

Analisi termodinamica di cicli di potenza a fluido reattivo

Tesi di Laurea Magistrale in
Ingegneria Energetica

Edoardo Gubitoso, 10673601

Relatore:
Prof. Paolo Chiesa

Anno accademico:
2024-25

Abstract: In questa tesi viene analizzato un impianto per la produzione di energia elettrica basato su un ciclo termodinamico che opera con un fluido di lavoro reattivo. Questa macchina si basa su un ciclo di potenza al cui interno avvengono processi termodinamici e chimici simultanei, da cui il nome "motore termo-chimico". La miscela reattiva considerata è costituita da tetrossido di azoto (N_2O_4) e dalle molecole derivanti dalla sua dissociazione (quali NO_2 , NO e O_2). Per via dell'elevata temperatura critica, l'introduzione della molecola N_2O_4 consente la condensazione del fluido di lavoro. Le prestazioni del ciclo termodinamico a fluido reattivo vengono confrontate con quelle relative a impianti a fluido inerte. Quest'ultimi sono cicli Brayton supercritici a CO_2 . Il fluido di lavoro con le migliori prestazioni è risultato essere una miscela di N_2O_4 e CO_2 . Inoltre, viene presentata una particolare tecnica di ricompressione che consente al rendimento dell'impianto a fluido reattivo di superare dell'1% il rendimento del ciclo a CO_2 . In ultima analisi, si afferma che la scelta della migliore configurazione d'impianto dipende dalla tipologia di fonte termica a disposizione. Nello specifico, se si dispone di una fonte termica che consente al fluido di lavoro di raggiungere temperature superiori a $500\text{ }^\circ\text{C}$, l'impianto più efficiente risulta essere quello a fluido reattivo. Contrariamente, i cicli supercritici a CO_2 sono preferibili con fonti termiche a bassa temperatura.

Parole chiave: Motori termochimici, Fluidi di lavoro reattivi, Tetrossido di azoto, Anidride carbonica, Fonti termiche rinnovabili, Ciclo Brayton

1. Introduzione

La produzione elettrica su scala mondiale è composta per circa il 74% da impianti aventi il calore come fonte energetica. Tali sistemi, al giorno d'oggi, possono ricevere in input gas naturale, carbone, olio combustibile, energia solare, scarti termici industriali, energia geotermica, biomasse ed energia

nucleare [1]. Le previsioni del mix energetico globale del 2050 vedono una riduzione dell'energia elettrica derivante da questa tipologia di impianti, passando dall'attuale 74% al 60% della produzione elettrica totale [2]. Questo quadro energetico lascia intendere che le macchine termiche sono la tecnologia cardine della produzione elettrica odierna e futura.

In questi impianti il fluido di lavoro compie delle trasformazioni termodinamiche che gli consentono di produrre lavoro meccanico, il quale sarà convertito in energia elettrica dal generatore. La trasformazione principale è l'espansione attraverso la turbina; quest'ultima è il componente che sottrae energia al fluido di lavoro per produrre potenza meccanica.

In questo elaborato vengono considerati come tecnologia di riferimento i cicli motore di tipo Brayton, con la CO₂ come fluido di lavoro. Questa molecola è oggetto di numerosi studi per via delle sue proprietà termodinamiche [4]. In particolare, la sua bassa temperatura critica consente di realizzare cicli termodinamici interamente supercritici. In questi impianti, se la compressione avviene a temperature leggermente superiori alla temperatura critica della molecola, si possono raggiungere rendimenti d'impianto elevati. Nel caso in cui si scelga l'anidride carbonica come fluido di lavoro, la temperatura minima del ciclo dovrà essere molto vicina a 31 °C. Viene così introdotta un'ulteriore sfida: quella di disporre di un sistema refrigerante in grado di portare il fluido di lavoro a temperature molto basse. È altresì raro disporre di una fonte fredda tale da permettere il raggiungimento di temperature così basse [6,7]. Un sistema utile per il controllo della temperatura critica dei fluidi di lavoro è quello dell'introduzione di miscele di fluidi [8]. Sono stati svolti numerosi studi per determinare l'esistenza di un fluido che, miscelato con la CO₂, ne migliori le prestazioni [3]. Ne è emerso che l'azoto, l'ossigeno e i gas nobili siano da escludere in quanto presentano una temperatura critica estremamente bassa. I fluidi organici rappresentano una valida alternativa per quanto riguarda le proprietà critiche, ma vanno incontro a degradazione alle alte temperature [9]. Per quanto riguarda i composti inorganici, il tetracloruro di titanio (temperatura critica di 365 °C) potrebbe essere un valido candidato, ma reagisce violentemente con l'acqua [10]. I fluidi di lavoro precedentemente elencati hanno come caratteristica comune il fatto di essere inerti, in quanto non variano la propria composizione chimica nel ciclo termodinamico.

Questo elaborato mostra l'esistenza di un'alternativa che migliori le prestazioni di tali impianti: ovvero la sostituzione del fluido di lavoro inerte con uno reattivo; definito tale in quanto, oltre alle trasformazioni termodinamiche, compie delle reazioni chimiche all'interno della macchina.

Un impianto di questo tipo consente il trasferimento dell'input termico al fluido di lavoro per mezzo di processi termodinamici e chimici simultanei. In passato, cicli a gas con fluido dissociante furono analizzati nei seguenti articoli: [12, 13, 14]. Il fluido reattivo preso in esame in questo elaborato è il tetrossido di azoto (temperatura e pressione critica rispettivamente di 158°C e 105 bar); molecola oggetto di alcuni studi sul suo possibile impiego in cicli termodinamici [11]. Questo composto compie reazioni endotermiche di dissociazione in fase di introduzione di calore nella macchina e compie reazioni esotermiche di ricombinazione durante la cessione di calore. Ciò, in un ciclo termodinamico, si traduce in un beneficio sia in fase di compressione sia in fase di espansione del fluido di lavoro, migliorando l'efficienza della macchina. Inoltre, le reazioni chimiche compiute dal tetrossido di azoto consentono di introdurre grosse quantità di calore senza raggiungere temperature elevate. Questo è dovuto al fatto che l'input termico viene assorbito sia tramite l'introduzione di calore sensibile, ovvero alzando temperatura del fluido, sia tramite l'avanzamento di reazioni chimiche endotermiche. Le molecole che si formano in fase di introduzione di calore resistono alle alte temperature, risolvendo il problema della degradazione del fluido di lavoro. In questo elaborato vengono analizzate le migliori configurazioni impiantistiche aventi come fluido di lavoro la CO₂ pura oppure una miscelata di CO₂ e N₂O₄ [7].

La progettazione degli impianti è eseguita col software Aspen Plus V.14. Per la valutazione dei cicli a CO₂ viene utilizzato il software RefProp. Questo metodo di calcolo è preferito alle equazioni di stato Peng-Robinson in quanto quest'ultime generano delle rilevanti incertezze nei valori delle proprietà termodinamiche quando il fluido di lavoro si trova in condizioni prossime al punto critico. L'analisi delle configurazioni a fluido reattivo non è eseguibile con il software Refprop in quanto non consente il calcolo delle proprietà termodinamiche del tetrossido di azoto. Occorre quindi utilizzare un set di equazioni di stato. Nei cicli con N₂O₄ il fluido di lavoro non si avvicina mai al punto critico, consentendo alle equazioni di stato Peng-Robinson di generare risultati accurati. Questo schema di calcolo consente di effettuare un'equa comparazione tra tutte le configurazioni di impianto analizzate.

| Acronimi e abbreviazioni | | | |
|--------------------------|--|-------------|--|
| l_c | Lavoro specifico di compressione | T_{INc} | Temperatura all'ingresso del compressore |
| HEATER | Scambiatore per l'introduzione di calore | β_c | Rapporto di compressione |
| RIG | Rigeneratore | c_p | Calore specifico a pressione costante |
| COOL | Scambiatore per la cessione di calore | R | Costante dei gas |
| COMPR | Compressore | MM | Massa molecolare |
| RICOMPR | Compressore per la ricompressione | TIT | Temperatura di ingresso in turbina |
| T_{OUTc} | Temperatura allo scarico del compressore | T_{OUTT} | Temperatura allo scarico della turbina |
| MITA | Minimum internal temperature approach | C | Capacità termica |
| v | Volume specifico | UA/Q_{RC} | UA/Q per il rigeneratore di alta temperatura |
| SF | Split factor (frazione di flusso totale inviata al compressore principale) | UA/Q_{RF} | UA/Q per il rigeneratore di bassa temperatura |
| K_{eq} e K_p | Costanti di equilibrio | X_y | Frazione molare della specie y |
| ΔG_R^0 | Variazione di energia libera di Gibbs in condizioni standard per la reazione R | C_p^0 | Calore specifico a pressione costante in condizioni standard |

2. Cicli termodinamici con CO₂ pura

Per determinare i benefici dell'utilizzo del tetrossido di azoto occorre introdurre una tecnologia di riferimento, essa è rappresentata dagli impianti a CO₂ pura. Sono analizzati dei cicli Brayton in diverse configurazioni, ognuna delle quali introduce un metodo innovativo per il miglioramento delle prestazioni. Ogni ciclo presentato si svolge al di sopra del punto critico, in quanto la CO₂, per via della temperatura critica molto bassa (31 °C), non consente la realizzazione di impianti a condensazione. Sullo schema di impianto più complesso vengono svolte delle analisi aggiuntive, nello specifico: uno studio riguardante le prestazioni in relazione alla temperatura massima del ciclo, la valutazione della pressione massima e della pressione minima che massimizzano il rendimento ed un'analisi sul rapporto tra le perdite di carico e il rendimento.

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

- modello termodinamico 0-dimensionale, ovvero caratterizzato da un unico valore per ogni grandezza termodinamica nei diversi punti dell'impianto;
- sistema operante in condizioni stazionarie;
- differenza di energia potenziale ed energia cinetica trascurabili tra l'ingresso e l'uscita delle turbomacchine e degli scambiatori di calore;
- rendimenti isoentropici delle turbomacchine costanti al variare dei parametri di funzionamento del ciclo.

Di seguito vengono riportati i parametri d'impianto considerati per l'analisi di tutte le configurazioni.

| Parametri d'impianto | |
|---|-----------|
| Rendimento isoentropico dei compressori e delle pompe | 0,89 |
| Rendimento isoentropico delle turbine | 0,93 |
| Rendimenti meccanici ed elettrici | 0,99/0,99 |
| Perdite di carico [$\Delta P/P$] | |
| Cessione di calore | 0,02 |
| Introduzione di calore | 0,015 |
| Rigenerazione a bassa pressione | 0,015 |
| Rigenerazione ad alta pressione | 0,01 |

Tabella 1: Parametri d'impianto e perdite di carico.

2.1 Ciclo rigenerativo

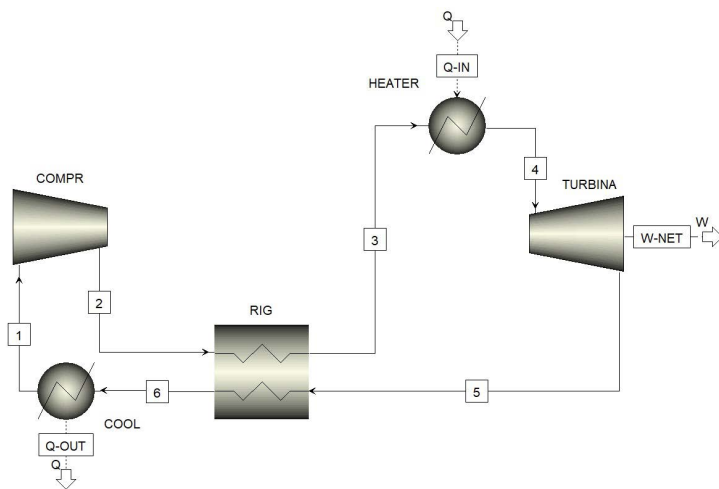


Figura 1: Schema d'impianto del ciclo rigenerativo.

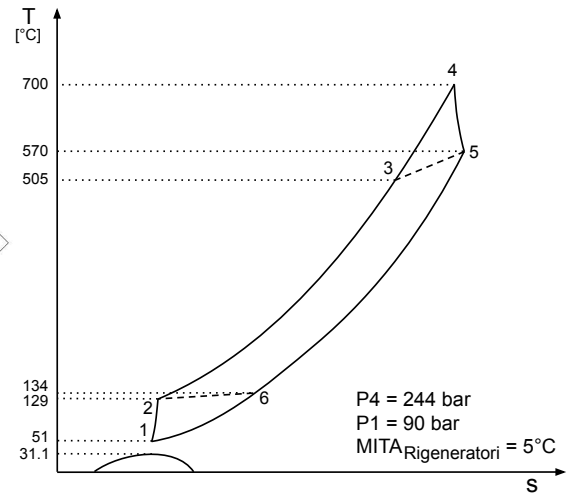


Figura 2: diagramma T-s del ciclo rigenerativo.

