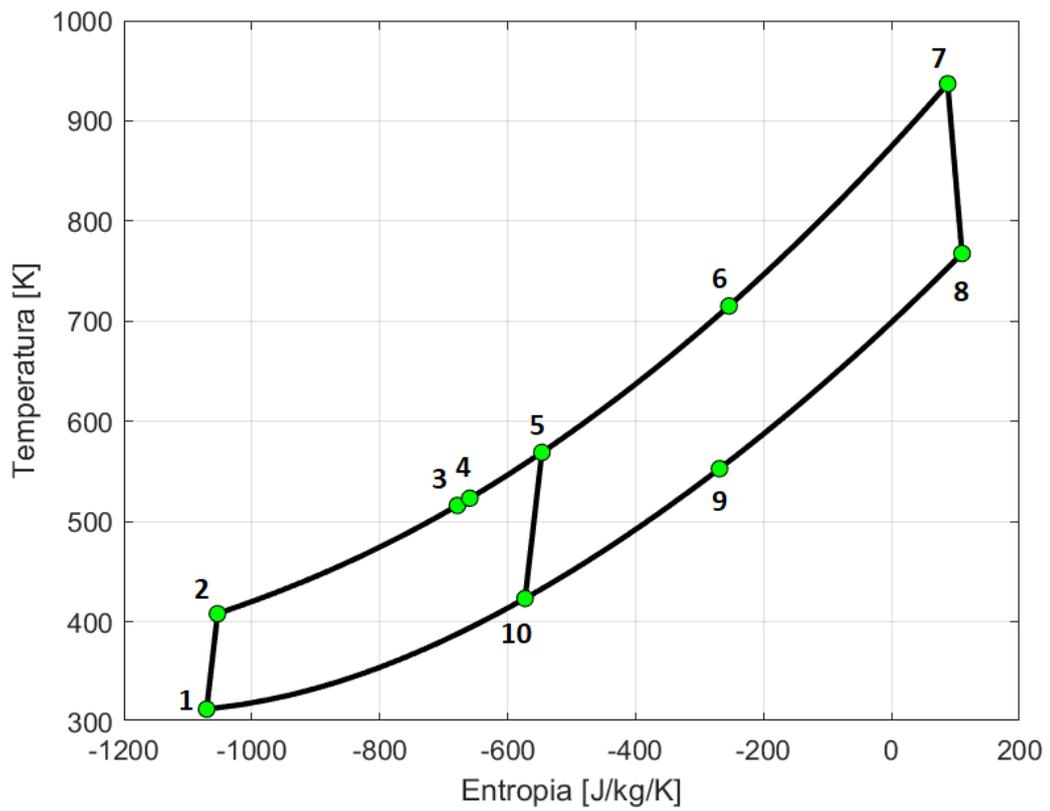


Figura 55 Diagramma T-s ciclo a ricompressione nella configurazione di optimum

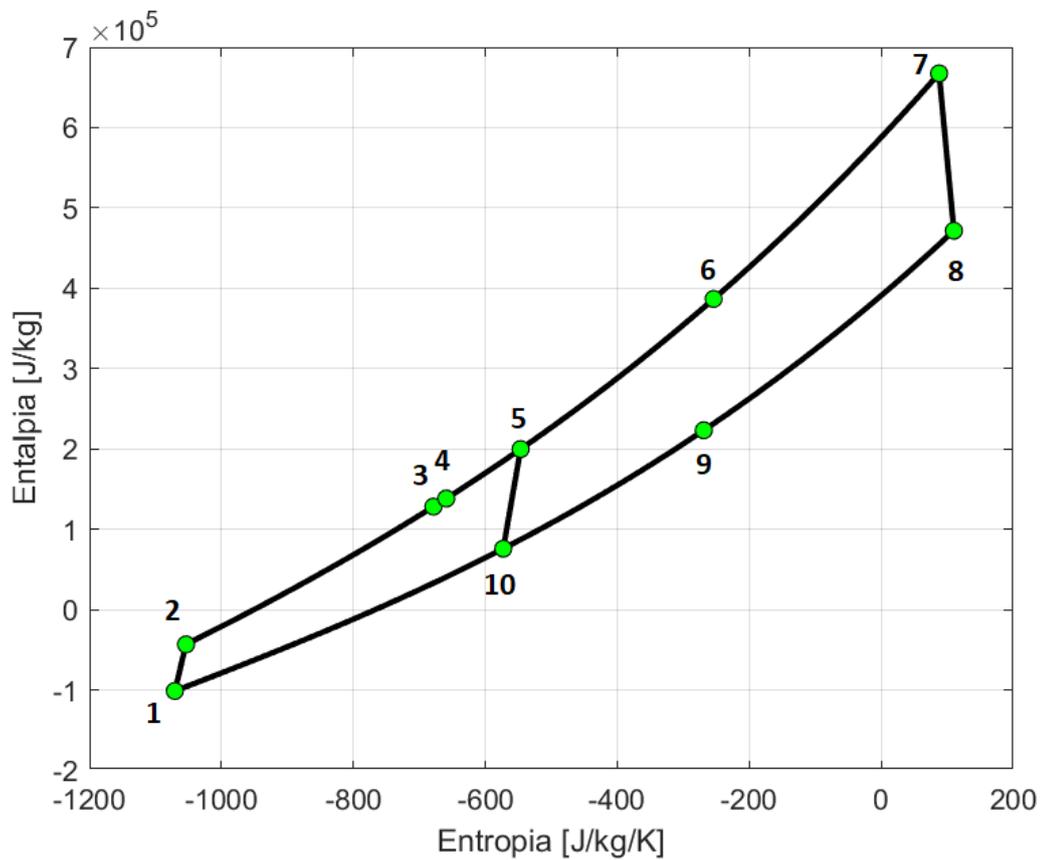


Figura 56 Diagramma h-s ciclo a ricompressione nella configurazione di optimum

Come per il ciclo con rigenerazione, la pressione alla mandata del compressore è prossima alla pressione minima dell'intervallo di riferimento, così come la pressione e la temperatura alla mandata della turbina sono prossime a quelle massime del range di variabilità, assicurando un elevato lavoro specifico netto prodotto dal ciclo. Inoltre, una minore temperatura all'ingresso del compressore, a parità di rapporto di compressione, consente alla CO₂ di raggiungere temperature ancora sufficientemente basse perché il recupero termico nei due scambiatori LTR e HTR ne risulti ottimizzato. La frazione di splitting x , invece, è molto vicina all'unità: una frazione troppo bassa, infatti, farebbe innalzare eccessivamente la temperatura del fluido nel primo recuperatore (LTR), riducendo la possibilità di recupero termico nello scambiatore HTR; inoltre se gran parte della portata venisse convogliata al compressore RC, non venendo raffreddata prima dell'ingresso nel compressore stesso, subirebbe un salto entalpico superiore rispetto a quanto subirebbe nel primo compressore, incrementando quindi il lavoro di compressione richiesto.

8.2.3 Ciclo a ricompressione con reheating

Il ciclo a ricompressione con reheating implica un'interruzione della fase di espansione per un risurriscaldamento della sCO₂. Pertanto, le variabili decisionali sono:

- pressione p_1 di ingresso al compressore
- temperatura T_1 di ingresso al compressore
- pressione p_2 di fine compressione
- temperatura T_7 di ingresso turbina
- frazione di splitting x
- rapporto di prima espansione β_{T1}

Poiché si intende garantire un rapporto di espansione minimo pari a 1.2 sia per la prima che per la seconda espansione, il valore massimo assumibile da β_{T1} è fissato come segue:

$$\beta_{T1MAX} = \frac{p_{7min}}{1.2 p_{10MAX}} \quad (174)$$

I vincoli imposti alle variabili decisionali sono definiti in Tab. 22:

Variabile	Valore massimo	Valore minimo	Riferimento
T_1	35°C	55°C	[15-22]
p_1	68 bar	85 bar	[15-22]
p_2	150 bar	300 bar	[15-22]
T_7	400 °C	750 °C	[15-22]
β_{T1}	1.2	1.47	Calcolati
x	0.5	1	[15-22]

Tabella 22

Il risultato dell'ottimizzazione è riportato nella seguente tabella (Tab. 23):

Variabili libere	T_1	310.8 K
	p_1	71.0 bar
	p_2	979.0 K
	T_9	254.7 bar
	β_{T1}	1.44
	x	0.89
Funzione obiettivo	η_{term}	48.3 %

Tabella 23

Si tracciano i cicli nei diagrammi T-s e h-s relativi alla configurazione di optimum (Figg. 57 e 58):

