

ALMA MATER STUDIORUM - UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

SCUOLA DI INGEGNERIA E ARCHITETTURA

Dipartimento di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Energetica

Tesi di laurea

in

**DINAMICA, CONTROLLO E IMPATTO AMBIENTALE DEI SISTEMI
ENERGETICI**

**Ottimizzazione di miscele di fluidi per impianti
ORC**

CANDIDATO

Davide Scampamorte

RELATORE:

Prof. Giulio Cazzoli

CORRELATORI

Prof. Andrea De Pascale

Ing. Valerio Mariani

Ing. Saverio Ottaviano

Anno Accademico 2022/2023

Abstract

Nell'attuale panorama energetico, lo sviluppo di sistemi per la generazione di energia elettrica è orientato verso soluzioni sempre più sostenibili. Questo imperativo deriva dalla necessità di superare le comuni tecnologie legate ad i combustibili fossili e basate su cicli a gas o a vapore. Il tradizionale ciclo Rankine non solo comporta un elevato impatto ambientale, ma risulta anche intrinsecamente impossibilitato allo sfruttamento di un'ampia varietà di sorgenti termiche. Nel caso in cui le temperature e le potenze termiche disponibili sono limitate, il ciclo Rankine organico (ORC) diventa la più attraente soluzione per la generazione di energia elettrica. La crescente imposizione di normative sempre più stringenti ha reso proibitiva la scelta di fluidi puri ad alto Potenziale di Riscaldamento Globale (GWP) all'interno del ciclo termodinamico. Nel presente lavoro di tesi, viene proposto l'impiego di miscele di fluidi organici in risposta a tale esigenza. L'impiego di miscele nei sistemi ORC consente di conciliare un'elevata resa energetica ad un basso impatto ambientale del fluido operatore. In letteratura, sono presenti diversi approcci riguardanti l'ottimizzazione di fluidi organici: gran parte di questi riguardano applicazioni in sistemi frigoriferi o in impianti di condizionamento. Pertanto, l'obiettivo di questo elaborato consiste nell'implementazione di un robusto algoritmo di “*machine learning*” basato sulle inferenze statistiche Bayesiane in grado di determinare il candidato ideale in sostituzione ad un fluido commercialmente obsoleto, per un'applicazione ORC specifica. L'attività è stata suddivisa in tre lavori interconnessi tra loro:

- 1) è stato sviluppato un banco virtuale in grado di emulare le condizioni operative ed i principali indici di prestazione di un impianto ORC al variare del fluido operatore impiegato;
- 2) sono state definite delle regole di miscelazione che, integrate con il modello di impianto, consentono la simulazione di miscele innovative ottenute dalla combinazione di fluidi puri commerciali;
- 3) si è definito un modello numerico di ottimizzazione in grado di identificare una miscela sostitutrice dell'HFC-134a, massimizzando le prestazioni impiantistiche e riducendo l'impatto ambientale.

I risultati ottenuti per ogni attività sono stati validati rispetto ad i dati sperimentali, confermando l'accuratezza del modello. Al termine del processo di ottimizzazione sono

state individuate due miscele di interesse: un composto binario contenente l'R134a, ed un composto binario contenente l'R1234yf, che attualmente è il miglior fluido a basso impatto ambientale proposto come sostituto ad i più comuni HFC. Infine, sono state confrontate le prestazioni impiantistiche e le proprietà termofisiche delle due miscele e dell'R134a.

Indice

1	Introduzione.....	1
1.1	Scenario energetico e ciclo Rankine organico	1
1.2	Scelta del fluido operatore	7
2	Metodologia.....	20
2.1	Modellazione del Banco virtuale ORC	23
2.1.1	Espansore.....	25
2.1.2	Pompa.....	39
2.1.3	Scambiatori di calore	43
2.1.4	Modello micro-ORC.....	60
2.2	Mixing rules	64
2.2.1	Glide	70
2.2.2	Complessità molecolare.....	76
2.2.3	Indice di infiammabilità.....	79
2.3	Ottimizzazione Bayesiana.....	84
3	Applicazione al caso studio e risultati ottenuti	90
3.1	Validazione del modello ORC	90
3.1.1	Validazione dell'espansore	94
3.1.2	Validazione della pompa.....	97
3.1.3	Validazione degli scambiatori di calore.....	102
3.1.4	Validazione del modello complessivo ORC	108
3.2	Validazione delle mixing rules.....	110
3.2.1	Validazione mixing rules trivial.....	112
3.2.2	Validazione delle mixing rules non-trivial	116

3.3	Validazione delle mixing rules complesse	125
3.4	Identificazione del surrogato ottimo	130
3.4.1	Configurazione dell'algorithmo Bayesiano.....	130
3.4.2	Analisi dei risultati	133
4	Conclusioni e prospettive future	145
	Bibliografia.....	151

Indice dei contenuti

Figure

Figura 1-1: Andamento delle emissioni di anidride carbonica negli anni, immagine da [1].	1
Figura 1-2: Impatto ambientale dei diversi combustibili fossili (olio, gas naturale, carbone) in termini di emissione di anidride carbonica, immagine da [1].	2
Figura 1-3: Ciclo Rankine ideale, immagine da [5].	3
Figura 1-4: Sistema ORC senza recuperatore (a) e con recuperatore (b) dopo l'espansore, immagine da [7].	4
Figura 1-5: Confronto tra il diagramma temperatura-entropia di vari fluidi organici rispetto all'acqua, immagine da [4].	6
Figura 1-6: Comparazione tra sistemi ORC e altri sistemi di generazione dell'energia su piccola/grande scala rispetto alla temperatura della sorgente calda, immagine riadattata da [8].	7
Figura 1-7: Pressione di saturazione a 20 °C in funzione della temperatura critica per diverse famiglie di fluidi.	9
Figura 1-8: Classificazione del fluido di lavoro in funzione della pendenza della curva di saturazione del vapore: a) fluido umido, b) fluido isoentropico, c) fluido secco. I punti 1 e 2 indicano rispettivamente lo stato di inizio e fine espansione, immagine da [9].	11
Figura 1-9: Confronto tra un fluido a maggiore e minore calore latente di vaporizzazione ed effetto che ha sulle irreversibilità dello scambio termico, immagine riadattata da [9].	12
Figura 1-10: Evoluzione storica dei fluidi refrigeranti.	15
Figura 1-11: Confronto tra lo scambio termico di un fluido puro o una miscela azeotropica a), ed una miscela zeotropica b), immagine da [18].	18

Figura 1-12: Diagramma temperatura-concentrazione per una miscela azeotropica a) e zeotropica b), immagine da [18].	18
Figura 2-1: Layout di impianto, immagine da [25].	24
Figura 2-2: Diagramma indicatore dell'espansore, immagine da [27].	26
Figura 2-3: Schema dell'approccio a parametri concentrati, immagine da [27].	29
Figura 2-4: Sezione trasversale dell'espansore e della schematizzazione ideale utilizzata per la modellazione dello scambio termico attraverso il tratto di aspirazione, immagine da [27].	30
Figura 2-5: Perdita per sotto-espansione, immagine da [23].	33
Figura 2-6: Perdita per sovra-espansione, immagine da [23].	34
Figura 2-7: Mappa caratteristica della pompa e del circuito resistente, immagine da [31].	40
Figura 2-8: Mappa caratteristica della pompa al variare del fluido di lavoro, immagine da [31].	42
Figura 2-9: Schematizzazione dell'approccio <i>'moving-boundary'</i> . Nel caso a) viene rappresentato lo scambio termico tra acqua e fluido di lavoro in un evaporatore, immagine da [32]. Nel caso b) viene rappresentato lo scambio termico tra acqua e fluido operatore in un condensatore, immagine riadattata da [32].	47
Figura 2-10: Diagramma di scambio termico tra acqua e fluido di lavoro nell'evaporatore, immagine da [23].	52
Figura 2-11: Diagramma di scambio termico tra acqua e fluido di lavoro nel condensatore, immagine da [23].	55
Figura 2-12: Diagramma di scambio termico tra fluido di lavoro caldo e freddo nel recuperatore, immagine da [23].	58

Figura 2-13: Schema a blocchi del ciclo iterativo presente nella funzione che modella l'impianto micro-ORC, immagine riadattata da [32].	61
Figura 2-14: Diagramma di flusso del modello ORC.	63
Figura 2-15: Curve di equilibrio di una generica miscela binaria di fluidi A+B, a pressione costante. $T_{sat,A}$ è la temperatura di ebollizione del componente A, $T_{sat,B}$ è quella del composto A.	70
Figura 2-16: Diagramma entropico T-s.	78
Figura 2-17: Mappa di infiammabilità per fluidi puri (simboli pieni) e miscele (simboli vuoti), immagine da [41].	81
Figura 2-18: Andamento del processo della distribuzione di probabilità durante il processo gaussiano a priori e a posteriori, durante l'ottimizzazione di una funzione obiettivo unidimensionale, immagine da [36].	88
Figura 2-19: Andamento dell'errore medio relativo rispetto alle proprietà target durante la fase di esplorazione e raffinamento del processo di ottimizzazione Bayesiana, immagine da [36].	89
Figura 3-1: Diagramma di flusso del processo iterativo adottato per la calibrazione dei parametri relativi all'espansore, immagine da [27].	93
Figura 3-2: Parity plot tra la potenza elettrica prodotta dall'espansore calcolata con la funzione Python e quella misurata sperimentalmente.	96
Figura 3-3: Parity plot tra la velocità di rotazione dell'espansore calcolata con la funzione Python e quella misurata sperimentalmente.	96
Figura 3-4: Errore assoluto commesso sulla temperatura di scarico della turbina per ogni prova sperimentale.	97
Figura 3-5: Grafico efficienza-portata massica relativo alla pompa.	98

Figura 3-6: Parity plot tra la portata di fluido organico calcolata con la funzione Python e quella misurata sperimentalmente.	100
Figura 3-7: Parity plot tra la frequenza di rotazione della pompa calcolata con la funzione Python e quella misurata sperimentalmente.	100
Figura 3-8: Parity plot tra la potenza ideale (triangoli rossi) e reale (cerchi gialli) della pompa calcolata con la funzione Python e quella misurata sperimentalmente.	101
Figura 3-9: Errore assoluto commesso sulla temperatura di uscita della pompa per ogni prova sperimentalmente.....	102
Figura 3-10: Parity plot tra la potenza termica erogata dall'evaporatore calcolata con la funzione Python e quella misurata sperimentalmente.	104
Figura 3-11: Parity plot tra la potenza termica assorbita dal condensatore calcolata con la funzione Python e quella misurata sperimentalmente.	104
Figura 3-12: Parity plot tra la potenza termica scambiata nel recuperatore calcolata con la funzione Python e quella misurata sperimentalmente.	105
Figura 3-13: Errore assoluto commesso sulla temperatura di uscita dell'acqua calda dall'evaporatore (indicata con i cerchi rossi) e dell'acqua fredda dal condensatore (indicata con le croci blu) per ogni prova sperimentalmente.	106
Figura 3-14: Errore assoluto commesso sulla temperatura di uscita dall'evaporatore per ogni prova sperimentalmente.....	106
Figura 3-15: Errore assoluto commesso sulla temperatura di uscita dal condensatore per ogni prova sperimentalmente.....	107
Figura 3-16: Errore assoluto commesso sulla temperatura di uscita del fluido caldo dal recuperatore per ogni prova sperimentalmente.	107
Figura 3-17: Errore assoluto commesso sulla temperatura di uscita del fluido freddo dal recuperatore per ogni prova sperimentalmente.	108

Figura 3-18: Parity plot tra la potenza netta erogata dall'impianto (a), il rendimento netto (b) ed il BWR (c) calcolati con la funzione Python e quella misurata sperimentalmente.	109
Figura 3-19: Temperatura critica calcolata con REFPROP e con la mixing rule (2-139), per le 53 miscele commerciali.	113
Figura 3-20: Miscele che presentano un errore assoluto di temperatura critica maggiore di 10 K.	114
Figura 3-21: Pressione critica calcolata con REFPROP e con la mixing rule (2-140), per le 53 miscele commerciali.	115
Figura 3-22: Miscele che presentano un errore relativo di pressione critica maggiore del 5 %.	115
Figura 3-23: Massa molare calcolata con REFPROP e con la mixing rule (2-132), per le 53 miscele commerciali.	116
Figura 3-24: Parity plot tra la densità calcolata con la mixing rule (2-131) e calcolata con REFPROP, in funzione di temperatura e pressione.	117
Figura 3-25: Andamento della densità calcolata con mixing rule e REFPROP nel range $0.7 \cdot TCR/0.8 \cdot TCR$ per la miscela R414a.	117
Figura 3-26: Parity plot tra la densità calcolata con la mixing rule (2-131) e calcolata con REFPROP, in condizione di liquido saturo (a) e vapore saturo secco (b).	118
Figura 3-27: Parity plot tra la viscosità calcolata con la mixing rule (2-141) e calcolata con REFPROP, in funzione di temperatura e pressione.	118
Figura 3-28: Parity plot tra la viscosità calcolata con la mixing rule (2-141) e calcolata con REFPROP, in condizione di liquido saturo (a) e vapore saturo secco (b).	119
Figura 3-29: Parity plot tra la conducibilità termica calcolata con la mixing rule (2-138) e calcolata con REFPROP, in funzione di temperatura e pressione.	120

Figura 3-30: Parity plot tra la conducibilità termica calcolata con la mixing rule (2-138) e calcolata con REFPROP, in condizione di liquido saturo (a) e vapore saturo secco (b).	121
Figura 3-31: Parity plot tra l'entalpia calcolata con la mixing rule (2-135) e calcolata con REFPROP, in condizione di liquido saturo (a) e vapore saturo secco (b).	122
Figura 3-32: Parity plot tra il calore latente di vaporizzazione calcolato con la mixing rule (2-136) e calcolato con REFPROP.	122
Figura 3-33: Andamento dell'HoV calcolato tramite mixing rule per le miscele R417b e R500 e con la grandezza ricavata da REFPROP.....	123
Figura 3-34: Parity plot tra il calore specifico a pressione costante calcolato con la mixing rule (2-133) e calcolato con REFPROP (a); parity plot tra la il calore specifico a volume costante calcolato con la mixing rule (2-134) e calcolato con REFPROP (a); entrambe le proprietà sono calcolate in funzione di temperatura e pressione.	124
Figura 3-35: Parity plot tra il calore specifico a pressione costante calcolato con la mixing rule (2-133) e calcolato con REFPROP, in condizione di liquido saturo (a) e vapore saturo secco (b); parity plot tra il calore specifico a volume costante calcolato con la mixing rule (2-134) e calcolato con REFPROP, in condizione di liquido saturo (c) e vapore saturo secco (d);.....	124
Figura 3-36: Corrispondenza tra i valori calcolati per la temperatura di rugiada (a) e di vaporizzazione (b) con quelli ricavati da REFPROP.....	125
Figura 3-37: Miscele di fluidi che presentano un errore assoluto maggiore di 5 K nel calcolo della temperatura in condizioni di saturazione.	126
Figura 3-38: Corrispondenza tra i valori ricavati con il modello di calcolo per il glide con quelli ricavati da REFPROP.	127
Figura 3-39: Parity plot tra la complessità molecolare calcolata con l'Equazione (2-166) e calcolata con REFPROP.	128

Figura 3-40: Diagramma T-s per l'R500 calcolato con l'Equazione (2-166) e con REFPROP.	129
Figura 3-41: Curva limite superiore del diagramma T-s della miscela R500.....	130
Figura 3-42: Andamento della funzione obiettivo in funzione del numero di iterazioni. Il simbolo blu rappresenta le soluzioni ottimali, i simboli rossi le soluzioni sub-ottimali.	134
Figura 3-43: Composizioni in massa delle miscele generate dall'ottimizzatore Bayesiano in sostituzione all'R134a.	134
Figura 3-44: Famiglie di fluidi organici usate per comporre la miscela ottima in sostituzione dell'R134a.	135
Figura 3-45: Potenza netta (a), rendimento netto (b) e BWR (c) relative alle 14 miscele identificate in sostituzione dell'R134a.	137
Figura 3-46: GWP delle miscele generate dall'ottimizzatore in sostituzione dell'R134a.	138
Figura 3-47: Diagramma T-s per la miscela M14 (a) ed M13 (b).	139
Figura 3-48: Numero di Jacob per le miscele generate dall'ottimizzatore in sostituzione dell'R134a.	140
Figura 3-49: Radar plot della miscela ottima individuata (M14).....	141
Figura 3-50: Radar plot della miscela sub-ottima (M13) che non presenta l'R134a tra i suoi componenti.....	141
Figura 3-51: Confronto tra la potenza netta erogata a pieno carico tra l'R134a e l'M14.	143
Figura 3-52: Confronto tra il rendimento netto a pieno carico tra l'R134a e l'M14...	143
Figura 3-53: Confronto tra il BWR a pieno carico tra l'R134a e l'M14.....	144

Tabelle

Tabella 1-1: Valori di GWP e ODP per diverse categorie di fluidi refrigeranti calcolati con CoolProp [11].....	14
Tabella 2-1: Trasformazioni a cui è soggetto il fluido durante il processo di espansione e volume occupato dal pistone al termine di ogni trasformazione.	26
Tabella 2-2: Caratteristiche del modello espansore.....	27
Tabella 2-3: Caratteristiche del modello pompa.....	39
Tabella 2-4: Caratteristiche del modello evaporatore/condensatore.....	51
Tabella 2-5: Caratteristiche del modello recuperatore.....	52
Tabella 2-6: Condizioni di riferimento per il calcolo del coefficiente di scambio termico globale valido per ogni fluido diverso da quello usato per la calibrazione del modello.	59
Tabella 2-7: Caratteristiche del modello complessivo micro-ORC.....	60
Tabella 3-1: Parametri calibrati caratteristici del modello espansore.....	95
Tabella 3-2: Errore medio relativo e coefficiente di correlazione degli output del modello dell'espansore.	97
Tabella 3-3: Parametri calibrati caratteristici del modello pompa.....	99
Tabella 3-4: Errore medio relativo e coefficiente di correlazione degli output del modello della pompa.	101
Tabella 3-5: Parametri calibrati caratteristici del modello degli scambiatori di calore.	103
Tabella 3-6: Errore medio relativo e coefficiente di correlazione degli output del modello degli scambiatori di calore.....	105

Tabella 3-7: Composizione della miscela R441a e temperature critiche dei fluidi puri costituenti.	112
Tabella 3-8: Condizioni operative di riferimento utilizzate nel processo di ottimizzazione.	131
Tabella 3-9: Valori dei target da inseguire nel processo di ottimizzazione.	132
Tabella 3-10: Proprietà target per l'M13 e l'M14 confrontati all'R134a.	137

1 Introduzione

1.1 Scenario energetico e ciclo Rankine organico

I cambiamenti climatici ed il degrado ambientale rappresentano una minaccia di proporzioni globali, con conseguenze significative sia per l'Europa che per il resto del mondo. Secondo le attuali statistiche le emissioni globali di anidride carbonica, derivanti dalla combustione e da processi industriali, hanno raggiunto nel 2021 il loro massimo livello di 36.3 Gt (**Figura 1-1**) [1].

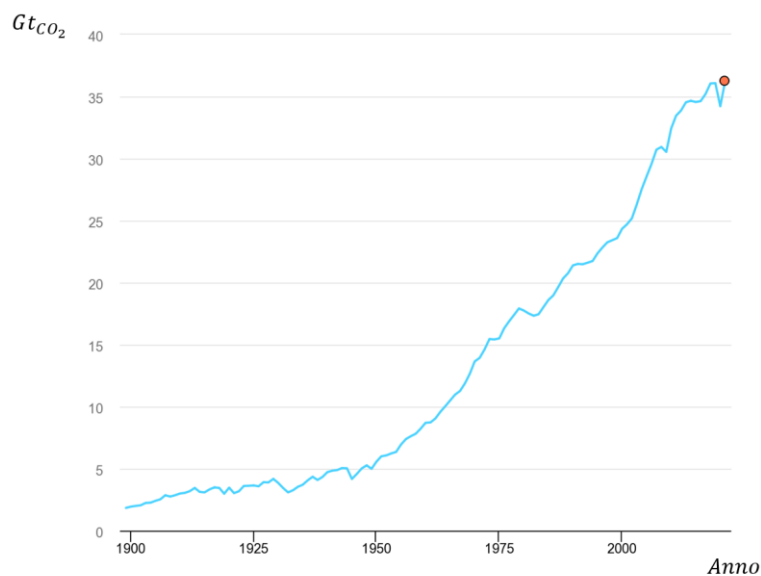


Figura 1-1: Andamento delle emissioni di anidride carbonica negli anni, immagine da [1].

Il contributo più rilevante si è verificato nella produzione di elettricità e calore, dove è stato registrato un aumento di oltre 900 Mt, rappresentando il 46% dell'aumento globale delle emissioni di anidride carbonica. Questo incremento è stato interamente guidato da una crescita esponenziale della domanda di energia elettrica mondiale: più di 1400 TWh sono stati registrati rispetto al 2020 dove la domanda di elettricità era drasticamente crollata con l'avvenire della pandemia.

Seppur le fonti energetiche rinnovabili (come eolico, fotovoltaico e nucleare) si sono affermate come una promettente risorsa per la produzione di energia elettrica, fronteggiare una così elevata richiesta ha reso indispensabile un accentuato utilizzo di

fonti fossili come carbone, petrolio e gas naturale, rendendoli i principali responsabili dell'inquinamento atmosferico (**Figura 1-2**).

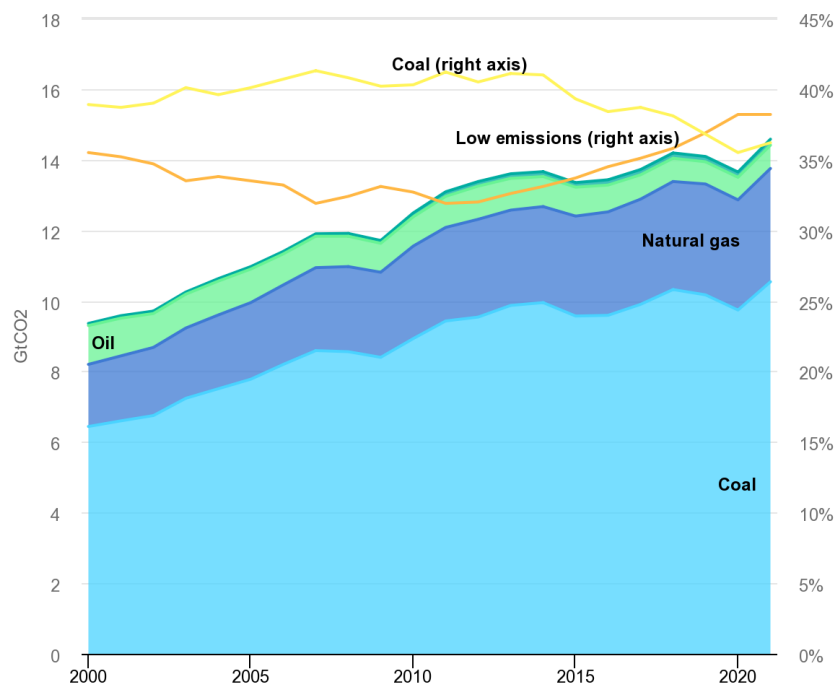


Figura 1-2: Impatto ambientale dei diversi combustibili fossili (olio, gas naturale, carbone) in termini di emissione di anidride carbonica, immagine da [1].

Pertanto, il settore energetico è costretto ad interfacciarsi sempre di più con l'emergenza climatica, cercando di ridurre al minimo il consumo di combustibili fossili e l'emissione di sostanze inquinanti.

In risposta a tale sfida, diverse nazioni sono intervenute, imponendo forti limitazioni sull'utilizzo di processi per la generazione di energia non eco-sostenibili. La Commissione europea ha adottato una serie di proposte legislative che mirano all'ambizioso obiettivo di completa decarbonizzazione entro il 2050, prevedendo come obiettivo intermedio una riduzione netta del 55% dell'emissioni di gas serra entro il 2030 [2]. L'attuazione di questa strategia politica vede come elemento cardine l'efficientamento energetico dei sistemi di produzione attualmente esistenti.

Infatti, a causa degli scarsi rendimenti di conversione dell'energia, circa il 50% del consumo energetico mondiale viene sprecato sottoforma di calore, derivante ad esempio da processi industriali o da applicazioni residenziali [3]. Tecnologie in grado di recuperare

questo calore di scarto (“*waste heat recovery*”), integrate con i sistemi di generazione di energia distribuita, acquisiscono un grande potenziale nell’aumentare l’efficienza di produzione, riducendo il consumo di combustibili fossili e quindi abbassando le emissioni di anidride carbonica. In questo contesto, il ciclo Rankine organico (ORC) è una delle tecnologie più promettenti per la valorizzazione del calore in elettricità.

I sistemi ORC basano il proprio funzionamento sullo stesso principio del tradizionale ciclo Rankine a vapore che tutt’ora rappresenta uno dei metodi predominanti per la produzione di energia elettrica. In particolare, il sistema segue un ciclo termodinamico chiuso in cui il fluido di lavoro subisce le seguenti trasformazioni: i) evaporazione dovuta al calore fornito dalla fonte calda (2’-3); ii) espansione, producendo potenza elettrica (3-4); iii) condensazione, in cui viene scaricato il calore residuo inutilizzato (4-1); iv) aumento della pressione del fluido attraverso un sistema di pompaggio (1-2) [4]. In **Figura 1-3** può esser visualizzato il ciclo Rankine ideale su un diagramma termodinamico temperature-entropia.

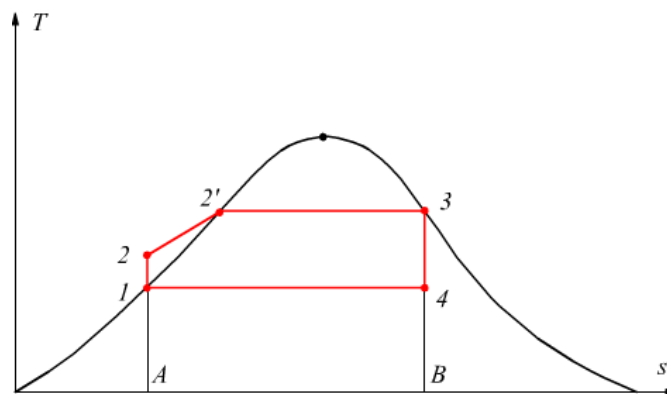


Figura 1-3: Ciclo Rankine ideale, immagine da [5].

Tale ciclo termodinamico, viene realizzato mediante un impianto i cui componenti principali sono: un espansore, un evaporatore, un condensatore ed una pompa. Una scelta progettuale volta ad incrementare l’efficienza del ciclo consiste nell’inserimento di un recuperatore. Quest’ultimo permette di ridurre il carico termico a cui è soggetto il condensatore e di preriscaldare il fluido operatore sfruttando il calore residuo in uscita all’espansore, consentendo l’utilizzo di sorgenti termiche a più basso livello entalpico. Un confronto tra la tradizionale schematizzazione del sistema ORC e quella in assetto recuperativo può esser visualizzato in **Figura 1-4**:

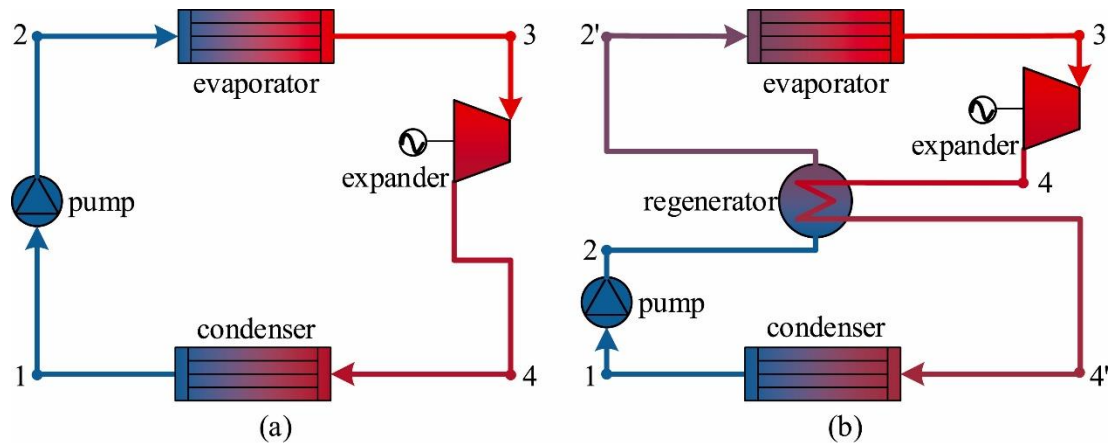


Figura 1-4: Sistema ORC senza recuperatore (a) e con recuperatore (b) dopo l'espansore, immagine da [7].

La principale differenza tra i due cicli risiede nell'utilizzo di un fluido organico come fluido di lavoro anziché dell'acqua. Come esposto in [6] l'utilizzo dell'acqua come fluido operatore comporta una serie di vantaggi:

- elevata stabilità chimica e di conseguenza assenza del rischio di decomposizione;
- bassa viscosità e quindi basso lavoro di pompaggio richiesto;
- elevato calore latente di vaporizzazione e calore specifico risultando un ottimo vettore energetico;
- non tossico e non infiammabile rappresentando un'inesistente minaccia per l'ambiente;
- presente abbondantemente in natura.

Al contempo, numerose problematiche insorgono:

- necessità di surriscaldamento per prevenire la condensazione durante l'espansione;
- necessità di trattamenti per evitare che le impurità causino corrosioni ed incrostazioni nell'impianto;
- rischio di erosione delle pale della turbina;
- eccessiva pressione durante l'evaporazione e bassissima pressione durante la condensazione (spesso si arriva a pressioni inferiori a quella atmosferica);
- complesse architetture dell'impianto e di conseguenza utilizzo di macchine costose.

A causa delle sopra enunciate motivazioni ed in particolare a causa dell'elevato punto critico dell'acqua, essa risulta particolarmente adatta per lo sfruttamento di fonti di calore ad elevata temperatura. Le tradizionali fonti energetiche, come i motori a combustione interna e le turbine a gas, scaricano il calore di scarto attraverso i fumi a temperature non elevate: generalmente comprese tra 300 e 600 °C. Quando si parla di fonti energetiche rinnovabili, come solare e geotermico, le temperature in gioco risultano essere notevolmente più basse (50 e 300 °C) impossibilitando l'utilizzo dell'acqua come fluido termovettore.

In questo contesto, l'utilizzo di fluidi organici, i quali presentano una temperatura critica più bassa dell'acqua, acquisisce una notevole importanza. I fluidi organici presentano il vantaggio di non necessitare un eccessivo grado di surriscaldamento per garantire un'espansione "secca" (ossia senza la formazione di condense indesiderate durante l'espansione). Questo fa sì che l'evaporazione avvenga a temperatura decisamente più bassa, e che quindi possano esser sfruttate fonti di calore a basso/medio contenuto entalpico. Di conseguenza, possono essere impiegate turbine più compatte ed evaporatori "one-through" (il fluido di lavoro passa all'interno di un unico tubo), senza far riferimento a boiler più complessi in cui sono presenti più scambiatori per innalzare il grado di surriscaldamento del fluido.

Usufruire di una fonte di calore a basso contenuto entalpico comporta inoltre un rapporto tra le pressioni (di condensazione e di evaporazione) più limitato rispetto al ciclo Rankine a vapore, consentendo una progettazione più semplice dell'impianto e conferendogli pertanto dimensioni nettamente inferiori.

Tutte le caratteristiche che differenziano i fluidi organici rispetto all'acqua possono esser meglio visualizzate in un diagramma entropico T-s (**Figura 1-5**), in cui risalta il più basso punto critico, il minor calore latente di vaporizzazione (distanza tra la curva di liquido saturo e di vapore saturo secco) e la pendenza positiva/nulla della curva limite superiore.

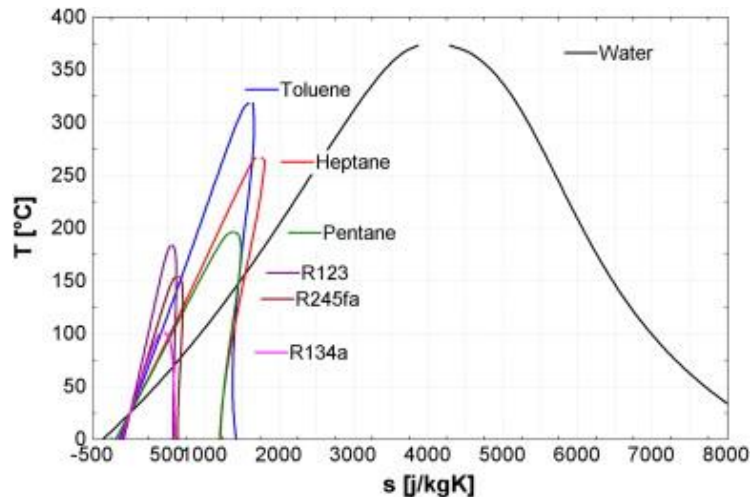


Figura 1-5: Confronto tra il diagramma temperatura-entropia di vari fluidi organici rispetto all'acqua, immagine da [4].

Si evince dunque che le proprietà termodinamiche del fluido operatore influenzano notevolmente la progettazione, quindi l'efficienza ed i costi di un impianto ORC. È indispensabile effettuare una dettagliata analisi delle caratteristiche termodinamiche del fluido di lavoro, per scegliere quale meglio si adatta alla sorgente termica che si ha a disposizione.

Rispetto agli altri sistemi di generazione di energia come cicli Stirling, fuel cells e sistemi termoelettrici, il ciclo Rankine organico grazie alla sua semplice struttura, elevata affidabilità e bassa richiesta di manutenzione è riconosciuta come la tecnologia più promettente per lo sfruttamento di fonti di calore a bassa/media temperatura. La scelta di sostituire le tradizionali tecnologie con sistemi ORC risulta conveniente per temperature inferiori a 400 °C e dimensioni limitate delle centrali elettriche, al massimo di 10 MW. Queste applicazioni includono fonti rinnovabili come i concentratori solari, geotermico ad alta e bassa temperatura, recupero del calore di scarto da processi industriali e centrali a biomasse. Una panoramica delle potenze in gioco e le corrispettive temperature della sorgente termica sono rappresentate in **Figura 1-6**:

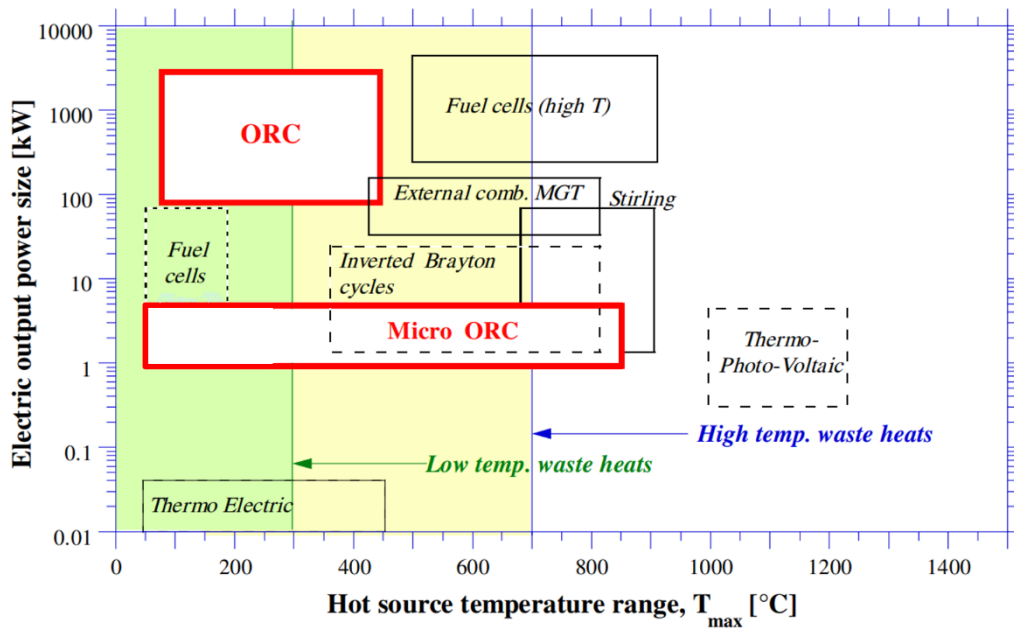


Figura 1-6: Comparazione tra sistemi ORC e altri sistemi di generazione dell'energia su piccola/grande scala rispetto alla temperatura della sorgente calda, immagine riadattata da [8].

È possibile notare che oltre all'utilizzo su grande scala, un settore promettente per lo sfruttamento degli impianti ORC è la microgenerazione. Quest'ultima comprende quei sistemi concepiti per sfruttare fonti di calore a temperature molto basse, inferiori a 150 °C fino a 40/50 °C, con potenze previste inferiori a 10 kW. Queste temperature e le potenze in gioco fanno riferimento all'energia rinnovabile per l'autoconsumo nel settore terziario oppure alla cogenerazione in applicazioni residenziali.

1.2 Scelta del fluido operatore

Come esposto nel precedente paragrafo, la selezione del fluido di lavoro è estremamente importante per un sistema ORC: essa influisce sul ciclo termodinamico (si consideri ad esempio le pressioni minime e massime sopportabili e la temperatura di vaporizzazione), sul costo dei componenti, sull'efficienza, sul layout di impianto e sui requisiti di sicurezza.

I fluidi impiegati nei cicli ORC presentano gran parte delle caratteristiche in comune con quelli utilizzati nell'ambito della refrigerazione e degli impianti di condizionamento. Secondo la classificazione definita dal Protocollo di Montreal e dalla normativa UE sui gas fluorurati ad effetto serra, i fluidi refrigeranti vengono identificati con la lettera "R"

(“*Refrigerant*”) seguita da una serie di numeri rappresentativi degli atomi di cloro, carbonio, fluoro ed idrogeno che costituiscono la molecola ed eventuali lettere (ad esempio R134a, R1234yf).

I fluidi frigoriferi sono un prodotto di sintesi, generalmente ottenuti dalla combinazione di idrocarburi con alogeni come cloro e fluoro. Generalmente tali fluidi vengono impiegati “puri” ossia composti da un’unica specie chimica. Dal punto di vista strutturale e considerando gli atomi che compongono la molecola dei fluidi di lavoro puri, questi possono esser classificati in varie classi principali:

- idrocarburi (HC);
- perfluorocarburi (PFC);
- cloro-fluoro-carburi (CFC);
- idro-fluoro-carburi (HFC);
- idro-fluoro-carburi in cui gli atomi di fluoro sono parzialmente sostituiti da idrocarburi (HCFC);
- alcoli;
- eteri ed eteri fluorurati;
- silossani (MM/MDM/MD2M);

Generalmente, la scelta del fluido organico da utilizzare in un ciclo ORC deve tener conto di alcuni indispensabili requisiti; questo deve essere:

- atossico e non infiammabile;
- chimicamente compatibile con gli oli lubrificanti;
- chimicamente stabile;
- poco costoso;
- disponibile in commercio;
- compatibile con i materiali ed i requisiti di sicurezza ambientale.

Come è possibile vedere in **Figura 1-5** il primo aspetto caratterizzante di un fluido organico rispetto all’acqua è il più basso valore di temperatura critica. Quest’ultima influenza direttamente le condizioni operative del sistema, poiché è correlata alla pressione di saturazione che il fluido raggiunge ad una determinata temperatura. In particolare, si può vedere che all’aumentare della temperatura critica di un fluido, per

fissata temperatura di condensazione, la pressione di saturazione diminuisce (**Figura 1-7**) [9].

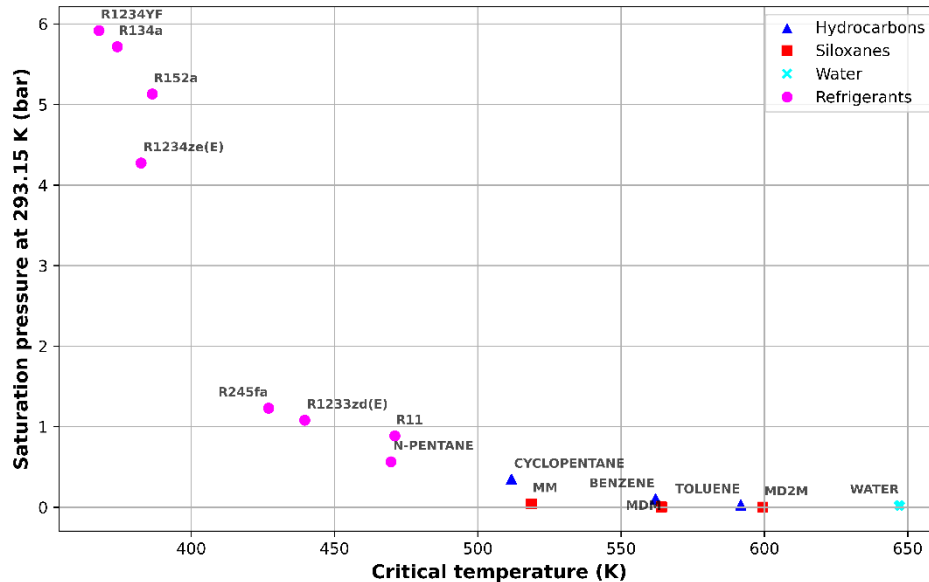


Figura 1-7: Pressione di saturazione a 20 °C in funzione della temperatura critica per diverse famiglie di fluidi.