Nel ciclo termodinamico rigenerativo (figura 1) la CO_2 supercritica, immessa nel compressore nello stato termodinamico 1 alla temperatura di 51°C e pressione di $74,3$ bar, subisce una compressione fino al punto termodinamico 2 alla pressione di 250 bar. Successivamente ha inizio la fase di recupero termico, stadio in cui il fluido di lavoro si riscalda fino allo stato 3, a spese del flusso di CO_2 uscente dalla turbina. A questo punto il fluido viene riscaldato dalla fonte termica principale consentendo di raggiungere la temperatura di ingresso in turbina (punto 4), ovvero 700°C . Lo stadio successivo è costituito dal passaggio in turbina, che abbassa la pressione e la temperatura del fluido fino a 77 bar e 547°C (punto 5) producendo lavoro meccanico. Quest'ultimo viene in parte utilizzato per muovere il compressore e in parte trasmesso al generatore come lavoro utile. La CO_2 si trova ora a una temperatura sufficientemente elevata per preriscaldare il flusso uscente dal compressore, riducendo la propria temperatura fino allo stato termodinamico 6. Infine, il fluido di lavoro cede calore all'ambiente riportandosi allo stato 1, chiudendo il ciclo termodinamico. I punti termodinamici sono riportati nella tabella 2.

| Stato | Temperatura [$^\circ\text{C}$] | Pressione [bar] |
|-------|-------------------------------------|--------------------|
| 1 | 51 | 90 |
| 2 | 158,1 | 250 |
| 3 | 474,5 | 247,5 |
| 4 | 700 | 243,8 |
| 5 | 546,6 | 93,3 |
| 6 | 179,1 | 91,1 |

Tabella 2: Punti termodinamici.

Per questo impianto è fondamentale che la compressione del fluido inizi ad una temperatura prossima al punto critico, riducendo così il lavoro richiesto dal compressore. Ciò che fa diminuire questo lavoro è l'aumento di densità del fluido ($l_c = \int v dp$), fenomeno tipico dei gas reali. Questa condizione prevede una contrazione volumetrica del gas dovuta alla formazione di forze di interazione intermolecolari, le quali causano una diminuzione del volume specifico del fluido.

Inoltre, essendo in stato di gas reale, la CO_2 subisce un aumento del calore specifico con un picco marcato in corrispondenza del punto critico. L'aumento del calore specifico del gas e il basso rapporto di compressione del ciclo causano una riduzione del salto di temperatura a cavallo del compressore e della turbina. Il ciclo termodinamico è quindi caratterizzato da alte temperature allo scarico della turbina. La conseguenza principale di questa condizione consiste nel fatto che il rigeneratore diventa un componente cruciale dell'impianto.

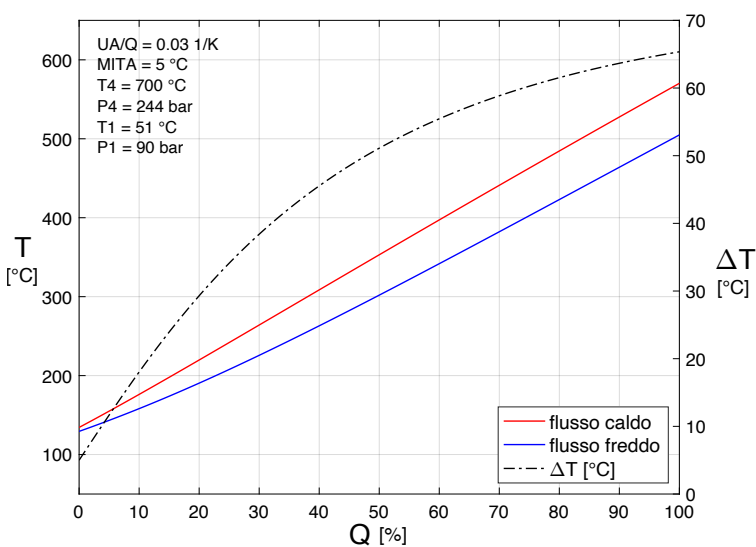


Figura 3: Diagramma T-Q del rigeneratore.

| Calore specifico | |
|------------------|--|
| Stato | Valore $\left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \right]$ |
| 2 | 1.68 |
| 3 | 1.26 |
| 5 | 1.20 |
| 6 | 1.16 |

Tabella 3: Calore specifico dei flussi di rigenerazione.

Il diagramma dello scambio termico che avviene all'interno del rigeneratore è riportato nella figura 3. Nel grafico viene mostrato che la differenza di temperatura tra i due flussi presenta un minimo in corrispondenza del lato freddo del rigeneratore e aumenta lungo lo scambiatore. Si può anche notare che la trasformazione sul lato freddo ha una pendenza minore rispetto a quella sul lato caldo. Questo è dovuto al fatto che il flusso freddo ha un calore specifico maggiore rispetto a quello del flusso caldo, come riportato nella tabella 3. Inoltre, nel diagramma viene mostrato come le linee di questi processi presentino una leggera curvatura. L'equazione che regola i due flussi in esame è la seguente: $\frac{dT}{dQ} = \frac{1}{mc_p}$. Il termine mc_p , ovvero la capacità termica, non è costante al variare della temperatura del fluido. Questo comportamento è legato a due fenomeni fisici. Il primo consiste nell'aumento di calore specifico del quale risente il fluido durante il passaggio da gas a bassa densità ed alta temperatura a fluido più denso e prossimo alle condizioni critiche. Il secondo (meno rilevante del primo) consiste nel fatto che la CO_2 è una molecola poliatomiche lineare e, in quanto tale, possiede gradi di libertà vibrazionali; quest'ultimi si attivano con l'innalzamento della temperatura, generando una dipendenza tra il calore specifico e la temperatura stessa.

Il flusso caldo, trovandosi a temperature molto più alte di quella critica, non è soggetto al primo fenomeno; contrariamente, il flusso freddo è influenzato molto dalla variazione di densità tra

ingresso e uscita dello scambiatore. La variazione di calore specifico del flusso freddo tra ingresso e uscita del rigeneratore è chiaramente deducibile dalla tabella 3. Ciò si traduce, per la curva relativa al fluido freddo, in una pendenza crescente dall'ingresso all'uscita del rigeneratore, mentre la curva relativa al lato caldo dello scambiatore è pressoché rettilinea. La non linearità di queste trasformazioni causa un aumento dei ΔT interni allo scambiatore, causando un leggero peggioramento delle prestazioni d'impianto.

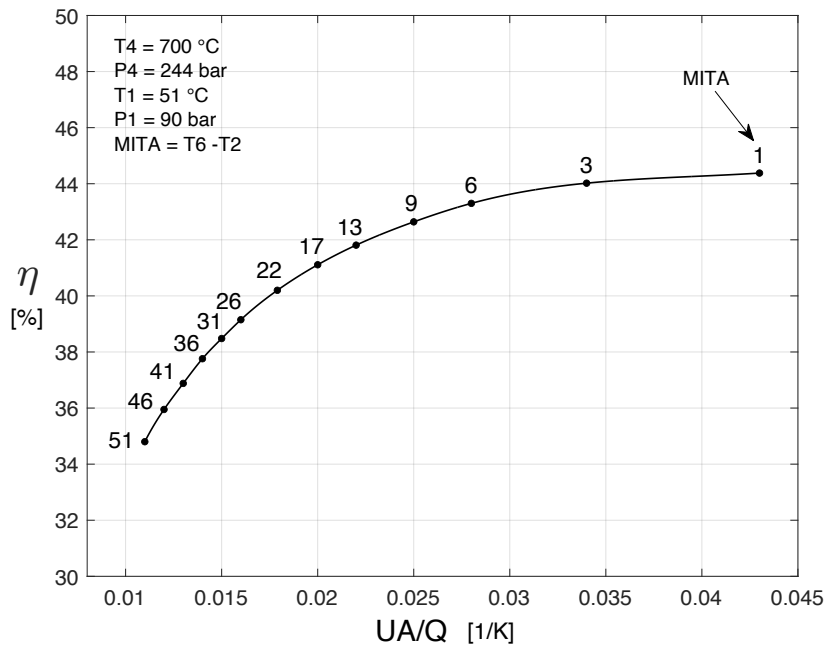


Figura 4: Relazione tra il rendimento e il parametro UA/Q del rigeneratore.

Le performance termodinamiche dell'impianto vengono riportate in figura 4 in relazione al termine $(UA)_R$. Il termine UA è costituito dalla moltiplicazione del coefficiente di scambio termico globale (U) per la superficie totale di scambio (A) per unità di potenza termica trasferita. Inoltre, sulla curva vengono riportati i valori della variabile MITA (minimum internal temperature approach). Questo grafico dà un'idea delle dimensioni dell'impianto, essendo quest'ultime fortemente dipendenti dall'area di scambio del rigeneratore. Si può notare che all'aumentare della superficie dello scambiatore il rendimento migliora, ma questo beneficio comporta un prezzo da pagare, rappresentato dall'aumento dei costi capitali d'impianto. Le prestazioni migliorano sensibilmente nel tratto iniziale della curva, con un appiattimento nel tratto finale. Ad esempio, un incremento di 0,01 del termine $(UA)_R$ nel tratto iniziale corrisponde ad un innalzamento del rendimento di ben 6 punti percentuali, mentre se si applica il medesimo incremento del termine $(UA)_R$ nel tratto finale della curva si osserva un aumento del rendimento di solamente 0,5%.

Di seguito vengono riportati i valori delle grandezze principali d'impianto (tabella 4).

| Risultati | |
|------------------------------|-------------|
| Lavoro specifico compressore | 70,9 kJ/kg |
| Lavoro specifico turbina | 186,1 kJ/kg |
| Lavoro specifico netto | 115,2 kJ/kg |
| Input termico specifico | 286,3 kJ/kg |
| Rendimento | 43,9 % |

TIT = 700 °C
P4 = 244 bar
T1 = 51 °C
P1 = 90 bar
MITA = 5 °C
UA/Q = 0.03 1/K

Tabella 4: Risultati per l'impianto con rigenerazione.

2.2 Ciclo rigenerativo con ricompressione

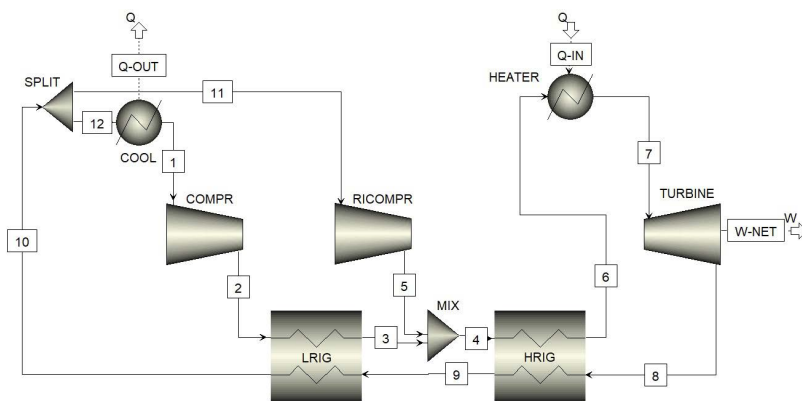


Figura 5: Schema del ciclo con rigenerazione e ricompressione.

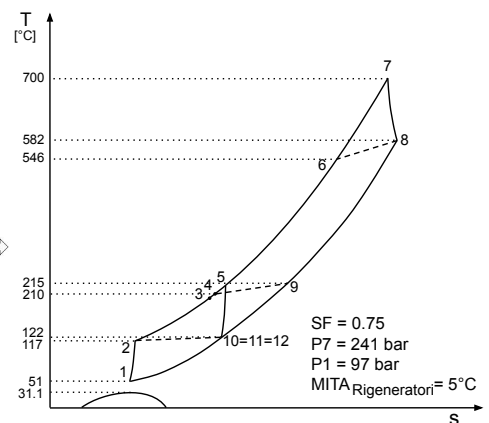


Figura 6: Diagramma T-s del ciclo con rigenerazione e ricompressione.

Questo impianto è caratterizzato dalla presenza di due compressori: il primo, rappresentato dal blocco "COMPR" nello schema in figura 5, è adibito all'elaborazione del flusso proveniente dallo scambiatore di cessione di calore ("COOL" nello schema d'impianto); mentre il secondo, chiamato "RICOMPR" nella figura 5, comprime la CO₂ prelevata all'ingresso del blocco "COOL". Il fluido di lavoro viene diviso dal componente "SPLIT" secondo una ripartizione del 75/25% rispettivamente per i flussi 12 e 11. La relazione tra la frazione di fluido da inviare al compressore principale e il rendimento d'impianto è riportata nella figura 7. I flussi si ricongiungono successivamente tramite il componente "MIX", il quale, per miscelazione, dagli stati 3 e 5 genera il punto 4. Successiva alla fase di compressione vi è quella di rigenerazione. Questa configurazione d'impianto prevede l'utilizzo di due rigeneratori separati, i quali operano con portate e temperature differenti. Una volta percorsa la sezione di recupero termico, il fluido percorre lo scambiatore di introduzione di calore ("HEATER" nello schema d'impianto), raggiungendo le condizioni di ingresso in turbina (stato 7). Quest'ultima scarica il flusso a una temperatura elevata (548,1 °C), consentendo al rigeneratore di recuperare una grossa frazione del calore richiesto dal ciclo termodinamico. Gli stati termodinamici, con le relative temperature e pressioni, vengono riportati nella tabella 5.

| Stato | Temperatura [°C] | Pressione [bar] | $\frac{\dot{m}_i}{\dot{m}_{TOTALE}}$ | Stato | Temperatura [°C] | Pressione [bar] | $\frac{\dot{m}_i}{\dot{m}_{TOTALE}}$ |
|-------|------------------|-----------------|--------------------------------------|-------|------------------|-----------------|--------------------------------------|
| 1 | 51 | 74,3 | 0,75 | 7 | 700 | 243,9 | 1 |
| 2 | 158,1 | 250 | 0,75 | 8 | 548,1 | 78 | 1 |
| 3 | 310,4 | 250 | 0,75 | 9 | 323,3 | 76,9 | 1 |
| 4 | 316,8 | 250 | 1 | 10 | 180,4 | 75,8 | 1 |
| 5 | 312 | 250 | 0,25 | 11 | 180,4 | 75,8 | 0,25 |
| 6 | 519,7 | 247,5 | 1 | 12 | 180,4 | 75,8 | 0,75 |

Tabella 5: Punti termodinamici.