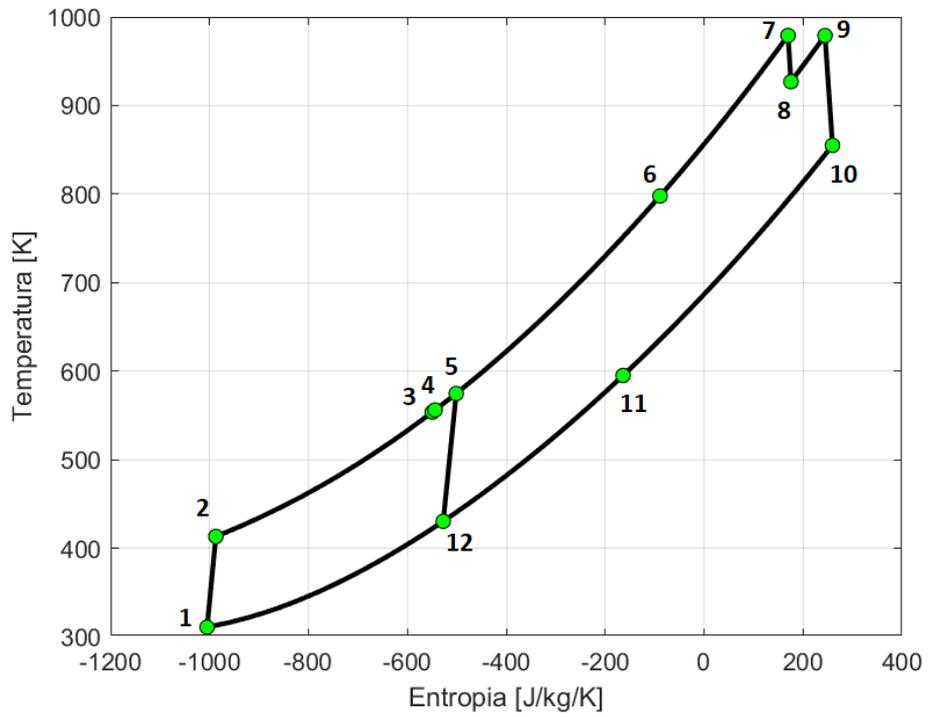


Figura 57 Diagramma T-s ciclo a ricomprensione con reheating nella configurazione di optimum

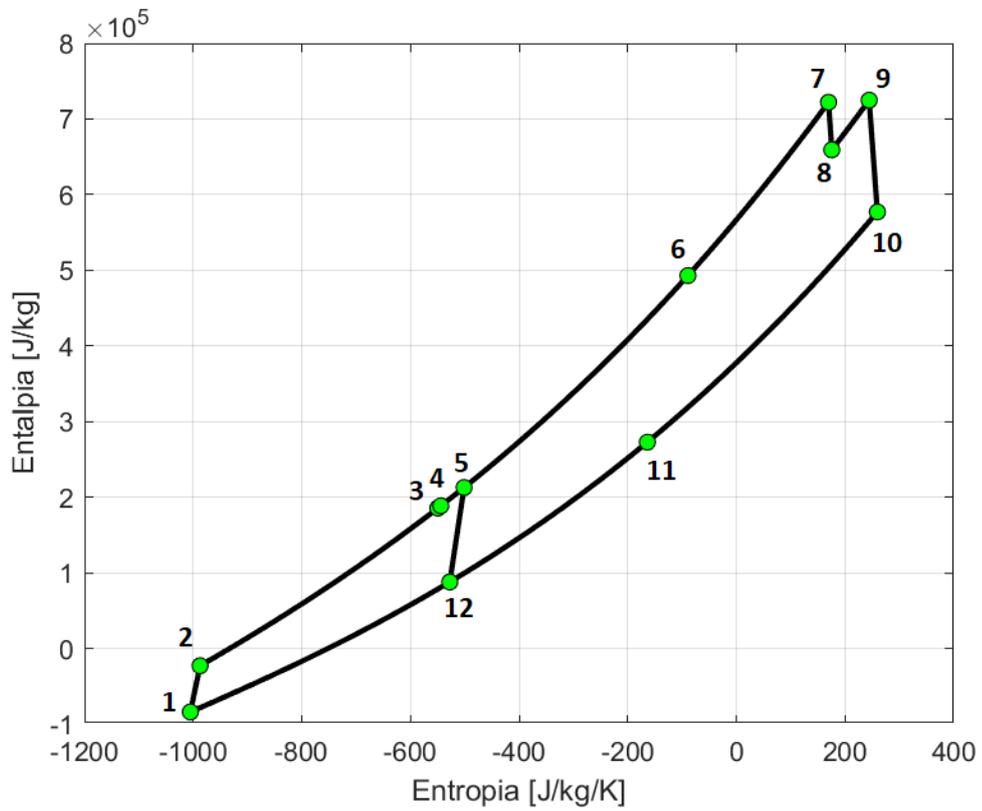


Figura 58 Diagramma h-s ciclo a ricomprensione con reheating nella configurazione di optimum

Il rapporto di espansione ottimale è prossimo al vincolo superiore poiché una maggiore espansione nella prima parte della turbina aumenta il lavoro totale prodotto nella turbomacchina e consente raggiungere un'entalpia superiore al termine della seconda espansione. Ciò implica una temperatura più elevata al completamento dell'espansione e dunque la possibilità di un maggiore recupero termico negli scambiatori LTR e HTR, con effetti benefici sul rendimento termodinamico. Per le restanti variabili valgono le considerazioni esposte per l'impianto a semplice ricompressione.

8.2.4 Ciclo a ricompressione con intercooling

Nel ciclo con intercooling il fluido di lavoro viene raffreddato durante la fase di compressione. In questo caso si aggiunge alle variabili decisionali del ciclo a semplice ricompressione il rapporto di compressione del primo compressore C1, definito tra 1.2 e 1.47 come per il rapporto di espansione della turbina del ciclo con reheating. Pertanto, le variabili libere sono:

- pressione p_1 di ingresso al compressore
- temperatura T_1 di ingresso al compressore
- pressione p_4 di fine compressione e inizio espansione;
- temperatura T_9 di ingresso turbina
- frazione di splitting x
- rapporto di prima compressione β_{C1}
-

I vincoli imposti alle variabili sono (Tab. 24):

Variabile	Valore massimo	Valore minimo	Riferimento
T_1	35°C	55°C	[15-22]
p_1	68 bar	85 bar	[15-22]
p_4	150 bar	300 bar	[15-22]
T_9	400 °C	750 °C	[15-22]
β_{C1}	1.2	1.47	Calcolato
x	0.5	1	[15-22]

Tabella 24

I risultati dell'ottimizzazione sono (Tab. 25):

Variabili libere	T_1	318.9 K
	p_1	70.8 bar
	p_4	986.1 K
	T_9	294.9 bar
	$\beta_{primo compressore}$	1.33
	x	0.81
Funzione obiettivo	η_{term}	48.5 %

Tabella 25

I grafici T-s e h-s corrispondenti sono rappresentati nelle Figg. 59 e 60.

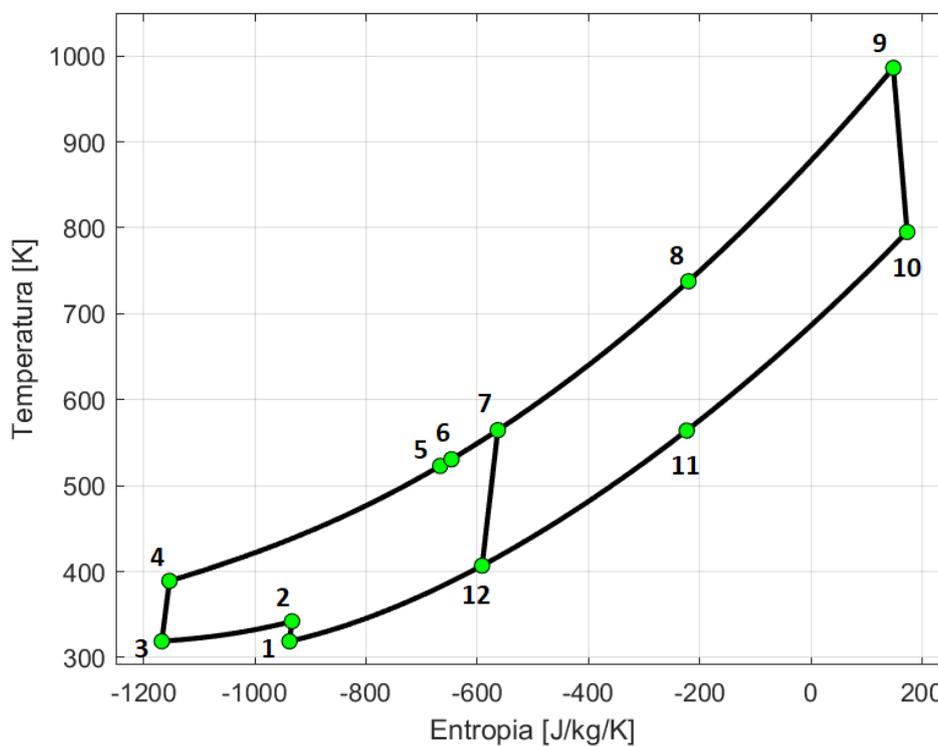


Figura 59 Diagramma T-s ciclo a ricompressione con intercooling nella configurazione di optimum