Infatti, nel ciclo Rankine tradizionale la pressione di condensazione può raggiungere valori al di sotto dei 100 mbar (si scende quindi al di sotto della pressione atmosferica), richiedendo grandi complicazioni strutturali e quindi un sostanziale incremento dei costi. Essendo la pressione di saturazione correlata alla temperatura, sfruttare una sorgente termica a bassa temperatura in combinazione con l'utilizzo di un fluido a basso punto critico, permette di ottenere un rapporto tra le pressioni nettamente inferiore rispetto al tradizionale ciclo Rankine a vapore. Questo fa sì che i materiali impiegati non siano sollecitati da forti stress meccanici generati dalle elevate pressioni in gioco, e che quindi le macchine utilizzate siano più semplici e compatte. Il tutto si traduce in una maggiore semplicità architettonica dell'impianto e quindi in un notevole risparmio economico sui materiali e i vari componenti.

Una prima distinzione tra i vari fluidi può essere fatta basandosi sulla pendenza della curva di vapore, che può essere calcolata come la derivata dell'entropia s rispetto alla temperatura T in un diagramma entropico T-s. [9]. A differenza di quanto si vede in

Figura 1-5 non tutti i fluidi organici presentano la curva di vapore con inclinazione positiva. Infatti, è possibile suddividere i fluidi organici in tre categorie:

- 1) “*Wet fluids*” ossia fluidi umidi caratterizzati da una pendenza negativa della curva limite superiore $\frac{ds}{dt} < 0$;
- 2) “*Isentropic fluids*” ossia fluidi caratterizzati da una curva limite superiore a pendenza nulla $\frac{ds}{dt} = 0$;
- 3) “*Dry fluids*” ossia fluidi secchi caratterizzati da una pendenza positiva della curva limite superiore $\frac{ds}{dt} > 0$.

In **Figura 1-8** viene mostrato il processo di espansione ideale (rappresentato da un’isentropanica) sul diagramma temperatura-entropia per fluidi appartenenti alle tre diverse categorie sopra citate. L’acqua rappresenta il più comune esempio di fluido umido (**Figura 1-5**).

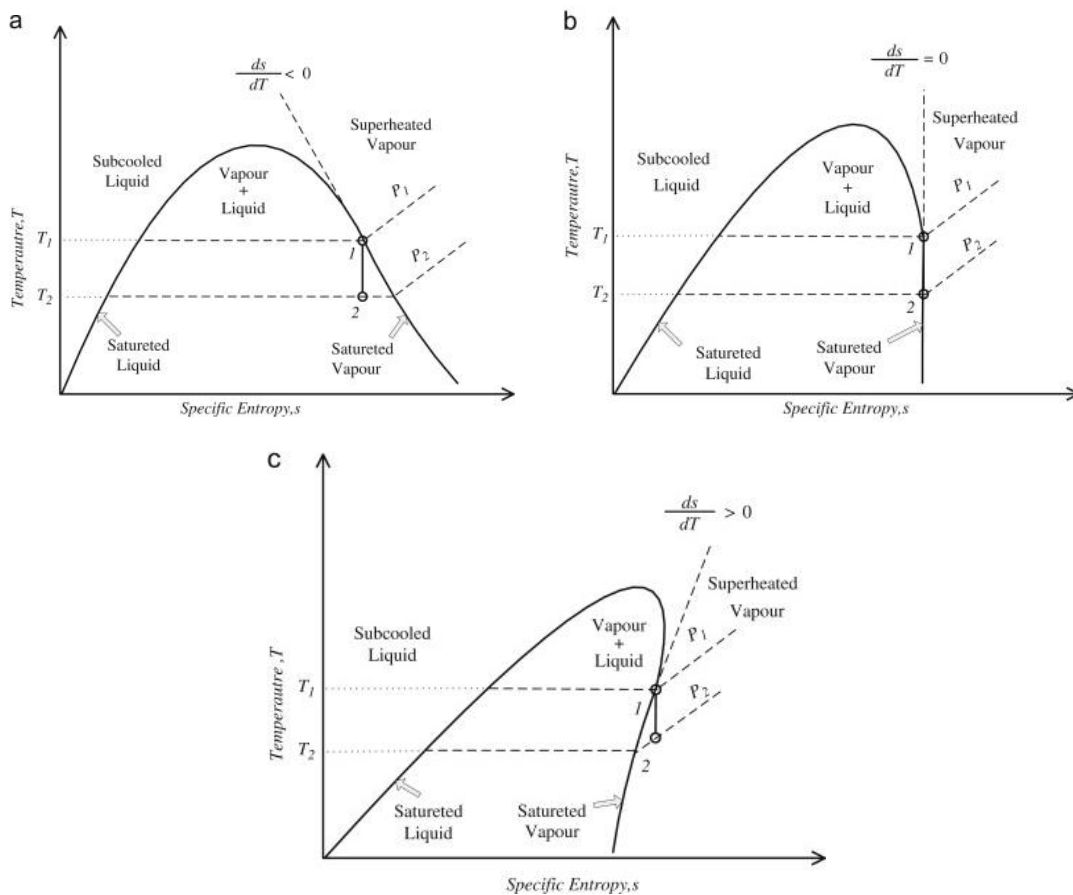


Figura 1-8: Classificazione del fluido di lavoro in funzione della pendenza della curva di saturazione del vapore: a) fluido umido, b) fluido isoentropico, c) fluido secco. I punti 1 e 2 indicano rispettivamente lo stato di inizio e fine espansione, immagine da [9].

Per evitare la formazione di gocce di liquido al termine del processo di espansione la concentrazione di vapore allo scarico viene solitamente fissata pari a 85%. Come mostrato in **Figura 1-8a** la pendenza negativa dalla curva di saturazione del vapore, fa sì che la portata in uscita dalla turbina contenga una parte di liquido condensato. La presenza di queste goccioline influisce negativamente sull'efficienza isoentropica della macchina ed aumenta il rischio di danneggiamento delle pale. Per rispettare il vincolo imposto sulla concentrazione di vapore allo scarico della turbina è necessario un adeguato surriscaldamento del vapore entrante. Al contempo un eccessivo grado di surriscaldamento in ingresso alla turbina influisce negativamente sul coefficiente di scambio termico, aumentando l'area dell'evaporatore e quindi i costi legati ad esso. Di conseguenza, per applicazioni ORC viene prediletto l'utilizzo di fluidi secchi o isoentropici. Va tuttavia tenuto in conto che l'utilizzo di fluidi secchi o isoentropici comporta un non trascurabile grado di surriscaldamento al termine dell'espansione che va a sovraccaricare il condensatore, rendendo indispensabile l'utilizzo di un recuperatore a monte di esso. Inoltre, questi fluidi presentano un notevole restringimento della campana di saturazione tanto più marcato quanto più aumenta la derivata dell'entropia rispetto alla temperatura, facendo sì che il calore richiesto durante l'evaporazione, ossia il calore latente di vaporizzazione ("*Heat of vaporization*" indicato anche con HoV), sia sempre inferiore.

Come mostrato da *J. Bao et al.* [9] l'entità del calore latente di vaporizzazione influenza fortemente il calore scambiato nell'evaporatore e nel condensatore e la potenza prodotta dalla turbina. In **Figura 1-9** viene evidenziata la differenza tra lo scambio termico di un fluido a maggiore e minor HoV.

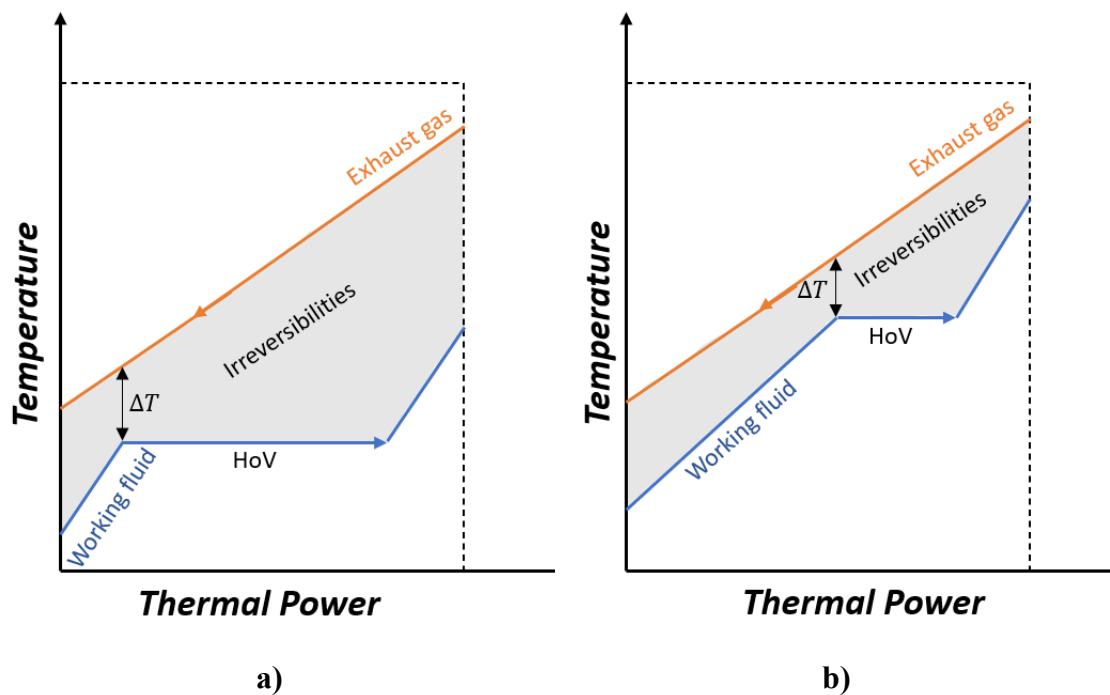


Figura 1-9: Confronto tra un fluido a maggiore e minore calore latente di vaporizzazione ed effetto che ha sulle irreversibilità dello scambio termico, immagine riadattata da [9].

Un fluido con maggiore HoV fa sì che la maggior parte della potenza termica venga fornita durante il cambiamento di fase. Dalla letteratura [9], si vede come all'aumentare del rapporto tra il calore latente di vaporizzazione e la potenza sensibile scambiata aumenta il lavoro specifico prodotto e l'efficienza del ciclo termodinamico. D'altronde un fluido con un elevato calore latente di vaporizzazione risulta essere inadatto per lo sfruttamento di sorgenti termiche a basso contenuto entalpico. Questo poiché un fluido con maggiore HoV necessita di una maggiore potenza termica per raggiungere lo stato di vapore saturo secco ed essere idoneo all'espansione in turbina. Pertanto, a seconda della sorgente termica, in alcune circostanze, fluidi con un più basso calore latente di vaporizzazione sono preferibili. In particolare, come si può vedere in **Figura 1-9**, se la sorgente di calore è rappresentata da gas di scarico, un fluido a basso HoV è preferibile in quanto lo scambio termico sensibile risulta maggiore di quello latente e quindi la variabilità della temperatura del fluido di lavoro si adatta continuamente alla fonte di calore, riducendo la differenza di temperatura tra i due fluidi e quindi le irreversibilità che si hanno durante lo scambio termico.

Accanto alle caratteristiche termodinamiche enunciate fin ora, che influenzano fortemente la scelta del fluido di lavoro, la medesima importanza assumono l'impatto ambientale e la sicurezza del fluido. Questo argomento, seppur non centrale nelle applicazioni ad alta temperatura, riveste un ruolo cruciale per le applicazioni a bassa temperatura dove vengono utilizzati fluidi refrigeranti ad alto potenziale di riscaldamento globale (“*Global Warming Potential*”, indicato con “GWP”) ed alto indice di distruzione dello strato di ozono (“*Ozone Depletion Potential*” indicato con “ODP”), a causa della loro compatibilità termica con fonti di calore di scarto.

L'indice GWP consente di confrontare l'impatto ambientale in termini di effetto serra, per diversi tipi di gas. In particolare, confronta la quantità di calore assorbito da una certa massa di gas con la quantità di calore intrappolata da un'eguale massa di anidride carbonica (il cui GWP è pari ad uno) in un determinato intervallo di tempo (normalmente cento anni) [10]. Infatti, tale indice è espresso in kg di CO₂ equivalente:

$$GWP = \frac{\int_0^T a_i dT}{\int_0^T a_{CO_2} dT} \quad (1-1)$$

Per quanto riguarda invece l'ODP, questo rappresenta il potenziale di una molecola di un certo composto di distruggere lo strato di ozono (O₃) che protegge la Terra dalla radiazione UV. In dettaglio, quest'indice è definito come il rapporto tra la perdita globale di ozono dovuta ad una specifica sostanza e la perdita causata dal rilascio della stessa massa di CFC-11 in un intervallo temporale solitamente pari a cento anni:

$$ODP = \frac{\int_0^T m_{O_3,i} dT}{\int_0^T m_{O_3,R11} dT} \quad (1-2)$$

A titolo di esempio, **Tabella 1-1**, si riportano il GWP e l'ODP calcolati per diverse categorie di fluidi:

Categoria	Fluido	GWP	ODP
CFC	R11	4750	1
	R113	6130	1
	R114	10000	1

HCFC	R142b	2310	0.07
	R134a	1430	0
HFC	R227ea	3580	0
	R152a	124	0
	R32	675	0
	R245fa	1030	0
HFO	R1234yf	4	0
	R1234ze(E)	6	0
HC	Propane	3	0
	Iso-butane	5	0

Tabella 1-1: Valori di GWP e ODP per diverse categorie di fluidi refrigeranti calcolati con CoolProp [11].

Nel corso degli anni i fluidi frigoriferi hanno subito diversi cambiamenti dal punto di vista della composizione per soddisfare vincoli prestazionali ed ambientali. I gas refrigeranti nascono nel 1834, a seguito che il fisico francese Sadi Carnot formulò le sue teorie sul ciclo frigorifero [12]. Nei primi anni del XIX secolo i fluidi utilizzati erano del tutto “naturali”: acqua, ammoniaca, anidride carbonica e propano ne sono di esempio. I primi fluidi refrigeranti sintetici presero il nome di “Freon” e vennero commercializzati a seguito del 1930. Questi derivano dalla sostituzione di atomi di idrogeno con atomi di cloro e fluoro, dando vita ai CFC ed agli HCFC. Compaiono così i primi fluidi clorurati, il Freon 11 ed il Freon 12. La presenza combinata di cloro e fluoro garantiva ottime proprietà termodinamiche e stabilità chimica. A causa della loro efficienza, questi fluidi per anni si sono affermati saldamente nel settore della refrigerazione. È solo a partire dal 1974, quando i premi Nobel per la chimica Rowland e Molina scoprirono la dannosità del cloro contenuto in essi sull’ozono atmosferico, che l’interesse globale si concentrò sull’abbandono di questi fluidi, alla ricerca di altri più rispettosi dell’ambiente [13]. A tal proposito negli anni ’90, come conseguenza del protocollo di Montreal entrato in vigore nel 1989, i fluidi con alto ODP, quindi dapprima i CFC e poi gli HCFC, dovettero uscire forzatamente dal mercato [14]. A seguito del protocollo di Montreal e della scoperta di Rowland e Molina, la ricerca investigò su fluidi non contenenti cloro, portando alla commercializzazione dei PFC e degli HFC. Questi ottennero dalle industrie un riscontro decisamente positivo, in quanto erano caratterizzati da buone prestazioni termodinamiche

e scarsa azione nociva nei confronti dello strato di ozono. Nonostante ciò, a seguito del protocollo di Kyoto [15], anche i fluidi la cui molecola costitutiva presentava legami fluoro-carbonio, vennero decretati gas ad effetto serra, partecipando quindi all'innalzamento globale della temperatura. L'eliminazione graduale dei refrigeranti ad alto GWP è ancora in corso: secondo il regolamento UE F-gas 517/2014, i quantitativi di HFC saranno gradualmente ridotti attraverso l'assegnazione di contingenti da parte della Commissione europea ai produttori e agli importatori di HFC [12]. Tale limitazione, dovrebbe portare ad una riduzione del consumo di HFC del 79% entro il 2030 e nei prossimi anni i refrigeranti con GWP superiore a 150 non dovrebbero essere più prodotti.

Attualmente, i fluidi organici maggiormente utilizzati sia in applicazioni ORC che in altri contesti appartengono proprio alla famiglia degli HFC e sono l'R245fa, R123 e R134a [9]. Pertanto, una delle sfide per i ricercatori in questo campo è rappresentata dall'identificare dei sostituti ottimali per gli HFC, che sottostiano al vincolo di basso GWP ed allo stesso tempo riproducano prestazioni termodinamiche simili a quelli precedentemente citati. In particolare, per quanto riguarda il settore della refrigerazione, i possibili sostituti degli HFC che soddisfano questi requisiti sono stati identificati negli Idro-Fluoro-Olefine (HFO) che presentano buone prestazioni termodinamiche e valori di GWP prossimi ad 1 [16]. Infatti, al fine di beneficiare sull'effetto serra, la molecola refrigerante costituente gli HFO è resa maggiormente instabile chimicamente per far sì che una volta liberata in atmosfera si decomponga rapidamente a causa della "volatilità" del legame chimico che lega gli atomi.

Di seguito, in **Figura 1-10**, viene riportato uno schema che ricapitola l'evoluzione storica dei fluidi refrigeranti:

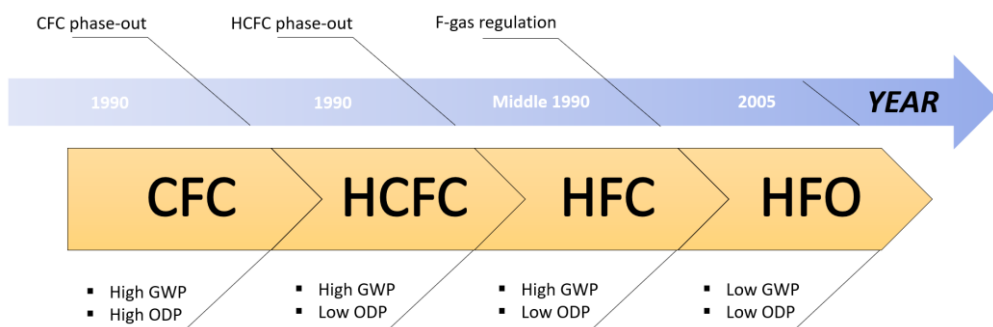


Figura 1-10: Evoluzione storica dei fluidi refrigeranti.

Oltre all'obiettivo di ridurre la persistenza dei fluidi refrigeranti nell'atmosfera, al fine di mitigare gli effetti nocivi sullo strato di ozono e l'aggravamento dell'effetto serra, è altrettanto imprescindibile minimizzare le potenziali dispersioni. Queste ultime possono verificarsi, ad esempio, durante procedure di manutenzione. Tale prudenza risulta fondamentale in quanto numerosi fluidi, reagendo con l'aria esterna, possono innescare processi di combustione indesiderati. L'infiammabilità dei fluidi refrigeranti rappresenta un fattore critico da considerare nell'ambito della gestione sicura dei sistemi di raffreddamento e condizionamento dell'aria e nelle applicazioni in sistemi ORC. La reazione di alcuni fluidi refrigeranti con l'ossigeno dell'aria può dare origine a fenomeni di combustione, con il potenziale di causare incendi o esplosioni. Questo rischio è particolarmente significativo nelle applicazioni industriali, commerciali e residenziali in cui vi è una possibilità di fughe accidentali o di perdite durante le operazioni di manutenzione. Per affrontare questa problematica, la norma ASHRAE 34 [17], sviluppata dall'American Society of Heating, Refrigerating and Air Conditioning Engineers (Società Americana di Ingegneria Termica, Refrigerazione e Condizionamento dell'Aria), fornisce una classificazione sistematica dei fluidi refrigeranti in base al loro grado di infiammabilità e tossicità. Questa classificazione, nota come "Numero di Aderenza" (ASHRAE Classification Number), suddivide i refrigeranti in quattro categorie principali:

- 1) Classe A1: Fluidi non infiammabili e non tossici. Questi fluidi presentano un basso rischio di incendio o esplosione e sono generalmente considerati sicuri per l'uso in una varietà di applicazioni.
- 2) Classe A2L: Fluidi leggermente infiammabili e bassamente tossici. Questi fluidi hanno un potenziale di infiammabilità lieve, ma la loro concentrazione di infiammabilità nell'aria è piuttosto alta, riducendo il rischio di incendio o esplosione in caso di fughe.
- 3) Classe A2: Fluidi moderatamente infiammabili e bassamente tossici. Questi fluidi hanno un grado di infiammabilità leggermente più alto rispetto alla classe A2L, ma comunque inferiore a fluidi più vecchi come gli idrocarburi.
- 4) Classe A3: Fluidi altamente infiammabili e bassamente tossici. Questi fluidi presentano il più alto grado di infiammabilità all'interno della classificazione ASHRAE e richiedono particolari precauzioni nell'uso e nella gestione.

La classificazione ASHRAE 34 è uno strumento fondamentale per la selezione e l'impiego sicuro dei fluidi refrigeranti nelle diverse applicazioni, aiutando a mitigare i rischi legati all'infiammabilità e a garantire un ambiente di lavoro e un'operatività sicuri.

Attualmente non esiste un fluido operatore migliore in grado di soddisfare tutti i requisiti precedentemente citati, ma è necessario scendere a compromessi nella selezione del fluido di lavoro a seconda dell'applicazione specifica, delle condizioni operative e delle tematiche ambientali e di sicurezza. Nella maggior parte dei casi, i produttori di sistemi ORC rinunciano ad alcune qualità, concentrandosi sulla massima resa termodinamica del fluido impiegato. In questo contesto, l'utilizzo di miscele di fluidi sta guadagnando particolare attenzione a causa di alcuni aspetti vantaggiosi. Fluidi puri con più alto impatto ambientale (elevato GWP) ma buone proprietà termodinamiche, possono essere miscelati con fluidi più sostenibili ma meno efficienti, per raggiungere proprietà termofisiche di target.

In alcune applicazioni, l'uso di una miscela di fluidi anziché di puri, consente di ottenere una maggiore efficienza e una maggiore potenza prodotta [7]: a causa della variabilità della temperatura della sorgente termica, le prestazioni di tali cicli sono piuttosto scarse, poiché i fluidi puri utilizzati nei sistemi ORC hanno temperatura di evaporazione e condensazione costante. Questo fa sì che, come mostrato in **Figura 1-9a**, si instaurino grandi differenze di temperatura che generano elevate perdite di efficienza. Pertanto, cresce l'interesse verso miscele che hanno un comportamento "zeotropico", dove il calore può essere fornito o assorbito a livelli di temperatura variabili ma a pressione costante, poiché la temperatura di ebollizione varia durante il cambiamento di fase. Al contrario, miscele in cui il cambiamento di fase avviene a temperatura costante, per fissata pressione, vengono chiamate miscele "azeotropiche". La differenza tra le due, durante lo scambio termico, può essere visualizzato su un diagramma temperatura-entropia:

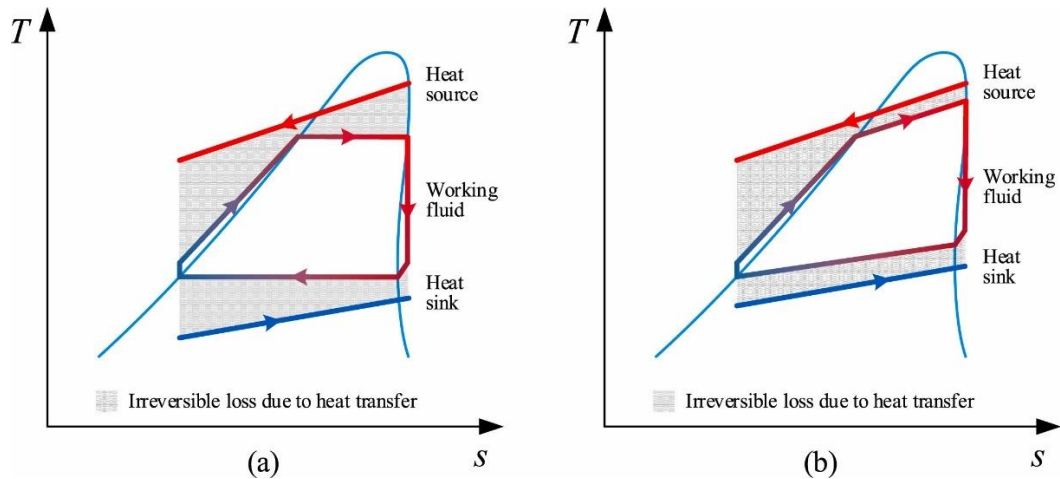


Figura 1-11: Confronto tra lo scambio termico di un fluido puro o una miscela azeotropica a), ed una miscela zeotropica b), immagine da [18].

Risulta evidente, che le miscele azeotropiche si comportano durante il cambiamento di fase come fluidi puri, presentando una composizione in corrispondenza della quale la temperatura di ebollizione coincide con quella di rugiada. Al contrario, per una miscela zeotropica non esisterà alcun punto in cui ciò accade. Tale concetto risulta meglio visibile in un diagramma temperatura-composizione in cui viene riportato l'andamento delle curve per due differenti miscele: una azeotropica (R23-R13) ed una zeotropica (R134a-R245fa).

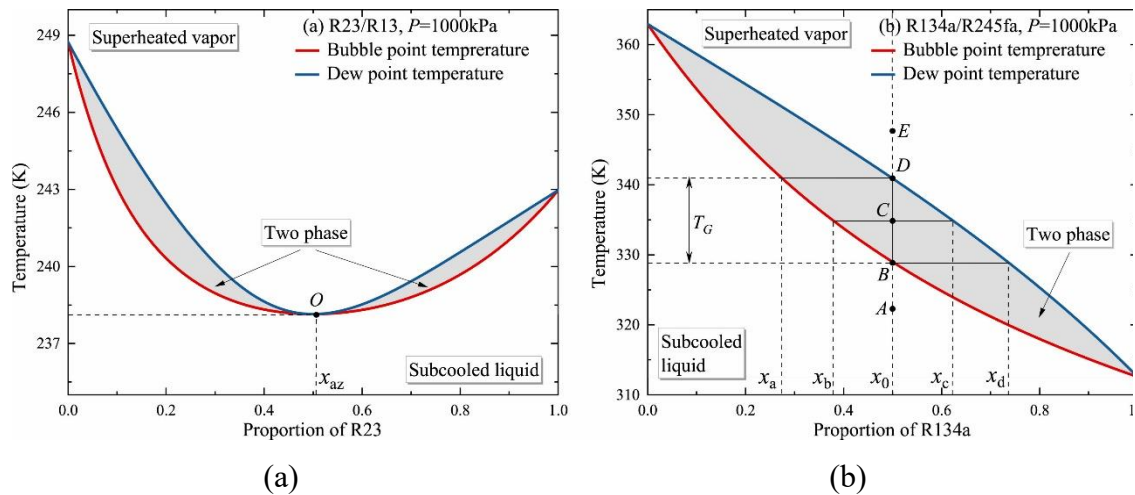


Figura 1-12: Diagramma temperatura-concentrazione per una miscela azeotropica a) e zeotropica b), immagine da [18].

Infatti, per le due miscele binarie, in corrispondenza di una composizione paritaria del 50% in volume dei due fluidi che la compongono, si vede che in un caso (**Figura 1-12a**)

la temperatura di ebollizione e di rugiada corrispondono, mentre nell'altro risultano differenti (**Figura 1-12b**).

Emerge chiaramente che l'impiego di miscele di fluidi refrigeranti potrebbe costituire un punto di svolta nelle applicazioni dei cicli Rankine organici, consentendo di raggiungere una perfetta sinergia tra i molteplici requisiti che un fluido di lavoro deve soddisfare. Ciononostante, trovare una miscela ottimale che garantisce al contempo elevate prestazioni in un impianto reale e sia poco impattante per l'ambiente risulta un compito estremamente intricato. Sarebbe necessario esplorare un ampio range di composizioni di fluidi puri e per ognuna di esse effettuare un numero sufficiente di prove sperimentali in un impianto reale, in modo tale da proclamare con certezza la miscela ottima. È chiaro che, oltre a risultare estremamente oneroso in termini di tempo impiegato, ciò risulterebbe economicamente insostenibile. In questo contesto, l'utilizzo della programmazione numerica, combinato con lo sfruttamento di algoritmi di intelligenza artificiale, si propone come un potente metodo per l'identificazione del fluido di lavoro ottimale. Grazie all'utilizzo della programmazione numerica, è possibile creare modelli matematici che rappresentano il comportamento delle diverse miscele di fluidi in modo accurato e dettagliato. Questi modelli possono incorporare equazioni termodinamiche, proprietà dei fluidi e parametri di prestazione dell'impianto, consentendo una simulazione completa del comportamento dell'impianto. Inoltre, l'integrazione delle intelligenze artificiali aggiunge un ulteriore livello di dettaglio al processo di ottimizzazione. Gli algoritmi di "*machine learning*" possono apprendere dai dati sperimentali e migliorare progressivamente le previsioni sui possibili risultati. Questo significa che con l'accumulo di dati, le soluzioni proposte diventano sempre più accurate ed affidabili. L'intelligenza artificiale permette quindi di identificare soluzioni innovative che richiederebbero elevati costi e numero di tentativi dalle prove sperimentali.

2 Metodologia

Nel presente capitolo viene esposta l'intera trattazione teorica, nonché la formulazione numerica, che ha condotto all'identificazione di una miscela di fluidi refrigeranti con proprietà ottime per applicazioni ORC.

In letteratura sono presenti diversi approcci riguardanti l'ottimizzazione di fluidi. Un criterio comunemente utilizzato prevede la selezione di un gruppo di fluidi che soddisfi determinate caratteristiche prefissate, ad esempio esser caratterizzati da un basso valore di GWP. Il processo di identificazione del fluido di lavoro ottimale comporta l'applicazione di tecniche di ottimizzazione parametrica. Questo significa che vengono esaminate diverse caratteristiche, come proprietà termodinamiche e di trasporto, al fine di individuare il candidato ideale. Tale approccio viene utilizzato da *Bobbo et al.* [19], portando all'identificazione di miscele binarie di idro-fluoro-olefine (HFO) composte principalmente da R1234yf e R1234ze(E) in sostituzione a fluidi ad alto impatto ambientale come l'R410a.

Inoltre, vengono investigate numerose tecniche di ricerca che sfruttano la programmazione numerica e l'utilizzo di intelligenze artificiali. Ad esempio in *Li et al.* [20] viene implementato un algoritmo genetico per la ricerca di una miscela di fluidi refrigeranti ottima per applicazioni HVAC (“*Heating, Ventilation & Air Conditioning*”). L'ottimizzazione persegue l'obiettivo di massimizzare l'EER (“*Energy Efficiency Ratio*”) e di minimizzare l'infiammabilità del fluido utilizzato. Seppur tali algoritmi risultano essere poco onerosi in termini computazionali, a causa del carattere stocastico dell'approccio, si rischia di convergere verso soluzioni subottimali e quindi di stagnare in “ottimi locali”.

La necessità di adempire contemporaneamente ai due obiettivi di:

- massima resa energetica dell'impianto
- sicurezza e basso impatto ambientale del fluido di lavoro

ha condotto, nel presente elaborato, allo sviluppo di un robusto ed innovativo algoritmo di machine learning basato sull'inferenza statistica Bayesiana. Questa metodologia, basandosi sulla teoria delle probabilità di Bayes, introduce un livello superiore di

precisione, consentendo di ottenere risultati più affidabili per la selezione di una miscela che funga da surrogato ad un fluido refrigerante ad alto impatto ambientale. È importante sottolineare che la correttezza delle inferenze in un modello statistico Bayesiano dipende strettamente dalla corretta formulazione del modello stesso: un'errata specifica dei parametri o delle distribuzioni potrebbe portare a risultati distorti o poco rappresentativi.

A tal proposito, per garantire il successo dell'algoritmo di machine learning, il lavoro è stato suddiviso in tre compiti distinti ma interconnessi tra loro:

- 1) selezione di un insieme di composti puri che costituisca il dominio di ricerca per la formulazione del surrogato di un fluido organico commercialmente obsoleto. Questo set di fluidi viene denominato “palette”.
- 2) Identificazione di una serie di proprietà relative ad un impianto che il surrogato deve emulare con elevato grado di fiducia; tali proprietà vengono chiamate “target” e rappresenteranno la principale guida nel processo di ricerca sulle infinite possibili combinazioni dei fluidi puri alla base della miscela ottima. A tal riguardo, ogni miscela individuata durante la ricerca dovrà essere testata in un impianto virtuale per valutarne le prestazioni. Questo compito si articolerà quindi in due ulteriori attività:
 - modellazione di un banco virtuale ORC che fornisca come output i parametri termodinamici caratteristici di impianto (come potenza netta, rendimento netto) al variare del fluido utilizzato;
 - definizione di “mixing rules” che consentano il calcolo delle principali proprietà termofisiche delle miscele di fluidi impiegati.
- 3) Scelta di una strategia di ricerca tra le possibili composizioni del surrogato: ogni miscela candidata ad essere la migliore dovrà essere continuamente aggiornata fino a raggiungere il massimo globale di una funzione obiettivo definita dall'utente in linea con lo scopo di massimizzare la resa energetica dell'impianto utilizzando un fluido eco-sostenibile.

L'intera modellazione numerica è stata effettuata nel linguaggio di programmazione Python 3.11.3 [21]. Si è fatto poi uso della libreria open-source CoolProp 6.4.3 [11] per il calcolo di proprietà termofisiche (come densità, viscosità, conducibilità termica) dei fluidi puri, nei vari punti del processo. Affinché l'ottimizzazione porti a risultati precisi

ed affidabili si è reso indispensabile un esteso processo di validazione sia delle varie mixing rules utilizzate, sia del modello di impianto.

Per validare le mixing rules si è scelto come riferimento REFPROP 10.0 [22], un software proprietario, sviluppato dal “National Institute of Standards and Technology (NIST)”, mediante il quale è possibile calcolare svariate proprietà di miscele di fluidi. È proprio l’esclusività di REFPROP che ha stimolato lo sviluppo di regole di miscelazione indipendenti da esso, al fine di superare la limitazione di non essere accessibile gratuitamente, e di poter testare fluidi diversi da quelli implementati nel software commerciale. L’utilizzo di un linguaggio di programmazione open-source e di una libreria come CoolProp, combinato alle mixing rules sviluppate ad-hoc, rende tale modellazione estremamente versatile e fruibile da chiunque, senza alcuna restrizione.

Per quanto riguarda il banco prova su cui è stato calibrato il modello, si tratta del prototipo micro-ORC installato nel laboratorio di microgenerazione dell’Università di Bologna. Un importante riferimento per la formulazione numerica del banco virtuale è rappresentato dal codice Matlab presente in *Poletto, C.* [23]. Inoltre, un’intensa campagna sperimentale ha reso disponibile un abbondante numero di dati che ha concesso di verificare l’accuratezza di tale modello numerico.

Definizione della “palette”

Il criterio di selezione dei fluidi puri che verranno combinati per definire la miscela ottima in sostituzione dell’HFC-134a (R134a), si basa innanzitutto sul differenziare il più possibile la “famiglia di appartenenza” di ciascun puro. Pertanto, sono stati scelti dieci diversi fluidi puri:

- idro-fluoro-carburi (HFC): R134a, R227ea, R152a;
- idro-fluoro-olefine (HFO): R1234yf, R1234ze(E);
- idro-cloro-carburi (HCFC): R142b;
- idrocarburi (HC): propano, isobutano.

La scelta di utilizzare un dominio composto da dieci fluidi puri, anziché un numero maggiore, risiede nell’intenzione di non gravare sul carico computazionale e quindi sulla velocità con cui l’algoritmo giunga a convergenza. Inoltre, l’intenzione di emulare il comportamento nell’impianto dell’R134a ha condotto alla scelta di fluidi con punto

critico (pressione critica e temperatura critica) comparabile con quest'ultimo, differenziando il più possibile la loro pericolosità in termini di GWP (si va da un minimo di 3 per l'isobutano ad un massimo di 3580 per l'R227ea).

Proprietà “target”

Quando si fa riferimento ad un sistema energetico, gli output che usualmente si cerca di massimizzare sono la potenza netta ed il rendimento netto.

In un impianto ORC la potenza netta è calcolabile come:

$$\dot{W}_{net} = \dot{W}_{exp} - \dot{W}_{pump} \quad (2-1)$$

dove \dot{W}_{exp} è la potenza prodotta dall'espansore e \dot{W}_{pump} è la potenza assorbita dalla pompa.

Invece, il rendimento netto è esprimibile come:

$$\eta_{net} = \frac{\dot{W}_{net}}{\dot{Q}_{ev}} \quad (2-2)$$

dove \dot{Q}_{ev} è la potenza scambiata nell'evaporatore.

Scegliere questi due parametri come proprietà “guida” nella ricerca di una miscela ottima consente di massimizzare lo sfruttamento termico della fonte di calore a bassa/media entalpia, e ridurre i consumi della pompa a fronte di una maggior potenza elettrica prodotta dall'espansore.

È facilmente intuibile, che il calcolo di questi parametri richiede una complessa modellazione del ciclo termodinamico su cui si basa il funzionamento di un impianto reale. Di seguito viene illustrato nel dettaglio il funzionamento e la struttura del banco prova su cui si basa la modellazione numerica.

2.1 Modellazione del Banco virtuale ORC

Il banco prova ha una potenza nominale dell'ordine dei kW ed è concepito per lo sfruttamento di sorgenti termiche a bassa temperatura. Una sua possibile applicazione risulta quindi essere l'ambito residenziale [24].

La rappresentazione del layout di impianto è mostrata in **Figura 2-1**:

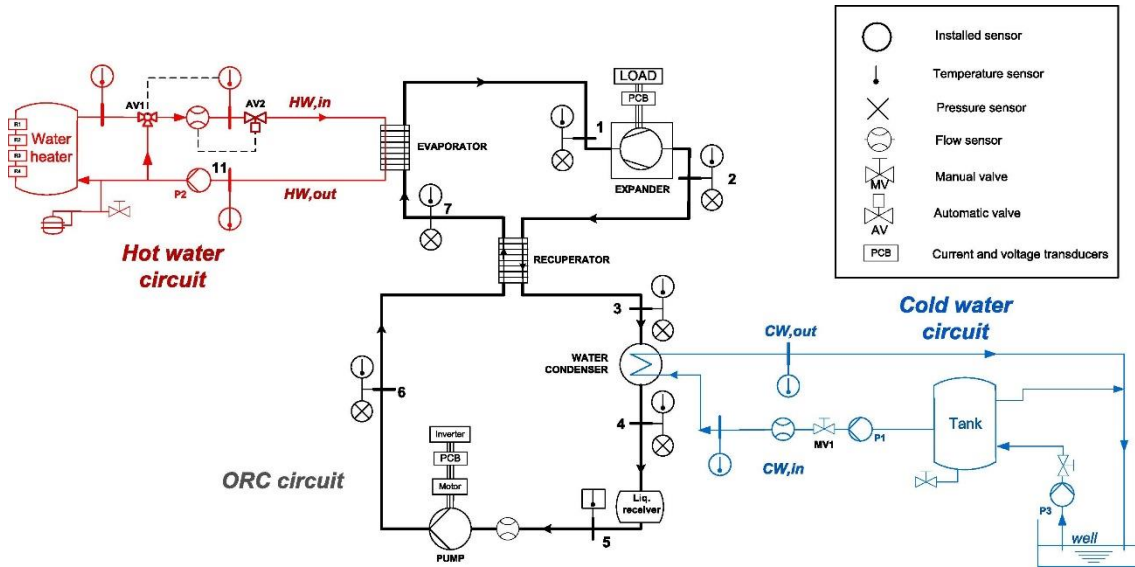


Figura 2-1: Layout di impianto, immagine da [25].

I principali componenti di impianto sono: un espansore ed una pompa volumetrica, due scambiatori di calore a piastre saldobrasate (l'evaporatore ed il recuperatore), uno scambiatore di calore a fascio tubiero (il condensatore) ed un ricevitore di liquido.

Il sistema è suddivisibile in tre distinti circuiti: un circuito interno ORC e due circuiti esterni dell'acqua calda e fredda. I circuiti esterni rappresentano:

- la sorgente calda che alimenta l'evaporatore;
- il sistema di raffreddamento che asporta calore al condensatore.

Entrambi i circuiti esterni dell'acqua lavorano a pressione atmosferica.

L'espansore alimenta un carico resistivo trifase, simulato dall'utilizzo di tre lampadine in serie, disposte su cinque file parallele. La potenza massima viene raggiunta con un carico equivalente pari a 5 (15 lampadine accese) ed è di 3 kW.

Tutti i test sperimentali sono stati eseguiti utilizzando l'R134a come fluido operatore, in condizioni di vapore surriscaldato all'uscita dall'evaporatore. Le condizioni operative di ogni prova sono determinate modulando dall'esterno sei parametri principali:

- la temperatura della sorgente calda $T_{H_2O_{hot}}$ e la portata di acqua in ingresso all'evaporatore $\dot{m}_{H_2O_{hot}}$;

- la temperatura della sorgente fredda $T_{H2O_{cold}}$ e la portata di acqua in ingresso al condensatore $\dot{m}_{H2O_{cold}}$;
- la frequenza della pompa f_p ;
- il carico a cui l'impianto è sottoposto n_{loads} .

