POLITECNICO DI TORINO



Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili

Tesi di Laurea Magistrale

Liquefazione dell'aria per lo stoccaggio energetico: valutazione della configurazione ottimale con simulazione su Aspen Plus

Relatore Prof. Alessandro Hugo MONTEVERDE

> Candidato Anna RABBIONE

Anno Accademico 2023-2024

Indice

	Nomenclatura	I II			
1	Introduzione 1.1 Evoluzione del sistema elettrico 1.2 Tecnologie per lo stoccaggio energetico	$\begin{array}{c} 1 \\ 5 \\ 8 \end{array}$			
2	LAES 2.1 Stato dell'arte	15 18 22 25 28 29 30 31			
3	Impianto in esame 3.1 Descrizione del sistema	33 33 34 38			
4	Risultati 4.1 Ciclo Linde 4.2 Ciclo Claude 4.3 Ciclo Kapitza	43 47 52 57			
5	Discussione 61				
6 Conclusioni					
Bibliografia					
Elenco delle tabelle 7					
\mathbf{El}	Elenco delle figure 7				

Lista di simboli, acronimi e abbreviazioni

Simboli		
η_{RT}	Efficienza di Round-Trip	
η_{ex}	Efficienza exergetica	
Y	Resa liquida	
W	Lavoro	kW
m	Portata massica	$\rm kg/h$

A cronimi		
CAES	Compressed Air Energy Storage	
CES	Cryogenic Energy Storage	
CTES	Cold Thermal Energy Storage	
HTES	Hot Thermal Energy Storage	
LAES	Liquid Air Energy Storage	
RES	Renewable Energy Systems	
\mathbf{SC}	Specific Consumption	kWh/ton
TRL	Technology Readiness Level	

Abbreviazioni

COM	Compressor
CT	Cryoturbine
EXP	Expander
HEX	Heat Exchanger
RHE	Re-heater

Abstract

Il cammino verso la decarbonizzazione sta impattando in maniera considerevole sul settore energetico, incentivando alla produzione di energia da fonti rinnovabili con l'ambizioso obiettivo di abbandonare i combustibili fossili. Da qui l'importanza dei sistemi di storage, fondamentali per il futuro dell'energia rinnovabile avendo essi il compito di immagazzinare l'elettricità durante i periodi di picco per poi renderla disponibile all'occorrenza, contribuendo a stabilizzare la rete elettrica e compensando l'intermittenza caratteristica di questa tipologia di fonti.

In questo contesto, la Liquid Air Energy Storage (LAES) è recentemente emersa come una promettente soluzione tecnologica: consiste nello stoccaggio dell'energia sottoforma di aria liquida. In linea generale il funzionamento di questi impianti può essere diviso in tre diverse fasi: carica, stoccaggio e rilascio. Durante il processo di carica il sistema sfrutta il surplus di energia o energia rinnovabile per liquefare l'aria, la quale viene stoccata in condizioni criogeniche in un apposito serbatoio. All'occorrenza avviene poi il processo di scarica, durante il quale il liquido criogenico assorbe calore e si trasforma in un gas ad alta pressione che viene incanalato in turbina per la produzione di energia elettrica.

Il processo LAES è caratterizzato da un'elevata densità energetica e dall'indipendenza geografica, di contro presenta una bassa efficienza di round trip, indicatore comunemente utilizzato per valutare la resa energetica degli impianti LAES di tipo *stand-alone*, tipicamente al di sotto del 50%.

L'obiettivo della tesi è quello di confrontare i diversi cicli di liquefazione tipicamente impiegati negli impianti LAES, Linde, Claude e Kapitza, tramite una simulazione di processo con il software ASPEN, individuando quali sono i parametri termodinamici principali e ricavando i valori che ottimizzano le prestazioni dei processi.

Nel primo capitolo viene fatta una panoramica sull'evoluzione del sistema energetico attuale, come ne viene gestita la transizione verso il rinnovabile a livello globale, europeo e italiano, e il conseguente sviluppo delle tecnologie per lo stoccaggio energetico. Nel secondo capitolo viene approfondito il sistema LAES, lo stato dell'arte, vengono illustrati gli impianti attualmente esistenti e le prospettive future. Viene descritto il funzionamento generale, con un particolare approfondimento per quanto riguarda i cicli di liquefazione trattati nell'elaborato, e vengono riepilogati i principali sistemi di ricircolo dei flussi termici tipicamente impiegati per questa applicazione. Nel terzo capitolo viene dettagliatamente descritto l'impianto in esame, le assunzioni fatte, gli indicatori termodinamici presi in considerazione e l'influenza che alcuni parametri hanno sulla scelta di determinate impostazioni su ASPEN. Nel quarto capitolo vengono riportati i risultati, nella prima parte quelli generici validi per tutti i cicli, nella seconda vengono approfonditi uno per uno. Nell'ultimo capitolo, quello conclusivo, vengono riprese le fila del lavoro, riepilogati i risultati e confrontati i cicli individuando quello più conveniente, il quale viene a sua volta approfondito ed ottimizzato.

Capitolo 1

Introduzione

Negli ultimi decenni lo scenario energetico globale sta attraversando una fase di transizione, indirizzandosi verso una diversificazione delle fonti, prediligendo l'utilizzo di quelle più pulite e prestando una particolare attenzione all'ottimizzazione dell'efficienza energetica. Questi cambiamenti sono strettamente connessi ad una crescente consapevolezza delle sfide legate al cambiamento climatico e all'inquinamento atmosferico: le emissioni globali di gas serra, come il biossido di carbonio (CO_2), il metano (CH_4) e l'ossido nitroso (N_2O), sono considerevolmente aumentate rispetto all'epoca pre-industriale, a causa dell'uso intensivo di combustibili fossili. Tale fenomeno contribuisce in maniera rilevante all'effetto serra, innescando un incremento delle temperature globali e accelerando il processo di cambiamento climatico. A livello internazionale, istituzioni e paesi stanno collaborando attivamente per affrontare questa complessa problematica ambientale: annualmente si svolgono infatti le COP (Conference of the Parties), le quali rientrano nella convenzione della Nazioni Unite sui cambiamenti climatici (UNFCC).

Queste riunioni coinvolgono i rappresentanti di tutti i paesi firmatari (noti come le "Parti") e rappresentano un'opportunità fondamentale per negoziare, discutere e prendere decisioni sulle azioni globali volte ad affrontare le sfide sul cambiamento climatico. Gli stati firmatari si impegnano ad implementare azioni concrete che devono essere comunicate, riviste e periodicamente aggiornate. In queste occasioni leader mondiali, politici, scienziati ed esperti si confrontano sull'impatto climatico che la Terra sta vivendo e cercano soluzioni e decisioni da attuare. "Un lavoro immenso", come lo ha definito il segretario generale dell'Onu Antonio Guterres [28].

La COP21 svoltasi nel 2015 è stata particolarmente significativa in quanto ha portato all'Accordo di Parigi, che ha stabilito l'ambizioso obiettivo di limitare l'aumento della temperatura globale a meno di 2°C rispetto ai livelli preindustriali, con sforzi ulteriori volti a contenerne l'aumento a 1.5°C. Nello stesso anno, durante l'Assemblea Generale delle Nazioni Unite, sono stati definiti gli SDGs (Sustainable Development Goals): rappresentanti i 17 obiettivi di sviluppo sostenibile. Questi obiettivi mirano ad affrontare sfide globali come la povertà, la fame, l'accesso all'acqua pulita, la sostenibilità ambientale e molte altre. In realtà, analizzando in maniera più approfondita, queste iniziative istituzionali risultano spesso insufficienti, evidenziando un divario tra gli obiettivi dichiarati e l'effettivo impegno delle istituzioni.

Nel 2022 a Sharm-el-Sheikh in Egitto si è svolta la COP27, il cui principale risultato raggiunto è stato l'istituzione del fondo Loss and Damage per aiutare i paesi in via di sviluppo che sono stati maggiormente colpiti in maniera devastante dal cambiamento climatico. Sono però mancate decisioni condivise su punti fondamentali come, ad esempio, l'utilizzo delle fonti fossili: nel documento conclusivo è stata solo evidenziata la necessità della transizione energetica attraverso l'uso di energie rinnovabili riducendo, non eliminando, l'impiego dei combustibili tradizionali, ma non è stato previsto alcun piano attuativo internazionale.

Le aspettative dei paesi Europei riguardo un maggiore coinvolgimento e l'attuazione di nuove strategie atte al raggiungimento dell'obiettivo primario dell'Accordo di Parigi non sono state soddisfatte: è stato solo confermato quanto detto durante la COP26, svoltasi a Glasgow, ovvero una serie di raccomandazioni sull'importanza di non superare la soglia di sicurezza dei +1.5°C rispetto ai livelli preindustriali. L'allora Vicepresidente della Commissione europea Frans Timmermans aveva infatti definito l'accordo come "non sufficiente" aggiungendo che "troppi paesi non sono pronti a fare progressi nella lotta contro la crisi climatica".

A dicembre 2023 si è svolta a Dubai la COP28, durante la quale è stato realizzato il *Global Stocktake*, il primo bilancio globale che ha valutato i progressi compiuti dall'accordo di Parigi, rilevando il ritardo di alcuni paesi per quanto concerne il conseguimento degli obiettivi climatici [11]. Le parti hanno convenuto di triplicare la capacità di energia rinnovabile a livello mondiale raddoppiando il tasso di miglioramento dell'efficienza energetica entro il 2030, di presentare entro la COP30 i loro piani aggiornati per il 2035 e di impegnarsi per abbandonare progressivamente i combustibili fossili nel settore energetico entro il 2050. Questo chiaro richiamo ai combustibili fossili, con un'associazione diretta alla crisi climatica, costituisce una novità nel contesto delle trattative climatiche a livello mondiale, ma persiste un considerevole divario tra ambizioni e concretizzazione. Nel testo conclusivo infatti, si concede all'industria dei combustibili fossili una notevole libertà di proseguire nelle consuete attività, che comportano inquinamento, danni climatici, accaparramento di terreni, degrado ambientale e violazioni dei diritti umani. Inoltre nell'accordo vengono stabilite scadenze ed obbiettivi, ma non viene specificato come questi possano essere realizzati, se non in termini vaghi [7].

Un altro aspetto che ha fatto discutere è stata la scelta del paese ospitante: gli Emirati Arabi Uniti sono noti per essere uno stato autoritario ed estremamente repressivo, che continua ad espandere la propria produzione di combustibili fossili.

A novembre 2024 la conferenza si svolgerà in Azerbaigian, un altro paese autoritario e ricco di petrolio. Ci sono alte probabilità che la COP29 vada a soddisfare gli interessi del governo ospitante e dell'industria dei combustibili fossili, a discapito di quello che dovrebbe essere il vero obiettivo. La constatazione del problema è sicuramente un passo avanti, ma è altrettanto evidente il fatto che si tratti più di parole che altro: se anche questi obiettivi fossero raggiunti infatti, non sarebbero sufficienti ad affrontare in modo efficace le sfide ambientali attuali e a contenere l'aumento entro 1.5°C. Se si continuasse come ora, senza apportare nessun cambiamento, si prevede un aumento di 2,9°C entro il 2100 [7].

Nel seguente grafico sono rappresentati i maggiori settori responsabili delle emissioni di CO_2 in atmosfera.



Figura 1.1. IEA - Electricity information 2022 [4]

I settori della produzione di energia, dell'industria pesante e dei trasporti risultano essere quelli maggiormente impattanti. In particolar modo quello energetico, il quale genera elettricità attraverso la combustione di carbone, petrolio e gas, costituisce una fonte significativa di emissioni globali.

In questo contesto, le energie rinnovabili (RES) emergono come protagoniste cruciali, contribuiscono a diversificare il mix energetico e ridurre le emissioni di gas serra, con la prospettiva di costituire dal 70% all'85% della produzione globale di elettricità entro il 2050 [9]. Esse sono fonti di energia inesauribili in quanto si rigenerano naturalmente nel tempo, a differenza delle fonti fossili. Le principali sono [17]:

• Energia Solare: può essere suddivisa in due topologie, *solar thermal* o *solar PV*. Nel primo caso si utilizzano pannelli solari termici per riscaldare fluidi come ad esempio l'acqua sanitaria domestica, nel secondo caso si utilizzano pannelli solari fotovoltaici per trasformare direttamente l'energia solare in elettricità, sfruttando il fenomeno fisico noto come "effetto fotovoltaico". Il materiale semiconduttore di cui sono costituiti i pannelli solari (silicio) è caratterizzato da un'elevata sensibilità alla luce per cui, quando colpito dalla radiazione solare, crea energia elettrica.

- Energia Eolica: tramite un aerogeneratore si sfrutta la forza del vento per trasformare l'energia cinetica in energia elettrica.
- Energia Idroelettrica: viene sfruttata la forza di gravità per accelerare l'acqua e liberarne tutta l'energia potenziale. L'acqua in caduta mette in movimento le turbine che, collegate meccanicamente ad un alternatore, producono energia elettrica.
- Energia Geotermica: in zone particolarmente favorevoli, alcuni pozzi di estrazione permettono la risalita verso la superficie di vapori naturali ad alta pressione, che vengono indirizzati in turbina. L'energia cinetica del vapore si trasforma in un movimento meccanico, il quale, trasferito a sua volta ad un alternatore, diventa elettricità.
- Energia delle Biomasse: anche se esauribili sono classificate come rinnovabili in quanto l'anidride carbonica che rilasciano durante la combustione faceva già parte dell'ecosistema, a differenza delle fonti fossili che invece immettono in ambiente inquinanti che prima giacevano nel sottosuolo.
- Energia Marina: rappresenta un'enorme riserva energetica quasi inutilizzata, con un potenziale inesauribile, limitato però in termini di costi e replicabilità delle tecnologie necessarie. Le prospettive più incoraggianti riguardano il recupero di energia dal moto ondoso (Wave Energy), che è dovuto all'azione che il vento esercita sulla superficie del mare, e dalle correnti di marea (Tidal Stream Energy), moti d'acqua orizzontali che si creano in conseguenza della variazione verticale del livello.

Anche queste tecnologie non sono tuttavia esenti dal presentare svantaggi che ne ostacolano la diffusione, in primo luogo la loro natura intrinsecamente variabile ed intermittente. La produzione di energia da queste fonti dipende dalle condizioni atmosferiche e climatiche e può essere influenzata da fattori come la stagionalità e l'ora del giorno. Ciò rende difficile garantire un approvvigionamento costante di energia elettrica, per cui è richiesta l'implementazione di sistemi di stoccaggio energetico per bilanciare l'offerta e la domanda. Non scontata è anche l'integrazione delle fonti rinnovabili nella rete elettrica esistente, che può rivelarsi complessa e richiedere aggiornamenti infrastrutturali. Un altro limite risiede nella dipendenza dalle condizioni geografiche: ad esempio, l'energia solare è più abbondante nelle regioni equatoriali e desertiche, mentre l'energia idroelettrica richiede la presenza di fiumi o cascate. Anche l'aspetto economico legato ai costi di implementazione non è da sottovalutare. Sebbene essi siano diminuiti negli ultimi anni, l'installazione e la manutenzione di impianti solari, eolici o idroelettrici possono richiedere investimenti iniziali significativi. Infine bisogna ammettere che, nonostante le fonti rinnovabili producano meno emissioni di gas serra rispetto ai combustibili fossili, possono comunque avere un impatto sull'ambiente. La costruzione di grandi impianti idroelettrici può causare la perdita di habitat naturali e la migrazione di specie animali, mentre la produzione di biocarburanti può competere con la produzione alimentare e contribuire alla deforestazione.

1.1 Evoluzione del sistema elettrico

A livello globale, la domanda energetica è in costante aumento a causa della crescita demografica, dello sviluppo economico e dell'urbanizzazione. Molti paesi sono ancora strettamente dipendenti dai combustibili fossili: nel grafico sottostante si può osservare un continuo aumento nell'impiego del gas naturale, una leggera diminuzione nell'utilizzo del petrolio e, successivamente a un periodo di costante crescita, un assestamento nel consumo del carbone nell'ultimo decennio.

Negli ultimi anni infatti, la consapevolezza degli impatti ambientali delle fonti fossili, come le emissioni di gas serra e l'inquinamento atmosferico, insieme all'obiettivo di ridurre la dipendenza dalle risorse non rinnovabili, hanno portato ad un sostanziale sviluppo verso la produzione di energia elettrica da fonti rinnovabili e verso la decarbonizzazione del settore energetico: molti paesi stanno cercando di diversificare le loro fonti energetiche per garantire sicurezza e sostenibilità a lungo termine.

Secondo i dati dell'ultimo report dell'IRENA (International Renewable Energy Agency) nel 2022 di tutta la capacità elettrica aggiunta ben l'83% è stata ottenuta da fonti rinnovabili, mentre nel 2021 le rinnovabili avevano generato il 38% dell'elettricità mondiale [17]. Tra le fonti rinnovabili spicca in particolare il settore eolico, in notevole sviluppo.



Figura 1.2. Produzione di energia elettrica nel mondo (IEA 2022 [4])

Come accennato in precedenza, la trasformazione del mix energetico è incoraggiata anche da politiche internazionali, come l'Accordo di Parigi, le quali rendono le fonti rinnovabili sempre più competitive dal punto di vista economico, favorendo investimenti in nuove capacità di generazione.

Anche in Europa negli ultimi anni la produzione di energia da fonti rinnovabili ha subito un forte incremento: tra il 2005 e il 2017 è quasi raddoppiata, raggiungendo nel 2016 quasi un terzo (29%) di tutta la produzione lorda di elettricità [27]. L'Europa si schiera infatti in prima linea nella transizione verso le energie rinnovabili, in particolare il settore eolico e fotovoltaico sono in grande sviluppo. Per quanto riguarda le fonti fossili invece, dai seguenti grafici si nota un complessivo aumento nell'impiego del gas naturale, una costante diminuzione nell'utilizzo del petrolio e il drastico calo nel consumo di carbone.