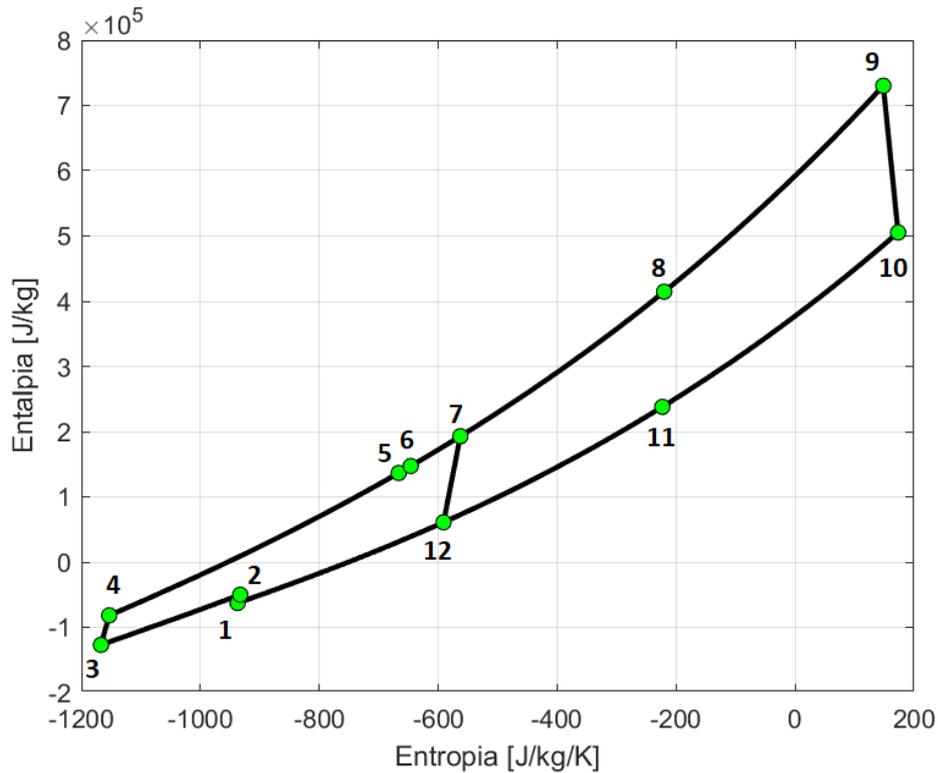


Figura 60 Diagramma h-s ciclo a ricompressione con intercooling nella configurazione di optimum

Il rapporto di compressione del compressore C1 è vicino all'estremo inferiore dell'intervallo in quanto una compressione a temperature superiori comporta un salto entalpico maggiore, data la divergenza delle curve a pressione costante. Pertanto, è preferibile che la parte maggiore della fase di compressione sia effettuata dopo il processo di intercooling, al fine di minimizzare il rapporto di compressione. Analoghi ai casi precedenti sono i commenti relativi alle rimanenti variabili.

8.2.5 Ciclo a ricompressione con reheating e intercooling

Nel ciclo con il maggior numero di componenti, le variabili decisionali sono date dall'unione delle variabili dei cicli precedenti (Tab. 26):

- pressione p_1 di ingresso al compressore
- temperatura T_1 di ingresso al compressore
- pressione p_4 di fine compressione e inizio espansione;
- temperatura T_9 di ingresso turbina

- frazione di splitting x
- rapporto di prima compressione β_{C1}
- rapporto di prima espansione β_{T1}

Variabile	Valore massimo	Valore minimo	Riferimento
T_1	35°C	55°C	[15-22]
p_1	68 bar	85 bar	[15-22]
p_4	150 bar	300 bar	[15-22]
T_9	400 °C	750 °C	[15-22]
β_{C1}	1.2	1.47	Calcolato
β_{T1}	1.2	1.47	Calcolato
x	0.5	1	[15-22]

Tabella 26

I risultati dell'ottimizzazione sono riportati in Tab. 27 e nei grafici in Figg. 61 e 62:

Variabili libere	T_1	311.1
	p_1	73.6 bar
	p_4	986.3 K
	T_9	284.8 bar
	β_{C1}	1.21
	β_{T1}	1.43
	x	0.78
Funzione obiettivo	η_{term}	50.3 %

Tabella 27

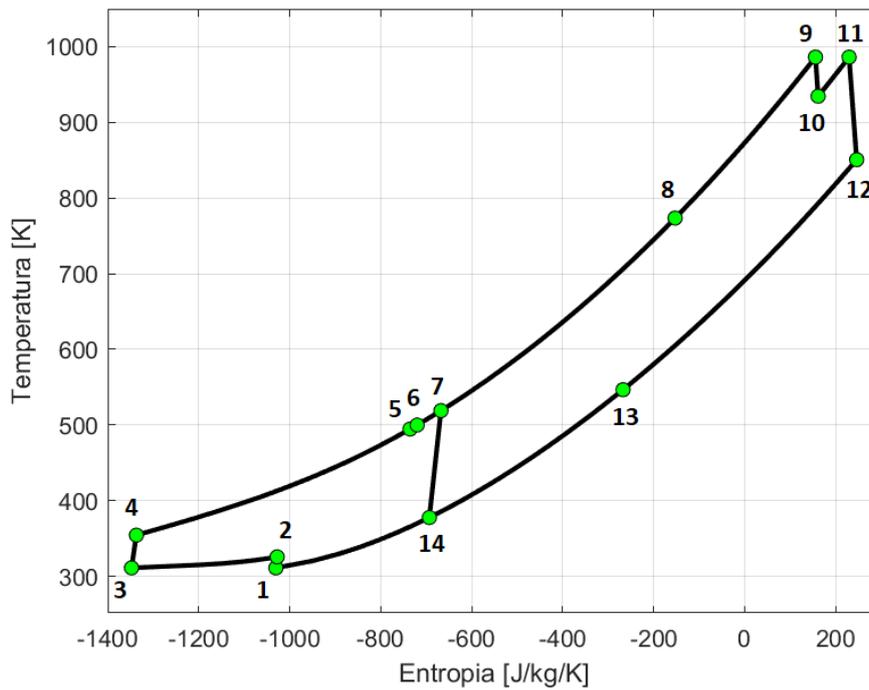


Figura 61 Diagramma T-s ciclo a ricompressione con reheating e intercooling nella configurazione di optimum

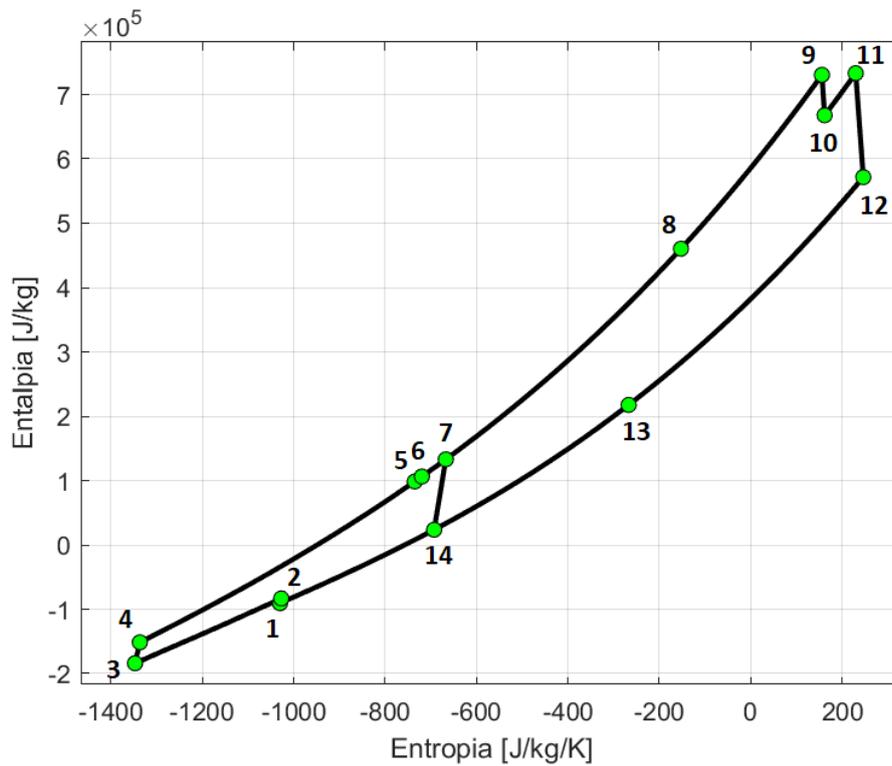


Figura 62 Diagramma h-s ciclo a ricompressione con reheating e intercooling nella configurazione di optimum

Le considerazioni per i valori assunti dalle variabili nella configurazione di optimum sono i medesimi dei casi descritti sopra.