L'esigenza di conoscere accuratamente le prestazioni dell'impianto, utilizzando diverse tipologie di fluido operatore, ha portato allo sviluppo di un modello numerico in grado di emulare oltre agli indici prestazionali anche le condizioni operative (temperatura e pressione) in ogni punto caratteristico del ciclo, utilizzando come soli dati di input i parametri monitorati dall'esterno durante le prove. In aggiunta a questi, vengono considerati come dati di input due condizioni al contorno: i) il grado di sotto raffreddamento in uscita dal condensatore; ii) il grado di surriscaldamento all'ingresso dell'evaporatore (tale dato si sostituisce alla frequenza della pompa) [26].

La formulazione del modello complessivo del sistema ORC ha richiesto la definizione di cinque funzioni rappresentative di ogni macchina che compone l'impianto: espansore, pompa, evaporatore, condensatore e recuperatore.

2.1.1 Espansore

L'espansore è un prototipo sviluppato dall'azienda StarEngine, si tratta di una macchina volumetrica alternativa, costituita da tre cilindri radiali disposti a 120° , con una cilindrata V_s pari a 230 cm^3 . Le valvole di ammissione e scarico sono valvole rotative, azionate dalla rotazione dell'albero motore sul quale è calettato un generatore a magneti permanenti, che ruota alla stessa velocità dell'espansore.

La modellazione di tale componente ha seguito un approccio a parametri concentrati, che ha richiesto la calibrazione di alcune variabili (come alcuni dati geometrici dell'espansore) per la descrizione dei fenomeni termodinamici su cui si basa il processo di espansione [27].

La descrizione del modello richiede una preventiva illustrazione del ciclo termodinamico di un generico espansore volumetrico. Le principali trasformazioni a cui è soggetto il fluido risultano visibili dal diagramma indicatore mostrato in **Figura 2-2** e sono riportate

in **Tabella 2-1**, dove viene anche specificato il volume occupato dal pistone al termine di ogni trasformazione.

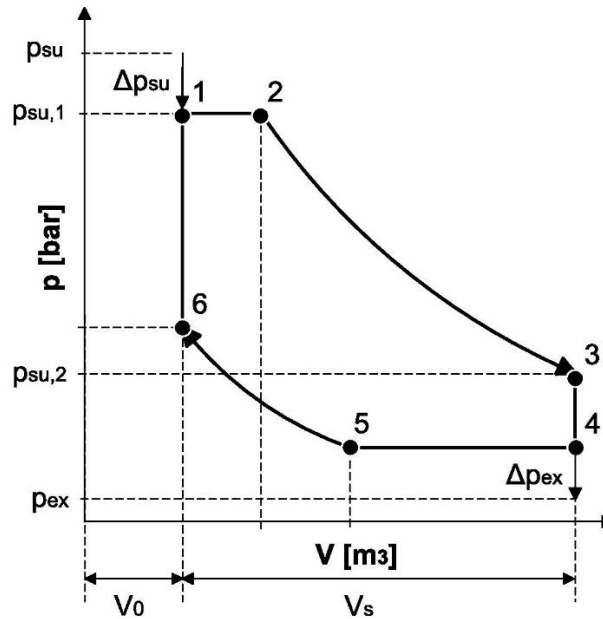


Figura 2-2: Diagramma indicatore dell'espansore, immagine da [27].

	Trasformazione	Volume occupato dal pistone
su→1	Caduta di pressione attraverso la valvola di aspirazione	$V_1 = V_0$
1→2	Aspirazione isobara e dissipazione di potenza termica	$V_2 = \frac{V_0 + V_s}{r_{vexp}}$
2→3	Espansione isoentropica	$V_3 = V_0 + V_s$
3→4	Espansione isocora	$V_4 = V_0 + V_s$
4→ex	Caduta di pressione attraverso la valvola di scarico	$V_{ex} = V_0 + V_s$
4→5	Scarico isobaro e dissipazione di potenza termica	$V_5 = V_0 * r_{vcomp}$
5→6	Compressione isoentropica	$V_6 = V_0$
6→1	Compressione isocora	$V_1 = V_0$

Tabella 2-1: Trasformazioni a cui è soggetto il fluido durante il processo di espansione e volume occupato dal pistone al termine di ogni trasformazione.

La funzione che modella l'espansore, definiti i parametri di input e di modello, consente di calcolare la potenza elettrica prodotta \dot{W}_{el} , la temperatura di scarico T_{ex} del fluido operatore, e la velocità di rotazione N dell'albero. In **Tabella 2-2** sono elencati gli input, gli output, i parametri costanti e quelli da calibrare:

Input	Parametri costanti	Parametri calibrati	Output
T_{su} [K]	V_s [m ³]	$(AU)_{su_{ref}}$ [W/K] Coeff. di scambio termico sull'ammissione	\dot{W}_{el} [W]
p_{su} [Pa]	η_{conv} [-]	$(AU)_{ex_{ref}}$ [W/K] Coeff. di scambio termico sullo scarico	T_{ex} [K]
p_{ex} [Pa]		$(AU)_{amb}$ [W/K] Coeff. di scambio termico sulla parete	N [rpm]
T_{amb} [K]		$W_{loss_{ref}}$ [W] Perdite meccaniche di riferimento	
\dot{m} [kg/s]		W_{loss_N} [W/min] Perdite meccaniche proporzionali alla velocità di rotazione	
<i>fluido</i> [puro, miscela]		A_{leak} [m ²] Sezione equivalente dei trafiletti	
		A_{su} [m ²] Sezione di gola della valvola di ammissione	
		$r_{v_{exp}}$ [-] Rapporto volumetrico di espansione	
		$r_{v_{comp}}$ [-] Rapporto volumetrico di compressione	
		V_0 [m ³] Volume nocivo	

Tabella 2-2: Caratteristiche del modello espansore.

Come specificato in precedenza, durante il processo di espansione, le proprietà termodinamiche dei fluidi puri saranno calcolate con CoolProp, mentre per le miscele

verranno applicate le mixing rules sviluppate nel presente lavoro di tesi. Tali proprietà saranno determinate in funzione di temperatura e pressione (in quanto rappresentano grandezze termodinamiche indipendenti) per il fluido surriscaldato.

È necessario tener conto della possibilità che il fluido operatore durante il processo di espansione possa trovarsi in condizione di vapore saturo secco. In tal caso le proprietà termofisiche verranno determinate in funzione di pressione e titolo x :

$$x = \frac{m_v}{m_v + m_l} \quad (2-3)$$

dove m_v rappresenta la massa di vapore ed m_l la massa di liquido. Il titolo (x) può assumere valori compresi tra zero (quando $x = 0$, il fluido è un liquido saturo) ed uno (quando $x = 1$, il fluido è un vapore saturo secco). È importante sottolineare che, dal punto di vista fisico, il titolo non può assumere valori superiore ad uno, poiché starebbe a rappresentare una concentrazione di vapore superiore al 100%. Tuttavia, in questa trattazione, ottenere un titolo maggiore di uno verrà interpretato diversamente da quanto previsto dalla sua definizione canonica. In particolare, tale risultato non sarà utilizzato per quantificare con precisione il grado di surriscaldamento, ma piuttosto come un indicatore inequivocabile della sua presenza.

In relazione a ciò verrà calcolata l'entalpia h , sia nello stato in cui il fluido si trova, sia nello stato di liquido saturo h_l che di vapore saturo secco h_v . Esprimendo il titolo in funzione dell'entalpia:

$$x = \frac{h - h_l}{h_v - h_l} \quad (2-4)$$

si potrà quindi determinare se il fluido è un vapore saturo secco (con frazione di vapore $x = 1$) o surriscaldato (con frazione di vapore $x > 1$).

Di seguito, verranno illustrate nel dettaglio tutte le trasformazioni a cui è soggetto il fluido di lavoro, in accordo con il diagramma indicatore. Per una maggiore chiarezza della trattazione, in **Figura 2-3** viene riportata una schematizzazione dell'approccio a parametri concentrati.

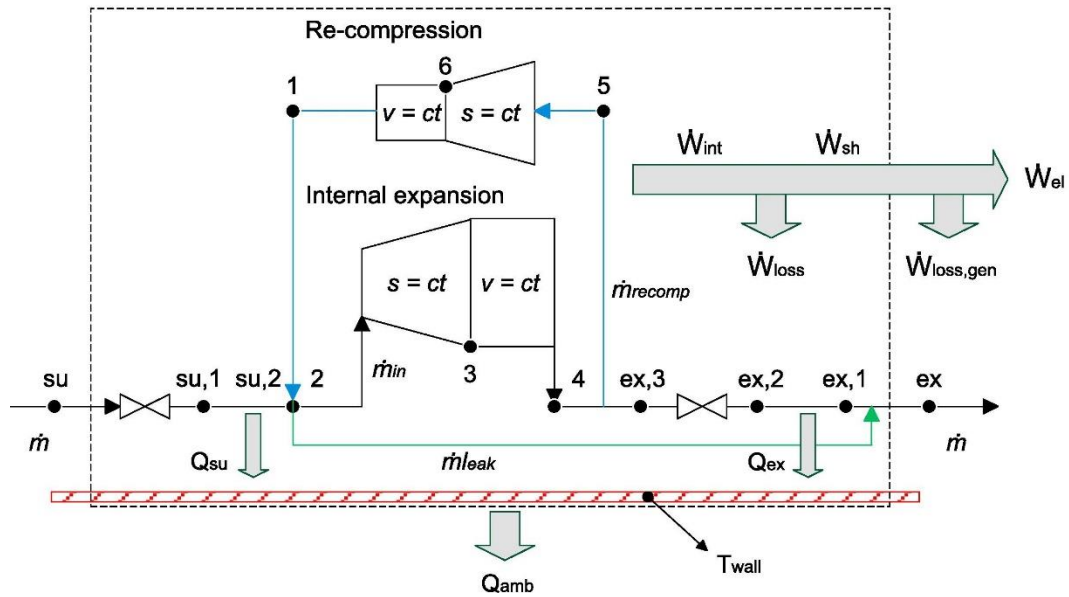


Figura 2-3: Schema dell'approccio a parametri concentrati, immagine da [27].

Fase di ammissione del fluido operatore

Nella fase di aspirazione (“suction” indicata con “su”) il pistone si trova al punto morto superiore (PMS) ed il volume occupato dal fluido V_0 è il minimo (viene detto volume nocivo). La valvola di aspirazione è aperta, dunque il fluido si trova alla pressione di aspirazione p_{su} e alla temperatura di aspirazione T_{su} . In funzione di quest’ultime, vengono determinate l’entalpia h_{su} , la densità ρ_{su} , il calore specifico a pressione costante $c_{p_{su}}$ ed il calore specifico a volume costante $c_{v_{su}}$. L’attraversamento della valvola di aspirazione viene suddiviso in due fasi: i) caduta di pressione attraverso la valvola (su-su,1), ii) raffreddamento dovuto allo scambio termico tra fluido e parete (su,1-su,2).

La perdita di carico concentrata, generata dall’attraversamento della valvola di aspirazione, viene modellata come un’espansione isoentropica attraverso un ugello convergente mediante l’equazione di flusso (**Equazione (2-5)**):

$$\dot{m} = \rho_{su} \cdot A_{su} \cdot \sqrt{2 \cdot [h_{su} - h_1]} \quad (2-5)$$

dove A_{su} è la sezione di passaggio dell’ugello. Dall’ **Equazione (2-5)** viene ricavata l’entalpia h_1 .

Nella seconda fase d'aspirazione il fluido si raffredda scambiando calore con la parete (a pressione costante); l'approccio per la modellazione di tale scambio termico è rappresentato in **Figura 2-4**:

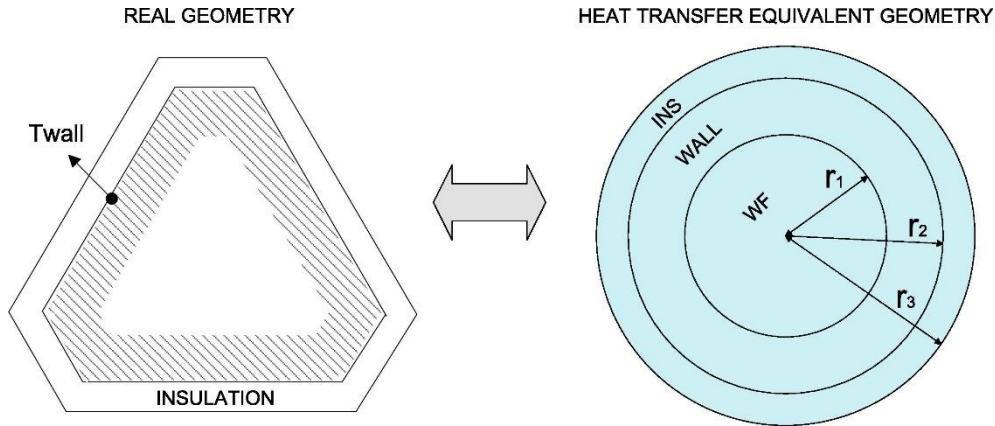


Figura 2-4: Sezione trasversale dell'espansore e della schematizzazione ideale utilizzata per la modellazione dello scambio termico attraverso il tratto di aspirazione, immagine da [27].

Le equazioni utilizzate per il calcolo della potenza termica seguono il metodo di dimensionamento di uno scambiatore $\varepsilon - NTU$:

$$\dot{Q}_{su} = \dot{m} \cdot c_{p1} \cdot (T_1 - T_{wall}) \quad (2-6)$$

$$\varepsilon_{su} = 1 - e^{-NTU_{su}} \quad (2-7)$$

$$NTU_{su} = \frac{1}{\dot{m} \cdot c_{p1}} \cdot AU_{su_{ref}} \cdot \left(\frac{\dot{m}}{\dot{m}_{ref}} \right)^{0.8} \quad (2-8)$$

dove $AU_{su_{ref}}$ e \dot{m}_{ref} sono parametri calibrati durante le prove di funzionamento dell'impianto, mentre la temperatura di parete T_{wall} risulta incognita. Se ne ipotizza un valore di primo tentativo ($T_{wall} = T_{su}$) e se ne determina il valore esatto mediante un calcolo iterativo. Gli altri parametri presenti nell'equazioni verranno meglio descritti nel sottoparagrafo **2.1.3** riguardante gli scambiatori di calore.

Inizia quindi la corsa del pistone (1-2) verso il punto morto inferiore (PMI): l'aumento del volume disponibile nel cilindro fa sì che il fluido entri nella camera di espansione.

La temperatura T_1 viene calcolata esplicitando l'entalpia come $dh = cp \cdot dT$ nell'**Equazione (2-5)**:

$$\dot{m} = \rho_{su} \cdot A_{su} \cdot \sqrt{2 \cdot c_{p_{su}} \cdot [T_{su} - T_1]} \quad (2-9)$$

mentre la pressione p_1 , si ricava dall'equazione di conservazione dell'energia (assumendo il flusso stazionario e adiabatico) $\frac{dp}{\rho} = dh$:

$$\frac{p_1 - p_{su}}{\rho_{su}} = h_1 - h_{su} \quad (2-10)$$

si determinano quindi c_{p_1}, ρ_1 .

Considerare c_p e ρ costanti, e quindi il fluido incomprimibile, nell'applicazione dell'equazioni $dh = cp \cdot dT$ e $dh = \frac{dp}{\rho}$, comporta un errore trascurabile, permettendo dunque di evitare una trattazione più complessa che tiene conto della variazione del calore specifico a pressione costante e della densità con la temperatura. Tale assunzione continuerà ad essere applicata nel seguito, laddove sarà necessaria.

L'espansione viene penalizzata dal flusso di una portata di trafilamento attraverso i meati presenti tra la camicia ed il pistone dell'espansore. La geometria di tali meati e gli attriti a cui è soggetto il flusso risultano difficili da determinare, rendendo spesso necessaria una trattazione semplificata per la modellazione del trafilamento. Come proposto in [28], la portata di trafilamento viene calcolata assumendo le condizioni di flusso sonico attraverso un ugello convergente di sezione A_{leak} . La pressione critica che genera il flusso sonico alla gola dell'ugello è data da:

$$p_{rc} = \left(1 + \frac{k_{su} - 1}{2}\right)^{\frac{k_{su}}{1 - k_{su}}} \quad (2-11)$$

dove $k_{su} = c_{p_{su}}/c_{v_{su}}$ è il rapporto tra i calori specifici calcolati a monte dell'ugello. È possibile quindi determinare la portata di trafilamento:

$$\dot{m}_{leak} = A_{leak} \cdot \sqrt{p_{su} \cdot \rho_{su}} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot k_{su}}{k_{su} - 1} \cdot \left(p_r^{\frac{2}{k_{su}}} - p_r^{\frac{k_{su}+1}{k_{su}}} \right)} \quad (2-12)$$

dove il rapporto tra le pressioni p_r è dato da:

$$p_r = \begin{cases} p_{rc}, & p_1/p_{su} \leq p_{rc} \\ p_1/p_{su}, & p_1/p_{su} > p_{rc} \end{cases} \quad (2-13)$$

Quindi la portata che parteciperà effettivamente all'espansione è ridotta rispetto alla portata aspirata:

$$\dot{m}_{in} = \dot{m} - \dot{m}_{leak} \quad (2-14)$$

Fase di espansione del fluido operatore

Nel punto 2 la valvola di aspirazione si chiude ed il pistone continua la sua corsa verso il PMI. Si ha inizio al vero e proprio processo di espansione in quanto l'aumento di volume disponibile non è più corrisposto da un aumento della massa del fluido. Tale processo viene suddiviso in due fasi: i) espansione isoentropica (2-3), ii) espansione isocora (3-4). La pressione p_2 è uguale a p_1 . Il bilancio energetico:

$$Q_{su} = \dot{m} \cdot (h_1 - h_2) \quad (2-15)$$

$$Q_{su} = \dot{m} \cdot c_{p1} \cdot (T_1 - T_2) \quad (2-16)$$

permette di ottenere h_2 e quindi T_2 . È così possibile calcolare ρ_2, c_{p2}, c_{v2} .

Le equazioni che modellano l'espansione isoentropica si ricavano a partire da:

$$s_2 = s_3 \quad (2-17)$$

$$p_2 \cdot v_2^{k_2} = p_3 \cdot v_3^{k_2} \quad (2-18)$$

dove $k_2 = \frac{c_{p2}}{c_{v2}}$. Si ottiene quindi:

$$\frac{p_3}{p_2} = \left(\frac{V_2}{V_3} \right)^{k_2} \quad (2-19)$$

$$\frac{\rho_3}{\rho_2} = \frac{V_2}{V_3} \quad (2-20)$$

$$\frac{T_3}{T_2} = \left(\frac{V_3}{V_2}\right)^{\frac{k_2-1}{k_2}} \quad (2-21)$$

Si procede calcolando h_3, ρ_3 .

Una volta raggiunto il PMI, quindi il volume massimo V_s , termina il processo di espansione isoentropica. Si apre quindi la valvola di scarico ed attraverso un'espansione isocora il fluido raggiunge la pressione di scarico p_{ex} ($p_4 = p_{ex}$ dove *ex* indica 'exhaust' ossia lo scarico). Essendo l'espansione a volume costante si assume che $\rho_3 = \rho_4$.

È importante notare che:

- se $p_3 > p_4$ (**Figura 2-5**) si ha una perdita per sotto-espansione. Ossia la differenza tra la pressione di fine espansione isoentropica e quella di scarico non è stata sfruttata per produrre lavoro utile;
- se $p_3 < p_4$ (**Figura 2-6**) si ha una perdita per sovra-espansione. All'apertura della valvola di scarico si ha quindi una compressione isocora che determina una perdita di lavoro utile.

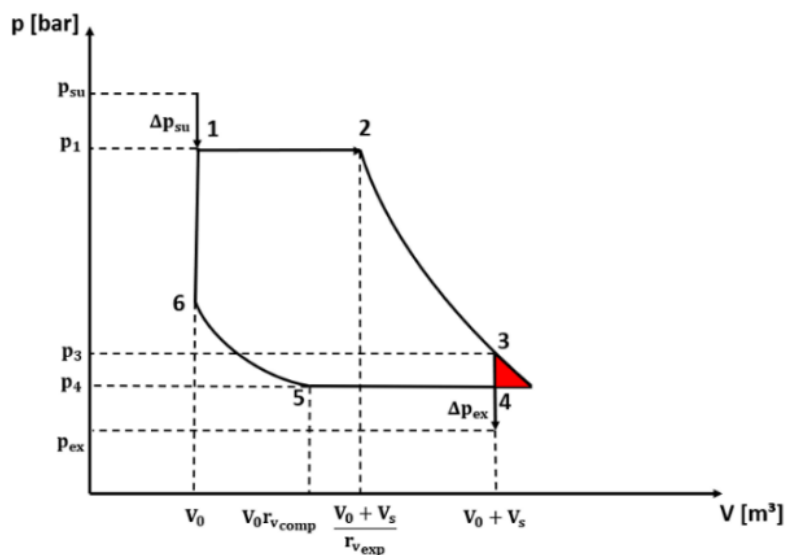


Figura 2-5: Perdita per sotto-espansione, immagine da [23].

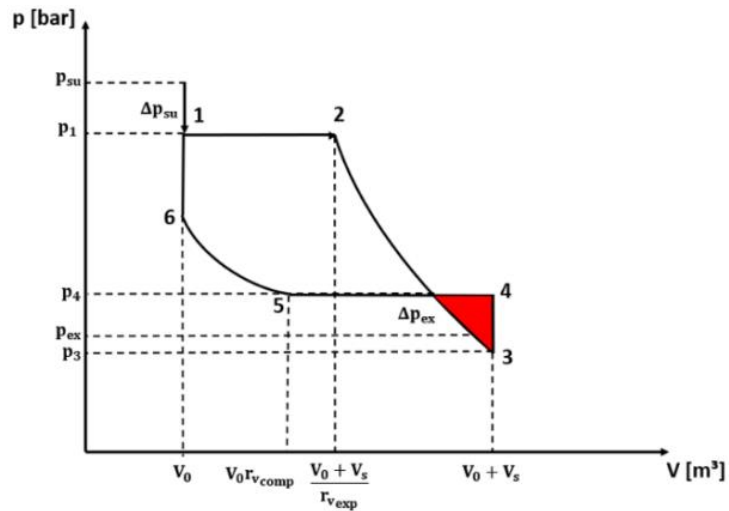


Figura 2-6: Perdita per sovra-espansione, immagine da [23].

Tale salto di pressione viene considerato nel calcolo della temperatura di fine espansione isocora T_4 , esplicitando l'equazione $dh = \frac{dp}{\rho}$:

$$c_{p_3} \cdot (T_4 - T_3) = \frac{p_4 - p_3}{\rho_3} \quad (2-22)$$

Si procede quindi con il calcolo di c_{p_4} .

Fase di scarico del fluido operatore

Come fatto per l'aspirazione, anche allo scarico l'attraversamento della valvola viene suddiviso in due fasi: i) caduta di pressione attraverso la valvola (ex,3-ex,2), ii) raffreddamento dovuto allo scambio termico tra fluido e parete (ex,2-ex,1).

La perdita di carico concentrata attraverso la valvola di scarico viene trascurata, in quanto il fluido si trova già a bassa pressione. Si assume quindi che la valvola non induca un decremento sostanziale della pressione.

L'approccio utilizzato per calcolare la potenza termica allo scarico è lo stesso descritto per l'aspirazione. Le equazioni usate sono:

$$\dot{Q}_{ex} = \dot{m}_{in} \cdot c_{p_4} \cdot (T_4 - T_{wall}) \quad (2-23)$$

$$\varepsilon_{ex} = 1 - e^{-NTU_{ex}} \quad (2-24)$$

$$NTU_{ex} = \frac{1}{\dot{m}_{in} \cdot c_{p4}} \cdot AU_{exref} \cdot \left(\frac{\dot{m}_{in}}{\dot{m}_{ref}} \right)^{0.8} \quad (2-25)$$

La portata di trafilamento, si ricongiunge alla portata (ex,1-ex) che ha partecipato al processo di espansione:

$$\dot{m} = \dot{m}_{in} + \dot{m}_{leak} \quad (2-26)$$

Infine, la temperatura di scarico T_{ex} è calcolata a partire da un bilancio energetico sulla valvola:

$$Q_{ex} = \dot{m} \cdot c_{p4} \cdot (T_4 - T_{ex}) \quad (2-27)$$

Fase di compressione del fluido operatore

Il pistone inverte il verso di moto (4-5) e inizia la corsa verso il PMS, il fluido viene quindi spinto ad uscire dalla camera di espansione. Giunti nel punto 5 la valvola di scarico si chiude ed una frazione di portata resta intrappolata nel cilindro. Poiché il volume disponibile sta diminuendo il fluido subisce una ri-compressione isoentropica. Le condizioni termodinamiche del fluido nel punto 5 restano invariate rispetto al punto 4:

$$p_5 = p_4 \quad (2-28)$$

$$h_5 = h_4 \quad (2-29)$$

$$T_5 = T_4 \quad (2-30)$$

$$\rho_5 = \rho_4 \quad (2-31)$$

Si procede quindi con il calcolo di c_{p5}, c_{v5} .

La portata di fluido che subisce la ri-compressione isoentropica è calcolata come:

$$\dot{m}_{recomp} = \frac{V_0 \cdot \rho_5 \cdot N}{60} \quad (2-32)$$

dove N è la velocità di rotazione (in giri al minuto) dell'albero dell'espansore:

$$N = \frac{60 \cdot \dot{m}_{in}}{\rho_2 \cdot V_2 - \rho_6 \cdot V_6} \quad (2-33)$$

Si determinano ρ_6, p_6 sfruttando (come visto nella trasformazione 2-3) le equazioni che descrivono le trasformazioni isoentropiche:

$$s_5 = s_6 \quad (2-34)$$

$$p_5 \cdot v_5^{k_5} = p_6 \cdot v_6^{k_5} \quad (2-35)$$

$$\frac{\rho_6}{\rho_5} = \frac{V_5}{V_6} \quad (2-36)$$

$$\frac{p_6}{p_5} = \left(\frac{V_5}{V_6}\right)^{k_5} \quad (2-37)$$

dove $k_5 = \frac{c_{p5}}{c_{v5}}$.

Una volta che il pistone ha raggiunto il PMS nel punto 6, la valvola di aspirazione si apre ed il fluido intrappolato subisce una compressione isocora. Ritornati al punto 1 il pistone inverte il moto e ricomincia il ciclo.

Terminata la modellazione del processo di espansione si passa al calcolo della potenza meccanica prodotta all'albero:

$$\dot{W} = \dot{W}_{int} - \dot{W}_{loss} \quad (2-38)$$

dove \dot{W}_{loss} rappresenta la potenza meccanica persa ed è espressa come somma di un termine costante, definito come la potenza meccanica persa di riferimento, ed un termine che dipende dalla velocità di rotazione:

$$\dot{W}_{loss} = \dot{W}_{loss_{ref}} + \dot{W}_{loss_N} \cdot N \quad (2-39)$$

mentre, la potenza meccanica interna \dot{W}_{int} , è data dalla differenza tra potenza prodotta nelle fasi di espansione e potenza persa nella fase di ri-compressione parziale del fluido rimasto intrappolato nel volume nocivo:

$$\dot{W}_{int} = \dot{m}_{int} \cdot (l_{exp_s} + l_{exp_v}) - \dot{m}_{recomp} \cdot (l_{recomp_s} + l_{recomp_v}) \quad (2-40)$$

I termini identificati con l rappresentano il lavoro specifico prodotto durante l'espansione ad entropia e volume costante, ed il lavoro specifico perso durante la ri-compressione ad entropia e volume costante:

$$l_{exp_s} = \frac{k_2}{k_2 - 1} \cdot \frac{p_2}{\rho_2} \cdot \left(1 - \frac{1}{r_{vexp}^{(k_2-1)}} \right) \quad (2-41)$$

$$l_{exp_v} = \frac{p_3 - p_4}{\rho_3} \quad (2-42)$$

$$l_{recomp_s} = \frac{k_5}{k_5 - 1} \cdot \frac{p_5}{\rho_5} \cdot \left(r_{vcomp}^{(k_5-1)} - 1 \right) \quad (2-43)$$

$$l_{recomp_v} = \frac{p_1 - p_2}{\rho_6} \quad (2-44)$$

In conclusione, è possibile calcolare la potenza elettrica prodotta moltiplicando la potenza meccanica all'albero per il rendimento di conversione del generatore:

$$\dot{W}_{el} = \dot{W} \cdot \eta_{conv} \quad (2-45)$$

In aggiunta ai parametri di output calcolati con la funzione che modella l'espansore, viene definito un bilancio termico alla parete fittizia:

$$\dot{W}_{loss} + \dot{Q}_{ex} - \dot{Q}_{amb} + \dot{Q}_{su} = 0 \quad (2-46)$$

secondo il quale la potenza termica dissipata verso l'ambiente esterno è data dalla somma della potenza termica dissipata in aspirazione e scarico e dalla potenza meccanica dissipata per attrito. Nell'**Equazione (2-46)** la potenza termica dissipata in ambiente è data da:

$$\dot{Q}_{amb} = AU_{amb} \cdot (T_{wall} - T_{amb}) \quad (2-47)$$

Si definisce una funzione obiettivo sulla base dell'**Equazione (2-47)**:

$$F = T_{amb} + \frac{Q_{amb}}{AU_{amb}} - T_{wall} \quad (2-48)$$

In tal modo, utilizzando il solutore di sistemi non lineari “*fsolve*” presente nella libreria Scipy.optimize [29] di Python, viene identificato il valore di T_{wall} che azzerava la funzione obiettivo.

Adattamento del modello per diversi fluidi di lavoro

Affinché il modello dell’espansore possa stimare correttamente le prestazioni dell’impianto per un generico fluido, differente dall’R134a utilizzato per la calibrazione, sono stati individuati i parametri chiave che dipendono dal fluido operatore utilizzato. Questi risultano essere i coefficienti di scambio termico globale nelle fasi di aspirazione e scarico. La metodologia utilizzata per rendere il modello valido per diversi tipi di fluidi è stata proposta da *Giuffrida* [30].

Il coefficiente di scambio termico può essere espresso in funzione del numero di Nusselt, della conducibilità termica λ e della lunghezza caratteristica L del tratto considerato:

$$U = \frac{Nu \cdot \lambda}{L} \quad (2-49)$$

Il numero di Nusselt può essere calcolato secondo la correlazione di Dittus-Boelter:

$$Nu = 0.023 \cdot Re^{0.8} \cdot Pr^{\alpha} \quad (2-50)$$

dove α è posto pari a 0.4 se il fluido è riscaldato dalla parete, o pari a 0.3 se è raffreddato.

Il numero di Reynolds e di Prandtl sono dati dalla classica formulazione:

$$Re = \frac{\rho \cdot v \cdot L}{\mu} \quad (2-51)$$

$$Pr = \frac{c_p \cdot \mu}{\lambda} \quad (2-52)$$

Poiché la velocità e la lunghezza caratteristica non dipendono dal fluido operatore, il coefficiente di scambio termico globale di un generico fluido può essere rapportato a quello di riferimento per l’R134a:

$$\frac{AU_{ref\ fluid}}{AU_{ref\ R134a}} = \frac{Nu_{fluid}}{Nu_{R134a}} \cdot \frac{\lambda_{fluid}}{\lambda_{R134a}} \quad (2-53)$$

$$AU_{ref\ fluid} = AU_{ref\ R134a} \cdot \left(\frac{\rho_{fluid}}{\rho_{R134a}}\right)^{0.8} \cdot \left(\frac{c_{p\ fluid}}{c_{p\ R134a}}\right)^{\alpha} \cdot \left(\frac{\lambda_{fluid}}{\lambda_{R134a}}\right)^{1-\alpha} \cdot \left(\frac{\mu_{R134a}}{\mu_{fluid}}\right)^{0.8-\alpha} \quad (2-54)$$

I pedici *fluid* e *R134a*, indicano le quantità riferite rispettivamente al generico fluido e all'R134a, mentre ρ rappresenta la densità, c_p il calore specifico a pressione costante, λ la conducibilità termica e μ la viscosità. Tali proprietà, nelle condizioni di riferimento, sono calcolate ad una pressione di 15 bar ed una temperatura di 75 °C [31].

2.1.2 Pompa

La pompa è una macchina volumetrica ad ingranaggi esterni. La funzione che ne modella il suo comportamento prevede la calibrazione di alcuni coefficienti geometrici basandosi sulle prove sperimentali effettuate. In **Tabella 2-3** sono elencati gli input, gli output e i parametri da calibrare:

Input	Parametri calibrati	Output
n_{loads} [-]	V_{cc} [m ³ /s]	\dot{W}_{pump} [W]
p_{in} [Pa]	$c1$ [-]	$\dot{W}_{pump_{hy}}$ [W]
p_{out} [Pa]	$c2$ [m ⁻³]	f_{pump} [Hz]
T_{in} [K]	$c3$ [Pa·s/kg]	\dot{m} [kg/s]
<i>fluido</i> [puro, miscela]	$c4$ [Pa·s/kg]	T_{out} [K]
	$c5$ [s/kg]	
	$c6$ [-]	

Tabella 2-3: Caratteristiche del modello pompa.

Il classico approccio utilizzato per la descrizione di una pompa prevede l'utilizzo di mappe caratteristiche in cui la prevalenza è graficata in funzione della portata volumetrica elaborata, al variare della velocità di rotazione. Successivamente, il punto di funzionamento viene individuato incrociando la curva caratteristica della pompa con

quella del circuito resistente (si ricorda che in questo caso il circuito resistente è rappresentato da tre lampadine in serie disposte su cinque file parallele).

Tale approccio è stato utilizzato da *Bianchi et al.* [31] portando alla realizzazione di una mappa caratteristica basandosi sull'utilizzo dell'R134a come fluido operatore:

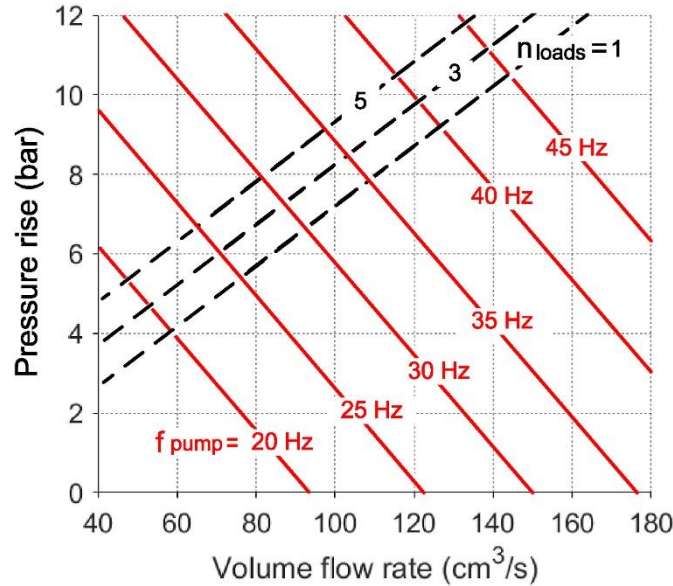


Figura 2-7: Mappa caratteristica della pompa e del circuito resistente, immagine da [31].

Noto il salto di pressione tra ingresso e uscita della pompa (p_{in} è la pressione in ingresso e p_{out} è la pressione in uscita) ed il carico resistente (n_{loads}) si deve determinare la portata volumetrica e la frequenza con cui ruota l'albero. La portata volumetrica elaborata dalla pompa può essere espressa come differenza tra la portata teorica \dot{V}_{th} e la portata di trafileamento \dot{V}_{leak} :

$$\dot{V} = \dot{V}_{th} - \dot{V}_{leak} \quad (2-55)$$

La portata teorica è quella elaborata in corrispondenza di un salto di pressione nullo tra monte e valle della pompa, risulta quindi esser funzione della cilindrata V_{cc} e della velocità di rotazione N_{pump} :

$$\dot{V}_{th} = V_{cc} \cdot \frac{N_{pump}}{60} \quad (2-56)$$

La portata di trafilamento dipende oltre che dal salto di pressione, dalla geometria dei meati tra i denti delle ruote e le cavità della parete della pompa. Tale trafilamento è modellato assumendo un flusso laminare con profilo di Poiseuilles attraverso un meato:

$$\dot{V}_{leak} = \frac{b \cdot h^3 \cdot \Delta p}{12 \cdot \mu \cdot l} \quad (2-57)$$

dove h è l'altezza del meato, l è la lunghezza, b lo spessore, μ è la viscosità del fluido e $\Delta p = p_{out} - p_{in}$ il salto di pressione tra ingresso e uscita dalla pompa.

L'**Equazione (2-55)**, **(2-56)** e **(2-57)** denotano una dipendenza lineare della portata volumetrica con il Δp a cavallo della pompa:

$$\Delta p = (c_1 \cdot N_{pump} - \dot{V} \cdot c_2) \cdot \mu_{in} \quad (2-58)$$

dove c_1 e c_2 sono coefficienti calibrati sperimentalmente, dipendenti dalla geometria della pompa. Lo stesso salto di pressione può esser visto come perdita di carico dovuta al circuito resistente:

$$\Delta p = (c_3 \cdot n_{loads} + c_4) \cdot \dot{V} \cdot \rho_{in} \quad (2-59)$$

dove c_3 e c_4 sono parametri dipendenti dalla geometria del circuito e dal carico resistente.

Dall'**Equazione (2-59)** si può calcolare la portata volumetrica elaborata \dot{V} e quindi la portata in massa:

$$\dot{m} = \dot{V} \cdot \rho_{in} \quad (2-60)$$

Dall'**Equazione (2-59)** invece, si ricava il numero di giri N_{pump} e quindi la frequenza:

$$f_{pump} = \frac{N_{pump} \cdot 3 \cdot 4}{60} \quad (2-61)$$

dove 4 sono le coppie polari del generatore elettrico e 3 è un moltiplicatore meccanico.

Infine, si determina la potenza idraulica, la potenza elettrica assorbita:

$$\dot{W}_{pump} = \frac{\dot{m} \cdot \Delta p}{\rho_{in}} \quad (2-62)$$

$$\dot{W}_{pump_{el}} = \frac{\dot{W}_{pump}}{\eta} \quad (2-63)$$

dove η è il rendimento della pompa e viene espresso in funzione della portata sfruttando i coefficienti c_5, c_6 calibrati sperimentalmente:

$$\eta = c_5 \cdot \dot{m} + c_6 \quad (2-64)$$

La temperatura in uscita T_{out} è ricavata dalla seguente equazione:

$$\dot{W}_{pump_{el}} = \dot{m} \cdot c_p \cdot (T_{out} - T_{in}) \quad (2-65)$$

In tale formulazione gli unici parametri dipendenti dal fluido sono la densità ρ , la viscosità μ ed il calore specifico a pressione costante c_p . Tali parametri verranno calcolati con CoolProp per i puri e con le mixing rules per le miscele, considerando lo stato di liquido saturo e quindi in funzione di pressione e titolo ($x = 0$).

La natura del fluido, tramite la sua densità e viscosità, influenza le mappe caratteristiche: un cambiamento del fluido di lavoro si traduce in una diversa pendenza della curva caratteristica della pompa. Questo è mostrato in **Figura 2-8** dove i punti di funzionamento della pompa (con frequenza pari a 30 Hz) vengono confrontati utilizzando tre diversi fluidi di lavoro: l'R134a, l'R1234yf e l'R1234ze(E):

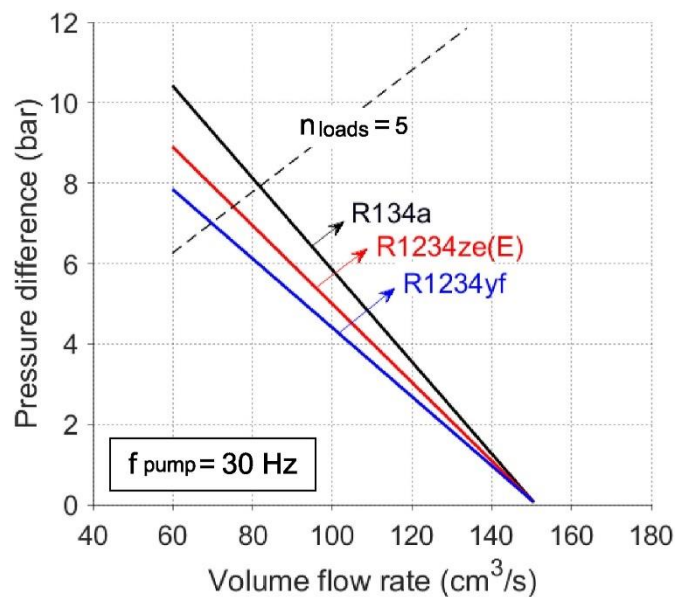


Figura 2-8: Mappa caratteristica della pompa al variare del fluido di lavoro, immagine da [31].

2.1.3 Scambiatori di calore

Durante il normale funzionamento di un impianto ORC, all'interno del condensatore e dell'evaporatore il fluido operatore subisce un cambiamento di fase. Questo fa sì che il coefficiente globale di scambio termico, lungo la lunghezza dello scambiatore, sia estremamente variabile. Per tener conto di tale variazione e garantire che la modellazione dello scambio termico sia la più realistica possibile viene utilizzato un approccio a parametri concentrati denominato 'moving-boundary' [32], [33].

