





Studio e valutazione dei cicli teorici/semplificati per la mini/micro co/tri-generazione

Maurizio Pieve, Gino Boccardi

Report RdS/PAR2015/163

STUDIO E VALUTAZIONE DEI CICLI TEORICI/SEMPLIFICATI PER LA MINI/MICRO CO/TRI-GENERAZIONE

Maurizio Pieve, Gino Boccardi (ENEA)

Settembre 2016

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2015

Area: Efficienza energetica e risparmio di energia negli usi finali elettrici e interazione con altri vettori energetici

Progetto: Utilizzo impianti di conversione di energia di piccola taglia

Obiettivo a.1: Individuazione, selezione e verifica teorico-sperimentale delle tecnologie attualmente mature e/o in fase di sviluppo per la "trasformazione" tra fonti di energia in range di T (50-300 °C) e W termica (0-100 kW) ammissibili ai fini del progetto Responsabile del Progetto: Gino Boccardi, ENEA



Indice

SON	MARIO		4				
1	INTRODUZIONE						
2	DESCR	IZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI	5				
2	.1 P	RINCIPI GENERALI DELLA COGENERAZIONE	5				
	2.1.1	La trigenerazione	7				
	2.1.2	Definizione dell'ambito dello studio	8				
	2.1.3	Indicatori di prestazione	8				
2	2.2 C	CICLI TERMODINAMICI PER LA PRODUZIONE DI ENERGIA ELETTRICA E IL RECUPERO TERMICO DA SORGENTI A BASSA TE 2	MPERATURA				
	2.2.1	Il ciclo Brayton inverso (IBC)	13				
	2.2.2	Il ciclo Stirling	13				
	2.2.3	I cicli transcritici a CO ₂	16				
	2.2.4	Il ciclo Kalina	19				
	2.2.5	Il ciclo Goswami	22				
	2.2.6	I cicli trilaterali	23				
	2.2.7	I cicli flash	25				
	2.2.8	I cicli ORC	27				
3	CONCL	USIONI					
4	RIFERI	RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI					
5	ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI						

Sommario

In questo rapporto tecnico sono analizzati vari cicli termodinamici di riferimento per l'applicazione alla cogenerazione e alla trigenerazione con sorgenti termiche non tradizionali, come quelle derivanti dal recupero termico da sorgenti a temperatura inferiore a 300 °C circa e con taglia massima di 100 kW termici; tale ambito è potenzialmente foriero di notevoli innovazioni rispetto a quanto già esistente sul mercato CHP e CCHP, attualmente dominato da macchine alimentate a combustibili fossili.

La prima parte è dedicata all'inquadramento teorico-formale della cogenerazione e della trigenerazione, con l'indicazione delle fonti normative di origine e la definizione degli appropriati indici di prestazione dei cicli. Nella seconda parte sono analizzati singolarmente i sistemi di produzione di potenza elettrica e calore attraverso il recupero termico da sorgenti a bassa temperatura, dopo averli suddivisi tra sistemi a gas e sistemi a vapore. Tra questi ultimi, inoltre, sono considerati cicli operanti sia con fluidi puri sia con miscele. Alcune delle tecnologie associate ai cicli analizzati sono ancora in fase di sviluppo mentre per altre la diffusione è ad un livello più avanzato, in alcuni casi anche commerciale, pur essendo limitato il numero dei produttori.

I sistemi a gas analizzati comprendono il ciclo Brayton inverso (IBC), i motori Stirling e i cicli transcritici a CO₂. Riguardo ai cicli con vapori saturi, sono stati esaminati i cicli a miscela acqua-ammoniaca come il ciclo Kalina e il ciclo Goswami e quelli a fluido organico come i cicli trilaterali, i cicli flash e i cicli ORC. Per ciascun ciclo, anche attraverso l'indagine di un'ampia bibliografia di riferimento, è stato descritto il funzionamento concettuale, con l'indicazione delle trasformazioni in uno dei principali piani termodinamici e il layout dei principali componenti, ed è stata ricavata l'espressione per il calcolo del rendimento.

Dall'analisi effettuata emerge innanzitutto che, a causa dei bassi livelli di temperatura considerati, i rendimenti dei vari cicli considerati sono piuttosto bassi; tuttavia, in questi casi si dimostra più corretto l'impiego di indici di confronto delle prestazioni sulla base del rendimento di II principio o exergetico (almeno per la parte di produzione di potenza elettrica o meccanica). In ogni caso, l'interesse verso il loro impiego deriva innanzitutto dalle possibilità che essi offrono di sfruttare sorgenti a bassa entalpia, altrimenti scartate. A questo proposito, in un'apposita sezione è puntualizzata la differenza tra il recupero del calore rispetto a quello reso disponibile dalla sorgente primaria e lo sfruttamento del calore recuperato.

Tra i cicli analizzati, allo stato attuale i cicli ORC risultano essere quelli più adatti per lo sfruttamento delle risorse termiche a bassa entalpia, con un'esperienza di esercizio ben consolidata anche in impianti esistenti. A seguire si trovano i cicli flash, i cui rendimenti sono legati direttamente alla complessità del layout adottato. Tra i restanti cicli, si evidenzia il crescente interesse per quelli a miscela binaria, soprattutto il ciclo Kalina, pur dovendosi considerare le problematiche di compatibilità ed una complessità di impianto mediamente maggiore, che ne limita la diffusione. Per i cicli Stirling, fatte salve rarissime eccezioni citate in letteratura tecnica, le prestazioni alle temperature considerate non sono al momento competitive, mentre in altri campi, come ad esempio il solare ad alta temperatura, si dimostrano molto validi. I sistemi innovativi basati sul ciclo IBC risultano poco efficienti quando la temperatura scende sotto i 300 °C, posto come limite superiore per l'indagine; si deve tuttavia precisare che essi sono ancora allo stadio di sviluppo e necessitano di ulteriore attività di indagine, presentando in prospettiva molti elementi di interesse. Un altro limite per l'applicazione di altri cicli innovativi, come quelli trilaterali e quelli a CO₂ supercritica, è rappresentato dalla attuale mancanza di espansori con rendimento accettabile, in un caso per i fluidi bifase, nell'altro per fluidi supercritici.



1 Introduzione

La riduzione a livelli sostenibili dei consumi di energia primaria e delle emissioni di gas climalteranti è sempre più stringente in tutti i settori produttivi, ma anche nelle attività domestiche e nel settore dei servizi; essa può essere conseguita efficacemente aumentando da un lato l'efficienza energetica e dall'altro la quota di energia prodotta da fonti rinnovabili. In aggiunta, a causa del recente aumento della domanda di energia per il condizionamento estivo degli ambienti, tali sforzi debbono essere compiuti anche nell'ambito dell'edilizia commerciale e residenziale. In tale direzione, l'impiego della co/tri-generazione può rivelarsi fondamentale.

La generazione combinata di energia elettrica, termica e frigorifera comporta in linea di principio la riduzione dei consumi di energia primaria e delle emissioni dannose, ponendosi tra i settori emergenti di tecnologie con un potenziale significativo per miglioramenti nell'efficienza energetica globale e con ricadute positive sulla salvaguardia dell'ambiente. A supporto dell'importanza dell'argomento, nel IEA EBC Final Report of Annex 5, Integration of Microgenerazione and Related Technologies in Building – ottobre 2014, si rimarca la potenzialità della micro-cogenerazione e micro-trigenerazione (MCHP/MCCHP) per aumentare l'efficienza e ridurre le emissioni in applicazioni sia domestiche e/o di piccole dimensioni e, con maggior enfasi, l'importanza dell'intervento nel settore residenziale. L'energia primaria, utilizzata in sistemi di tri-cogenerazione con tecnologie già disponibili, porta a rendimenti globali significativamente superiori rispetto alla trasformazione in un'unica forma di energia. Inoltre, nel caso sia prodotta anche energia elettrica, si ha il vantaggio aggiuntivo di diversificarne le fonti e quindi migliorarne la sicurezza della fornitura. L'Unione europea ha riconosciuto le importanti potenzialità degli MCHP/MCCHP già nella direttiva 2004/8/CE, evidenziando la necessità di promuovere tali sistemi per aumentare l'efficienza energetica e ridurre le emissioni inquinanti.

In molti dei sistemi attualmente commercializzati si utilizzano, con tecnologie relativamente già mature, combustibili per produrre energia elettrica e termica (caldo/freddo). In questo progetto si considerano invece le tecnologie in cui il calore utilizzato come sorgente primaria proviene da fonti rinnovabili e/o da cascami termici di processi indipendenti, nel rispetto di quanto richiesto nella D.E. 2009/28/CE. Lo scopo è dimostrare come un utilizzo appropriato delle fonti di energia rinnovabile disponibili, associato all'adozione di sistemi produttivi integrati che sfruttino in maniera ottimale tutti i flussi termici prodotti, consenta di ottenere i desiderati risultati di risparmio, efficienza energetica e salvaguardia ambientale.

L'attività descritta nel presente rapporto si inquadra all'interno del Progetto D.4 "Utilizzo impianti di conversione di energia di piccola taglia", avente per obiettivo quello di contribuire allo sviluppo e diffusione di impianti di conversione di energia di piccola taglia che utilizzino fonti di energia rinnovabile o cascami termici. Con riferimento all'Obiettivo a.1 "Individuazione, selezione e verifica teorico-sperimentale delle tecnologie attualmente mature e/o in fase di sviluppo per la "trasformazione" tra fonti di energia in range di T (50-300 °C) e W termica (0-100 kW) ammissibili ai fini del progetto", il documento riporta i risultati di una valutazione preliminare di cicli termodinamici già sviluppati o in fase di sperimentazione o di proposta per la realizzazione della cogenerazione e tri-generazione su piccola scala a partire da risorse a bassa entalpia. Per il conseguimento dell'Obiettivo suddetto è stato previsto un apposito Accordo di collaborazione con l'Università di Pisa, con l'elaborazione da parte di quest'ultima di un rapporto tecnico, dal titolo "Individuazione e selezione di tecnologie e sistemi per la mini/micro co/trigenerazione" (RdS/PAR2015/162).

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Principi generali della cogenerazione

Per cogenerazione (Combined Heat and Power, CHP) si intende la generazione simultanea in un unico

processo (ovvero a partire da una medesima fonte energetica primaria¹) di energia termica ed elettrica e/o di energia meccanica² (Figura 1).



Figura 1. Schema concettuale della cogenerazione [1]

Per produrre la sola energia elettrica si utilizzano generalmente centrali termoelettriche che disperdono parte dell'energia nell'ambiente: questa è energia termica di scarso valore termodinamico, essendo a bassa temperatura. Per produrre la sola energia termica si usano tradizionalmente delle caldaie che convertono l'energia primaria contenuta nei combustibili, di elevato valore termodinamico, in energia termica di ridotto valore termodinamico. Se un'utenza richiede contemporaneamente energia elettrica ed energia termica, anziché installare una caldaia e acquistare energia elettrica dalla rete, si può pensare di realizzare un ciclo termodinamico per produrre energia elettrica sfruttando i livelli termici più alti e cedere il calore residuo a più bassa temperatura per soddisfare le esigenze termiche. Da questo punto di vista la cogenerazione può far conseguire un risparmio energetico, che però non è scontato: si tratta di valutare quando è davvero vantaggiosa e rispetto a quale alternativa. Rispetto alla produzione separata delle stesse quantità di energia elettrica e calore, una produzione combinata efficace comporta:

- un risparmio economico conseguente al minor consumo di combustibile;
- una riduzione dell'impatto ambientale, conseguente sia alla riduzione delle emissioni sia al minor rilascio di calore residuo nell'ambiente (minore inquinamento atmosferico e minore inquinamento termico);
- minori perdite di trasmissione e distribuzione per il sistema elettrico nazionale, conseguenti alla localizzazione degli impianti in prossimità dei bacini di utenza o all'autoconsumo dell'energia prodotta;
- la sostituzione di modalità di fornitura del calore meno efficienti e più inquinanti (caldaie, sia per usi civili sia industriali, caratterizzate da più bassi livelli di efficienza, elevato impatto ambientale e scarsa flessibilità relativamente all'utilizzo di combustibili).

Alcuni dei requisiti per il conseguimento di tali benefici sono:

 Richiesta contemporanea di grandi quantità di energia elettrica e termica o, al più, di energia frigorifera, data la possibilità di ricorrere a macchine frigorifere ad assorbimento alimentate dai reflui termici dell'impianto motore per la produzione di acqua refrigerata; questa può essere successivamente utilizzata sia per il condizionamento ambientale sia per rispondere ad esigenze di processo.

¹ Si definisce "primaria" una fonte energetica direttamente disponibile in natura, pronta per essere sfruttata senza necessità di conversioni o trasformazioni. Rientrano in questa categoria alcune fonti rinnovabili (l'energia solare, il calore terrestre, l'energia eolica, l'energia idroelettrica, le biomasse) alcune fonti fossili (petrolio greggio, carbone, gas naturale), e l'energia nucleare. Si definisce "secondaria" una fonte energetica che non può essere sfruttata così com'è, ma è ottenuta tramite la conversione di una qualunque fonte energetica primaria. Esempi di fonti energetiche secondarie sono l'energia elettrica, l'idrogeno, i combustibili per l'autotrazione derivati del petrolio.

² Come da definizione ex art. 2 D. Lgs. 20/2007, di recepimento della Direttiva europea 2004/08 CE 11.02.2004 .



- Rapporto fra i carichi elettrici e termo-frigoriferi richiesti dall'utenza (indice elettrico, definito più avanti) poco variabile e compatibile con le rispettive potenze erogate dai gruppi cogenerativi in commercio.
- Elevato numero di ore/anno nelle quali sono verificate le suddette condizioni.
- Esistenza di un quadro normativo e tariffario teso a favorire il ricorso alla cogenerazione (possibilità di accedere a finanziamenti, agevolazioni nelle procedure di realizzazione e messa in esercizio degli impianti, esistenza di condizioni contrattuali favorevoli per lo scambio con la rete elettrica nazionale dell'energia prodotta e non utilizzata, etc.).
- Adozione di soluzioni progettuali specifiche per la particolare utenza da servire, sia in termini di tecnologia da adottare che di dimensionamento dell'impianto.