8.3 Confronto delle configurazioni di optimum

Dall'analisi dei risultati dell'ottimizzazione si può riscontrare come il trend mostrato nelle simulazioni del capitolo precedente venga rispettato: con l'aggiunta di componenti e con l'incremento della complessità del ciclo termodinamico, il rendimento mostra un andamento crescente passando dal ciclo con rigenerazione a quello a ricompressione con intercooling e reheating (Tab. 28).

Ciclo termodinamico	η_{term} [%]	Lavoro massico netto/ciclo [kJ/kg]	Calore massico assorbito/ciclo [kJ/kg]
Rigenerativo	42.1	138.85	330.08
A ricompressione	45.8	128.56	280.73
Con reheating	48.3	142.43	294.84
Con intercooling	48.5	152.99	315.59
Con reheating e intercooling	50.3	168.88	335.67

Tabella 28

L'andamento è spiegabile se si considerano separatamente i due termini che definiscono il rendimento termodinamico: il lavoro specifico netto prodotto e il calore specifico netto assorbito al ciclo. Si osserva infatti che il lavoro specifico netto decresce lievemente nel passaggio dalla configurazione con rigenerazione a quella con ricompressione a causa dell'aggiunta di uno stadio addizionale di compressione ad entalpia più elevata (Fig. 63). Tuttavia, il frazionamento del flusso attuato nel ciclo a ricompressione consente di massimizzare il recupero termico nel primo recuperatore, dove la temperatura del fluido caldo è relativamente bassa, sfruttando l'importante proprietà per cui il calore specifico della corrente fredda è circa il doppio di quello della corrente, come già osservabile nelle simulazioni. Ne risulta una richiesta di potenza termica all'impianto CSP molto ridotta rispetto al ciclo rigenerativo per consentire al fluido di lavoro di raggiungere la temperatura di ingresso turbina prestabilita, ragione per cui il rendimento risulta fortemente incrementato.

Un ulteriore aumento del rendimento è garantito dall'introduzione di uno scambiatore di calore aggiuntivo (*reheater*) durante la fase di espansione in quanto consente di incrementare il lavoro prodotto in turbina e, dunque, il lavoro netto. Ne consegue tuttavia una maggiore richiesta di

calore che non inficia il rendimento, poiché la CO₂ in uscita dalla turbina ad una temperatura superiore, può cedere una quota maggiore di calore sensibile nei recuperatori alla corrente fredda e riducendo il calore fornito al primo riscaldatore HRX.

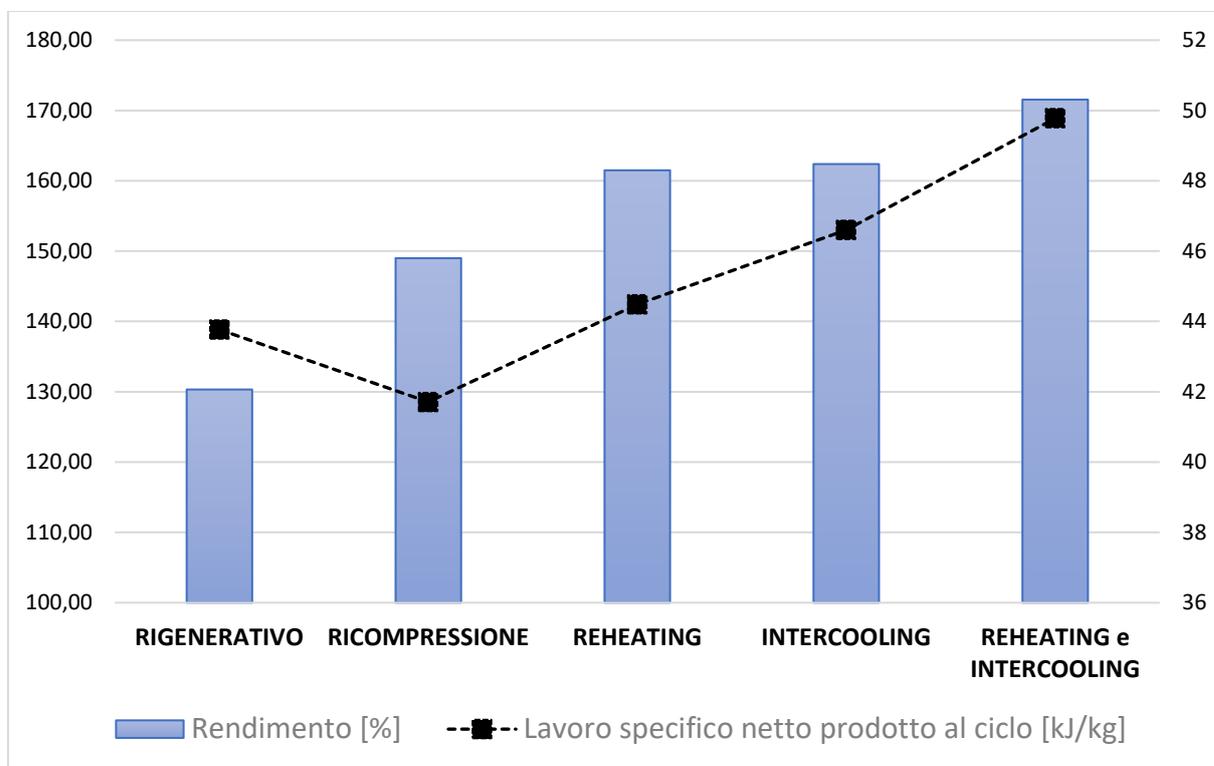


Figura 63 Rendimento e calore massico assorbito

Allo stesso modo l'aggiunta di un intercooler durante la fase di compressione ha effetti benefici sul rendimento in quanto consente di ridurre il lavoro di compressione, consentendo una seconda fase di compressione a temperature minori e, dunque, con un salto entalpico complessivo inferiore a cavallo del processo di compressione medesimo, grazie alla divergenza delle curve a pressione costante osservabile in un diagramma h-s. Conseguente alla riduzione di temperatura del fluido al termine della fase di compressione è una maggiore richiesta di calore nello scambiatore HTX rispetto al ciclo a semplice ricompressione, necessario per permettere alla CO₂ di raggiungere la temperatura di ingresso in turbina prefissata.

Il ciclo a ricompressione con intercooling e reheating, ingloba i sé i vantaggi dei due cicli precedenti, con un rilevante aumento del lavoro netto nel caso ottimale, accompagnato da un prevedibile incremento di calore specifico richiesto dal ciclo. Ne consegue una massimizzazione del rendimento tra le varie configurazioni. Pertanto, il ciclo a ricompressione con reheating e intercooling si presenta come la soluzione più efficiente tra quelle analizzate da un punto di vista energetico.