Figura 1.3. Produzione di energia elettrica in Europa (IEA 2022 [4])

A livello europeo quindi, la transizione verso un sistema elettrico più sostenibile segue la stessa tendenza osservata a livello globale, ma con alcune specificità legate alle politiche e alle caratteristiche regionali. L'Unione Europea (UE) si è posta ambiziosi obiettivi ambientali e climatici, tra cui una significativa riduzione delle emissioni di gas serra e una maggiore quota di energia proveniente da fonti rinnovabili. Il Pacchetto Clima ed Energia 2030 dell'UE, ad esempio, stabilisce obiettivi vincolanti per la riduzione delle emissioni di gas serra del 40%, un aumento del 32% nell'efficienza energetica e una quota di almeno il 32% di energia proveniente da fonti rinnovabili entro il 2030.

A livello di produzione di elettricità, molti paesi europei stanno investendo in progetti di energia rinnovabile, con un'enfasi particolare sull'energia eolica e solare. L'energia eolica off-shore è diventata un settore di grande sviluppo, con numerosi parchi eolici installati nel Mar del Nord e nell'Atlantico. L'UE sta anche lavorando per incoraggiare la mobilità sostenibile e la decarbonizzazione dei trasporti, settori che contribuiscono significativamente alle emissioni di gas serra.

In breve, a livello europeo, si osserva una chiara spinta verso una maggiore quota di fonti rinnovabili e una riduzione dell'uso delle fonti fossili, guidata da obiettivi ambiziosi e iniziative concrete per affrontare le sfide climatiche e ambientali.

In ambito nazionale, la transizione verso un sistema elettrico più sostenibile segue le linee guida dell'Unione Europea, con l'Italia che si impegna a raggiungere gli obiettivi comunitari in materia di riduzione delle emissioni di gas serra e promozione delle energie rinnovabili. Il sistema elettrico sta lentamente ma costantemente passando da una dipendenza dalle fonti fossili a un maggiore impiego di fonti rinnovabili, in particolar modo è aumentata notevolmente la capacità installata di impianti eolici e fotovoltaici. Il settore dell'energia solare in Italia è particolarmente sviluppato, con un considerevole numero di impianti fotovoltaici distribuiti su tutto il territorio nazionale. L'energia eolica ha visto anch'essa una crescita, con la realizzazione di parchi eolici terrestri e, in misura crescente, di impianti eolici off-shore nelle acque costiere. Praticamente nullo è invece l'apporto del nucleare e dell'energia marina. Per quanto riguarda le fonti fossili, gli andamenti sono



piuttosto allineati con quelli europei: un complessivo aumento nell'impiego di gas naturale e una diminuzione nell'utilizzo di petrolio e carbone.

Figura 1.4. Produzione di energia elettrica in Italia (IEA 2022 [4])

Il governo italiano ha anche adottato politiche per incentivare la mobilità sostenibile, promuovendo l'elettrificazione dei trasporti e l'uso di veicoli a basse emissioni.

L'integrazione su larga scala di fonti intrinsecamente variabili come il vento e il sole, presenta tuttavia difficoltà tecniche non indifferenti, richiedendo soluzioni per mitigarne l'intermittenza. La produzione di energia da queste fonti dipende dalle condizioni meteorologiche e dalle fluttuazioni naturali, il che può creare squilibri tra domanda e offerta e nell'approvvigionamento energetico: potrebbero generarsi picchi di produzione quando la domanda è bassa o, al contrario, ridursi in momenti di elevata richiesta [36]. Ad esempio l'energia solare produce elettricità quando splende il sole, ma non è detto che coincida con il momento in cui essa viene richiesta. Questa variabilità può causare problemi di stabilità ed affidabilità nella rete elettrica, oltre a potenziali rischi di sovraccarico o congestione nelle linee di trasmissione. Per affrontare queste sfide e garantire una fornitura di energia continua e affidabile, diventa essenziale implementare sistemi di stoccaggio energetico: questi sistemi consentono di accumulare l'energia prodotta durante i periodi di sovrapproduzione e rilasciarla quando la domanda è alta o quando le fonti rinnovabili non sono attive, contribuendo a stabilizzare la rete elettrica, riducendo la necessità di costruire nuove infrastrutture di trasmissione e migliorando l'efficienza complessiva del sistema energetico.

1.2 Tecnologie per lo stoccaggio energetico

Emerge sempre più la necessità di sviluppare nuove ed efficienti tecnologie per lo stoccaggio di energia elettrica, le quali devono funzionare come un polmone andando a bilanciare la generazione intrinsecamente intermittente delle fonti rinnovabili [26].

Lo stoccaggio di energia, relativo al sistema elettrico, viene definito dalla direttiva (UE) 2019/944 come "il differimento dell'utilizzo finale dell'energia elettrica a un momento successivo alla sua generazione, o la conversione di energia elettrica in una forma di energia che può essere stoccata, lo stoccaggio di tale energia e la sua successiva riconversione in energia elettrica o l'uso sotto forma di un altro vettore energetico" [20].

La possibilità di immagazzinare energia elettrica garantisce una certa flessibilità di rete e permette una fornitura continua andando a compensare la natura discontinua delle fonti rinnovabili. In ogni caso non è per nulla semplice riuscire a stoccare l'elettricità per lunghi periodi di tempo in maniera efficiente, diventa pertanto fondamentale che ci sia un certo equilibrio tra domanda e offerta. Il miglioramento delle tecnologie per lo stoccaggio energetico potrebbe contribuire a raggiungere molti degli SDGs, ovvero i 17 obiettivi di sviluppo globale individuati delle Nazioni Unite nel 2016. Oltre all'obiettivo 7, "Energia accessibile e pulita", esso è anche collegato all'obiettivo 13, "Azione per il clima", poichè il miglioramento delle tecnologie di stoccaggio dell'energia può contribuire alla transizione dall'energia fossile alle fonti rinnovabili. Essendo l'energia fondamentale per la crescita economica, il progetto si lega all'obiettivo 8, "Lavoro dignitoso e crescita economica" [36].

Esistono molti sistemi per immagazzinare energia, e in generale possono essere divisi in quattro aree differenti: stoccaggio elettrochimico, meccanico, chimico o termico.



Figura 1.5. Tecnologie di stoccaggio energetico [39]

La tecnologia più adatta allo stoccaggio dell'energia dipende dalla durata richiesta, dalla velocità di rilascio e dalla capacità di stoccaggio. Tutti presentano svantaggi dal punto di vista economico e di sostenibilità: tra quelli più diffusi ci sono le batterie, funzionanti su piccola scala ma piuttosto costose su larga scala, PHES (Pumped Hydro Energy Storage), economico e ad alta efficienza ma con una bassa densità di energia, e CAES (Compressed Air Energy Storage).

	PHES	CAES	LAES
Potenza in uscita	30-500 MW	0.5-320 MW	1-300 MW
Capacità	Oltre 10s GWh	Oltre GWh	Oltre 10s GWh
Efficienza	70-85~%	42-70~%	20-50~%
Densità energetica	0.5-2 Wh/L	0.5-20 Wh/L	50-200 Wh/L
Tempo di risposta	minuti	minuti o meno	minuti o meno
Tempo di vita impianto	40-60 anni	20-40 anni	20-40 anni
Capacità installata	$168 \mathrm{GW}$	$431 \ \mathrm{MW}$	$5 \mathrm{MW}$
Maturità	Maturo	Quasi commerciale	In sviluppo
Livello TRL	9	9	7-8
Limitazioni geografiche	Si	Si	No

Tabella 1.1. Principali caratteristiche e differenze tra PHES, CAES e LAES [9] [36]

Il termine "TRL" sta per "Technology Readiness Level" (Livello di Prontezza Tecnologica) e valuta tramite una scala numerica il grado di sviluppo e maturità di una determinata tecnologia o processo. Questa metrica va da TRL 1 (il livello più basso, che indica la fase concettuale o teorica di base) a TRL 9 (il livello più alto, che rappresenta una tecnologia completamente sviluppata e pronta per l'implementazione su larga scala).

Di seguito è riportata una breve descrizione di alcuni dei principali livelli TRL [18]:

- **TRL 1- Concettuale**: Osservazione e formulazione iniziale di idee e concetti, ma non c'è ancora alcuna prova sperimentale.
- **TRL 2 Laboratorio**: La tecnologia è stata concettualmente validata attraverso analisi teoriche.
- **TRL 3 Sperimentazione iniziale**: La tecnologia è stata testata in un ambiente di laboratorio per dimostrare la fattibilità.
- TRL 4 Sperimentazione iniziale in ambiente simulato: La tecnologia è stata testata in un ambiente simulato, che può avvicinarsi alle reali condizioni operative.
- **TRL 5 Sperimentazione in ambiente operativo**: La tecnologia è stata testata in un ambiente operativo simile a quello reale.
- **TRL 6 Dimostrazione di un prototipo**: Un prototipo della tecnologia è stato sviluppato e testato in un ambiente industriale.

- TRL 7 Dimostrazione del sistema: La tecnologia è stata dimostrata e testata in un ambiente operativo reale.
- TRL 8 Sistema completo testato e qualificato: Il sistema è stato completamente testato e qualificato per l'uso operativo.
- TRL 9 Implementazione su larga scala: La tecnologia è stata implementata su larga scala e utilizzata in condizioni operative reali.

Lo stoccaggio elettrochimico dell'energia è un nome collettivo per tutti gli stoccaggi di energia che utilizzano batterie. Sono facilmente trasportabili e utilizzabili in tutto il mondo, sono caratterizzate da un'alta efficienza (75-90%) e da un brevissimo tempo di risposta [36]. Sebbene siano quindi una soluzione competitiva per rispondere rapidamente a picchi di richiesta con una durata di circa 4 ore, rimangono svantaggiose dal punto di vista economico per lo stoccaggio a medio e lungo termine, oltre a richiedere molte risorse e a produrre rifiuti tossici [52].

Alla base delle tecniche di accumulo di energia meccanica, c'è la conversione dell'energia cinetica in energia elettrica mediante movimenti fisici. Lo stoccaggio idroelettrico a pompaggio (PHES) domina attualmente questo panorama, è la tecnologia più collaudata (viene utilizzata da oltre 100 anni [51]) e i valori di efficienza si aggirano intorno al 70-85%, ma la sua espansione è limitata da restrizioni geografiche, preoccupazioni ecologiche e alti costi di investimento [29]. Solo alcuni luoghi sono idonei, si richiedono grandi quantità d'acqua e la costruzione di dighe, il che spesso implica delocalizzazione di persone con conseguenze dal punto di vista dello sviluppo sociale oltre che sostenibile [36].

Per quanto riguarda il Compressed Air Energy Storage (CAES) funziona in modo simile al LAES, ma l'aria viene semplicemente compressa in una camera di stoccaggio molto grande come una caverna sotterranea e quindi rilasciata attraverso una turbina [39].



Figura 1.6. Struttura semplificata di un sistema CAES [45]

Durante il processo di compressione, l'elettricità viene consumata dal compressore e convertita in energia potenziale, mentre l'aria compressa viene stoccata. Durante il processo di espansione, l'elettricità viene prodotta grazie all'espansione in turbina dell'aria compressa dopo la combustione [45]. Un sistema CAES necessita di circa 10 minuti per l'avvio, un tempo relativamente basso. Il principale limite per l'implementazione di tale sistema riguarda il sito di installazione, in quanto necessita della presenza di contenitori all'interno dei quali stoccare l'aria compressa, che possono ad esempio essere grotte sotterranee estremamente capienti e sigillate per evitare eccessivi trafilamenti d'aria [21]. Attualmente sono solo due le centrali elettriche che utilizzano questo tipo di tecnologia: la più vecchia è stata costruita nel 1978 e si trova a Huntorf, in Germania, con una capacità di 320 MW e un rendimento del 42%. La più recente si trova a McIntosh, messa in funzione nel 1991 negli Stati Uniti, caratterizzata da una capacità di 110 MW e un'efficienza del 54% [36].

Date le forti limitazioni dei sistemi di storage attuali, si stanno cercando delle alternative: nasce quindi lo stoccaggio di energia criogenica, e in questa direzione sta emergendo la tecnologia LAES [36]. Consiste nell'immagazzinare elettricità sotto forma di aria liquida (o azoto) a temperature criogeniche (al di sotto di -190°C) e a pressione praticamente atmosferica [43]. L'energia viene immagazzinata sia come calore sensibile dal cambiamento di temperatura che come calore latente dal cambiamento di fase, per poi essere riutilizzata quando necessario mediante espansione in una turbina. Durante la fase di "scarica" il gas liquefatto viene pressurizzato, vaporizzato e surriscaldato, per poi essere espanso in turbina al fine di generare elettricità.



Figura 1.7. Struttura semplificata di un sistema LAES [45]

Per gas criogeno si intende un gas in forma liquida, il cui punto di ebollizione alla pressione di 1 atm è al di sotto di 123 K (\simeq -150 °C), come ad esempio azoto, argon, ossigeno, idrogeno, elio [1].

Il sistema LAES è composto da una prima fase di carica, durante la quale avviene la liquefazione dell'aria, da una sezione di storage e infine da una fase di scarica, durante la quale avviene l'espansione. I principali step che compongono la fase di carica sono la purificazione e la deumidificazione, la compressione inter-refrigerata, la rimozione di calore (che porta alla liquefazione dell'aria) e l'espansione per mezzo di una valvola di Joule-Thomson o di una turbina criogenica. Lo stoccaggio avviene in serbatoi isolati opportunamente progettati, tali da contenere le perdite di prodotto giornaliere al di sotto del 0.05% in volume [42]. Infine gli step che compongono la fase di recupero sono il pompaggio dal serbatoio criogenico fino alla pressione supercritica, l'evaporazione e l'espansione in turbina inter-riscaldata.

Una struttura semplificata del funzionamento è visibile nella seguente figura.

Tra i vantaggi di questo sistema troviamo quindi l'indipendenza geografica, la facilità di implementazione, un teorico numero infinito di cicli di carica/scarica [43] e un costo capitale paragonabile alle altre tecnologie low-carbon. Lo svantaggio principale risiede nella bassa efficienza rispetto ad altri metodi di stoccaggio, tra il 20 e il 60%, in quanto l'energia viene dissipata nei processi termodinamici di carica, stoccaggio e scarica [40].

Rispetto ad altri sistemi di immagazzinamento energetico, LAES ha un'elevata densità energetica per cui non richiede aree enormi come per l'idropompaggio, non richiede risorse tossiche come le batterie e i componenti necessari (compressori, turbine e scambiatori di calore) sono tecnicamente maturi, relativamente economici e di lunga durata [36]. Analogamente ai sistemi CAES e PHES, LAES offre un lungo tempo di scarica (nell'ordine delle ore), mentre per quanto riguarda la potenza di scarica essa dipende dalla tipologia dell'unità di rigenerazione. Lo stoccaggio idroelettrico con pompaggio utilizza turbine idrauliche e di conseguenza offre la massima potenza di scarico (fino a diversi gigawatt), mentre lo stoccaggio dell'energia tramite aria compressa utilizza turbine a gas tradizionali o turbine a vapore, quindi la potenza è dell'ordine di centinaia di megawatt. Una turbina LAES è in qualche modo simile a una turbina a gas ma con una temperatura di espansione inferiore, quindi la potenza dovrebbe essere leggermente inferiore rispetto al sistema CAES, tuttavia può comunque raggiungere centinaia di megawatt [51].

Confrontandoli da un punto di vista economico, PHES, CAES e LAES hanno più o meno lo stesso costo di capitale per l'energia prodotta (circa 400-2000 \$/kW). A dire il vero però, i costi di capitale per quantità unitaria di energia non possono essere utilizzati con precisione per valutare la prestazione economica delle tecnologie di stoccaggio energetico, in quanto i processi differiscono per la durata di scarica. Una misura alternativa può essere il costo di capitale che è necessario investire per i dispositivi di stoccaggio, come una diga per lo stoccaggio idroelettrico mediante pompaggio o un serbatoio criogenico di stoccaggio per LAES. Si prevede che il sistema CAES abbia i costi di stoccaggio maggiori, poichè il vettore energetico si trova ad alta pressione. Lo stoccaggio idroelettrico tramite pompaggio ha invece un costo basso, essendo caratterizzato da una bassa densità di energia. Il processo LAES ha il costo più basso, nonostante sia richiesto l'isolamento.

Una limitazione all'implementazione di sistemi LAES è la scarsa disponibilità di dati sperimentali provenienti da progetti LAES dimostrativi nella vita reale: non è infatti una tecnologia ancora matura, ci sono pochissimi impianti pilota ed è quindi difficile fornire un'efficienza esatta [9].

Come evidenziato da Borri et al. [15], per lo sviluppo tecnologico è essenziale la raccolta e la diffusione di ulteriori prove sperimentali. Questa è una delle limitazioni che attualmente ostacolano lo sviluppo della LAES rispetto alle tecnologie di storage come PHES o CAES, che si basano su ampie prove sperimentali e anni di pratica. Se questo sistema potesse essere compreso meglio e l'efficienza migliorata, LAES potrebbe svolgere un ruolo importante nel futuro dei sistemi energetici, fornendo stoccaggio di energia su media e larga scala.