Ai già citati vantaggi energetici ed economici vanno sommati quelli derivanti dalla riduzione delle emissioni di CO₂, grazie ad un più efficiente impiego della risorsa primaria. A questo proposito, uno degli obiettivi perseguiti dal legislatore nell'emanare le direttive comunitarie, successivamente recepite dai singoli Stati membri e tese a favorire una maggiore diffusione di questa tecnologia, è costituito proprio dalla riduzione delle emissioni clima-alteranti (essenzialmente CO₂).

2.1.1 La trigenerazione

La *trigenerazione* (Combined Cooling, Heating and Power, CCHP) deriva dalla precedente e consiste nella produzione di energia frigorifera in aggiunta all'energia termica ed elettrica della cogenerazione (Figura 2).



Figura 2. Schema concettuale della trigenerazione con macchina ad assorbimento [1]

La struttura tipica di un generico sistema CCHP può essere considerata come costituita da due sottosistemi: il sottosistema di cogenerazione, che svolge la funzione di cogenerazione precedentemente descritta, dal quale sono fornite potenza meccanica (elettrica) e termica, formato da un gruppo motore e da un gruppo di generazione del calore (avente la funzione di back-up e di ausilio nei momenti di richiesta di picco) e il sottosistema di refrigerazione, atto alla produzione della potenza frigorifera. I due sottosistemi possono essere collegati tra di loro secondo due principali configurazioni, genericamente distinte tra disposizione in parallelo e in serie (detta anche bottoming). Nella disposizione in parallelo i due sottosistemi sono scollegati e il sottosistema di refrigerazione è disaccoppiato da quello di cogenerazione, essendo alimentato da un vettore energetico non proveniente da quest'ultimo. Ad esempio, il sottosistema di refrigerazione può essere un dispositivo attivato termicamente (ad assorbimento, ad adsorbimento o di tipo desiccant cooling), alimentato dalla stessa energia primaria del sottosistema di cogenerazione, oppure una pompa di calore a compressione di vapore alimentata elettricamente o meccanicamente da un proprio motore. Nella disposizione in serie, viceversa, l'unità di cogenerazione è ubicata funzionalmente a monte del sistema di refrigerazione e la alimenta, a seconda dei casi, con energia elettrica (electrical bottoming) o energia termica (thermal bottoming). Nel primo caso la pompa di calore o il compressore sono alimentati dall'energia elettrica prodotta dal sottosistema di cogenerazione, nel secondo caso la macchina frigorifera è alimentata termicamente con il calore prodotto sempre dal medesimo sottosistema. Tipicamente, questo è il caso in cui si ha la produzione di un fluido vettore caldo proveniente dal raffreddamento del sottosistema di cogenerazione che va ad alimentare una macchina attivata termicamente. Oltre ai due sottosistemi sopra descritti, in un impianto di trigenerazione possono essere presenti dispositivi per lo stoccaggio dell'energia termica e dell'energia frigorifera, allo scopo di migliorare le prestazioni del sistema, soprattutto per quanto riguarda la gestione delle variazioni della richiesta dalle utenze. Nella Figura 3 sono illustrati con schemi a blocchi le configurazioni di accoppiamento appena descritte. Per non appesantire la descrizione sono stati omessi tutti i flussi termici da smaltire all'esterno del sistema. Per i simboli utilizzati si rimanda al successivo paragrafo "Indicatori di prestazione".



Figura 3. Possibili schemi della trigenerazione: parallelo (alto), thermal bottoming (sx.), electrical bottoming (dx.) [2]

2.1.2 Definizione dell'ambito dello studio

Le prestazioni di componenti e impianti per mini/micro/co-tri-generazione sono riferite ad un ampio intervallo di temperature e dimensioni, all'interno del quale l'attività in oggetto ha circoscritto il campo di indagine; più precisamente, sono analizzate le tecnologie per la trasformazione tra fonti di energia con temperature indicativamente comprese tra 50 °C e 300 °C, e potenza termica fino a 100 kW. In questo ambito ci si riferisce a tecnologie per la produzione di energia elettrica, di calore e di freddo, comprese le reti di riscaldamento e di raffrescamento. Tradizionalmente, all'interno della mini- e micro-cogenerazione sono incluse tecnologie consolidate come i motori a combustione interna, le celle a combustibile, i sistemi poligenerativi, le pompe di calore, il fotovoltaico, la generazione micro-eolica, le biomasse. Nel caso in cui si impieghino nello stesso tempo fonti fossili e fonti rinnovabili, il sistema di conversione nel suo complesso è definito ibrido. All'interno del presente rapporto è stato dato spazio soprattutto alla valutazione dei cicli termodinamici motori alla base delle applicazioni di cogenerazione e tri-generazione; per la descrizione e l'analisi dettagliata delle principali tecnologie di produzione del freddo da sorgenti termiche si rimanda al rapporto tecnico dell'Università di Pisa "Individuazione e selezione di tecnologie e sistemi per la mini/micro co/trigenerazione" (RdS/PAR2015/162), prodotto da quest'ultima nell'ambito dell' Accordo di collaborazione con l'ENEA.

2.1.3 Indicatori di prestazione

Per un impianto cogenerativo è possibile definire vari indici di prestazione che forniscono informazioni di tipo diverso sulla qualità dell'impianto e sulla sua capacità di sfruttamento dell'energia primaria introdotta (normalmente combustibile). Alcuni tra i più importanti sono definiti di seguito.



<u>Rendimento elettrico η_e </u>: è definito come rapporto tra l'energia elettrica netta prodotta e l'energia primaria (calore) introdotta nel sistema, in analogia con quanto definito per i cicli motori:

$$\eta_e = \frac{E_e}{Q_{in}}$$

<u>Rendimento termico η_t </u>: è definito come rapporto tra l'energia termica utile prodotta e l'energia primaria introdotta nel sistema:

$$\eta_t = \frac{E_t}{Q_{in}}$$

<u>Rapporto di cogenerazione y</u>: è il rapporto tra le due grandezze, ovvero tra la produzione elettrica e quella termica in un impianto di cogenerazione³:

$$y=\,\frac{E_e}{E_t}=\,\frac{\eta_e}{\eta_t}$$

<u>Rendimento totale η_{tot} </u>, detto anche Fattore di utilizzo del combustibile (EUF, Energy Utilization Factor): è definito come rapporto tra gli effetti utili (somma di energia elettrica e calore) e l'energia primaria introdotta, ovvero è uguale alla somma dei rendimenti elettrico e termico. Questo parametro, che ha ancora la forma di un rendimento, ha il vantaggio di essere semplice e di immediata comprensione. Tuttavia, esso non fa distinzione tra lavoro e energia termica utile, o tra calore disponibile a temperature diverse:

$$\eta_{tot} = \frac{E_e + E_t}{Q_{in}} = \eta_e + \eta_t$$

<u>Rendimento di produzione elettrica $\eta_{prod el}$ </u> (detto anche rendimento elettrico depurato o rendimento di Ecabert, o fuel utilisation effectiveness): è definito come rapporto tra l'energia elettrica o meccanica prodotta dal sistema e l'energia primaria in ingresso, sottraendo però a quest'ultima l'energia primaria necessaria per produrre l'energia termica utile per mezzo di una caldaia tradizionale di rendimento fissato $\eta_{t,conv}$. In questo caso si ottiene una grandezza che ha la forma di un rendimento termico. Questo indice non ha un grande impiego; è una grandezza utile solo per confrontare l'impianto con impianti di produzione di sola energia elettrica:

$$\eta_{\text{prod el}} = \frac{E_{\text{e}}}{Q_{\text{in}} - E_{\text{t}}/\eta_{\text{t,conv}}}$$

<u>Rendimento di secondo principio o exergetico, η_{ll} </u>: è definito come rapporto tra la somma degli effetti utili e l'energia primaria introdotta nel sistema, in cui però gli effetti utili sono pesati in funzione della loro qualità termodinamica. In altri termini, al numeratore del rapporto suddetto si considera la somma dell'energia meccanica (o elettrica) e dell'exergia della quantità di calore utile. Questo indicatore esprime la differenza qualitativa dell'energia attraverso l'exergia. Il suo limite principale è costituto dal fatto che generalmente non è solo l'exergia ad essere sfruttata per la produzione di calore, ma anche l'anergia. Trascurando il contributo dell'anergia, non sempre l'effetto dei sistemi di cogenerazione sull'impiego dell'energia può essere valutato correttamente; può darsi il caso che sia attribuito un valore troppo basso al calore utile e, conseguentemente, una valutazione riduttiva all'opportunità di effettuare la cogenerazione:

$$\eta_{\rm II} = \frac{E_{\rm e} + E_{\rm t}(1 - \frac{T_{\rm ref}}{T_{\rm Et}})}{Q_{\rm in}}$$

³ Un precedente indice di riferimento era il limite termico, LT, definito come rapporto tra l'energia termica utile prodotta e la somma di energia termica utile e energia elettrica o meccanica utile prodotte. Quindi LT = 1/(1+ y) e, viceversa, IE = (1/y) - 1.

in cui T_{ref} indica la temperatura ambiente di riferimento e T_{Et} la temperatura media di introduzione del calore $E_t.$

<u>Risparmio di energia primaria PES</u>⁴ (Primary Energy Saving): è definito come rapporto tra l'energia primaria risparmiata producendo gli stessi effetti utili con la cogenerazione invece che con due sistemi convenzionali separati di rendimento assegnato, $\eta_{e,conv} \in \eta_{t,conv}$ (ovvero la differenza tra l'energia primaria necessaria per produrre gli stessi effetti utili con la cogenerazione e quella con due sistemi convenzionali separati aventi rendimento assegnato) e l'energia primaria necessaria ai due sistemi convenzionali; in altri termini, questo indice confronta il consumo di energia primaria del sistema cogenerativo con il consumo che si avrebbe generando separatamente gli stessi effetti utili. L'unico difetto di tale grandezza è che non può valutare i benefici dal punto di vista economico, non tenendo conto dei costi di produzione del calore e dell'elettricità:

$$PES = 1 - \frac{1}{\frac{\eta_e}{\eta_{e,conv}} + \frac{\eta_t}{\eta_{t,conv}}}$$

I valori di $\eta_{e,conv}$ e di $\eta_{t,conv}$ sono stabiliti dalla normativa (allegati IV e V al DM 04.08.2011) e dipendono dal tipo di tecnologia.

<u>Rapporto di energia primaria PER</u> (Primary Energy Ratio): è definito come rapporto tra l'energia primaria necessaria per produrre l'energia meccanica e quella termica con sistemi convenzionali separati e l'energia primaria impiegata per produrre le stesse quantità con il sistema di cogenerazione. È correlato all'indice PES dalla relazione

$$PER = 1/(1 - PES),$$

e, viceversa,

$$PES = 1 - 1/PER.$$

Si noti che i due parametri PER e PES assumono valori che dipendono dallo scenario energetico di riferimento, precisamente attraverso i due rendimenti di produzione di energia elettrica ed energia termica degli impianti convenzionali a cui l'impianto di cogenerazione si sostituisce.

In generale, all'aumentare della taglia si assiste a un incremento dei rendimenti elettrici ottenibili, ma la situazione è in realtà assai complessa. In Figura 4 sono rappresentate, insieme alle tecnologie di generazione elettrica adottate nelle grandi centrali, varie tecnologie a diversi stadi di evoluzione tecnologica: alcune sono disponibili commercialmente, altre a livello di impianti dimostrativi, altre infine a livello di prototipi da laboratorio. Si va da rendimenti elettrici di bassa percentuale dei sistemi termo-fotovoltaici (TPV), a rendimenti superiori al 70% dei sistemi ibridi. I rendimenti elettrici elevati sono certamente importanti, ma la pratica cogenerativa dà spazio, in termini di risparmi energetici, anche a tecnologie con rendimenti elettrici moderati, quando operano con recupero di calore totale.

Per quanto riguarda la taglia, la Direttiva Europea sulla cogenerazione 2004/08 EC e la successiva 2012/27 EC definiscono come micro-cogenerazione tutte le applicazioni con potenza elettrica installata inferiore a 50 kW e come mini-cogenerazione le applicazioni con potenza elettrica inferiore a 1 MW. La Figura 5 illustra le prestazioni degli impianti attuali di micro-cogenerazione con riferimento ai rendimenti elettrico e termico, mostrando anche i margini di convenienza rispetto alla produzione degli effetti utili con tecnologie separate. Infatti, la retta rossa identifica le prestazioni energetiche di un sistema basato sulla generazione separata di energia elettrica e calore secondo lo stato dell'arte delle tecnologie (equivalente quindi ad un

⁴ Rispetto all'indice PES, il precedente indice di riferimento IRE (indice di risparmio energetico, definito dalla delib. AEEG 42/02) era concettualmente identico ma si distingueva nelle modalità di calcolo: distingueva l'energia termica utile tra utenze civili ed utenze industriali, con due diversi rendimenti convenzionali di generazione; inoltre, il rendimento di generazione dell'energia elettrica o meccanica era corretto con un coefficiente per tener conto delle perdite di rete. IRE coincide con PES se i rendimenti di produzione di energia termica utile sono gli stessi sia per le utenze civile che industriali e se si trascurano le perdite elettriche di rete.



valore di PES = 0); si nota come tutte le tecnologie si collochino in posizione migliore rispetto alla retta ed abbiano quindi margini più o meno ampi di risparmio energetico [1].



Figura 4. Rendimento elettrico in funzione della potenza, nei sistemi di produzione di energia elettrica [1]



Figura 5. Prestazioni energetiche di sistemi di microcogenerazione [1]

Per i sistemi di trigenerazione non esistono correlazioni standardizzate per il calcolo dell'indice PES, ma in alcuni paesi lo si calcola in analogia con quello sopra definito per la cogenerazione, definendolo TPES [2], ovvero

TPES =
$$1 - \frac{1}{\frac{\eta_{e,tri}}{\eta_{e,conv}} + \frac{\eta_t}{\eta_{t,conv}}}$$

in cui $\eta_{e,tri}$ sostituisce η_e e comprende anche l'energia elettrica necessaria a produrre l'energia frigorifera in base ad un EER (Energy Efficiency Ratio, analogo del coefficiente di prestazione COP quando si tratta di produzione di potenza frigorifera) convenzionale di riferimento, ipotizzando che la potenza frigorifera sia ottenuta tramite un ciclo a compressione meccanica di vapore:

$$\eta_{e,tri} = \frac{E_e + {E_f}/_{EER_{conv}}}{Q_{in}}$$

in cui E_f indica l'energia frigorifera prodotta. Nel caso in cui invece si consideri una potenza frigorifera ottenuta a spese di energia termica, ad esempio con un ciclo frigorifero ad assorbimento, nell'indice TPES si sostituisce il rendimento termico η_t con quello $\eta_{t,tri}$ che comprende anche l'energia termica necessaria a produrre l'energia frigorifera, in una forma analoga a quella appena scritta, con un altro valore di EER convenzionale per ottenerla⁵.