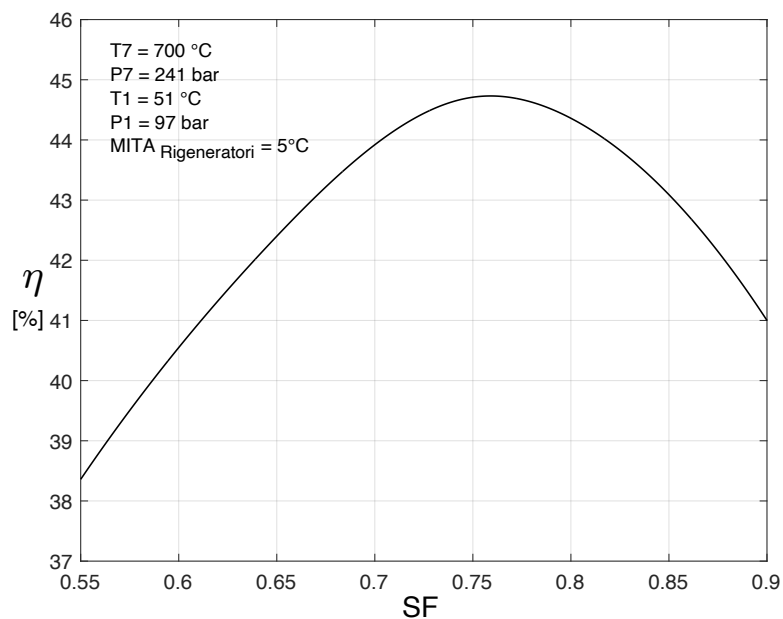


Figura 7: Relazione SF-rendimento.

Una criticità rilevante per la configurazione d'impianto a singolo compressore è costituita dal fatto che la differenza di temperatura all'estremità calda del rigeneratore ($T_5 - T_3$ nella figura 1 e tabella 2) è sensibilmente maggiore rispetto al ΔT minimo (MITA) tra i due lati dello scambiatore. Questo è dovuto all'elevata differenza tra la capacità termica del fluido freddo e quella del fluido caldo. Lo schema d'impianto con ricompressione consente di avere portate massiche differenti tra i due lati del rigeneratore di bassa temperatura. In particolare, tale rigeneratore è costituito da una portata di fluido sul lato freddo ridotta al 75% della portata totale. Questo consente di ridurre la capacità termica del flusso a bassa temperatura, aumentandone la pendenza sul grafico T-Q. Come conseguenza si ha un aumento, sul lato freddo, delle temperature di scarico di entrambi i rigeneratori (rispettivamente T_3 e T_6). Queste considerazioni sono rappresentate graficamente nella figura 8. In tale figura si può notare che le curve relative al fluido freddo e alla differenza di

temperatura tra i due flussi presentano una discontinuità della derivata prima in corrispondenza del collegamento tra i rigeneratori. Ciò è dovuto alla miscelazione tra il flusso freddo uscente dal primo rigeneratore e il flusso proveniente dal blocco di ricompressione.

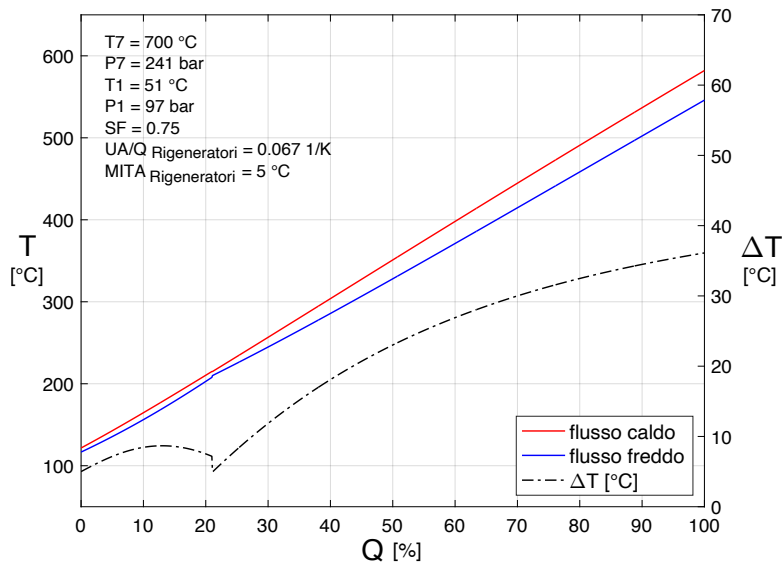


Figura 8: Diagramma T-Q dei rigeneratori.

Inoltre, un aumento delle temperature degli stati 3 e 6 comporta un aumento della potenza termica recuperata dai rigeneratori, incrementando il rendimento del ciclo termodinamico. È necessario sottolineare che, parallelamente al miglioramento della fase di rigenerazione, l'introduzione della ricompressione comporta un aumento del lavoro richiesto in fase di compressione: $l_c = \int v dp$. Questo è dovuto al fatto che il compressore adibito alla ricompressione elabori un fluido sensibilmente meno denso rispetto a quello elaborato dal compressore principale. Il volume specifico del fluido che percorre il blocco "COMPR" è minore di quello relativo al blocco "RICOMPR" in quanto quest'ultimo opera a temperature più alte ($T_{inCOMPR} = 51^\circ\text{C}$, $T_{outCOMPR} = 158,1^\circ\text{C}$ e $T_{inRICOMPR} = 180,4^\circ\text{C}$, $T_{outRICOMPR} = 312^\circ\text{C}$). Il risultato complessivo è caratterizzato da un aumento del rendimento d'impianto, in quanto il miglioramento della rigenerazione domina sul peggioramento della fase di compressione.

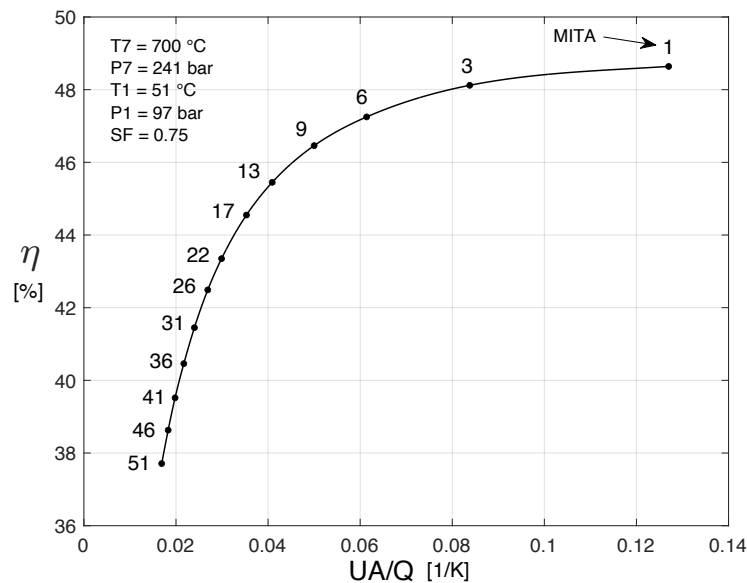


Figura 9: Relazione tra il rendimento e il parametro UA/Q dei rigeneratori.

Nella figura 9 è riportata la relazione tra le prestazioni d'impianto e il termine UA/Q dei rigeneratori. Si può notare che la rigenerazione nella configurazione di ciclo con ricompressione abbia delle superfici di scambio termico maggiori rispetto a quelle relative al ciclo puramente rigenerativo. Dal punto di vista numerico si evince che, per il ciclo con ricompressione, il rendimento cresce assieme al termine UA/Q se quest'ultimo è minore di $0,12 \text{ K}^{-1}$; mentre, per il ciclo puramente rigenerativo, il valore limite è circa $0,05 \text{ K}^{-1}$. Come considerazione riassuntiva si può affermare che questa configurazione è caratterizzata da prestazioni migliori, ma con costi di realizzazione dell'impianto maggiori. Tale aumento di costi è legato all'incremento di dimensione dei rigeneratori e all'introduzione del secondo compressore.

| Risultati | |
|---|-----------|
| Lavoro specifico compressore principale | 43 kJ/kg |
| Lavoro specifico compressore per ricompressione | 76 kJ/kg |
| Lavoro specifico turbina | 145 kJ/kg |
| Lavoro specifico netto | 93 kJ/kg |
| Input termico specifico | 196 kJ/kg |
| Rendimento | 47,5 |

TIT = 700 °C
 P7 = 241 bar
 T1 = 51 °C
 P1 = 97 bar
 MITA = 5 °C
 UA/Q = 0,067 1/K

Tabella 6: Risultati per l'impianto con rigenerazione e ricompressione

2.3 Ciclo rigenerativo con ricompressione, interrefrigerazione e reheating

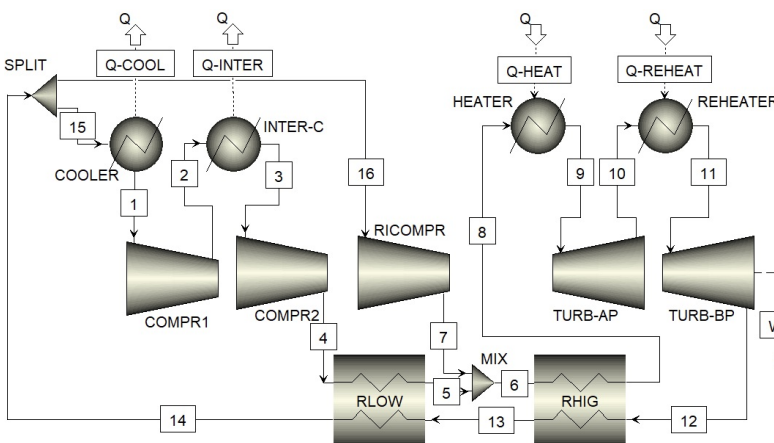


Figura 10: Schema del ciclo con rigenerazione, ricompressione, interrefrigerazione e reheating.

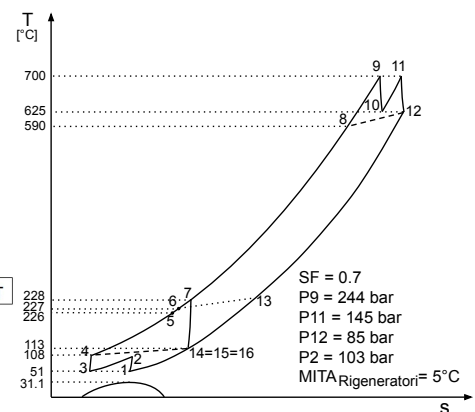


Figura 11: Diagramma T-s del ciclo con rigenerazione, ricompressione, interrefrigerazione e reheating.

| Stato | Temperatura [°C] | Pressione [bar] | $\frac{\dot{m}_i}{\dot{m}_{TOTALE}}$ | Stato | Temperatura [°C] | Pressione [bar] | $\frac{\dot{m}_i}{\dot{m}_{TOTALE}}$ |
|-------|------------------|-----------------|--------------------------------------|-------|------------------|-----------------|--------------------------------------|
| 1 | 51 | 82 | 0,7 | 9 | 700 | 243,8 | 1 |
| 2 | 69,2 | 103 | 0,7 | 10 | 628,3 | 147,3 | 1 |
| 3 | 51 | 100,9 | 0,7 | 11 | 700 | 145,1 | 1 |
| 4 | 108 | 250 | 0,7 | 12 | 625,3 | 85 | 1 |
| 5 | 226,1 | 248,8 | 0,7 | 13 | 231,1 | 84,3 | 1 |
| 6 | 226,1 | 248,8 | 1 | 14 | 113,1 | 83,7 | 1 |
| 7 | 226,3 | 250 | 0,2 | 15 | 113,1 | 83,7 | 0,7 |
| 8 | 590,4 | 247,5 | 1 | 16 | 113,1 | 83,7 | 0,2 |

Tabella 7: Punti termodinamici.