Capitolo 2

LAES

Il rapido aumento della quantità di energia prodotta dalle fonti rinnovabili sta avendo un profondo impatto nel settore energetico, sottolineando l'importanza di sviluppare sistemi di storage energetici in grado di garantire continuità, indipendenza geografica, efficienza economica e sicurezza dal punto di vista ambientale [31]. In questo contesto, lo stoccaggio di energia criogenica (CES) è particolarmente promettente: si utilizza il surplus di elettricità per liquefare un gas, il quale viene stoccato a temperatura criogenica e conseguentemente l'energia termica viene parzialmente recuperata tramite un ciclo del freddo. sta emergendo la Liquid Air Energy Storage (LAES). Comunemente agli altri sistemi di storage, LAES si carica quando nella rete c'è un eccesso di energia elettrica e si scarica quando la richiesta aumenta [29]. Questo tipo di tecnologie possono contribuire a gestire l'intermittenza intrinseca nelle fonti di energia rinnovabile.

In linea generale il processo è composto da una fase di carica, durante la quale l'aria viene compressa e liquefatta, una fase di stoccaggio, che tendenzialmente avviene a pressione atmosferica e temperatura criogenica, e infine da una fase di rilascio, durante la quale l'espansione dell'aria liquida permette il recupero e la produzione di energia elettrica [51].

La fase di stoccaggio include anche l'immagazzinamento del calore prodotto durante la compressione, riutilizzato per scaldare la corrente in ingresso agli espansori, e l'immagazzinamento dell'energia fredda, riutilizzata per raffreddare la corrente in ingresso ai compressori. Tutto ciò serve per aumentare la potenza erogata e ridurre il consumo energetico del processo di liquefazione [51].

Un sistema LAES è caratterizzato da una potenza nominale superiore ai 100 MW, un'autonomia della fase di scarica di diverse ore (dipende soprattutto dalla taglia del serbatoio di stoccaggio) e da un tempo di avvio relativamente breve, nell'ordine dei minuti [23]. Il costo di investimento previsto per capacità installata è compreso tra 840 e 1400 \in /kW per un impianto su larga scala [42].

I principali vantaggi della tecnologia LAES sono l'elevata densità energetica (intorno a 100-200 Wh/kg [30]), la facilità di implementazione e l'assenza di limitazioni geografiche. Un altro aspetto da non sottovalutare dal punto di vista economico, è la disponibilità

gratuita del vettore energetico utilizzato, l'aria [36]. Inoltre, durante il processo si verifica la produzione di diversi flussi termici caldi e freddi, che possono essere sfruttati sia internamente che esternamente al sistema, per aumentarne l'efficienza. A seconda dell'utilizzo di questi ultimi, gli impianti LAES possono essere progettati come *hybrid* o come *stand-alone*. Di seguito una breve definizione per chiarirne le differenze [9].

- Stand-alone LAES: questa classe include i layout LAES di base, caratterizzati dall'autonomia. Le correnti energetiche in ingresso e in uscita sono solo di tipo elettrico e non ci sono fluidi diversi dell'aria e dai vettori termici responsabili del ricircolo caldo e freddo.
- Hybrid LAES: questa classe include i sistemi LAES in cui i flussi termici vengono utilizzati esternamente per effettuare teleriscaldamento o teleraffrescamento, o per realizzare un accoppiamento con altri impianti (es. centrali elettriche, turbine a gas, centrali nucleari, ecc): di conseguenza non può essere ritenuto autonomo. I layout sono più complessi, ma in questo modo si riesce ad aumentarne l'efficienza complessiva.



Figura 2.1. Disegno concettuale per illustrare le principali differenze tra impianto standalone e impianto hybrid [9]

Il sistema LAES (Liquid Air Energy Storage) presenta comunque alcuni svantaggi e ostacoli che potrebbero influenzare la sua diffusione. Questo tipo di impianti possono avere costi iniziali elevati, specialmente se si considerano le strutture di stoccaggio dell'aria liquida e le infrastrutture correlate. Questo aspetto potrebbe ostacolare la competitività del LAES: l'uso di materiali criogenici nel processo può difatti introdurre complessità e costi aggiuntivi, essendo richiesta una particolare attenzione in tema di sicurezza.

Come anticipato nella sezione 1.2, il settore dello stoccaggio dell'energia è competitivo e il LAES si trova a gareggiare con altre tecnologie ampiamente adottate, come le batterie e i sistemi di accumulo termico, le quali hanno raggiunto un maggiore grado di maturità. Dal punto di vista della sostenibilità, l'elevata densità energetica implica una riduzione nei volumi e la necessità di un minore spazio fisico per lo stoccaggio, rispetto ad esempio al sistema CAES. Inoltre non richiede materiali pericolosi per l'ambiente e non produce rifiuti tossici [36]. Dal punto di vista della sicurezza, la manipolazione di aria liquida può comportare dei rischi: avendo azoto e ossigeno diverse temperature di ebollizione, si possono verificare degli accumuli di ossigeno che possono generare rischi di incendio ed esplosione. Ciò può essere gestito in modo abbastanza efficace e sicuro ad esempio utilizzando sistemi ben isolati, monitorando il contenuto di ossigeno nell'aria liquida e mantenendo i composti organici lontani da dove si verifica l'arricchimento di ossigeno. Inoltre, le temperature operative molto basse possono essere pericolose sia per le persone che per i materiali che se non opportunamente scelti possono andare a rottura a causa del fenomeno di infragilimento da freddo. Come sistema rimane comunque molto più sicuro rispetto a sistemi che impiegano idrogeno o metano, i cui stoccaggi sono infiammabili ed esplosivi.

In generale, il principale ostacolo correlato alla diffusione di questo sistema è il fatto che sia caratterizzato da una bassa efficienza complessiva (di round trip), dovuto principalmente alla bassa efficienza del ciclo di liquefazione dell'aria [51]: l'impianto pilota esistente ha raggiunto l'8% mentre modelli teorici stimano il raggiungimento del 50-60%. La possibilità di integrazione con altri processi lascia comunque un margine di miglioramento, attualmente non ancora sviluppato al meglio. Nonostante il crescente interesse infatti, il LAES è ancora in fase di sviluppo e implementazione su larga scala: questa fase iniziale può comportare incertezze e ritardi nell'implementazione industriale.

Va notato che alcuni di questi aspetti stanno evolvendo con l'avanzare della ricerca e dello sviluppo tecnologico, e potrebbero essere affrontati con il tempo.

2.1 Stato dell'arte

Il concetto di liquefazione dell'aria risale al 19° secolo in relazione al lavoro dell'ingegnere tedesco Carl von Linde, il quale sviluppoò il primo processo industriale nel 1895: un ciclo di compressione, raffreddamento ed espansione che viene ripetuto fino ad ottenere la temperatura desiderata. L'industrializzazione della liquefazione dell'aria risale poi agli anni 40, con un impatto significativo in diversi settori.

L'aria è principalmente composta da azoto, ossigeno e argon, e ognuno di questo gas ha trovato numerose applicazioni in svariati settori. Nello specifico l'azoto viene ampiamente utilizzato come gas inerte nei sistemi di sicurezza e manutenzione delle apparecchiature, come agente di stripping per eliminare sostanze indesiderate e come reagente, ad esempio per la produzione di ammoniaca [8]. Oltre che nell'industria chimica, trova applicazioni anche in quella farmaceutica, dove può essere impiegato per creare atmosfere inerti durante processi di sintesi o manipolazioni sensibili [32]. L'azoto viene anche utilizzato in forma liquida soprattutto nell'industria alimentare, per la surgelazione degli alimenti, ma anche in ambito medico, per la conservazione di campioni biologici. L'ossigeno viene utilizzato come gas di supporto per processi di saldatura e taglio, nell'industria siderurgica per la produzione di acciaio, nei trattamenti di depurazione delle acque reflue per migliorare i processi biologici, in ambito medicale per le terapie nei casi di insufficienza respiratoria e in diversi processi chimici (es. ossidazione parziale, gassificazione e pirolisi [8]) come reagente o comburente [34]. L'argon, grazie alla sua natura inerte, viene utilizzato come gas di protezione, in particolare per la saldatura ad arco, per la conservazione degli alimenti e per l'analisi in laboratorio [33].

L'idea della liquefazione dell'aria può essere applicata anche al settore dello stoccaggio energetico, nel quale il fluido viene proposto come vettore energetico [36]. Ciò risulta vantaggioso essendo l'aria una materia prima disponibile e gratuita.

Il concetto della tecnologia LAES nasce nel 1977 nell'Università di Newcastle quando Smith propose per la prima volta un ciclo termodinamico per immagazzinare energia elettrica sotto forma di aria liquida, con l'obiettivo di ridurre i picchi di richiesta energetica della rete elettrica [19] [21] [25] [36] [51].

Sebbene il lavoro fosse basato essenzialmente su analisi teoriche, attirò l'interesse di alcune aziende, portando al successivo sviluppo della tecnologia. Il lavoro di Mitsubishi Heavy Industries in Giappone ha portato alla realizzazione di un impianto pilota da 2,6 MW con processi di liquefazione dell'aria e recupero energetico di tipo stand-alone, raggiungendo però una bassa efficienza di roundtrip [48].

Rimanendo sempre in Giappone, da Hitachi è stato condotto un accurato studio sul rigeneratore per il recupero dell'accumulo termico: si propone di immagazzinare l'energia fredda rilasciata per poi riutilizzarla per ridurre il consumo energetico del processo di liquefazione dell'aria. Dalle simulazioni condotte, si arriva a stimare un valore ottimistico di efficienza di conversione superiore al 70%, ma senza effettuare alcuna dimostrazione del sistema completamente integrato [51].

Queste idee vennero infatti messe in pratica diversi anni dopo: commissionato nel 2009, venne inaugurato in Scozia nel 2012 il primo impianto pilota LAES (350 kW/2.5 MWh),

nato dalla collaborazione tra la compagnia inglese Highview Power Storage e l'Università di Leeds (UK) [9]. L'unità di liquefazione venne fornita dalla Chengdu Air Separation Corporate e consisteva in un ciclo Claude a singola turbina. Per lo stoccaggio del freddo venne impiegata una serie di packed bed mentre per inter-riscaldare il processo di espansione venne usato un circuito con acqua-glicole. Il tempo di risposta di questo sistema era di circa 2.5 minuti, decisamente inferiore rispetto ai sistemi CAES nell'ordine degli 8-12 minuti. L'efficienza di round trip riscontrata fu di circa il 50%, valore leggermente inferiore rispetto ai sistemi CAES [25].

Questo impianto rappresentò un punto di svolta, dimostrando l'applicabilità del concetto di stoccaggio di energia basato sulla liquefazione dell'aria. Nel 2013 venne trasferito all'Università di Birmingham, permettendo ulteriori studi a scopo dimostrativo.



Figura 2.2. Primo impianto pilota LAES (350 kW/2.5 MWh) [3]

Morgan et al. [42] condussero un modello teorico per cui il sistema avrebbe potuto raggiungere un valore massimo dell'efficienza di round trip pari al 76%. Rispetto al modello vennero però fatte alcune modifiche: la pressione di picco nel processo di liquefazione e durante la fase di scarica erano rispettivamente 13 bar e 60 bar, valori molto al di sotto di quelli ottimali stimati (solitamente intorno ai 55 bar e 150 bar), ma vennero selezionati quelli per poter coincidere con le apparecchiature disponibili in scala pilota e per rispettare il budget del progetto. L'efficienza di round trip effettivamente misurata fu del 8%, anche a causa della ridotta dimensione del plant, dell'inutilizzo delle correnti calde e del parziale ricircolo del freddo [36]. Conclusero comunque affermando che su una scala maggiore e con tecnologie più mature un sistema LAES può raggiungere efficienze superiori al 50% ed essere competitivo con gli altri sistemi di stoccaggio energetico. Sciacovelli et al. [3] condussero per la prima volta una modellazione dinamica di una impianto LAES da 100 MW con una capacità di stoccaggio di 300 MWh in configurazione standalone, tramite i software EES, COMSOL e MATLAB, e validarono i risultati della simulazione con i dai sperimentali dell'impianto pilota di Birmingham. Tramite l'impiego di letti impaccati per lo stoccaggio temporaneo dei flussi di energia termica fredda e l'olio diatermico per la cattura del calore di compressione, lo studio ha portato ad un rendimento di round trip pari al 50% [21]. Tuttavia, a causa del ciclo dinamico di carica/scarica, i letti imballati possono comportare una dispersione del 25% del dispendio energetico necessario per liquefare l'aria. In sintesi, questo lavoro sottolinea che la dinamica del LAES non dovrebbe essere trascurata e pone l'attenzione su come la scelta della pressione di carica, della pressione di scarico e l'efficacia del riciclo a freddo incidano siano degli aspetti cruciali per migliorare le performance del processo.

Questo progetto attirò l'attenzione di molti ricercatori, tanto che già nel 2014 il Regno Unito finanziò la Highview Power per la realizzazione di un nuovo impianto, con una potenza installata maggiore (50MW/250MWh), inaugurato poi nel 2018 con il nome di CRYOBattery [41].



Figura 2.3. Fotografia [38] e rappresentazione grafica [41] dell'impianto CRYO-battery 50 MW/250 MWh.

L'aumento del numero di pubblicazioni su questo argomento nell'ultima decade, è sintomo di fiducia nelle potenzialità di questa tecnologia.



Figura 2.4. Numero di pubblicazioni relative alla tecnologia LAES nel tempo [9]

Questi studi comprendono confronti tra il sistema LAES ed altre tecnologie di stoccaggio energetico, analizzano diverse configurazioni, esaminano la termodinamica del processo, implementano modelli per l'ottimizzazione di determinati parametri, ne studiano la fattibilità economica piuttosto che l'integrazione con altri sistemi.

Guizzi et al. [31] (2015) hanno condotto un'analisi termodinamica di un sistema LAES stand-alone composto da due stadi di compressione e tre stadi di espansione. Come fluido termico per il HTES viene proposto un olio termico, nello specifico l'Essotherm 650, mentre per il CTES vengono utilizzati propano e metanolo. Viene valutata la performance in condizioni stazionarie tramite Matlab e altri software; determinato il valore ottimale del rapporto di compressione, si ottiene un'efficienza di round-trip pari a 54.4%. Considerando però lo stato dell'arte delle tecnologie e tenendo conto di consumi ausiliari, cadute di pressione e dispersione termica delle sezioni di stoccaggio, è ragionevole assumere un'efficienza globale del 50%.

Huttermann et al. [29] (2019) propongono un sistema LAES nel quale durante la fase di carica l'aria viene liquefatta tramite un ciclo di Claude modificato, nello specifico il processo Kapitza. Una particolare attenzione viene posta ai sistemi di storage energetici necessari per il funzionamento del processo: il HTES si basa su un sistema a due serbatoi, uno con acqua e l'altro con Therminol®VP-1, un olio sintetico composto per il 26.5% di bifenile e per il 73.5% di ossido di difenile [40]. Le pressioni operative per evitare la vaporizzazione dei fluidi ausiliari, sono rispettivamente 0,2 MPa e 0,45 MPa. Vengono poi proposti due tipologie di CTES: Liquid Cold Thermal Energy Storage e Direct Cold Thermal Energy Storage. LCTES si basa su un sistema di serbatoi con metanolo e propano che scambiano exergia tramite un circuito intermedio di azoto, in modo da evitare che ossigeno e idrocarburi liquidi entrino in contatto. DCTES si basa su un packed bed riempito con un materiale solido.

Vecchi et al. [9] (2021), dopo un riepilogo sulla storia e sullo stato dell'arte, conducono un'approfondita analisi bibliografica esponendo le numerose varianti effettuate su impianti LAES, descrivendo le metodologie applicate, i risultati ottenuti e le prospettive tecno-economiche. L'ultima sezione viene dedicata all'integrazione di processi LAES con sistemi energetici.

In ogni caso questa tecnologia non risulta ancora molto diffusa, a causa delle poche conoscenze che si hanno a riguardo: le realizzazioni impiantistiche attuali sono poche e quasi tutte a scopo dimostrativo [22]. Nonostante ciò, la velocità del passaggio tra il concetto di LAES e la dimostrazione pratica evidenzia il grande interesse che questa tecnologia ha sviluppato all'interno della comunità scientifica [9].

2.2 Descrizione impianto generico

Il processo si può idealmente suddividere in tre fasi: carica, stoccaggio e rilascio.



Figura 2.5. Liquid Air Energy Storage - concetto generale [3].

Gli step che tipicamente compongono un sistema LAES sono i seguenti:

- 1. Filtrazione dell'aria: vengono rimosse impurità, particelle d'acqua e di polvere, che potrebbero influire negativamente sulle prestazioni del sistema di compressione e sulla qualità dell'aria liquefatta.
- 2. Compressione inter-refrigerata: l'aria ambiente viene aspirata e compressa, riducendone il volume se ne aumenta la pressione. Questo processo comporta un aumento di temperatura, per cui nel caso in cui il salto sia diviso in più stadi, essi sono intervallati da cooler per raffreddare l'aria in ingresso al compressore fin quasi alla temperatura ambiente in modo da aumentarne l'efficienza. Stando alle attuali tecnologie, valori tipici della resa di compressione sono dell'ordine del 70-90%. Il parametro principale da definire per ottimizzare il processo è il rapporto di compressione, calcolato come il rapporto tra la pressione finale (P_{out}) e la pressione iniziale (P_{in}) durante il processo di compressione.

$$R = \frac{P_{out}}{P_{in}}$$

- 3. Rimozione del vapore acqueo e della CO_2 rimanenti: questi composti devono essere rimossi per raggiungere le specifiche di qualità del prodotto richieste e per questioni legate alla sicurezza, in quanto la loro solidificazione causerebbe danni alle apparecchiature.
- 4. Raffreddamento: attraverso scambiatori di calore si porta la corrente fino alla temperatura criogenica. Se si trascurano le perdite di carico, questa fase può essere considerata isobara.