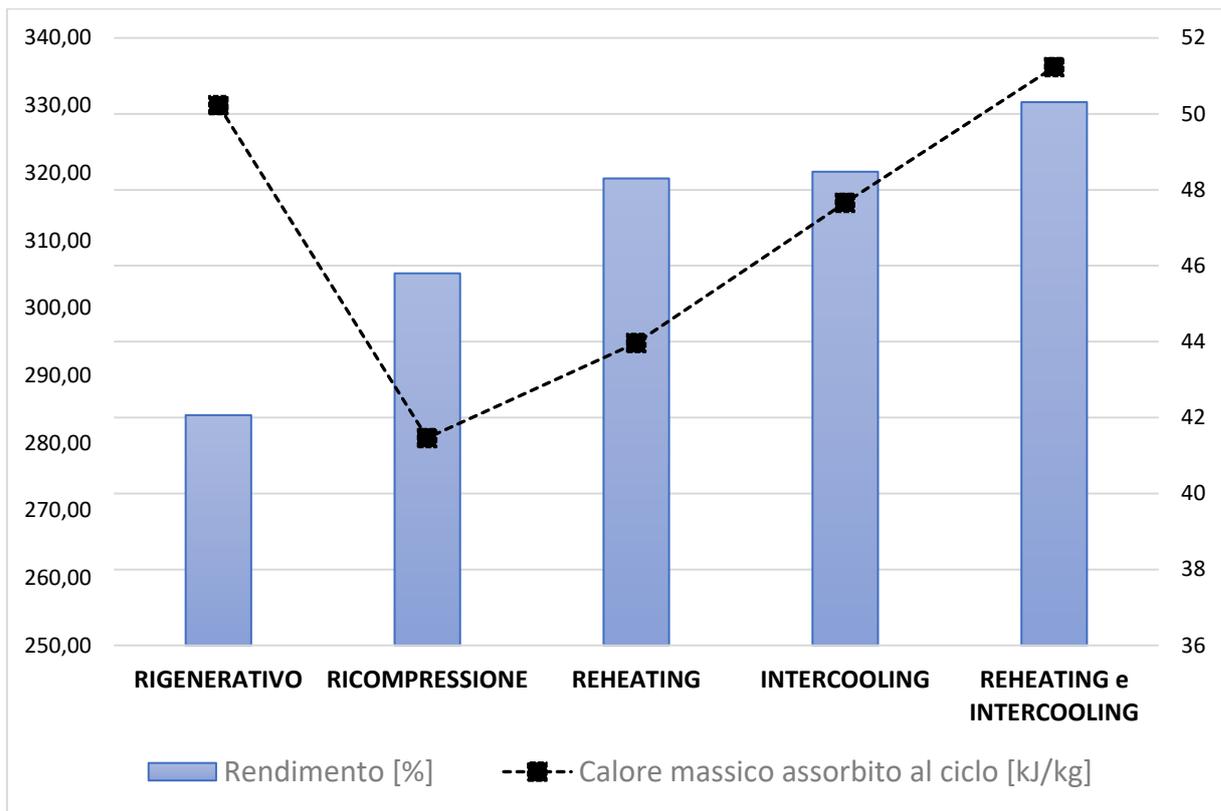


Figura 64 Rendimento e lavoro massico netto prodotto

9. Ottimizzazione multiobiettivo

In tale sezione si opera una ottimizzazione multiobiettivo con lo scopo di caratterizzare il luogo dei punti di ottimo, per ciò che riguarda i costi di investimento e il rendimento termodinamico del ciclo più performante, ovvero il ciclo a ricompressione con reheating e intercooling. Il primo passo per l'ottimizzazione è la scelta della procedura per il calcolo dei costi dei singoli componenti.

9.1 Determinazione dei costi dei componenti

La metodologia per la stima dei costi è quella impiegata dal National Energy Technology Laboratory (U.S Department of Energy) [27]. Essa definisce il costo del capitale su 5 livelli differenti:

- Il Bare Erected Cost (BEC) comprende il costo di apparecchiature di processo, strutture e infrastrutture in loco che supportano l'impianto (ad es. negozi, uffici, laboratori, strade), e il lavoro diretto e indiretto richiesto per la sua costruzione e/o installazione.
- L'Engineering Procurement and Construction Cost (EPCC) comprende il BEC più il costo dei servizi forniti dall'appaltatore per quanto concerne le attività di ingegneria, approvvigionamento e costruzione (EPC). I servizi EPC includono: progettazione dettagliata, licenze di appalto (cioè, i permessi che i singoli appaltatori devono ottenere per realizzare i loro scopi, a differenza delle licenze di progetto, che non sono incluso qui), e gestione del progetto / costruzione
- Il Total Plant Cost (TPC) comprende l'EPCC più le spese alle contingenze di progetto e di processo.
- Il Total Overnight Capital (TOC) comprende il TPC più tutti gli altri costi "overnight", inclusi i costi del proprietario.
- Il Total As Spent Capital (TASC) è la somma di tutte le spese in conto capitale sostenute durante "capital expenditure period", compresa la loro escalation. Il TASC include anche l'interesse durante la costruzione.

BEC, EPCC, TPC e TOC sono costi "overnight" e sono espressi in dollari riferiti all' "anno base", ovvero il primo anno di spesa del capitale.

La valutazione del BEC ha inizio con il calcolo del costo base dei diversi componenti, mediante l'impiego delle *cost functions* o *funzioni di costo* [28], che esprimono il costo in funzione dei parametri di progetto dei componenti medesimi

9.1.1 Costo base dei compressori

Il costo base del compressore è determinato a partire dalla relativa *cost function*, che esprime il costo in funzione della potenza nominale del compressore. Nota la potenza netta del ciclo P_{net} pari a 1 MW e il lavoro svolto dal compressore si determina la portata circolante nel ciclo:

$$G = \frac{P_{net}}{l_{net}} \quad (175)$$

Si determina la potenza richiesta dai compressori principale C e di ricompressione RC:

$$P_c = G \cdot l_c \quad (176)$$

$$P_{rc} = G \cdot l_{rc} \quad (177)$$

Il costo base dei compressori è dato rispettivamente da:

$$C_c^0 = 10^{(K1+K2 \log_{10}(P_c)+K3[\log_{10}(P_c)]^2)} \quad (178)$$

$$C_{rc}^0 = 10^{(K1+K2 \log_{10}(P_{rc})+K3[\log_{10}(P_{rc})]^2)} \quad (179)$$

dove P_c e P_{rc} sono le potenze dei compressori espresse in [kW], $K1$, $K2$ e $K3$ costanti che per un compressore di tipo radiale valgono:

$$K1 = 2.2597$$

$$K2 = 1.3604$$

$$K3 = -0.1027$$

Il costo base tiene conto anche del materiale con cui è realizzata la turbomacchina. Date le temperature relativamente elevate raggiunte nel ciclo, si suppone che il materiale scelto sia acciaio inossidabile, che implica un fattore correttivo del costo base $F_M = 2.7$:

$$C_{c,base}^0 = C_c^0 \cdot F_M \quad (180)$$

$$C_{rc,base}^0 = C_{rc}^0 \cdot F_M \quad (181)$$

9.1.2 Costo base della turbina

In modo analogo si determina la potenza erogata dalla turbina come:

$$P_t = G \cdot l_t \quad (182)$$

$$(184)$$

Il costo-base è dato dalla relativa *cost function*:

$$C_t^0 = 10^{(K1+K2 \log_{10}(P_t)+K3[\log_{10}(P_t)]^2)} \quad (185)$$

dove P_t è la potenza della turbina espressa in [kW], $K1$, $K2$ e $K3$ costanti che per una turbina di tipo radiale valgono:

$$K1 = 2.7051$$

$$K2 = 1.4398$$

$$K3 = -0.1776$$

Anche in tal caso si applica un fattore correttivo che tiene conto del materiale scelto (acciaio inossidabile) $F_M = 3.5$:

$$C_{t,base}^0 = C_t^0 \cdot F_M \quad (186)$$

9.1.3 Costo base dei recuperatori di calore

Le *cost function* esprimono il costo base degli scambiatori in funzione dell'area di scambio. La valutazione dell'area dei recuperatori viene effettuata utilizzando il metodo della differenza media logaritmica delle temperature. Si ipotizza che gli scambiatori siano del tipo "shell and tube".

In primo luogo, si determina il flusso termico scambiato rispettivamente nei recuperatori di alta (HTR) e bassa temperatura (LTR):

$$\Phi_{HTR} = G \cdot (h_{12} - h_{13}) \quad (187)$$

$$\Phi_{LTR} = G \cdot (h_{13} - h_{14}) \quad (188)$$

Il flusso termico scambiato nei recuperatori può essere espresso come:

$$\Phi_{HTR} = U A_H \Delta T_{ml}^H \quad (189)$$

$$\Phi_{LTR} = U A_L \Delta T_{ml}^L \quad (190)$$

con U coefficiente globale di scambio (che per scambiatori sCO₂-sCO₂ è dell'ordine di $1500 \frac{W}{m^2K}$) e ΔT_{ml} differenza di temperatura media logaritmica, definita per i due scambiatori come segue:

$$\Delta T_{ml}^H = \frac{(T_{13} - T_6) - (T_{12} - T_8)}{\log \frac{(T_{13} - T_6)}{(T_{12} - T_8)}} \quad (191)$$

$$\Delta T_{ml}^L = \frac{(T_{14} - T_4) - (T_{13} - T_5)}{\log \frac{(T_{14} - T_4)}{(T_{13} - T_5)}} \quad (192)$$

Noti coefficiente globale di scambio, differenza media logaritmica e il flusso termico scambiato si determinano le aree di scambio A_H e A_L .