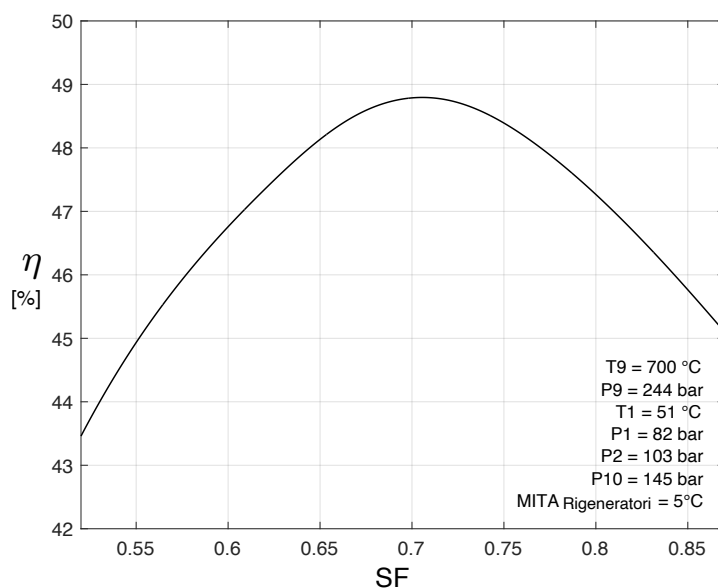


Figura 12: Relazione SF-rendimento.

La configurazione analizzata, il cui schema d'impianto e diagramma T-s sono riportati nelle figure 10 e 11, presenta due nuovi componenti: l'intercooler e il reheater. Il processo di interrefrigerazione consiste nella divisione del processo di compressione in due fasi separate e nell'inserimento fra di essi di uno scambiatore di calore che raffredda il gas. Questo processo rende più efficiente la compressione in quanto il secondo compressore lavora a basse temperature. Si verifica così una riduzione del lavoro di compressione: $l_c = \int v dp$, in quanto l'abbassamento di temperatura causa una diminuzione del volume specifico del gas. Tale lavoro specifico passa da 10356 kJ/kg a 7502 kJ/kg, diminuendo del 27%. La tecnica di reheating consiste nella separazione del processo di espansione in due fasi, fra le quali viene inserito un ulteriore scambiatore di immissione di calore. Analogamente al processo di interrefrigerazione, il reheating aumenta il lavoro estratto dalla turbina:

$l_t = \int v dp$, passando da 27084 kJ/kg a 28208 kJ/kg, con un aumento del 4%. Questo è dovuto al fatto che è aumentata la temperatura d'esercizio dell'ultimo tratto di espansione, con il conseguente aumento del volume specifico del fluido. Inoltre, l'introduzione dell'intercooler causa una diminuzione della temperatura di scarico della fase di compressione (stato 4 nella tabella 7), aumentando così il calore specifico del flusso in ingresso al blocco di rigenerazione. Il profilo di temperatura di tale flusso, riportato in figura 13, subisce una diminuzione di pendenza, con il conseguente aumento dei ΔT di scambio termico e peggioramento del rendimento del ciclo. Per evitare tale fenomeno occorre diminuire la portata massica sul lato freddo del primo rigeneratore. Di conseguenza il valore ottimo del parametro SF subisce una diminuzione al valore 0,7, come visibile nella figura 12. Inoltre, la relazione tra il termine UA/Q dei rigeneratori e il rendimento del ciclo è analoga a quella della configurazione con rigenerazione e ricompressione, caratterizzata da superfici di scambio maggiori rispetto al ciclo puramente rigenerativo.

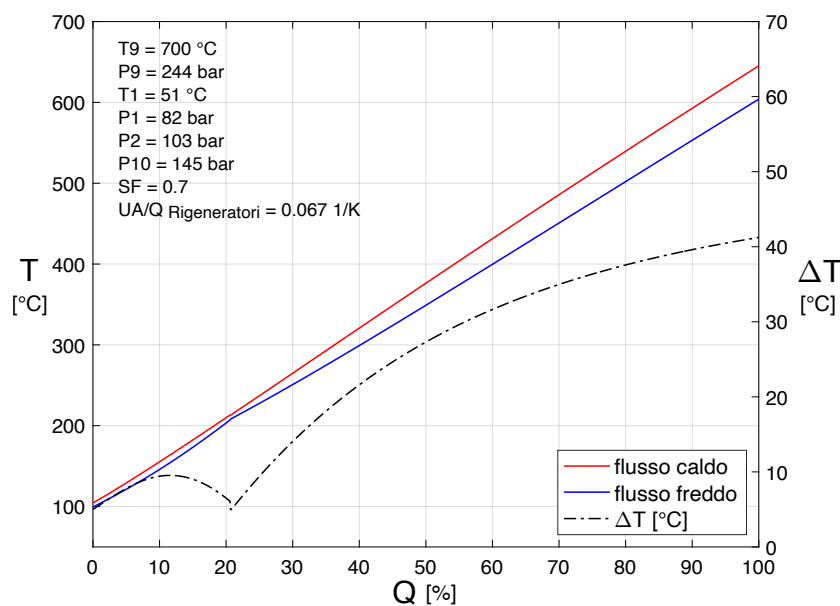


Figura 13: Diagramma T-Q dei rigeneratori.

La relazione tra il rendimento e la temperatura di ingresso in turbina, riportata nella figura 14, è caratterizzata da una curva monotona crescente. All'aumentare del parametro TIT diminuisce la differenza di temperatura relativa alla fase di introduzione di calore. Inoltre, se aumenta la temperatura di ingresso in turbina, aumenta anche la temperatura allo scarico. Questo fenomeno causa un aumento del calore recuperato in fase di rigenerazione. Per queste ragioni il rendimento è fortemente dipendente dalla temperatura di ingresso in turbina. Un altro parametro che influenza sensibilmente il rendimento è costituito dalle perdite di carico. Per tracciare il grafico presente nella figura 15 vengono assunte le stesse perdite di carico per ogni componente d'impianto, quali: scambiatori di introduzione di calore, scambiatori di cessione di calore e rigeneratori. Tale analisi mostra come i cicli termodinamici supercritici a CO₂ siano fortemente sensibili alle perdite di carico.

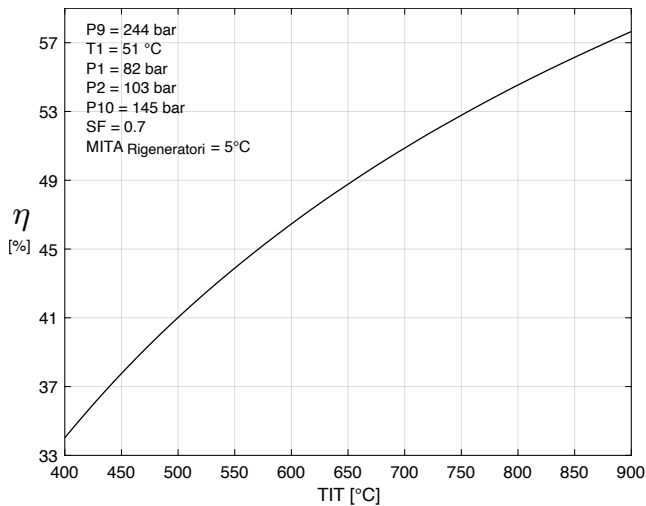


Figura 14: Relazione TIT-rendimento.

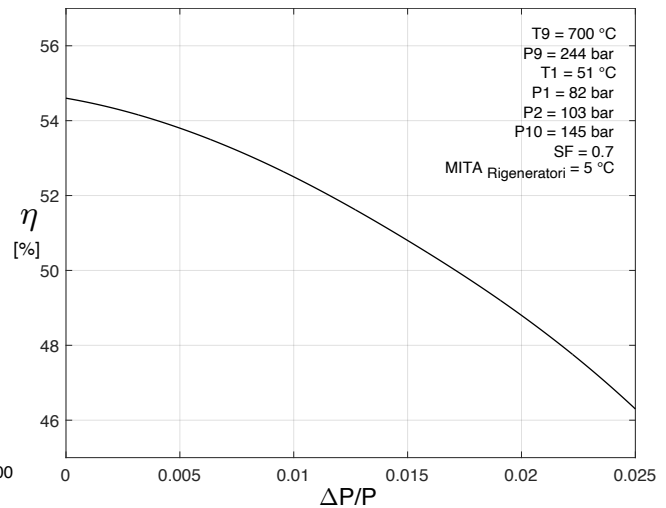


Figura 15: Relazione tra le perdite di carico e il rendimento. In questo grafico viene attribuito lo stesso valore di perdita di carico ad ogni componente del ciclo.

Viene inoltre effettuato uno studio relativo al legame tra il rapporto di compressione e il rendimento. All'aumentare del rapporto di compressione diminuiscono le irreversibilità della fase di introduzione di calore, in quanto diminuisce la differenza di temperatura relativa allo scambio termico. Parallelamente, aumentano le irreversibilità delle turbomacchine e diminuisce la temperatura allo scarico della turbina. Una riduzione di tale temperatura causa una diminuzione delle irreversibilità associate alla rigenerazione. Da questa analisi deriva la curva rappresentata in figura 16, la quale presenta un rapporto di compressione ottimo pari a 250 bar.

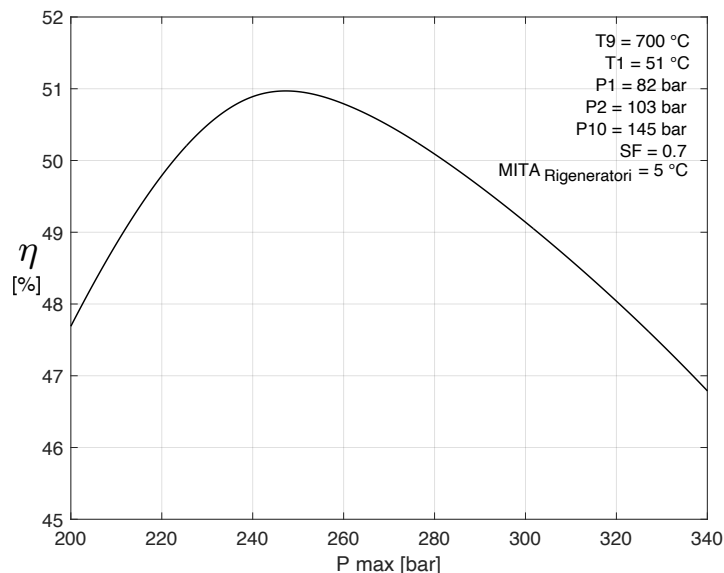


Figura 16: Relazione tra la pressione massima e il rendimento.

Un ulteriore parametro decisivo per l'ottimizzazione delle prestazioni d'impianto è la pressione minima del ciclo. In particolare, è fondamentale analizzare il comportamento dell'impianto al variare della pressione minima (P1) e della pressione allo scarico del primo compressore (P2). Si è notato che minime variazioni di questi valori causano rilevanti fluttuazioni delle prestazioni

d'impianto. La ragione di tale comportamento è legata al fatto che la fase di compressione avviene nei pressi del punto critico: zona in cui piccoli spostamenti sul piano T-s comportano grandi variazioni delle proprietà termodinamiche del fluido di lavoro. La pressione minima presenta un valore di ottimo (82 bar) in quanto diminuendo la pressione allo scarico della turbina (P12) aumenta il lavoro estratto da quest'ultima, ma diminuisce la densità del fluido in ingresso al primo compressore. Analogamente, anche la pressione nel punto 2 presenta un valore di ottimo. La scelta del valore di questa pressione deve tener conto del fatto che una pressione eccessivamente alta allo scarico del primo compressore aumenterebbe le irreversibilità dell'ultimo tratto della prima fase di compressione, in quanto avverrebbe a temperature elevate. Allo stesso modo, una pressione eccessivamente bassa allo scarico del primo compressore peggiorerebbe le prestazioni del secondo compressore, alzandone le temperature dell'ultimo tratto di compressione. Come risultato di questo trade-off si ottiene una pressione di scarico del primo compressore pari a 103 bar.

| Risultati | |
|---|-----------|
| Lavoro specifico primo compressore | 10 kJ/kg |
| Lavoro specifico secondo compressore | 35 kJ/kg |
| Lavoro specifico compressore per ricompressione | 87 kJ/kg |
| Lavoro specifico turbina | 174 kJ/kg |
| Lavoro specifico netto | 116 kJ/kg |
| Input termico specifico | 229 kJ/kg |
| Rendimento | 50,9 % |

TIT = 700 °C
P9 = 244 bar
T1 = 51 °C
P1 = 82 bar
P2 = 103 bar
P10 = 145 bar
MITA = 5 °C
UA/Q = 0.067 1/K

Tabella 8: Risultati per l'impianto con rigenerazione, ricompressione, interrefrigerazione e reheating.

3. Ciclo termodinamico con miscela CO₂/N₂O₄

L'impianto analizzato opera con una miscela composta da CO₂ e N₂O₄. L'introduzione del fluido reattivo determina la realizzazione di una particolare configurazione di ciclo e consente un miglioramento delle prestazioni d'impianto.

Per via dell'elevata temperatura critica del tetrossido di azoto (158 °C), è possibile progettare un impianto a condensazione. Questo processo è difficilmente attuabile per i cicli a CO₂ pura, in quanto l'anidride carbonica presenta una temperatura critica molto bassa.

Il tetrossido di azoto compie delle reazioni di dissociazione in fase di introduzione di calore e si ricombina nelle fasi di cessione calore. Questo comportamento causa una riduzione del lavoro di compressione e un aumento del lavoro di espansione.

Contrariamente, se si analizzano singolarmente i componenti adibiti alla compressione e all'espansione del fluido, si nota che l'avanzamento delle reazioni all'interno delle turbomacchine

causa un peggioramento delle prestazioni. In particolare, durante l'espansione in turbina, si sperimenta una ricombinazione delle molecole NO e O₂ in NO₂ e, di conseguenza, si nota una riduzione del lavoro estratto.