- 5. Espansione (dipende dal ciclo): l'aria raffreddata viene espansa rapidamente tramite una valvola o una crioturbina. Questa fase contribuisce al raffreddamento della corrente e al suo passaggio allo stato liquido.
- 6. Raffreddamento a contatto con il refrigerante: all'interno di uno scambiatore di calore l'aria espansa entra in contatto con un refrigerante (generalmente un liquido criogenico), il quale preleva il calore dalla corrente, causandone la condensazione e il passaggio di stato alla fase liquida.
- 7. Laminazione: può essere effettuata mediante una valvola di Joule-Thomson (JT) o una crioturbina (CT). Tramite l'espansione si ottiene un ulteriore raffreddamento della corrente, che ne genera però una parziale vaporizzazione, motivo per cui poi viene indirizzata verso il separatore di fase.
- 8. Separazione delle fasi: l'aria liquefatta viene separata da eventuali componenti gassosi rimasti. La parte gassosa viene ricircolata e fatta passare all'interno dello scambiatore a cui si fa riferimento allo step 6, con l'obiettivo di raffreddare l'aria in uscita dai compressori, mentre la parte liquida viene stoccata all'interno di serbatoi opportunamente progettati.
- 9. Stoccaggio: avviene in serbatoi criogenici, apparecchiature progettate per mantenere la temperatura estremamente bassa dell'aria liquefatta e per ridurre al minimo le perdite di energia termica. Sono composti da due involucri, uno dentro l'altro, in materiali in grado di resistere a queste condizioni senza comprometterne l'integrità strutturale. Nell'intercapedine viene inserito del materiale isolante, generalmente perlite, e viene fatto il vuoto, in modo da ridurre al minimo il trasferimento di calore. Per gestire la pressione interna generata dall'evaporazione dell'aria liquefatta, i serbatoi sono dotati di valvole di sicurezza e dischi di rottura.

La capacità di stoccaggio di un serbatoio criogenico può variare notevolmente a seconda delle dimensioni del sistema LAES. I serbatoi possono essere progettati per gestire quantità significative di aria liquefatta per fornire una riserva energetica durante la fase di stoccaggio.

- 10. Pompaggio: l'aria liquida viene prelevata dal serbatoio criogenico e inviata ad una pompa, la quale ha il compito di aumentarne la pressione e l'energia potenziale, preparandola per lo step successivo.
- 11. Riscaldamento: parte delle frigorie a disposizione vengono utilizzate per contribuire al processo di liquefazione dell'aria in ingresso al sistema, attraverso l'utilizzo di scambiatori di calore.
- 12. Espansione: la corrente liquida è ormai passata in fase gassosa e viene indirizzata ad una, o più, turbine. L'espansione del gas mette in moto le pale della turbina generando così energia meccanica, la quale viene convertita in energia elettrica. Analogamente a quanto detto per la fase di compressione, anche in questo caso è importante valutare il corretto rapporto di espansione, in quale massimizza la potenza ricavata.



Di seguito riportati due esempi di layout di impianti LAES in cui è possibile identificare i componenti appena descritti.

Figura 2.6. Layout di un Liquid Air Energy Storage system [46].



Figura 2.7. Layout di un Liquid Air Energy Storage system [49].

2.3 Cicli di Liquefazione

Fulcro del sistema LAES è quindi il processo di liquefazione, che ha il compito di abbassare la temperatura dell'aria al punto da trasformarla in stato liquido. Tale fase consente di immagazzinare energia, pronta per essere rilasciata nella la fase di generazione, durante la quale avviene la vaporizzazione e l'espansione dell'aria liquefatta al fine di alimentare una turbina e di ri-ottenere energia.



Figura 2.8. Cicli di liquefazione tipici delle applicazioni LAES [9].

Tabella 2.1. Parametri operativi tipici del processo di liquefazione di un sistema LAES

Parametro	Valore tipico
Temperatura inlet aria	298 K
Pressione inlet aria	$1 \mathrm{atm}$
Numero stadi di compressione	2-5
Efficienza compressore	85 - 90%
Efficienza crioturbina	65-85%
Massima pressione del ciclo	40-200 bar
Frazione di ricircolo	0-0.3
Temperatura stoccaggio	80 K
Pressione stoccaggio	1-40 bar
Resa liquido	0.6 - 0.95
Tempo di carica	3-8 h
Numero stadi di espansione	2-5
Efficienza espansore EXP	75 - 90%
Efficienza pompa criogenica PUMP	75 - 90%
Tempo di scarica	3-8 h
Consumo specifico	200-300 kWh/ton

I cicli presi in considerazione in questo elaborato sono quello Linde, Claude e Kapitza. Sulla base dei parametri riscontrati in letteratura [2] [10] [19] [31] [37], per la simulazione condotta sono stati adottati i valori tabellati di seguito.

Parametro	Valore adottato
Temperatura inlet aria	298 K
Pressione inlet aria	$1 \mathrm{atm}$
Portata in ingresso	10.000 kg/h
Numero stadi di compressione	1-2
Efficienza compressore COM	85%
Efficienza crioturbina CT	80%
Pressione stoccaggio	1 bar
Numero stadi di espansione	1-2
Efficienza espansore EXP	80%
Efficienza pompa criogenica PUMP	70%

Tabella 2.2. Parametri operativi adottati in questo elaborato

L'aria, come è noto, è una miscela di vari gas, tra cui azoto, ossigeno e argon, ognuno dei quali ha una temperatura di liquefazione specifica. Quando l'aria viene raffreddata da temperatura ambiente fino alla sua temperatura di liquefazione, i diversi componenti della miscela passano allo stato liquido in momenti diversi, a seconda della loro volatilità. Questo fenomeno è dovuto al fatto che i gas hanno differenti punti di ebollizione e temperature critiche, che determinano la loro sequenza di condensazione quando vengono raffreddati.

Tabella 2.3. Proprietà fisiche dei gas [44]

	Composizione volumetrica	Portata massica kg/hr	Temp. °C di liquefazione @1 atm
Aria	100%	10000	-194,35
Argon	1%	138	-185,86
Azoto	21%	7543	-195,80
Ossigeno	78%	2320	-182,97

La distillazione dell'aria è un processo che sfrutta questa piccola differenza di temperature di liquefazione dei componenti dell'aria per separare e concentrare gli elementi desiderati, come l'ossigeno, l'azoto o l'argon. Durante tale processo, l'aria viene raffreddata e condensata in un sistema di colonne di distillazione, dove avviene la separazione dei gas in base alle loro diverse temperature di liquefazione.

Questo processo, fondamentale per l'ottenimento di gas puri per applicazioni industriali e mediche dove la purezza dei gas è essenziale per garantire la sicurezza e l'efficacia delle operazioni, non è in realtà necessario per l'applicazione LAES in quanto non è richiesta una composizione in particolare, è sufficiente ottenere un liquido criogenico. Per curiosità si è comunque condotta un'analisi sulla composizione delle correnti in uscita dal separatore, al diminuire della temperatura. si è ipotizzato di alimentare una portata d'aria di 10.000 kg/hr, che corrisponde quindi a 7542 kg/hr di azoto, 2320 kg/hr di ossigeno e 138 kg/h di argon.



Figura 2.9. Distribuzione tra frazione liquida e frazione gassosa dei componenti dell'aria al diminuire della temperatura.

Inizialmente la corrente è ovviamente completamente gassosa, ma già alla temperatura di -192 °C i componenti iniziano a liquefare (dipende molto anche dalla pressione a cui viene condotto il processo). L'ossigeno è il primo, in quanto il suo punto di ebollizione è inferiore rispetto agli altri. Nei processi di liquefazione dell'aria infatti, dalla prima colonna di distillazione viene estratto l'ossigeno mentre la seconda serve a separare l'azoto dall'argon [8] [24].

2.3.1 Linde

Inventato nel 1895 dall'ingegnere tedesco Carl von Linde, il ciclo si compone di un compressore, uno scambiatore di calore, una valvola di Joule-Thomson e un separatore di fase. Se per l'espansione al posto della valvola di Joule-Thomson viene utilizzata una crioturbina, il ciclo prende il nome di Solvay [37], sebbene in letteratura in alcuni articoli venga comunque chiamato come Linde.



Figura 2.10. Schema del ciclo Linde [21]

L'aria viene inizialmente compressa ad alta temperatura (1-2), poi raffreddata fino alla temperatura ambiente (2-3) e infine la valvola J-T completa il processo di liquefazione con un'espansione che determina un ulteriore raffreddamento e una parziale vaporizzazione (3-4). Questa miscela bifasica viene separata nel tank dal quale l'aria liquida viene estratta (l). I vapori freddi vengono invece prelevati e fatti passare nello scambiatore in modo da contribuire alla liquefazione dell'aria in ingresso (g-1).

Peng et al. [25] sviluppano un modello matematico su Matlab per studiare la fase di compressione e lo stoccaggio energetico del calore prodotto, mentre contestualmente implementano una simulazione su Aspen Plus per approfondire il rilascio di energia fredda e il processo di liquefazione. Sulla base delle tecnologie esistenti raggiungono un'efficienza di round trip compresa tra il 52 e il 60%. Concludono il lavoro affermando che la tecnologia LAES può riternersi una valida opzione per lo staccio di energia elettrica su scala di rete (>100 MW).

She et al. [48] attraverso un'analisi termodinamica dimostrano che circa il 20-40% del calore di compressione non può essere utilizzato, propongono quindi un impianto hybrid: la fase di carica funziona come un normale ciclo LAES, mentre la fase di scarica è accoppiata con un ciclo Rankine organico (ORC) e un ciclo di refrigerazione a compressione di vapore (VCRC). In questo modo si possono raggiungere valori di efficienza di round trip superiori al 60%, maggiori di circa il 10% rispetto al classico ciclo LAES.

2.3.2 Claude

Inventato nei primi anni del 1900 da Georges Claude, si differenzia rispetto a quello Linde per l'aggiunta di un espansore (o crioturbina) e di due scambiatori di calore CITE.



Figura 2.11. Schema del ciclo Claude [21]

La fase di compressione (1-2) è quindi analoga a quella del ciclo Linde, si differenzia da dopo lo scambiatore ad alta temperatura (2-3) dove il flusso d'aria viene separato in due correnti. La prima corrente viene espansa direttamente tramite un espansore, che si traduce in un abbassamento della temperatura e in una produzione di lavoro mentre la seconda corrente viene fatta passare nello scambiatore a media temperatura (3-4), in quello a bassa temperatura (4-5), per poi essere espansa attraverso la valvola di Joule-Thomson (5-6). La miscela bifasica risultante viene indirizzata al separatore di fase, dal quale viene estratta l'aria liquida. I vapori freddi vengono invece prelevati, fatti passare nello scambiatore a bassa temperatura, miscelati con la corrente in uscita dall'espansore e insieme fatti passare negli scambiatori a media ed alta temperatura [13].

É molto importante valutare il rapporto di ricircolo ideale, parametro influenzato dalla pressione operativa. Borri et al. [13] ricavano per il ciclo ad uno stadio di compressione il minore consumo specifico ($\approx 900 \text{ kWh/ton}$) con 10 bar di pressione operativa e 0.1 di frazione di ricircolo, mentre per il ciclo a due stadi di compressione il consumo specifico minore ($\approx 720 \text{ kWh/ton}$) si ottiene a 40 bar con 0.2 di frazione di ricircolo. All'aumentare della pressione operativa , il consumo specifico minimo non varia in maniera significativa.

2.3.3 Kapitza

Inventato nel 1937 da Piotr Kapitza, il ciclo si differenzia rispetto a quello Claude per la rimozione dello scambiatore a bassa temperatura (HEX3) [13].



Figura 2.12. Schema del ciclo Kaptiza [21]

Anche in questo caso è molto importante valutare il rapporto di ricircolo ideale, parametro influenzato dalla pressione operativa. Borri et al. [13] ricavano per il ciclo ad uno stadio di compressione il minore consumo specifico ($\approx 900 \text{ kWh/ton}$) con 10 bar di pressione operativa e 0.1 di frazione di ricircolo, mentre per il ciclo a due stadi di compressione il consumo specifico minore ($\approx 700 \text{ kWh/ton}$) si ottiene a 40 bar con 0.2 di frazione di ricircolo. All'aumentare della pressione operativa , il consumo specifico minimo non varia in maniera significativa.

2.4 Ricircolo termico del caldo e del freddo

Durante il processo vengono prodotti flussi energetici caldi e freddi, riutilizzabili all'interno dello stesso. In particolare, il calore che si sviluppa durante la fase di compressione può essere impiegato come serbatoio termico ad alta temperatura durante l'espansione, mentre il freddo ad alta qualità prodotto durante l'evaporazione dell'aria può contribuire ad aumentare l'efficienza della fase di liquefazione [9].

Bisogna però tenere in considerazione che il ciclo di liquefazione e quello di scarica non sono in funzione in contemporanea, quindi il caldo e il freddo devono essere immagazzinati prima di poter essere utilizzati. Per riutilizzare il caldo bisognerà fare attenzione alle impostazioni negli scambiatori in quanto non può essere utilizzato per riscaldare ad una temperatura superiore, mentre questo problema non si presenta con il riciclo del freddo essendo di altissima qualità [36]. Complessivamente per i sistemi LAES standalone l'efficienza energetica è nel range tra il 50 e 60% [9].

Il calore di compressione viene viene immagazzinato nel HTES (Hot Thermal Energy Storage), mentre il freddo viene immagazzinato a temperatura criogenica nel CTES (Cold Thermal Energy Storage), un dispositivo per lo stoccaggio di calore sensibile, tramite l'utilizzo di fluidi o solidi intermedi con l'obiettivo di aumentare l'efficienza di liquefazione. Ce ne possono essere di due tipologie: LCTES e DCTES.



Figura 2.13. (a) LCTES - basato su un sistema multi-serbatoio con metanolo e propano; (b) DCTES - basato su un sistema di stoccaggio termico con packed bed [29]

Il sistema illustrato nella figura (a), Liquid Cold Thermal Energy Storage, consiste in un sistema di serbatoi in cui viene utilizzato un fluido termico per trasferire il freddo dall'aria liquefatta all'aria da liquefare. Il propano viene utilizzato per lo stoccaggio del caldo da 126 K (-147 °C) fino a 216 K (-57 °C), mentre il metanolo copre il range da 216 K fino alla temperatura ambiente. Non è possibile utilizzare una sola sostanza per l'intero intervallo di temperature in quanto il metanolo solidifica a temperatura criogenica mentre il propano vaporizza ad alta temperatura [29]. Per ragioni relative alla sicurezza, l'ossigeno presente nell'aria deve essere sempre tenuto separato dagli idrocarburi liquidi, motivo per cui viene utilizzato un circuito intermedio di azoto [9]. Questo disaccoppimento determina però un aumento del costo delle apparecchiature e della dissipazione termica, dovuta al trasferimento di calore indiretto, d'altra parte l'LCTES utilizza solo apparecchiature industriali standard e si basa su un principio stabile e semplice.

Il sistema illustrato nella figura (b), Direct Cold Thermal Energy Storage, prevede invece che ci sia un contatto diretto tra il fluido e il materiale solido di stoccaggio, posizionato
all'interno di un letto impaccato costituito da cilindri collegati [29].

In ogni caso la funzione della cold box rimane quella di pre-raffreddare l'aria compressa durante la fase di carica e di pre-riscaldare l'aria liquida durante la fase di scarica [25]. Lo stoccaggio efficiente e l'uso interno di tali flussi sono cruciali per le prestazioni dell'impianto, specialmente per quanto riguarda il riciclo del freddo: le perdite di energia a basse temperature sono state osservate avere un impatto sette volte maggiore sull'efficienza del LAES rispetto alle perdite di calore nel riciclo caldo [47].

Diverse soluzioni tecnologiche per il riciclo termico sono state proposte, le quali adottano differenti fluidi di trasferimento del calore, supporti di stoccaggio e configurazioni di accumulo di energia termica (TES).

Di seguito riepilogate in tabella le opzioni riscontrate in letteratura.

HTES - caldo	CTES - freddo	Articolo
Olio termico	Propano/Metanolo	[29] [31] [37] [47] [48]
Olio termico	Ciottoli	[3] [5] [35] [29]
Olio termico	Aria	[6]
Ciottoli	Propano/Metanolo	[25]
Ciottoli	Ciottoli	[10]
Acqua	Ciottoli	[19] $[42]$ $[49]$

Tra questi, propano/metanolo per lo stoccaggio del freddo e olio termico per lo stoccaggio del caldo emergono come i materiali maggiormente diffusi, in quanto presentano una distribuzione uniforme della temperatura durante le fasi di stoccaggio e un controllo flessibile delle capacità di raffreddamento e riscaldamento in uscita, contribuendo ad una maggiore efficienza del ciclo. Tuttavia, entrambi presentano caratteristiche infiammabili e comportano elevati costi capitali, un aspetto svantaggioso per le applicazioni industriali. Un'alternativa che è stata suggerita coinvolge l'impiego di ciottoli disposti in letti imballati (packed bed), tanto per lo stoccaggio a freddo [3] quanto per quello a caldo [25]. Questa opzione offre il vantaggio di costi capitali più bassi e stabilità chimica. A differenza però dello stoccaggio basato su fluidi (come metanolo/propano e olio termico), l'utilizzo di questo sistema può generare effetti dinamici [12]: [nell'articolo di qualcuno si parlava di un tempo di avviamento di 10 giorni, per raggiungere una condizione stazionaria]. In ogni caso i ciottoli continuano a essere considerati i materiali più promettenti per lo stoccaggio a freddo e a caldo nelle applicazioni industriali, sebbene siano stati raramente studiati per l'utilizzo in letti imballati per entrambi gli stoccaggi nel contesto del sistema LAES standalone.

Capitolo 3

Impianto in esame

3.1 Descrizione del sistema

Per la simulazione del sistema LAES è stato utilizzato il softaware Aspen Plus e come metodo di risoluzione per l'equazione di stato è stato scelto PENG-ROB.