2.2 Cicli termodinamici per la produzione di energia elettrica e il recupero termico da sorgenti a bassa temperatura

Un importante settore del recupero del calore di scarto è caratterizzato da temperature inferiori a 350 °C circa e basso contenuto entalpico. Alcuni esempi sono costituiti dai gas di scarico dei motori a combustione interna (con valori compresi tra 300 e 450 °C), le microturbine (250 – 350 °C), sistemi industriali con impiego massiccio di calore di processo ad alta temperatura (forni, industrie del cemento, della ceramica, settori specifici della lavorazione delle pelli e dell'industria alimentare), con temperature in genere comprese tra 200 °C e 500 °C. La sorgente di calore si presenta come fluido, vapore o gas di scarico, quasi sempre in ciclo aperto, se si eccettuano alcune applicazioni geotermiche e solari. Il calore disponibile a bassa e media temperatura può essere adeguatamente sfruttato attraverso un ciclo termodinamico a valle del processo produttivo principale. In generale, nel caso di processi di media taglia, la disponibilità di potenza termica scaricata dal processo a monte non consente, anche se dell'ordine di alcune centinaia di kW, di adottare soluzioni tradizionali con cicli a vapore, che hanno un livello di complessità non compatibile con gli obiettivi dell'impianto principale.

I sistemi di produzione di potenza elettrica attraverso il recupero termico da sorgenti a bassa temperatura e a bassa potenza comprendono sistemi a gas e sistemi a vapore, questi ultimi sia con miscele che con fluidi organici: tra i primi rientrano il ciclo Brayton Inverso (IBC), i motori Stirling e i cicli transcritici a CO₂. Riguardo ai cicli con vapori saturi, si debbono considerare tra i cicli a miscela (acqua-ammoniaca) il ciclo Kalina e il ciclo Goswami, e tra quelli a fluido organico i cicli trilaterali, i cicli flash e cicli ORC (Rankine a fluido organico). Alcune di queste tecnologie non sono ancora ben sviluppate, mentre per altre la diffusione è ad un livello più avanzato, in alcuni casi anche commerciale, pur essendo limitato il numero dei produttori [3].

Per quanto riguarda i sistemi termoelettrici (TE) ed altri sistemi di conversione non basati su macchine a fluido, essi non sono trattati in questo rapporto, poiché includono tecnologie basate sulla conversione diretta del calore in energia elettrica attraverso trasformazioni nei materiali semiconduttori, con apparati senza parti in movimento (si pensi a titolo esemplificativo all'effetto Seebeck-Peltier). Essi possono

⁵ A rigore, in quest'ultimo caso dovrebbe trattarsi di un coefficiente di prestazione simile al cosiddetto GUE, Gas Utilization Efficiency, tipico delle macchine inverse ad assorbimento alimentate a combustibile, poiché per l'alimentazione si fa riferimento ad un'energia primaria e non ad energia elettrica.



sfruttare differenze di temperatura anche molto piccole, con temperature sul lato caldo compatibili con l'intervallo di indagine del rapporto, ovvero comprese tra 200 °C e 400 °C anche se, allo stato attuale le loro applicazioni sono limitate a taglie di potenza molto piccola, dell'ordine di pochi watt. Si consideri, a questo proposito, che una delle principali sfide per il loro sviluppo in vari campi è rappresentata proprio della capacità di aumentarne la densità di potenza.

2.2.1 Il ciclo Brayton inverso (IBC)

Tra le tecnologie non ancora sviluppate, il ciclo Brayton inverso (IBC) è stato proposto come soluzione per il recupero di calore dai fluidi a media e bassa temperatura e pressione ambiente [4-6]. In un sistema di questo tipo, operante a pressioni inferiori a quella ambiente (da cui la denominazione di Brayton inverso) il fluido (generalmente aria) viene fatto espandere in una turbina fino ad una pressione inferiore a quella ambiente, dopodiché viene raffreddato in uno scambiatore di calore e infine riportato alla pressione ambiente da un compressore e scaricato. La Figura 6 illustra il ciclo nel piano T-s e lo schema concettuale [3]. In questo ciclo, la temperatura massima del ciclo è proprio quella della sorgente derivante dal processo a monte, mentre la temperatura minima è limitata, tramite un opportuno pinch point, da quella del pozzo freddo disponibile. Nella fase di scambio dopo l'espansione si può pensare di cedere calore fino a temperature molto basse, dell'ordine di 60-90 °C. Si noti che, rispetto ad un ciclo Brayton tradizionale, l'isobara a pressione ambiente è quella a pressione superiore.

I risultati delle simulazioni effettuate su tale ciclo mostrano che le sue prestazioni sono modeste; addirittura, nel caso in cui la temperatura della sorgente calda sia inferiore a valori di 250-300 °C, è stato evidenziato che è difficile ottenere valori positivi della potenza netta, a causa dell'elevata incidenza percentuale del lavoro di compressione sul bilancio complessivo. Una possibile strategia potrebbe essere quella di ridurre la portata in ingresso al compressore, operazione possibile nel caso in cui si abbia un fluido in ingresso con elevato contenuto di umidità (come accade nei processi in cui si impiega aria calda secca per essiccare, che esce ancora calda e carica di umidità); in questa ipotesi, infatti, una parte del contenuto di acqua condenserebbe all'uscita dello scambiatore e contribuirebbe a ridurre la portata in ingresso al compressore di 300 °C ed una frazione di umidità del 30% nel fluido, si potrebbero ottenere per il ciclo considerato valori di rendimento (di I principio) che sfiorano il 6%, con un lavoro unitario netto del ciclo di quasi 24 kJ/kg [3].



Figura 6. Layout del ciclo IBC e rappresentazione del ciclo nel piano T-s [3]

2.2.2 Il ciclo Stirling

Il ciclo Stirling ideale, alla base del funzionamento dei motori Stirling, è un cosiddetto ciclo di massimo

rendimento, come quello di Carnot, essendo costituito da due trasformazioni isoterme e due trasformazioni a volume costante con rigenerazione interna completa. Il motore Stirling, a differenza dei tradizionali motori ad accensione comandata, basati sul ciclo Otto, e ad accensione spontanea, basati sul ciclo Diesel, è un motore a combustione esterna. Il fluido di lavoro è generalmente l'aria, oppure anche elio, riscaldata e raffreddata da due sorgenti termiche esterne. In una delle configurazioni di base (Figura 7) esso è realizzato con un cilindro avente due pistoni alle estremità, uno di compressione ed uno di espansione (detto anche dislocatore o displacer); nel mezzo ci sono il riscaldatore (sorgente calda), il rigeneratore e il refrigeratore (pozzo freddo), in serie tra loro.



Figura 7. Elementi principali di un motore a ciclo Stirling [7]

Nella Figura 8 sono illustrati il funzionamento concettuale e le trasformazioni ideali nei piani termodinamici p-V e T-s. Si possono individuare 4 fasi di lavoro nel ciclo ideale: all'inizio il pistone di compressione è al punto morto esterno (estremità di destra) e il dislocatore è al punto morto interno, a contatto con il rigeneratore. Il fluido di lavoro è interamente nello spazio freddo di compressione, il volume di compressione è massimo e la pressione e la temperatura sono ai loro valori minimi, corrispondenti al punto 1 nel diagrammi termodinamici.



Figura 8. Fasi di funzionamento del ciclo Stirling ideale e trasformazioni nei piani p-V e T-s [8]

Nella fase 1-2, di compressione isoterma, il pistone di compressione si muove verso il rigeneratore mentre il dislocatore resta fermo. Il fluido di lavoro perciò viene compresso nello spazio di compressione e la pressione sale fino a p₂. Durante questa trasformazione la temperatura si mantiene costante a causa dello scambio termico tra lo spazio freddo e l'esterno. Non c'è variazione di energia interna (il lavoro fatto sul fluido è uguale al calore in uscita dal sistema) e l'entropia si riduce. Nella trasformazione 2-3, di scambio termico rigenerativo a volume costante, i pistoni si muovono insieme, ovvero il pistone di compressione si muove verso il rigeneratore mentre il dislocatore se ne allontana, cosicché il volume tra di loro resta costante. Il fluido di lavoro passa dal volume di compressione a quello di espansione attraversando il rigeneratore a matrice porosa e la sua temperatura sale da quella minima a quella massima. L'aumento



graduale di temperatura durante questo passaggio determina un aumento di pressione. Non c'è compimento di lavoro mentre aumentano l'energia interna e l'entropia. Nella trasformazione 3-4, di espansione isoterma, il dislocatore continua ad allontanarsi dal rigeneratore verso il punto morto esterno, mentre il pistone di compressione resta fermo a contatto con il rigeneratore, al suo punto morto interno. Con il procedere dell'espansione la pressione si riduce e il volume aumenta. La temperatura si mantiene costante grazie allo scambio termico con la sorgente calda esterna, che fornisce calore al sistema alla temperatura massima del ciclo. Il fluido compie lavoro sul pistone pari proprio a questa potenza termica, cosicché non c'è variazione di energia interna, ma solo aumento di entropia. Nella fase 4-1 i pistoni si muovono insieme in modo che il fluido di lavoro passa dal volume di espansione a quello di compressione attraversando di nuovo il rigeneratore e mantenendo il volume costante. Nel rigeneratore viene scambiato calore tra il fluido di lavoro, che si raffredda, e la matrice, finché la temperatura del fluido raggiunge quella minima del ciclo. Non c'è compimento di lavoro, l'energia interna del fluido si riduce, così come la sua entropia.

Lo schema mostrato nelle Figure 7 e 8 è il più semplice dei sistemi cinematici (detto Alfa) ideati per realizzare in pratica il motore Stirling, e distinti in base al tipo di connessione tra i due pistoni in Alfa (Figura 7), Beta (Figura 9 sx.) e Gamma (Figura 9 dx.). Nel primo caso i due pistoni si trovano in pratica in due cilindri separati e l'insieme del motore prevede il riscaldatore, il rigeneratore e il refrigeratore in serie tra loro. È il tipo di configurazione concettualmente più semplice ma ha lo svantaggio di aver bisogno di tenute su entrambi i pistoni. Nella configurazione Beta entrambi i pistoni sono alloggiati nello stesso cilindro. Lo spazio di compressione è quello compreso tra la faccia inferiore del dislocatore (displacer) e quella superiore del pistone di compressione. I due pistoni sono interconnessi con un manovellismo che ne garantisce il mantenimento del giusto angolo di fase. I motori Stirling con configurazione Gamma hanno una disposizione dei due pistoni simile a quella della configurazione Beta, pur essendo questi collocati in due cilindri separati. In questo caso lo spazio di compressione è diviso in due parti tra i due cilindri, con una luce di collegamento. Nel passaggio dal cilindro del dislocatore a quello di compressione vengono connessi in serie il refrigeratore, il rigeneratore e il riscaldatore. Ha il vantaggio di avere un manovellismo piuttosto semplice.



Figura 9. Configurazioni di motori Stirling di tipo Beta (sx.) e Gamma (dx.) [7]

Oltre ai tre tipi di configurazione con manovellismo, che all'esterno è collegato con un albero motore, esiste un altro tipo di configurazione detta a pistone libero, perché i pistoni non sono accoppiati meccanicamente ma solo attraverso la pressione del gas contenuto tra loro. In questo caso il cilindro contenente il pistone e il dislocatore è sigillato completamente alle due estremità, non essendo necessari ingressi di bielle o altre leve. Questo consente di produrre energia elettrica accoppiando al motore un alternatore lineare, come illustrato in Figura 10. Il movimento sincronizzato dei due pistoni è affidato all'azione congiunta di molle meccaniche, a differenze di pressione nelle diverse zone ed all'azione di contrasto del generatore elettrico. Ne consegue che possono essere guidate solo masse non eccessive e quindi la dimensione di esse va contenuta. Tale configurazione dunque limita la potenza elettrica della macchina a valori attorno ai 10 kW [10].



Figura 10. Configurazione del motore Stirling a pistone libero [9]

La cogenerazione con i motori Stirling può essere realizzata con facilità, potendosi ricavare potenza termica, anche a bassa temperatura, in forma di calore ceduto all'acqua di raffreddamento della zona fredda del motore.

Con rifermento alle applicazioni oggetto del presente studio, l'impiego del motore Stirling per il recupero del calore di scarto a temperature medio-basse è generalmente difficile da conseguire, ed è tuttora oggetto di vari studi ed esperimenti. Il motore Stirling di potenza, infatti, richiede temperature della sorgente calda relativamente alte per funzionare, generalmente superiori a 500 °C; perciò molte tipologie di calore di processo non sono adatte. Tuttavia, secondo le proposte di alcuni produttori [11-12], esisterebbe la possibilità di realizzare motori Stirling di pochi kW di potenza per la generazione di energia elettrica e di cogenerazione a partire da sorgenti termiche a temperature inferiori a 200 °C. Per temperature della sorgente termica e del pozzo freddo di 150 °C e 20 °C rispettivamente, sono dichiarati rendimenti elettrici che variano dall'8% al 12%, ma, secondo alcuni studi [13-16] in teoria è possibile raggiungere valori superiori, compresi tra il 16% e il 21%, a seconda delle diverse condizioni della sorgente termica e del pozzo freddo.

2.2.3 I cicli transcritici a CO₂

Un ciclo transcritico a CO_2 è un ciclo termodinamico avente l'anidride carbonica come fluido di lavoro, in cui l'introduzione di calore avviene a pressione superiore a quella critica, quindi in condizioni supercritiche,



mentre la fase di scambio termico con il pozzo freddo viene mantenuta al di sotto di tale pressione, ovvero nel campo dei vapori saturi, con una condensazione.