Le *cost functions* consentono di ottenere i costi base sei due recuperatori:

$$C_{HTR}^0 = 10^{(K1+K2 \log 10 (A_H)+K3[\log 10(A_H)]^2)} \quad (193)$$

$$C_{LTR}^0 = 10^{(K1+K2 \log_{10}(A_L)+K3[\log_{10}(A_L)]^2)} \quad (194)$$

con

$$K1 = 3.3444$$

$$K2 = 0.2745$$

$$K3 = -0.0472$$

Il costo base tiene conto anche della pressione $p4$ espressa in [barg] a cui operano gli scambiatori mediante il fattore correttivo F_P :

$$F_P = 10^{(C1+C2 \log_{10}(p4)+C3[\log_{10}(p4)]^2)} \quad (195)$$

con:

$$C1 = 13.1467$$

$$C2 = -12.6574$$

$$C3 = 3.0705$$

Anche in questo caso si applica un fattore correttivo $F_M = 2.8$ che tiene conto del materiale (acciaio inossidabile).

L'effetto delle due correzioni è dato dall'equazione:

$$C_{HTR,base}^0 = C_{HTR}^0 \cdot (1.74 + 1.35 \cdot F_P \cdot F_M) \quad (196)$$

$$C_{LTR,base}^0 = C_{LTR}^0 \cdot (1.74 + 1.35 \cdot F_P \cdot F_M) \quad (197)$$

Inoltre, qualora la superficie di scambio termico superi l'estremo superiore del range di validità della funzione (10 m^2) si apporta un'ulteriore correzione per tenere conto dell' "effetto scala", mediante la cosiddetta "six-tenth rule":

$$C_{HTR,base}^0 = C_{HTR,base,10m^2}^0 \cdot \left(\frac{A_H}{10}\right)^{0.6} \quad (198)$$

$$C_{LTR,base}^0 = C_{LTR,base,10m^2}^0 \cdot \left(\frac{A_L}{10}\right)^{0.6} \quad (199)$$

dove $C_{HTR,base,10m^2}^0$ e $C_{LTR,base,10m^2}^0$ sono i costi base calcolati per uno scambiatore di area 10 m².

9.1.4 Costo base di heater, reaheater, cooler e intercooler

Analogamente per i restanti scambiatori è necessario stimare l'area di scambio dello scambiatore per determinarne il costo base.

Il flusso termico scambiato rispettivamente in heater, reaheater, cooler e intercooler è dato da:

$$\Phi_{HRX} = G \cdot (h_9 - h_8) \quad (200)$$

$$\Phi_{RH} = G \cdot (h_{11} - h_{10}) \quad (201)$$

$$\Phi_{CRX} = x \cdot G \cdot (h_{14} - h_1) \quad (202)$$

$$\Phi_{IC} = x \cdot G \cdot (h_2 - h_3) \quad (203)$$

Si assume che la sCO₂ negli scambiatori HTX e RH riceva il flusso termico dalla CO₂ in eccesso della reazione di carbonatazione in uno scambiatore di calore e, per semplicità, si assume che la CO₂ lato accumulo termico si mantenga alla temperatura costante (ipotesi di fluido a capacità termica infinita) pari a 850 °C o 1123.15 K. Invece si suppone che il fluido a cui la sCO₂ cede calore negli scambiatori CRX e IC sia acqua con capacità termica infinita alla temperatura costante di 25° C o 298.15 K.

Il coefficiente globale di scambio U per scambiatori CO₂-sCO₂ con CO₂ ad alta temperatura è sempre dell'ordine di $1500 \frac{W}{m^2K}$ [29], per scambiatori acqua-sCO₂ è dell'ordine dei $3000 \frac{W}{m^2K}$ [30], mentre la differenza media logaritmica di temperatura ΔT_{ml} è definita per i quattro scambiatori come segue:

$$\Delta T_{ml}^{HTX} = \frac{(1023.15 K - T_8) - (1023.15 - T_9)}{\log \frac{(1023.15 K - T_8)}{(1023.15 - T_9)}} \quad (204)$$

$$\Delta T_{ml}^{RH} = \frac{(1023.15 K - T_{10}) - (1023.15 - T_{11})}{\log \frac{(1023.15 K - T_{10})}{(1023.15 - T_{11})}} \quad (205)$$

$$\Delta T_{ml}^{CRX} = \frac{(T_{14} - 298.15) - (T_1 - 298.15)}{\log \frac{(T_{14} - 298.15)}{(T_1 - 298.15)}}$$

$$\Delta T_{ml}^{IC} = \frac{(T_2 - 298.15) - (T_3 - 298.15)}{\log \frac{(T_2 - 298.15)}{(T_3 - 298.15)}} \quad (206)$$

$$(207)$$

Noti coefficiente globale di scambio, differenza media logaritmica e il flusso termico scambiato, si determinano le aree di scambio A_{HTX} , A_{RH} , A_{CRX} e A_{IC} .

Le funzioni di costo consentono di ottenere i costi base sei due recuperatori:

$$C_{HTX}^0 = 10^{(K1+K2 \log_{10} (A_{HTX})+K3[\log_{10}(A_{HTX})]^2)} \quad (208)$$

$$C_{RH}^0 = 10^{(K1+K2 \log_{10} (A_{RH})+K3[\log_{10}(A_{RH})]^2)} \quad (209)$$

$$C_{CRX}^0 = 10^{(K1+K2 \log_{10} (A_{CRX})+K3[\log_{10}(A_{CRX})]^2)} \quad (210)$$

$$C_{IC}^0 = 10^{(K1+K2 \log_{10} (A_{IC})+K3[\log_{10}(A_{IC})]^2)} \quad (211)$$

dove $K1$, $K2$ e $K3$ sono gli stessi del caso dei recuperatori.

Anche in questo caso il costo base tiene conto anche della pressione espressa in [barg] a cui operano gli scambiatori ($p1$ CRX, $p2$ IC, $p8$ HRX, $p9$ RH) mediante il fattore correttivo F_p e il fattore F_M calcolati come per i recuperatori di calore. Si calcolano quindi i costi base dei quattro componenti:

$$C_{HRX,base}^0 = C_{HRX}^0 \cdot (1.74 + 1.35 \cdot F_p' \cdot F_M) \quad (212)$$

$$C_{RH,base}^0 = C_{RH}^0 \cdot (1.74 + 1.35 \cdot F_p'' \cdot F_M) \quad (213)$$

$$C_{CRX,base}^0 = C_{CRX}^0 \cdot (1.74 + 1.35 \cdot F_p''' \cdot F_M) \quad (214)$$

$$C_{IC,base}^0 = C_{IC}^0 \cdot (1.74 + 1.35 \cdot F_p'''' \cdot F_M) \quad (215)$$

Anche in tal caso si applica la “six-tenth rule” qualora l’area di uno scambiatore ecceda il limiter superiore della cost function.

9.2 Ottimizzazione e curva di Pareto

Noti i costi base dei componenti si procede con l'ottimizzazione multiobiettivo utilizzando l'algoritmo genetico implementato nel software Matlab e applicato ad una coppia di funzioni obiettivo da minimizzare:

$$\text{Funzione obiettivo 1} = -\eta_{term}(\mathbf{x})$$

$$\text{Funzione obiettivo 2} = C_{TOT,base}^0(\mathbf{x})$$

dove $C_{TOT,base}^0$ è il costo base dell'impianto dato dalla somma dei costi base di tutti i componenti del ciclo e \mathbf{x} è il vettore di variabili libere riportate in Tab. 26.

Il risultato dell'algoritmo produce i seguenti valori ottimali di funzioni obiettivo (Tab. 29 e Fig. 65):

Objective 1 ($-\eta_{term}$) [-]	Objective 2 ($C_{TOT,base}^0$) [\$]
-48.9 %	1716404
-48.7%	1677312
-47.7 %	1597905
-46.8 %	1548429
-45.5 %	1481849
-43.9 %	1451919
-42.2 %	1402443