La portata di alimentazione pari a 10000 kg/h, collocandosi a metà tra un impianto pilota e uno pre-commerciale. La potenza installata è nel range 2-2,5 MW.

La fase di carica prevede la liquefazione del fluido criogenico, in questo caso aria atmosferica composta da azoto (N_2) per il 78%vol, da ossigeno (O_2) per il 21%vol e da argon (Ar) per il restante 1%vol.

Quando l'impianto è fase di carica l'aria ambiente viene compressa fino alla pressione operativa, tramite l'utilizzo di due o più compressori (COM1, COM2, ecc) inter-refrigerati (IC1, IC2, ecc): il calore generato viene recuperato da un fluido termico e stoccato in un HTES (Hot Thermal Energy Storage) [29]. Le pressioni intermedie devono essere scelte in modo da minimizzare il lavoro di compressione ma al contempo raggiungere la massima efficienza di stoccaggio. È prassi comune, prima di iniziare la fase di compressione, predisporre un sistema di filtraggio e deumidificazione dell'aria tramite un sistema di setacci molecolari, per evitare il successivo congelamento delle particelle d'acqua e anidride carbonica residue.

L'aria compressa viene raffreddata in una serie di scambiatori (HEX1, HEX2, ecc), dove incontra una corrente gassosa proveniente dal separatore e un fluido freddo stoccato nel CTES (Cold Thermal Energy Storage), per poi fluire in una cryoturbina (CT) [31] o in alternativa in una valvola di Joule-Thomson (TV) [46]. Questa espansione produce una miscela di vapore e liquido che viene raccolta e divisa nel separatore: la parte gassosa viene indirizzata alla Cold Box mentre la parte liquida viene stoccata del serbatoio denominato Liquid Air Tank (LAT o TANK) a pressione atmosferica e alla temperatura criogenica di circa 80 K [46].

Quando l'impianto è operativo e aumenta la richiesta energetica dalla rete, l'aria liquida viene pompata (PUMP) dal serbatoio e viene fatta passare all'interno di due scambiatori (RHE1, RHE2) in controcorrente con un fluido termico, proveniente dalla Cold Box: in questo modo parte dell'exergia dell'aria liquefatta viene trasferita all'aria da liquefare,

aumentando la resa complessiva del processo [31]. L'aria ormai a temperatura ambiente fluisce in un rigeneratore (REG), dove incontra l'aria espansa in uscita dal sistema, e poi viene indirizzata alla zona di espansione, solitamente costituita da due o più espansori (AE1, AE2, ecc) preceduti da un rispettivo pre-riscaldatore (HEAT1, HEAT2, ecc). In questi scambiatori fluisce in contro-corrente il fluido termico proveniente dalla Hot Storage Section, nel quale è stato accumulato il calore prodotto durante la fase di compressione. Grazie all'espansione in turbina si ottiene energia elettrica.

Sono state fatte le seguenti assunzioni:

- l'aria in ingresso al sistema si trova a pressione atmosferica e 25°C, inoltre è secca, ovvero priva di umidità;
- le cadute di pressione nei componenti (scambiatori, separatore, pompa, ecc) sono state valutate 0.1 bar;
- il processo viene considerato allo stazionario, trascurando quindi la fase dinamica;
- nel tank si mantiene la temperatura in uscita dalla valvola di laminazione

3.2 Indicatori termodinamici

Come riportato in letteratura, la scelta dei valori di alcuni parametri è cruciale per l'individuazione delle condizioni operative ottimali. Ad esempio:

- Pressione operativa, ovvero la pressione di picco del processo di liquefazione. Trascurando le perdite di carico, corrisponde al valore di pressione in uscita dall'ultimo compressore;
- Pressione di pompaggio, ovvero la pressione caratterizzante il processo di recupero energetico. Trascurando le perdite di carico, corrisponde al valore di pressione in ingresso alla prima turbina;
- Temperatura di Liquefazione: minore è la temperatura alla quale l'aria viene liquefatta, maggiore dovrebbe essere l'efficienza del processo di liquefazione;
- Rapporto di ricircolo (per processo Claude e Kapitza)

Per confrontare i cicli di liquefazione, in letteratura sono stati identificati diversi parametri termodinamici.

La resa liquida viene definita come il rapporto tra la massa di aria liquida prodotta dal ciclo di liquefazione e la massa d'aria aspirata dal compressore.

$$Y = \frac{m_{liq}}{m_{com}}$$

Essa è influenzata dalla performance degli scambiatori di calore: maggiore sarà l'efficienza degli heat exchangers, maggiore sarà la resa liquida dell'impianto.

In letteratura si trovano risultati piuttosto variegati: Guizzi et al. [31] calcolano 84,2%,

She et al. [48] raggiungono 60.5%, Borri et al. [13] con impianto su piccola scala ottengono al massimo 16,7%, quando la frazione di ricircolo è 0.2, mentre Peng et al. [25] raggiungono 83%, grazie all'ottimizzazione della pressione massima di compressione e all'unità di stoccaggio del freddo.

La resa liquida di un semplice ciclo Linde è intorno al 10%.

Per valutare la quantità di energia consumata durante la fase di compressione, si può calcolare il Specific Consumption, espresso in KWh/tons, dato dal rapporto tra il Net Work Flow (Flusso di Lavoro Netto) compiuto dal sistema e la produzione oraria di aria liquida [13]: rappresenta quindi il lavoro netto necessario per liquefare 1 ton di aria [5]. Per il ciclo Linde si utilizza la seguente formula:

$$S.C. = \frac{W_{net}}{arialiquida prodotta} = \frac{\sum W_{COM}}{\dot{m}_{liquidair}}$$

Per quanto riguarda i cicli Claude e Kapitza, la presenza della crioturbina introduce un termine nell'equazione che diventa

$$S.C. = \frac{W_{net}}{arialiquidaprodotta} = \frac{\sum W_{COM} - W_{CT}}{\dot{m}_{liquidair}}$$

Il consumo specifico è influenzato dalla performance degli scambiatori di calore, di conseguenza anche dalla pressione operativa e dalla frazione di ricircolo [16]. Inoltre, nel caso della compressione in due stadi, il consumo specifico si riduce grazie al minore lavoro di compressione richiesto, conseguenza dell'inter-refrigerazione.

Borri et al. [13] simulano tre cicli di liquefazione e calcolano il consumo specifico per ognuno di questi, nella configurazione con due compressori, ottenendo 2500-2600 kWh/t per il ciclo Linde, 720-730 kWh/t per il ciclo CLaude e 710-720 kWh/t per il ciclo Kapitza. Modificando quest'ultima configurazione tramite l'inserimento di un separatore ad alta pressione, il consumo specifico si riduce fino al range 520-560 kWh/t, che apre prospettive interessanti relativamente alle applicazioni su piccola scala, approfondite in questo articolo.

Per valutare la performance del processo nell'insieme, in letteratura sono proposti diversi indicatori, come risultato di una grande varietà di layout sviluppati [9].

Quello principalmente utilizzato è l'efficienza di round trip, che misura l'efficienza globale del processo di accumulo e rilascio dell'energia ed è calcolato come il rapporto tra l'energia prodotta durante la fase di rilascio e l'energia consumata durante il processo di accumulo [19]. Rappresenta la quantità di energia che si riesce a ricavare e stoccare ad ogni ciclo completo di carica e scarica. Di seguito la formula:

$$\eta_{RT} = \frac{W_{discharge}}{W_{charge}}$$

Dove $W_{discharge}$ rappresenta il lavoro netto ricavato, mentre W_{charge} rappresenta il lavoro speso durante la compressione.

Al diminuire delle dimensioni del sistema, l'efficienza di round trip diminuisce a causa

della bassa performance del processo di liquefazione [13]. Ciò giustifica i bassi valori ottenuti dagli impianti pilota costruiti su scala ridotta.

In particolare per il ciclo Linde è calcolabile nel seguente modo:

$$\eta_{RT} = \frac{\sum W_{EXP} - W_{PUMP}}{\sum W_{COM}}$$

Dove W_{EXP} è l'energia prodotta dall'espansione, W_{PUMP} quella consumata dalla pompa e W_{COM} quella fornita ai compressori.

Il calcolo si differenzia per quanto riguarda i cicli Claude e Kapitza, dovuto all'aggiunta del contributo di una crioturbina (CT).

$$\eta_{RT} = \frac{W_{discharge}}{W_{charge}} = \frac{\sum W_{EXP} - W_{PUMP}}{\sum W_{COM} - W_{CT}}$$

Un'efficienza di round-trip più elevata indica un sistema di stoccaggio dell'energia più efficiente, poichè una percentuale maggiore dell'energia immagazzinata è recuperata durante il rilascio.

Guizzi et al. [31] simulando un ciclo Linde ottengono un'efficienza del 54-55% mentre She et al. [48] grazie ad un'integrazione con un ciclo Rankine riescono a raggiungere circa il 60%. Morgan et al. [42] si concentrano invece su un ciclo Claude, stoccando e ricircolando il calore rilasciato durante la fase di scarica per ridurre il lavoro richiesto per liquefare l'aria, ricavano un'efficienza nell'ordine del 50-60%. Anche Sciacovelli et al. [3] analizzano un ciclo Claude ma impiegano un sistema di packed bed per lo stoccaggio energetico e l'efficienza non supera il 50% [14].

Nonostante questo parametro sia largamente impiegato in letteratura, risulta maggiormente adatto a descrivere le performance sei LAES *standalone* e meno adatto per i sistemi *hybrid*, i quali coinvolgono flussi di altri forme di energia oltre a quelli elettrici, che però non vengono presi in considerazione nel calcolo che risulta quindi poco veritiero [9].

Al fine di confrontare diversi cicli di liquefazione e per individuare i componenti più critici, si può condurre un'analisi exergetica. Per ogni ciclo di liquefazione, l'efficienza exergetica del processo di carica fornisce un'indicazione della capacità del processo di produrre aria liquida con una data potenza assorbita [48] e può essere calcolata nel seguente modo [13]:

$$\eta_{ex} = \frac{m_{liq}(ex_{liq} - ex_{amb})}{W_{net}}$$

L'exergia di una corrente è definita nel seguente modo [19]:

$$Ex_{stream} = m_{stream} \cdot ex_{stream} = m_{stream} \cdot \left[(h - h_0) - T_0(s - s_0) \right]$$

Dove m_{stream} è la portata massica [kg/s], ex_{stream} è l'exergia specifica [kJ/kg], h è l'entalpia specifica [kJ/kg] mentre s è l'entropia specifica [kJ/kg°C]. I termini $h_0, s_0 \in T_0$ sono rispettivamente l'entalpia, l'entropia e la temperatura associati allo stato di riferimento, ovvero le proprietà termodinamiche dell'aria ambiente (25°C e 1 bar). Risultati in letteratura

Con una pressione operativa di 80 bar e una pressione di scarico di 124 bar, Tafone et al. [5] ottengono un consumo specifico di 200kWh/ton e un'efficienza di round trip complessiva pari a 45%. Per quanto riguarda invece l'efficienza exergetica, raggiungono 84% per quella di liquefazione e il 67% per quella della fase di recupero energetico.

Gao et al. [19] simulando un sistema ibrido in accoppiamento ad un ciclo di refrigerazione ad assorbimento (AR), riescono a raggiungere un'efficienza di round trip del 53.90% e un'efficienza exergetica del 49.44%. Il calore di compressione viene utilizzato come fonte di calore per AR, il quale produce chilled water per pre-raffreddare l'aria in ingresso ai compressori. In questo modo si diminuisce il lavoro di compressione e si aumenta l'efficienza del ciclo.

In generale questi valori di efficienze difficilmente saranno molto alti per questo tipo di processo, in quanto il metodo implementato per estrarre l'exergia fredda dal criogeno è l'espansione diretta, un modo semplice ma anche inefficiente. Difatti l'exergia disponibile non viene destinata unicamente alla produzione di energia elettrica dal momento che viene in parte utilizzata per liquefare l'aria in ingresso al processo in modo da abbassare il consumo specifico della fase di compressione [5].

3.3 Impostazione generale

In un primo momento si è valutata l'influenza di alcuni parametri sul processo complessivo. Come prima analisi è stata analizzato come le diverse condizioni operative del serbatoio incidano sulla portata di aria liquida prodotta, quantificabile tramite il calcolo della resa liquida. Assumendo infatti che nel tank si mantenga la temperatura della corrente in uscita dalla valvola di laminazione, tale temperatura (e in generale l'efficienza della fase di compressione) condizionano in maniera significativa la produttività del ciclo. Questa assunzione si può considerare realistica in quanto in letteratura e sperimentalmente è stato dimostrato che le perdite di calore tank siano quasi nulle.



Figura 3.1. ASPEN - separatore aria liquida

Si è quindi valutata la resa liquida Y al variare della temperatura della corrente *IN*, assunta pari a quella del *TANK*. Nel grafico sottostante si può notare come questo profilo trasli lungo l'asse orizzontale al variare della pressione nel separatore.



Figura 3.2. Resa liquida al variare della temperatura di liquefazione

Al diminuire della pressione, sarà necessario spingersi a temperature inferiori per raggiungere pari resa liquida. Ad esempio per avere Y = 80% alla pressione di 1.1 bar bisogna arrivare a -193,148418 °C, alla pressione di 1 bar serve una temperatura di -193,99 °C mentre a 0.9 bar è necessario spingersi fino a -194,91 °C.

Nelle successive simulazioni di questo elaborato, la pressione all'interno del tank è stata impostata pari ad 1 bar, in accordo a quanto tipicamente riscontrato in letteratura.

Ipotizzando di porsi l'obiettivo di ottenere una resa liquida pari a Y = 50%, tramite una Design Specification è stata individuata la temperatura a cui dovrebbe mantenersi il separatore, che è pari a -193,40 °C. A queste condizioni, le correnti in uscita hanno entrambe una portata pari a 5000 kg/h.



Figura 3.3. ASPEN: impostazioni separatore al fine di avere una resa liquida pari al 50%

Continuando invece a ritroso, si può individuare la temperatura che deve avere la corrente COOL3 in ingresso alla valvola di laminazione TV in modo che le condizioni di quella in uscita corrispondano a quelle desiderate nel tank. Questa temperatura dipende però dalla pressione operativa del ciclo. Come valori di primo tentativo per la scelta delle pressioni operative ci si è basati sull'articolo di Borri et al. [13] che propongono di considerare per il ciclo Linde un range tra i 150 e i 300 bar, dal momento che tipicamente le applicazioni di questo sistema operano con una pressione intorno ai 200 bar. Invece i cicli Claude e Kapitza sono stati analizzati nel range di pressione tra i 6 e i 60 bar, in modo da comprendere sia la parte sottocritica che quella supercritica (per l'aria $P_{critica}$ = 37.7 bar). Il valore inferiore rappresenta la tipica pressione operativa adottata negli ASU (Air Separation Unit) mentre il valore superiore viene impiegato nei liquefattori di gas ad alta pressione. Questi valori di primo tentativo sono poi stati adattati e migliorati a seconda dei risultati ottenuti.

Un altro parametro su cui bisogna prestare particolare attenzione è la temperatura in ingresso al sistema, che influisce in maniera significativa sull'efficienza di compressione. All'aumentare infatti di tale valore, aumenta la potenza consumata dal compressore a parità di pressione raggiunta. A temperature più basse, la densità dell'aria è maggiore, il che facilita la compressione e riduce il lavoro richiesto dal compressore per raggiungere la pressione desiderata. A temperature più alte invece, l'aria è meno densa e richiede più lavoro per essere compressa allo stesso livello di pressione, riducendo l'efficienza del compressore.



Figura 3.4. Effetto della temperatura in ingresso al compressore sul lavoro richiesto

Inoltre la temperatura in ingresso al compressore determina le condizioni di lavoro interne allo stesso. A temperature più alte, il compressore deve lavorare con fluidi più caldi, aumentando il rischio di surriscaldamento, riducendo l'efficienza globale del compressore e rischiando di aumentare lo stress meccanico. Al contrario, a temperature più basse, il compressore può operare con condizioni maggiormente favorevoli.

Nel caso di una suddivisione della fase di compressione in più stadi, diventa quindi necessario rimuovere dalla corrente il calore generato durante il primo stadio, prima di alimentare il gas al secondo compressore. Ciò viene realizzato tramite degli scmabiatori di calore (inter-cooler IC). Mantenere la temperatura di ingresso del compressore entro determinati limiti ottimali è fondamentale per massimizzare l'efficienza e le prestazioni del sistema.

Nelle simulazioni si sono inizialmente impostati gli intercooler (IC1 e IC2) in modo da raffreddare la corrente fino a 30°C, in accordo a quanto riscontrato in letteratura.

Guizzi et al. [31] riportano una temperatura di 35°C, Borri et al. [13] indicano 30°C, She et al. [48] e Peng et al. [25] impostano 20°C mentre dai grafici riportati da Guizzi et al. [31] si ricavano circa 27°C.

Un altro parametro caratterizzante il processo è la pressione pompaggio, la quale caratterizza poi la fase di espansione. In letteratura si trovano valori abbastanza simili, Guizzi et al. [31] 65 bar, Peng et al. [25] 50 bar, Gao et al. [19] 40 bar mentre Tafone et al. [5] si spingono fino a 120 bar.

Analogamente alla fase di compressione, si possono fare dei ragionamenti sulle turbine della fase di espansione. La temperatura della corrente in ingresso alla turbina ha un'influenza significativa sulle prestazioni del sistema dal punto di vista termodinamico: a temperature più alte, la turbina può produrre più energia in uscita, poichè l'energia disponibile per l'espansione è maggiore. Ciò si traduce in un'efficienza complessiva del ciclo maggiore. D'altra parte bisogna però fare attenzione e trovare il giusto compromesso in quanto temperature troppo elevate possono portare a problemi di surriscaldamento e perdita di efficienza.