Secondo tale approccio, lo scambiatore viene suddiviso in tre diverse zone: SC-sottoraffreddata, TP-bifase e SH-surriscaldata. Ogni zona sarà caratterizzata da un proprio coefficiente globale di scambio termico U_i e da una propria area di scambio termico A_i .

Assunto che la geometria degli scambiatori sia cilindrica, risulta conveniente modellarli seguendo un approccio monodimensionale, in cui la lunghezza di scambio termico L_i viene considerata al posto della corrispondente area A_i .

A seconda delle condizioni operative in cui avviene lo scambio termico tra fluido termovettore (in questo caso acqua) e fluido operatore, e del loro stato fisico, la posizione dell'interfaccia tra le varie zone (SC, TP, SH) non può essere univocamente determinata, risultando estremamente variabile. È necessario imporre dei vincoli affinché, in ogni condizione del fluido di lavoro, il confine delle tre zone possa essere determinato.

- **Vincolo geometrico**

La somma della lunghezza di scambio termico delle N zone deve essere pari alla lunghezza totale dello scambiatore

$$\sum_{i=1}^N L_i = L_{tot} \quad (2-66)$$

- **Vincolo termodinamico**

In accordo con il secondo principio della termodinamica il calore può essere trasferito soltanto da un corpo a temperatura più alta verso un corpo a temperatura più bassa, quindi:

i) la temperatura di uscita dall' i -esima zona del fluido freddo deve essere sempre minore della temperatura di ingresso del fluido caldo:

$$T_{cold\ out,i} \leq T_{hot\ in,i} \quad (2-67)$$

ii) la temperatura di uscita dall'i-esima zona del fluido caldo deve essere sempre maggiore della temperatura di ingresso del fluido freddo:

$$T_{hot\ out,i} \geq T_{cold\ in,i} \quad (2-68)$$

- **Vincolo energetico**

La somma delle potenze termiche scambiate nelle N zone deve essere uguale alla potenza termica scambiata nell'intero scambiatore:

$$\sum_{i=1}^N \dot{Q}_i = \dot{Q}_{tot} \quad (2-69)$$

L'unica limitazione di questa metodologia risiede nella mancata quantificazione delle perdite di carico che si hanno nell'attraversamento dello scambiatore. Per gli scambiatori a piastre (evaporatore e recuperatore) spesso le perdite di carico risultano trascurabili, lo stesso non può esser assunto per quelli a fascio tubiero (condensatore). Nel caso del condensatore tali perdite saranno contenute nei coefficienti calibrati sperimentalmente.

Negli scambiatori di calore, in cui viene scambiata sia potenza sensibile che latente, la temperatura di saturazione T_{sat} è un parametro che influenza molte proprietà di un fluido. Quando si tratta di fluidi puri, è possibile calcolarla agevolmente utilizzando CoolProp. Tuttavia, quando si lavora con miscele bisogna tener conto della loro natura zeotropica o azeotropica. In particolare, per le miscele zeotropiche, occorre considerare che la temperatura di rugiada $T_{sat,l}$ non coincide con la temperatura di vaporizzazione $T_{sat,v}$. Ciò implica che il cambiamento di fase del fluido avverrà ad una temperatura di saturazione variabile. Pertanto, sarà necessaria un'analisi più complessa per il calcolo delle due temperature. A tal proposito, è stato implementato un modello di calcolo che verrà enunciato in dettaglio nel sottoparagrafo **2.2.1**.

Il dimensionamento di ogni zona (SC, TP, SH), verrà effettuato utilizzando il metodo $\varepsilon - NTU$ (lo stesso è stato visto per la modellazione dello scambio termico dovuto all'attraversamento delle valvole nell'espansore). Tale metodo permette di determinare la

potenza termica scambiata e i dati in uscita dei fluidi quando sono noti i soli dati in ingresso, la tipologia e le dimensioni dello scambiatore di calore. Verrà eseguito il calcolo del coefficiente di scambio termico globale UA (**Equazione (2-76)**), della capacità termica minima e massima dei fluidi C_{min}, C_{max} (**Equazione (2-77) -(2-78)**), del numero di unità di trasferimento NTU (**Equazione (2-80)**) e dell'efficienza di scambio termico ϵ (**Equazione (2-81)**).

Per prima cosa si determinano i coefficienti di convezione α dei due fluidi coinvolti nello scambio termico (indicati con $fluid_1$ e $fluid_2$) mediante la correlazione empirica di Dittus-Boelter:

$$\alpha_{fluid_1} = Nu_{fluid_1} \cdot \lambda_{fluid_1} = 0.023 \cdot Re_{fluid_1}^{0.8} \cdot Pr_{fluid_1}^a \cdot \lambda_{fluid_1} \quad (2-70)$$

$$\alpha_{fluid_2} = Nu_{fluid_2} \cdot \lambda_{fluid_2} = 0.023 \cdot Re_{fluid_2}^{0.8} \cdot Pr_{fluid_2}^a \cdot \lambda_{fluid_2} \quad (2-71)$$

dove Nu è il numero di Nusselt, Re è il numero di Reynolds, Pr è il numero di Prandtl e λ è la conducibilità termica del fluido.

Questi ultimi sono esprimibili secondo la loro nota formulazione:

$$Re = \frac{\rho \cdot v \cdot D}{\mu} \quad (2-72)$$

$$Pr = \frac{\mu \cdot c_p}{\lambda} \quad (2-73)$$

$$Nu = 0.023 \cdot Re^{0.8} \cdot Pr^a \quad (2-74)$$

dove a è pari a 0.3 per il fluido raffreddato e 0.4 per quello riscaldato.

Si procede con:

$$U = \left(\frac{1}{\alpha_{fluid_1}} + \frac{1}{\alpha_{fluid_2}} \right)^{-1} \quad (2-75)$$

$$UA = U \cdot L \quad (2-76)$$

dove L è la lunghezza di riferimento in cui avviene lo scambio termico,

$$C_{min} = \min(\dot{m}_{fluid_1} \cdot c_{pfluid_1}, \dot{m}_{fluid_2} \cdot c_{pfluid_2}) \quad (2-77)$$

$$C_{max} = \max(\dot{m}_{fluid_1} \cdot c_{pfluid_1}, \dot{m}_{fluid_2} \cdot c_{pfluid_2}) \quad (2-78)$$

$$C^* = \frac{C_{min}}{C_{max}} \quad (2-79)$$

$$NTU = \frac{UA}{C_{min}} \quad (2-80)$$

$$\varepsilon = \frac{1 - e^{-NTU \cdot (1-C^*)}}{1 - C^* \cdot e^{-NTU \cdot (1-C^*)}} \quad (2-81)$$

$$\varepsilon = \frac{2}{1 + C^* + \sqrt{1 + C^{*2}} \cdot \frac{1 + e^{NTU \cdot \sqrt{1+C^{*2}}}}{1 + e^{NTU \cdot \sqrt{1+C^{*2}}}}} \quad (2-82)$$

$$\varepsilon = 1 - e^{-NTU} \quad (2-83)$$

L'**Equazione (2-81)** rappresenta l'efficienza di scambio termico per uno scambiatore a piastre (evaporatore), l'**Equazione (2-82)** per uno scambiatore a fascio tubiero (condensatore) mentre l'**Equazione (2-83)** rappresenta una forma generica per identificare l'efficienza di scambio termico di un qualsiasi scambiatore. Infine, in funzione dell'efficienza di scambio termico, se ne calcola la potenza.

Oltre che con il metodo $\varepsilon - NTU$, la potenza di scambio termico verrà determinata con bilanci energetici sul fluido operatore e sul fluido di raffreddamento. Tali bilanci energetici, differiscono a seconda della direzione del flusso nello scambiatore, e di quale sia il fluido caldo e quello freddo. Verrà quindi effettuata una distinzione nel caso in cui si ha un fluido evaporante (il fluido caldo è l'acqua mentre il fluido freddo è quello organico) o un fluido condensante (il fluido caldo è quello organico mentre il fluido freddo è l'acqua).

Il primo caso (Caso A) ed il secondo caso (Caso B) vengono schematizzati in **Figura 2-9**. In quest'ultima, è possibile visualizzare il verso di percorrenza dei due fluidi nello scambiatore e le temperature che si hanno in corrispondenza delle interfacce che separano

ogni zona. Nella trattazione il pedice “in” farà riferimento all’ingresso in ogni zona del fluido, mentre il pedice “out” all’uscita.

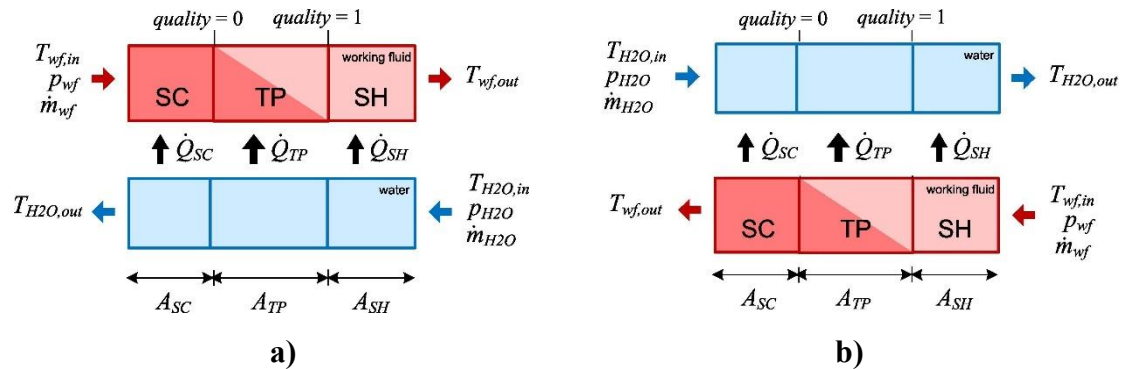


Figura 2-9: Schematizzazione dell’approccio ‘moving-boundary’. Nel caso a) viene rappresentato lo scambio termico tra acqua e fluido di lavoro in un evaporatore, immagine da [32]. Nel caso b) viene rappresentato lo scambio termico tra acqua e fluido operatore in un condensatore, immagine riadattata da [32].

Zona sottoraffreddata (SC)

Si determina la potenza termica \dot{Q}_{SC} scambiata nella zona sottoraffreddata applicando un bilancio termico lato acqua:

Caso A)

$$\dot{Q}_{SC} = \dot{m}_{H_2O} \cdot c_{p_{H_2O}} \cdot (T_{in_{SC_{H_2O}}} - T_{out_{SC_{H_2O}}}) \quad (2-84)$$

Caso B)

$$\dot{Q}_{SC} = \dot{m}_{H_2O} \cdot c_{p_{H_2O}} \cdot (T_{in_{TP_{H_2O}}} - T_{in_{SC_{H_2O}}}) \quad (2-85)$$

e lato fluido operatore (Caso A = Caso B):

$$\dot{Q}_{SC} = \dot{m} \cdot (h_{liq} - h_{in_{SC}}) \quad (2-86)$$

dove h_{liq} è l’entalpia del fluido operatore in condizioni di liquido saturo, $h_{in_{SC}}$ è l’entalpia del fluido operatore in ingresso alla zona sottoraffreddata, \dot{m}_{H_2O} è la portata d’acqua, \dot{m} è la portata di fluido organico e $c_{p_{H_2O}}$ è il calore specifico a pressione costante dell’acqua.

La medesima potenza scambiata può essere determinata applicando il metodo $\varepsilon - NTU$, considerando l'acqua come “*fluid₁*” e il fluido sottoraffreddato come “*fluid₂*” nel set di equazioni (2-70) - (2-80):

Caso A)

$$\dot{Q}_{SC} = \varepsilon_{SC} \cdot \dot{m}_{H_2O} \cdot c_{p_{H_2O}} \cdot (T_{in_{SC_{H_2O}}} - T_{in_{SC}}) \quad (2-87)$$

dove ε_{SC} è determinata applicando l'Equazione (2-81).

Caso B)

$$\dot{Q}_{SC} = \varepsilon_{SC} \cdot \dot{m}_{H_2O} \cdot c_{p_{H_2O}} \cdot (T_{sat,l} - T_{in_{SC_{H_2O}}}) \quad (2-88)$$

dove ε_{SC} è determinata applicando l'Equazione (2-82).

Zona bifase

Anche qui l'interesse è volto al calcolo della potenza termica \dot{Q}_{TP} , necessaria alla transizione di fase del fluido organico.

Per l'acqua:

Caso A)

$$\dot{Q}_{TP} = \dot{m}_{H_2O} \cdot c_{p_{H_2O}} \cdot (T_{in_{TP_{H_2O}}} - T_{in_{SC_{H_2O}}}) \quad (2-89)$$

Caso B)

$$\dot{Q}_{TP} = \dot{m}_{H_2O} \cdot c_{p_{H_2O}} \cdot (T_{in_{SH_{H_2O}}} - T_{in_{TP_{H_2O}}}) \quad (2-90)$$

Per il fluido operatore (Caso A = Caso B):

$$\dot{Q}_{TP} = \dot{m} \cdot (h_{vap} - h_{liq}) \quad (2-91)$$

dove h_{vap} è l'entalpia del fluido organico in condizioni di vapore saturo secco.

Si prosegue con il metodo $\varepsilon - NTU$. L'unica differenza con la precedente trattazione si ha nel calcolo del coefficiente globale di scambio termico, la cui determinazione segue l'utilizzo di un'espressione empirica:

$$U_{TP} = U_{TP_{ref}} \cdot \dot{m}^a \cdot \Delta T_{sat}^b \cdot \dot{m}_{H_2O}^c \cdot p_{in}^d \cdot \Delta h_{sat}^e \quad (2-92)$$

dove:

Caso A)

$$\Delta T_{sat} = T_{out_{TP_{H_2O}}} - T_{sat,v} \quad (2-93)$$

$$T_{out_{TP_{H_2O}}} = T_{in_{SC_{H_2O}}} \quad (2-94)$$

Caso B)

$$\Delta T_{sat} = T_{sat,l} - T_{out_{TP_{H_2O}}} \quad (2-95)$$

$$T_{out_{TP_{H_2O}}} = T_{in_{SH_{H_2O}}} \quad (2-96)$$

Caso A = Caso B:

$$\Delta h_{sat} = h_{vap} - h_{liq} \quad (2-97)$$

Successivamente si prosegue applicando il set di equazioni (2-76) - (2-80) in cui si considera l'acqua come "*fluid₁*" e il fluido bifase come "*fluid₂*"

Caso A)

$$\dot{Q}_{TP} = \varepsilon_{TP} \cdot \dot{m}_{H_2O} \cdot c_{p_{H_2O}} \cdot (T_{in_{TP_{H_2O}}} - T_{sat,l}) \quad (2-98)$$

dove ε_{TP} è determinata applicando l'**Equazione (2-83)**.

Caso B)

$$\dot{Q}_{TP} = \varepsilon_{TP} \cdot \dot{m}_{H_2O} \cdot c_{p_{H_2O}} \cdot (T_{sat,v} - T_{in_{TP_{H_2O}}}) \quad (2-99)$$

dove ε_{TP} è determinata applicando l'**Equazione (2-83)**.

Zona surriscaldata

Anche per la zona surriscaldata, la formulazione matematica del problema risulta la stessa della zona sottoraffreddata. In questo caso, i coefficienti di convezione e tutti i parametri necessari alla determinazione della potenza di scambio termico, faranno riferimento al fluido surriscaldato. Di seguito sono elencate le principali equazioni utilizzate:

Per l'acqua:

Caso A)

$$\dot{Q}_{SH} = \dot{m}_{H_2O} \cdot c_{p_{H_2O}} \cdot (T_{in_{SH_{H_2O}}} - T_{in_{TP_{H_2O}}}) \quad (2-100)$$

Caso B)

$$\dot{Q}_{SH} = \dot{m}_{H_2O} \cdot c_{p_{H_2O}} \cdot (T_{out_{SH_{H_2O}}} - T_{in_{SH_{H_2O}}}) \quad (2-101)$$

Per il fluido di lavoro (Caso A = Caso B):

$$\dot{Q}_{SH} = \dot{m} \cdot (h_{SH} - h_{vap}) \quad (2-102)$$

Applicando il metodo $\varepsilon - NTU$ considerando l'acqua "*fluid₁*" come e il fluido surriscaldato come "*fluid₂*" (**Equazione (2-70) - (2-80)**):

Caso A)

$$\dot{Q}_{SH} = \varepsilon_{SH} \cdot \dot{m}_{H_2O} \cdot c_{p_{H_2O}} \cdot (T_{in_{SH_{H_2O}}} - T_{sat,v}) \quad (2-103)$$

dove ε_{SH} è determinata applicando l'**Equazione (2-81)**.

Caso B)

$$\dot{Q}_{SH} = \varepsilon_{SH} \cdot \dot{m}_{H_2O} \cdot c_{p_{H_2O}} \cdot (T_{in_{SH}} - T_{in_{SH_{H_2O}}}) \quad (2-104)$$

dove ε_{SH} è determinata applicando l'**Equazione (2-82)**.

L'intera trattazione si chiude imponendo il vincolo sulla lunghezza dello scambiatore:

$$L_{tot} = L_{SC} + L_{TP} + L_{SH} \quad (2-105)$$

La metodologia descritta fino ad ora viene implementata definendo una funzione in cui è presente un sistema di equazioni le cui radici vengono identificate utilizzando il solutore *fsolve* della libreria *Scipy.optimize* (come fatto per la determinazione della temperatura di parete nell'espansore). Come visto per le precedenti macchine, anche per questi componenti, le proprietà termofisiche del fluido (fluido termovettore e fluido di lavoro) saranno determinate con *CoolProp* per i puri e con le *mixing rules* per le miscele. Nel caso in cui il fluido sia un liquido saturo o un vapore saturo secco, tali proprietà, saranno

determinate in funzione di pressione e titolo ($x=0$ per il liquido saturo e $x=1$ per il vapore saturo secco), nel caso di vapore surriscaldato o fluido sottoraffreddato saranno determinate in funzione di pressione e temperatura.

Anche in questo caso, sarà richiesta la calibrazione di alcuni parametri al fine di rendere la modellazione coerente con i dati sperimentali. Gli input, gli output, i parametri costanti e quelli da calibrare del condensatore e dell'evaporatore sono elencati in **Tabella 2-4**:

Input	Parametri costanti		Parametri calibrati		Output
\dot{m} [kg/s]	L_{tot} [m]	Lunghezza totale scambiatore [m]	U_{ref} [W/m/K]	Coeff. Globale di scambio termico di riferimento	\dot{Q} [W]
\dot{m}_{H_2O} [l/s]	D_{fluid} [m]	Diametro tubazione in cui scorre il fluido di lavoro [m]		a [-]	T_{outH_2O} [K]
T_{inH_2O} [K]	D_{H_2O} [m]	Diametro tubazione in cui scorre l'acqua [m]		b [-]	T_{out} [K]
p_{in} [Pa]				c [-]	
T_{in} [K]				d [-]	
$fluido$ [puro, miscela]					

Tabella 2-4: Caratteristiche del modello evaporatore/condensatore.

mentre per il recuperatore in **Tabella 2-5**:

Input	Parametri costanti		Parametri calibrati		Output
\dot{m} [kg/s]	L_{tot} [m]	Lunghezza totale scambiatore [m]	U_{ref} [W/m/K]	Coeff. Globale di scambio termico di riferimento	\dot{Q} [W]

p_{in} [Pa]	D_{fluid} [m]	Diametro tubazione in cui scorre il fluido di lavoro [m]	a [-]	$T_{out_{hot}}$ [K]
p_{out} [Pa]	D_{H2O} [m]	Diametro tubazione in cui scorre l'acqua [m]	b [-]	$T_{out_{cold}}$ [K]
p_{in} [Pa]				
$T_{in_{hot}}$ [K]				
$T_{in_{cold}}$ [K]				
<i>fluido</i>				
[puro, miscela]				

Tabella 2-5: Caratteristiche del modello recuperatore.

2.1.3.1 Evaporatore

Lo scambio termico tra fluido di lavoro ed acqua calda risulta ben visibile nel diagramma T-Q (Temperatura - Potenza termica):

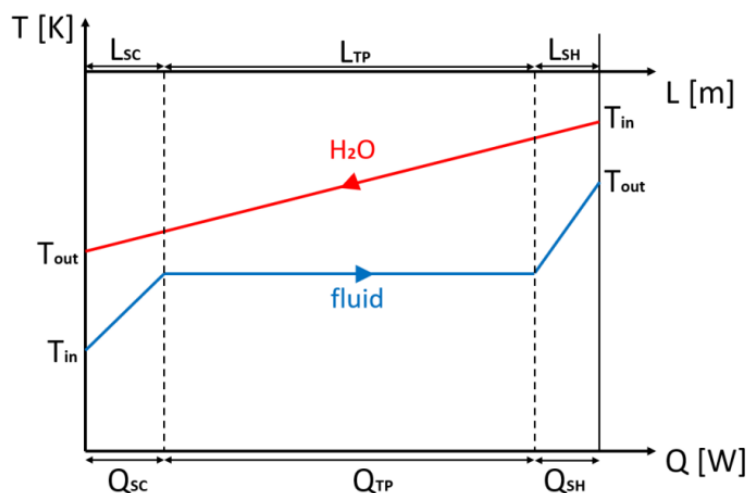


Figura 2-10: Diagramma di scambio termico tra acqua e fluido di lavoro nell'evaporatore, immagine da [23].

In **Figura 2-10** è possibile visualizzare la posizione dell'interfaccia tra le tre zone (SC, TP, SH), posta in corrispondenza della sezione in cui si ha il cambio di fase del fluido organico.

Per prima cosa si determina la densità ρ , la viscosità μ , il calore specifico a pressione costante c_p e la conducibilità termica λ necessari al calcolo del coefficiente di convezione α sia del fluido operatore sottoraffreddato che dell'acqua (**Equazione (2-70) - (2-82)**).

Nel numero di Reynolds (**Equazione (2-72)**) compare la velocità del fluido: per l'acqua la portata in massa non è nota. Questa si ricava moltiplicando il volume d'acqua che scorre nei tubi per la sua densità: $\dot{m}_{H2O} = \dot{V}_{H2O} \cdot \rho_{H2O}$. Determinate le sezioni di passaggio:

$$A_{H2O} = \frac{\pi \cdot D_{H2O}^2}{4} \quad (2-106)$$

$$A_{SC} = \frac{\pi \cdot D_{SC}^2}{4} \quad (2-107)$$

si possono calcolare le due velocità:

$$v_{H2O} = \frac{\dot{m}_{H2O}}{\rho_{H2O} \cdot A_{H2O}} \quad (2-108)$$

$$v_{SC} = \frac{\dot{m}_{SC}}{\rho_{SC} \cdot A_{SC}} \quad (2-109)$$

Nota la pressione di vaporizzazione (il processo di evaporazione avviene a pressione costante quindi $p_{vap} = p_{in}$), si determina la temperatura di saturazione $T_{sat,l}$ per il fluido operatore in condizioni di liquido saturo e di vapore saturo secco $T_{sat,v}$. Infine, si calcola il livello entalpico del fluido operatore in corrispondenza del confine tra ogni zona:

- SC (liquido sottoraffreddato): $h_{in,SC}$;
- SC-TP (liquido saturo): h_{liq} ;
- TP-SH (vapore saturo secco): h_{vap} ;

- TP (vapore surriscaldato): $h_{out_{SH_{MAX}}}(T_{in_{H_2O}}, p_{in})$ ossia l'entalpia calcolata alla temperatura di ingresso dell'acqua nell'evaporatore e alla pressione di vaporizzazione.

È possibile quindi definire il sistema di equazioni che consentirà di determinare le condizioni termodinamiche dell'acqua e del fluido organico in uscita dalla zona surriscaldata dell'evaporatore. Tale sistema si ricava identificando delle funzioni obiettivo tra quelle elencate nella trattazione dell'approccio *moving-boundary* (Equazione (2-84), (2-87), (2-89), (2-98), (2-103), (2-102), (2-105)):

$$\left\{ \begin{array}{l} F1 = \dot{m}_{H_2O} \cdot c_{p_{H_2O}} \cdot (T_{in_{SC_{H_2O}}} - T_{out_{SC_{H_2O}}}) - \dot{Q}_{SC} \\ F2 = \varepsilon_{SC} \cdot \dot{m}_{H_2O} \cdot c_{p_{H_2O}} \cdot (T_{in_{SC_{H_2O}}} - T_{in_{SC}}) - \dot{Q}_{SC} \\ F3 = \dot{m}_{H_2O} \cdot c_{p_{H_2O}} \cdot (T_{in_{TP_{H_2O}}} - T_{in_{SC_{H_2O}}}) - \dot{Q}_{TP} \\ F4 = \varepsilon_{TP} \cdot \dot{m}_{H_2O} \cdot c_{p_{H_2O}} \cdot (T_{in_{TP_{H_2O}}} - T_{sat,l}) - \dot{Q}_{TP} \\ F5 = \varepsilon_{SH} \cdot \dot{m}_{H_2O} \cdot c_{p_{H_2O}} \cdot (T_{in_{SH_{H_2O}}} - T_{sat,v}) - \dot{Q}_{SH} \\ F6 = \dot{m} \cdot (h_{out_{SH}} - h_{vap}) - \dot{Q}_{SH} \\ F7 = L_{SC} + L_{TP} + L_{SH} - L_{tot} \end{array} \right. \quad (2-110)$$

Assegnando un valore di primo tentativo alle incognite $h_{out_{SH}}, T_{in_{TP_{H_2O}}}, T_{in_{SC_{H_2O}}}, T_{out_{SC_{H_2O}}}, L_{SC}, L_{TP}, L_{SH}$ attraverso un processo iterativo se ne calcolano i valori esatti. I valori risultanti saranno le radici di ogni equazione che annullano la funzione obiettivo.

Coerentemente con il problema fisico, i valori di primo tentativo che vengono assegnati alle incognite sono:

- $h_{out_{SH}} = h_{out_{SH_{MAX}}}$
- $T_{in_{TP_{H_2O}}} = T_{in_{H_2O}} - 0.5, T_{in_{SC_{H_2O}}} = T_{in_{H_2O}} - 1, T_{out_{SC_{H_2O}}} = T_{in_{H_2O}} - 1.5$
- $L_{SC} = 0.2, L_{TP} = 0.7, L_{SH} = 0.1$

Si determina infine la potenza termica scambiata complessivamente sull'evaporatore:

$$\dot{Q}_{ev} = \dot{m} \cdot (h_{out_{SH}} - h_{in_{SC}}) \quad (2-111)$$

e la temperatura di uscita dell'acqua $T_{out_{SC_{H_2O}}}$ e del fluido organico $T_{out_{SH}}$:

$$\dot{Q}_{ev} = \dot{m} \cdot c_{pSH} \cdot (T_{outSH} - T_{sat}) \quad (2-112)$$

$$\dot{Q}_{ev} = \dot{m}_{H2O} \cdot c_{pH2O} \cdot (T_{inSHH2O} - T_{outSCH2O}) \quad (2-113)$$

2.1.3.2 Condensatore

Nel caso del condensatore il problema è diametralmente opposto a quello analizzato per l'evaporatore; pertanto, il fluido operatore entra nella zona surriscaldata e le condizioni da determinare sono quelle in uscita dalla zona di sotto raffreddamento.

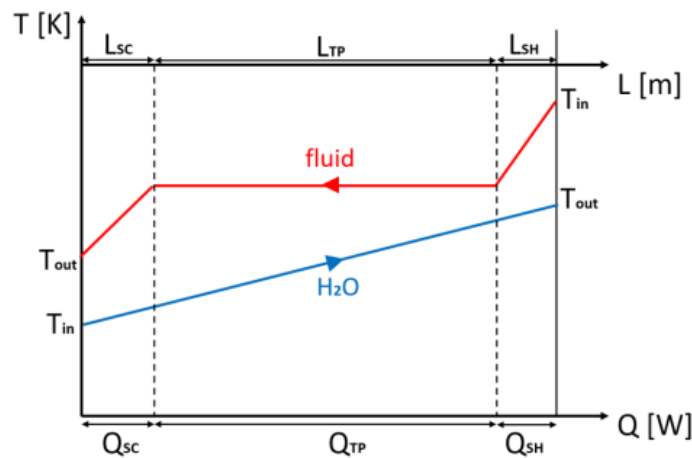


Figura 2-11: Diagramma di scambio termico tra acqua e fluido di lavoro nel condensatore, immagine da [23].

Per prima cosa si determina la densità ρ , la viscosità μ , il calore specifico a pressione costante c_p e la conducibilità termica λ necessari al calcolo del coefficiente di convezione α sia del fluido operatore surriscaldata che dell'acqua (**Equazione (2-70) - (2-82)**).

Nel numero di Reynolds (**Equazione (2-72)**) compare la velocità del fluido: per l'acqua la portata in massa non è nota. Questa si ricava moltiplicando il volume d'acqua che scorre nei tubi per la sua densità: $\dot{m}_{H2O} = \dot{V}_{H2O} \cdot \rho_{H2O}$. Determinate le sezioni di passaggio:

$$A_{H2O} = \frac{\pi \cdot D_{H2O}^2}{4} \quad (2-114)$$

$$A_{SH} = \frac{\pi \cdot D_{SH}^2}{4} \quad (2-115)$$

si possono calcolare le due velocità:

$$v_{H2O} = \frac{\dot{m}_{H2O}}{\rho_{H2O} \cdot A_{H2O}} \quad (2-116)$$

$$v_{SH} = \frac{\dot{m}_{SH}}{\rho_{SH} \cdot A_{SH}} \quad (2-117)$$

Nota la pressione di condensazione (il processo di condensazione avviene a pressione costante quindi $p_{cond} = p_{in}$), si determina la temperatura di saturazione $T_{sat,l}$ per il fluido operatore in condizioni di liquido saturo e di vapore saturo secco $T_{sat,v}$. Infine, si calcola il livello entalpico del fluido operatore in corrispondenza del confine tra ogni zona:

- SC (liquido sottoraffreddato): $h_{outSCMIN}(T_{inSC_{H2O}}, p_{in})$ ossia l'entalpia calcolata alla temperatura di ingresso dell'acqua nel condensatore e alla pressione di condensazione
- SC-TP (liquido saturo): h_{liq} ;
- TP-SH (vapore saturo secco): h_{vap} ;
- SH (vapore surriscaldato): h_{inSH} .

È possibile quindi definire il sistema di equazioni che consentirà di determinare le condizioni termodinamiche dell'acqua e del fluido organico in uscita dalla zona sottoraffreddata del condensatore. Tale sistema si ricava identificando, come visto nell'evaporatore, delle funzioni obiettivo tra quelle elencate nella trattazione dell'approccio *moving-boundary* (**Equazione (2-101), (2-104), (2-90), (2-99), (2-85), (2-86), (2-105)**):

$$\left\{ \begin{array}{l} F1 = \dot{m}_{H_2O} \cdot c_{p_{H_2O}} \cdot (T_{out_{SH_{H_2O}}} - T_{in_{SH_{H_2O}}}) - \dot{Q}_{SH} \\ F2 = \varepsilon_{SH} \cdot \dot{m}_{H_2O} \cdot c_{p_{H_2O}} \cdot (T_{in_{SH}} - T_{in_{SH_{H_2O}}}) - \dot{Q}_{SH} \\ F3 = \dot{m}_{H_2O} \cdot c_{p_{H_2O}} \cdot (T_{in_{SH_{H_2O}}} - T_{in_{TP_{H_2O}}}) - \dot{Q}_{TP} \\ F4 = \varepsilon_{TP} \cdot \dot{m}_{H_2O} \cdot c_{p_{H_2O}} \cdot (T_{sat,v} - T_{in_{TP_{H_2O}}}) - \dot{Q}_{TP} \\ F5 = \varepsilon_{SC} \cdot \dot{m}_{H_2O} \cdot c_{p_{H_2O}} \cdot (T_{sat,l} - T_{in_{SC_{H_2O}}}) - \dot{Q}_{SC} \\ F6 = \dot{m} \cdot (h_{liq} - h_{out_{SC}}) - \dot{Q}_{SC} \\ F7 = L_{SC} + L_{TP} + L_{SH} - L_{tot} \end{array} \right. \quad (2-118)$$

Assegnando un valore di primo tentativo alle incognite $h_{out_{SC}}, T_{in_{TP_{H_2O}}}, T_{in_{SH_{H_2O}}}, T_{out_{SH_{H_2O}}}, L_{SC}, L_{TP}, L_{SH}$ attraverso un processo iterativo se ne calcolano i valori esatti. I valori risultanti saranno le radici di ogni equazione che annullano la funzione obiettivo.

Coerentemente con il problema fisico, i valori di primo tentativo che vengono assegnati alle incognite sono:

$$\begin{array}{l} - \quad h_{out_{SC}} = \frac{h_{liq} \cdot 3 + h_{out_{SC_{MIN}}}}{4} \\ - \quad T_{in_{TP_{H_2O}}} = \frac{T_{in_{H_2O}} + T_{sat,l} \cdot 2}{3}, T_{in_{SH_{H_2O}}} = \frac{T_{in_{H_2O}} + T_{sat,l}}{2}, T_{out_{SH_{H_2O}}} = \frac{T_{in_{H_2O}} \cdot 2 + T_{sat,l}}{3} \\ - \quad L_{SC} = 0.2, L_{TP} = 0.7, L_{SH} = 0.1 \end{array}$$

Si determina infine la potenza termica scambiata complessivamente sul condensatore:

$$\dot{Q}_{cd} = \dot{m} \cdot (h_{in_{SH}} - h_{out_{SC}}) \quad (2-119)$$

e la temperatura di uscita dell'acqua $T_{out_{SH_{H_2O}}}$ e del fluido organico $T_{out_{SC}}$:

$$\dot{Q}_{cd} = \dot{m} \cdot c_{p_{SC}} \cdot (T_{sat} - T_{out_{SC}}) \quad (2-120)$$

$$\dot{Q}_{cd} = \dot{m}_{H_2O} \cdot c_{p_{H_2O}} \cdot (T_{out_{SH_{H_2O}}} - T_{in_{SC}}) \quad (2-121)$$

2.1.3.3 Recuperatore

Nel caso del recuperatore, come si vede in **Figura 2-12**, il calore scambiato è soltanto di tipo sensibile. Pertanto, per la sua modellazione, sarà effettuata una trattazione semplificata che si svincola dall'approccio *moving-boundary*. Il dimensionamento di tale scambiatore è interamente effettuato applicando il metodo $\varepsilon - NTU$.

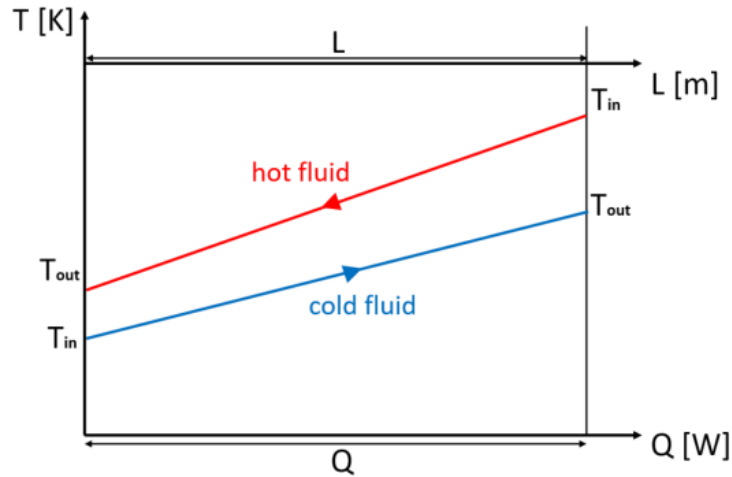


Figura 2-12: Diagramma di scambio termico tra fluido di lavoro caldo e freddo nel recuperatore, immagine da [23].

Anche in questo caso, il coefficiente globale di scambio termico, si ottiene mediante un'equazione calibrata sperimentalmente:

$$U_{TP} = U_{TP_{ref}} \cdot \dot{m}^a \cdot \Delta T^b \quad (2-122)$$

dove: $\Delta T = T_{in_{hot}} - T_{in_{cold}}$.

Applicando il set di equazioni (2-76) - (2-80) si ottiene l'efficienza di scambio termico del recuperatore, e quindi la potenza scambiata \dot{Q}_{rec} :

$$\dot{Q}_{rec} = \varepsilon_{rec} \cdot c_{p_{hot}} \cdot (T_{in_{hot}} - T_{in_{cold}}) \quad (2-123)$$

dove $T_{in_{hot}}$ e $T_{in_{cold}}$ sono rispettivamente le temperature delle correnti calda e fredda in ingresso al recuperatore ed ε_{rec} si ricava dall' **Equazione (2-83)**.

Effettuando un bilancio energetico sul fluido caldo e freddo tra ingresso e uscita del recuperatore si ottiene:

$$\dot{Q}_{rec} = \dot{m} \cdot (h_{out_{cold}} - h_{in_{cold}}) = \dot{m} \cdot c_{p_{in_{cold}}} \cdot (T_{out_{cold}} - T_{in_{cold}}) \quad (2-124)$$

$$\dot{Q}_{rec} = \dot{m} \cdot (h_{in_{hot}} - h_{out_{hot}}) = \dot{m} \cdot c_{p_{in_{hot}}} \cdot (T_{in_{hot}} - T_{out_{hot}}) \quad (2-125)$$

dalle quali si ricavano le temperature $T_{out_{cold}}$, $T_{out_{hot}}$.

Adattamento del modello per diversi fluidi di lavoro

Affinché il modello degli scambiatori possa stimare correttamente le prestazioni dell'impianto per un generico fluido, differente dall'R134a utilizzato per la calibrazione, sono stati individuati i parametri chiave che dipendono dal fluido operatore utilizzato. Questi risultano essere il coefficiente di scambio termico globale del recuperatore ed il coefficiente di scambio termico globale nella zona bifase per l'evaporatore ed il condensatore. La trattazione segue la stessa metodologia applicata per le valvole di aspirazione e scarico dell'espansore.

Quindi, il coefficiente di scambio termico globale valido per un generico fluido si ottiene dall' **Equazione (2-54)**, riportata qui di seguito:

$$AU_{ref\ fluid} = AU_{ref\ R134a} \cdot \left(\frac{\rho_{fluid}}{\rho_{R134a}}\right)^{0.8} \cdot \left(\frac{c_{p\ fluid}}{c_{p\ R134a}}\right)^{\alpha} \cdot \left(\frac{\lambda_{fluid}}{\lambda_{R134a}}\right)^{1-\alpha} \cdot \left(\frac{\mu_{R134a}}{\mu_{fluid}}\right)^{0.8-\alpha} \quad (2-126)$$

dove α assume un valore diverso per le tre macchine e le proprietà termofisiche quali: densità ρ , calore specifico a pressione costante c_p , conducibilità termica λ e viscosità μ , sono calcolate in diversi stati termodinamici di riferimento.

Evaporatore	$\alpha = 0.4$	$\rho, c_p, \lambda, \mu = f(p, x)$ dove $p = 15 \text{ Pa}$, $x = 0.5$
Condensatore	$\alpha = 0.3$	$\rho, c_p, \lambda, \mu = f(p, x)$ dove $p = 7 \text{ Pa}$, $x = 0.5$
Recuperatore	$\alpha = 0.35$	$\rho, c_p, \lambda, \mu = f(T, p)$ dove $T = 323.5 \text{ K}$, $p = 7 \text{ Pa}$

Tabella 2-6: Condizioni di riferimento per il calcolo del coefficiente di scambio termico globale valido per ogni fluido diverso da quello usato per la calibrazione del modello.

2.1.4 Modello micro-ORC

Una volta definiti i cinque modelli rappresentativi di ogni macchina che compone il banco prova micro-ORC (espansore, pompa, evaporatore, condensatore, recuperatore) si passa alla simulazione dell'intero impianto in cui tutti i componenti interagiscono tra loro.

L'obiettivo è quello di riuscire a determinare lo stato termodinamico del fluido operatore nelle sezioni principali (i punti di flusso a cui si fa riferimento sono riportati in **Figura 2-1**) dell'impianto insieme ai principali indicatori prestazionali come la potenza netta prodotta, il rendimento netto e le varie potenza prodotte da ogni macchina. Come input verranno utilizzate le variabili monitorate dall'esterno durante ogni prova sperimentale, accompagnate dalle condizioni al contorno del sistema. I principali input e output della funzione sono elencati in **Tabella 2-7**:

Input	Output
n_{loads} [-]	\dot{m}_{ORC} [kg/s]
$\dot{m}_{H2O_{hot}}$ [l/s]	$\dot{Q}_{ev}, \dot{Q}_{cd}, \dot{Q}_{rec}$ [W]
$T_{in_{H2O_{hot}}}$ [K]	$\dot{W}_{exp}, \dot{W}_{pump}, \dot{W}_{pump_{hy}}, \dot{W}_{net}$ [W]
$\dot{m}_{H2O_{cold}}$ [l/s]	N_{exp} [rpm], f_{pump} [Hz]
$T_{in_{H2O_{cold}}}$ [K]	$\eta_{net}, \eta_{gross}, BWR$ [-]
ΔT_{SC} [K]	$T_1, T_2, T_3, T_4, T_6, T_7$ [K]
ΔT_{SH} [K]	p_v, p_c [bar]
T_{amb} [K]	
<i>fluido</i> [puro, miscela]	

Tabella 2-7: Caratteristiche del modello complessivo micro-ORC.