Inoltre, nei processi di scambio termico, il calore viene trasferito sia tramite variazione di temperatura del fluido sia tramite l'avanzamento di reazioni endotermiche ed esotermiche. Questo fenomeno consente di introdurre molto calore senza aumentare la portata di fluido di lavoro. Come conseguenza, si ottiene un ciclo ad alta densità di potenza.

Un ulteriore e fondamentale effetto dovuto all'introduzione del tetrossido di azoto riguarda il profilo di scambio termico della fase di rigenerazione. Tale profilo consente di attuare un particolare processo di ricomprensione che permette di ridurre notevolmente le irreversibilità della fase di recupero termico.

3.1 Proprietà del tetrossido di azoto

Il fluido di lavoro analizzato è costituito da una miscela di N₂O₄ e CO₂. In condizioni di equilibrio fisico-chimico ed a temperatura e pressione ambiente, il tetrossido di azoto è costituito da una miscela di tetrossido di diazoto e diossido di azoto N₂O₄ ⇌ 2NO₂. Questa miscela presenta temperature di ebollizione e di fusione rispettivamente di 22°C e -11°C. A pressione atmosferica e nel range di temperatura 30-130 °C, il sistema è caratterizzato dalla singola reazione N₂O₄ ⇌ 2NO₂. Quando si raggiunge la temperatura di 130°C il diossido di azoto inizia la dissociazione in ossido di azoto e ossigeno, secondo la reazione 2NO₂ ⇌ 2NO + O₂. Nelle figure 17 e 18 è riportata la variazione della composizione del sistema N₂O₄/NO₂/NO/O₂ in funzione della temperatura e della pressione.

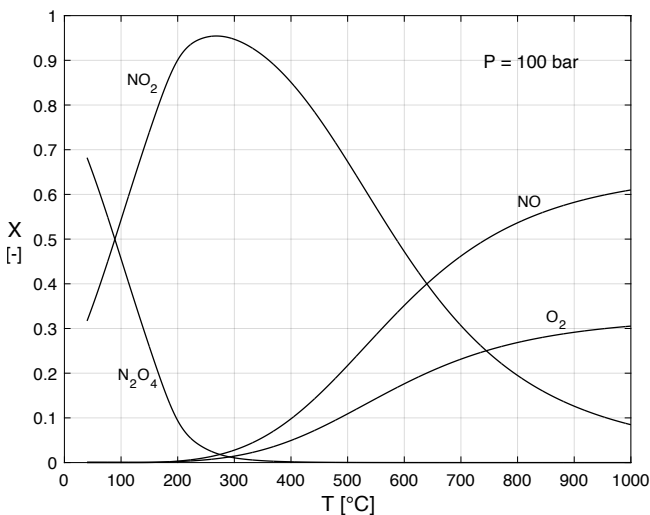


Figura 17: Composizione della miscela al variare della temperatura.

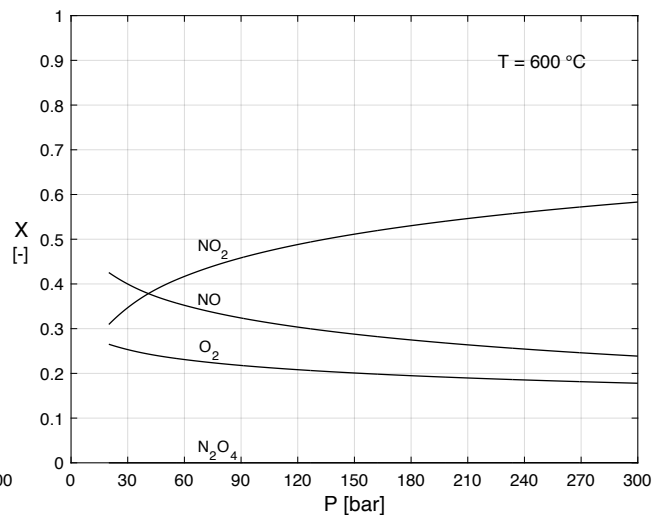


Figura 18: Composizione della miscela al variare della pressione.

La termodinamica del sistema è regolata dalle seguenti equazioni:

$$K_{eq} = \exp\left(-\frac{\Delta G_R^0}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta H_R^0 - T\Delta S_R^0}{RT}\right) \quad (1)$$

Per la reazione $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$:

$$K_P = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}} = \frac{X_{NO_2}^2 * P}{1 - X_{NO_2}} \rightarrow X_{NO_2} = \frac{-K_P + \sqrt{K_P^2 + 4PK_P}}{2P} \quad (2)$$

$$\text{Per la reazione } 2\text{NO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{O}_2: K_p = \frac{P_{\text{NO}}^2 * P_{\text{O}_2}}{P_{\text{NO}_2}^2} = \frac{(X_{\text{NO}}P)^2(1-X_{\text{NO}_2}-X_{\text{NO}})P}{(X_{\text{NO}_2}P)^2} = \frac{X_{\text{NO}}^2(1-X_{\text{NO}_2}-X_{\text{NO}})P}{X_{\text{NO}_2}^2} \quad (3)$$

Piccoli incrementi di temperatura causano un rilevante spostamento dell'equilibrio verso la dissociazione delle molecole N_2O_4 e NO_2 in quanto la relazione tra la costante di equilibrio e la temperatura è di tipo esponenziale. La relazione tra la composizione del sistema e la pressione è spiegata dal principio di Le Chatelier: un aumento di pressione determina lo spostamento dell'equilibrio verso il lato della reazione in cui è minore il numero di molecole presenti. È possibile notare che, come riportato nella figura 17, la composizione del sistema è fortemente dipendente dalla temperatura. Invece, variando la pressione, si notano delle variazioni di composizione moderate, come mostrato nella figura 18. La concentrazione di NO_2 raggiunge il valore massimo a circa $300\text{ }^\circ\text{C}$, poi si decompone in NO e O_2 . A $700\text{ }^\circ\text{C}$, la frazione molare di NO è il 46% della miscela, NO_2 è il 31% e il rimanente 23% è costituito da O_2 . Occorre specificare che la temperatura e la pressione scelte per la creazione di questi grafici ($600\text{ }^\circ\text{C}$ e 100 bar) rappresentano approssimativamente le condizioni di funzionamento della turbina del ciclo termodinamico analizzato successivamente.

Le proprietà termodinamiche del tetrossido di azoto, a differenti temperature e pressioni, furono calcolate negli anni passati e sono disponibili nei seguenti articoli: [16, 17]. In questo elaborato, tutti i calcoli termodinamici sono svolti col software Aspen Plus V.14 e vengono validati dalla comparazione con i dati presenti in letteratura. Il metodo di calcolo adottato consiste nell'utilizzo delle equazioni di stato Peng-Robinson con i coefficienti di interazione binaria K_{ij} assunti pari a zero. Inoltre, essendo $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{O}_2$ un sistema reattivo, occorre analizzare la velocità delle reazioni. Risultati sperimentali affermano che la reazione $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ è molto veloce, con tempi di reazione di circa $10^{-8}/10^{-6}$ secondi, mentre la reazione $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{O}_2$, con tempi di reazione di circa $10^{-3}/10^{-1}$ secondi, è più lenta [18]. Per semplicità, in questo elaborato, ogni stato termodinamico è considerato all'equilibrio chimico. Tale assunzione coincide con lo stato reale del sistema per i processi di scambio termico, in quanto quest'ultimi avvengono all'interno di componenti caratterizzati da tempi di residenza sufficientemente lunghi. Sono invece necessarie ulteriori analisi sulle turbomacchine.

3.1.1 Compatibilità coi materiali

N_2O_4 è un gas molto aggressivo chimicamente, specialmente in presenza di piccole quantità di acqua. Perciò, alcune parti dell'impianto potrebbero essere esposte a corrosione. Negli anni 60/70 del secolo scorso, in Unione Sovietica, furono svolti degli studi riguardanti la resistenza dei materiali alla corrosione [19]. Tali studi affermano che, per temperature fino a $700\text{ }^\circ\text{C}$, gli acciai con aggiunta di cromo (10%) presentano la miglior resistenza alla corrosione. Ad oggi sono disponibili molti acciai austenitici con alto contenuto di cromo (20-30%) e sono impiegati nella realizzazione di impianti chimici che prevedono ambienti molto corrosivi. Inoltre, essendo il tetrossido di azoto usato come ossidante per il propellente per razzi, la compatibilità coi materiali a bassa temperatura è stata dettagliatamente analizzata nel seguente studio: [20].

3.1.2 Impatto sulla salute e sull'ambiente

Il tetrossido di azoto, a temperatura ambiente, è all'equilibrio col diossido di azoto. NO_2 è un composto irritante che, ad alte concentrazioni, causa infiammazioni al sistema respiratorio. Ad alte temperature, come mostrato nella figura 17, è favorita la produzione di ossido di azoto. Questa molecola se presente in ambiente in concentrazioni moderate non è considerata pericolosa per la

salute. Inoltre, il diossido di azoto e l'ossido di azoto sono considerati gas serra perché, nella troposfera, promuovono la formazione di ozono che ha un effetto radiativo positivo. Il parametro principale per la determinazione dell'impatto di un gas sul riscaldamento globale è il Global Warming Potential, ma il calcolo di questo indice per gli ossidi di azoto (NO_2 e NO) presenta molte difficoltà, come riportato nell'articolo [21].

3.2 Analisi della configurazione d'impianto

Analogamente ai cicli a CO_2 pura, l'impianto operante con il fluido reattivo è analizzato col software Aspen Plus. Per questa configurazione è necessario creare un modello che analizzi le reazioni chimiche e i processi termodinamici simultaneamente. Per fare ciò occorre frazionare le fasi del ciclo in step: vengono alternati componenti relativi ai processi termodinamici (ad esempio turbine, compressori, pompe e scambiatori di calore) con componenti adibiti alla valutazione delle reazioni chimiche. Quest'ultimi sono i reattori "RGibbs", i quali calcolano le condizioni di equilibrio chimico minimizzando l'energia libera di Gibbs.

L'impianto analizzato ha una configurazione a condensazione ed è caratterizzato dalla presenza della fase di ricompressione e reheating. I parametri d'impianto assegnati sono uguali a quelli relativi ai cicli a CO_2 pura e sono elencati nella tabella 1.

Il primo effetto relativo alla miscelazione di CO_2 e N_2O_4 consiste nella possibilità di regolare il punto critico del fluido di lavoro. Nello specifico, all'aumentare della concentrazione di tetrossido di azoto aumenta la temperatura critica. I valori della temperatura e pressione critica dei componenti della miscela sono riportati nella tabella 9.

| | T_{cr} (°C) | P_{cr} (bar) |
|------------------------|---------------|----------------|
| N_2O_4 | 158,2 | 99,8 |
| NO_2 | 158,0 | 101,3 |
| NO | -93,0 | 64,8 |
| O_2 | -118,6 | 50,4 |
| CO_2 | 31,1 | 73,8 |

Tabella 9: Proprietà critiche dei componenti del fluido di lavoro.

Le curve di saturazione per i sistemi costituiti da puro tetrossido di azoto, da una miscela di CO_2 e $\text{N}_2\text{O}_4/\text{NO}_2/\text{NO}/\text{O}_2$ e da CO_2 pura sono riportate nella figura 19. Occorre specificare che la fase di condensazione per le miscele di fluidi non è isoterma, bensì è caratterizzata da un ΔT di "glide". Tale parametro è rappresentato dalla differenza tra la temperatura di rugiada e la temperatura di bolla alla pressione di esercizio del condensatore.

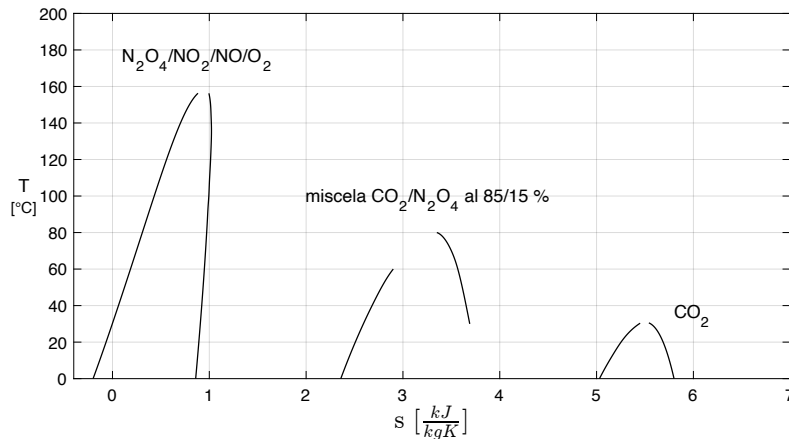


Figura 19: Curve di saturazione per i sistemi $N_2O_4/NO_2/NO/O_2$, miscela di 85% CO_2 e 15% $N_2O_4/NO_2/NO/O_2$ e CO_2 pura.

All'inizio della fase di compressione si ha una portata molare di 3,2 kmol/s mentre all'inizio della fase di espansione tale valore aumenta a 6,3 kmol/s.

Da questa analisi si deduce che le reazioni compiute dal fluido di lavoro apportano un contributo positivo al ciclo termodinamico. È altresì importante capire il comportamento della miscela durante i singoli processi termodinamici; in particolare, è necessario analizzare il processo di espansione. La variazione della composizione del fluido di lavoro durante tale fase è riportata nella figura 20.