Tabella 29

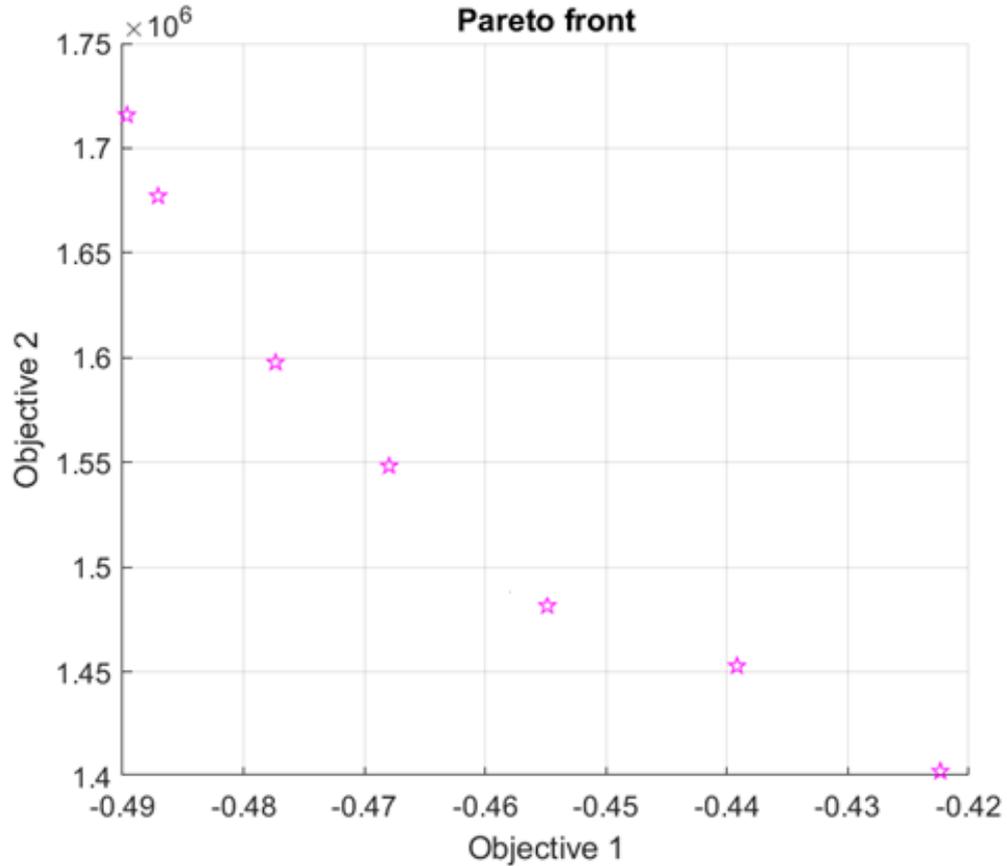


Figura 65 Grafico di output dell'ottimizzazione

Si utilizzano i costi base ottenuti per ricavare il BEC, l'EPCC, il TOC e infine il TASC:

- il BEC è ottenuto facendo ricorso al fattore CEPCI corrispondente all'anno di validità delle cost function (2001) e il fattore CEPCI relativo all'anno attuale (2018) in modo da tener conto dell'effetto dell'inflazione sul valore della moneta:

$$C_{BEC} = C_{TOT,base}^0 \cdot \frac{CEPCI_{2018}}{CEPCI_{2001}} \quad (216)$$

con $CEPCI_{2011} = 397$ e $CEPCI_{2018} = 591.3$ [31].

- l'EPCC è valutato considerando che i servizi contrattuali sono stimati tra l'8 e il 10 % del BEC. In via cautelativa si calcola l'EPCC come:

$$C_{EPCC} = C_{BEC} + C_{BEC} \cdot 10\% \quad (217)$$

- il TPC tiene conto del fatto che la tecnologia dei cicli a sCO₂ non è ancora commercialmente affermata, ma sono presenti degli impianti-pilota che hanno consentito di analizzare la tecnologia. Pertanto, esso è ottenuto considerando un incremento rispetto all'EPCC del 35% per le contingenze di processo e del 15 % per ciò che riguarda le contingenze progettuali:

$$C_{TPC} = C_{EPCC} + C_{EPCC} \cdot (35\% + 15\%) \quad (218)$$

- il TOC è calcolato assumendo un rapporto rispetto al TPC dei costi di riproduzione pari al 2.5%, dei costi di inventario di 0.5%, dei costi finanziari del 2.7% e altri costi attribuiti al proprietario dell'impianto pari al 15%:

$$C_{TOC} = C_{TPC} + C_{TPC} \cdot (2.5\% + 0.5\% + 2.7\% + 15\%) \quad (219)$$

- infine, il TASC è calcolato considerando una struttura finanziaria del tipo IOU (Investor Owned Utility) con un "capital expenditure period" di 5 anni, cui corrisponde un fattore moltiplicativo pari a 1.134:

$$C_{TASC} = C_{TOC} \cdot 1.134 \quad (220)$$

Si ottengono i seguenti valori di TASC per le 7 configurazioni ottimali del ciclo con reheating e intercooling esaminate (Tab. 30):

η_{term} [-]	C_{TASC} [\$]
48.9 %	5749952
48.7%	5618993
47.7 %	5352981
46.8 %	5187235
45.5 %	4964194
43.9 %	4863928
42.2 %	4698182

Tabella 30

Realizzando un fitting dei risultati ottenuti, si ottiene la curva di Pareto caratteristica del ciclo (Fig. 66).

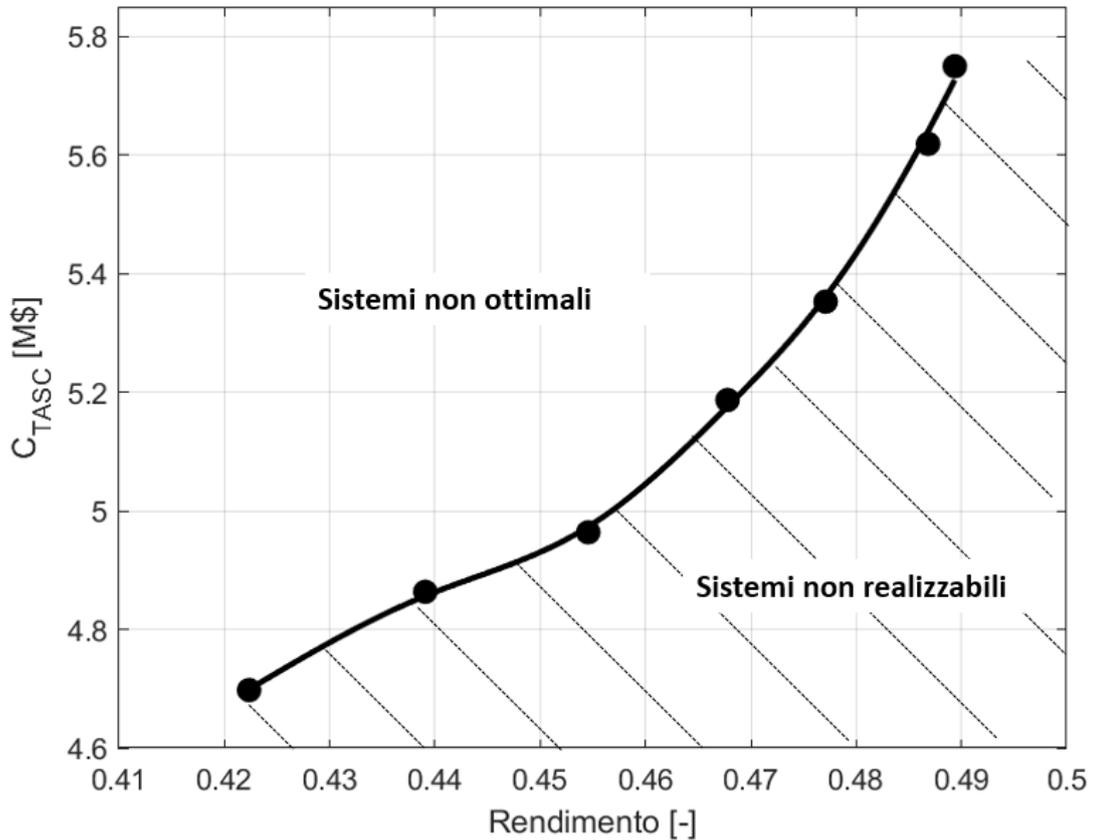


Figura 66 Curva di Pareto

La curva di Pareto costituisce il luogo dei punti di optimum per le due funzioni obiettivo esaminate, il costo dell'impianto e il rendimento termodinamico: ogni punto della curva rappresenta la configurazione a costo minimo, fissato il rendimento, oppure viceversa la configurazione a rendimento massimo per un dato costo. Pertanto, la curva individua due regioni del piano: a sinistra al di sopra della curva si ha la regione dei sistemi non ottimali perché caratterizzati da un rendimento inferiore a parità di costo o un costo superiore a parità di rendimento dei punti sulla curva di Pareto; viceversa a destra e al di sotto della curva vi sono le configurazioni del sistema non realizzabili in quanto con costi inferiori o rendimenti superiore a quelli ottimali. Inoltre, si osserva che la derivata del costo totale rispetto al rendimento $\frac{\partial C_{TASC}}{\partial \eta_{term}}$ aumenta all'aumentare del rendimento: ciò significa che per alti rendimenti termodinamici, per ottenere un piccolo incremento di rendimento è necessario un incremento

significativo del costo di investimento. Tali considerazioni risultano fondamentali in una eventuale scelta delle condizioni di progetto dell'impianto, in cui il fine primario è il raggiungimento di un compromesso tra i bassi costi e un'efficienza termodinamica elevata.