Il modello dell'impianto si suddivide in due livelli, ossia si risolve in due cicli di convergenza, uno annidato all'interno dell'altro. Il ciclo interno coinvolge il sottogruppo formato da espansore, evaporatore e recuperatore, mentre quello esterno include il condensatore e la pompa (**Figura 2-13**).

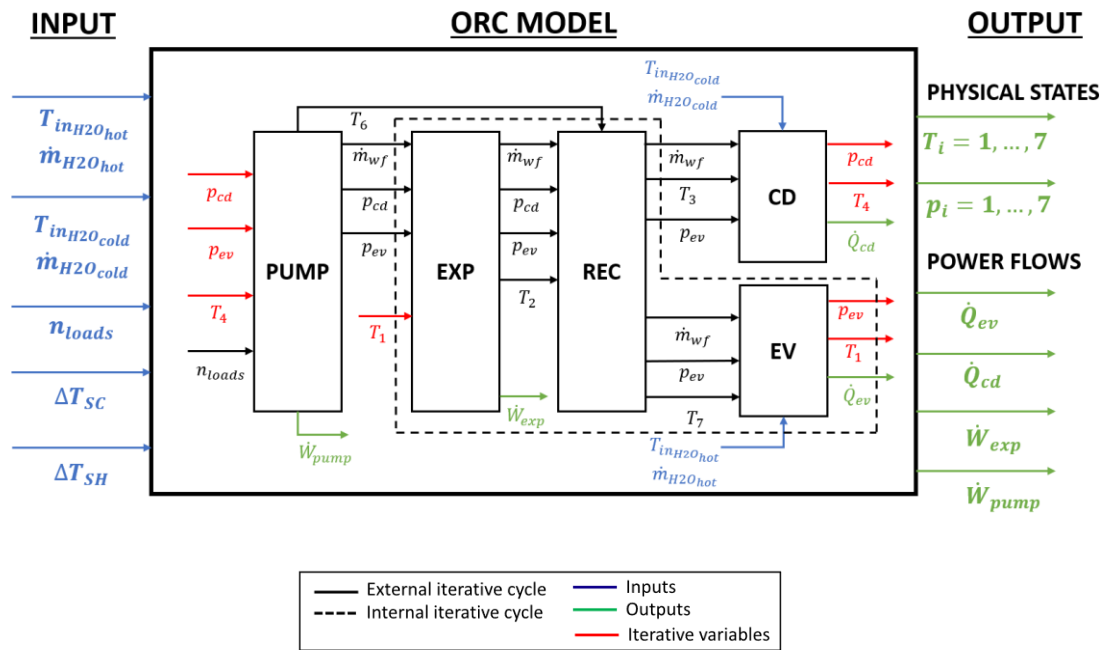


Figura 2-13: Schema a blocchi del ciclo iterativo presente nella funzione che modella l'impianto micro-ORC, immagine riadattata da [32].

Nel ciclo interno la variabile iterativa è la temperatura in ingresso all'espansore T_1 : le viene assegnato un valore di primo tentativo $T_{1_{guess}} = T_{inH2O_{hot}}$ che ad ogni ciclo viene confrontato con la temperatura in uscita dall'evaporatore. Ad ogni iterazione viene inoltre calcolata la temperatura di vaporizzazione come $T_v = T_{1_{guess}} - \Delta T_{SH}$ (dove ΔT_{SH} è il grado di surriscaldamento in ingresso all'evaporatore). In funzione di quest'ultima, e ponendo il titolo $x = 0$, si determina la pressione di evaporazione p_v con CoolProp per i puri, e con un modello definito ad-hoc (esposto nel sottoparagrafo 2.2.1.1) per le miscele. Quindi per prima cosa si assegna un valore di primo tentativo alla temperatura in ingresso all'espansore, in seguito si richiamano le funzioni che modellano: i) l'espansore, ii) il recuperatore, iii) l'evaporatore. Come riportato precedentemente in **Tabella 2-4**, uno degli output della funzione dell'evaporatore è proprio la T_{out} ($T_{out} = T_1$) ossia la temperatura in uscita dall'evaporatore. Dal layout di impianto (**Figura 2-1**) si deduce che la temperatura in ingresso all'espansore T_1 coincide proprio con la temperatura in uscita dall'evaporatore $T_{out_{evap}}$. Pertanto, si esce dal loop una volta che la differenza tra $T_{1_{guess}} - T_{out_{evap}} < T_{1_{tolerance}}$, dove $T_{1_{tolerance}}$ è una tolleranza definita dall'utente, che in questo caso è fissata a 0.3 Kelvin. Nel caso in cui $T_{1_{guess}} - T_{out_{evap}} > T_{1_{tolerance}}$

allora la T_{1guess} viene decrementata di 0.01 Kelvin ed il ciclo si ripete. Va specificato, che sia la tolleranza, che il valore che si sottrae a T_{1guess} ad ogni iterazione (0.01 Kelvin), possono essere modificati a discrezione dell'utente a seconda della precisione con cui si vuole concludere il calcolo, e alla disponibilità di risorse computazionali.

Usciti dal loop interno, si entra nel ciclo esterno in cui sono chiamate: i) la funzione della pompa, ii) la funzione del condensatore. In questo caso la variabile iterativa è la T_4 ossia la temperatura del fluido in ingresso alla pompa. Come fatto per il ciclo interno viene definito un valore di primo tentativo $T_{4guess} = T_{inH_2O_{cold}}$ che verrà confrontato con la temperatura in uscita dal condensatore (che è output della funzione come si può vedere dalla **Tabella 2-4**). Ad ogni iterazione si calcola la temperatura di condensazione come $T_c = T_{4guess} + \Delta T_{SC}$ (dove ΔT_{SC} è il grado di sotto raffreddamento in uscita all'evaporatore). In funzione di quest'ultima, e ponendo il titolo $x = 1$ si determina la pressione di condensazione p_c con CoolProp per i puri, e con lo stesso modello precedentemente citato per le miscele. Dal layout di impianto (**Figura 2-1**) si deduce che la temperatura in ingresso alla pompa T_4 coincide proprio con la temperatura in uscita dal condensatore $T_{out_{cond}}$. Pertanto, si esce dal loop una volta che la differenza tra $T_{4guess} - T_{out_{cond}} < T_{4tolerance}$, dove $T_{4tolerance}$, come visto prima, è una tolleranza definita dall'utente che in questo caso è fissata a 0.6 Kelvin. Nel caso in cui $T_{4guess} - T_{out_{cond}} > T_{4tolerance}$ allora la T_{4guess} viene decrementata di 0.01 Kelvin ed il ciclo si ripete. Le stesse considerazioni fatte sul carico computazionale e sulla precisione di calcolo valgono anche in questo caso. Quindi una volta definita la T_{4guess} e la T_{1guess} si calcolano la pressione di condensazione e la pressione di vaporizzazione; a questo punto viene chiamata la funzione della pompa che fornisce in output la portata in massa di fluido organico che circola nell'impianto, e la temperatura del fluido organico freddo in ingresso al recuperatore (T_6). Si entra nel ciclo interno (espansore, recuperatore, evaporatore) e raggiunta la convergenza sulla T_1 , si chiama la funzione del condensatore per chiudere l'intero loop.

Per una maggiore chiarezza della trattazione, di seguito si riporta un diagramma di flusso che sintetizza il processo iterativo:

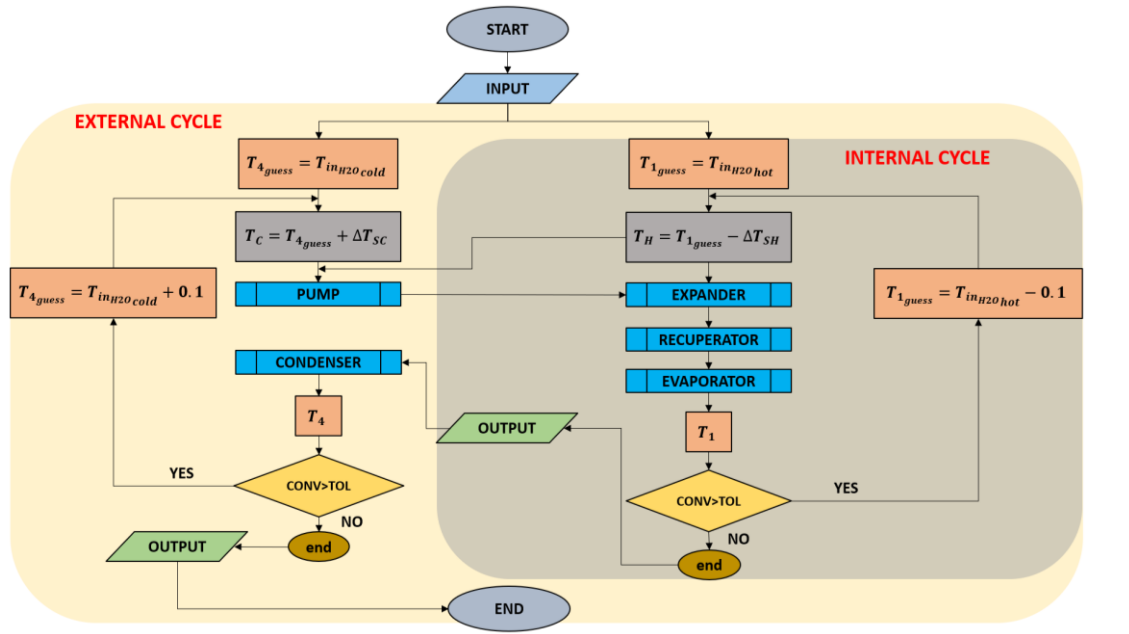


Figura 2-14: Diagramma di flusso del modello ORC.

Gli output di ogni funzione interpellata all'interno dell'intero ciclo sono gli stessi definiti in **Tabella 2-2**, **Tabella 2-3**, **Tabella 2-4**, **Tabella 2-5**. Una volta raggiunta la convergenza sulle due variabili iterative, si possono ricavare dei parametri rappresentativi dell'intero impianto:

$$\dot{W}_{net} = \dot{W}_{exp} - \dot{W}_{pump} \quad (2-127)$$

dove \dot{W}_{net} è la potenza netta prodotta, definita come la potenza prodotta dall'espansore depurata da quella assorbita dalla pompa;

$$\eta_{net} = \frac{\dot{W}_{net}}{\dot{Q}_{ev}} \quad (2-128)$$

dove η_{net} è il rendimento netto dell'impianto, definito come il rapporto tra la potenza netta prodotta ed il calore utile fornito al ciclo dall'evaporatore;

$$\eta_{gross} = \frac{\dot{W}_{exp}}{\dot{Q}_{ev}} \quad (2-129)$$

dove η_{gross} è il rendimento lordo dell'impianto, definito come il rapporto tra potenza prodotta lorda prodotta dall'espansore e calore utile fornito al ciclo dall'evaporatore;

$$BWR = \frac{\dot{W}_{pump}}{\dot{W}_{exp}} \quad (2-130)$$

dove BWR (Back-Work-Ratio) è un indice che quantifica la frazione di potenza erogata dall'espansore che viene usata per alimentare la pompa.

2.2 Mixing rules

La caratterizzazione di un surrogato dell'R134a implica l'analisi di un vasto spettro di composizioni di fluidi puri. Nonostante ci siano molteplici tentativi documentati nell'attuale letteratura riguardanti la sostituzione di un fluido puro in fase di obsolescenza con miscele a basso Potenziale di Riscaldamento Globale (GWP) [31], tali approcci fanno riferimento prevalentemente a miscele commerciali, le cui proprietà vengono comunemente determinate attraverso l'utilizzo del codice commerciale REFPROP.

Il contributo innovativo di questo elaborato consiste nel definire una miscela ottimale, destinata alle applicazioni ORC, che al momento non è disponibile sul mercato. Tale miscela sarà composta esclusivamente da fluidi puri già esistenti in commercio e la combinazione di questi fluidi sarà determinata attraverso un processo di ottimizzazione Bayesiana. In altre parole, si utilizzerà un metodo innovativo per identificare la combinazione più adatta di fluidi puri, in grado di fungere da surrogato per l'R134a, che soddisfi i requisiti richiesti per le specifiche applicazioni ORC.

L'implementazione di un codice open-source in grado di definire una vasta gamma di proprietà di miscele di fluidi refrigeranti permette di eludere i costi legati alle licenze commerciali, garantendo al contempo l'accesso ad un database di fluidi realizzato ad-hoc per perseguire specifiche esigenze.

La definizione di regole di miscelazione ("*mixing rules*") persegue due obiettivi principali:

- 1) l'utilizzo di queste regole all'interno del banco virtuale ORC. In particolare, tali *mixing rules* verranno utilizzate in ogni punto del processo in cui è necessario determinare lo stato termodinamico del fluido operatore impiegato (in questo caso una miscela). Accostando le *mixing rules* a CoolProp (usato esclusivamente per

- la determinazione di proprietà termofisiche di fluidi puri) il codice risulta essere estremamente versatile alla simulazione dell'impianto con ogni tipologia di fluido;
- 2) la definizione di un set di proprietà e indicatori teorici in grado di fornire un metro di paragone riguardo la “bontà” della miscela ottima individuata rispetto al fluido di partenza che si vuole sostituire. Questi parametri sono inoltre capaci di predire le prestazioni termodinamiche di una miscela di fluidi refrigeranti, senza dover far affidamento esclusivo ad un banco virtuale basato su un impianto reale. Come evidenziato nel precedente paragrafo (sezione 2.1) il modello ORC formulato nel presente lavoro di tesi, risulta essere fortemente dipendente dal banco prova reale per mezzo dei coefficienti calibrati durante le prove sperimentali. Pertanto, disporre di indicatori termodinamici in grado di predire le prestazioni di una miscela di fluidi risulta estremamente vantaggioso sia nel caso in cui non si fosse in possesso di un impianto reale di riferimento, sia per decretare la qualità della miscela individuata, rispetto a quella di partenza, in un'analisi a posteriori dei risultati ottenuti rispetto ad uno specifico impianto.

Le mixing rules definite in accordo con l'obiettivo 1) riguardano: la densità ρ , la viscosità μ , il calore specifico a pressione costante c_p , il calore specifico a volume costante c_v , l'entalpia h e la conducibilità termica λ . In alcune di queste proprietà termofisiche possono essere individuati degli indicatori termodinamici in grado di predire il comportamento del fluido nell'impianto o utili per l'analisi a posteriori della miscela ottima in accordo con l'obiettivo 2). Ad esempio:

- la densità ρ : ha influenza sulla portata massica del fluido operatore nell'espansore e quindi la potenza prodotta (**Equazione (2-40)**);
- la viscosità μ : compare nella portata di trafilamento della pompa (**Equazione (2-57)**): un fluido meno viscoso comporta maggiori trafilamenti e contestualmente una perdita di portata che partecipa al processo di espansione e quindi minor potenza prodotta;
- il calore specifico a pressione costante c_p : influenza la potenza termica sensibile scambiata nel condensatore, nell'evaporatore e nel recuperatore (**Equazione (2-112), (2-120), (2-124)**);

- il calore latente di vaporizzazione HoV : rappresenta la maggior parte del calore scambiato nell'evaporatore e nel condensatore come si può vedere in **Figura 2-10** e **Figura 2-11**. Un fluido caratterizzato da basso HoV , per garantire la stessa potenza scambiata, comporta un aumento della portata massica richiesta nel ciclo (**Equazione (2-30)**).
- Numero di Jacob Ja : rappresenta una stima approssimativa del rendimento termico di un ciclo ORC in cui il fluido operatore lavora ad una fissata temperatura di condensazione ed evaporazione.

Altri parametri fondamentali, che appaiono in maniera implicita nelle equazioni che modellano l'impianto, legati alla natura del fluido sono [34]:

- il peso molecolare MW (*'molecular weights'*): all'aumentare di esso aumenta l'efficienza dell'espansore e diminuisce la potenza prodotta. Nel caso di utilizzo di turbine assiali si riduce quindi il numero di stadi e quindi l'ingombro della turbina;
- la pressione critica P_{cr} : un'elevata pressione critica richiede un'elevata velocità di trasferimento del calore e di conseguenza scambiatori di calore più grandi;
- la temperatura critica T_{cr} : a parità di condizioni operative dell'impianto, fluidi con temperature critiche più elevate mostrano una maggiore efficienza termica negli scambiatori.

Oltre alle sopra enunciate proprietà termofisiche verranno valutati altri parametri che permettono di effettuare una selezione "a priori" del fluido di lavoro da impiegare in un impianto:

- GWP : è un parametro che quantifica l'impatto ambientale del fluido;
- Indice di infiammabilità: rappresenta la propensione di un fluido a generare reazioni di combustione quando, ad esempio, viene rilasciato dall'impianto ed entra in contatto con l'aria.
- Glide ΔT_G : è la differenza tra la temperatura di vaporizzazione e di rugiada valutate a pressione costante. Per la natura zeotropica di una miscela il glide può assumere valori diversi da zero, arrecando un beneficio allo scambio termico;
- Complessità molecolare σ : è un parametro legato alla struttura molecolare del fluido, che fornisce informazioni predittive sul comportamento del fluido durante

il processo di espansione. Questo parametro è in grado di anticipare se l'espansione sarà umida, secca o isoentropica.

Va sottolineato che le mixing rules adottate per il calcolo delle proprietà termofisiche di una miscela devono avere una formulazione il meno complessa possibile. Questo poiché, il modello ORC (descritto nel sottoparagrafo **2.1.4**) richiede diverse iterazioni prima di giungere a convergenza e identificare precisamente le condizioni operative dell'impianto. Inoltre, una volta che il modello viene integrato con l'ottimizzatore Bayesiano, si verificheranno ulteriori calcoli iterativi (come sarà meglio descritto nella sezione **2.3**). Di conseguenza, la scelta di adottare mixing rules con una formulazione 'semplice' è determinata dal desiderio di evitare di gravare eccessivamente sul carico computazionale (d'altronde, questa decisione, spesso porta inevitabilmente ad una minor accuratezza dei risultati). In alcuni casi però, si è reso indispensabile far riferimento ad una modellazione più complessa per rendere i risultati ottenuti il più verosimile possibile (è il caso del glide, della complessità molecolare e dell'indice di infiammabilità).

Di seguito è riportato in dettaglio il metodo di calcolo di ciascuna mixing rules:

La densità, il peso molecolare, la capacità termica, l'entalpia, il calore latente di vaporizzazione, il GWP, la conducibilità termica, la temperatura e la pressione critica vengono calcolate come quantità additive ossia come media ponderata su ogni componente della miscela.

In particolare:

- La densità e il peso molecolare sono calcolati come inverso della media ponderata sulle frazioni in massa dei fluidi che compongono la miscela:

$$\frac{1}{\rho_{MIX}} = \sum_{i=1}^N \frac{w_i}{\rho_i} \quad (2-131)$$

$$\frac{1}{MW_{MIX}} = \sum_{i=1}^N \frac{w_i}{MW_i} \quad (2-132)$$

- La capacità termica, l'entalpia, il calore latente di vaporizzazione ed il GWP sono calcolati come media ponderata sulle frazioni in massa dei fluidi che compongono la miscela:

$$C_{p_{mix}} = \sum_{i=1}^N w_i \cdot c_{p,i} \quad (2-133)$$

$$C_{v_{mix}} = \sum_{i=1}^N w_i \cdot c_{v,i} \quad (2-134)$$

$$h_{mix} = \sum_{i=1}^N w_i \cdot h_i \quad (2-135)$$

$$HoV_{mix} = \sum_{i=1}^N w_i \cdot HoV_i \quad (2-136)$$

$$GWP_{mix} = \sum_{i=1}^N w_i \cdot GWP_i \quad (2-137)$$

- La temperatura e la pressione critica sono calcolate come media ponderata sulle frazioni molari dei fluidi che compongono la miscela:

$$\lambda_{mix} = \sum_{i=1}^N x_i \cdot \lambda_i \quad (2-138)$$

$$T_{CRmix} = \sum_{i=1}^N x_i \cdot T_{cr,i} \quad (2-139)$$

$$P_{CRmix} = \sum_{i=1}^N x_i \cdot P_{cr,i} \quad (2-140)$$

- La viscosità dinamica è calcolata come media ponderata logaritmica sulle frazioni molari dei fluidi che compongono la miscela come presentato da *Grunberg et al.* [35]:

$$\log \mu_{mix} = \sum_{i=1}^N x_i \cdot \log \mu_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i \cdot x_j \cdot d_{ij} \quad (2-141)$$

dove d_{ij} sono coefficienti empirici di interazione binaria, determinati appositamente per la teoria di *Grunberg-Nissan*. I coefficienti di interazione binaria sono ampiamente utilizzati nelle equazioni di stato cubiche, dove spesso vengono impiegati come parametri di regolazione, soprattutto se il componente j è un componente incerto (cioè, ha valori di parametro incerti). Per limitare l'utilizzo di parametri calibrati che utilizzano valori arbitrari, tali coefficienti di interazione binaria vengono trascurati.

- Il numero di Jacob è determinato come:

$$Ja = \frac{\bar{c}_p \cdot (T_{vap} - T_{cond})_{p=cost}}{HoV} \quad (2-142)$$

dove il \bar{c}_p è calcolato come media tra il calore specifico a pressione costante a T_{vap} ed a T_{cond} , mentre l' HoV è calcolato alla temperatura di vaporizzazione T_{vap} .

Infine, si riportano i modelli più complessi adottati per il calcolo del glide, della complessità molecolare e dell'indice di infiammabilità. Di seguito verrà mostrata soltanto la metodologia (e quindi la modellazione numerica) adottata per il calcolo di tali

parametri. Per una maggiore comprensione di questi ultimi, si rimanda alla lettura del capitolo introduttivo.

2.2.1 Glide

Quando si fa riferimento all'utilizzo di miscele come fluidi operatori all'interno di sistemi ORC, la temperatura di saturazione riveste un ruolo cruciale, influenzando fortemente l'efficienza dell'intero impianto. Come evidenziato nel capitolo 1, le miscele zeotropiche sono intrinsecamente caratterizzate dall'avere una temperatura di rugiada differente dalla temperatura di vaporizzazione (per fissata pressione). Tale fenomeno comporta una continua variazione della temperatura di saturazione durante i processi di evaporazione e condensazione. Pertanto, la temperatura di saturazione non può essere calcolata come una quantità additiva, come fatto per gran parte delle proprietà termofisiche di una miscela.

In questo contesto, le curve di distillazione rappresentano un importante riferimento per determinare la variazione di temperatura che accompagna un cambiamento di fase. Seppur la distillazione di una miscela di fluidi refrigeranti è una pratica poco comune, si può fa riferimento ai classici diagrammi “a lente” (**Figura 2-15**) impiegati per tale pratica, in cui vengono rappresentate le curve di equilibrio del vapore e del liquido:

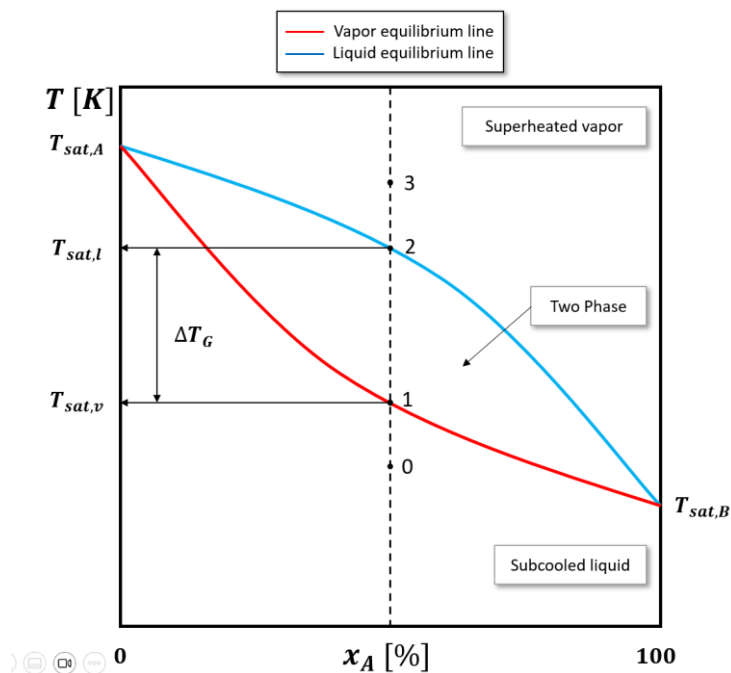


Figura 2-15: Curve di equilibrio di una generica miscela binaria di fluidi A+B, a pressione costante. $T_{sat,A}$ è la temperatura di ebollizione del componente A, $T_{sat,B}$ è quella del composto A.

In questo caso si sta facendo riferimento ad una generica miscela binaria in cui A è il composto altobollente mentre B è il composto più volatile. Le miscele di fluidi frigoriferi, allo stato liquido, hanno una composizione fissata, che normalmente non dovrebbe cambiare all'interno del ciclo termodinamico ORC. Per semplicità si assume che la frazione molare di A, sia pari a quella di B ($x_A = x_B = 0.5$).

Durante il processo di evaporazione, (come visto nel sottoparagrafo 2.1.3.1) il fluido subisce un cambiamento di fase dovuto ad un aumento di temperatura. In riferimento alla **Figura 2-15** si nota che: proseguendo sulla linea tratteggiata a composizione costante (0→1), si intercetta la curva di equilibrio del vapore. In questo punto si individua la temperatura di vaporizzazione della miscela $T_{sat,v}$. In corrispondenza di tale temperatura si formerà un “primo vapore” ricco del componente più volatile (B) in equilibrio con il liquido sottoraffreddato.

Il processo opposto si verifica durante la condensazione: un fluido surriscaldato viene raffreddato (3→2), giunti alla curva di equilibrio del liquido si ha la formazione della “prima goccia di liquido” ricca nel composto altobollente (A), in corrispondenza della temperatura di rugiada $T_{sat,l}$. Questo liquido sarà in equilibrio con la miscela allo stato surriscaldato.

La differenza tra queste due temperature definisce il glide: $\Delta T_G = T_{sat,v} - T_{sat,l}$. Risulta evidente che l'identificazione di queste due temperature, e quindi del glide, si traduce in un'analisi dell'equilibrio liquido-vapore che si instaura durante il cambiamento di fase della miscela.

A tal proposito, è stato sviluppato un modello numerico per il calcolo delle temperature $T_{sat,l}$, $T_{sat,v}$ interamente basato su leggi chimiche e fisiche che regolano l'equilibrio liquido-vapore per una miscela non ideale (pertanto denominato modello VLE non ideale). Questo modello si basa su un'originale formulazione proposta da *Mariani, V.* [36] in cui veniva esaminato il processo di distillazione di benzine commerciali per applicazioni motoristiche in ambito automotive. Di seguito, sono riportate nel dettaglio tutte le equazioni utilizzate.

In caso di miscele ideali, l'equilibrio liquido vapore viene comunemente espresso dalla classica legge di Raoult:

$$p_i = x_i \cdot p_i^0 \quad (2-143)$$

la quale stabilisce che la pressione parziale p_i dell'*i*-esimo fluido puro di una miscela a N componenti, per fissata temperatura, è funzione lineare della sua tensione di vapore p_i^0 e della frazione molare x_i . La condizione di equilibrio tra liquido e vapore dell'*i*-esimo componente della miscela risulta esprimibile come:

$$y_i \cdot p_i^0 = x_i \cdot p_i^0 \quad (2-144)$$

dove y_i rappresenta la frazione molare del vapore.

Per le miscele reali, la non idealità viene tenuta in conto esprimendo l'equilibrio in funzione della cosiddetta fugacità:

$$f_i^V = f_i^L \quad (2-145)$$

dove f_i^V è la fugacità dell'*i*-esimo componente allo stato vapore, mentre f_i^L è la fugacità dell'*i*-esimo componente allo stato liquido. La fugacità è una grandezza chimico-fisico che tiene conto della tendenza di una sostanza a volatilizzarsi dalla fase in cui si trova (come liquida o solida) per passare allo stato gassoso.

Tale grandezza, può essere espressa in funzione della pressione totale della miscela e della frazione dell'*i*-esimo componente allo stato liquido e gassoso facendo utilizzo del coefficiente di fugacità Φ_i :

$$f_i^L = x_i \cdot \Phi_i^L \cdot p \quad (2-146)$$

$$f_i^V = y_i \cdot \Phi_i^V \cdot p \quad (2-147)$$

Si può quindi definire la condizione di equilibrio di una miscela reale sfruttando il metodo dei coefficienti di "dual-fugacity":

$$y_i \cdot \Phi_i^V \cdot p = x_i \cdot \Phi_i^L \cdot p \quad (2-148)$$

Riarrangiando l'**Equazione (2-148)** si ottiene:

$$y_i - x_i \cdot \frac{\Phi_i^L}{\Phi_i^V} = 0 \quad (2-149)$$

dove $k_i = \frac{\Phi_i^L}{\Phi_i^V} = \frac{y_i}{x_i}$ è definito rapporto di equilibrio.

Quindi l'equazione **Equazione (2-148)** viene semplificata come:

$$y_i - x_i \cdot k_i = 0 \quad (2-150)$$

I coefficienti di fugacità vengono calcolati mediante equazioni di stato: nella seguente trattazione si farà uso dell'equazione di stato cubica di Soave-Redlich-Kwong (SKR):

$$\Phi_i = \exp \left[\beta_i(Z - 1) - \ln(Z - 1) - \frac{A}{B}(\alpha_i - \beta_i) \cdot \ln \left(1 + \frac{B}{Z} \right) \right] \quad (2-151)$$

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2) \cdot Z - AB = 0 \quad (2-152)$$

dove: Z è il fattore di comprimibilità; A , B , α e β sono coefficienti che includono costanti, pressione, la dipendenza implicita dalla temperatura di equilibrio.

Le espressioni per il calcolo di A e B sono riportate di seguito:

$$A = a \cdot \frac{p}{(R_0 * T_{sat})^2} \quad (2-153)$$

$$B = b \cdot \frac{p}{R_0 * T_{sat}} \quad (2-154)$$

dove R_0 è la costante universale dei gas, T_{sat} è la temperatura di equilibrio, a e b sono due parametri (a , b) che derivano dall'equazione di stato di SKR. Questi ultimi vengono calcolati applicando la mixing rules di Van der Waals:

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (z_i \cdot z_j) \cdot \sqrt{a_i \cdot a_j} \cdot (1 - C_{ij}) \quad (2-155)$$

$$b = \sum_{i=1}^N z_i \cdot b_i \quad (2-156)$$

Nell'**Equazione (2-155)** il termine C_{ij} tiene conto delle iterazioni tra molecole molto differenti (come era stato visto per il coefficiente d_{ij} nell'**Equazione (2-141)**). A causa dell'insufficienza di dati riguardanti i fluidi refrigeranti di interesse, viene posto pari a 0.

I coefficienti a_i, b_i che compaiono nell'**Equazione (2-155), (2-156)** vengono determinati in funzione della temperatura critica $T_{cr,i}$, della pressione critica $p_{cr,i}$ e del fattore acentrico ω_i di ciascun fluido puro che compone la miscela.

$$a_i = 0.42747 \cdot \frac{(R_0 \cdot T_{cr,i})^2}{p_{cr,i}} * \left[1 + f(\omega_i) \cdot \left(1 - \sqrt{\frac{T_{sat}}{T_{cr,i}}} \right) \right]^2 \quad (2-157)$$

$$b_i = 0.08664 \cdot R_0 \cdot \frac{T_{cr,i}}{p_{cr,i}} \quad (2-158)$$

$$f(\omega_i) = 0.48508 + 1.55171 \cdot \omega_i - 0.015613 \cdot \omega_i^2 \quad (2-159)$$

Il set di **Equazioni (2-151) - (2-159)** deve essere determinato sia per la fase liquida (L) che per la fase vapore (V), tali apici per alleggerire la trattazione non vengono riportati. A tal proposito, nell'**Equazioni (2-155) - (2-156)** la frazione molare dell'*i*-esimo componente viene indicata genericamente con z_i ; nel caso in cui le equazioni saranno riferite al vapore $z_i = y_i$, per la fase liquida $z_i = x_i$. Quando si considera $z_i = y_i$ la radice reale massima dell'**Equazione (2-152)** rappresenta il fattore di comprimibilità per la fase vapore Z_V , al contrario quando si considera $z_i = x_i$ la radice reale minima è il fattore di comprimibilità per la fase liquida Z_L .

Infine, si determinano i coefficienti α_i, β_i presenti nell'**Equazione (2-151)**:

$$\alpha_i = \frac{2}{a} \cdot \sum_{j=1}^N z_j \cdot \sqrt{a_i \cdot a_j} \quad (2-160)$$

$$\beta_i = \frac{b_i}{b} \quad (2-161)$$

Una volta elencate le equazioni che regolano l'equilibrio liquido-vapore per una miscela reale, la temperatura di rugiada $T_{sat,l}$ viene calcolata andando a identificare un sistema di equazioni in cui compaiono diverse funzioni obiettivo da azzerare (la stessa metodologia è stata adottata nell'evaporatore **Equazione (2-110)** e nel condensatore **Equazione (2-118)**):

$$\begin{cases} y_i - k_i(T_{sat}) \cdot x_{i,0} = F_i & [i = 1, \dots, N] \\ Z_L^3 - Z_L^2 \cdot (A - B - B^2) \cdot Z_L - A \cdot B = F_1 \\ Z_V^3 - Z_V^2 \cdot (A - B - B^2) \cdot Z_V - A \cdot B = F_2 \\ \sum_{i=1}^N y_i - 1 = F_3 \end{cases} \quad (2-162)$$

Fissata la pressione e la composizione iniziale $x_{i,0}$ della miscela liquida, affinché il sistema sia risolvibile, è stata aggiunta l'equazione di bilancio di massa sulla composizione del vapore $\sum_{i=1}^N y_i = 1$; così da ottenere $N + 3$ equazioni, in cui compaiono $N + 3$ incognite rappresentate da $y_{1,\dots,N}, Z_L, Z_V, T_{sat,L}$.

Le soluzioni di tale sistema vengono identificate utilizzando la funzione *fsolve* della libreria Scipy-Optimize di Python. Affinché il processo iterativo possa giungere a convergenza è necessario identificare delle soluzioni di primo tentativo coerenti con la fisica del problema. In particolare:

- Per la temperatura di equilibrio viene considerata la media ponderata della temperatura di saturazione dell'*i*-esimo componente sulla frazione molare:
$$T_{sat,L_0} = \sum_{i=1}^N x_i \cdot T_{sat,i} ;$$
- Per la composizione dei primi vapori formati viene applicata l'equazione $y_{i_0} = k_i \cdot x_{i_0}$ dove la costante di equilibrio viene calcolata dall'equazione di Wilson:

$$k_i = \frac{p_{cr,i}}{p} \exp \left[5.37(1 - \omega_i) \cdot \left(1 - \frac{T_{cr,i}}{T_{sat}} \right) \right] \quad (2-163)$$

Va sottolineato che all'aumentare della pressione totale della miscela, l'equazione perde di accuratezza.

- I valori di T_{sat,L_0} , y_{i_0} vengono utilizzati per risolvere l'equazione di stato SKR e fornire un valore di primo tentativo per Z_{V_0} , lo stesso viene fatto fornendo T_{sat,L_0} , x_{i_0} , e ricavando Z_{L_0} .

Il medesimo modello può essere applicato per il calcolo della temperatura di vaporizzazione, andando semplicemente a sostituire al bilancio di massa sulla composizione del vapore, quello sulla composizione di liquido $\sum_{i=1}^N x_i = 1$ e quindi considerando come soluzione di primo tentativo per la composizione della prima goccia liquida formatasi $x_{i_0} = \frac{y_{i_0}}{k_i}$.

Infine, si può calcolare il glide come:

$$\Delta T_G = (T_{sat,V} - T_{sat,L})_{p=cost} \quad (2-164)$$

2.2.1.1 Pressione di equilibrio

La pressione di equilibrio viene determinata utilizzando lo stesso modello descritto per la determinazione della temperatura di saturazione. In questo caso, nel sistema di equazioni (2-162) la T_{sat} verrà assunta nota, in quanto è la temperatura alla quale si vuole calcolare la pressione di equilibrio della miscela. È necessario fare una modifica alla soluzione di primo tentativo: in questo caso anziché considerare l'equazione $T_{sat,L_0} = \sum_{i=1}^N x_i \cdot T_{sat,i}$, questa equazione verrà sostituita da una soluzione di primo tentativo riguardante le pressioni di equilibrio dei puri che compongono la miscela: $p_{sat,L_0} = \sum_{i=1}^N x_i \cdot p_{sat,i}$

2.2.2 Complessità molecolare

La complessità molecolare è un parametro fondamentale per effettuare uno “screening” iniziale dei possibili candidati come fluidi di lavoro in un impianto ORC.

Per definizione teorica, tale parametro si può calcolare come la derivata dell'entropia rispetto alla temperatura, valutata sulla curva del vapore saturo secco a $T = 0.7 \cdot T_{cr}$ (entrambe le temperature sono espresse in Kelvin):

$$\sigma = \left(\frac{ds_{VS}}{dT} \right)_{T=0.7 \cdot T_{cr}} \quad (2-165)$$

La precedente equazione può essere esplicitata secondo la canonica definizione di rapporto incrementale:

$$\sigma = \frac{ds_{VS}}{dT} = \frac{s_{VS}(T) - s_{VS}(T_0)}{T - T_0} \quad (2-166)$$

dove T_0 è una temperatura di riferimento che non influenza il risultato del calcolo: viene assunta arbitrariamente pari a $T_0 = 0.6 \cdot T_{cr}$ (anche in questo caso entrambe le temperature sono espresse in Kelvin). Dunque, affinché la σ possa essere determinata l'unica grandezza da calcolare è l'entropia.

Quest'ultima, rappresenta una misura del 'grado di disordine di un sistema'. Nelle miscele, le particelle che le compongono interagiscono tra loro e le loro distribuzioni di energia e posizione sono fortemente influenzate dalle interazioni reciproche. Questo comporta che l'entropia del sistema combinato (per sistema combinato si intende la miscela, data dalla combinazione di più fluidi puri) non può essere calcolata semplicemente come una quantità additiva.

Evitando la formulazione di un modello troppo complesso (ad esempio basato sulla statistica termodinamica) per la determinazione dell'entropia, si è giunti al suo calcolo sfruttando il semplice diagramma termodinamico entropico T-s.

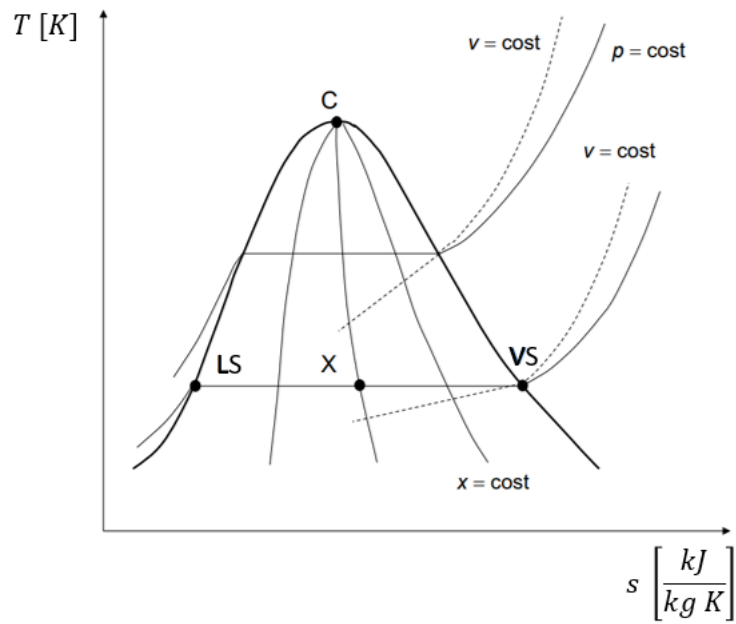


Figura 2-16: Diagramma entropico T-s.

Come si può vedere in **Figura 2-16** nel campo del vapore saturo le linee a pressione costante coincidono con le isoterme. Pertanto, l'entropia del vapore saturo secco s_{VS} può essere calcolata sommando all'entropia del liquido saturo s_{LS} il calore latente di vaporizzazione H_{oV} diviso per la temperatura di saturazione T_{sat} :

$$s_{VS} = s_{LS} + \frac{H_{oV}}{T_{sat}} \quad (2-167)$$

Il calore latente di vaporizzazione si determina agevolmente applicando **l'Equazione (2-136)**, mentre l'entropia del liquido saturo richiede ulteriori considerazioni sul diagramma T-s.

Nel campo monofase, al contrario di quello bifase, le isobare sono approssimativamente linee esponenziali, infatti si ha:

$$\begin{cases} dh = T \cdot ds + v \cdot dp \\ dh = c_p \cdot dT \end{cases} \quad (2-168)$$

Essendo $dp = 0$, combinando le due equazioni presenti nel sistema **(2-168)**, si ottiene:

$$ds = \frac{dh}{T} = \frac{c_p \cdot dT}{T} \quad (2-169)$$

Il cui integrale, tra lo stato in cui si vuole conoscere l'entropia ed uno stato di riferimento, fornisce:

$$s - s_{ref} = c_p \cdot \ln\left(\frac{T}{T_{ref}}\right) \quad (2-170)$$

L'**Equazione (2-170)** viene quindi utilizzata per la determinazione dell'entropia del liquido saturo:

$$s_{LS} = s_{ref} + c_{p,l} \cdot \ln\left(\frac{T_{sat}}{T_{ref}}\right) \quad (2-171)$$

dove s_{ref} è l'entropia calcolata in uno stato di riferimento e $c_{p,l}$ è il calore specifico a pressione costante del liquido saturo.