L'anidride carbonica è ben nota come valido fluido di lavoro nell'ambito delle applicazioni della refrigerazione e dei cicli inversi a pompa di calore in quanto, a confronto con altri fluidi, ha ottimi valori degli indici di compatibilità ambientale ODP e GWP ed è un fluido naturale. Inoltre, è economica, è disponibile in abbondanza in natura, non è esplosiva, né infiammabile. La ragione per cui ne è stato proposto l'impiego anche per applicazioni di produzione di potenza [17-26] è dovuta al fatto di poter sfruttare gli effetti del suo comportamento come gas reale in una regione intorno alle sue condizioni critiche, evidenti ad esempio sotto forma di un effetto meccanico, ovvero una notevole riduzione del volume specifico e quindi del lavoro di compressione. L'anidride carbonica presenta vantaggi interessanti anche riguardo al recupero termico e alla conversione energetica del calore da sorgenti a bassa temperatura, perché consente un ottimo accoppiamento tra il suo profilo di temperatura e quello di sorgenti termiche a temperatura variabile, minimizzando quindi le irreversibilità connesse allo scambio termico con differenza finita di temperatura (peraltro molti dei sistemi qui analizzati sono accomunati dalla ricerca di una soluzione a questa problematica, secondo varie strategie). Dal confronto tra i profili di temperatura della CO₂ con vari altri fluidi di lavoro emerge ad esempio che il cosiddetto pinch point, ovvero il punto di minima differenza tra le temperature della sorgente termica e il fluido di lavoro, punto che condiziona la posizione relativa tra le due curve nel piano T-h, per un fluido evaporante a temperatura costante si trova sempre all'interno dello scambiatore di calore, mentre con l'anidride carbonica può anche trovarsi ad un'estremità, circostanza che consente di aumentare il rendimento stesso del recupero termico, fondamentale per sistemi a bassa temperatura.

A causa della sua bassa temperatura critica (circa 31 °C), un ciclo di potenza a CO₂ è collocato in gran parte nella regione supercritica, mentre la fase di raffreddamento del fluido può svolgersi sia nella regione supercritica (cicli supercritici) che in quella subcritica (cicli transcritici).

Nella configurazione più semplice, un sistema che opera secondo un ciclo transcritico a condensazione (Figura 11) è composto da una pompa che innalza la pressione del fluido da quella minima a quella massima del ciclo, la prima al di sotto di quella critica (circa 73,8 bar) e la seconda al di sopra, da una caldaia o uno scambiatore di calore a recupero per l'introduzione del calore nel ciclo, da una turbina o un espansore di altro tipo e da un condensatore. A causa delle caratteristiche della curva dei vapori saturi è frequente considerare nel layout del ciclo anche un rigeneratore interno, in cui il calore residuo posseduto dal fluido scaricato dalla turbina è utilizzato per preriscaldare il liquido uscito dalla pompa, con la possibilità di aumentare il rendimento del ciclo.



Figura 11. Schema di un ciclo transcritico rigenerativo a CO₂ e diagramma T-s [27]

L'analisi energetica di un tale ciclo può essere effettuata applicando la I legge della Termodinamica ai vari componenti sopra descritti, sotto alcune ipotesi, come la stazionarietà dei flussi e la trascurabilità delle

variazioni di energia potenziale e cinetica tra ingresso e uscita e delle perdite di calore verso l'esterno. In prima analisi, inoltre, si trascurano anche le perdite di carico per l'attrito. Infine, la turbina e la pompa sono caratterizzate attraverso un opportuno valore dei rendimenti isentropici, che misurano lo scostamento delle trasformazioni rispettivamente di espansione e di compressione rispetto ad una teorica trasformazione isoentropica. In particolare, in un'espansione reale il lavoro estratto dalla turbina è inferiore a quello che si otterrebbe in condizioni ideali e, simmetricamente, in una compressione reale è necessario effettuare sul fluido un lavoro maggiore di quello che sarebbe richiesto in condizioni ideali.

Se si considera la simbologia della Figura 11, e si considera una portata di fluido unitaria, il rendimento (di I principio) di un ciclo transcritico a CO₂ si determina come

$$\eta = W_{net} / Q_{in} = \frac{(h_4 - h_{5is})\eta_{is,e} - \frac{(h_{2is} - h_1)}{\eta_{is,c}}}{(h_4 - h_2)},$$

in cui h_i indica l'entalpia del fluido nei vari punti del ciclo, W_{net} il lavoro netto e Q_{in} il calore introdotto nel ciclo. $\eta_{is,e} e \eta_{is,c}$ indicano i rendimenti isentropici di espansione e condensazione, rispettivamente.

Sono state effettuate simulazioni su questo tipo di cicli, di cui è utile osservare i risultati. Le Figure 12 e 13 evidenziano la dipendenza del rendimento del ciclo da alcune variabili, ovvero la temperatura di ingresso in turbina, la presenza del rigeneratore e il rendimento isentropico delle trasformazioni di compressione ed espansione. Ad esempio, per una temperatura di ingresso in turbina di 240 °C, il rendimento del ciclo è compreso tra l'11,7 % e il 23,6 % al variare delle variabili prima indicate.



Figura 12. Rendimento di un ciclo transcritico a CO₂ in funzione del rapporto di compressione e della temperatura di ingresso in turbina. Rendimenti isentropici = 0,7 [27]

Complessivamente considerato, quindi, il ciclo transcritico a CO₂ potrebbe offrire delle buone possibilità, in confronto con altri cicli indagati. Tuttavia, per quanto riguarda la fattibilità tecnologica di tale ciclo, allo stato attuale sono molto scarse le informazioni disponibili sul rendimento delle turbomacchine che operano con un fluido supercritico, che debbono pertanto essere ulteriormente sviluppate [28]. In aggiunta, nel caso di utilizzo del rigeneratore interno, esso deve essere attentamente progettato, sia in termini di flessibilità dei modelli per il suo dimensionamento che di realizzazione tecnologica, a causa del particolare andamento



delle curve temperatura-entalpia negli scambiatori con CO₂ supercritica da una parte e subcritica dall'altra, che ne rende complesso il calcolo del pinch point e quindi dell'effettiva efficienza [27].



Figura 13. Rendimento di un ciclo transcritico a CO₂ in funzione del rapporto di compressione e della temperatura di ingresso in turbina. Rendimenti isentropici = 0,9 [27]

2.2.4 Il ciclo Kalina

Il ciclo Kalina fu sviluppato intorno alla fine degli anni '70 e agli inizi degli anni '80 da Alexander Kalina [29-31]⁶ e dà il nome a tutti quei cicli termodinamici a vapore nei quali il fluido di lavoro è costituito da una miscela di acqua e ammoniaca. L'impiego di una miscela non-azeotropica di due fluidi a diverso punto di ebollizione riduce, almeno in linea di principio, le perdite exergetiche quando la potenza termica è disponibile sotto forma di calore sensibile, ovvero nei casi in cui la temperatura del fluido varia in modo non trascurabile durante lo scambio termico a causa di una capacità termica finita. Operando con una miscela invece che con un fluido puro le fasi di evaporazione e condensazione si svolgono a temperatura variabile, ovvero la temperatura del liquido saturo e quella del vapore saturo sono diverse tra loro; ciò permette di ridurre la differenza di temperatura tra fluido di lavoro e il fluido sorgente nell'evaporatore, e tra fluido di lavoro e fluido di raffreddamento nel condensatore, con un vantaggio in termini di riduzione di irreversibilità. La Figura 14 evidenzia quanto appena espresso, con il confronto tra i profili di temperatura-entalpia (ovvero del calore recuperato) del fluido di lavoro per un fluido puro (ciclo Rankine) e per una miscela (ciclo Kalina).

Lo schema concettuale di un impianto che opera secondo un ciclo Kalina è illustrato nella Figura 15: esso consiste di un evaporatore, una turbina, un condensatore (come in tutti i cicli a vapore), una pompa, un separatore, un rigeneratore, una valvola di riduzione della pressione e un assorbitore.

La miscela di acqua e ammoniaca viene inviata all'evaporatore, dove scambia calore con la sorgente ed evapora, dopodiché viene inviata al separatore, nel quale vengono separate le due componenti, vapore e liquido. Il vapore, ricco in ammoniaca, è inviato alla turbina per produrre lavoro meccanico (e energia

⁶ Per completezza si deve comunque ricordare che già nel 1953 J.D. Maloney e R.C. Robertson avevano studiato le potenzialità termodinamiche di cicli di potenza con miscele acqua-ammoniaca [32].

elettrica), mentre la parte liquida, più diluita, cede calore nel rigeneratore, subisce una laminazione attraverso la valvola di riduzione di pressione e viene inviata all'assorbitore, dove si miscela nuovamente con la fase vapore scaricata dalla turbina. Dopo l'assorbitore, la miscela è inviata al condensatore attraverso il quale è condensata anche la fase ricca in ammoniaca. All'uscita del condensatore una pompa invia la miscela ricomposta all'evaporatore, dopo averla fatta preriscaldare attraverso il rigeneratore.



Figura 14. Diagrammi T-h a recupero con vapore da un fluido puro (Rankine) e da una miscela (Kalina) [33]

Nella Figura 16 sono riportate le rappresentazioni nei piani T-s e T-h del ciclo NH_3 - H_2O , sul quale sono basati i cicli Kalina (che comprendono anche altre trasformazioni non rappresentate nei diagrammi), nell'ipotesi di una sorgente di calore a temperatura compresa tra 180 e 110 °C, con pozzo freddo a 18 °C. Si ipotizza anche una rigenerazione interna con lo scambio termico tra la miscela in uscita dalla turbina e quella in uscita dalla pompa.



Figura 15. Schema concettuale di un ciclo a miscela acqua-ammoniaca (tipo KCS-11) [34]





Figura 16. Cicli termodinamici T-s e T-h acqua-ammoniaca (frazione di NH₃ = 81%)

Il layout rappresentato in Figura 15 è una delle forme più semplici del ciclo Kalina, detta KCS-11⁷, ed è molto simile a quello originale di Maloney e Robertson [32]. In sistemi più complessi (ad es. in Figura 17) ci sono alcuni elementi ulteriori nell'impianto, e più precisamente: il vapore ricco in ammoniaca in uscita dal separatore può essere miscelato con una soluzione a concentrazione minore tramite un opportuno by-pass; viene inserito un secondo condensatore per dare maggiore flessibilità al sistema e far operare il separatore a pressione inferiore a quella dell'evaporatore. Inoltre, il separatore stesso è posto a valle della turbina, così come il rigeneratore.

Nei cicli Kalina, oltre alla evidente maggiore complessità dell'impianto, un parametro aggiuntivo rispetto ad un ciclo a vapore con un fluido puro è la concentrazione della soluzione acqua-ammoniaca, il cui valore influenza le prestazioni termodinamiche del ciclo. Varie analisi di sensibilità [34] indicano che la concentrazione ottimale di ammoniaca dipende dalle temperature della sorgente di calore e da quella del pozzo freddo. In particolare, la concentrazione ottimale cresce al diminuire della temperatura della sorgente calda e si riduce al diminuire della temperatura del pozzo freddo.

Vari autori hanno proposto l'impiego di cicli Kalina per il recupero energetico da sorgenti a basse temperature. In [34] si illustra un confronto tra le prestazioni di un ciclo Kalina e un ciclo ORC utilizzato in un impianto di recupero di energia geotermica a bassa entalpia. La sorgente è sfruttata tra le temperature di 180 °C e 95 °C e il pozzo freddo è disponibile a 21 °C.

Con questi valori, effettuando anche la rigenerazione interna, si riesce ad ottenere un rendimento di I principio del 17,8%. Il rendimento di II principio, considerando come ciclo di massimo rendimento un ciclo trilaterale per tener conto della disponibilità di una sorgente a temperatura variabile, è pari al 63%. In condizioni simili (T sorgente calda geotermica tra 182 °C e 98 °C, T pozzo freddo 13 °C, rigenerazione interna) un altro studio [35] riporta un valore del 17% per il rendimento di I principio (e 56% per quello di II principio). In ambito diverso, a temperature medio-basse [36], la sorgente termica è costituita dai gas di scarico di un motore endotermico, di cui si sfrutta integralmente il salto termico, fino a 25 °C, senza alcuna rigenerazione. Il pozzo freddo in questo caso è acqua a temperatura compresa tra 25 °C e 35 °C. In questo caso il rendimento di I principio calcolato è del 19,7% (61,3% per il rendimento di II principio). Alcuni autori hanno effettuato anche delle analisi di sensibilità, considerando l'influenza della concentrazione di ammoniaca e della temperatura del pozzo freddo [37-39]. A temperature massima di ciclo di 130 °C, il rendimento del calore solare, è stato calcolato [40] che data la temperatura massima di ciclo di 130 °C, il rendimento massimo (di I principio) è pari all'8,3 % con pressioni estreme del ciclo di 0,2 bar (temperatura di condensazione di 20 °C) e 4,6 bar. In un altro studio numerico [39] sono risultati rendimenti maggiori, compresi tra 12,3 e 17%, con una sorgente termica a 120 °C e il pozzo freddo a 5 °C.

⁷ In pratica il ciclo KCS-11 è un ciclo Rankine che impiega la miscela acqua-ammoniaca al posto dell'acqua.



Figura 17. Schema concettuale di un ciclo a miscela acqua-ammoniaca più complesso (tipo KCS-5)

A conclusione dell'esame del ciclo Kalina si può affermare, da un lato, che l'introduzione di un ulteriore grado di libertà rispetto ai cicli a vapore saturo con fluidi puri consente una riduzione sensibile delle irreversibilità negli scambi con le sorgenti termiche, così da risultare più performante dal punto di vista termodinamico. Purtuttavia, allo stato attuale, soprattutto per il recupero termico alle basse temperature, la complessità di impianto penalizza ancora molto la fattibilità economica di questo ciclo.