Nel seguente grafico viene riportato come cambia la potenza ricavata dall'espansione al variare della al variare della temperatura in ingresso in turbina.



Figura 3.5. Effetto della temperatura in ingresso all'espansore sul lavoro generato

Sarà quindi conveniente riscaldare la corrente in ingresso alle turbine, in modo da incrementare la potenza ricavata ma sempre mantenendola a livelli ottimali per evitare danni alla turbina e garantire prestazioni affidabili nel tempo.

Nelle simulazioni si sono impostati gli heater intermedi (HEAT1 e HEAT2) in modo da riscaldare la corrente fino a 250-300°C, in accordo a quanto riscontrato in letteratura. Sia nell'articolo di She et al. [48] che in quello di Peng et al. [25] viene riportata una temperatura ottimale di 310 °C, Guizzi et al. [31] scelgono 340 °C mentre Fan et al. [49] ricavano 265 °C con la simulazione in Aspen HYSYS e 280 °C con il modello su MATLAB.

Capitolo 4 Risultati

Con l'obiettivo di ridurre il consumo specifico dei cicli, si è suddivisa la compressione in due stadi inter-refrigerati, il che comporta diversi vantaggi dal punto di vista termodinamico e dell'efficienza dei consumi. Durante la compressione del gas, l'aumento di temperatura può causare problemi di surriscaldamento eccessivo, che devono essere gestiti attraverso sistemi di raffreddamento aggiuntivi per evitare danni alle attrezzature. Dividere la compressione in due stadi permette di ridurre la temperatura di uscita del gas compresso in ciascuno stadio, limitando così il surriscaldamento e riducendo l'usura delle attrezzature nel tempo, oltre che consentire un maggiore controllo sulla temperatura e sulla pressione del gas in ciascuno stadio. Un altro vantaggio è il miglioramento dell'efficienza isoentropica, in quanto la suddivisione in più stadi permette di mantenere un rapporto di compressione più basso in ciascuno di essi, riducendo così le perdite di energia dovute a fenomeni irreversibili come il riscaldamento adiabatico. Per individuare il rapporto di compressione ideale nel grafico sottostante viene raffigurato l'andamento del consumo specifico dei compressori al variare della pressione in uscita dal primo compressore COM1, per diverse pressioni operative (P_{com2}).



Figura 4.1. Consumo specifico al variare della pressione in uscita del primo compressore

In questo modo si riesce a visualizzare il punto che minimizza i consumi e si ricavano le condizioni operative ottimizzate per ciascuna pressione operativa, riepilogate in tabella.

Pout_0	COM1	Pout_COM2	P* COM2	W_COM to	t SC
2,	79	6	2,15	758,30	75,83
3,	53	10	2,83	1007,63	100,76
4,	77	20	4,19	1380,83	138,08
7,	45	50	6,71	1479,92	147,99
8,	73	70	8,02	1651,87	165,19
10,	51	100	9,52	1844,73	184,47
11,	55	120	10,39	1947,91	194,79
12,	97	150	11,57	2078,84	207,88
13,	82	170	12,30	2154,67	215,47
15,	01	200	13,32	2255,90	225,59
[-	·]	bar	[-]	kW	kWh/ton

Tabella 4.1. Rapporto di compressione

In tutte le simulazioni svolte in cui la fase di compressione viene suddivisa in due stadi, sono stati utilizzati questi dati.

Borri et al. [13] ottengono infatti che la compressione a due stadi può ridurre il consumo specifico almeno del 25%.

Un ragionamento analogo si può applicare al processo di espansione. Durante tale fase, la temperatura del gas può diminuire significativamente, raggiungendo valori molto bassi. Dividere l'espansione in due stadi, permette di ridurre la variazione di temperatura tra l'ingresso e l'uscita del gas in ciascun stadio, limitando così il rischio di condensazione o formazione di ghiaccio nel sistema e riducendo le perdite di energia dovute a fenomeni irreversibili come la turbolenza e la dissipazione.

Questa suddivisione consente un maggiore controllo sulla temperatura, sulla pressione e sul flusso del gas in ciascun stadio, che può essere vantaggioso per adattare il processo alle specifiche esigenze di temperatura e pressione richieste dalle fasi successive del sistema. Inoltre è possibile ottenere un migliore utilizzo del lavoro di espansione disponibile. In un singolo stadio di espansione, il gas può espandersi rapidamente e parte dell'energia potenziale potrebbe non essere completamente sfruttata, mentre con due stadi di espansione, è possibile aumentare il rapporto di espansione complessivo e ottenere un miglior sfruttamento dell'energia disponibile.

Complessivamente quindi dividere l'espansione in due stadi può migliorare l'utilizzo del lavoro di espansione disponibile, ridurre la variazione di temperatura del gas, consentire un maggiore controllo del processo e ridurre le perdite di energia, contribuendo complessivamente a migliorare l'efficienza del sistema. Fondamentale però è l'individuazione dell'ideale rapporto di espansione. Nel grafico sottostante viene raffigurato l'andamento della potenza ricavata dalle turbine al variare della pressione in uscita dal primo espansore EXP1, per diverse pressioni operative (P_{pump}) .





Figura 4.2. Lavoro ottenuto al variare della pressione in uscita del primo espansore

In questo modo si riesce a visualizzare il punto di massimo e si ricavano le condizioni operative ottimizzate, riepilogate nella seguente tabella.

P_pump	POUT_EXP1	P* EXP1	P* EXP2	W_EXP tot	SC
50	6,94	0,14	0,14	432,98	86,60
60	8,15	0,14	0,12	447,90	89,58
100	10,47	0,10	0,10	805,85	100,33
150	13,59	0,09	0,07	857,57	106,77
bar	bar	[-]	[-]	kW	kWh/ton

In tutte le simulazioni svolte in cui la fase di espansione viene suddivisa in due stadi, sono stati utilizzati questi dati.

Un'ulteriore analisi che è interessante condurre riguarda le perdite exergetiche, al fine di individuare i componenti che dissipano maggiormente. In generale l'exergia di una corrente si calcola come segue

generale i exergia di una corrente si calcola come segue

$$Ex_{stream} = m_{stream} \cdot ex_{stream}$$

Nello specifico sono riportate le equazioni utilizzate per calcolare l'exergia dissipata da ogni componente [13].

- Compressori: $Ex_{loss} = Ex_{in} Ex_{out} + P_{com}$
- Inter-cooler: $Ex_{loss} = Ex_{in} Ex_{out}$

- Valvola di Joule-Thomson: $Ex_{loss} = Ex_{in} Ex_{out}$
- Turbine: $Ex_{loss} = Ex_{in} Ex_{out} P_{exp}$

Le correnti in ingresso e in uscita sono da considerare in relazione al componente in questione. L'analisi è stata condotta per diverse condizioni operative, con l'obiettivo di comprendere diverse casistiche senza riferirsi ad un ciclo di liquefazione specifico: pressione di carica a 10, 100 o 200 bar; pressione di pompaggio a 60 o 100 bar; temperatura degli intercooler a 30, 80 o 100 °C; temperatura degli heater a 250 o 300 °C; frazione di ricircolo nulla o pari a 0,2; resa liquida assunta al 60%.

Condizion	ni	Condizior	ni	Condizioni		Condizioni	
P_operativa	100 bar	P_operativa	200 bar	P_operativa	10 bar	P_operativa	200 bar
P_pump	60 bar	P_pump	60 bar	P_pump	100 bar	P_pump	100 bar
Fraz. ricircolo	0,2	Fraz. ricircolo	0,2	Fraz. Ricircolo	0,2	Fraz. ricircolo	0
Temp_IC1	30° C	Temp_IC1	100° C	T_IC1	30° C	Temp_IC1	30° C
Temp_IC2	30° C	Temp_IC2	30° C	T_IC1	30° C	Temp_IC2	80° C
Temp_HEAT	300° C	Temp_HEAT	250° C	T_HEAT	300° C	Temp_HEAT	250° C
Perdite exergeti	iche kW	Perdite exergeti	che kW	Perdite exergeti	che kW	Perdite exergetic	che kW
COMPRESSORI	138	COMPRESSORI	152	COMPRESSORI	81	COMPRESSORI	152
INTER-COOLER	627	INTER-COOLER	836	INTER-COOLER	155	INTER-COOLER	844
VALVOLA JT	130	VALVOLA JT	209	VALVOLA JT	70	VALVOLA JT	261
EXPANDER	11	EXPANDER	11	EXPANDER	23	EXPANDER	23

Tabella 4.3. Perdite exergetiche

In tutti e quattro i casi analizzati, valvola JT, turbine e compressori introducono perdite exergetiche contenute se confrontate agli scambiatori IC1 e IC2.

4.1 Ciclo Linde

Riferendosi al ciclo riportato nell'articolo di Borri et al. [13]



Figura 4.3. Riferimento Ciclo Linde

il processo è stato adattato al software ASPEN nel seguente modo, con l'aggiunta della fase di espansione in modo da poter calcolare i parametri termodinamici necessari a valutare l'efficienza del ciclo.



Figura 4.4. ASPEN: ciclo Linde con compressione ed espansione ad uno stadio

La corrente di alimentazione al processo è costituita da aria secca, si trova a condizioni atmosferiche ed ha una portata pari a 10000 kg/h. Le correnti in uscita dal sistema sono anch'esse a condizioni atmosferiche.

Come riportato nella sezione precedente, risulta conveniente dividere sia la fase di compressione che quella di espansione in due stadi. Utilizzando quindi quei valori tabellati per il rapporto di compressione e di espansione ideale, si è quantificata la variazione di consumo specifico introducendo un secondo compressore e successivamente una seconda turbina. Il consumo specifico è stato calcolato come segue:

$$S.C. = \frac{\sum W_{COM} - \sum W_{EXP}}{\dot{m}_{liquidair}}$$

Nello specifico l'analisi è stata condotta su 3 casi, variando la resa liquida. Questo parametro dipende dalla quantità di aria liquida prodotta, che dipende a sua volta dalla temperatura di liquefazione. Nella pratica quindi l'unico modo che si ha per agire su Y è variando la quantità di calore rimosso nell'ultimo scambiatore HEXL prima del separatore: di conseguenza cambierà la temperatura della corrente in uscita dalla valvola di laminazione, che si è assunta mantenersi all'interno del tank.

Come ci si aspettava, si può osservare una generale diminuzione dei consumi.

Nella condizione in cui la corrente in ingresso alla valvola di laminazione si trovi ad una temperatura di -130°C, l'aggiunta di un secondo compressore diminuisce il consumo specifico del ciclo del 33%. L'aggiunta di una seconda turbina porta ad una riduzione di un ulteriore 2 %, determinando un S.C. complessivamente inferiore del 35 %.



È stata calcolata anche la resa liquida nei tre casi analizzati, pari a 22.9%, 30.4% e 35.9% rispettivamente per valori di pressione operativa pari a 70, 100 e 200 bar.

Nella condizione in cui la corrente in ingresso alla valvola di laminazione si trovi ad una temperatura di -150°C l'aggiunta di un secondo compressore diminuisce il consumo specifico del ciclo del 35%. L'aggiunta di una seconda turbina porta ad una riduzione di un ulteriore 5 %, portando ad un S.C. complessivamente inferiore del 40 %.

È stata calcolata anche la resa liquida nei tre casi analizzati, pari a 53.5%, 54.6% e 54.8% rispettivamente per valori di pressione operativa pari a 70, 100 e 200 bar.

4.1 – Ciclo Linde



Nella condizione in cui la corrente in ingresso alla valvola di laminazione si trovi ad una temperatura di -170°C l'aggiunta di un secondo compressore diminuisce il consumo specifico del ciclo del 38%. L'aggiunta di una seconda turbina porta ad una riduzione di un ulteriore 7 %, portando ad un S.C. complessivamente inferiore del 45 %.



È stata calcolata anche la resa liquida nei tre casi analizzati, pari a 75.4%, 75.0% e 72.9% rispettivamente per valori di pressione operativa pari a 70, 100 e 200 bar.

I valori tipici di consumo specifico per questa tipologia di impianti è nel range 200-300 kWh/ton [9], per cui nella configurazione ottimizzata la temperatura in ingresso alla valvola di laminazione avrà una temperatura compresa tra -150 e -170 °C.

Appurato che la divisione in due stadi sia della fase di compressione che di quella di espansione porti a numerosi vantaggi, il processo complessivo è stato modificato di conseguenza e risulta quindi essere il seguente.



Figura 4.5. ASPEN: ciclo Linde con compressione ed espansione in due stadi

Come anticipato nel capitolo 3.2 l'efficienza di round trip, parametro caratteristico per valutare il processo, si calcola:

$$\eta_{RT} = \frac{W_{discharge}}{W_{charge}} = \frac{W_{EXP} - W_{PUMP}}{W_{COM}}$$

Nella configurazione con due compressori e due turbine si adatta nel seguente modo:

$$\eta_{RT} = \frac{W_{discharge}}{W_{charge}} = \frac{\sum W_{EXP} - W_{PUMP}}{\sum W_{COM}} = \frac{W_{exp1} + W_{exp2} - W_{pump}}{W_{com1} + W_{com2}}$$

La resa exergetica si calcola invece:

$$\eta_{ex} = \frac{m_{liq}(ex_{liq} - ex_{amb})}{W_{net}}$$

Per individuare un valore iniziale per la pressione della fase di carica sono state eseguite delle simulazioni sul ciclo, andando a valutare come influisce su efficienza di round trip, efficienza exergetica, resa liquida e consumo specifico.

All'aumentare della pressione della fase di carica l'efficienza di round trip sale gradualmente, pur mantenendosi su valori molto bassi, fino a raggiungere un valore massimo in corrispondenza a 200 bar, dopo infatti tende a diminuire. L'efficienza exergetica ha un andamento analogo, ma i valori più alti si raggiungono intorno ai 150 bar. Per quanto riguarda il consumo specifico invece, per bassi valori di pressione i compressori consumano meno rispetto agli altri casi, ma la quantità di aria liquida prodotta è inferiore che si traduce complessivamente in un elevato consumo specifico. Aumentando la pressione, aumentano sia i consumi che la resa liquida: questi due parametri vanno in contrasto, dal



Figura 4.6. Ciclo Linde: variazione della pressione operativa

grafico possiamo visualizzare un punto di ottimo tra i 150 e i 200 bar. Andando oltre, la resa liquida si stabilizza mentre la potenza richiesta dai compressori aumenta per cui il consumo specifico tende di nuovo ad aumentare.

Individuato il range ideale per la pressione di carica, si può analizzare l'influenza della pressione della fase di scarica sull'efficienza di round trip.



Figura 4.7. Ciclo Linde: variazione della pressione di scarica

Andando a variare solo la pressione della pompa, e il valore di espansione della prima turbina secondo i dati riportati al capitolo 4, il lavoro netto e il consumo specifico della fase di compressione rimangono invariati, così come la resa liquida e l'efficienza exergetica. L'unico parametro a subire una variazione è l'efficienza di round trip: all'aumentare della pressione di pompaggio aumenta il lavoro ricavato in turbina e di conseguenza anche η_{RT} . Per l'individuazione del valore ottimale si rimanda al capitolo 5, nel quale si tiene conto dei flussi di calore, per cui cambiano le temperature delle correnti in ingresso alle apparecchiature influenzando le efficienze del processo.

4.2 Ciclo Claude

Riferendosi al ciclo riportato nell'articolo di Borri et al. [13]



Figura 4.8. Riferimento Ciclo Claude

il processo è stato adattato al software ASPEN nel seguente modo, con l'aggiunta della fase di espansione in modo da poter calcolare i parametri termodinamici necessari a valutare l'efficienza del ciclo.



Figura 4.9. ASPEN: ciclo Claude con compressione ed espansione ad uno stadio

A differenza del ciclo Linde, per il ciclo Claude nell'efficienza di round trip si aggiunge il contributo relativo alla crioturbina:

$$\eta_{RT} = \frac{W_{discharge}}{W_{charge}} = \frac{W_{EXP} - W_{PUMP}}{W_{COM} - W_{CT}}$$

L'efficienza exergetica si calcola nel seguente modo:

$$\eta_{ex} = \frac{m_{liq}(ex_{liq} - ex_{amb})}{W_{net}}$$

Per valutare che effetto ha una variazione della temperatura della corrente 11 si è implementata una Sensitivity impostando il ciclo con una pressione operativa di 60 bar e una frazione di ricircolo del 10%.

Mantenendo la stessa pressione operativa e la stessa pressione di pompaggio (entrambe pari a 60 bar), ci si pone l'obiettivo di ottenere una temperatura sempre più spinta in uscita da *HEXL* che si traduce in una minore temperatura nel serbatoio T_{tank} e una maggiore resa liquida Y. Si può osservare come il lavoro richiesto dal compressore e quello generato dalla crioturbina rimangano costanti, mentre quello richiesto dalla pompa e quello ricavato dall'espansione in turbina aumenti, dovuto al fatto ci sia un quantitativo maggiore di aria liquida a disposizione.

Complessivamente, tenendo conto di tutti i contributi, il lavoro netto diminuisce. Per quanto riguarda il consumo specifico, diminuendo il lavoro netto e aumentando la produzione oraria di aria liquida, esso diminuisce. L'efficienza di round-trip aumenta mentre quella exergetica diminuisce.



Figura 4.10. Ciclo Claude: come la temperatura di liquefazione influisce su resa liquida, η_{RT} , η_{ex} e SC.

Dal grafico si può notare come i consumi specifici siano particolarmente alti rispetto a quelli tipici caratterizzanti questa tipologia di processi (200-300 kWh/ton di aria prodotta). Come discusso già per il ciclo Linde, può risultare conveniente dividere la compressione in due stadi inter-refrigerati, in modo da diminuire i consumi ed aumentare l'efficienza del processo. Un ragionamento analogo può essere fatto sulla fase di espansione, per cui risulta conveniente la divisione in due stadi inter-riscaldati. Di seguito rappresentata quindi la configurazione complessiva.