Essendo la scelta del riferimento ininfluenza sul risultato, come T_{ref} si assume arbitrariamente $T_{sat} - 0.5$, mentre come s_{ref} si assume la media ponderata sulle frazioni massiche dell'entropia dei puri che compongono la miscela $s_{ref} = \sum_{i=1}^N w_i \cdot s_i$ (calcolate a $T_{ref} = T_{sat} - 0.5$).

Infine, combinando l'**Equazione (2-171)** con l'**Equazione (2-167)**, il calcolo dell'entropia (e quindi della complessità molecolare), risulta terminato:

$$s_{VS} = \sum_{i=1}^N w_i \cdot s_i + c_{p,l} \cdot \ln\left(\frac{T_{sat}}{T_{sat} - 0.5}\right) + \frac{HoV}{T_{sat}} \quad (2-172)$$

2.2.3 Indice di infiammabilità

L'infiammabilità dei fluidi refrigeranti è classificata dalla normativa ASHRAE 34 [17] secondo: il calore di combustione, il limite di infiammabilità inferiore e la velocità laminare di fiamma. In funzione dei valori che assumono questi parametri, vengono individuate tre classi di infiammabilità:

- 1: fluidi non infiammabili;
- 2L: fluidi mediamente infiammabili;
- 2/3: fluidi estremamente infiammabili.

Per il calcolo del calore di combustione è necessario conoscere i prodotti di combustione e le specie intermedie coinvolte nelle reazioni. Seppur la combustione dei fluidi refrigeranti sia un fenomeno poco studiato rispetto, ad esempio, a quella degli idrocarburi, in letteratura sono presenti alcuni schemi cinetici di reazione prevalentemente riguardanti HFC (idro-fluoro-carburi) [37]. Una volta noti gli schemi cinetici, parametri come il calore di combustione o la velocità laminare di fiamma, possono essere calcolati mediante l'utilizzo di una libreria open-source di Python denominata *Cantera* [38].

Per quanto riguarda il calcolo del limite di infiammabilità inferiore (*LFL*) sia di fluidi puri che di miscele, tutt'oggi viene ancora utilizzata la nota formulazione proposta da Le Chatelier nel 1891 [39].

Per i fluidi puri:

$$\frac{LFL}{100} = \frac{c_p \cdot \Delta T}{-\Delta h_c} \quad (2-173)$$

dove c_p è il calore specifico a pressione costante dei prodotti di reazione, ΔT è la differenza tra la temperatura adiabatica di fiamma T_{ad} ed una temperatura di riferimento arbitraria e Δh_c è il calore di combustione.

Per le miscele il limite di infiammabilità inferiore viene valutato come una quantità additiva:

$$LFL_{mix} = \frac{1}{\sum_{i=1}^N \frac{y_i}{LFL_i}} \quad (2-174)$$

dove y_i è la frazione molare dei puri che compongono la miscela allo stato gassoso e LFL_i è il corrispettivo limite di infiammabilità.

Una volta noto lo schema di reazione del fluido refrigerante in considerazione, soltanto il calore di combustione risulta facilmente determinabile, mentre si vede che il limite di

infiammabilità e la velocità laminare di fiamma sono fortemente dipendenti dalle specifiche del metodo con cui vengono svolte le prove sperimentali.

Pertanto, un indice ‘semplificato’ per identificare la classe di infiammabilità di un fluido refrigerante viene proposto da *Linteris et al.* [40]. Questa metodologia permette di produrre una mappa di infiammabilità (**Figura 2-17**), divisa in vari settori in accordo con le classi di infiammabilità designate dall’ASHRAE.

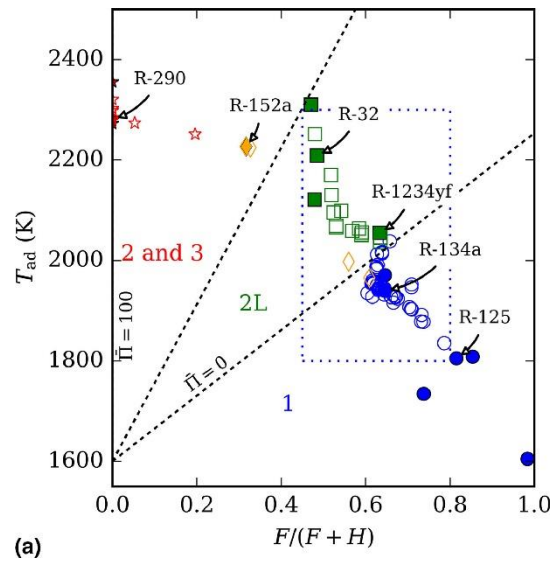


Figura 2-17: Mappa di infiammabilità per fluidi puri (simboli pieni) e miscele (simboli vuoti), immagine da [41].

L’indice di infiammabilità Π , e quindi il settore di appartenenza all’interno della mappa, per ciascun fluido viene calcolato in funzione della temperatura adiabatica di fiamma T_{ad} e di un fattore che tiene conto del numero di atomi di fluoro F e di idrogeno H presenti nella molecola:

$$\Pi = \arctan2 \left\{ \left[\frac{T_{ad} - 1600}{2500 - 1600} \right], \left[\frac{F}{F + H} \right] \right\} \cdot \left(\frac{180}{\pi} \right) \quad (2-175)$$

In **Figura 2-17** le linee tratteggiate suddividono le varie regioni di infiammabilità. Come si può vedere dall’**Equazione (2-175)**, l’origine di tali linee viene fissato in corrispondenza di una temperatura adiabatica di fiamma pari a 1600 K e un rapporto $F/F + H$ pari a 0. Questo punto fa riferimento ad un dato empirico riguardante gli idrocarburi; infatti, nella loro molecola costituente non sono presenti molecole di fluoro. Per quanto riguarda la temperatura adiabatica di fiamma fissata a 1600 K, questo valore

riguarda una temperatura di inizio propagazione della fiamma che accomuna un gran numero di idrocarburi. Invece, un limite superiore di natura empirica viene fissato a $T_{ad} = 2500 \text{ K}$.

Nell'**Equazione (2-175)** compare una funzione trigonometrica denominata 'arctan2'. Quest'ultima è una funzione a due argomenti che rappresenta una variazione dell'arcotangente. Presi due argomenti reali x, y non entrambi nulli, la funzione $\arctan(y,x)$ fornisce l'angolo in radianti tra il semiasse positivo delle X ed il punto di coordinate x, y . A differenza dell'usuale arcotangente (la quale calcola solo l'ampiezza dell'angolo rispetto all'asse X ma non il suo posizionamento) è in grado di distinguere tra angoli diametralmente opposti, tenendo conto sia del rapporto tra gli argomenti che del loro segno; inoltre, l'arctan2 è definita anche per la coordinata $x = 0$ in corrispondenza della quale si ottiene l'angolo retto (in riferimento al caso studio indica il massimo dell'indice di infiammabilità individuato per tutti gli idrocarburi).

Il confine tra la zona ad infiammabilità 1-2L viene identificato in corrispondenza di un angolo di 36° , mentre il confine tra la zona 2L-2/3 in corrispondenza di un angolo di 60° .

Infine, l'indice di infiammabilità viene normalizzato in modo tale da ottenere un indice pari a 0 per fluidi non infiammabili, e 100 per fluidi estremamente infiammabili in accordo con la normativa:

$$\bar{\Pi} = \frac{\Pi - \Pi_{1/2L}}{90 - \Pi_{1/2L}} \quad (2-176)$$

dove $\Pi_{1/2L}$, come detto precedentemente, è posto pari a 36.

Una volta esposto il significato di tale indice, è necessario specificare come viene calcolata la temperatura adiabatica di fiamma.

Questo parametro rappresenta la temperatura dai prodotti di reazione, durante la combustione di una miscela di un combustibile (fluido refrigerante) ed un ossidante (aria), in condizioni adiabatiche. Il calcolo viene eseguito considerando una miscela reagente (aria + combustibile) data da:

$$\Pi = \varphi \cdot Fuel + \Gamma \cdot \left[O_2 + 3.76 N_2 + \frac{X_{H_2O}}{(1/4.76) \cdot (1 - X_{H_2O})} \cdot H_2O \right] \quad (2-177)$$

dove:

- φ è il rapporto di equivalenza combustibile-aria che assume valori pari ad 1 se la combustione è stechiometrica, maggiori di uno se avviene in eccesso di combustibile, minore di uno se avviene in eccesso di aria;
- per quanto riguarda il 'Fuel' questo è dato dal numero di moli di combustibile in caso di fluido puro, oppure dalla sommatoria del numero di moli moltiplicato per la corrispondente frazione molare di ogni puro che compone la miscela;
- Γ rappresenta le moli di ossigeno richieste affinché avvenga una combustione stechiometrica. Per le miscele questo è determinato come media ponderata sulle frazioni molari, delle moli di ossigeno richieste per la combustione stechiometrica di ciascun puro che compone la miscela: $\Gamma = \sum_{i=1}^N x_i \cdot \gamma_i$
- X_{H_2O} rappresenta il contenuto di vapor d'acqua dell'aria.

L'aria viene considerata come costituita unicamente da ossigeno ed azoto in rapporto 3.76/1.0. Quindi la composizione molare dell'aria umida è fissata a:

- $N_2: (3.76/4.76) \cdot (1 - X_{H_2O})$
- $O_2: (1.0/4.76) \cdot (1 - X_{H_2O})$
- $H_2O: X_{H_2O}$

La normativa ASHRAE 34 fissa il numero di moli d'acqua presenti nell'aria umida pari a 0.014, tale valore corrisponde ad una temperatura dell'aria di 23 °C un grado igrometrico di 0.5.

Una volta definita la miscela di combustibile e ossidante viene eseguito il calcolo delle moli di ossigeno richieste per la combustione stechiometrica del fluido refrigerante ($\Gamma = \sum_{i=1}^N x_i \cdot \gamma_i$ per le miscele e $\Gamma = \Gamma_{fuel}$ per i puri). Tale calcolo viene eseguito con Cantera, variando il rapporto di equivalenza e identificando i prodotti di reazione più probabili tra tutte le possibili reazioni di combustione.

Identificato il numero di moli di ossigeno necessario alla combustione stechiometrica, si calcola la temperatura adiabatica di fiamma assumendo l'ipotesi di entalpia e pressione

costante durante la reazione, fissando le condizioni iniziali della combustione a $T = 333.15\text{ K}$ e $p = 1\text{ atm}$, come indicato nella normativa ASHRAE 34. L'approccio più comunemente utilizzato consiste nell'equilibrare la reazione di combustione cercando minimizzare l'energia libera di Gibbs associata. La T_{ad} viene calcolata in un range di φ compreso tra 0.5 e 2.5. Il valore che gli sarà attribuito è $T_{ad} = T_{ad_{max}}$.

2.3 Ottimizzazione Bayesiana

Una volta che è stata enunciata la formulazione numerica alla base del banco virtuale e sono state definite le principali mixing rules impiegate al suo interno, è giunto il momento di illustrare il funzionamento dell'ottimizzatore.

A causa del gran numero di variabili indipendenti (uguali al numero di fluidi puri utilizzati nella palette) e alla forte non linearità delle funzioni utilizzate per il calcolo delle proprietà target, il processo di ottimizzazione non può essere effettuato utilizzando i classici metodi di soluzione di sistemi non lineari. Come visto nelle precedenti trattazioni, l'utilizzo delle classiche tecniche di ottimizzazione che prevedono l'applicazione della funzione *fsolve* o *fmin* [42] di Scipy.optimize non consentirebbe di giungere a convergenza e ottenere una soluzione affidabile in termini statistici.

Pertanto, un algoritmo di ottimizzazione Bayesiana viene addestrato mediante una fase di:

- esplorazione: è la fase di ricerca in cui l'algoritmo cerca la soluzione ottima testando punti casuali all'interno del dominio delle soluzioni;
- raffinamento: è la fase di ricerca in cui l'algoritmo cerca la soluzione ottima esplorando punti vicini alle soluzioni più promettenti.

Come ogni processo di ottimizzazione, è necessario definire una funzione obiettivo da fornire all'algoritmo. A tal proposito, è possibile distinguere tra due diverse tipologie di funzioni obiettivo:

- Funzioni di costo: sono funzioni che il processo di ottimizzazione mira a minimizzare (come quelle viste nel modello formulato per il glide e per gli scambiatori di calore);
- Funzioni di merito: sono funzioni che l'algoritmo mira a massimizzare.

In questo contesto, identificheremo una funzione di merito come funzione obiettivo da massimizzare, che nella sua forma più generica può essere espressa come:

$$F = 100 - \sqrt{\sum_{i=1}^{N_t} W_i \cdot \varepsilon_i^2} \quad (2-178)$$

Dove N_t è il numero di proprietà target, W_i rappresenta un peso attribuito ad ogni proprietà target che il surrogato deve massimizzare (con l'obiettivo di rappresentare fedelmente l'importanza che nella realtà ognuna di essa riveste) ed ε_i è l'errore relativo espresso in percentuale rispetto alle misure sperimentali.

Oltre alle proprietà che il surrogato ottimo deve emulare, è necessario tener a mente che la miscela identificata dovrà essere impiegata all'interno di un impianto reale. Quando si parla di miscele di fluidi refrigeranti, una pratica comune è utilizzare miscele che vanno da due a quattro puri costituenti. Pertanto, la complessità della miscela identificata ad ogni iterazione deve essere penalizzata quanto più essa risulta marcata: nella funzione obiettivo oltre che agli errori associati alle proprietà target, sarà presente un errore relativo dovuto alla complessità della miscela definito come il rapporto tra il numero di puri che ad ogni iterazione vengono utilizzati per comporre il surrogato (N) rispetto alla dimensione di base della palette (10 fluidi puri).

Di seguito viene esplicitata la funzione di merito utilizzata nel processo di ottimizzazione:

$$\begin{aligned}
F = 100 - & \left[\sqrt{W_{\dot{W}_{net}} \cdot \left(\frac{|\dot{W}_{net} - \dot{W}_{net_{sper}}|}{\dot{W}_{net_{sper}}} \right)^2} \right. \\
& + \sqrt{W_{\eta_{net}} \cdot \left(\frac{|\eta_{net} - \eta_{net_{sper}}|}{\eta_{net_{sper}}} \right)^2} \\
& + \sqrt{W_{BWR} \cdot \left(\frac{|BWR - BWR_{sper}|}{BWR_{sper}} \right)^2} \\
& \left. + \sqrt{W_{complexity} \cdot \left(\frac{N}{10} * 100 \right)^2} \right]
\end{aligned} \tag{2-179}$$

Oltre ai parametri da massimizzare, altre proprietà devono essere considerate. In ogni fase del processo di ricerca, è necessario sottostare a dei vincoli di fondamentale importanza: questi sono il glide ed il GWP. Verranno identificati dei valori di soglia per questi parametri e, ad ogni iterazione, il valore calcolato per l'i-esimo surrogato, viene confrontato con il corrispettivo riferimento. Nel caso in cui una di queste proprietà ecceda i limiti imposti per loro, la funzione obiettivo verrà azzerata, scoraggiando l'esplorazione dei punti circostanti.

Una volta enunciato il funzionamento dell'ottimizzatore, viene mostrata un'analisi più dettagliata riguardo la natura statistica di tale metodo, la quale permette (grazie ad una esplorazione mirata del dominio delle soluzioni) di individuare una soluzione estremamente affidabile.

Per questo problema, il dominio delle soluzioni D è rappresentato dalle frazioni massiche di ciascun puro che compone la palette e la soluzione ottima sarà quella che corrisponde al massimo globale della funzione obiettivo:

$$X_{opt} = (x_{1,opt}, \dots, x_{i,opt}, \dots, x_{N,opt}) = \operatorname{argmax}_{X \in D} (F(X)) \tag{2-180}$$

Ad ogni iterazione, l'esplorazione del dominio delle soluzioni è guidato da un modello probabilistico denominato "processo gaussiano" ("GP", ossia "*gaussian process*"), mentre la scelta dei nuovi punti da testare è guidata dalla cosiddetta "funzione di acquisizione".

Il processo di ottimizzazione Bayesiana, si basa sull'utilizzo di una funzione surrogata, che in questo caso è una distribuzione gaussiana applicata sul dominio delle funzioni, anziché su quello delle variabili. Una funzione surrogata f non è altro che una rappresentazione più semplicistica di una funzione più complessa e di espressione ignota, ossia la funzione obiettivo F , la cui valutazione in ogni punto del dominio renderebbe il processo altamente intricato e dispendioso. Il processo gaussiano è completamente definito da due parametri (**Equazione (2-181)**):

- Funzione media $M(x)$: rappresenta l'andamento atteso della funzione obiettivo;
- Funzione di covarianza $K(x, x')$: viene anche denominata "kernel" e descrive la correlazione tra i valori della funzione obiettivo in diversi punti campione del dominio. Indica quanto due punti diversi sono correlati tra di loro. Se la covarianza tra due punti è elevata, significa che hanno una forte dipendenza e tenderanno a variare nella stessa direzione (se due punti presentano un alto valore della funzione obiettivo, proseguendo la ricerca nella stessa direzione si ha molta probabilità di trovare punti che forniscono il medesimo andamento); viceversa se la covarianza è bassa, significa che i valori della funzione in quei punti non sono correlati e varieranno in maniera indipendente.

$$f(x) = G\left(M(x), K(x, x')\right) \quad (2-181)$$

In particolare, il processo gaussiano permette di identificare una distribuzione iniziale (modello a priori) dei valori che può assumere la funzione obiettivo quando non si ha ancora alcuna informazione riguardo il suo andamento. Solitamente questa distribuzione è caratterizzata da una funzione media (fissata a 0 per comodità, non comportando perdita di informazioni) e da una funzione covarianza (interamente definita da iper-parametri noti). Nella prima fase di esplorazione, l'algoritmo viene addestrato su una serie di punti campione completamente casuali. Una volta che sono state raccolte delle informazioni sull'andamento della funzione obiettivo sui punti di test, viene formulato un modello a posteriori, il quale viene confrontato con il modello a priori per ridefinire la funzione media ed il kernel, aggiornati a seguito delle nuove informazioni acquisite. Pertanto, una volta addestrato, il processo gaussiano può essere utilizzato per fare previsioni sui valori che assumerà la funzione obiettivo in regioni del dominio inesplorate. La media della

funzione rappresenterà la previsione del valore di questa nel nuovo punto, mentre la covarianza indica l'incertezza associata alla previsione.

L'andamento della distribuzione di probabilità durante il processo gaussiano a priori e a posteriori può essere visualizzato in **Figura 2-18**:

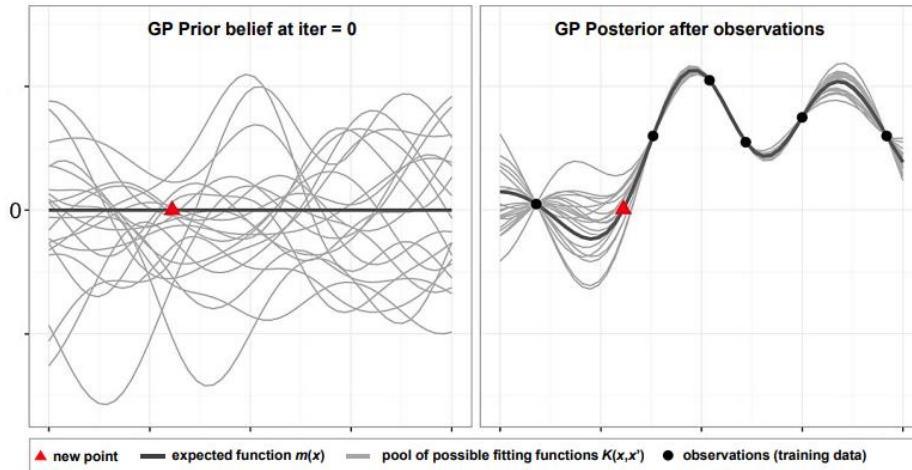


Figura 2-18: Andamento del processo della distribuzione di probabilità durante il processo gaussiano a priori e a posteriori, durante l'ottimizzazione di una funzione obiettivo unidimensionale, immagine da [36].

Una volta che il GP ha delineato il possibile andamento della funzione obiettivo sul dominio delle soluzioni, una funzione di acquisizione, denominata “UCB” ossia “*Upper confidence bound*” utilizza il limite superiore dell'intervallo di confidenza per investigare nuovi punti in cui possa celarsi il massimo della funzione obiettivo. Tale metodo sfrutta un parametro di regolazione indicato con θ che consente di bilanciare le risorse impiegate verso l'esplorazione di regioni a maggiore e minore incertezza. In particolare, l'UCB incorpora un termine di esplorazione che dipende dall'incertezza fornita (tramite la covarianza) dal processo gaussiano. Questo termine favorisce i punti dove c'è maggiore incertezza, cioè dove si hanno meno informazioni. Viene quindi incoraggiato l'algoritmo ad esplorare nuove regioni del dominio in modo da scoprire punti che potrebbero presentare massimi (globali) più elevati rispetto a quelli identificati fino all'iterazione precedente (massimi locali). Al contempo, l'UCB sfrutta un termine di raffinamento basato sulla funzione media fornita dal processo gaussiano. Questo termine premia i punti dove ci si aspetta di trovare il massimo. Quindi, la funzione di acquisizione (**Equazione (2-182)**) privilegia le regioni del dominio dove il valore della funzione obiettivo è già alto o dove ci sono buone probabilità di trovare un massimo.

$$A_{UCB}(X, \{x_n, y_n\}, \theta) = M(X, \{x_n, y_n\}) - \theta \cdot \sum (X, \{x_n, y_n\}) \quad (2-182)$$

Il parametro θ viene settato in modo tale da equiparare le risorse dedicate alla fase di esplorazione mirata e quella a maggiore incertezza. Quindi andando ad osservare l'andamento dell'errore relativo (rispetto alle proprietà target) in funzione del numero di iterazioni, seppur essa stia convergendo verso valori dell'errore sempre più bassi, saranno presenti dei picchi dovuti all'esplorazione di stati a maggiore incertezza.

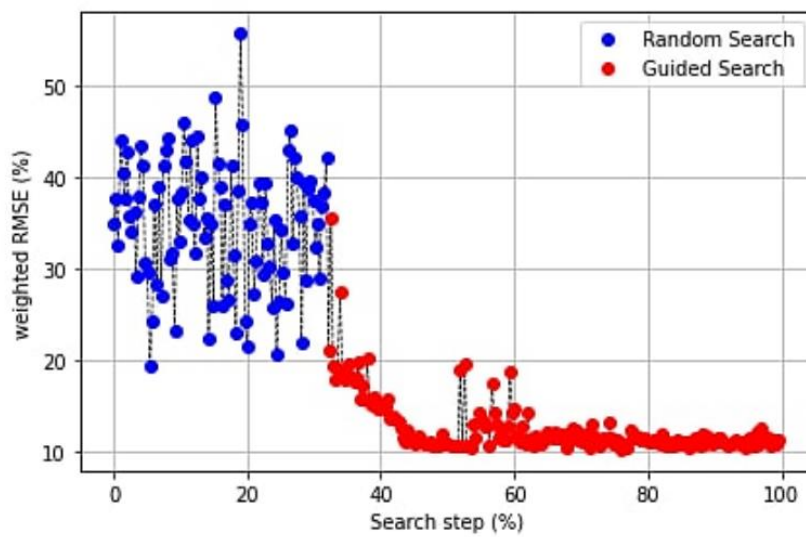


Figura 2-19: Andamento dell'errore medio relativo rispetto alle proprietà target durante la fase di esplorazione e raffinamento del processo di ottimizzazione Bayesiana, immagine da [36].

3 Applicazione al caso studio e risultati ottenuti

Con il quadro metodologico delineato nel capitolo precedente, sono stati definiti tutti gli strumenti necessari alla determinazione della miscela ottima. Come esposto fin ora, la validità dell'ottimizzatore Bayesiano richiede che il modello ORC e le mixing rules utilizzate al suo interno siano affidabili, rispecchiando con esattezza i dati sperimentali. Pertanto, prima che il processo di ottimizzazione sia indirizzato all'individuazione di una soluzione ottimale, è necessario validare sia il banco virtuale che le regole di miscelazione definite.

3.1 Validazione del modello ORC

Data la limitata potenza nominale del banco prova (3 kW), un promettente utilizzo è rappresentato dalle applicazioni residenziali. Il settore edile è al centro della transizione "green", di conseguenza si tende al progressivo abbandono dei tradizionali sistemi di produzione di energia termica come le caldaie convenzionali, i motori a combustione interna e le turbine a gas per la cogenerazione domestica. In sostituzione a quest'ultimi si sta affermando sempre di più l'utilizzo di solari termici oppure, in aree geotermicamente attive, lo sfruttamento del calore proveniente dal sottosuolo. In entrambi i casi si parla di temperature in gioco che non superano i 100 °C, perfettamente in linea con il calore necessario per soddisfare le esigenze energetiche (riscaldamento e produzione di acqua calda sanitaria) in ambito residenziale. I solari termici sono costituiti da pannelli che catturano la radiazione solare e la convertono in calore. Quest'ultimo viene poi assorbito dal fluido organico che circola all'interno dell'impianto ORC e convertito in energia elettrica. D'altra parte, il geotermico sfrutta il calore intrappolato all'interno della crosta terrestre, che può essere utilizzato contemporaneamente sia per l'alimentazione di un sistema ORC che per il riscaldamento domestico impiegando ad esempio un impianto a pompa di calore.

Di conseguenza, al fine di emulare un'applicazione reale, tutti i test sperimentali (124 prove) sono stati eseguiti variando la temperatura del boiler caldo tra i 65 e gli 85 °C, utilizzando come fluido termovettore un HFC-134a. In ogni test, il fluido operatore si trova in condizioni di surriscaldamento all'uscita dell'evaporatore, permettendo quindi

un'espansione secca. Per rendere le simulazioni il più realistico possibile, si è esplorato tutto il range di carico resistente (da 3 a 15 lampadine accese), in modo tale da emulare la richiesta altalenante di energia elettrica che si registra durante le ore giornaliere. I risultati riportati in questa sezione sono relativi a prove condotte in condizioni stazionarie. Il criterio utilizzato per la rilevazione dello stato stazionario consiste nel considerare una variabile tale, se la sua variazione attorno al valore medio è entro un range di $\pm 2\%$ per un intervallo di tempo di 600 secondi [24]. Tramite un'opportuna strumentazione di misura, comprendente termocoppie e sensori di temperatura, vengono determinate le condizioni operative in ogni punto del ciclo termodinamico, ed i principali indicatori di performance per ogni macchina. Una volta che i dati sperimentali sono stati raccolti, è possibile calibrare i vari parametri definiti nella modellazione di ogni macchina e quindi validare il modello numerico.

Come esposto nel capitolo Errore. L'origine riferimento non è stata trovata., i parametri da calibrare comprendono la sezione di passaggio del fluido attraverso la valvola di ammissione e scarico del modello dell'espansore, i dati geometrici relativi alla pompa ed infine i coefficienti di scambio termico globale del recuperatore, delle zone bifase dell'evaporatore e del condensatore.

Il processo adottato per la calibrazione di tali parametri è lo stesso per ogni modello: consiste nell'utilizzo di una funzione di ottimizzazione e nella definizione di una funzione obiettivo da minimizzare [27]. Per prima cosa vengono forniti al modello di ogni macchina i dati di input, i risultati di output delle prove sperimentali ed i valori di primo tentativo per i coefficienti da calibrare. Successivamente si definisce la funzione di costo: i) si calcola l'errore relativo tra gli output di ogni funzione (riportati in **Tabella 2-2**, **Tabella 2-3**, **Tabella 2-4** e **Tabella 2-5**) ed i corrispettivi valori sperimentali, e successivamente se ne fa la media su tutti gli output ("*Root Mean Squared Error*" indicato con "RSME"):

$$E_{i\%} = \frac{|valore\ calcolato_i - valore\ reale_i|}{valore\ reale_i} \cdot 100 \quad (3-1)$$

$$RSME_{output} = \frac{\sum_{i=1}^{n_{output}} E_{i\%}}{n_{output}} \quad (3-2)$$

dove n_{output} è il numero di parametri di output della funzione in considerazione; ii) si calcola l'errore medio relativo commesso su tutte le prove sperimentali:

$$RSME_{test} = \frac{\sum_{i=1}^{n_{test}} RSME_{output}}{n_{test}} \quad (3-3)$$

dove n_{test} è il numero di prove sperimentali considerate.

Dunque, la funzione di costo complessivamente risulta definita come:

$$F = \frac{1}{n_{output}} \cdot \sum_{j=1}^{n_{output}} \sqrt{\frac{1}{n_{test}} \cdot \sum_{i=1}^{n_{test}} \left(\frac{|x_{j\,calc_i} - x_{j\,sper_i}|}{x_{j\,sper_i}} \right)^2} \quad (3-4)$$

dove $x_{j\,calc_i}$ è il j-esimo output calcolato per l'i-esima prova sperimentale e $x_{j\,sper_i}$ è il j-esimo output ricavato sperimentalmente per l'i-esima prova. Per quanto riguarda la funzione di ottimizzazione utilizzata è la funzione di Python *fmin* della libreria *scipy.optimize*. Quest'ultima calcola i valori che, per ogni parametro calibrato, minimizzano l'Equazione (3-4).

Per una maggiore chiarezza della trattazione, viene riportato il diagramma di flusso del processo iterativo per l'identificazione dei parametri da calibrare dell'espansore:

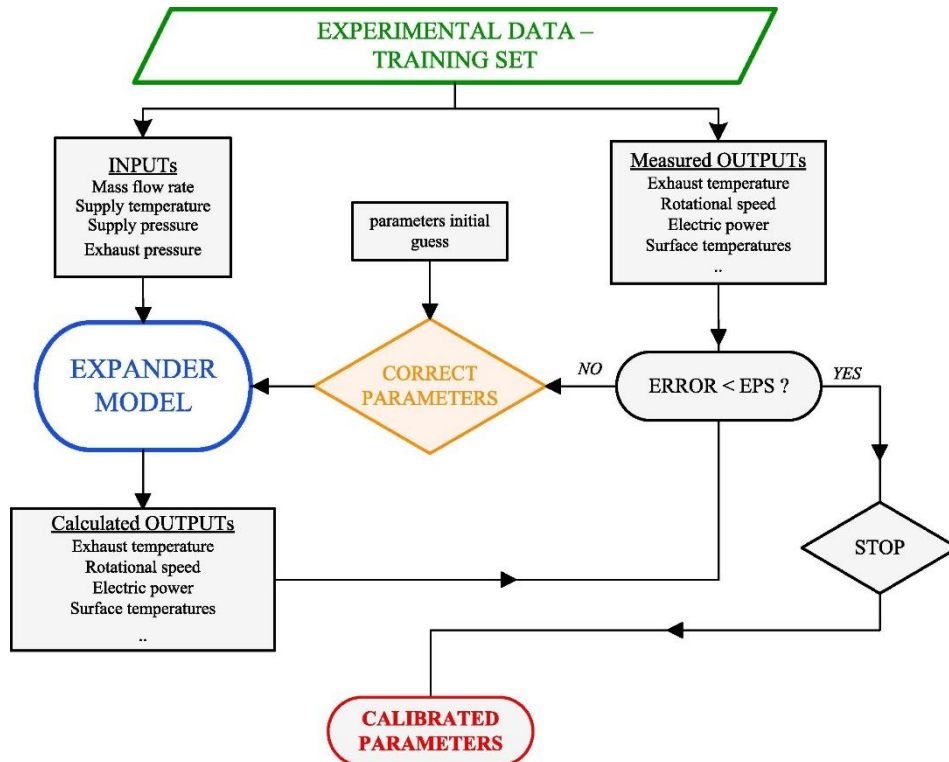


Figura 3-1: Diagramma di flusso del processo iterativo adottato per la calibrazione dei parametri relativi all'espansore, immagine da [27].

È importante sottolineare che, affinché il processo di calibrazione porti a convergenza, è necessario selezionare un set di dati sperimentali consistente per cui si abbia a disposizione dei risultati affidabili. All'aumentare del numero di prove a disposizione aumenta la robustezza dei parametri calibrati (nel caso studio vengono utilizzate 70 delle 124 simulazioni sperimentali), al contempo però aumenta l'onere computazionale: bisogna dunque trovare un compromesso tra le due esigenze. A tal proposito i dati sperimentali selezionati fanno riferimento a prove in cui l'impianto lavora a carico totale (12 e 15 lampadine accese), in quanto a carico parziale (soprattutto a carico minimo) si registrano "comportamenti anomali" che presentano un non trascurabile errore di misura.

Una volta che il processo di calibrazione è giunto a convergenza si passa alla validazione dei risultati per verificare l'accuratezza del modello numerico. Per ogni risultato di output ottenuto si calcola l'errore medio relativo su tutto il numero di prove, si applica dapprima l'**Equazione (3-1)** e successivamente l'**Equazione (3-5)**:

$$RSME_{test} = \frac{\sum_{i=1}^{n_{test}} E_{i\%}}{n_{test}} \quad (3-5)$$

Si determina poi il coefficiente di correlazione R^2 tra i risultati calcolati e quelli sperimentali. Il coefficiente di correlazione è una misura statistica che quantifica il grado di relazione lineare tra due variabili numeriche. In particolare, questo assume valori compresi tra 0 ed 1: se il valore tende a 0 indica che non si ha alcuna correlazione tra le variabili, al contrario, se assume valore unitario indica correlazione lineare perfetta.

Ricapitolando, il processo di validazione di ogni macchina comprende: i) la calibrazione dei parametri caratteristici di modello, ii) il calcolo dell'errore medio relativo commesso (**Equazione (3-5)**) tra i risultati ottenuti ed i corrispettivi valori sperimentali, iii) il calcolo del coefficiente di correlazione. Inoltre, si riporta per ogni output di modello, un “*parity plot*”. Quest'ultimo è uno strumento grafico utilizzato per valutare quanto bene i valori calcolati corrispondano a quelli sperimentali: i primi vengono riportati sull'asse dell'ordinate, mentre i secondi sull'asse delle ascisse. Tale grafico consente il confronto visivo tra i due set di valori, se i punti si distribuiscono su una linea diagonale indica che le previsioni corrispondono perfettamente ad i valori reali. Tuttavia, in molti casi ci possono essere deviazioni o scostamenti dalla linea diagonale, il che suggerisce una discrepanza tra valori predetti ed osservati. In tal caso, raffigurando sul grafico l'intervallo di confidenza, si può osservare se i risultati ottenuti presentano un errore relativo inferiore/superiore ad una soglia imposta dall'utente (fissata al $\pm 10\%$ per ogni variabile di output). Risulta quindi un semplice ma potente metodo per rilevare un'errata formulazione del modello oppure la presenza di un errore sistematico.

All'analisi enunciata finora, fa eccezione la validazione delle temperature calcolate rispetto a quelle ricavate dai test sperimentali. In questo caso, è poco sensato riferirsi all'errore medio relativo, ma spesso si preferisce far riferimento all'errore assoluto, definito come $|valore\ calcolato - valore\ reale|$. Si considererà accettabile ogni temperatura calcolata che presenta un errore assoluto inferiore ai 10 K.

3.1.1 Validazione dell'espansore

Il modello numerico dell'espansore è senza dubbio il più complesso da formulare; pertanto, risulterà quello affetto da errori maggiori. La funzione di costo definita per la

calibrazione dei parametri può essere esplicitata dalla sua forma generica presentata nell'Equazione (3-4):

$$F = \frac{1}{3} \cdot \left[\sqrt{\frac{1}{70} \cdot \left(\frac{T_{ex_{calc}} - T_{ex_{sper}}}{T_{ex_{sper}}} \right)^2} + \sqrt{\frac{1}{70} \cdot \left(\frac{N_{calc} - N_{sper}}{N_{sper}} \right)^2} + \sqrt{\frac{1}{70} \cdot \left(\frac{\dot{W}_{el_{calc}} - \dot{W}_{el_{sper}}}{\dot{W}_{ex_{sper}}} \right)^2} \right] \quad (3-6)$$

Al termine del calcolo si ottengono i parametri calibrati riportati in **Tabella 3-1**:

$(AU)_{su_{ref}}$ [W/K]	5.94e-05
$(AU)_{ex_{ref}}$ [W/K]	9.10e-05
$(AU)_{amb}$ [W/K]	9.42e-01
$W_{loss_{ref}}$ [W]	2.35e-01
W_{loss_N} [W/min]	1.08e-05
A_{leak} [m ²]	5.23e-06
A_{su} [m ²]	1.55e-05
$r_{v_{exp}}$ [-]	1.46
$r_{v_{comp}}$ [-]	1.32
V_0 [m ³]	2.72e-08
m_{ref} [kg/s]	1.81e-01

Tabella 3-1: Parametri calibrati caratteristici del modello espansore.

Dunque, si può procedere con la simulazione delle prove utilizzando il modello dell'espansore calibrato e confrontare i risultati ottenuti con quelli sperimentali:

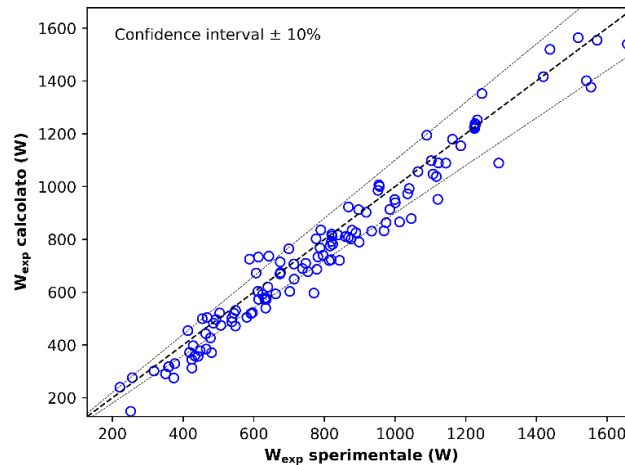


Figura 3-2: Parity plot tra la potenza elettrica prodotta dall'espansore calcolata con la funzione Python e quella misurata sperimentalmente.

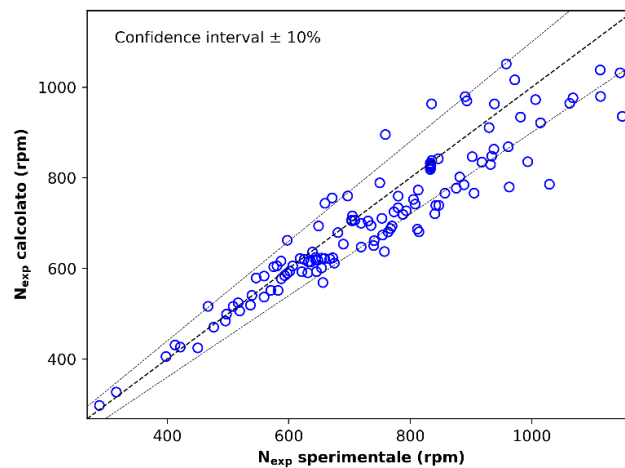


Figura 3-3: Parity plot tra la velocità di rotazione dell'espansore calcolata con la funzione Python e quella misurata sperimentalmente.

In **Figura 3-2** e in **Figura 3-3** emerge che, nonostante la complessità del modello numerico, si ottiene un riscontro positivo con i test sperimentali: gran parte dei risultati di ogni prova si posiziona sulla diagonale, il che sta a significare un elevato livello di correlazione delle variabili. Le poche osservazioni che presentano un errore relativo maggiore del 10% si collocano non troppo distanti dal confine dell'intervallo di confidenza, per cui possono essere considerate accettabili. Quanto osservato dai grafici, trova riscontro nell'errore medio relativo calcolato su tutte le prove e nel coefficiente di correlazione, entrambi riportati in **Tabella 3-2**:

	RSME	R ²
\dot{W}_{el}	8.35 %	0.98
N	6.57 %	0.94

Tabella 3-2: Errore medio relativo e coefficiente di correlazione degli output del modello dell'espansore.

Infine, in **Figura 3-4**, si riporta l'errore assoluto commesso sulla temperatura di scarico della turbina ad ogni prova sperimentale:

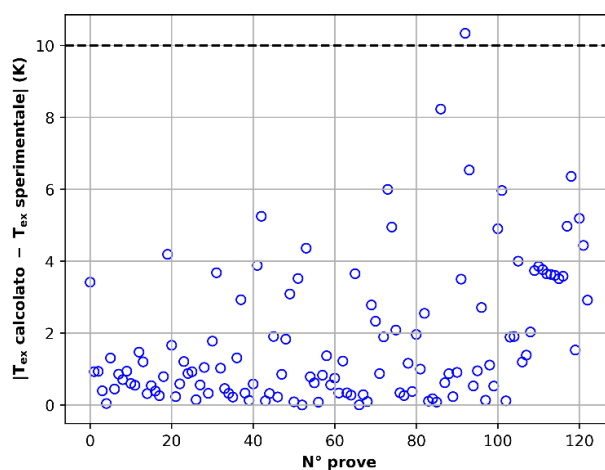


Figura 3-4: Errore assoluto commesso sulla temperatura di scarico della turbina per ogni prova sperimentale.