2.2.5 Il ciclo Goswami

Il ciclo di Goswami è un ciclo termodinamico innovativo impiegato per produrre energia elettrica e potenza frigorifera con un unico ciclo. Fu proposto da Goswami nel 1998 [41] e si basa anch'esso su una miscela binaria. Può essere considerato la combinazione di un ciclo Rankine e di un ciclo frigorifero ad assorbimento. Come schematizzato nella Figura 18, una miscela binaria (ad es. acqua-ammoniaca) esce a bassa pressione dall'assorbitore in forma di soluzione satura con una certa concentrazione di ammoniaca. Viene pompata alla pressione più alta, recuperando del calore in uno scambiatore a recupero dalla soluzione liquida povera; da qui entra nella caldaia a recupero dove, trovandosi a temperature comprese tra il punto di ebollizione e il punto di rugiada della miscela corrispondenti alla sua pressione, la soluzione evapora parzialmente producendo una miscela bifase: la frazione liquida, relativamente povera di ammoniaca, e la frazione vapore, con una concentrazione molto elevata. Grazie ad un separatore, la frazione liquida viene prelevata per scambiare calore con la miscela di partenza nello scambiatore a recupero ed essere quindi laminata fino alla bassa pressione ed immessa nell'assorbitore. I vapori ricchi di ammoniaca sono raffreddati nel rettificatore per eliminare le eventuali tracce di acqua ed eventualmente possono essere anche sottoposti a surriscaldamento, dopodiché vengono inviati all'espansore, che produce del lavoro meccanico. Alla fine dell'espansione il vapore di ammoniaca si trova ad una temperatura che può essere significativamente minore di quella ambiente, potendo così sottrarre calore nello scambiatore di refrigerazione. L'elemento fondamentale del processo è proprio la miscela acqua-ammoniaca: a parità di pressione la temperatura di condensazione di un vapore ricco di ammoniaca è inferiore a quella di saturazione di un liquido a bassa concentrazione. Il vapore in uscita dallo scambiatore di refrigerazione viene riunito nell'assorbitore con la frazione liquida debolmente concentrata, (con cessione di calore all'esterno, che deve essere smaltito) con l'effetto di rigenerare la soluzione. Nel ciclo, la trasformazione



che fornisce l'effetto frigorifero è facilmente individuabile, essendo percorsa in senso antiorario nel piano T-s, (7-8-1), come avviene per i cicli frigoriferi.

Dal punto di vista pratico, un ciclo Goswami è simile ad un ciclo Kalina nella sezione ad alta pressione, mentre in quella a bassa pressione assomiglia ad un ciclo frigorifero ad assorbimento, nel quale l'evaporatore è sostituito dallo scambiatore di refrigerazione. In questo modo, il ciclo Goswami combina gli effetti positivi della riduzione delle irreversibilità nello scambio termico in caldaia grazie all'impiego di una miscela con la riduzione della temperatura del pozzo freddo raggiunta dal fluido nel punto di fine espansione. Simulazioni del ciclo effettuate con una temperatura di ingresso in turbina di 137 °C e una temperatura ambiente di 7 °C [43] indicano un rendimento (elettrico) di I principio superiore al 23%, con un rendimento di II principio del 74%.

Come per i cicli Kalina, le principali difficoltà tecnologiche derivano da una complessità impiantistica notevolmente superiore rispetto alle tecnologie alternative, tale da compensare gli eventuali vantaggi, quantificabili, per gli impianti esistenti, in pochissimi punti percentuali di maggior rendimento [44].



Figura 18. Layout di un ciclo a miscela acqua-ammoniaca Goswami e relativi diagrammi nei piani T-s e x-h [42]

2.2.6 I cicli trilaterali

Un ciclo trilaterale (TLC, Tri-Lateral Cycle) è un ciclo a vapore saturo ideato per minimizzare le perdite dovute alle irreversibilità dello scambio termico tra la sorgente calda e il fluido di lavoro. A differenza dei cicli a vapore con miscele (Kalina e Goswami), tuttavia, nel caso dei cicli TLC lo scambio termico avviene tra la sorgente e il fluido mantenuto sempre in fase liquida, ovvero al di fuori della campana dei vapori saturi. In questo modo è possibile garantire un ottimo accordo tra la curva di raffreddamento del fluido sorgente e il fluido di lavoro⁸. Una volta raggiunte le condizioni di saturazione alla pressione alta del ciclo, il fluido viene fatto espandere in un espansore bifase per essere poi condensato e pompato nuovamente nella

⁸ Questo è uno dei motivi per cui, talvolta, nell'analisi del rendimento di II principio di cicli motori nei quali lo scambio termico ad alta temperatura avviene con una sorgente a temperatura variabile, si introduce come parametro di confronto il ciclo TLC invece del ciclo di Carnot.

caldaia. Dal punto di vista funzionale, quindi, il ciclo TLC è molto simile ad un ciclo Rankine, comprendendo una pompa, una caldaia, un espansore bifase ed un condensatore. Con riferimento alla Figura 19, trascurando le variazioni di energia cinetica e potenziale del fluido di lavoro, e facendo riferimento ad una portata unitaria nel ciclo, nella trasformazione 4-1 la pompa compie il lavoro W_p pari alla variazione di entalpia del fluido, in effetti sempre molto piccola e approssimabile con il prodotto $v\Delta p/\eta_{is,c}$, essendo v il volume specifico, Δp il salto di pressione e $\eta_{is,c}$, il rendimento isentropico di compressione. Nella trasformazione 1-2 avviene la cessione di calore Q_{in} al fluido da parte della sorgente termica, pari a

$$Q_{in} = h_2 - h_1 = c_p(T_2 - T_1),$$

in cui c_p indica un opportuno valore medio del calore specifico nell'intervallo $(T_1, T_2) \in T_2$ è la temperatura di saturazione corrispondente alla pressione p_1 . Il lavoro W_e compiuto dal fluido durante l'espansione si determina come

$$W_{e} = h_{2} - h_{3}$$
,

in cui h_3 si ricava tenendo conto del rendimento isentropico di espansione $\eta_{is,e}$:

$$\eta_{is,e} = (h_2 - h_{3is})/(h_2 - h_3),$$

in cui il punto 3 is indica il punto ideale di fine espansione, posto sulla verticale del punto 2 alla stessa temperatura e pressione del punto 3. Infine, con la condensazione viene scambiato con l'ambiente il calore Q_{out} , pari a

$$Q_{out} = h_3 - h_4$$
.

Il rendimento η (di I principio) del ciclo TLC può quindi essere immediatamente calcolato come

$$\eta = W_{net}/Q_{in} = (W_e - W_p)/Q_{in} = \frac{(h_2 - h_{3is})\eta_{is,e} - \frac{v_4(p_1 - p_{cond})}{\eta_{is,c}}}{c_p(T_{sat}(p_1) - T_1)}$$



Figura 19. Layout di un ciclo TLC e relativo diagramma nel piano T-s [47]

Volendo effettuare un'analisi completa delle prestazioni di un ciclo alimentato da una sorgente termica esterna con caratteristiche note, si dovrebbe tener conto, oltre che del rendimento appena descritto, anche delle condizioni di recupero del calore, caratterizzabili attraverso il rendimento di recupero termico



 $\eta_{th,rec}$, definito come rapporto tra il calore prelevato dal fluido di lavoro e quello disponibile da parte della sorgente termica. Il prodotto del rendimento di recupero termico per il rendimento del ciclo, inoltre, definisce un'ulteriore grandezza, il rendimento di utilizzo η_{util} , che dà la misura di quanto è stato sfruttato il potenziale disponibile nella sorgente termica esterna.

Le differenze principali del ciclo TLC rispetto ad un ciclo Rankine riguardano la fase di riscaldamento, che avviene interamente in monofase, e quella di espansione, che avviene con un fluido bifase. Proprio l'espansore bifase è il componente tecnicamente più complicato e può essere costituito da una turbina, da un espansore a vite, da un motore alternativo o da un espansore scroll. Le sfide non ancora superate riguardano il miglioramento del rendimento isentropico e la resistenza delle superfici all'azione delle gocce di liquido, soprattutto per gli espansori rotativi. Attualmente l'ambito degli espansori bifase è oggetto di numerosi studi, che riguardano l'analisi delle loro prestazioni e le strategie per migliorarle [45]. Per quanto riguarda le prestazioni teoriche del ciclo, in uno studio [46] è stato effettuato un confronto tra un ciclo TLC ed un ciclo ORC (tipologia descritta in un paragrafo successivo) nelle stesse condizioni delle sorgenti termiche, ovvero comprese tra 150 °C e 350 °C per quella calda e 15 °C e 62 °C per quella fredda, dimostrando che il rendimento di Il principio per la produzione di energia meccanica del ciclo TLC è superiore del 14-29 %. D'altra parte, avendo considerato l'acqua come fluido di lavoro per il ciclo TLC, la portata volumetrica in uscita dall'espansore è sempre maggiore rispetto al ciclo ORC, tanto di più quanto minore è la temperatura minima del ciclo. Ad esempio, nel caso in cui la temperatura minima del fluido di lavoro è di 85 °C il rapporto tra le portate volumetriche è di quasi 3, per arrivare fino a 70 se la temperatura minima scende fino a 38 °C. Valori troppo elevati della portata volumetrica possono costituire un ostacolo dal punto di vista pratico, perciò se il ciclo TLC è progettato con l'acqua come fluido di lavoro esso è sicuramente più adatto per applicazioni con temperature minime del ciclo abbastanza alte, come è il caso ad esempio di quelle cogenerative.

2.2.7 I cicli flash

I cicli flash vengono studiati per aggirare alcune difficoltà tecnologiche tipiche dell'impiego dei cicli trilaterali appena descritti, teoricamente molto promettenti, nei quali, come già dettagliato, è necessario l'impiego di espansori bifase, attualmente ancora poco affidabili ed efficienti. In un ciclo flash il fluido di lavoro è riscaldato dalla sorgente termica totalmente in condizioni di liquido sottoraffreddato, fino alle condizioni di saturazione; dopodiché viene fatto espandere per laminazione (con una trasformazione che dà appunto il nome di *flash* che avviene per depressurizzazione rapida) in modo da ottenere la separazione della fase liquida da quella vapore, che viene fatta evolvere in un espansore senza i problemi di una miscela bifase. Ciò è rigorosamente vero solo se il fluido non è l'acqua, che per espansioni a partire dalle condizioni di vapore saturo genera una miscela bifase in turbina. Come descritto meglio nel paragrafo relativo ai cicli ORC, nel caso in cui si adotti come fluido di lavoro un fluido organico tale problema può essere evitato utilizzando fluidi con opportuna forma della campana dei vapori saturi. Il ciclo prende allora il nome di ciclo flash con fluido organico o OFC (Organic Flash Cycle). Nella Figura 20 è illustrato il layout di un impianto a singolo flash con un fluido organico e il corrispondente diagramma delle trasformazioni nel piano T-s.

Uno dei vantaggi dei cicli flash è costituito dall'ottimo adattamento al profilo di sorgenti termiche a temperatura variabile. Per contro, il processo preliminare di flash, termodinamicamente irreversibile, introduce una considerevole perdita exergetica nel ciclo, cosicché la convenienza di questo tipo di cicli rispetto ad altri deve essere attentamente valutata in base alle condizioni specifiche di temperatura della sorgente termica.

Le fasi di pompaggio e di introduzione del calore nel ciclo sono identiche a quelle analizzate per i cicli trilaterali, essendo il lavoro di pompaggio (trasformazione 9-1)

$$W_p = v_9(p_1 - p_{cond})/\eta_{is,c};$$

nella fase 1-2 la sorgente termica scambia calore Q_{in} (calcolato per unità di portata del ciclo) con il fluido:

$$Q_{in} = h_2 - h_1 = c_p(T_2 - T_1),$$



in cui T₂ è la temperatura di saturazione corrispondente alla pressione p₁.

La trasformazione 2-3 è rappresentata da un'isoentalpica irreversibile, per la quale le condizioni del punto finale 3 sono tali da soddisfare l'uguaglianza

$$h_2 = h_3 = h_6 + x_3(h_4 - h_6),$$

in cui x₃ indica il titolo di fine espansione, prima della separazione delle fasi liquida e vapore. Quest'ultimo valore, che determina la portata di vapore alla turbina, dipende evidentemente dalle condizioni di ingresso all'evaporatore a flash e dalla pressione presente nell'evaporatore stesso, oltre che dalla forma della curva dei vapori saturi del fluido specifico. Nella turbina, che si ipotizza avere un rendimento isentropico $\eta_{is,e}$, avviene l'espansione fino allo stato 5, con la produzione di lavoro W_e pari a

$$W_e = x_3(h_4 - h_5) = x_3(h_4 - h_{5is})\eta_{is,e}$$

secondo la simbologia adottata precedentemente per i cicli TLC, in cui h_5 e h_{5is} dipendono dal livello di pressione di condensazione.

Applicando il bilancio entalpico al miscelatore dove confluiscono il fluido all'uscita della turbina (punto 5) e quello proveniente dalla laminazione della frazione liquida derivante dal flash (punto 7), si ricava una relazione tra le condizioni del fluido all'ingresso del condensatore (punto 8) e le altre grandezze

$$h_8 = (1-x_3)h_6 + x_3h_5.$$

La pressione del condensatore determina le condizioni del punto 8, ovvero se esso si trovi nel campo dei vapori surriscaldati, sulla curva limite superiore della campana dei vapori saturi o all'interno di essa, con un determinato valore del titolo. Infine, il calore da smaltire nel condensatore Q_{out} è pari a

$$Q_{out} = h_8 - h_9,$$

cosicché il rendimento η (I principio) del ciclo si determina come



 $\eta = \frac{x_3(h_4 - h_{5is})\eta_{is,e} - \frac{v_9(p_1 - p_{cond})}{\eta_{is,c}}}{c_p(T_{sat}(p_1) - T_1)}.$

Una delle modifiche più importanti tra quelle proposte per i cicli flash è il cosiddetto ciclo a doppio flash, nel quale la prima vaporizzazione ad alta pressione è seguita da una seconda, a partire dalla pressione intermedia, in modo da poter produrre una maggiore quantità di vapore rispetto al ciclo a flash singolo. Riferendosi alla Figura 21, infatti, la vaporizzazione a pressione più bassa del liquido ottenuto dal primo flash (punto 6) consente di ottenere un'ulteriore quantità di vapore, da far espandere in uno stadio di turbina a pressione inferiore. A questo proposito, il layout di impianto necessariamente si complica, rispetto ad un ciclo a singolo flash, a causa dell'aggiunta di un secondo evaporatore a flash e di un secondo stadio di turbina. Di ciò si deve tener adeguatamente conto ai fini della corretta valutazione della convenienza tecnico-economica del ciclo a doppio flash.