10. Conclusioni

Nel presente lavoro si sono analizzati i vantaggi dei cicli a CO₂ supercritica, andando a confrontare le prestazioni energetiche in termini di rendimento di cinque configurazioni differenti e a valutare come l'introduzione di splitting della portata, aggiuntive fasi di ricompressione, rigeneratori e scambiatori abbiano un effetto benefico sul rendimento complessivo dei cicli. A tal fine si sono realizzate funzioni mediate il software commerciale Matlab® che hanno consentito la determinazione dei valori delle differenti grandezze termodinamiche caratteristiche del ciclo e utili all'individuazione del rendimento energetico. Per ciascuna funzione è stata condotta un'analisi dell'accuratezza che assicura l'accettabilità dei risultati ottenuti dalle simulazioni.

Si è innanzitutto osservato come i cicli a sCO₂ a partire dalla configurazione più semplice consentano di ottenere rendimenti superiori al 40 %, inserendosi positivamente nel panorama delle tecnologie adottabili per un ciclo di potenza integrato con accumulo termochimico. Si è poi realizzata un'ottimizzazione del rendimento stesso andando ad implementare un algoritmo di tipo genetico variando i parametri di progetto del ciclo e si è osservato come distanziando le pressioni e le temperature estreme del ciclo e incrementando la frazione di splitting in un range compreso tra 0.75 e 0.9, l'efficienza globale ne risulti essere ottimizzata, fino a raggiungere rendimenti termodinamici superiori al 50 %, grazie anche ad una rapporto tra i salti entalpici realizzati nei compressori fino a 7 volte superiori a quelli realizzati in turbina . Inoltre, il trend mostrato dalle simulazioni sulle cinque configurazioni è rispettato anche dalle configurazioni di optimum con un guadagno del 4% circa sul rendimento per l'introduzione della fase di ricompressione e di un ulteriore 2% per ogni altra variazione introdotta nel ciclo, nell'ordine intercooling o reheating e combinazione di intercooling e reheating. Infine un'ottimizzazione multiobiettivo sul rendimento e sui costi condotta sul ciclo energeticamente più efficiente ha permesso di dimostrare come le configurazioni a maggiore rendimento implicino necessariamente costi di investimento superiori e che, al di sopra di un determinato valore di rendimento, individuato da un "ginocchio" evidente nella corrispondente curva di Pareto, apprezzabile in corrispondenza di un rendimento pari al 46%, piccoli incrementi di rendimento richiedano aumenti dei costi di investimento rilevanti: tali considerazioni risultano notevoli per la scelta delle condizioni di progetto del ciclo. In conclusione, si suggerisce un'analisi exergo-economica e di *pinch-analysis* sui cicli studiati per una completa caratterizzazione e ottimizzazione termodinamica, al fine rispettivamente di minimizzare i costi dei prodotti finali del ciclo e garantire uno sfruttamento ottimale delle quote di energia termica disponibili.

11. Bibliografia

- [1] J. Sattler, B. O'Connell, D. Northon. Advanced CSP Teaching Materials, Chapter 8 - Solar Tower Technology, Enermena.
- [2] Appunti da lezione, Eliodoro Chiavazzo.
- [3] P. Gregorio, M. Cali. Termodinamica (2006).
- [4] Sizmann, R. (1989). Speicherung thermischer Energie – Eine Uebersicht. Status seminar on thermal energy storage, BMFT (German federal ministry for research), Stuttgart.
- [5] Takkinen, S., Saastamoinen, J., & Hyppänen, T. (2011). Heat and mass transfer in calcination of limestone particles. *AIChE Journal*, 58(8), 2563–2572. doi:10.1002/aic.12774
- [6] http://www.smauro.it/chimica_fisica/Dati%20Termodinamici/Dati%20Termodinamici.pdf
- [7] Schiavello, Palmisano, Fondamenti di chimica.
- [8] A. Alovio, R. Chacartegui, C. Ortiz, J.M. Valverde, V. Verda. Optimizing the CSP Calcium Looping integration for Thermochemical Energy Storage
- [9] Chacartegui R, Alovio A, Ortiz C, Valverde JM, Verda V, Becerra JA. Thermochemical energy storage of concentrated solar power by integration of the calcium looping process and a CO₂ power cycle. *Appl Energy* 2016;173:589–605. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.04.053>.
- [10] Ahn, Y., Bae, S. J., Kim, M., Cho, S. K., Baik, S., Lee, J. I., & Cha, J. E. (2015). Review of supercritical CO₂ power cycle technology and current status of research and development. *Nuclear Engineering and Technology*, 47(6), 647–661. doi:10.1016/j.net.2015.06.009
- [11] Neises, T., & Turchi, C. (2014). A Comparison of Supercritical Carbon Dioxide Power Cycle Configurations with an Emphasis on CSP Applications. *Energy Procedia*, 49, 1187–1196. doi:10.1016/j.egypro.2014.03.128
- [12] http://www.enea.it/it/Ricerca_sviluppo/documenti/ricerca-di-sistema-elettrico/combustibili-fossili-ccs/2013/rds-par2013-298.pdf
- [13] Lee, J., Lee, J. I., Yoon, H. J., & Cha, J. E. (2014). Supercritical Carbon Dioxide turbomachinery design for water-cooled Small Modular Reactor application. *Nuclear Engineering and Design*, 270, 76–89. doi:10.1016/j.nucengdes.2013.12.039
- [14] Sun, Z., Wang, J., Dai, Y., & Wang, J. (2012). Exergy analysis and optimization of a hydrogen production process by a solar-liquefied natural gas hybrid driven transcritical CO₂ power cycle. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(24), 18731–18739. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.08.028

- [15] Dostal VA. Supercritical carbon dioxide cycle for next generation nuclear reactors. Technical Report MIT-ANP-TR-100. 2004. p. 1e317. doi: MIT-ANP-TR-100.
- [16] Dyreby J, Klein S, Nellis G, Reindl D. Design considerations for supercritical carbon dioxide Brayton cycles with recompression. *J Eng Gas Turbines Power* 2014;136:101701. <http://dx.doi.org/10.1115/1.4027936>.
- [17] Wright SA, Radel RF, Vernon ME, Rochau GE, Pickard PS. Operation and analysis of a supercritical CO₂ Brayton cycle. *Control* 2010;101.
- [18] Sarkar J, Bhattacharyya S. Optimization of recompression S-CO₂ power cycle with reheating. *Energy Convers Manag* 2009;50:1939e45. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2009.04.015>.
- [19] Turchi CS, Ma Z, Neises TW, Wagner MJ. Thermodynamic study of advanced supercritical carbon dioxide power cycles for concentrating solar power systems. *J Sol Energy Eng* 2013;135:041007. <http://dx.doi.org/10.1115/1.4024030>.
- [20] Neises T, Turchi CS. A comparison of supercritical carbon dioxide power cycle configurations with an emphasis on CSP applications. *Energy Procedia* 2013;49:1187e96. <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2014.03.128>.
- [21] Abedin A, Rosen M. A critical review of thermochemical energy storage systems. *Open Renew Energy J*, n.d.: 42–6. <http://dx.doi.org/10.2174/1876387101004010042>.
- [22] Edwards SEB, Materic V. Calcium looping in solar power generation plants. *Sol Energy* 2012;86:2494–503. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2012.05.019>.
- [23] Reyes-Belmonte, M. A., Sebastián, A., Romero, M., & González-Aguilar, J. (2016). Optimization of a recompression supercritical carbon dioxide cycle for an innovative central receiver solar power plant. *Energy*, 112, 17–27. doi:10.1016/j.energy.2016.06.013
- [24] A. Quarteroni, F. Saleri . *Scientific Computing with MATLAB and Octave*. (2006). Texts in Computational Science and Engineering. doi:10.1007/3-540-32613-8
- [25] Luu, M. T., Milani, D., McNaughton, R., & Abbas, A. (2017). Analysis for flexible operation of supercritical CO₂ Brayton cycle integrated with solar thermal systems. *Energy*, 124, 752–771. doi:10.1016/j.energy.2017.02.040
- [26] <https://it.mathworks.com/help/gads/ga.html>
- [27] National Energy Technology Laboratory, Cost Estimation Methodology for NETL assessments for power plant performance.
- [28] Wallace B. Whiting, Richard Turton, Joseph A. Shaeiwitz, Richard C. Bailie *Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes*.

- [29] Saeed, M., & Kim, M.-H. (2017). Thermal and hydraulic performance of SCO₂ PCHE with different fin configurations. *Applied Thermal Engineering*, 127, 975–985. doi:10.1016/j.applthermaleng.2017.08.113
- [30] Liao, S. M., & Zhao, T. S. (2002). Measurements of Heat Transfer Coefficients From Supercritical Carbon Dioxide Flowing in Horizontal Mini/Micro Channels. *Journal of Heat Transfer*, 124(3), 413. doi:10.1115/1.1423906
- [31]<https://www.chemengonline.com/cepci-updates-january-2018-prelim-and-december-2017-final/?printmode=1>