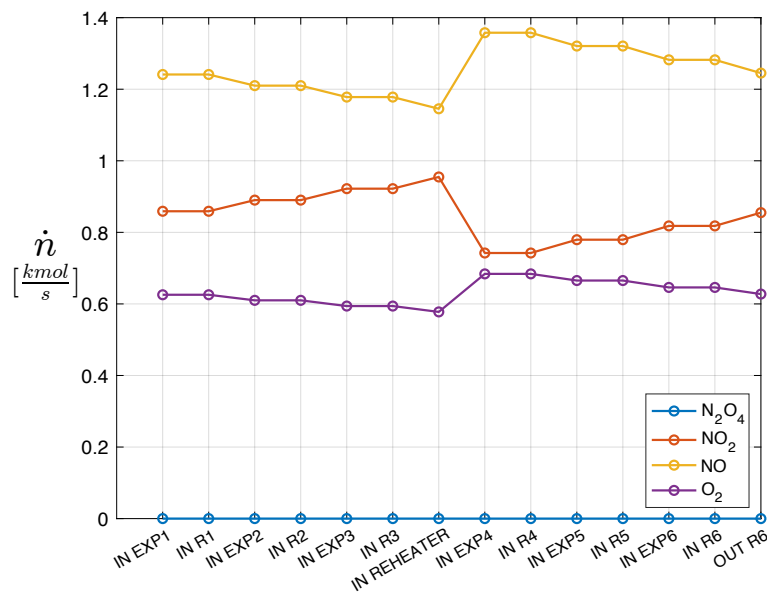


Figura 20: Composizione del tetrossido di azoto durante la fase di espansione.

Con l'avanzare della fase di espansione si nota una leggera diminuzione della portata molare, in quanto le condizioni termodinamiche alle quali opera la turbina favoriscono la ricombinazione delle molecole NO e O_2 , generando NO_2 . Questo fenomeno causa una lieve contrazione volumetrica del fluido, con la conseguente penalizzazione del lavoro estratto dalla turbina.

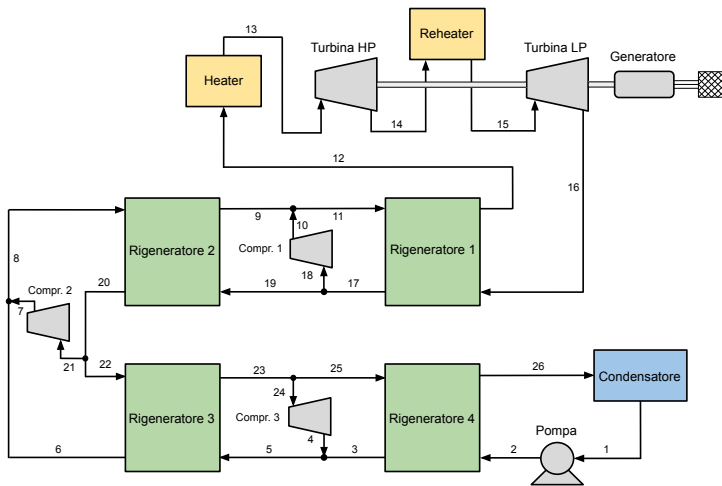


Figura 21: Schema d'impianto del ciclo a fluido reattivo.

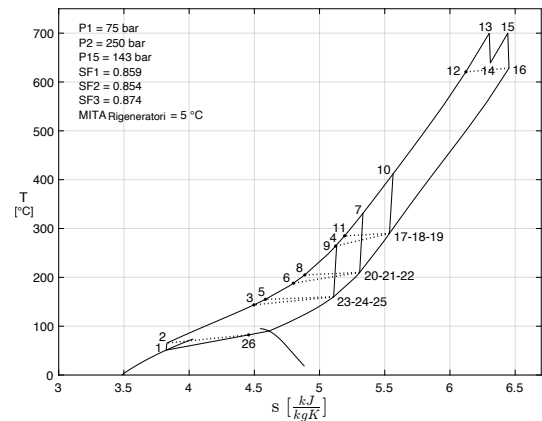


Figura 22: Diagramma T-s del ciclo a fluido reattivo.

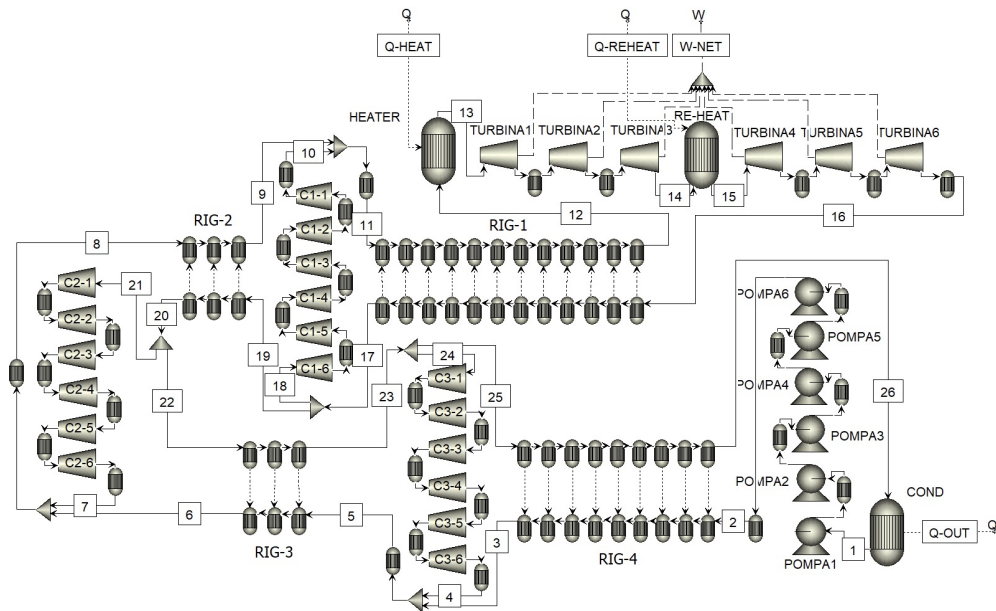


Figura 23: Schema utilizzato su Aspen Plus per lo studio della configurazione a fluido reattivo.

Nella configurazione d'impianto riportata nella figura 21 il fluido di lavoro entra nella pompa in condizioni di liquido saturo (stato 1) ed esce alla pressione massima del ciclo (250 bar). Successivamente il fluido percorre il lato freddo degli scambiatori adibiti al recupero termico. La rigenerazione è divisa in quattro fasi intervallate da tre blocchi di ricompressione. Inizia ora la fase di introduzione di calore, al termine della quale il fluido di lavoro si trova alla temperatura massima del ciclo (stato 13). Il componente successivo è la turbina. Quest'ultima è costituita da un blocco di alta pressione e da uno di bassa pressione e fra di essi è posto il reheater. Il fluido percorre ora il lato caldo dei rigeneratori. In questo tratto sono presenti tre punti di prelievo del fluido di lavoro. Il flusso prelevato viene elaborato da tre compressori (C1, C2, C3 nella figura 21), i quali immettono il fluido nel lato freddo della fase di rigenerazione. Infine, il ciclo si chiude con il processo di condensazione.

Nella simulazione della fase di rigenerazione, i flussi coinvolti vengono elaborati da due linee di reattori RGibbs collegati in serie, come visibile nella figura 23. Al fine di ottenere un diagramma di

scambio termico accurato, occorre impiegare un numero elevato di reattori. In particolare, la rigenerazione viene suddivisa in step di circa 15 °C. Il modello prevede che i reattori posti sul lato caldo siano caratterizzati da un flusso di calore uscente dovuto al raffreddamento del fluido e alle reazioni esotermiche. Tale flusso di calore viene immesso nei reattori posti sul lato freddo, con il conseguente riscaldamento del fluido e avanzamento delle reazioni endotermiche.

| Stato | Temperatura [°C] | Pressione [bar] | $\frac{\dot{m}_i}{\dot{m}_{TOTALE}}$ | $X_{N_2O_4}$ | X_{NO_2} | X_{NO} | X_{O_2} | X_{CO_2} |
|-------|------------------|-----------------|--------------------------------------|--------------|------------|----------|-----------|------------|
| 1 | 51 | 75,1 | 0,641 | 0,1472 | 0,1271 | 0 | 0,0010 | 0,7247 |
| 2 | 65,8 | 250 | 0,641 | 0,1372 | 0,1434 | 0 | 0,0010 | 0,7184 |
| 3 | 143,6 | 249,2 | 0,641 | 0,0639 | 0,2630 | 0 | 0,0010 | 0,6721 |
| 4 | 267,1 | 250 | 0,093 | 0,0063 | 0,3517 | 0,0045 | 0,0031 | 0,6343 |
| 5 | 155,0 | 249,2 | 0,734 | 0,0540 | 0,2792 | 0 | 0,0010 | 0,6658 |
| 6 | 188,1 | 248,9 | 0,734 | 0,0293 | 0,3192 | 0,0004 | 0,0011 | 0,6501 |
| 7 | 332,0 | 250 | 0,125 | 0,0019 | 0,3469 | 0,0146 | 0,0082 | 0,6283 |
| 8 | 205,0 | 248,9 | 0,859 | 0,0212 | 0,3319 | 0,0008 | 0,0013 | 0,6448 |
| 9 | 264,0 | 248,6 | 0,859 | 0,0067 | 0,3515 | 0,0043 | 0,0030 | 0,6346 |
| 10 | 412,8 | 250 | 0,141 | 0,0005 | 0,3193 | 0,0400 | 0,0208 | 0,6194 |
| 11 | 285,0 | 248,6 | 1 | 0,0045 | 0,3523 | 0,0066 | 0,0042 | 0,6325 |
| 12 | 620,8 | 247,5 | 1 | 0 | 0,1846 | 0,1544 | 0,0780 | 0,5830 |
| 13 | 700,0 | 243,8 | 1 | 0 | 0,1355 | 0,1959 | 0,0987 | 0,5699 |
| 14 | 639,0 | 145,0 | 1 | 0 | 0,1518 | 0,1821 | 0,0919 | 0,5742 |
| 15 | 700,0 | 142,8 | 1 | 0 | 0,1161 | 0,2123 | 0,1069 | 0,5647 |
| 16 | 628,5 | 77,8 | 1 | 0 | 0,1349 | 0,1964 | 0,0990 | 0,5697 |
| 17 | 290 | 77,3 | 1 | 0,0014 | 0,3484 | 0,0141 | 0,0079 | 0,6282 |
| 18 | 290 | 77,3 | 0,141 | 0,0014 | 0,3484 | 0,0141 | 0,0079 | 0,6282 |
| 19 | 290 | 77,3 | 0,859 | 0,0014 | 0,3484 | 0,0141 | 0,0079 | 0,6282 |
| 20 | 210 | 77,1 | 0,859 | 0,0089 | 0,3495 | 0,0028 | 0,0023 | 0,6365 |
| 21 | 210 | 77,1 | 0,125 | 0,0089 | 0,3495 | 0,0028 | 0,0023 | 0,6365 |
| 22 | 210 | 77,1 | 0,734 | 0,0089 | 0,3495 | 0,0028 | 0,0023 | 0,6365 |
| 23 | 160,0 | 77,0 | 0,734 | 0,0320 | 0,3145 | 0,0006 | 0,0012 | 0,6517 |
| 24 | 160,0 | 77,0 | 0,093 | 0,0320 | 0,3145 | 0,0006 | 0,0012 | 0,6517 |
| 25 | 160,0 | 77,0 | 0,641 | 0,0320 | 0,3145 | 0,0006 | 0,0012 | 0,6517 |
| 26 | 82,2 | 76,6 | 0,641 | 0,1308 | 0,1538 | 0 | 0,0010 | 0,7144 |

Tabella 10: Stati termodinamici del ciclo a fluido reattivo.

Un'ulteriore e fondamentale analisi riguarda l'individuazione del rapporto di miscela ottimo CO_2/N_2O_4 . La relazione tra il rendimento d'impianto e la frazione molare di CO_2 è riportata nella

figura 24. Per la realizzazione di tale grafico il sistema $N_2O_4/NO_2/NO/O_2$ viene considerato come completamente ricombinato in N_2O_4 . La miglior composizione molare del fluido di lavoro è calcolata pari a 77 % di CO_2 e 23 % di N_2O_4 .

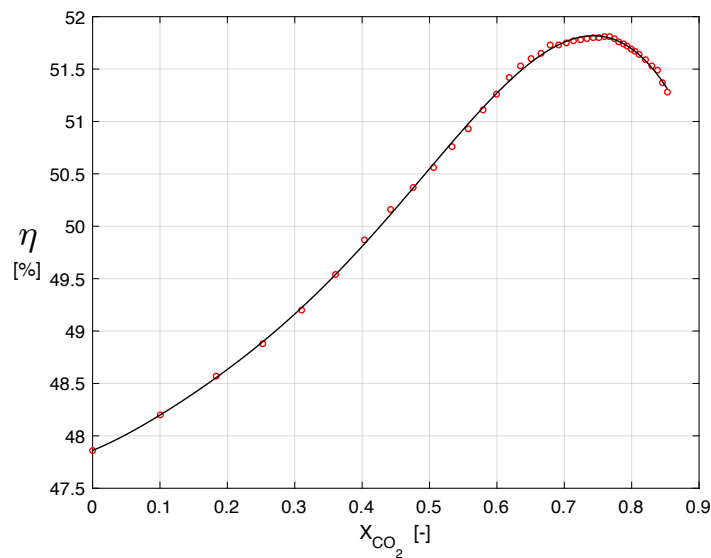


Figura 24: Relazione tra la frazione molare di CO_2 in miscela e il rendimento d’impianto.