Anche in questo caso, la quasi totalità dei risultati si colloca all'interno dell'intervallo di accettabilità (ad eccezione di un unico punto), presentando un errore medio assoluto di 1.8 K.

3.1.2 Validazione della pompa

Grazie all'esiguo numero di equazioni che regolano il principio di funzionamento della pompa, la sua modellazione è risultata la più semplice di tutte; tuttavia, alcune complicazioni sono state riscontrate nella calibrazione dei parametri.

Come riportato nell'**Equazione** Errore. L'origine riferimento non è stata trovata., i coefficienti c_5 e c_6 delineano un andamento lineare dell'efficienza con la portata massica.

Nel caso in cui questi coefficienti vengano inclusi nel processo di calibrazione sfruttando la funzione $fmin$, questa non raggiunge la convergenza, portando dunque alla determinazione di parametri non ottimizzati. Di conseguenza la calibrazione di tali coefficienti è stata effettuata tracciando una retta di regressione lineare che interpola i punti individuati in un grafico efficienza-portata massica (**Figura 3-5**) ricavati sperimentalmente.

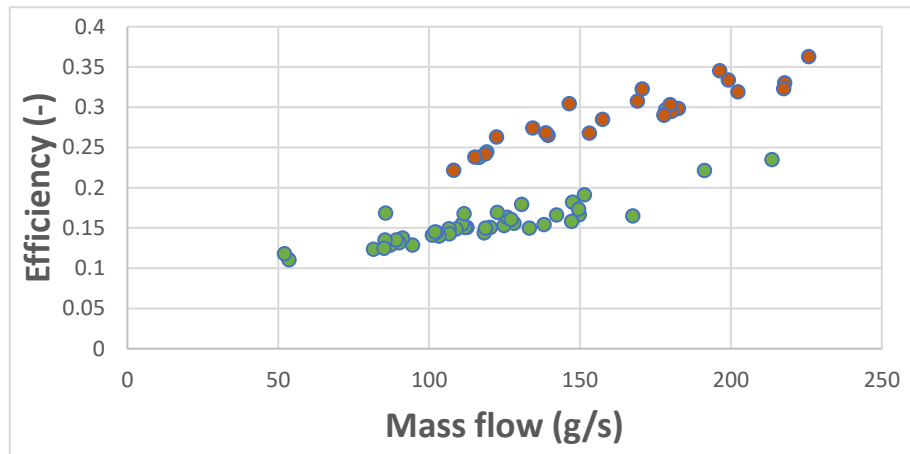


Figura 3-5: Grafico efficienza-portata massica relativo alla pompa.

In **Figura 3-5** risulta evidente che il rendimento segua una duplice linea di tendenza: i punti rossi fanno riferimento al funzionamento a massimo carico (15 lampadine accese), mentre i punti verdi alle restanti condizioni di carico resistente. La scelta del carico per la calibrazione dei parametri è ricaduta sul valore massimo, ossia 5, escludendo i valori di carico pari a 4 (12 lampadine accese) utilizzati per le altre macchine.

In questo caso la funzione obiettivo da minimizzare è:

$$\begin{aligned}
F = \frac{1}{5} \cdot \left[\sqrt{\frac{1}{46} \cdot \left(\frac{T_{out_{calc}} - T_{out_{sper}}}{T_{out_{sper}}} \right)^2} + \sqrt{\frac{1}{46} \cdot \left(\frac{f_{pump_{calc}} - f_{pump_{sper}}}{f_{pump_{sper}}} \right)^2} \right. \\
+ \sqrt{\frac{1}{46} \cdot \left(\frac{\dot{W}_{pump_{calc}} - \dot{W}_{pump_{sper}}}{\dot{W}_{pump_{sper}}} \right)^2} \\
+ \sqrt{\frac{1}{46} \cdot \left(\frac{\dot{W}_{pump,hy_{calc}} - \dot{W}_{pump,hy_{sper}}}{\dot{W}_{pump,hy_{sper}}} \right)^2} \\
\left. + \sqrt{\frac{1}{46} \cdot \left(\frac{\dot{m}_{calc} - \dot{m}_{sper}}{\dot{m}_{sper}} \right)^2} \right] \quad (3-7)
\end{aligned}$$

In **Tabella 3-3** sono riportati i coefficienti calibrati:

	V_{cc} [m ³ /s]	7.09e-05
	$c1$ [-]	6.09e+02
	$c2$ [m ⁻³]	5.15e+08
	$c3$ [Pa·s/kg]	4.48-02
	$c4$ [Pa·s/kg]	7.11e+01
	$c5$	6.19e-01
Carico	[s/kg]	
1-2-3-4	$c6$ [-]	7.67e-02
	$c5$	1.65
Carico	[s/kg]	
5	$c6$ [-]	2.15e-02

Tabella 3-3: Parametri calibrati caratteristici del modello pompa.

In **Figura 3-6**, **Figura 3-7**, **Figura 3-8**, **Figura 3-9**, si riportano i parity plot relativi agli output della funzione che modella la pompa:

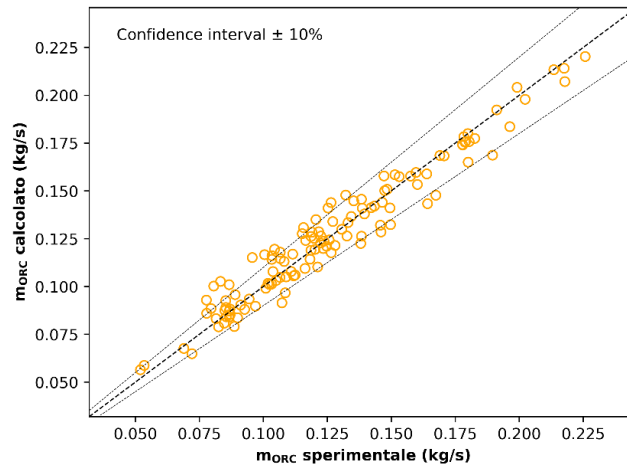


Figura 3-6: Parity plot tra la portata di fluido organico calcolata con la funzione Python e quella misurata sperimentalmente.

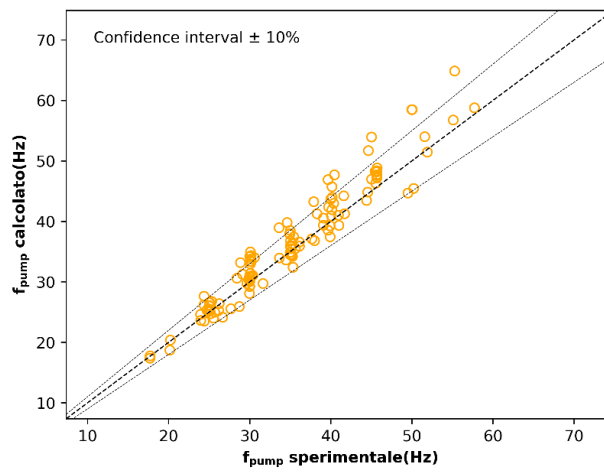


Figura 3-7: Parity plot tra la frequenza di rotazione della pompa calcolata con la funzione Python e quella misurata sperimentalmente.

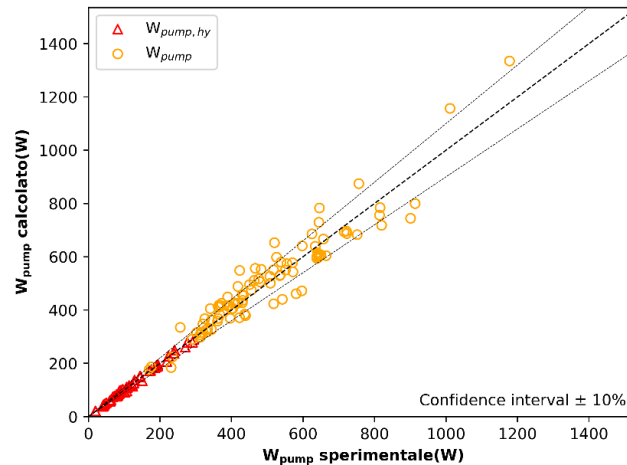


Figura 3-8: Parity plot tra la potenza ideale (triangoli rossi) e reale (cerchi gialli) della pompa calcolata con la funzione Python e quella misurata sperimentalmente.

Per ogni variabile di output la maggior parte dei punti si concentra all'interno dell'intervallo di accettabilità. Fa eccezione il parity plot della potenza elettrica assorbita dalla pompa (**Figura 3-8**) dal quale emerge la scarsa correlazione della potenza reale rispetto a quella idraulica, i cui punti si dispongono quasi perfettamente sulla diagonale. Tale aspetto, come esposto precedentemente, è conseguenza del rendimento della pompa che subisce forti variazioni in funzione del carico. Infatti, la potenza elettrica assorbita presenta l'errore medio relativo maggiore ed il coefficiente di correlazione più basso tra i risultati di output. Questi ultimi sono riportati per ogni parametro in **Tabella 3-3**:

	RSME	R ²
\dot{W}_{pump}	8.45 %	0.95
$\dot{W}_{pump,hy}$	4.4 %	0.99
f_{pump}	5.65 %	0.97
\dot{m}_{ORC}	5.77 %	0.97

Tabella 3-4: Errore medio relativo e coefficiente di correlazione degli output del modello della pompa.

Infine, in **Figura 3-9**, si riporta l'andamento dell'errore assoluto commesso sulla temperatura in uscita dalla pompa, in cui emerge l'accuratezza del calcolo in quanto tutti i punti sono concentrati al di sotto di una differenza di temperatura pari a 2 K:

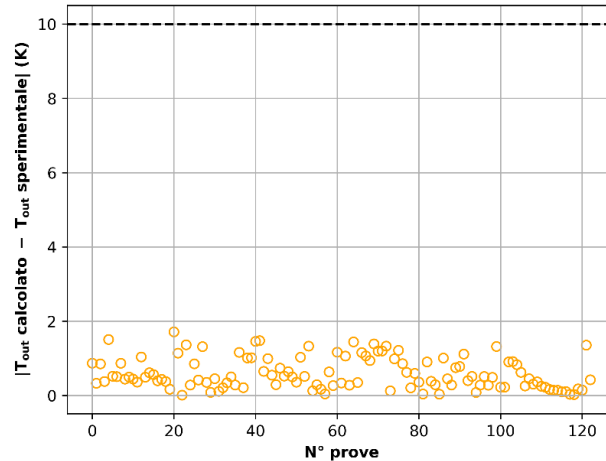


Figura 3-9: Errore assoluto commesso sulla temperatura di uscita della pompa per ogni prova sperimentale.

3.1.3 Validazione degli scambiatori di calore

La formulazione numerica degli scambiatori di calore è caratterizzata da un notevole livello di complessità, derivato dall'approccio *moving-boundary*. Tale caratteristica si ripercuote nella calibrazione dei parametri, infatti le numerose iterazioni necessarie al raggiungimento della convergenza infieriscono negativamente sul carico computazionale, rendendo il processo di calibrazione oneroso in termini di tempo impiegato. D'altra parte, l'onere computazionale viene ripagato dalla precisione del modello: gli output di ogni scambiatore presentano elevata correlazione con i dati sperimentali, facendo risultare tali modelli i più accurati tra tutti.

Nel caso del recuperatore (**Equazione (3-9)**), dell'evaporatore e del condensatore (**Equazione (3-8)**) le funzioni obiettivo da minimizzare sono:

$$F = \frac{1}{3} \cdot \left[\sqrt{\frac{1}{70} \cdot \left(\frac{T_{out_{calc}} - T_{out_{sper}}}{T_{out_{sper}}} \right)^2} + \sqrt{\frac{1}{70} \cdot \left(\frac{T_{out_{H2O_{calc}}} - T_{out_{H2O_{sper}}}}{T_{out_{H2O_{sper}}}} \right)^2} + \sqrt{\frac{1}{70} \cdot \left(\frac{\dot{Q}_{calc} - \dot{Q}_{sper}}{\dot{Q}_{sper}} \right)^2} \right] \quad (3-8)$$

$$F = \frac{1}{3} \cdot \left[\sqrt{\frac{1}{70} \cdot \left(\frac{T_{out_{cold_{calc}}} - T_{out_{cold_{sper}}}}{T_{out_{cold_{sper}}}} \right)^2} + \sqrt{\frac{1}{70} \cdot \left(\frac{T_{out_{hot_{calc}}} - T_{out_{hot_{sper}}}}{T_{out_{hot_{sper}}}} \right)^2} + \sqrt{\frac{1}{70} \cdot \left(\frac{\dot{Q}_{calc} - \dot{Q}_{sper}}{\dot{Q}_{sper}} \right)^2} \right] \quad (3-9)$$

Si ottengono quindi i parametri calibrati illustrati in **Tabella 3-5**:

	Evaporatore	Condensatore	Recuperatore
U_{ref} [W/m/K]	6.35e+04	7.94e+03	1.05e+03
a [-]	1.0258	3.37E-01	3.94E-01
b [-]	- 0.8771	- 4.65E-02	3.10E-01
c [-]	-0.0226	1.23E+00	
d [-]	-0.0096	- 1.54E+00	

Tabella 3-5: Parametri calibrati caratteristici del modello degli scambiatori di calore.

In **Figura 3-10**, **Figura 3-11**, **Figura 3-12** sono riportati i parity plot relativi alle potenze termiche in gioco per i tre scambiatori:

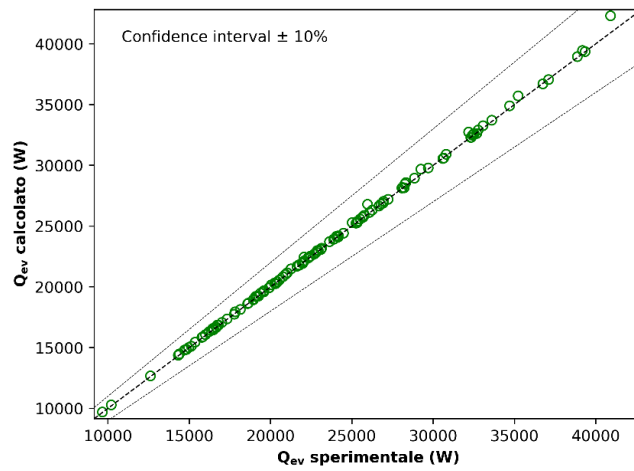


Figura 3-10: Parity plot tra la potenza termica erogata dall'evaporatore calcolata con la funzione Python e quella misurata sperimentalmente.

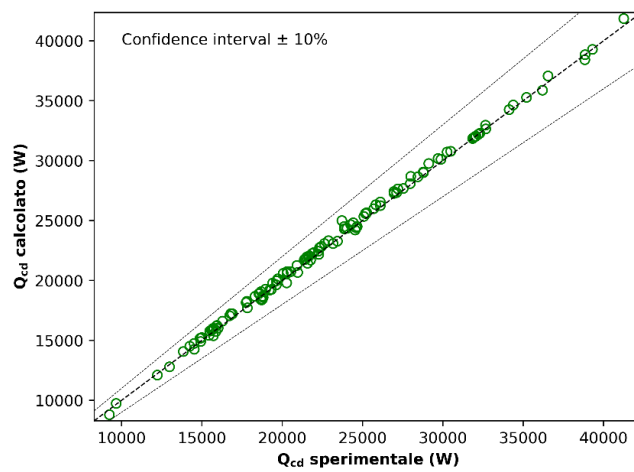


Figura 3-11: Parity plot tra la potenza termica assorbita dal condensatore calcolata con la funzione Python e quella misurata sperimentalmente.

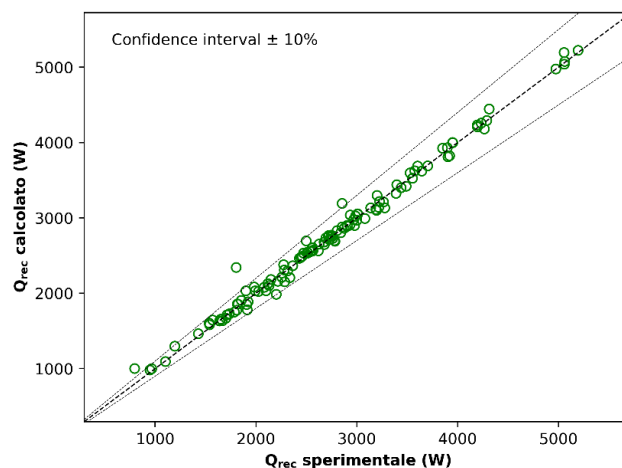


Figura 3-12: Parity plot tra la potenza termica scambiata nel recuperatore calcolata con la funzione Python e quella misurata sperimentalmente.

Dai parity plot emerge una perfetta correlazione tra risultati sperimentali e quelli calcolati, ad eccezione della potenza termica del recuperatore. Riguardo quest'ultima, un numero limitato di punti fuoriesce dal range di validità: questi dati fanno riferimento al funzionamento a carico minimo (3 lampadine accese), che come rimarcato precedentemente comporta un funzionamento anomalo dell'impianto.

In **Tabella 3-6** sono riportati i coefficienti di correlazione e l'errore medio relativo calcolati in relazione alle tre potenze termiche:

	RSME	R²
Q_{ev}	0.39 %	1
Q_{cd}	1.36 %	1
Q_{rec}	2.37 %	0.99

Tabella 3-6: Errore medio relativo e coefficiente di correlazione degli output del modello degli scambiatori di calore.

Validate le potenze termiche, si passa alle temperature in uscita da ogni scambiatore. Tali temperature, come illustrato nel sottoparagrafo **Scambiatori di calore**, vengono ricavate da bilanci energetici che coinvolgono le suddette potenze termiche. Risultando quest'ultime fortemente correlate con i dati sperimentali, ne consegue che l'errore assoluto commesso nel calcolo delle temperature sarà minimo.

In **Figura 3-13**, si verifica l'esattezza della temperatura dell'acqua in uscita dall'evaporatore e dal condensatore:

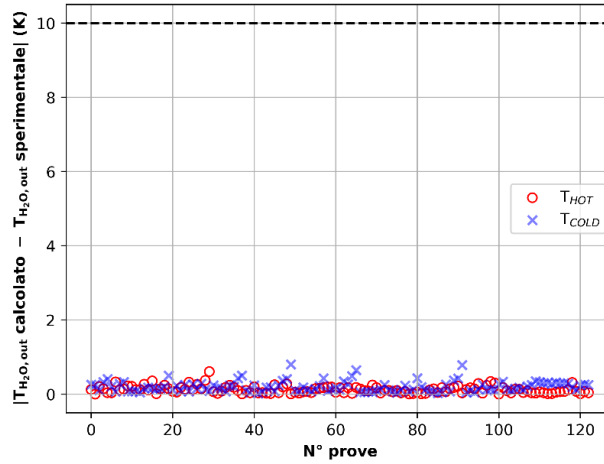


Figura 3-13: Errore assoluto commesso sulla temperatura di uscita dell'acqua calda dall'evaporatore (indicata con i cerchi rossi) e dell'acqua fredda dal condensatore (indicata con le croci blu) per ogni prova sperimentale.

In **Figura 3-14** ed in **Figura 3-15**, è riportato l'errore assoluto commesso nel calcolo della temperatura in uscita dall'evaporatore e dal condensatore:

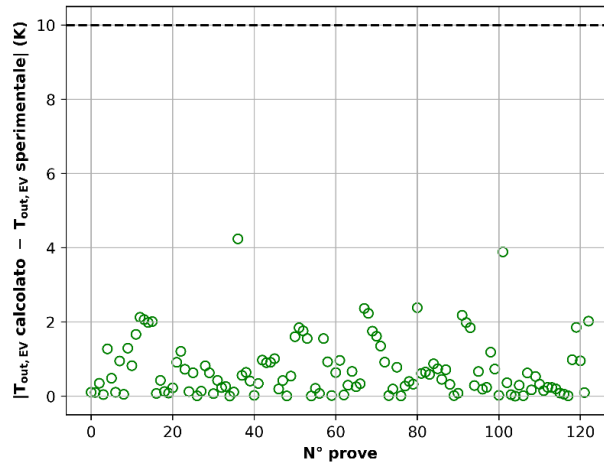


Figura 3-14: Errore assoluto commesso sulla temperatura di uscita dall'evaporatore per ogni prova sperimentale.

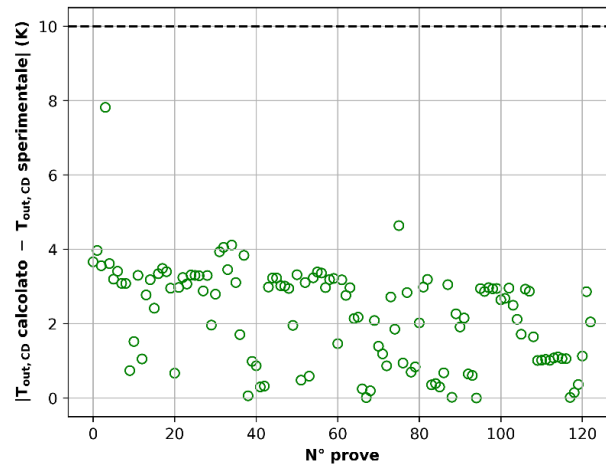


Figura 3-15: Errore assoluto commesso sulla temperatura di uscita dal condensatore per ogni prova sperimentale.

Infine, in **Figura 3-16** ed in **Figura 3-17**, è riportata la temperatura della corrente calda (fluido operatore in uscita dalla turbina) e quella fredda (fluido operatore in ingresso all'evaporatore), in uscita dal recuperatore:

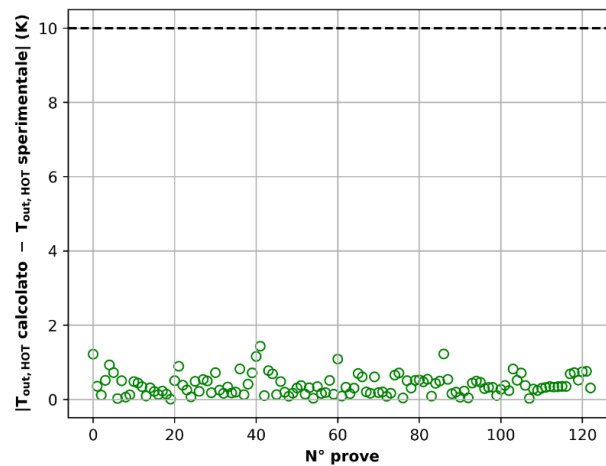


Figura 3-16: Errore assoluto commesso sulla temperatura di uscita del fluido caldo dal recuperatore per ogni prova sperimentale.

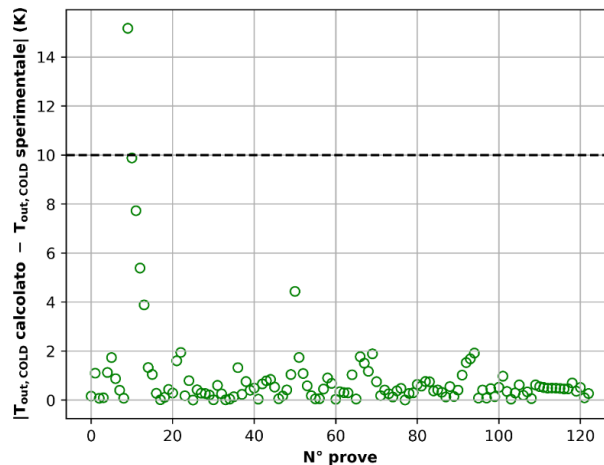


Figura 3-17: Errore assoluto commesso sulla temperatura di uscita del fluido freddo dal recuperatore per ogni prova sperimentale.

3.1.4 Validazione del modello complessivo ORC

Una volta verificata l'accuratezza delle singole funzioni, si procede con la validazione del modello "complessivo" ORC, il quale verrà successivamente inserito all'interno dell'ottimizzatore Bayesiano. Come mostrato in **Tabella 2-7**, in questo caso oltre agli output delle singole funzioni, verranno determinate le condizioni operative (temperatura e pressione) nelle principali sezioni dell'impianto ed alcuni indici di performance. Poiché il ciclo iterativo porta ad un inevitabile errore nel calcolo della pressione di condensazione e di vaporizzazione, tali errori si ripercuoteranno sull'output dei vari modelli maggiorando l'errore relativo commesso in un intervallo che arriva ad un massimo di $\pm 5\%$.

Inoltre, è importante sottolineare che gli indici di performance riferiti all'intero impianto come il BWR, il rendimento netto e la potenza netta prodotta sono dei "parametri derivati". Di conseguenza, per loro natura, tali valori sono influenzati da incertezze originate dagli errori di misura associati ad i termini che concorrono alla loro definizione. Parallelamente, anche nelle simulazioni numeriche continueranno ad essere soggetti alla propagazione degli errori proveniente dalle variabili che li compongono. Pertanto, presenteranno un errore relativo maggiore ed una correlazione più scarsa rispetto agli altri output della funzione che modella l'impianto ORC.

In **Figura 3-18** sono riportati i parity plot riferiti alla potenza netta erogata dall'impianto **(a)**, il rendimento netto **(b)** ed il BWR **(c)**.

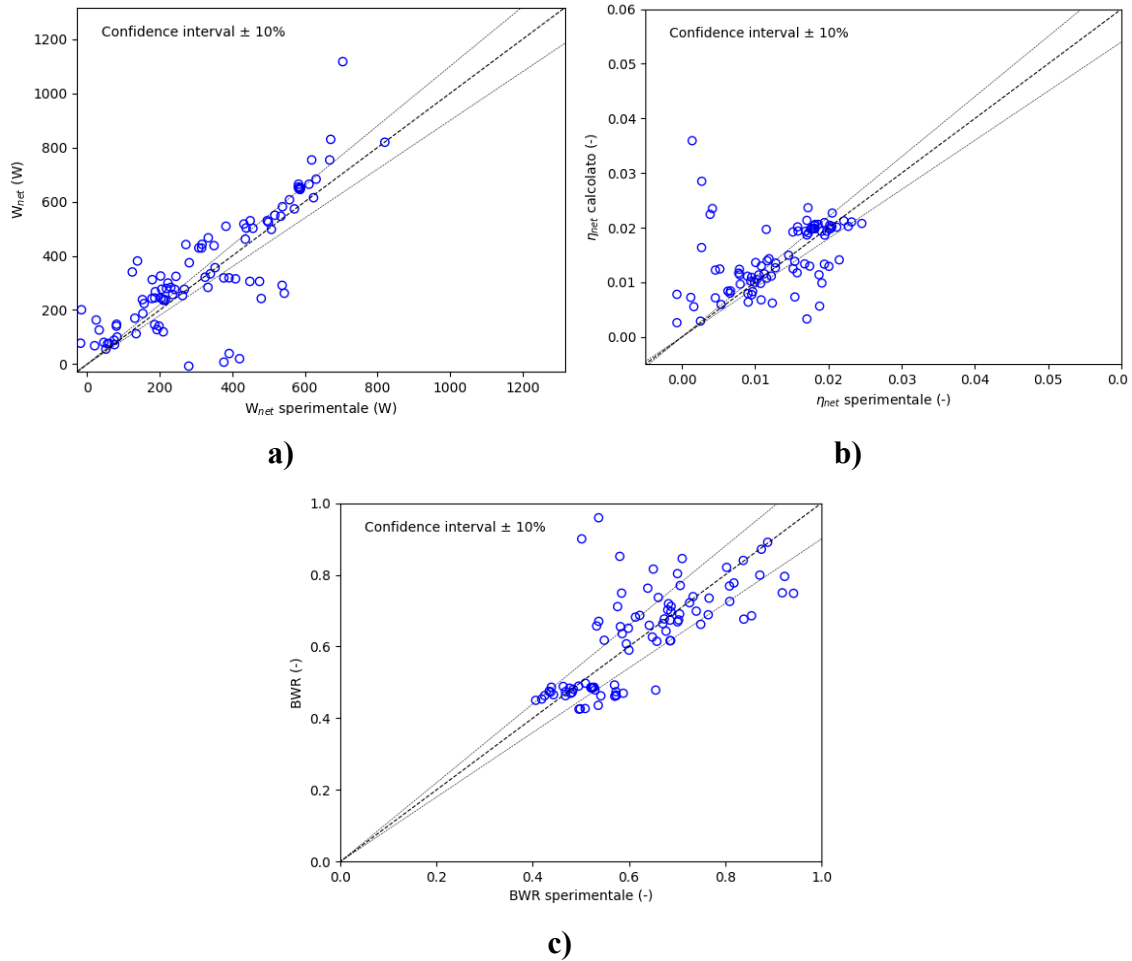


Figura 3-18: Parity plot tra la potenza netta erogata dall'impianto (a), il rendimento netto (b) ed il BWR (c) calcolati con la funzione Python e quella misurata sperimentalmente.

Analizzando nel dettaglio i punti che fuoriescono maggiormente dall'intervallo di confidenza del 10%, si evince che sono relativi alle stesse condizioni operative per i tre indici. Queste fanno riferimento principalmente a condizioni di carico parziale dove il modello presenta minor accuratezza. Inoltre, si osserva che in molti casi l'errore è causato dal raggiungimento della convergenza dell'algoritmo stesso. In particolare, poiché il codice segue delle iterazioni sulla pressione di vaporizzazione, in alcuni casi non si riesce a sottostare alla tolleranza imposta su di essa. Quando l'errore commesso sulle pressioni supera il 10% questo si ripercuote notevolmente sulla portata che circola nell'impianto e

quindi su tutti i principali input che concorrono alla definizione dei tre indici di prestazione, amplificandone l'entità dell'errore.

3.2 Validazione delle mixing rules

Giunti a questo punto, il modello ORC è in grado di simulare il banco prova reale quando in esso viene impiegato un fluido operatore puro. È necessario quindi predisporre il modello alla simulazione di miscele di fluidi organici. Affinché il calcolo delle proprietà termofisiche e dei parametri di sicurezza ed impatto ambientale illustrate nel sottoparagrafo **Mixing rules** portino ad un risultato affetto dal minor errore possibile, le varie regole di miscelazione sono state oggetto dello stesso processo di validazione illustrato per il modello ORC.

Per quanto riguarda le combinazioni di fluidi puri oggetto di studio, per l'abbondante numero di informazioni a disposizione, si è scelto di analizzare le 53 miscele commerciali presenti nel database online "*W-refrigerant*" [43]. In particolare, si fa riferimento a miscele di fluidi binarie, ternarie e quaternarie i cui puri che le compongono sono in totale 23. Questi appartengono a tutte le famiglie di fluidi illustrate nel capitolo introduttivo, ovvero CFC, HFC, HCFC, PFC, HFO e sono composte da alcuni idrocarburi (come il propano o l'etano), escludendo dunque i silossani.

In dettaglio, la procedura di validazione è la seguente:

- 1) vengono calcolate le grandezze fondamentali per ognuno dei 23 fluidi puri con CoolProp. Grazie alla funzione PropsSI è possibile ricavare le proprietà di interesse espresse nel Sistema Internazionale di misura;
- 2) le stesse grandezze vengono calcolate per le miscele applicando le varie mixing rules definite;
- 3) si utilizza nuovamente la funzione PropsSI ma in questo caso come interfaccia a REFPROP, per ricavare le grandezze fondamentali riferite alle miscele;
- 4) le proprietà calcolate con le mixing rules vengono confrontate con quelle ricavate da REFPROP per verificarne la validità.

Alcune di queste proprietà dipendono esclusivamente dalla natura del fluido e vengono definite proprietà "trivial", un esempio è costituito dalla temperatura critica o dalla massa

molare. In questo caso è necessario fornire alla funzione PropsSI la proprietà di cui si vuole conoscere il valore ed il fluido considerato. Altre proprietà dipendono da ulteriori grandezze termodinamiche, queste vengono definite grandezze “non-trivial”. In questo caso alla funzione PropsSI, in aggiunta al nome del fluido e la proprietà da calcolare, viene fornita o la coppia di valori pressione-temperatura o la coppia pressione-titolo/temperatura titolo.

In questo modo è possibile calcolare le varie grandezze in qualsiasi fase si trovi il fluido operatore ed utilizzando tutte le combinazioni possibili tra temperatura, pressione e titolo. Di conseguenza, è necessario scegliere una condizione di riferimento che meglio rispecchi il funzionamento standard dell’impianto ORC. Viene dunque scelta una temperatura adimensionale $T^* = T/T_{CR} = 0.7$ (con T e T_{CR} espressi in °C) dove T_{CR} è la temperatura critica del fluido operatore e T è la temperatura scelta per la validazione. Tale valore di $T^* = 0.7$ è scelto come rappresentativo della temperatura media normalizzata a cui avviene solitamente la vaporizzazione. Al fine di rendere il processo di validazione più robusto, oltre a T^* viene esplorato un range di temperature discretizzato nel seguente modo:

- Estremo inferiore: $T^* = T/T_{CR} = 0.7$;
- Estremo superiore: $T^* = T/T_{CR} = 0.9$;
- Cento punti di campionamento equispaziati tra i due estremi

In relazione alla pressione di riferimento, è stata scelta in modo arbitrario quella atmosferica (101325 Pa). Seppur questa scelta potrebbe non rappresentare accuratamente le tipiche pressioni coinvolte in un impianto, in questo caso l'attenzione si focalizza sulla validazione delle mixing rules tenendo la pressione costante e variando la temperatura, senza attribuire eccessiva importanza al valore assunto dalla pressione stessa.

Infine, quando si lavora in condizioni di saturazione (tali mixing rules vengono utilizzate ad esempio nel condensatore, nell’evaporatore o nella pompa) si sceglie come riferimento la pressione atmosferica, e come di consueto si pone il titolo (**Equazione** Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.), indicato in questa trattazione con Q , pari a 0 per liquidi saturi ed 1 per vapori saturi secchi.

È importante evidenziare che al processo di validazione non parteciperanno tutte le 53 miscele di fluidi a causa di una limitazione di CoolProp. La funzione PropsSI è in grado di calcolare le proprietà non-trivial in funzione di temperatura e pressione, soltanto per valori che non superano il punto critico. Come illustrato precedentemente, in prima istanza vengono calcolate le grandezze dei 23 fluidi puri che compongono le miscele. Risulta chiaro che, essendo la temperatura di validazione $T = 0.7 \cdot T_c$, se solo uno dei fluidi puri presenta la propria temperatura critica maggiore di T , allora la funzione PropsSI impedirà il calcolo facendo insorgere un messaggio di errore.

Un esempio lampante della problematica discussa è rappresentato dal fluido R441a, che spesso viene escluso dal processo di validazione. In **Tabella 3-7** sono riportati i fluidi puri e le rispettive temperature critiche:

Componente	Frazione in massa	T_{cr} (K)
Propano	0.5480	369.89
n-Butano	0.3610	425.125
Isobutano	0.0600	407.817
Etano	0.0310	305.322

Tabella 3-7: Composizione della miscela R441a e temperature critiche dei fluidi puri costituenti.

Applicando l'**Equazione** Errore. L'origine riferimento non è stata trovata., la temperatura critica della miscela risulta pari a 385.13 K. Pertanto, la temperatura di validazione sarà $T = 0.7 \cdot T_c = 351.54$ K. Questo valore è senza dubbio maggiore della temperatura critica dell'etano, impossibilitando quindi il calcolo di ogni proprietà non-trivial.

Infine, viene valutata la validità delle proprietà più complesse, come il glide e la complessità molecolare, che verranno per l'appunto denominate "grandezze complesse".

3.2.1 Validazione mixing rules trivial

Le prime mixing rules da validare sono quelle riguardanti il calcolo della temperatura e della pressione critica. La pressione critica non è un dato rilevante nella trattazione a differenza della temperatura critica. In quanto, quest'ultima costituisce un dato di input

nel calcolo delle proprietà triviali, di conseguenza nel caso di formulazione errata ne amplificherà l'errore commesso.

La mixing rule della temperatura critica (**Equazione** Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.), derivata da *Kay* in [44], trova un buon riscontro con REFPROP: sono soltanto sei le miscele che presentano un errore assoluto maggiore di 10 K. In **Figura 3-19**, viene rappresentata la corrispondenza tra la temperatura critica calcolata con REFPROP e quella con la mixing rule, le miscele per cui tali valori si discostano significativamente sono indicate con un'etichetta:

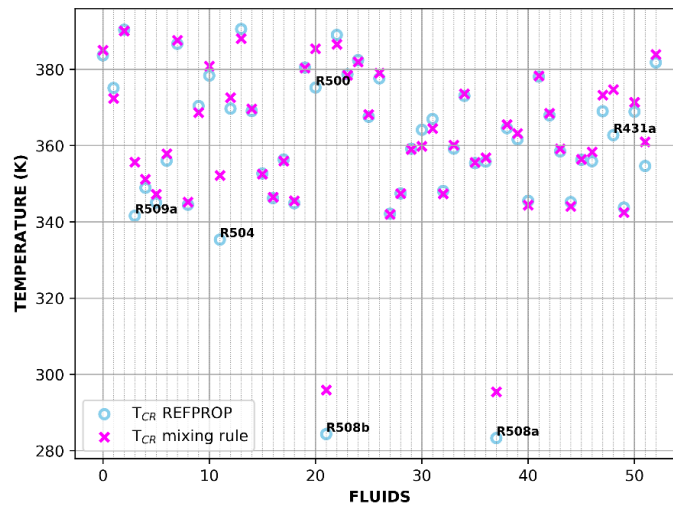


Figura 3-19: Temperatura critica calcolata con REFPROP e con la mixing rule Errore. L'origine riferimento non è stata trovata., per le 53 miscele commerciali.

Per tali miscele, in **Figura 3-20**, si è quantificato l'entità dell'errore assoluto commesso:

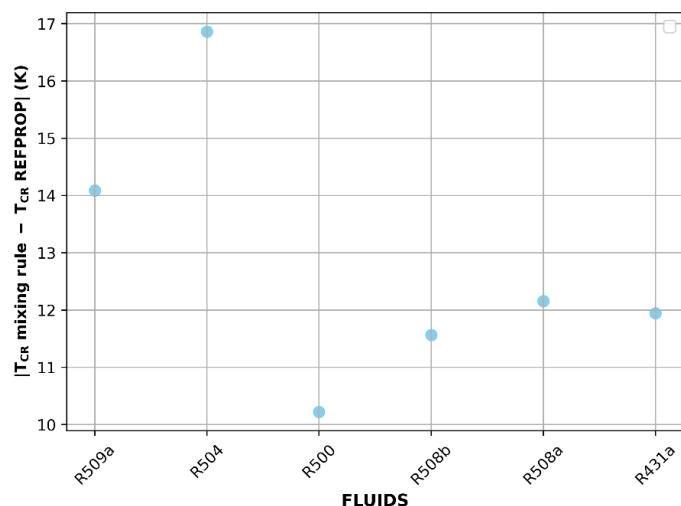


Figura 3-20: Miscele che presentano un errore assoluto di temperatura critica maggiore di 10 K.

Alcune di esse si posizionano nell'intorno della soglia di accettabilità (10 K), mentre l'R509a e l'R504 presentano un errore decisamente superiore: 14 K nel primo caso e 17 K nel secondo.

La stessa procedura viene applicata per la validazione del calcolo della pressione critica (**Equazione** Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.): in questo caso le miscele che presentano una buona correlazione con i valori reali sono nettamente inferiori (**Figura 3-21**). Va sottolineato che la mixing rule della pressione critica non trova un riscontro bibliografico, ma viene derivata sulla base della formulazione utilizzata per la temperatura critica.

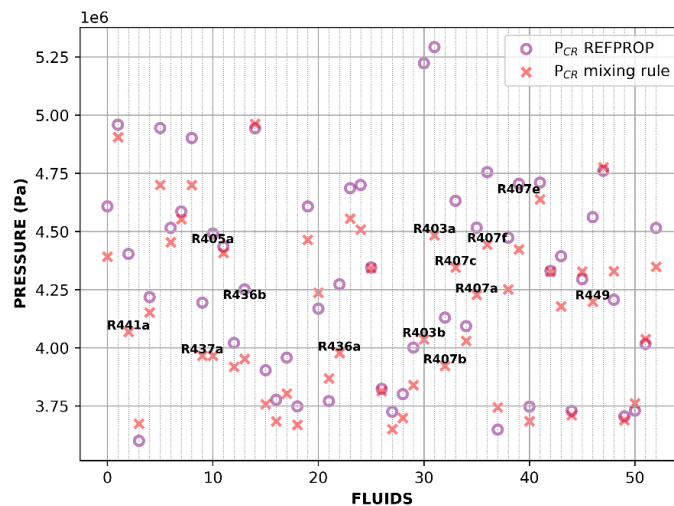


Figura 3-21: Pressione critica calcolata con REFPROP e con la mixing rule Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.), per le 53 miscele commerciali.

Nel caso di questa mixing rule, come per tutte le altre eccetto che per le temperature, la soglia di accettabilità è definita da un errore relativo del 5%. Andando ad analizzare le miscele che superano tale limite **Figura 3-22**, si nota come soltanto l'R405a, l'R403b e l'R403a presentino errore di calcolo nettamente superiore al 5%: complessivamente si può considerare tale mixing rule valida.