La formula per calcolare l'efficienza di round trip si modifica nel seguente modo:

$$\eta_{RT} = \frac{W_{discharge}}{W_{charge}} = \frac{\sum W_{EXP} - W_{PUMP}}{\sum W_{COM} - W_{CT}} = \frac{W_{exp1} + W_{exp2} - W_{pump}}{W_{com1} + W_{com2} - W_{ct}}$$



Figura 4.11. ASPEN: Ciclo Claude con compressione ed espansione in due stadi

Per valutare che effetto ha una variazione della pressione operativa si è implementata una Sensitivity impostando il ciclo con una temperatura della corrente 11 pari a -170°C, una pressione di pompaggio di 60 bar e una frazione di ricircolo del 10%. Essendo le condizioni nel tank uguali in ogni casistica, tutti i parametri relativi alla fase di recupero energetico rimangono uguali, come ad esempio la resa liquida (67,9 %), il lavoro richiesto dalla pompa (18 kW) e quello ricavato dall'espansore (544 kW).

All'aumentare della pressione operativa aumenta notevolmente il lavoro richiesto dal compressore, di conseguenza il lavoro netto aumenta così come il consumo specifico. Le efficienze, sia di round trip che exergetica, diminuiscono.



Figura 4.12. Ciclo Claude: come la pressione operativa influisce su η_{RT} , η_{ex} e Consumo Specifico.

Sia la pressione operativa che la pressione di pompaggio ottimali dipendono però fortemente dalla frazione di ricircolo, parametro caratteristico di questo ciclo.

Per valutarne l'effetto sui parametri del processo, per diverse pressioni operative si è valutato il consumo specifico, l'efficienza di round trip e l'efficienza exergetica, andamenti visbili nei grafici sottostanti.



Figura 4.13. Ciclo Claude: come influisce la frazione di ricircolo sul consumo specifico.

Per alte pressioni (150-200 bar) si nota un generale aumento del consumo specifico, mentre invece a pressioni inferiori (10-70 bar) la curva subisce una leggera diminuzione in corrispondenza di una frazione di ricircolo pari a 0.2 per poi seguire la tendenza ad aumentare. Troviamo di conseguenza la pressione operativa e il rapporto di ricircolo ideale che minimizzano i consumi della fase di compressione.



Figura 4.14. Ciclo Claude: come influisce la frazione di ricircolo sulle efficienze.

Per quanto riguarda l'efficienza di round trip, per alte pressioni si nota una costante

diminuzione all'aumentare della frazione ricircolo, mentre a pressioni inferiori si nota un leggero incremento in corrispondenza di un ricircolo del 15-25 %. I valori più alti si ottengono per pressioni operative intorno ai 70 bar. Anche l'efficienza exergetica segue un andamento analogo, ma il valore maggiore si ottiene per una pressione operativa inferiore, intorno ai 10 bar. Di seguito vengono tabellati i dati appena rappresentati.

Tabella 4.4. Ciclo Claude: valutazione dei parametri caratteristici al variare della pressione operativa

	Pressione operativa				
	10 bar	70 bar	150 bar	200 bar	
ηRT	26%	35%	25%	22%	
η ΕΧ	78%	73%	44%	40%	
S.C. (kWh/ton)	258,45	277,06	391,16	431,70	
Y	30%	65%	57%	56%	

La configurazione ottimale prevede quindi una pressione operativa pari a 70 bar e una frazione di ricircolo del 20%.

A questo punto si può individuare la pressione della fase di scarica ottimale. Per valutare che effetto ha una variazione della pressione di pompaggio si è implementata una Sensitivity impostando il ciclo con una pressione operativa di 70 bar, una temperatura della corrente 11 pari a -170°C e una frazione di ricircolo del 20%. Come previsto i parametri caratteristici della fase di liquefazione rimangono costanti, come ad esempio una resa liquida del 57.9 %. Gli effetti di questa variazione sono riscontrabili dal serbatoio criogenico in poi. All'aumentare della pressione P_{pump} chiaramente Il lavoro richiesto dalla pompa aumenta, come anche quello ricavato dall'espansione in turbina, mentre complessivamente il lavoro netto diminuisce. D'altra parte però, la quantità di calorie da fornire esternamente aumenta.



Figura 4.15. Ciclo Claude: come influisce la pressione di pompaggio su η_{RT}

Risulta quindi evidente come il ciclo Claude raggiunga efficienze maggiori operando a pressioni inferiori rispetto a quelle tipiche del ciclo Linde.

4.3 Ciclo Kapitza

Riferendosi al ciclo riportato nell'articolo di Borri et al. [13]



Figura 4.16. Riferimento Ciclo Kapitza

il processo è stato adattato al software ASPEN nel seguente modo, con l'aggiunta della fase di espansione in modo da poter calcolare i parametri termodinamici necessari a valutare l'efficienza del ciclo.



Figura 4.17. ASPEN: ciclo Kapitza con compressione ed espansione ad uno stadio

Analogamente al ciclo Claude, l'efficienza di round trip è stata calcolata come segue:

$$\eta_{RT} = Y \cdot \frac{w_{exp} - w_{pump}}{w_{com} - R \cdot w_{ct}}$$

Nella configurazione con due compressori e due turbine nel seguente modo:

$$\eta_{RT} = Y \cdot \frac{(w_{exp1} + w_{exp2}) - w_{pump}}{(w_{com1} + w_{com2}) - R \cdot w_{ct}}$$

Ormai assodato il fatto che convenga dividere sia la fase di compressione che quella di espansione in due stadi, il processo complessivo risulta quindi essere:



Figura 4.18. ASPEN: Ciclo Kapitza con compressione ed espansione a due stadi

Sia la pressione operativa che la pressione di pompaggio ottimali dipendono fortemente dalla frazione di ricircolo, parametro caratteristico di questo ciclo. Per valutarne l'effetto sui parametri del processo, per diverse pressioni operative si è valutato il consumo specifico, l'efficienza di round trip e l'efficienza exergetica.



Figura 4.19. Ciclo Kapitza: come influisce la frazione di ricircolo sul consumo specifico.

Per alte pressioni (150-200 bar) si nota un generale aumento del consumo specifico, mentre invece a pressioni inferiori (10-70 bar) la curva subisce una leggera diminuzione in corrispondenza di una frazione di ricircolo pari a 0.2 per poi seguire la tendenza ad aumentare. Troviamo di conseguenza la pressione operativa e il rapporto di ricircolo ideale che minimizzano i consumi della fase di compressione.



Figura 4.20. Ciclo Kapitza: come influisce la frazione di ricircolo sulle efficienze.

Risulta quindi evidente come anche il ciclo Kapitza raggiunga efficienze maggiori operando a pressioni inferiori rispetto a quelle tipiche del ciclo Linde.

A questo punto si può individuare la pressione della fase di scarica ottimale, variandola e andando a valutrne l'effetto sull'efficienza di round trip.



Figura 4.21. Ciclo Kapitza: come influisce la pressione di pompaggio su η_{RT}

Inizialmente η_{RT} aumenta in maniera più spiccata, mentre superati gli 80 bar tende invece ad assestarsi. Potrebbe quindi non convenire spingersi tanto oltre, in quando non si avrebbero grandi benefici a fronte di una spesa energetica maggiore.

Capitolo 5 Discussione

Da una prima analisi, sono state individuate le pressioni di carica e scarica che permettono di raggiungere i migliori risultati trovando un compromesso tra consumo specifico, resa liquida, efficienza di round trip ed efficienza exergetica.



Figura 5.1. Confronto efficienza di round trip dei tre cicli analizzati

Il ciclo Linde raggiunge risultati migliori a pressioni maggiori rispetto agli altri due cicli, ma complessivamente sono inferiori. Il ciclo Claude e Kapitza emergono lavorare meglio a simili condizioni operative, corrispondenti ad una pressione di carica di 70 bar e una pressione di scarica di 100 bar. Di seguito vengono quindi confrontati consumo specifico, resa liquida, η_{RT} e η_{ex} al variare della frazione di ricircolo per questi due cicli, ad una pressione operativa di 70 e 200 bar.

Discussione



Figura 5.2. Confronto tra ciclo Claude e Kapitza a pari condizioni operative.

Il consumo specifico dopo una prima fase di leggera diminuzione tende poi ad aumentare, dovuto al fatto che aumentando la frazione di corrente ricircolata aumenta la portata in ingresso ai compressori e quindi il lavoro da spendere per la compressione. Inoltre ricircolando una frazione sempre maggiore, diminuisce la quantità disponibile ad essere liquefatta e quindi la resa liquida diminuisce. Per quanto riguarda le efficienze, dai grafici è facilmente individuabile per quali condizioni si possano ottenere i valori maggiori, per entrambi i cicli in corrispondenza un frazione di ricircolo del 20%.

Tabella 5.1. Riepilogo delle condizione operative e dei risultati ottenuti da una prima analisi, per i tre cicli di liquefazione.

	LINDE	CLAUDE	KAPITZA
P_operativa	200 bar	70 bar	70 bar
P_pump	60 bar	100 bar	100 bar
Fraz. Ricircolo	-	0,2	0,2
ηRT	33,7%	35,1%	39,6%
η ΕΧ	56,7%	72,6%	73,6%
S.C. (kWh/ton)	354	277	274
Y	73%	65%	68%

Risulta evidente come questi valori rimangano piuttosto contenuti. Il principale ostacolo alla diffusione del sistema LAES risiede proprio nelle basse efficienze complessive, che sono però migliorabili ottimizzando le integrazioni energetiche.

Data la numerosità degli scambiatori di calore e il loro impatto sull'efficienza del processo, è opportuno prestarci particolare attenzione: l'idea è quella di mettere in relazione gli scambiatori a due a due in modo da sfruttare al meglio i flussi caldi prodotti e quelli freddi necessari.

Applicando questo ragionamento al ciclo Linde, la configurazione sarebbe la seguente:



Figura 5.3. ASPEN: interconnessioni degli scambiatori nel ciclo Linde con compressione ed espansione in due stadi

Se però si collegassero come in figura si assumerebbe un'efficienza nello scambio pari al 100%, nella realtà irrealizzabile. Solitamente nelle simulazioni l'efficienza di scambio è impostata al 90% per ogni scambiatore [31]. Nella pratica ad ogni flusso di calore corrisponderebbe la presenza di due scambiatori: il primo nel quale il calore prodotto dalla compressione viene trasferito al fluido termico (es. olio), il secondo nel quale questo fluido trasmette il calore immagazzinato alla corrente in ingresso alla turbina.



Figura 5.4. Funzionamento ricircolo del flusso termico caldo [50]

Mantenendo quindi i collegamenti illustrati nella Figura 5.3 ma assumendo per ogni corrente termica un'efficienza di scambio complessiva del 80% si è valutato il ciclo al variare della pressione operativa. Di seguito tabellati i risultati.

	Pressione operativa				
_	150 bar	170 bar	200 bar	220 bar	250 bar
S.C. (kWh/ton)	285,93	297,31	310,17	317,83	329,97
eff_RT	39%	50%	56%	45%	31%
eff_ex	70%	67%	65%	63%	61%

Tabella 5.2. Risultati ciclo Linde con efficienza degli scambiatori al 80%

Con una pressione operativa di 150 bar, il lavoro ai compressori e di conseguenza il consumo specifico sono inferiori rispetto al ciclo operante a 200 bar. Durante la fase di compressione si sviluppa meno calore, e la fase di espansione ne subisce le conseguenze risultando meno efficiente: complessivamente l'efficienza di round-trip diminuisce.

L'aumento della pressione operativa a 250 bar porta ad un aumento nel consumo specifico della fase di compressione e a nessun altro beneficio, motivo per cui anche in questo caso l'efficienza di round trip è minore rispetto al ciclo a 200 bar.

La configurazione ideale si conferma essere quella con una pressione operativa pari a 200 bar, in corrispondenza del valore massimo di efficienza di round trip raggiungibile.



Figura 5.5. Ciclo Linde: risultati ottimizzati

Individuata la pressione di carica ideale, pari a 200 bar, si può analizzare l'influenza della pressione della fase di scarica e individuarne il valore ottimale.

All'aumentare della pressione della pompa, aumenta la potenza ricavata dall'espansione in turbina, e complessivamente l'efficienza di round trip. Questo incremento risulta più accentuato inizialmente, mentre ad un certo punto il valore di efficienza quasi si assesta. Può quindi essere conveniente impostare una P_{pump} pari a 60 bar, in modo da scendere a compromessi tra η_{RT} e la potenza richiesta dalla pompa. Avere elevate pressioni comporta sempre maggiori problemi di sicurezza e aumenti dei costi in termini di materiali.





Figura 5.6. Linde: efficienza di round trip al variare della pressione di pompaggio

Lo stesso metodo si può applicare al ciclo Claude, collegando gli scambiatori a due a due in maniera analoga a come è appena stato fatto per il ciclo Linde.



Figura 5.7. ASPEN: interconnessioni degli scambiatori nel ciclo Claude con compressione ed espansione in due stadi

Anche in questo caso l'efficienza degli scambiatori è stata assunta dell'80%. La pressione di carica che permettere di raggiungere i risultati migliori si conferma essere 70 bar, mentre per quanto riguarda quella di pompaggio era già stata identificata una pressione ottimale di 100 bar.

In questo modo si riesce a raggiungere un'efficienza di round trip del 60%, migliorando di molto il 35% ottenuto senza l'integrazione tra scambiatori. I consumi specifici salgono oltre i 300 kWh/ton, mentre la resa liquida diminuisce leggermente.



Lo stesso ragionamento è stato applicato anche al ciclo Kapitza.

Figura 5.8. ASPEN: interconnessioni degli scambiatori nel ciclo Kapitza con compressione ed espansione in due stadi

In linea con quanto fatto per i cicli Linde e Claude, anche in questo caso l'efficienza degli scambiatori è stata assunta dell'80%. Grazie a questa integrazione energetica si riesce a raggiungere un'efficienza di round trip superiore al 60%, migliorando di molto il circa 40% ottenuto inizialmente. La pressione di carica che permettere di raggiungere i risultati migliori si conferma essere 70 bar, mentre per quanto riguarda quella di pompaggio si identifica una pressione ottimale di 100 bar. Nel grafico viene riportata l'influenza di una variazione di P_{pump} su η_{RT} , nelle due configurazioni analizzate.



Figura 5.9. Ciclo Kapitza: come influisce la pressione di pompaggio su η_{RT} , confronto tra configurazione senza e con integrazioni energetiche

Riepilogati nella seguente tabella i risultati ottimizzati grazie all'integrazione dei flussi di calore tra gli scambiatori.

	LINDE	CLAUDE	KAPITZA
P_operativa	200 bar	70 bar	70 bar
P_pump	60 bar	100 bar	100 bar
Fraz. Ricircolo	-	0,2	0,2
η RT	56,4%	60,4%	63,0%
ηEX	64,8%	61,2%	71,1%
S.C. (kWh/ton)	310	343	301
Y	66%	58%	60%

Tabella 5.3. Risultati ottimizzati

Il ciclo Linde si rivela lavorare meglio a 200 bar, una pressione maggiore rispetto ai 70 bar identificati come ottimali sia per il ciclo Claude sia per il ciclo Kapitza. Le condizioni operative di questi ultimi due cicli coincidono anche per quanto riguarda la pressione di pompaggio e la frazione di ricircolo, in discordanza invece con i risultati ottenuti simulando il processo Linde.

Per Claude e Kapitza la resa liquida ottenuta è piuttosto simile, mentre si differenziano per l'efficienza exergetica, minore per il processo Claude. Basandosi sui valori di efficienza di round trip ottenuti, la configurazione migliore risulta essere quella con il ciclo Kapitza, nella quale η_{RT} raggiunge il 63%. Per quanto riguarda i consumi specifici tutti e tre i cicli si trovano nello stesso range, tra i 300 e i 350 kWh/ton, ma il ciclo Kapitza si rivela essere quello con un consumo specifico minore.
Capitolo 6 Conclusioni

In questo elaborato si è approfondito il funzionamento del sistema LAES, una tecnologia di accumulo di energia su larga scala che utilizza aria liquida come mezzo di stoccaggio. Dopo un'analisi preliminare condotta confrontando diversi cicli di liquefazione, nello specifico Linde, Claude e Kapitza, gli stessi sono stati simulati tramite il software Aspen Plus e analizzati al variare di diverse condizioni operative come pressioni di carica e scarica, frazione di ricircolo e altre. Il principale svantaggio che limita la diffusione su larga scala di questo sistema risiede nelle basse efficienze complessive, motivo per cui si è approfondita l'integrazione energetica tra i diversi scambiatori presenti nel sistema, riuscendo a migliorare l'efficienza di round trip per ognuno dei cicli di almeno il 20%.



Figura 6.1. Confronto dell'efficienza di round trip ricavata per i tre cicli, sia nella configurazione iniziale che in quella ottimizzata con l'integrazione energetica tra scambiatori.