Figura 21. Layout di un ciclo a doppio flash (a fluido organico) e relativo diagramma nel piano T-s [49]

Sono state proposte modifiche del ciclo flash ancora più complesse [49], come ad esempio quella del ciclo flash bifase, che prevede una prima fase di espansione a partire dalla condizione di liquido saturo, analoga a quella di un ciclo TLC, seguita da una separazione delle fasi vapore e liquida come nella parte inferiore del ciclo a singolo flash; il vantaggio sarebbe costituito dal lavoro aggiuntivo ricavato con l'espansione bifase al posto della vaporizzazione per flash. In un altro schema, per ridurre il carico termico dovuto al fluido a fine espansione (punto 5 nei due cicli sopra rappresentati), che nei fluidi con la curva dei vapori saturi a pendenza positiva può essere molto penalizzante, si è pensato di far laminare il liquido separato con il primo flash fino ad una pressione intermedia, maggiore di quella di condensazione, in modo da miscelarlo con il vapore ancora surriscaldato all'uscita dalla turbina. L'intera portata così riunita potrebbe quindi espandersi in uno stadio di turbina a bassa pressione, aumentando anche in questo caso il lavoro estraibile dal sistema.

2.2.8 I cicli ORC

Una delle classi interessanti di Micro Cicli Rankine è quella dei cicli ORC, ovvero cicli Rankine a fluido organico (Organic Rankine Cycle). Essi si basano su un ciclo termodinamico simile a quello tradizionalmente impiegato con l'acqua per la produzione di potenza a taglie maggiori, con la differenza che il fluido di lavoro è un fluido organico, avente peso molecolare maggiore dell'acqua.

Dal punto di vista impiantistico, infatti, l'impiego del vapore d'acqua per cicli a vapore saturo non è conveniente con sorgenti di calore a temperatura medio-bassa; in questo caso, la pressione e la

temperatura (di saturazione e di surriscaldamento, necessario per ottenere vapore secco anche negli ultimi stadi di turbina) del ciclo a vapore debbono essere adeguatamente ridotte, con conseguenti riduzioni del rendimento del ciclo. Inoltre, la turbina opera con rendimenti isentropici spesso inferiori al 65%. Infine, il ciclo a vapore d'acqua risulterebbe altamente inefficiente a causa degli enormi volumi alle basse pressioni di condensazione (circa 10-20 volte, a parità di potenze prodotte e di condizioni delle sorgenti calda e fredda).

Uno dei vantaggi principali dei sistemi ORC rispetto alle tecnologie con il vapor d'acqua è quello di essere una tecnologia teoricamente applicabile a qualsiasi sorgente termica esterna, con differenze di temperatura tra la sorgente e il pozzo freddo che vanno da 30 °C (nei sistemi OTEC) fino a 500 °C (sistemi a biomassa) [50]. Nel grafico di Figura 22 è mostrata in modo qualitativo la relazione tra la temperatura delle sorgenti termiche sfruttabili e la taglia dei sistemi ORC a confronto con quelli a vapore. Il grafico si riferisce sia a sistemi commercialmente sviluppati che a quelli in fase di sviluppo o di studio. Naturalmente, lo stato dell'arte è in evoluzione, pertanto si deve considerare che le curve rappresentate sono indicative e suscettibili di spostamento, e la carta deve essere aggiornata di conseguenza nel tempo.



Figura 22. Campi di applicazione presente e futuro dei sistemi ORC confrontati con i sistemi a vapore [51]

Quando si sfruttano sorgenti di calore a temperatura medio-bassa con un ciclo ORC, i rendimenti sono mediamente inferiori a quelli degli impianti a vapore tradizionali. Il recente sviluppo degli ORC, del resto, non è legato alla possibilità di avere tecnologie con rendimenti più alti, ma alla possibilità di produrre lavoro utile da fonti di calore a temperature medio basse, preclusa ad altri sistemi tradizionali. I cicli ORC hanno numerose applicazioni pratiche e in molti casi sono la soluzione migliore per il recupero di calore. Con l'obiettivo di migliorare ulteriormente le prestazioni dei cicli Rankine a fluido organico sono state sviluppate molte delle soluzioni già adottate per gli impianti motori a vapore d'acqua, potendosi distinguere tra:

- cicli subcritici saturi, nei quali la temperatura massima del ciclo è inferiore alla temperatura critica del fluido di lavoro; si tratta dei cicli Rankine più semplici dal punto di vista impiantistico;
- cicli subcritici surriscaldati, nei quali all'uscita del vaporizzatore il vapore saturo secco attraversa un surriscaldatore, all'interno del quale viene portato allo stato di vapore surriscaldato, prima di iniziare la fase di espansione; il surriscaldamento spesso è una scelta obbligata, ad esempio quando si impiegano fluidi con la curva dei vapori saturi nel piano T-s simile a quella dell'acqua, ovvero quando la pendenza della curva limite superiore è negativa (fluidi cosiddetti *wet*, si veda più oltre in questo paragrafo). In questo caso, infatti, l'espansione a partire dalla condizione di vapore saturo



comporta la formazione di liquido in turbina, con notevoli perdite di rendimento della stessa e la possibilità di danneggiamento.

- cicli supercritici, nei quali il fluido viene portato in condizioni di vapore surriscaldato senza subire una trasformazione di fase e seguendo una trasformazione a pressione supercritica costante⁹;
- cicli con spillamento di vapore, nei quali viene prelevata una piccola portata di vapore durante la fase di espansione per preriscaldare il fluido prima del suo ingresso nel vaporizzatore, operando una rigenerazione interna, a vantaggio del rendimento complessivo. Lo spillamento è applicabile a tutti e tre i tipi di ciclo precedenti.

Per tutti i cicli è possibile anche considerare il recupero parziale del calore del fluido a fine espansione, per preriscaldare il fluido prima del suo ingresso nel vaporizzatore. Questa opzione influenza sempre positivamente le prestazioni dei cicli con fluidi aventi curva limite superiore positiva (fluidi cosiddetti *dry*, si veda più oltre per la descrizione)

Dal punto di vista teorico non esiste un fluido organico adatto per tutte le applicazioni perché sono numerosi i requisiti che possono essere oggetto di valutazione, a seconda delle esigenze dello specifico processo. In letteratura, considerando un generico ciclo ORC si possono individuare [52] almeno quindici proprietà suddivise in quattro categorie, riguardanti la termodinamica, la compatibilità ambientale, la compatibilità con la sicurezza e il processo, oltre ad alcuni prerequisiti, come la stabilità chimica del fluido alle temperature di interesse e la sua compatibilità con gli usuali materiali per componenti di processo.

Per quanto riguarda le prestazioni termodinamiche, le caratteristiche rilevanti per un fluido ORC sono la densità, il calore latente di vaporizzazione, il calore specifico, la viscosità, la conducibilità termica, la temperatura di fusione e la temperatura critica. Riguardo alla compatibilità ambientale, gli indici di riferimento sono il potenziale di danno all'ozono (ODP) e quello di riscaldamento globale (GWP). Per la sicurezza di impiego, debbono essere verificate la tossicità e l'infiammabilità del fluido. Infine, per quanto concerne il processo, le grandezze di interesse sono il rendimento del ciclo, la massima pressione di esercizio, la pressione critica e la portata circolante. In condizioni ideali, le caratteristiche sopra elencate dovrebbero essere tali da soddisfare le seguenti condizioni:

- alta densità e alto calore latente di vaporizzazione, con conseguente aumento della portata in massa a parità di portata volumetrica, in modo da contenere la dimensione dei componenti entro limiti ragionevoli;
- basso calore specifico in fase liquida, che favorisce una maggiore pendenza della curva del liquido saturo, con effetti simili a quelli sopra indicati;
- bassa viscosità ed elevata conducibilità termica, per avere elevati coefficienti di scambio termico;
- la temperatura di fusione dovrebbe essere inferiore a quella di esercizio e a quella ambiente, per garantire il mantenimento del fluido in fase liquida;
- nel caso di cicli subcritici, la temperatura e la pressione critiche dovrebbero essere maggiori di quelle massime di esercizio;
- i potenziali di danneggiamento dell'ozono (ODP) e di riscaldamento globale (GWP) dovrebbero essere il più possibile bassi o nulli, così come gli indici di tossicità e di infiammabilità, per evidenti ragioni di sicurezza di impiego;
- la pressione corrispondente alla temperatura massima di impiego dovrebbe essere bassa, per contenere i costi dei componenti;

Riguardo ai criteri di selezione dei fluidi, in letteratura tecnica sono molto numerosi i lavori applicati a casistiche di impianto prefissate, secondo modalità non molto dissimili tra loro, in cui alcuni criteri hanno

⁹ Per completezza si debbono ricordare anche i cicli transcritici, nei quali l'introduzione del calore avviene a pressione superiore a quella critica, mentre la fase di cessione del calore (condensazione) avviene allo stesso modo di un ciclo subcritico. In altri termini, il ciclo opera tra due pressioni, una inferiore alla pressione critica (quella bassa) e l'altra superiore ad essa (quella alta).

implicitamente maggior peso di altri nella determinazione del fluido più adatto, secondo una sorta di ottimizzazione ordinata gerarchicamente [53-62]. Si segnalano, tuttavia, due approcci originali di selezione dei fluidi organici. Il primo [52] è basato su tecniche di ottimizzazione di processo e di progettazione molecolare assistita da calcolatore (CAMD, computer aided molecular design), tramite le quali, a partire da un set di pochi gruppi chimici è generata una grande varietà di strutture molecolari tradizionali o innovative tra le quali sono identificate quelle con le migliori prestazioni rispetto alle proprietà richieste. Gli autori sottolineano che, pur essendo tali tecniche applicate con successo in altri settori, nell'ambito della selezione di fluidi per cicli ORC ciò non è mai stato pensato.

In un altro caso [63] si definiscono ben 22 criteri di classificazione, suddivisi in 6 categorie, con l'ulteriore distinzione tra criteri di eliminazione e criteri di tolleranza, intendendo con i primi quelli il cui soddisfacimento è imprescindibile, con riferimento alla specifica applicazione, e con i secondi quelli che possono determinare un ordinamento e un confronto con altri fluidi. Tale approccio, evidentemente di natura pratico-ingegneristica, è strutturato per poter ridurre il numero di fluidi di interesse prima di effettuare un'analisi approfondita tra quelli più adatti.

In base alla forma della curva del vapore saturo, i fluidi organici possono essere suddivisi in tre categorie (Figura 23). Se la forma è simile a quella dell'acqua, ovvero con una curva limite del vapore saturo secco avente inclinazione negativa nel piano T-s (più precisamente aventi un valore negativo della derivata dT/ds in tale piano), si parla di fluidi umidi (*wet* o anche *bell-shaped*, dato che la curva assume la forma di una campana). Tra di essi i più noti sono l'acqua e l'ammoniaca, entrambi con basso peso molecolare. In questo caso, un'espansione del fluido a partire dalle condizioni di vapore saturo secco (trasformazione 1-2 nella Figura 23) comporta la condensazione parziale del fluido, con conseguente formazione di gocce nell'organo di espansione (turbina o altro sistema), deleteria sia dal punto di vista termodinamico che per la resistenza meccanica del componente stesso. Per questo motivo, generalmente l'impiego di fluidi di tipo *wet* richiede il surriscaldamento prima dell'ingresso nell'organo di espansione.







Se la curva del vapore saturo secco ha inclinazione positiva (fluidi nei quali dT/dS > 0, nel piano T-S) si parla di fluidi secchi (*dry* o anche *overhanging*); in questo caso l'espansione a partire dalle condizioni di vapore saturo secco avviene interamente nella zona monofase dei vapori surriscaldati. Se l'inclinazione è molto pronunciata può anche accadere che il carico di potenza termica da smaltire al condensatore sia eccessivo, rendendo di fatto indispensabile il recupero di parte del calore tramite rigenerazione interna (e cessione del calore al fluido freddo all'uscita dalla pompa prima) prima dell'immissione nel condensatore.

Esistono anche fluidi con curva limite superiore sostanzialmente isoentropica, (verticale o quasi), detti appunto isentropici (*isentropic*), per i quali sono minimizzati gli inconvenienti illustrati per le due categorie precedenti di fluidi.

Nell'ambito dei cicli ORC subcritici, che rappresentano la maggior parte delle applicazioni attuali, uno dei passaggi preliminari per il loro studio è quello di trovare il miglior fluido in funzione della temperatura della sorgente termica. Una delle suddivisioni impiegate in letteratura è quella che identifica tre livelli, basso, medio e alto, distinti in base alla temperatura critica del fluido. La Tabella 1 riporta questa suddivisione per i fluidi più adatti all'impiego nei cicli ORC.

Bassa T (< 1	150 °C)	Media T (150-250 °C)		Alta T (> 250 °C)	
	T _{crit} (°C)		T _{crit} (°C)		T _{crit} (°C)
R143	73	N-Butano	152,3	N-Eptano	267
R32	78,1	R245fa	154,1	Cicloesano	280,5
Propano	96,7	HFE7000	160,2	Benzene	288,9
R134a	101,1	Novec649	168,7	MDM	291,1
R245	107	SES36	177,5	N-Ottano	296,2
R152a	113,3	R123	183,7	Toluene	318,6
Ammoniaca	132,3	HFE7100	195,3	MD2M	325,8
IsoButano	134,8	N-Pentano	196,5	R-30B2	337,8
R236ea	139,3	Esano	234,6	N-Propilbenzene	365
RE-134	147	Metanolo	240,2	N-Butilbenzene	388
		Etanolo	240,8	R-20B3	422,9
		MM	245,4		

Tabella 1. Classificazione dei fluidi organici per cicli ORC in base alla temperatura critica [65]

Per le applicazioni di recupero energetico dal calore di scarto sono stati effettuati diversi studi, i cui risultati sono riassunti nella Tabella 2:

			<u> </u>		
T sorgente (°C)	T evap. (°C)	T condens. (°C)	Indicatori	Fluidi migliori	Rif. bibliogr.
145	145 80-140 20 Lavo		Lavoro netto	R236ea	[66]
140	-	27	Lavoro netto	R123	[67]
100-250	80-230	30	η (I princ.)	Benzene	[68]
85	55-80	25	η (I e II princ.), lavoro netto	R600, R245fa, R141b	[69]
85	60	25	η (I princ.)	R123	[70]
150	-	20	Lavoro netto	R114, R245fa, R601a, R601, R141b, R113	[71]
140	140 - 20 Criterio multiobie		Criterio multiobiettivo	R123, R141b	[72]

Tabella 2. Fluidi organici indicati per applicazioni ORC di recupero termico a media-bassa temperatura

Osservando i dati sopra riportati, dai quali apparentemente emerge una certa dispersione tra i risultati ottenuti, è necessario precisare che: 1) i risultati riportati nei vari studi sono relativi ad analisi effettuate considerando figure di merito non sempre omogenee tra uno studio e l'altro; 2) il fluidi migliori ricavati in ciascuno studio sono quelli risultanti dal confronto all'interno di gruppi di fluidi diversi da uno studio

all'altro. Ciononostante, si possono individuare almeno 3 fluidi che ricorrono più volte in varie analisi: R123, R141b e R245fa, indicati per intervalli di temperatura della sorgente termica compresi tra 85 e 150 °C. In un altro studio sono stati esaminati 25 fluidi organici, ottimizzandoli per un ciclo ORC subcritico in base alla temperatura della sorgente termica [73], secondo il grafico della Figura 24.