Inoltre, al fine di massimizzare il rendimento dell’impianto, occorre ottimizzare le pressioni di esercizio del ciclo. La relazione tra le prestazioni d’impianto e la pressione massima del ciclo è analoga a quella relativa ai cicli a CO_2 pura e viene riportata nella figura 25. Invece, la pressione minima è scelta in modo tale da avere il fluido in condizioni di liquido saturo a 51 °C in ingresso alla pompa.

Un’altra relazione che presenta un andamento analogo a quello relativo ai cicli a CO_2 è la curva TIT/η , il cui grafico è presentato nella figura 26.

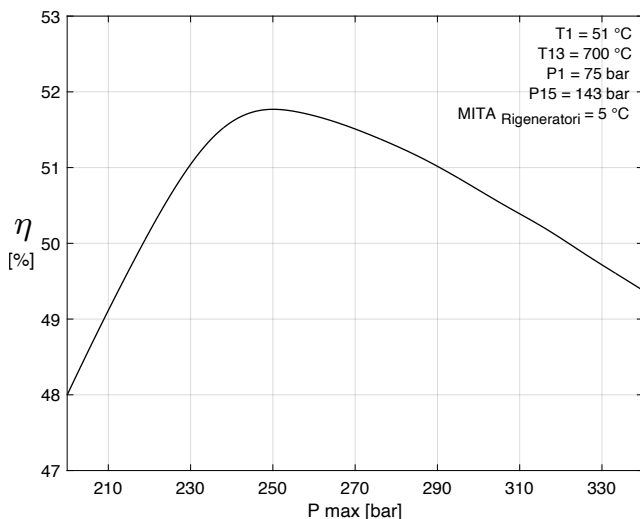


Figura 25: Relazione tra la pressione massima e il rendimento d’impianto.

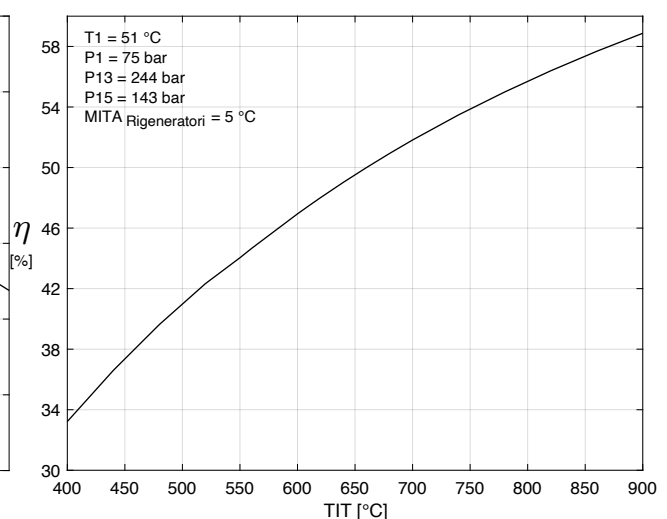


Figura 26: Relazione tra la temperatura di ingresso in turbina e il rendimento d’impianto.

Nella figura 27 è riportata l'influenza delle perdite di carico sul rendimento dell'impianto. Paragonando le curve $\eta - \Delta P/P$ del ciclo a CO_2 pura e del ciclo a fluido reattivo si può affermare che l'impianto operante con la miscela $\text{CO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ è meno sensibile alle perdite di carico rispetto alla configurazione con pura CO_2 .

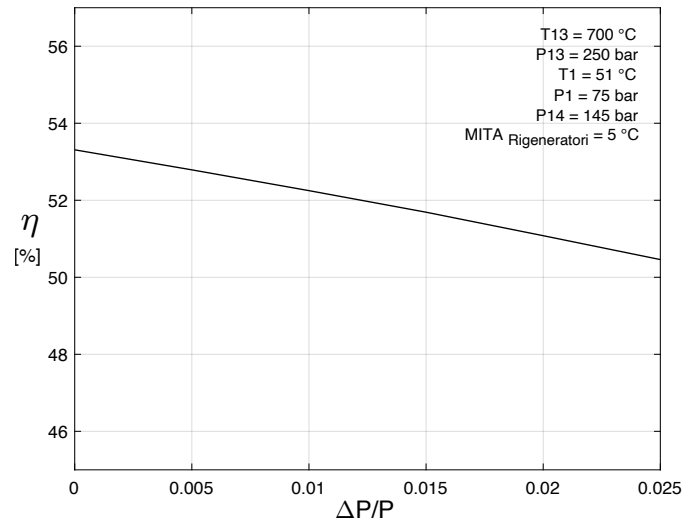


Figura 27: Relazione tra le perdite di carico e il rendimento d'impianto. Per semplicità, per la realizzazione di questo grafico viene assegnato lo stesso valore di perdita di carico ad ogni componente dell'impianto.

3.2.1 Analisi sul processo di rigenerazione

Viene ora presentato uno studio relativo alla fase di rigenerazione. Come per i cicli a CO_2 pura, in questa configurazione i rigeneratori ricoprono un ruolo fondamentale nell'ottimizzazione dell'impianto. I diagrammi T-Q relativi al recupero termico sono riportati nelle figure 28 e 29.

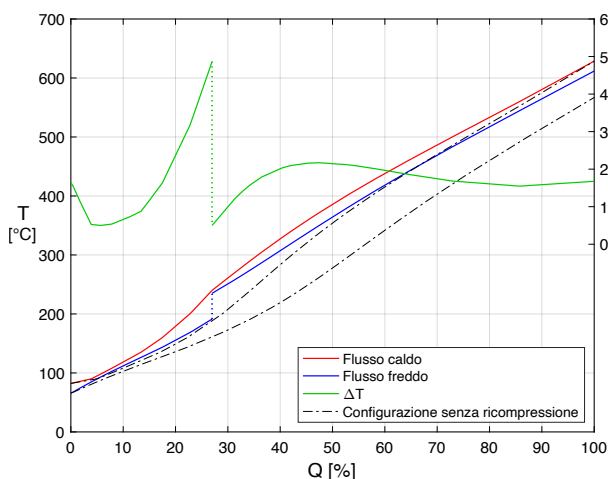


Figura 28: Diagramma T-Q della rigenerazione con uno step di ricompressione.

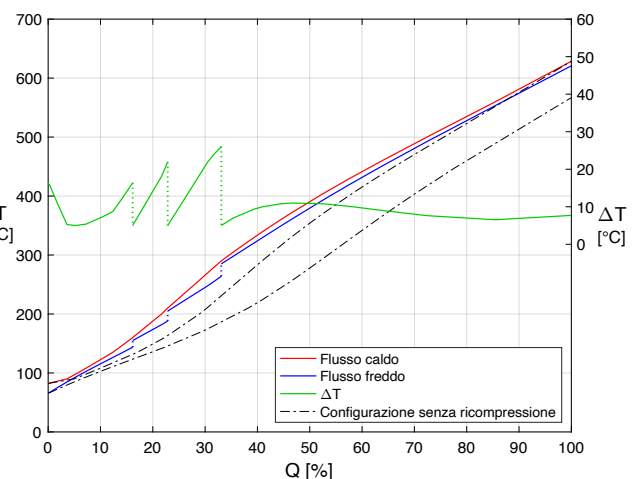


Figura 29: Diagramma T-Q della rigenerazione con tre step di ricompressione.

Le linee dei flussi relative alla rigenerazione presentano una marcata variazione di pendenza lungo il processo di scambio termico. Il rigeneratore di alta temperatura è caratterizzato da curve pressoché

parallele, mentre quelle relative allo scambio termico di bassa temperatura hanno pendenza differente. Questo fenomeno è dovuto all'avanzamento delle reazioni chimiche che coinvolgono il fluido di lavoro. La variazione della composizione molare causa una variazione del calore specifico della miscela. Nella figura 30 è riportato il profilo del calore specifico in relazione alla frazione di calore scambiata, mentre nella tabella 11 sono elencati i valori del calore specifico dei componenti in miscela. L'andamento del C_p nel processo di rigenerazione mostra che tale parametro assume un valore molto simile tra i due flussi nella fase ad alta temperatura; mentre, a bassa temperatura, si genera una differenza marcata. Inoltre, il flusso caldo risente di un repentino aumento del C_p nei pressi dell'estremità fredda del blocco di rigenerazione. Questo effetto è dovuto all'inizio della fase di condensazione della miscela.

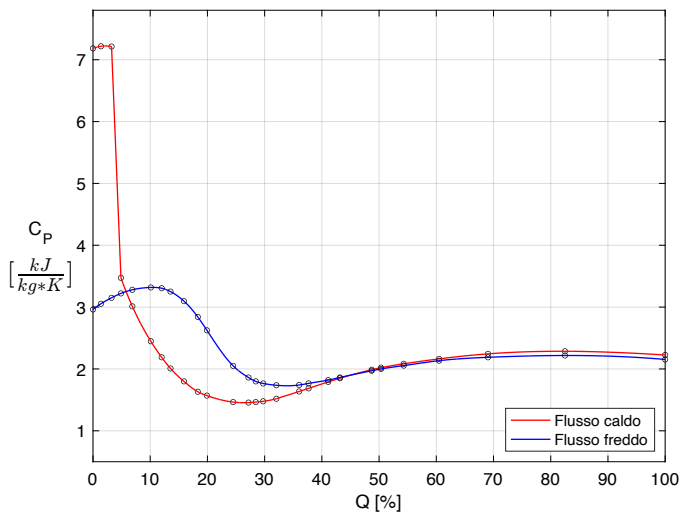


Figura 30: Calore specifico dei flussi nei rigeneratori.

| | $C_{P_l}^0 \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kgK}} \right]$ | $C_{P_v}^0 \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kgK}} \right]$ |
|------------------------|---|---|
| N_2O_4 | 1,95 | 0,89 |
| NO_2 | 2,96 | 0,82 |
| NO | 1,57 | 1,00 |
| O_2 | 1,10 | 0,92 |
| CO_2 | 1,91 | 0,85 |

Tabella 11: Calore specifico dei componenti della miscela.

I profili di temperatura appena analizzati consentono di attuare un innovativo processo di ricompressione del fluido di lavoro. Come visibile nello schema d'impianto in figura 21 e nel diagramma di scambio termico in figura 28, il fluido viene prelevato dal lato caldo del rigeneratore, viene compresso e viene introdotto nel lato freddo. Nel punto di immissione sul lato freddo avviene la miscelazione tra il flusso proveniente dal compressore e il flusso proveniente dal rigeneratore. Si ha così una discontinuità sul diagramma di scambio termico, la quale causa una riduzione della differenza di temperatura tra il flusso freddo e il flusso caldo nel tratto successivo alla miscelazione. Questa tecnica consente di ridurre notevolmente le irreversibilità di scambio termico.

Per attuare il processo di ricompressione appena presentato è necessario introdurre un compressore. Questo componente comprime un gas con volume specifico elevato, in quanto la compressione avviene a temperature elevate. Tuttavia, la potenza richiesta dal compressore rimane contenuta in quanto elabora una piccola portata.

Con l'introduzione di questa tecnica si è notato un miglioramento del rendimento d'impianto. Inoltre, viene svolta un'analisi sulle configurazioni d'impianto con più flussi di ricompressione: nella figura 29 è riportato il diagramma di scambio termico per l'impianto con tre step di ricompressione. I risultati ottenuti, riportati nella figura 31 e nella tabella 12, evidenziano che all'aumentare del numero di step di ricompressione aumenta il rendimento d'impianto. Parallelamente all'incremento di rendimento si ha anche un aumento dell'area di scambio termico richiesta.