La potenza consumata da ciascun ciclo si aggira nel range 2000-2500 kW, per cui si parla di impianti con una potenza installata di circa 2.2 MW. Considerando un tempo di carica di 5 ore la capacità installata dell'impianto è di 11 MWh, che salgono a 18 MWh se si considera invece un tempo di carica di 8 ore. Nella seguente tabella sono riportati a confronto i risultati migliori ottenuti per ogni ciclo, con le relative condizioni operative, sia per la configurazione iniziale sia per quella ottimizzata con l'integrazione energetica tra scambiatori.

senza integrazioni energetiche				con integrazioni energetiche		
LINDE	CLAUDE	KAPITZA		LINDE	CLAUDE	KAPITZA
200 bar	70 bar	70 bar	P_operativa	200 bar	70 bar	70 bar
60 bar	100 bar	100 bar	P_pump	60 bar	100 bar	100 bar
	0,2	0,2	Fraz. Ricircolo	-	0,2	0,2
33,7%	35,1%	39,6%	η RT	56,4%	60,4%	63,0%
56,7%	72,6%	73,6%	ηEX	64,8%	61,2%	71,1%
354	277	274	S.C. (kWh/ton)	310	343	301
73%	65%	68%	Y	66%	58%	60%

Tabella 6.1. Confronto tra risultati iniziali e risultati ottimizzati

Basandosi sui valori di efficienza di round trip ottenuti, la configurazione migliore risulta essere quella con il ciclo Kapitza, nella quale η_{RT} supera di qualche punto percentuale quella del ciclo Claude. La differenza può essere attribuita alla presenza dello scambiatore HEX3, il quale contribuisce ad ulteriori perdite exergetiche senza apportare grandi guadagni in termini di recupero termico. Analizzando i consumi specifici, si nota come nella configurazione con le integrazioni energetiche risultino leggermente maggiori. Ciò può essere attribuito ad una minore quantità di aria liquida prodotta e al fatto che non si riesce a rispettare il caso ideale in cui gli intercooler raffreddano la corrente in ingresso agli scambiatori fino a 30 °C. Dall'analisi exergetica i componenti critici risultano essere gli inter-cooler, responsabili della maggiore dispersione. Minore i contributi di compressori e valvola di laminazione, quasi nullo quelli degli espansori.

In ogni caso anche i migliori risultati che si sono riusciti ad ottenere in termini di efficienze complessive, risultano ancora troppo bassi rispetto ad altre tecnologie di stoccaggio e ne rallentano l'implementazione su larga scala. Certamente il sistema LAES ha un enorme potenziale, ma deve ancora essere completamente sviluppato. Miglioramenti nella progettazione dei componenti, l'adozione di materiali avanzati e l'ottimizzazione della geometria possono contribuire a ridurre le perdite di energia e migliorare l'efficienza complessiva del sistema. Le prospettive future per il sistema LAES sono incoraggianti, con un crescente interesse da parte della comunità scientifica e dell'industria per sviluppare soluzioni innovative e sostenibili per lo stoccaggio e la gestione dell'energia. Con ulteriori investimenti nella ricerca e nello sviluppo, insieme a politiche di sostegno e incentivi per la sua adozione su larga scala, il sistema LAES potrebbe diventare un componente fondamentale della transizione verso un sistema energetico più pulito ed efficiente. La ricerca e lo sviluppo continuo sono quindi cruciali per affrontare queste sfide e rendere questo processo sempre più efficiente ed economicamente competitivo.

Bibliografia

- [1] Chimica-online. https://www.chimica-online.it/download/gas-criogeno.htm.
- [2] Sciacovelli Adriando, Smith D., Navarro MEE, Vecchi Andrea, Peng X., and Li Y. et al. Performance analysis and detailed experimental results of the first liquid air energy storage plant in the world. J. Energy Resour. Technol. Feb 2018, 140(2): 020908 ASME, 2018.
- [3] Sciacovelli Adriano, Vecchi Andrea, and Ding Yulong. Liquid air energy storage (laes) with packed bed cold thermal storage - from component to system level performance through dynamic modelling. Applied Energy 190 (2017) 84-98, 2017.
- [4] IEA International Energy Agency. Energy statistics data browser. https://www.iea.org/data-and-statistics, 2022.
- [5] Tafone Alessio, Romagnoli Alessandro, Li Yongliang, Borri Emiliano, and Comodi Gabriele. Techno-economic analysis of a liquid air energy storage (laes) for cooling application in hot climates. *Energy Proceedia 105 (2017) 4450-4457*, 2017.
- [6] Tafone Alessio, Borri Emiliano, Comodi Gabriele, and Romagnoli Alessandro. Parametric performance maps for design and selection of liquid air energy storage system for mini to micro-grid scale applications. *Energy Procedia 158 (2019) 5053-5060*, 2019.
- [7] Amnesty. Cop28: conclusioni e considerazioni. https://www.amnesty.it/cop28conclusioni-e-considerazioni/, dicembre 2023.
- [8] Young André F., Villardi Hugo G. D., S. Araujo Leonardo, Raptopoulos Luciano S. C., and Dutra Max S. Detailed design and economic evaluation of a cryogenic air separation unit with recent literature solutions. *Industrial and Engineering Chemical Research* 2021, 60, 14830-14844, 2021.
- [9] Vecchi Andrea, Li Yongliang, Ding Yulong, Mancarella Pierluigi, and Sciacovelli Adriano. Liquid air energy storage (laes): A review on technology state-of-the-art, integration pathways and future perspectives. Advances in Applied Energy 3 (2021) 100047, 2021.
- [10] Wang Chen, Bian Yong, You Zhanping, Luo Yimo, Zhang Xiaosong, Peng Hao, Ding Yulong, and She Xiaohui. Dynamic analysis of a novel standalone liquid air energy storage system for industrial applications. *Energy Conversion and Management 245* (2021) 114537, 2021.
- [11] Consiglio dell'Unione Europea. Cop 28. https://www.consilium.europa.eu/it/policies/ climate-change/paris-agreement/cop28/, gennaio 2024.

- [12] Popov Dimityr, Fikiin Kostadin, Stankov Borislav, Alvarez Graciela, Youbi-Idrissi Mohammed, Damas Alain, Evans Judith, and Brown Tim. Cryogenic heat exchangers for process cooling and renewable energy storage: A review. Applied Thermal Engineering 153 (2019) 275-290, 2019.
- [13] Borri Emiliano, Tafone Alessio, Romagnoli Alessandro, and Comodi Gabriele. A preliminary study on the optimal configuration and operating range of a ââmicrogrid scaleâ air liquefaction plant for liquid air energy storage. Energy Conversion and Management 143 (2017) 275â285, 2017.
- [14] Borri Emiliano, Tafone Alessio, Romagnoli Alessandro, and Comodi Gabriele. A review on liquid air energy storage: History, state of the art and recent developments. *Renewable and Sustainable Energy Reviews 137 (2021) 110572*, 2021.
- [15] Borri Emiliano, Tafone Alessio, Zsembinszki Gabriel, Comodi Gabriele, Romagnoli Alessandro, and Cabeza Luisa F. Recent trends on liquid air energy storage: A bibliometric analysis. Appl. Sci. 2020, 10(8), 2773; https://doi.org/10.3390/app10082773, 2020.
- [16] Borri Emiliano, Tafone Alessio, Comodi Gabriele, and Romagnoli Alessandro. Improving liquefation process of microgrid scale liquid air energy storage (laes) through waste heat recovery (whr) and absorption chiller. *Energy Procedia 143 (2017) 699-704*, 2017.
- [17] ENEL. Energie rinnovabili. https://www.enelgreenpower.com/it/learninghub/energie-rinnovabili, 2023.
- [18] Equiter. Technology readiness level. https://fondoricercainnovazione.equiterspa.com/ bando/technology readiness-level/, 2020.
- [19] Gao Z. et al. Technical and economic evaluation of a liquid air energy storage system with air precooling for compressor inlet. *Mater. Sci. Eng. 1240 012107*, 2022.
- [20] Parlamento Europeo. Direttiva (ue) 2019/944 del parlamento europeo e del consiglio del 5 giugno 2019 relativa a norme comuni per il mercato interno dell'energia elettrica e che modifica la direttiva 2012/27/ue. *Gazzetta ufficiale dell'Unione europea*, 2019.
- [21] Paoletti Francesco. Analisi di sistemi di accumulo dell'energia laes a fluidi separati.
- [22] Zito Francesco. Analisi tecnico-economica di impianti per il recupero del freddo in stazioni l-cng, 2020/2021.
- [23] Chen Haisheng, Cong Thang Ngoc, Yang Wei, Tan Chunqing, Li Yongliang, and Ding Yulong. Progress in electrical energy storage system: A critical review. Prog Nat Sci 2009;19:291e312, 2009.
- [24] Muhammad Haris Hamayun, Naveed Ramzan, Murid Hussain, and Muhammad Faheem. Evaluation of two-column air separation process based on exergy analysis. *Energies 2020, 13, 6361; doi:10.3390/en13236361, 2020.*
- [25] Peng Hao, Shan Xuekun, Yang Yu, and Ling Xiang. A study on performance of a liquid air energy storage system with packed bed units. *Applied Energy 211 (2018)* 126â135, 2018.
- [26] Ferreira Helder Lopes, Garde Raquel, Fulli Gianluca, Kling Wil, and Lopes Joao Pecas. Characterisation of electrical energy storage technologies. *Energy* 53 (2013) 288e298, 2013.

- [27] IPCC. Global warming of 1.5° c. an ipcc special report on the impacts of global warming of 1.5° c above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change. https://www.ipcc.ch/sr15/, 2018.
- [28] Iren. Di cosa si é discusso alla cop27, la conferenza delle parti sul clima tenutasi in egitto. https://www.gruppoiren.it/it/everyday/energie-per-domani/2022/di-cosa-si-e-discusso-alla-conferenza-delle-parti-sul-clima-in-egitto, 2022.
- [29] Hüttermann Lars, Span Roland, Maas Pascal, and Scherer Viktor. Investigation of a liquid air energy storage (laes) system with different cryogenic heat storage devices. *Energy Procedia* 158(2019) 4410-4415, 2019.
- [30] Chai Lei, Liu Jia, Wang Liang, Yue Lei, Yang Liang, Sheng Yong, Chen Haisheng, and Tan Chunqing. Cryogenic energy storage characteristics of a packed bed at different pressures. *Applied Thermal Engineering 63 (2014) 439e446*, 2014.
- [31] Guizzi Giuseppe Leo, Manno Michele, Tolomei Ludovica Maria, and Vitali Ruggero Maria. Thermodynamic analysis of a liquid air energy storage system. *Energy 93* (2015) 1639-1647, 2015.
- [32] Air Liquide. Azoto n2 e miscele di azoto: bombole e liquido. https://it.airliquide.com/gas/azoto-n2-gas-puri-e-miscele.
- [33] Air Liquide. Bombola argon e argon liquido. https://it.airliquide.com/gas/argonar-gas-puro-e-miscele.
- [34] Air Liquide. Ossigeno e miscele di ossigeno o2: bombole e liquido. https://it.airliquide.com/gas/ossigeno-puro-o-mescolato-con-altri-gas.
- [35] Guo Luna, Gao Zhaozhao, Ji Wei, Xu Hao, Chen Liubiao, and Wang Junjie. Thermodynamics and economics of different asymmetric cold energy transfer in a liquid air energy storage system. *Energy Technology*, 2020.
- [36] Tholander Martin and Hogberg Tomas. Evaluation of liquid air as an energy storage alternative, 2018.
- [37] Nabat Mohammad Hossein, Zeynalian Mirhadi, Razmi Amir Reza, Arabkoohsar Ahmad, and Soltani M. Energy, exergy, and economic analyses of an innovative energy storage system; liquid air energy storage (laes) combined with high-temperature thermal energy storage (htes). Energy Conversion and Management 226 (2020) 113486, 2020.
- [38] University of Birmingham. Highview power to build europe's largest energy storage plant. https://www.birmingham.ac.uk/news-archive/2019/highview-power-to-build-europes-largest-energy-storage-plant, 2019.
- [39] Pollution Solution online. Laes clean energy storage. https://www.pollutionsolutions-online.com/news/greenenergy/42/sbh4-gmbh/laes-ndash-clean-energy-storage/57377, 2022.
- [40] Li Pengcheng, Lin Haiwei, Li Jing, Cao Qing, Wang Yandong, Pei Gang, Jie Desuan, and Zhao Zilong. Analysis of a direct vapor generation system using cascade steamorganic rankine cycle and two-tank oil storage. *Energy 257 (2022) 124776*, 2022.
- [41] Highview Power. Highview power to develop multiple cryogenic energy storage facilities in the uk and to build europeâs largest storage system.

 $https://highviewpower.com/news_announcement/highview - power - to - develop - multiple - cryogenic - energy - storage - facilities - in - the - uk - and - to - build - europes - largest - storage - system/, 2019.$

- [42] Morgan Robert, Nelmes Stuart, Gibson Emma, and Brett Gareth. Liquid air energy storage - analysis and first results from a pilot scale demonstration plant. Applied Energy 137 (2015) 845â853, 2015.
- [43] Hamdy Sarah, Morosuk Tatiana, and Tsatsaronis George. Cryogenics-based energy storage: Evaluation of cold exergy recovery cycles. *Energy* 138 (2017) 1069e1080, 2017.
- [44] Gruppo SIAD. Scheda gas tecnici. https://www.siad.com/documents/30774/82464/ proprietC3A0+fisiche.pdf/f8a36765-91ad-de2d-0182-9f01342e6380, 2001.
- [45] Wang S.X., Xue X.D., Guo X.L., Zhang and J., Zhou Y., and Wang J.J. The application of cryogens in liquid fluid energy storage systems. *Physics Procedia* 67 (2015) 728-732, 2015.
- [46] Xue X.D., Wang S.X., Zhang X.L., Cui C., L.B., Chen, Zhou Y., and Wang J.J. Thermodynamic analysis of a novel liquid air energy storage system. *Physics Proceedia* 67 (2015) 733-738, 2015.
- [47] Peng Xiaodong, She Xiaohui, Cong Lin, Zhang Tongtong, Li Chuan, Li Yongliang, Wang Li, Tong Lige, and Ding Yulong. Thermodynamic study on the effect of cold and heat recovery on performance of liquid air energy. *Applied Energy 221 (2018)* 86-99, 2018.
- [48] She Xiaohui, Peng Xiaodong, Nie Binjian, Leng Guanghui, Zhang Xiaosong, Weng Likui, Tong Lige, Zheng Lifang, Wang Li, and Ding Yulong. Enhancement of round trip efficiency of liquid air energy storage through effective utilization of heat of compression. Applied Energy 206 (2017) 1632-1642, 2020.
- [49] Fan Xiaoyu, Gao Zhaozhao, Ji Wei, Guo Luna, Lin Wenye, and Wang Junjie. Thermodynamic optimization with multi objectives and parameters fot liquid air energy storage system based on the particle swarm optimization (pso). *Journal of Energy Storage 41 (2021) 102878*, 2021.
- [50] Lin Xipeng, Wang Liang, Xie Ningning, Li Guoyue, and Chen Haisheng. Thermodynamic analysis of the cascaded packed bed cryogenic storage based supercritical air energy storage system. *Energy Procedia* 158 (2019) 5079-5085, 2019.
- [51] Ding Yulong, Tong Lige, Zhang Peikuan, Li Yongliang, Radcliffe Jonathan, and Wang Li. Liquid air energy storage - chapter 9. Elsevier - Storing Energy. http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-803440-8.00009-9, 2016.
- [52] Gao Zhaozhao, Guo Luna, Ji Wei, An Hao, Xu abd Baolin, and Wang Junjie. Thermodynamic and economic analysis of a trigeneration system based on liquid air energy storage under different operating modes. *Energy Conversion and Management* 221 (2020) 113184, 2020.

Elenco delle tabelle

1.1	Principali caratteristiche e differenze tra PHES, CAES e LAES $[9]\ [36]$	9
$2.1 \\ 2.2 \\ 2.3$	Parametri operativi tipici del processo di liquefazione di un sistema LAES Parametri operativi adottati in questo elaborato	25 26 26
$ \begin{array}{r} 4.1 \\ 4.2 \\ 4.3 \\ 4.4 \end{array} $	Rapporto di compressione Rapporto di espansione Perdite exergetiche Perdite exergetiche Ciclo Claude: valutazione dei parametri caratteristici al variare della pressione operativa	44 45 46 56
5.1 5.2 5.3	Riepilogo delle condizione operative e dei risultati ottenuti da una prima analisi, per i tre cicli di liquefazione	62 64 67
6.1	Confronto tra risultati iniziali e risultati ottimizzati	70

Elenco delle figure

$1.1 \\ 1.2 \\ 1.3 \\ 1.4 \\ 1.5 \\ 1.6 \\ 1.7$	IEA - Electricity information 2022 [4]Produzione di energia elettrica nel mondo (IEA 2022 [4])Produzione di energia elettrica in Europa (IEA 2022 [4])Produzione di energia elettrica in Italia (IEA 2022 [4])Produzione di stoccaggio energetico [39]Struttura semplificata di un sistema CAES [45]Struttura semplificata di un sistema LAES [45]	$ \begin{array}{r} 3 \\ 5 \\ 6 \\ 7 \\ 8 \\ 10 \\ 11 \end{array} $
2.12.22.3	Disegno concettuale per illustrare le principali differenze tra impianto stan- dalone e impianto hybrid [9]	16 19
$2.4 \\ 2.5$	50MW/250MWh	20 20 22
2.6 2.7 2.8	Layout di un Liquid Air Energy Storage system [46]	24 24 25
2.9 2.10 2.11 2.12	Distribuzione tra frazione liquida e frazione gassosa dei componenti dell'a- ria al diminuire della temperatura	27 28 29 30
2.12	 (a) LCTES - basato su un sistema multi-serbatoio con metanolo e propano; (b) DCTES - basato su un sistema di stoccaggio termico con packed bed [29] 	31
$3.1 \\ 3.2 \\ 3.3$	ASPEN - separatore aria liquida	38 38
$3.4 \\ 3.5$	50%	39 40 41
$4.1 \\ 4.2$	Consumo specifico al variare della pressione in uscita del primo compressore Lavoro ottenuto al variare della pressione in uscita del primo espansore	$\begin{array}{c} 43 \\ 45 \end{array}$

Elenco delle figure