Figura 24. Ottimizzazione dei fluidi di lavoro per cicli ORC subcritici con la temperatura della sorgente termica [73]

Una correlazione proposta nell'ambito dei cicli saturi subcritici riguarda l'ottimizzazione della temperatura di evaporazione rispetto a quella della sorgente termica. In particolare, lo studio, che riguarda il recupero termico da sorgenti geotermiche di bassa entalpia, ha simulato il comportamento di fluidi organici in funzione del rapporto tra la temperatura di evaporazione e la loro temperatura critica. Ne risulta, come evidenziato in Figura 25 [74], che il miglior sfruttamento della risorsa geotermica, in termini di rendimento di II principio, per temperature comprese tra 120 °C e 180 °C si ottiene quando la temperatura di evaporazione è all'incirca il 90 % di quella massima della sorgente termica (rapporto tra le temperature espresso in K).



Figura 25. Prestazioni di cicli ORC per applicazioni geotermiche al variare del rapporto T_{crit}/T_{max} [74]



Altre analisi [73] prendono in considerazione un parametro che misura il rapporto tra il calore scambiato nella condizione di liquido e quello in condizioni di evaporazione, definendolo come numero di Jacob, Ja:

$$Ja = c_p (T_{eva}-T_{cond})/\Delta h_{eva}$$

concludendo che, dal punto di vista teorico, questo indicatore è utile per valutare le prestazioni del ciclo e che è molto più importante riuscire a sfruttare la sorgente termica in termini di calore disponibile nel ciclo piuttosto che spingere per aumentare il rendimento di quest'ultimo. Da questo punto di vista, si sostiene quindi che negli ORC siano da preferire fluidi di lavoro con bassa temperatura critica, basso calore specifico in fase liquida ed elevato calore latente di vaporizzazione, ovvero con valori bassi del parametro Ja.

Quando agli indicatori prettamente tecnici, come quelli sopra indicati, si aggiungono considerazioni riguardanti quelli di compatibilità ambientale e di sicurezza, altrettanto importanti ma spesso meno considerati, si possono ottenere risultati differenti. Ad esempio, in uno studio relativo ad una sorgente a temperatura piuttosto bassa, inferiore a 90 °C, i fluidi più adatti sono risultati nell'ordine [54]: R134a, R152a, R290, R600 e R600a, dovendosi scartare altri fluidi per ragioni di compatibilità ambientale (ad es. per valori troppo elevati di GWP o ODP, come R12, R113 e R114, di sicurezza (R123) o di impianto, perché la pressione di evaporazione è troppo elevata (R32).

Tra gli impianti ORC esistenti che sfruttano sorgenti a temperature inferiori a 250 °C, i fluidi più impiegati risultano essere [50] R245fa, R600, n/iso-pentano, ciclopentano e triclorobenzene.

A conclusione della panoramica sui fluidi organici per cicli ORC, risulta ben comprensibile che la scelta del miglior fluido è il risultato di un compromesso tra requisiti termodinamici, ambientali e di sicurezza.

Concettualmente, uno schema di impianto a ciclo ORC subcritico è composto da pochissimi componenti principali (Figura 26), gli stessi di un ciclo Rankine a vapor d'acqua:

- trasformazione 1-3: un organo per l'introduzione di calore nel ciclo (nel quale si identificano usualmente l'economizzatore, il vaporizzatore e l'eventuale surriscaldatore), che può essere a sua volta parte di una caldaia, nel caso di impiego di combustibile come fonte primaria di energia, o di un generatore di vapore a recupero, nel caso di sorgente termica calda;
- trasformazione 3-4: un organo per l'espansione del fluido, che può essere una turbina o altro organo (espansore a vite, espansore bifase scroll o di altro tipo, ecc.);
- trasformazione 4-1: un condensatore, per il rispristino delle condizioni liquide del fluido di lavoro, e per la cessione del calore all'ambiente esterno;
- trasformazione 1-6: una pompa, per riportare il liquido alla pressione alta del ciclo.



Facendo riferimento alla simbologia adottata per i precedenti cicli, il rendimento (di I principio) di un ciclo ORC a vapore subcritico senza surriscaldamento è determinato come

$$\eta = W_{\text{net}}/Q_{\text{in}} = \frac{(h_3 - h_{4\text{is}})\eta_{\text{is,e}} - \frac{(h_{1\text{is}} - h_6)}{\eta_{\text{is,p}}}}{(h_3 - h_1)} = 1 - \frac{(h_4 - h_6)}{(h_3 - h_1)'}$$

in cui $\eta_{is,p}$ indica il rendimento isentropico della pompa all'uscita del condensatore.

Il concetto di rendimento del ciclo da solo può non essere sufficiente a misurare le prestazioni di un sistema che ha come obiettivo quello di sfruttare una determinata sorgente di calore. In alcuni casi, ad esempio, può accadere di avere un sistema con elevato rendimento che tuttavia non sfrutta adeguatamente la risorsa termica. Si pensi ad esempio al caso di un ciclo con rigenerazione interna, in cui la temperatura di introduzione del calore è molto alta (e perciò con un rendimento elevato del ciclo), che venga utilizzato per sfruttare una risorsa termica avente in gran parte una temperatura inferiore a quella di inizio introduzione del calore (in cui quindi il rendimento di recupero termico è basso). Perciò è sempre necessario conoscere anche le condizioni della sorgente termica da sfruttare, in termini di portata del fluido, calore specifico e salto termico disponibile. Si definisce rendimento di recupero termico $\eta_{th,rec}$ il rapporto tra la potenza acquisita dal fluido di lavoro nella trasformazione 1-3 e quella massima che la sorgente termica può scambiare. Quest'ultima può essere calcolata considerando come temperatura minima quella imposta dalle condizioni al contorno oppure la stessa temperatura del punto 1. Il prodotto dei due rendimenti sopra definiti fornisce il rendimento di utilizzo, ovvero la misura dello sfruttamento della sorgente termica. Lo stesso ragionamento può essere esteso ai rendimenti di II principio, considerando al posto del calore scambiato dal fluido di lavoro, Qin, l'exergia, ovvero il lavoro massimo estraibile in quelle condizioni di temperatura ed entalpia, a sua volta calcolabile come prodotto della exergia della sorgente termica per il rendimento di recupero termico.

I grafici delle Figure 27 e 28 illustrano bene il concetto appena espresso [75].





Figura 27. Andamento del rendimento di un ciclo ORC, del rendimento di recupero termico e del rendimento di utilizzo in funzione della temperatura di evaporazione. T critica = 327 °C [75].

Nella Figura 27 è mostrato l'andamento del rendimento del ciclo η (curva tratteggiata), del rendimento di recupero termico $\eta_{th,rec}$ (curve tratto-punto) e del rendimento di utilizzo η_{util} (curve continue) in funzione della temperatura di evaporazione, per un fluido con temperatura critica di 327 °C in cui la temperatura di ingresso della sorgente termica è pari a 200 °C o a 300 °C (rispettivamente curve a e b). Si osserva che al crescere della temperatura di evaporazione il rendimento del ciclo aumenta, mentre il rendimento di recupero termico diminuisce, coerentemente con il fatto che cresce la temperatura di uscita del fluido utilizzato come sorgente termica. La curva del rendimento di utilizzo perciò presenta un massimo in funzione della temperatura di evaporazione che non coincide con quella di massimo rendimento del ciclo ma è il risultato dei due andamenti contrastanti.

La Figura 28 riporta le stesse curve per un fluido con temperatura critica di 177 °C, con le stesse temperature per l'ingresso della sorgente termica. In questo caso la differenza tra la temperatura di ingresso della sorgente termica e la temperatura critica è tale che, nel caso con temperatura di ingresso più alta (curva b) il rendimento di recupero termico è leggermente crescente con la temperatura di evaporazione, cosicché il rendimento di utilizzo non ha un massimo ma cresce anch'esso con la temperatura di evaporazione. Quindi, se la temperatura di ingresso della sorgente termica è molto maggiore di quella critica o della temperatura di evaporazione, entrambi i rendimenti $\eta_{th,rec}$ e η_{util} crescono con la temperatura di evaporazione. Tuttavia, nella pratica, la differenza tra la temperatura di ingresso della sorgente termica e la temperatura critica (o quella di evaporazione) generalmente non è molto elevata, perciò i sistemi ORC per il recupero termico possono essere utilizzati convenientemente ad una temperatura di evaporazione non necessariamente molto vicina a quella di ingresso della sorgente termica.

L'esempio appena illustrato mostra che l'analisi dei cicli ORC basata sul rendimento di utilizzo è sensibilmente diversa, nei risultati, da quella che si concentra solo sul rendimento del ciclo. Ciò è tanto più vero se si considera che la temperatura della sorgente termica con il calore da recuperare è a temperatura variabile.



Figura 28. Andamento del rendimento di ciclo di un ciclo ORC, del rendimento di recupero termico e del rendimento di utilizzo in funzione della temperatura di evaporazione. T critica = 177 °C [75].

3 Conclusioni

Il rapporto tecnico ha riguardato la valutazione di cicli termodinamici già sviluppati o in fase di sperimentazione o di proposta per la realizzazione della cogenerazione e tri-generazione su piccola scala a partire da risorse a bassa entalpia, considerandosi all'incirca temperature massime della sorgente calda intorno a 300 °C. L'indagine ha preso in considerazione i sistemi di produzione di potenza elettrica e calore attraverso il recupero termico da sorgenti a bassa temperatura, dopo averli suddivisi tra sistemi a gas e sistemi a vapore. Tra questi ultimi sono stati considerati cicli operanti sia con fluidi puri sia con miscele.

Dall'analisi effettuata emerge innanzitutto che, a causa dei bassi livelli di temperatura considerati, i rendimenti dei vari cicli considerati sono piuttosto bassi; in questi casi, almeno per la parte di produzione elettrica o meccanica, si dimostra più corretto l'impiego di indici di confronto delle prestazioni sulla base del rendimento di II principio o exergetico. In ogni caso, l'interesse verso l'impiego di questi cicli deriva dalle possibilità che essi offrono di sfruttare sorgenti a bassa entalpia, altrimenti scartate. A questo proposito, è stata analizzata ed evidenziata a la differenza tra il recupero del calore rispetto a quello reso disponibile dalla sorgente primaria e lo sfruttamento del calore recuperato.

Tra i cicli analizzati, allo stato attuale i cicli ORC sembrano essere quelli più adatti per lo sfruttamento delle risorse termiche a bassa entalpia, con un'esperienza di esercizio ben consolidata anche in impianti esistenti. A seguire si trovano i cicli flash, i cui rendimenti sono legati direttamente alla complessità del layout adottato (ovvero: si possono conseguire rendimenti interessanti a patto di aumentarne la complessità, ad esempio con trasformazioni multistadio). Tra i restanti cicli, si evidenzia il crescente interesse per quelli a miscela binaria, soprattutto il ciclo Kalina, pur dovendosi considerare le problematiche di compatibilità ed una complessità di impianto mediamente maggiore, che ne limita la diffusione. Per i cicli Stirling, fatte salve rarissime eccezioni citate in letteratura tecnica, le prestazioni alle temperature considerate non sono al momento competitive, mentre in altri campi, come ad esempio il solare ad alta temperatura, si dimostrano molto validi. I sistemi innovativi basati sul ciclo IBC risultano poco efficienti quando la temperatura scende



sotto i 300 °C, posto come limite superiore per l'indagine; si deve tuttavia precisare che essi sono ancora allo stadio di sviluppo e necessitano di ulteriore attività di indagine, presentando in prospettiva molti elementi di interesse. Infine, lo sviluppo di altri cicli innovativi, come quelli trilaterali e quelli a CO₂ supercritica, è limitato dalla attuale mancanza di espansori con rendimento accettabile, in un caso per i fluidi bifase, nell'altro per fluidi supercritici.

Le direzioni in cui orientare la ricerca futura sono molteplici, includendo da un lato la dimostrazione della fattibilità tecnico-economica, tramite opportune attività sperimentali, dei cicli ORC per la cogenerazione e trigenerazione a piccole e piccolissime taglie; dall'altro, riguardo ai cicli innovativi più promettenti, ulteriori valutazioni devono tener conto necessariamente dei componenti chiave per il loro sviluppo, in termini di prestazioni, con simulazioni e/o sperimentazioni, e di costi attesi.