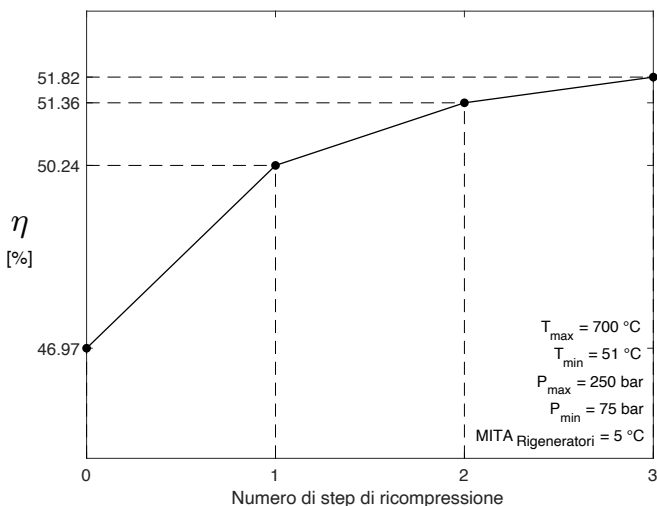


Figura 31: Relazione tra il numero di step di ricompressione e il rendimento d'impianto.

| Numero di step di ricompressione | $\frac{UA}{P_{el}} \left[\frac{kW_{th}}{K * MW_{el}} \right]$ |
|----------------------------------|--|
| 0 | 259 |
| 1 | 400 |
| 2 | 579 |
| 3 | 787 |

Tabella 12: Relazione tra il numero di step di ricompressione e l'area di scambio termico dei rigeneratori. Il parametro MITA per il recupero termico è posto pari a 5 °C.

| Risultati | |
|---------------------------------|-------------|
| Lavoro specifico della pompa | 18,9 kJ/kg |
| Lavoro specifico compressore C1 | 156,4 kJ/kg |
| Lavoro specifico compressore C2 | 126,5 kJ/kg |
| Lavoro specifico compressore C3 | 102,2 kJ/kg |
| Lavoro specifico turbina | 208,1 kJ/kg |
| Lavoro specifico netto | 148,6 kJ/kg |
| Input termico specifico | 286,8 kJ/kg |
| Rendimento | 51,8 % |

| |
|--------------------------|
| TIT = 700 °C |
| P13 = 244 bar |
| T1 = 51 °C |
| P1 = 75 bar |
| P15 = 143 bar |
| MITA Rigeneratori = 5 °C |
| $X_{CO_2} = 0,77$ |
| $X_{N_2O_4} = 0,23$ |

Tabella 13: Risultati per l'impianto a fluido reattivo.

4. Conclusioni

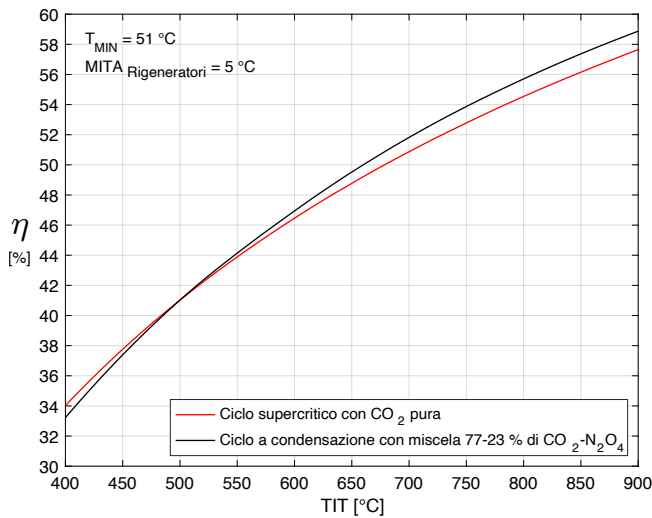


Figura 32: Confronto tra la relazione TIT/η del ciclo a CO_2 pura con quella del ciclo a miscela reattiva CO_2/N_2O_4 .

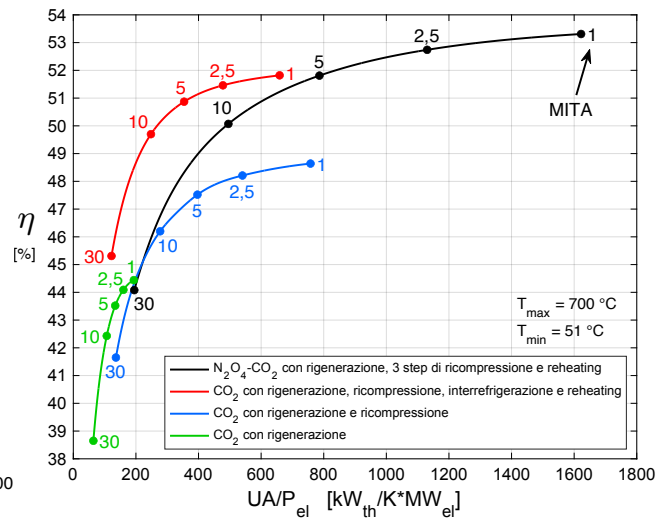


Figura 33: In questa figura vengono riportate le relazioni tra il rendimento e il parametro UA dei rigeneratori per unità di potenza elettrica prodotta per ogni configurazione analizzata.

Dalle analisi condotte è emerso che, come mostrato dal grafico nella figura 32, la scelta della miglior configurazione d'impianto dipende dalla fonte termica disponibile. Se si dispone di una fonte termica ad alta temperatura ($TIT > 500 \text{ }^\circ\text{C}$), la configurazione col rendimento maggiore è quella a fluido reattivo. Viceversa, con fonti termiche a bassa temperatura è preferibile l'impiego di impianti a CO_2 supercritica. Inoltre, il ciclo operante con la miscela CO_2/N_2O_4 è caratterizzato da un lavoro utile specifico maggiore rispetto ai cicli a CO_2 . Questo aspetto, a parità di potenza elettrica prodotta, consente all'impianto a fluido reattivo di elaborare una portata minore di fluido di lavoro.

La complessità dell'impianto a fluido inerte e dell'impianto con la miscela CO_2/N_2O_4 è pressoché equivalente. La fase di compressione del ciclo a fluido reattivo è costituita da una pompa e da tre compressori, mentre la compressione nell'impianto a fluido inerte avviene solamente con tre compressori. Occorre però specificare che i compressori del ciclo a fluido reattivo sono di piccole dimensioni in quanto elaborano una portata molto bassa (ognuno comprime circa il 15% della portata totale). Inoltre, il ciclo supercritico a CO_2 presenta uno scambiatore di calore aggiuntivo: l'intercooler. Nella figura 33 è riportata un'analisi sul rapporto tra la superficie di scambio dei rigeneratori e il rendimento d'impianto. Da tale studio si deduce che il ciclo a fluido reattivo, per ottenere rendimenti elevati, necessita di rigeneratori molto grandi. Nello specifico, l'area di scambio termico richiesta dal rigeneratore operante con la miscela CO_2/N_2O_4 è doppia rispetto a quella richiesta dal rigeneratore a fluido inerte (considerando lo stesso valore per il parametro MITA).

Inoltre, il ciclo supercritico a CO_2 presenta delle criticità nel funzionamento in condizioni di off-design. Le prestazioni di tale impianto sono fortemente dipendenti dalla posizione dei punti a temperatura minima sul piano T-s. Un piccolo spostamento di tali punti comporta una rilevante fluttuazione del rendimento d'impianto. La configurazione a fluido reattivo non risente di questo problema in quanto, con l'introduzione della condensazione, il fluido di lavoro non si avvicina al punto critico.

Come analisi successiva è necessario svolgere uno studio sulla fattibilità economica della configurazione a fluido reattivo.

In conclusione, si può affermare che, sotto l'aspetto termodinamico, gli impianti operanti con la miscela CO₂/N₂O₄ rappresentano una valida alternativa all'affermata tecnologia dei cicli supercritici a CO₂.

| | Input termico specifico [$\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$] | Lavoro utile specifico [$\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$] | Parametro UA dei rigeneratori per unità di potenza elettrica prodotta $\frac{UA}{P_{el}}$ [$\frac{\text{kW}_{th}}{\text{K} \cdot \text{MW}_{el}}$] | Rendimento [%] |
|---|--|---|---|----------------|
| Ciclo a CO ₂ puramente rigenerativo | 286,3 | 115,2 | 133,9 | 43,9 |
| Ciclo a CO ₂ con rigenerazione e ricomprensione | 196,2 | 93,1 | 396,5 | 47,5 |
| Ciclo a CO ₂ con rigenerazione, ricomprensione, interrefrigerazione e reheating | 228,8 | 115,7 | 353,9 | 50,9 |
| Ciclo con miscela CO ₂ /N ₂ O ₄ con tre step di ricomprensione | 286,8 | 148,6 | 786,2 | 51,8 |

Tabella 14: In questa tabella è riportato il confronto tra le configurazioni d'impianto analizzate. La temperatura massima è 700 °C, mentre quella minima è 51 °C. Inoltre, il parametro MITA dei rigeneratori è pari a 5 °C.

Riferimenti bibliografici

- [1] "World Energy Outlook 2022", IEA, Parigi 2022.
- [2] "Global Energy Outlook 2024: Peaks or Plateaus?", rff.org, aprile 2024.
- [3] "Experimental study on steady-state operation of organic Rankine cycle system under different operating conditions", Scopus.com, Sun Jian, Peng Bin, School of Mechanical & Electromechanical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou, China.
- [4] "Innovative fluids for gas power cycles coupled with solar tower systems", Marco Binotti, Costante Invernizzi, Paolo G. Iora, Giampaolo Manzolini, Pubs.api.org, 2018.
- [5] "Analysis of Helium-Xenon Mixture Property Influence on Brayton Cycle", Yang Xie, Shi Lei, Institute of Nuclear and New Energy Technology, Collaborative Innovation Center of Advanced Nuclear Energy Technology, Tsinghua University, Beijing, China.
- [6] "CO₂ mixtures as innovative working fluids in power cycles applied to solar plants. Techno-economic assessment", Giampaolo Manzolini, Marco Binotti, Davide Bonalumi, Costante Invernizzi, Paolo Iora, sciencedirect.com, 2019.
- [7] "Dinitrogen tetroxide and carbon dioxide mixtures as working fluids in solar tower plants", Marco Binotti, Costante Invernizzi, Paolo Iora, Giampaolo Manzolini, sciencedirect.com, 2019.
- [8] "Real gas Brayton cycles for organic working fluids", Angelino G., Invernizzi C., Politecnico di Milano, Energy Department, Italia
- [9] "Binary liquid metal-organic Rankine cycle for small power distributed high efficiency systems", Paola Bombarda, Costante Invernizzi, journals.sagepub.com, 2014.
- [10] "Loss Analysis in Radial Inflow Turbines for Supercritical CO₂ Mixtures", Agel Omar, White Martin, Sayma Abdalnaser, scopus.com, 2024.
- [11] "New prospects in the creation of gas-cooled fast reactors with short doubling time, using dissociating N₂O₄", A. K. Krasin and V. B. Nesterenko, Atomnaya Energiya, 1974.
- [12] "Stirling Engin With a Chemically Reactive Working Fluid", Metwally and Walker, 1977.
- [13] "Use of Dissociating Gases in Brayton Cycle Space Power Systems", Hua-Ming and Rakesh, 1988
- [14] "Potential Performance Improvement using N₂O₄ as Working Fluid in Bryton Cycles", R.J. Stochl, NASA, 1979
- [15] "Comparison of sodium and KCl_MgCl₂ as heat transfer fluid in CSP plants", S. Polimeni, M.Binotti, L. Moretti, G. Manzolini, sciencedirect.com, 2018.
- [16] "Thermodynamic and transport properties for the N₂O₄ ⇌ 2NO₂ ⇌ 2NO + O₂ system", NASA, Washington, D. C., marzo 1966.

- [17] "The thermodynamic properties of nitrogen tetroxide" Robert D. McCarty, Hans-Ulrich Steurer, C.M. Daily, 1986.
- [18] "A high level theoretical investigation of the $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ dissociation reaction: Is there a transition state?", Fernando Ornellas, Stella M. Resende, Francisco B. C. Machado, Orlando Roberto-Neto, researchgate.net, The Journal of Chemical Physics, 2003.
- [19] A.K. Krasin, V.B. Nesterenko, "Dissociating gases: a new class of coolants and working substances for large power plants". Soviet Atomic Energy 37 (1), 687-698, 1971.
- [20] W.K. Boyd, W.E. Berry, E.L. White. "Compatibility of materials with rocket propellants and oxidizers", Tech. Rep. AD-613 533, Battelle Memorial Institute, Columbus, Ohio, 1965.
- [21] "Scientific issue in the design of metrics for inclusion of oxides of nitrogen in global climate agreements" K. P. Shine, T. K. Berntsen, J. S. Fuglestedt and R. Sausen, 2005.

English-language abstract

This thesis analyzes an electric power plant based on a thermodynamic cycle with a reacting working fluid. Within this power cycle, thermodynamic and chemical processes happen simultaneously, hence the name “thermo-chemical engine”. The considered reactive mixture is composed of nitrogen tetroxide (N_2O_4) and the molecules produced by its dissociation (namely NO_2 , NO , and O_2). Due to its high critical temperature, the introduction of nitrogen tetroxide allows the condensation of the working fluid. The performance of the thermodynamic cycle with the reactive mixture is compared to that of systems using inert fluids. The latter are supercritical CO_2 Bryton cycles. The working fluid with the best performance is a mixture of N_2O_4 and CO_2 . Moreover, a specific recompression technique is presented. It allows the efficiency of the reactive fluid plant to exceed that of the CO_2 cycle by 1%. Ultimately, it is stated that the choice of the best plant configuration depends on the type of available heat source. Specifically, if the heat source allows the working fluid to reach temperatures above $500\text{ }^\circ\text{C}$, the most efficient plant is the one with reactive fluid. Conversely, supercritical CO_2 cycles are preferable with low-temperature heat sources.

Key-words: Thermo-chemical engine, Reactive working fluids, Nitrogen tetroxide, Carbon dioxide, Renewable heat sources, Brayton cycle

Riconoscimenti

Vorrei innanzitutto ringraziare il professor Paolo Chiesa. Con il suo supporto mi ha messo nelle migliori condizioni per lavorare.

Desidero rivolgere un ringraziamento speciale alla mia famiglia: ai miei genitori, ai miei nonni e a mio fratello, senza i quali non avrei mai raggiunto questo enorme traguardo.