4 Riferimenti bibliografici

- 1. P. Silva, La micro-cogenerazione: vantaggi energetici, tecnologie disponibili e opportunità di mercato, 2014, Como Next, Lomazzo (CO), 23 gennaio 2014.
- 2. G. Chicco, P. Mancarella, Trigeneration primary energy saving evaluation for energy planning and policy development, Energy Policy 35 (2007), 6132–6144.
- 3. M. Bianchi, A. De Pascale, Bottoming cycles for electric energy generation: parametric investigation of available and innovative solutions for the exploitation of low and medium temperature heat sources, Applied Energy 88 (2011), 1500-1509.
- 4. M. Bianchi, G. Negri di Montenegro, A. Peretto, Inverted Brayton Cycle Employment for Low-Temperature Cogenerative Applications, Journal of Engineering for Gas Turbines and Power 124 (2002), 561-565.
- 5. Y. Tsujikawa, K. Ohtani, K. Kaneko, T. Watanabe, S. Fujii, Conceptual recovery of exhaust heat from a conventional turbine by an inter-cooled inverted Brayton cycle, (1999) ASME paper 99-GT-0378.
- 6. Y. Tsujikawa, K. Ohtani, J. Suzuki, Proposal of the atmospheric pressure turbine (APT) and high temperature fuel cell hybrid system, (2004) JSME International Journal 47 (2), Series B, 256-260.
- 7. G.T. Reader, C. Hooper, Stirling Engine, 1983, London, E. &F. N. Sons.
- 8. S.T. Hsu, F.Y. Lin, J.S. Chiou, Heat-transfer aspects of Stirling power generation using incinerator waste energy, Energy 28 (2003), 59-69.
- 9. D.G. Thombare, S.K. Verma, Technological development in the Stirling cycle engines, Renewable and Sustainable Energy Reviews 12 (2008), 1-38.
- 10. M. Bianchi, P.R. Spina, Integrazione di sistemi cogenerativi innovativi di piccolissima taglia nelle reti di distribuzione dell'energia elettrica, termica e frigorifera, Report Ricerca di Sistema Elettrico (2010), Rds 2010/220.
- 11. ThermoHeart[™] 25 kWe Advanced Materials Stirling Engine, Cool Energy, Inc. (2015).
- 12. SolarHeart[®] Engines Overview, Cool Energy, Inc. (2014).
- 13. A. Der Minassians, S.R. Sanders, Stirling engines for distributed low-cost solar-thermal-electric power generation, Journal of Solar Energy Engineering, 133 (2011), 011015-1/10.
- 14. A. Der Minassians, K.H. Aschenbach, S.R. Sanders, Low-cost distributed solar-thermal-electric power generation, Optical Science and Technology (2004), SPIE's 48th Annual Meeting, 89-98.
- 15. M. He, S.R. Sanders, Design of a 2.5kW Low Temperature Stirling Engine for Distributed Solar Thermal Generation, 9th Annual International Energy Conversion Engineering Conference (2011).
- 16. B. Kongtragool, S. Wongwises, A review of solar-powered Stirling engines and low temperature differential Stirling engines, Renewable and Sustainable Energy Reviews 7 (2003), 131-154.
- 17. X.R. Zhang, H. Yamaguchi, D. Uneno, K. Fujima, M. Enomoto, N. Sawada, Analysis of a novel solar energy-powered Rankine cycle for combined power and heat generation using supercritical carbon dioxide, Renewable Energy 31 (2006), 1839-1854.
- 18. X.R. Zhang, H. Yamaguchi, D. Uneno, Thermodynamic analysis of the CO₂-based Rankine cycle powered by solar energy, International Journal of Energy Research 31 (2007), 1414-1424.

- 19. Y. Chen, P. Lundqvist, P. Platell, Theoretical research of carbon dioxide power cycle application in automobile industry to reduce vehicle's fuel consumption, Applied Thermal Engineering 25 (2005), 2041-2053.
- 20. Y. Chen, P. Lundqvist, A. Johansson, P. Platell, A comparative study of the carbon dioxide transcritical power cycle compared with an organic rankine cycle with R123 as working fluid in waste heat recovery, Applied Thermal Engineering 26 (2006), 2142-2147.
- 21. Y. Chen, W. Pridasawas, P. Lundqvist, Dynamic simulation of a solar driven carbon dioxide transcritical power system for small scale combined heat and power production, Solar Energy 84 (2010), 1103-1110.
- 22. E. Cayer, N. Galanis, M. Desilets, H. Nesreddine, P. Roy, Analysis of a carbon dioxide transcritical power cycle using a low temperature source, Applied Energy 86 (2009), 1055-1063.
- 23. J.F. Wang, Z.X. Sun, Y.P. Dai, S.L. Ma, Parametric optimization design for supercritical CO₂ power cycle using genetic algorithm and artificial neural network, Applied Energy 87 (2010), 1317-1324.
- 24. Y.J. Baik, M. Kim, K.C. Chang, S.J. Kim, Power-based performance comparison between carbon dioxide and R125 transcritical cycles for a low-grade heat source, Applied Energy 88 (2011), 892-898.
- 25. F. Velez, J. Segovia, F. Chejne, G. Antolin, A. Quijano, M.C. Martin, Low temperature heat source for power generation: exhaustive analysis of a carbon dioxide transcritical power cycle, Energy 36 (2011), 5497-5507.
- 26. F. Velez, F. Chejne, G. Antolin, A. Quijano, Theoretical analysis of a transcritical power cycle for power generation from waste energy at low temperature heat source, Energy Conversion and Management 60 (2012), 188-195.
- 27. M. Pieve, L. Saraceno, R. Trinchieri, G. Zummo, E. Giacomazzi, G. Messina, Analysis of CO2 transcritical power cycles for low temperature heat sources, XXXII Heat Transfer UIT Conference (2014) Pisa, June 23-25.
- 28. J. Sarkar, Review and future trends of supercritical CO₂ Rankine cycle for low-grade heat conversion, Renewable and Sustainable Energy Reviews 48 (2015), 434-451.
- 29. A.I. Kalina, Combined cycle and waste heat recovery power systems based on a novel thermodynamic energy cycle utilizing low-temperature heat for power generation (1983), ASME paper 83-JPGC-GT-3.
- 30. A.I. Kalina, Combined-cycle system with novel bottoming cycle, Journal of Engineering for Gas Turbines and Power 106 (1984), 737-742.
- 31. S.S. Stecco, U. Desideri, A thermodynamic analysis of the Kalina cycles: comparisons, problems and perspectives (1989), ASME paper 89-GT-149
- 32. J.D. Maloney, R.C. Robertson, Thermodynamic study of ammonia-water heat power cycles (1953), ORNL Report CF-53-8-43, Oak Ridge TN, USA.
- 33. E. Thorin, Power cycles with ammonia-water mixtures as working fluids (2000), Doctoral Thesis, KTH Stockholm.
- 34. X. Lu, A. Watson, J. Deans, Analysis of the thermodynamic performance of Kalina cycle system (KCS11) for geothermal power plant comparison with Kawerau Ormat binary plant (2009), Proceedings of the ASME 2009 3rd International Conference of Energy Sustainability ES2009, San Francisco, USA.
- 35. O.M. Ibrahim, Design considerations for ammonia-water Rankine cycle, Energy 21 (1996), 835-841.
- 36. P. Bombarda, C.M. Invernizzi, C. Pietra, Heat recovery from Diesel engines: a thermodynamic comparison between Kalina and ORC cycles, Applied Thermal Engineering 30 (2010), 212-219.
- 37. O. Arslan, Exergoeconomic evaluation of electricity generation by the medium temperature geothermal resources, using a Kalina cycle: Simav case study, International Journal of Thermal Sciences 49 (2010), 1866-1873.
- 38. S. Ogriseck, Integration of Kalina cycle in a combined heat and power plant, a case study, Applied Thermal Engineering 29 (2009), 2843-2848.
- 39. M. Akbari, S.M.S. Mahmoudi, Y. Mortaza, M.A. Rosen, Energy and exergy analyses of a new combined cycle for producing electricity and desalinated water using geothermal energy, Sustainability 6 (2014), 1796-1820.
- 40. P. Lolos, E. Rogdakis, A Kalina power cycle driven by renewable energy sources, Energy, 34 (2009), 457-464.



- 41. D.Y. Goswami, Solar thermal power technology: present status and ideas for the future, Energy Sources 20 (1998), 137-145.
- 42. G. Demirkaya, S. Besarati, R.V. Padilla, A.R. Archibold, D.Y. Goswami, M.M. Rahman, E. K. Stefanakos, Multi-objective optimization of a combined power and cooling cycle for low-grade and midgrade heat sources, Journal of Energy Resources Technology 134 (2012), 032002-1/8.
- 43. D.Y. Goswami, F. Xu, Analysis of a new thermodynamic cycle for combined power and cooling using low and mid temperature solar collectors, Journal of Solar Energy Engineering 121 (1999), 91-97.
- 44. R. DiPippo R., Second law assessment of binary plants generating power from low-temperature geothermal fluids, Geothermics 33 (2004), 565-586.
- 45. S. Briola, Analisi delle prestazioni di cicli termodinamici di co-trigenerazione operanti con espansori e compressori a fluido bifase, PhD thesis (2015), Università di Pisa.
- 46. J. Fischer, Comparison of trilateral cycles and Organic Rankine cycles, Energy 36 (2011), 6208-6219.
- 47. S. Lecompte, H. Huisseune, M. Van den Broek, B. Vanslambrouck, M. De Paepe, Review of organic Rankine cycle (ORC) architectures for waste heat recovery, Renewable and Sustainable Energy Reviews 47 (2015), 448-461.
- 48. T. Ho, S.S. Mao, R. Greif, Comparison of the Organic Flash Cycle (OFC) to other advanced vapor cycles for intermediate and high temperature waste heat reclamation and solar thermal energy, Energy 42 (2012), 213-223.
- 49. T. Ho, S.S. Mao, R. Greif, Increased power production through enhancements to the Organic Flash Cycle (OFC), Energy 46 (2012), 686-695.
- 50. E.I.M. Casati, New concepts for Organic Rankine Cycle power systems, PhD thesis (2014), TU Delft.
- 51. M. Gaia, 30 years of ORC development (2011), ORC2011 1st International Seminar on ORC Power Systems Delft (NL), September 22-23.
- 52. A.I. Papadopoulos, M. Stijepovic, P. Linke, On the systematic design and selection of optimal working fluids for Organic Rankine Cycles, Applied Thermal Engineering 30 (2010), 760-769.
- 53. S. Quoilin, M. Van Den Broek, S. Declaye, P. Dewallef, V. Lemort, Techno-economic survey of Organic Rankine Cycle (ORC) systems, Renewable and Sustainable Energy Reviews 22 (2013), 168-186.
- 54. B.F. Tchanche, G. Papadakis, G. Lambrinos, A. Frangoudakis, Fluid selection for a low-temperature solar organic Rankine cycle, Applied Thermal Engineering 29 (2009), 2468-2476.
- 55. H. Chen, D.Y. Goswami, E.K. Stefanakos, A review of thermodynamic cycles and working fluids for the conversion of low-grade heat, Renewable and Sustainable Energy Reviews 14 (2010), 3059-3067.
- 56. B. Saleh, G. Koglbauer, M. Wendland, J. Fischer, Working fluids for low-temperature organic Rankine cycles, Energy 32 (2007), 1210-1221.
- 57. J. Bao, L. Zhao, A review of working fluid and expander selections for organic Rankine cycle, Renewable and Sustainable Energy Reviews 24 (2013), 325-342.
- 58. P. Linke, A. Papadopoulos, P. Seferlis, Systematic methods for working fluid selection and the design, integration and control of Organic Rankine Cycles a review, Energies 8 (2015), 4755-4801.
- 59. P.J. Mago, L.M. Chamra, C. Somayaji, Performance analysis of different working fluids for use in organic Rankine cycles, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part A: Journal of Power and Energy (2007), 221-255.
- 60. L.R. Brasz, W.M. Bilbow, Ranking of working fluids for Organic Rankine Cycle applications, Proceedings of the International Refrigeration and Air Conditioning Conference (2004), Paper 722.
- 61. H. Gao, C. Liu, C. He, X. Xu, S. Wu, Y. Li, Performance analysis and working fluid selection of a supercritical Organic Rankine Cycle for low grade waste heat recovery, Energies 5 (2012), 3233-3247.
- 62. K. Darvish, M.A. Ehyaei, F. Atabi, M.A. Rosen, Selection of optimum working fluid for Organic Rankine Cycles by exergy and exergy-economic analyses, Sustainability 7 (2015), 15362-15383.
- 63. M. Roedder, M. Neef, C. Laux, K.P. Priebe, Systematic fluid selection for Organic Rankine cycles and performance analysis for a combined high and low temperature cycle, Journal of Engineering for Gas Turbines and Power 138 (2016), 031701-1/9.
- 64. O. Badr, S.D. Probert, P.W. O'Callaghan, Selecting a working fluid for a Rankine-cycle engine, Applied Energy 21 (1985), 1-42.

- 65. B.F. Tchanche, G. Lambrinos, A. Frangoudakis, G. Papadakis, Low-grade heat conversion into power using organic Rankine cycles A review of various applications, Renewable and Sustainable Energy Reviews 15 (2011), 3963-3979.
- 66. Y. Dai, J. Wang, L. Gao, Parametric optimization and comparative study of organic Rankine cycle (ORC) for low grade waste heat recovery, Energy Conversion and Management 50 (2009), 576-582.
- 67. J.P. Roy, M.K. Mishra, A. Misra, Parametric optimization and performance analysis of a waste heat recovery system using Organic Rankine Cycle, Energy 35 (2010), 5049-5062.
- 68. T.Q. Nguyen, J.D. Slawnwhite, K.G. Boulama, Power generation from residual industrial heat, Energy Conversion and Management 51(2010), 2220-2229.
- 69. D. Wang, X. Ling, H. Peng, Performance analysis of double organic Rankine cycle for discontinuous low temperature waste heat recovery, Applied Thermal Engineering 48 (2012), 63-71.
- 70. P. Zhao, J. Wang, L. Gao, Y. Dai, Parametric analysis of a hybrid power system using organic Rankine cycle to recover waste heat from proton exchange membrane fuel cell, International Journal of Hydrogen Energy 37 (2012), 3382-3391.
- 71. C. He, C. Liu, H. Gao, H. Xie, Y. Li, S. Wu, J. Xu, The optimal evaporation temperature and working fluids for subcritical organic Rankine cycle, Energy 38 (2012), 136-143.
- 72. Z.Q. Wang, N.J. Zhou, J. Guo, X.Y. Wang, Fluid selection and parametric optimization of organic Rankine cycle using low temperature waste heat, Energy 40 (2012), 107-115.
- 73. D. Wang, X. Ling, H. Peng, L. Liu, L. Tao, Efficiency and optimal performance evaluation of organic Rankine cycle for low grade waste heat power generation, Energy 50 (2013), 343-352.
- 74. M. Astolfi, M.C. Romano, P. Bombarda, E. Macchi, Binary ORC (organic Rankine cycles) power plants for the exploitation of medium-low temperature geothermal sources - Part A: Thermodynamic optimization, Energy 66 (2014), 423-434.
- 75. B.T. Liu, K.H. Chien, C.C. Wang, Effect of working fluids on organic Rankine cycle for waste heat recovery, Energy 29 (2004), 1207-1217.

5 Abbreviazioni ed acronimi

CAMD Computer Aided Molecular Design

- CCHP Combined Cooling, Heating and Power
- CHP Combined Heat and Power
- GWP Global Warming Potential
- IBC Inverted Brayton Cycle
- ODP Ozone Depletion Potential
- OFC Organic Flash Cycle
- ORC Organic Rankine Cycle
- OTEC Ocean Thermal Energy Conversion
- PER Primary Energy Ratio
- PES Primary Energy Saving
- TLC Tri-Lateral Cycle
- TPES Trigeneration Primary Energy Saving