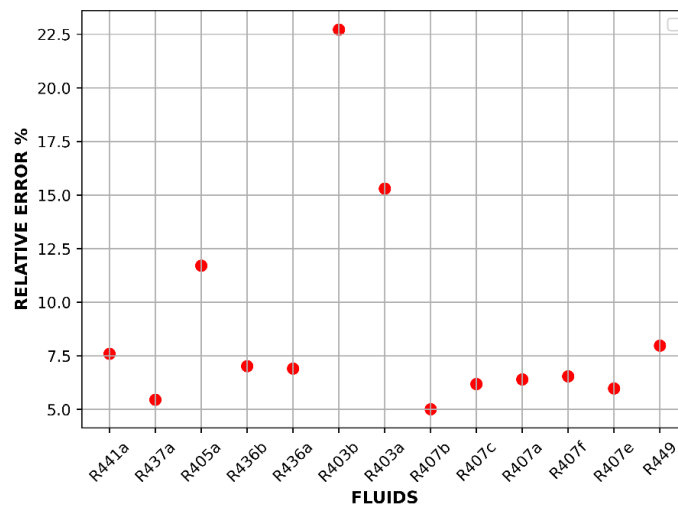


Figura 3-22: Miscele che presentano un errore relativo di pressione critica maggiore del 5 %.

L'ultima mixing rule trivial validata riguarda la massa molare: i valori calcolati con l'**Equazione** Errore. L'origine riferimento non è stata trovata. trovano una perfetta sovrapposizione con i dati di REFPROP:

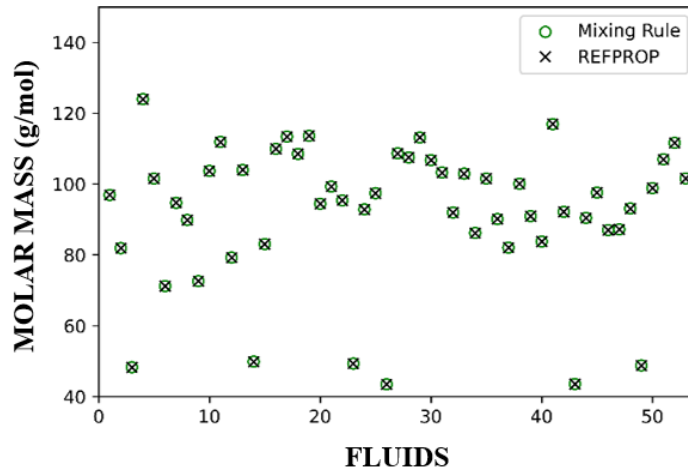


Figura 3-23: Massa molare calcolata con REFPROP e con la mixing rule. L'origine riferimento non è stata trovata., per le 53 miscele commerciali.

3.2.2 Validazione delle mixing rules non-trivial

La correttezza del calcolo delle mixing rules non-trivial influenza fortemente le simulazioni del modello ORC. Infatti, le regole di miscelazione trivial precedentemente illustrate rappresentano solo uno strumento utile per effettuare un confronto a posteriori con il fluido che si vuole sostituire e la miscela ottima identificata, mentre quelle non-trivial (oltre al suddetto compito) vengono impiegate per il calcolo delle proprietà termofisiche del fluido operatore all'interno del ciclo termodinamico.

Densità

Per il calcolo della densità sono stati utilizzati come input dapprima la pressione e l'intervallo di temperatura, e successivamente si è valutata in condizioni di saturazione. L'andamento della mixing rule (**Equazione** Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.) riproduce molto bene l'andamento effettivo di questa grandezza calcolata con REFPROP (**Figura 3-24**):

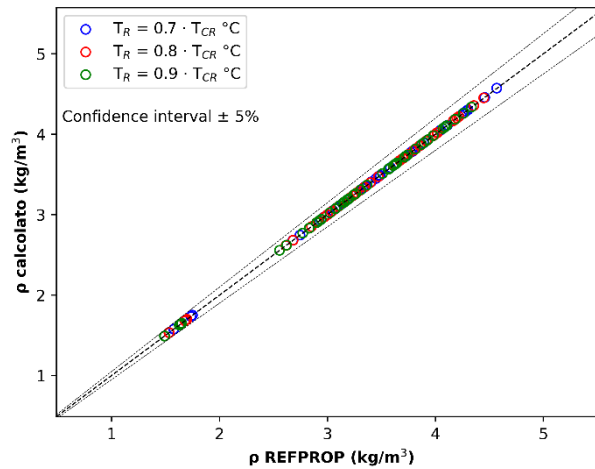


Figura 3-24: Parity plot tra la densità calcolata con la mixing rule Error. L'origine riferimento non è stata trovata. e calcolata con REFPROP, in funzione di temperatura e pressione.

A dimostrazione di ciò, in **Figura 3-25**, si riporta l'andamento della densità nel range $0.7 \cdot T_{CR}/0.8 \cdot T_{CR}$ per la miscela R414a:

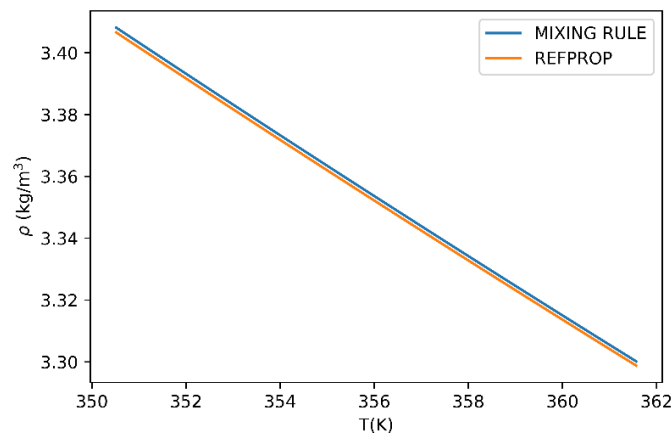


Figura 3-25: Andamento della densità calcolata con mixing rule e REFPROP nel range $0.7 \cdot T_{CR}/0.8 \cdot T_{CR}$ per la miscela R414a.

Anche in condizioni di saturazione, seppur mostra meno correlazione rispetto al caso precedente, il calcolo porta eccellenti risultati (**Error. L'origine riferimento non è stata trovata.**), non presentando alcuna miscela che fuoriesce dall'intervallo di confidenza:

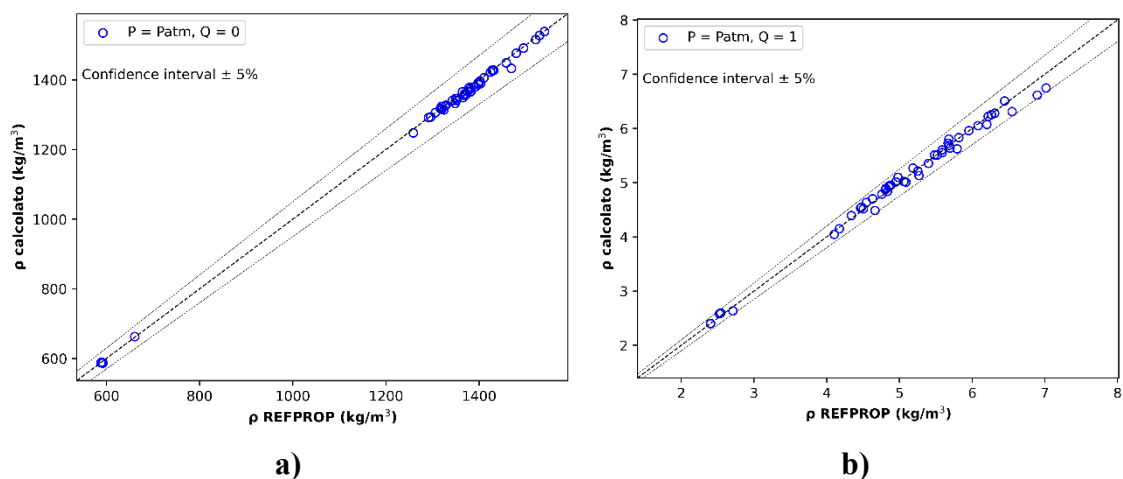


Figura 3-26: Parity plot tra la densità calcolata con la mixing rule (2-131) e calcolata con REFPROP, in condizione di liquido saturo (a) e vapore saturo secco (b)

Viscosità

In letteratura, sono presenti mixing rules più complesse rispetto a quella adottata per il calcolo della viscosità (**Equazione** Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.). Ad esempio, in [45] è riportato un modello molecolare che sfrutta per il calcolo della viscosità dinamica il momento di dipolo ed il fattore acentrico della molecola. Tuttavia, la formulazione proposta da *Grunberg* trova un giusto equilibrio tra semplicità ed accuratezza. Infatti, come si può vedere in **Figura 3-27**, gran parte dei punti cade nell'intervallo di confidenza del 5%:

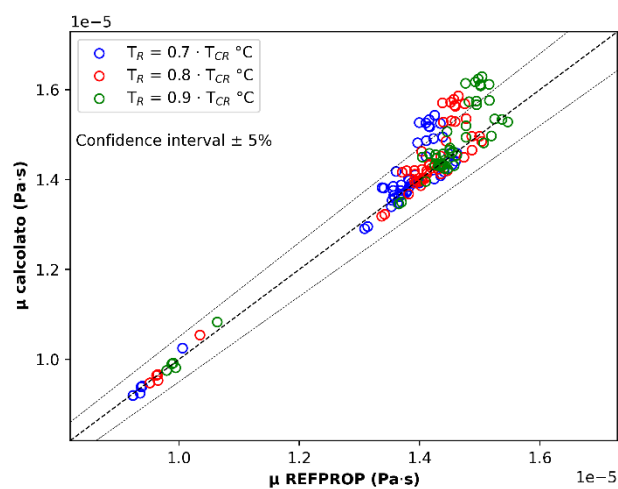


Figura 3-27: Parity plot tra la viscosità calcolata con la mixing rule Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.) e calcolata con REFPROP, in funzione di temperatura e pressione.

Le miscele che ne fanno eccezione sono le stesse per le tre temperature di validazione: R414a, R415a, R411b, R401a, R401b, R409a, R412a, R501, R414b. In ogni caso, si posizionano appena al di fuori del confine di accettabilità ed il massimo errore relativo commesso si registra per l'R415a ed è pari a 9.31%.

Le stesse osservazioni sono valide in condizione di saturazione, i cui parity plot sono riportati in **Figura 3-28**:

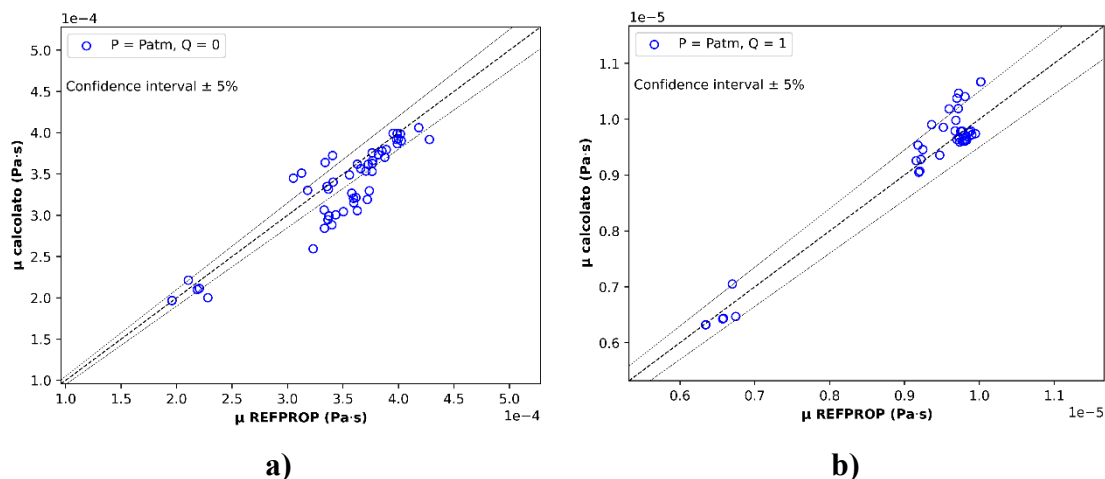


Figura 3-28: Parity plot tra la viscosità calcolata con la mixing rule Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.) e calcolata con REFPROP, in condizione di liquido saturo (a) e vapore saturo secco (b).

Dalla **Figura 3-28** si evince che la mixing rule applicata per le miscele in stato di vapore saturo secco trova miglior correlazione rispetto all'applicazione per liquidi saturi, dove parte dei fluidi che presentavano errore relativo maggiore del 5% in **Figura 3-27** seguono lo stesso andamento. Ciononostante, l'errore medio relativo del 6.4% commesso su tutti i fluidi fa sì che tale mixing rule sia valida anche per miscele in condizioni di liquido saturo.

Conducibilità termica

La conducibilità termica di per sé non rappresenta una proprietà fondamentale per confrontare la qualità di due diversi fluidi refrigeranti. Tuttavia, questa è impiegata nel calcolo del coefficiente di convezione negli scambiatori di calore, sia in funzione di temperatura e pressione che in condizioni di saturazione.

La mixing rule proposta nel seguente lavoro di tesi (**Equazione** Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.)) per tale proprietà non trova un riscontro bibliografico,

ma come fatto per la pressione critica, se ne deriva la formulazione sulla base di altre regole di miscelazione affidabili (avendo cura di definirla nel modo più semplice possibile per non gravare sul carico computazionale). Ne consegue che la corrispondenza con i valori esatti sarà molto variegata: per fluidi come l'R412a viene commesso un errore relativo maggiore del 33%, mentre per miscele come l'R407f si ottiene un ottimo riscontro, presentando un errore inferiore allo 0.5% per le tre temperature di validazione.

Quanto appena detto emerge chiaramente in **Figura 3-29**, dove la regola di miscelazione è validata in funzione di temperatura e pressione:

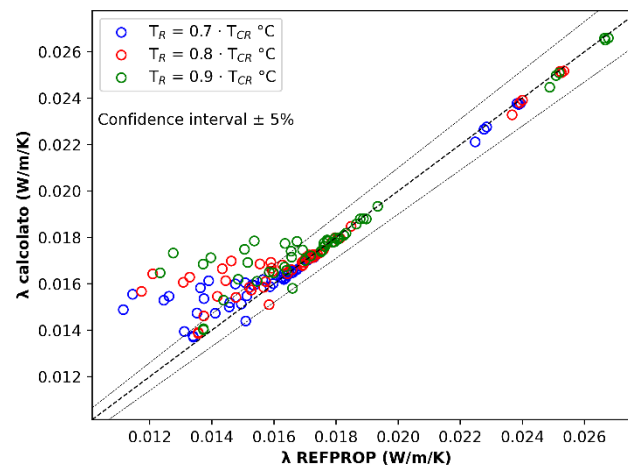


Figura 3-29: Parity plot tra la conducibilità termica calcolata con la mixing rule (Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.) e calcolata con REFPROP, in funzione di temperatura e pressione.

I fluidi che presentano errore relativo maggiore del 5% sono gli stessi elencati per la viscosità: a tali miscele si aggiunge l'R406a e l'R405a. In questo caso però l'errore commesso per tali miscele è nettamente superiore alla soglia imposta.

Al contrario, per i fluidi in condizione di saturazione, si registra una buona correlazione tra i valori calcolati e quelli ricavati da REFPROP (**Figura 3-30**):

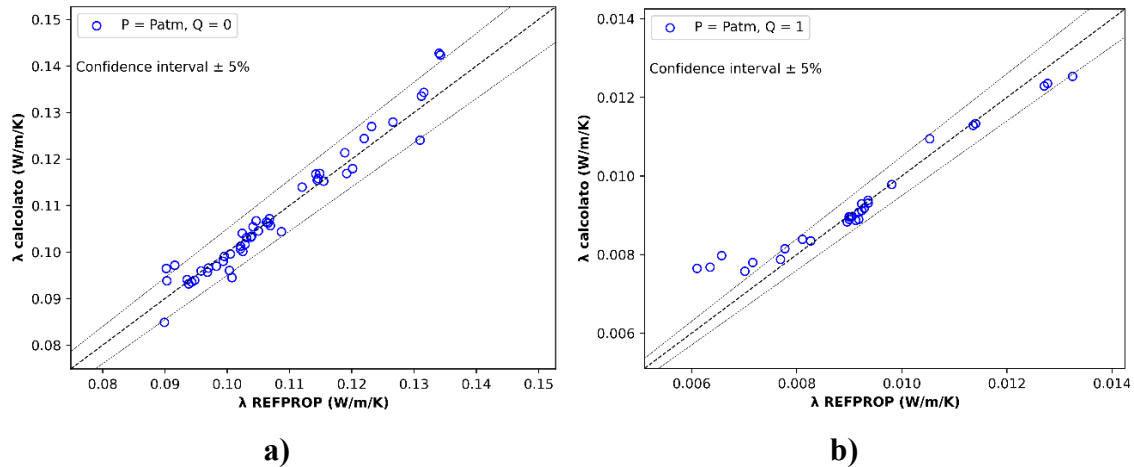


Figura 3-30: Parity plot tra la conducibilità termica calcolata con la mixing rule Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.) e calcolata con REFPROP, in condizione di liquido saturo (a) e vapore saturo secco (b).

Calore latente di vaporizzazione

Anche per il calore latente di vaporizzazione, in letteratura sono presenti formulazioni più complesse rispetto alla mixing rule adottata (**Equazione (2-136)**). Ad esempio, come dimostrato da *A. Tamir* [46], calcolando il calore latente di vaporizzazione secondo l'**Equazione (3-10)**, si trova un ottimo riscontro per numerosi idrocarburi:

$$HoV = R_0 \cdot z_v \cdot \frac{1}{\frac{1}{T_{sat}} - \frac{1}{T_{sat} - 0.5}} \cdot \log\left(\frac{P_{sat}(T)}{P_{sat}(T - 0.5)}\right) \quad (3-10)$$

dove R_0 è la costante universale dei gas, T_{sat} è la temperatura di saturazione corrispondente alla pressione di calcolo, P_{sat} è la pressione di saturazione corrispondente a T che è la temperatura di calcolo.

Come esposto più volte durante la trattazione, l'obiettivo di ridurre il tempo di calcolo durante le simulazioni ha portato ad optare per una mixing rules più semplice, definita come media pesata sui fluidi puri costituenti. In particolare, la media pesata viene fatta sull'entalpie in condizioni di vapore saturo secco e liquido saturo, da cui si ricava l'HoV facendone la differenza: $HoV = h_{vap} - h_{liq}$. Quindi è necessario validare dapprima la mixing rule definita per l'entalpia in condizioni di saturazione (utilizzata ad esempio nell'**Equazione (2-4)** per la determinazione del titolo) e successivamente l'HoV.

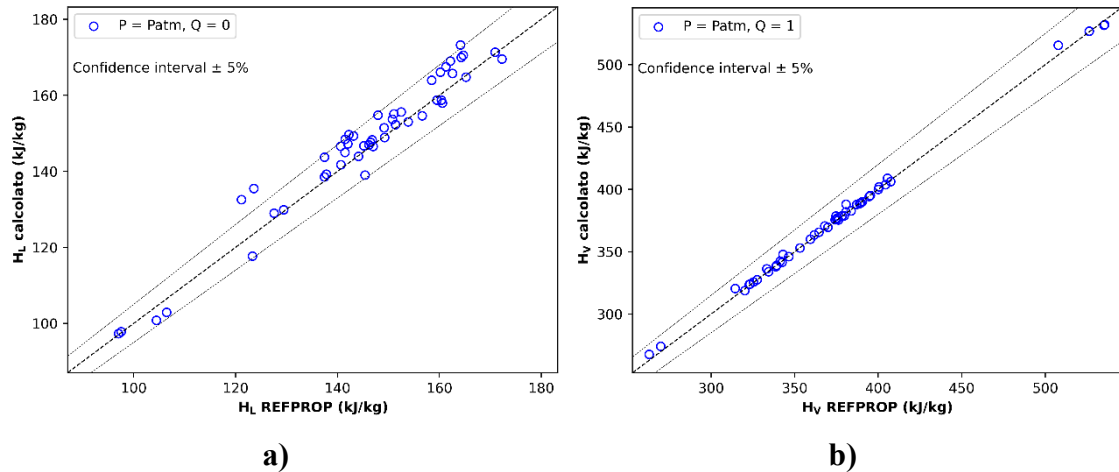


Figura 3-31: Parity plot tra l'entalpia calcolata con la mixing rule Errore. L'origine riferimento non è stata trovata. e calcolata con REFPROP, in condizione di liquido saturo (a) e vapore saturo secco (b).

Come si vede in **Figura 3-31**, l'entalpia in condizioni di liquido saturo presenta alcune miscele per cui viene commesso un errore superiore del 5%, anche per l'entalpia del vapore saturo secco si osservano degli scostamenti sensibili dalla diagonale principale, che indubbiamente porteranno ad un'amplificazione dell'errore nel calcolo dell'HoV.

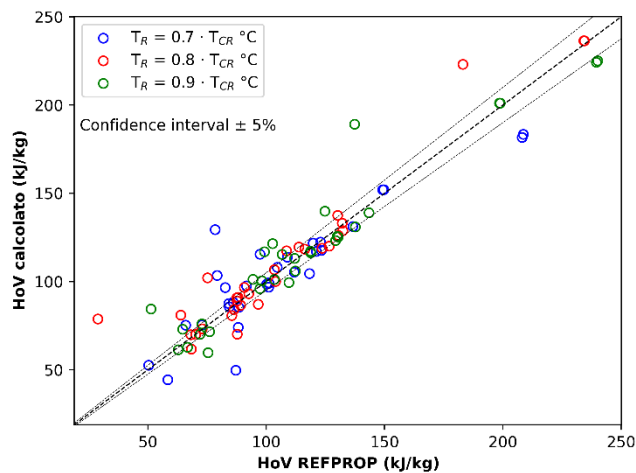


Figura 3-32: Parity plot tra il calore latente di vaporizzazione calcolato con la mixing rule (2-136) e calcolato con REFPROP.

In **Figura 3-32** si vede che, come ci si aspettava, l'errore commesso per alcune miscele è rilevante: ad esempio l'R500 per $T = 0.8 \cdot T_{CR}$ presenta un errore relativo pari a 35%. Inoltre, all'aumentare della temperatura sono sempre meno le miscele che partecipano al

processo di validazione, e per queste l'errore riscontrato aumenta notevolmente all'aumentare della temperatura.

In **Figura 3-33**, viene evidenziato come per l'R500 per una temperatura adimensionale che va da 0.7 a 0.8, l'errore resta costantemente elevato, mentre per miscele come R417b l'andamento dell'HoV si sovrappone a quello calcolato con REFPROP:

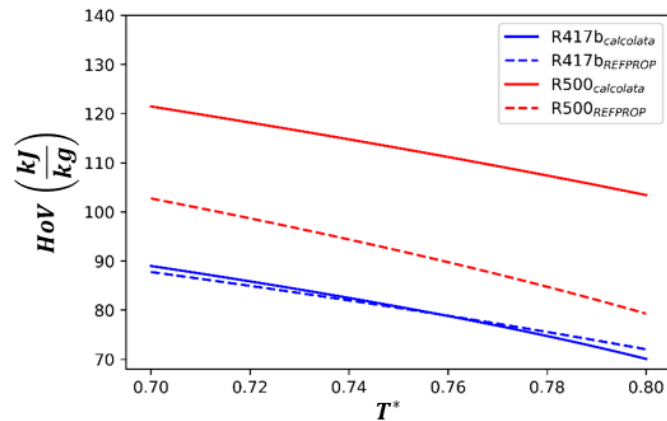


Figura 3-33: Andamento dell'HoV calcolato tramite mixing rule per le miscele R417b e R500 e con la grandezza ricavata da REFPROP.

Calore specifico a pressione e volume costante

L'ultima mixing rules da validare riguarda il calore specifico a pressione (**Equazione** Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.) e a volume costante (**Equazione** Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.).

In **Figura 3-34** sono riportati i parity plot delle proprietà calcolate in funzione di temperatura e pressione:

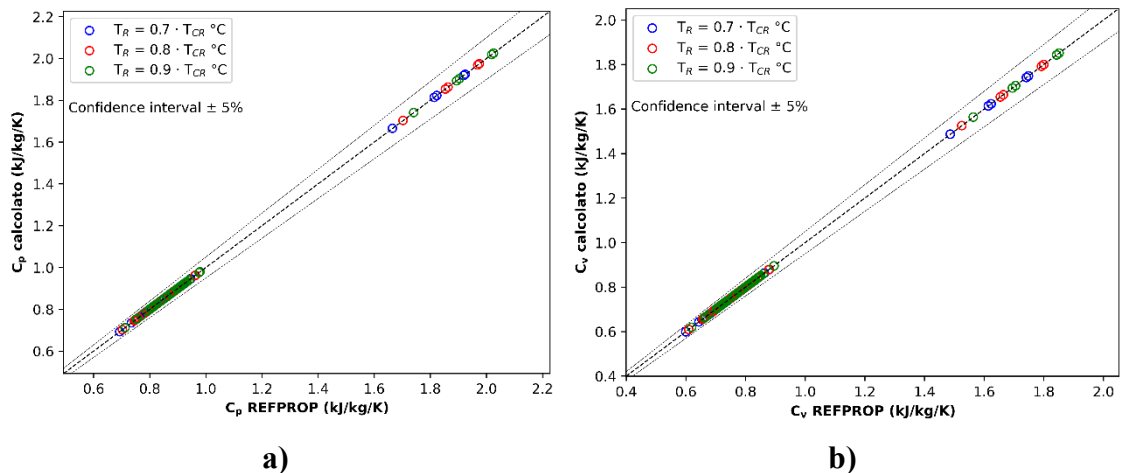


Figura 3-34: Parity plot tra il calore specifico a pressione costante calcolato con la mixing rule Errore. L'origine riferimento non è stata trovata, e calcolato con REFPROP (a); parity plot tra il calore specifico a volume costante calcolato con la mixing rule Errore. L'origine riferimento non è stata trovata, e calcolato con REFPROP (a); entrambe le proprietà sono calcolate in funzione di temperatura e pressione.

Mentre in **Figura 3-35** sono riportati i parity plot per entrambe le proprietà in condizioni di saturazione:

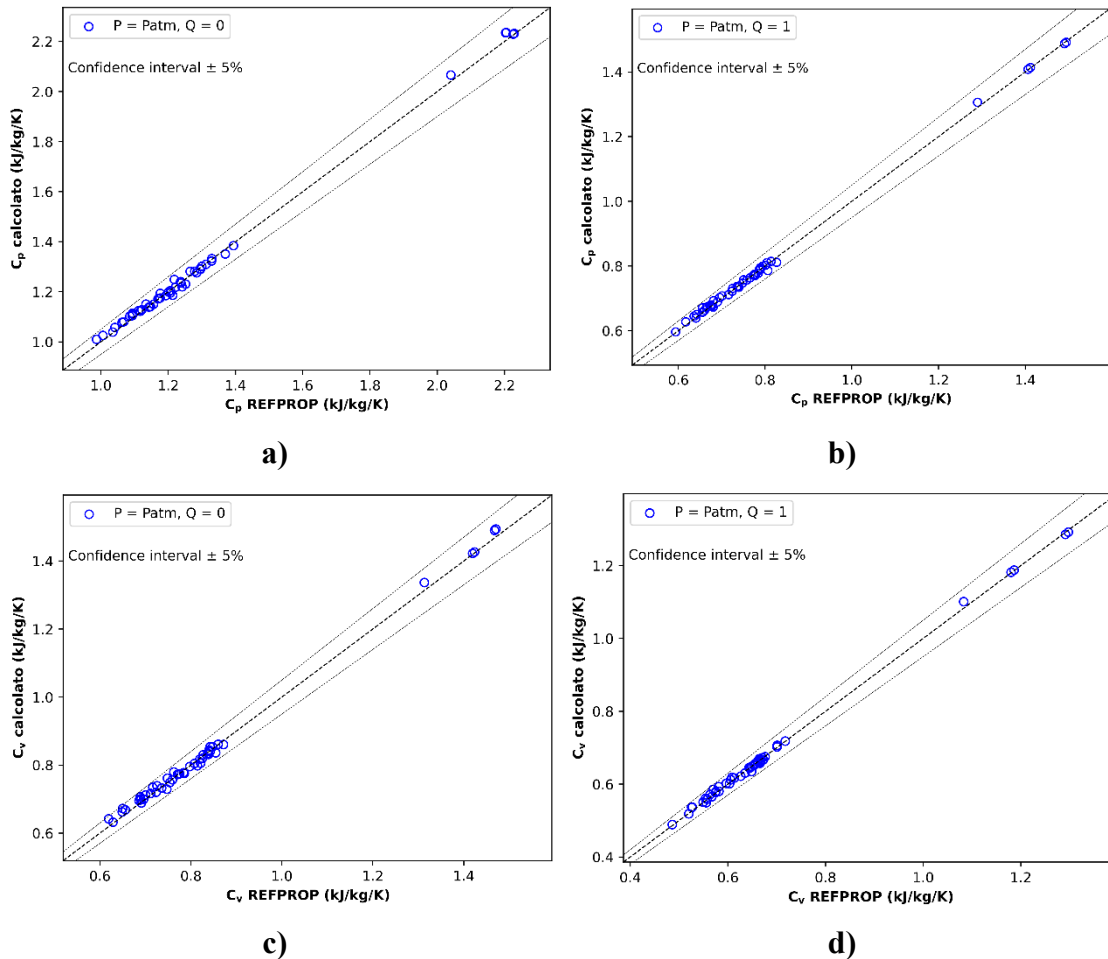


Figura 3-35: Parity plot tra il calore specifico a pressione costante calcolato con la mixing rule Errore. L'origine riferimento non è stata trovata, e calcolato con REFPROP, in condizione di liquido saturo (a) e vapore saturo secco (b); parity plot tra il calore specifico a volume costante calcolato con la mixing rule Errore. L'origine riferimento non è stata trovata, e calcolato con REFPROP, in condizione di liquido saturo (c) e vapore saturo secco (d);

Sia dalla **Figura 3-34** che dalla **Figura 3-35** si evince che il calore specifico a pressione ed a volume costante presentano un andamento pressoché simile, trovando perfetta correlazione con i dati sperimentali.

3.3 Validazione delle mixing rules complesse

Glide

Nel corso della trattazione si è rimarcata più volte l'importanza del glide nei sistemi ORC. Si ricorda, che esso è definito come differenza tra la temperatura di bolla e quella di rugiada del fluido a pressione costante (**Equazione** Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.), di conseguenza è necessario validare l'accuratezza del calcolo di quest'ultime prima di constatare la precisione del modello complessivo.

Nella validazione delle temperature caratteristiche dell'impianto e della temperatura critica di una miscela, il limite di accettabilità era stato imposto in corrispondenza di un errore assoluto di 10 K rispetto ad i dati sperimentali. Poiché i modelli di calcolo per la temperatura di saturazione del liquido e del vapore sono impiegati oltre che nella definizione del glide anche singolarmente (ad esempio nelle funzioni che modellano gli scambiatori di calore), è necessario effettuare una distinzione sull'accuratezza che si vuole raggiungere nelle due situazioni. Nel caso in cui i modelli per il calcolo di $T_{SAT,V}$ e $T_{SAT,L}$ vengano utilizzati singolarmente, la soglia di validità è imposta a 10 K, coerentemente con le precedenti trattazioni. Invece, nel caso in cui vengano impiegati per il calcolo del glide, è necessario scegliere un limite più stringente, per evitare che l'errore commesso nella determinazione delle due temperature possa falsarne eccessivamente la misura. Pertanto, si è scelta come tolleranza da non superare una temperatura di 5 K.

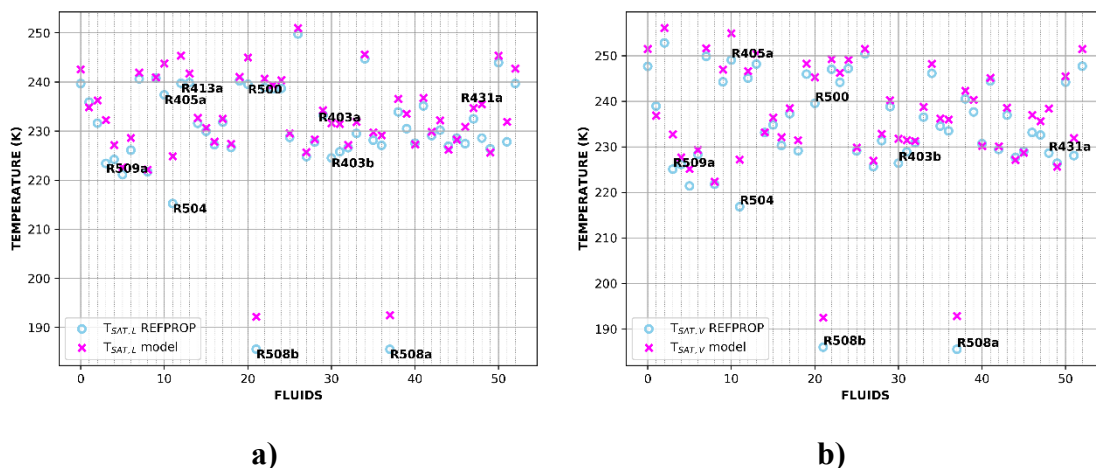


Figura 3-36: Corrispondenza tra i valori calcolati per la temperatura di rugiada (a) e di vaporizzazione (b) con quelli ricavati da REFPROP.

In **Figura 3-36** viene rappresentata la corrispondenza tra i valori calcolati con il modello numerico per la temperatura di rugiada **(a)** e di vaporizzazione **(b)**, con quelli ricavati da REFPROP, etichettando le miscele che presentano un errore assoluto maggiore di 5 K. Dall'analisi dei grafici emerge che le miscele soggette ad errori rilevanti sono le stesse per entrambi i modelli di calcolo, ad eccezione dell'R413a e l'R403a che compaiono soltanto nella validazione della temperatura di rugiada.

Per i fluidi che fuoriescono dal range di accettabilità del calcolo, in **Figura 3-37** si riporta l'andamento dell'errore assoluto commesso:

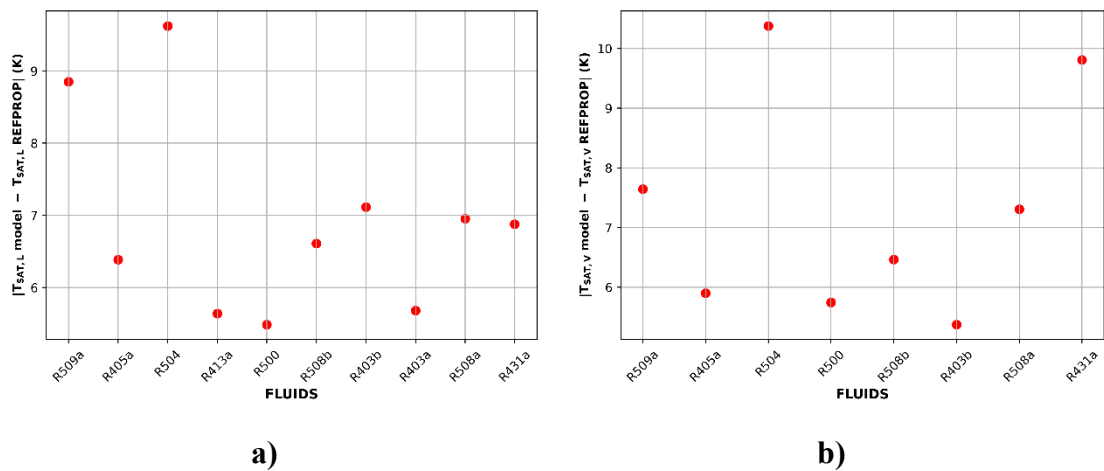


Figura 3-37: Miscele di fluidi che presentano un errore assoluto maggiore di 5 K nel calcolo della temperatura in condizioni di saturazione.

L'errore assoluto è confinato al di sotto dei 10 K, ad eccezione della temperatura di bolla dell'R504 che supera leggermente la soglia. Di conseguenza, quando i modelli vengono applicati singolarmente si trova un buon riscontro con i risultati esatti. Quando invece vengono applicati per il calcolo del glide, essendo la soglia imposta più stringente, tali errori non possono essere trascurati.

Inoltre, va notato che la maggior parte delle miscele per cui il modello commette un errore elevato, sono risultate problematiche anche nella validazione delle altre grandezze fondamentali. Di conseguenza, si può ipotizzare che la perdita di informazione sia dovuta ad una caratteristica che accomuna tali miscele, ossia la composizione chimica dei fluidi costituenti. Infatti, analizzando attentamente la **Figura 3-37**, emerge che si commette un errore di calcolo consistente quando si ha a che fare con: i) miscele binarie contenenti un

PFC (come l'R508a e l'R508b), ii) miscele ternarie di idrocarburi e PFC (come l'R413a, l'R403a, e l'R403b), iii) miscele contenenti CFC (come l'R500).

Pertanto, nella definizione della palette del processo di ottimizzazione, verranno esclusi i fluidi appartenenti a famiglie come i CFC e i PFC per un duplice motivo: sia per l'elevato errore di calcolo che inducono nelle regole di miscelazione, sia per l'elevato valore di GWP che li caratterizza.

Al termine di queste considerazioni, è giunto il momento della validazione del modello per il calcolo del glide (**Figura 3-38**): in questo caso l'errore assoluto massimo è stato limitato ulteriormente ad una temperatura di 2 K.

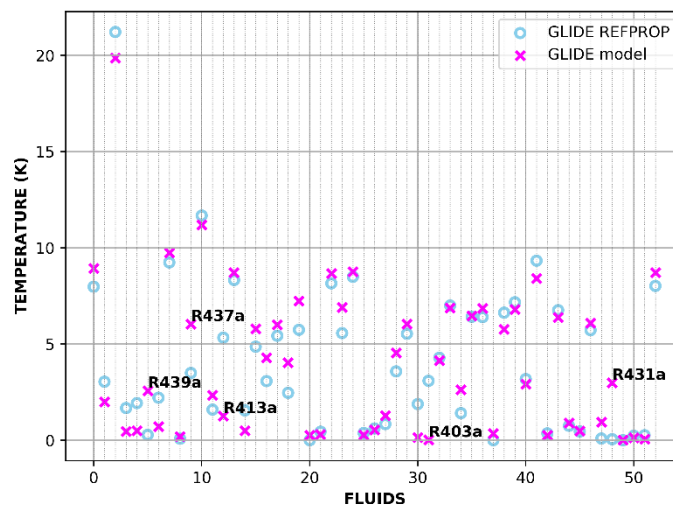


Figura 3-38: Corrispondenza tra i valori ricavati con il modello di calcolo per il glide con quelli ricavati da REFPROP.

Sono soltanto quattro le miscele che oltrepassano il limite imposto, tre delle quali oggetto della precedente osservazione sulla composizione chimica. Le restanti due, ovvero l'R439a e l'R437a presentano un errore inferiore a 2.6 K, collocandosi sul confine del limite fissato. Pertanto, la precisione di questo modello fa sì che possa essere usato nel processo di ottimizzazione.

Complessità molecolare

La procedura di validazione per la complessità molecolare segue lo stesso modus operandi visto finora: ne verrà confrontata la precisione in un parity plot tra i risultati

ottenuti dal modello di calcolo formulato nel sottoparagrafo Errore. L'origine riferimento non è stata trovata. con quelli ricavati da REFPROP (**Figura 3-39**):

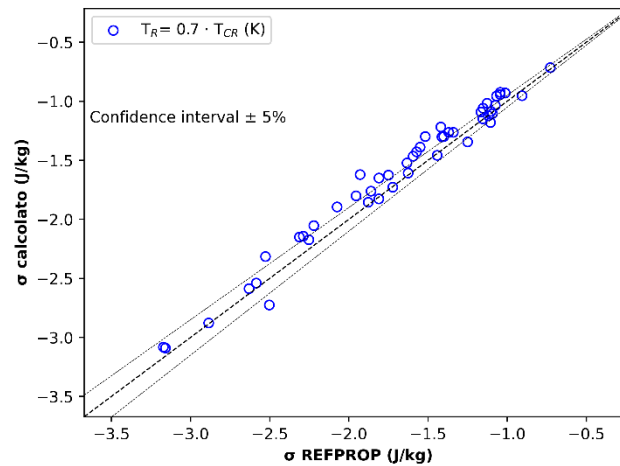


Figura 3-39: Parity plot tra la complessità molecolare calcolata con l'Equazione Errore. L'origine riferimento non è stata trovata. e calcolata con REFPROP.

La **Figura 3-39** mostra che il valore di σ è negativo per tutte le miscele che partecipano al processo di validazione, suggerendo che queste diano luogo ad un'espansione umida. Inoltre, si vede che, nonostante la buona correlazione tra i dati ($R^2 = 0.97$), gran parte dei punti cade sul confine dell'intervallo di confidenza. Mentre per le altre regole di miscelazione questo non rappresentava un problema significativo, in questo caso commettere un errore maggiore del 5% può risultare inaccettabile. In quanto, a seconda dell'entità dell'errore, porterebbe a considerare una miscela secca con valore di σ vicino a 0 come una miscela isoentropica o addirittura umida.

Per capire quanto l'errore commesso porti ad un'errata classificazione del fluido operatore da utilizzare in un impianto, è necessario effettuare un'analisi più dettagliata. Esaminando la composizione chimica dei fluidi che presentano errore significativo non si è trovata alcuna caratteristica che potesse accomunarli. In quanto, oltre ad alcune miscele come l'R500 e l'R508a riscontrate problematiche per la validazione di varie mixing rules, sono presenti una moltitudine di fluidi che non presentano nessun legame apparente. Pertanto, l'opzione più accreditata è che l'inesattezza del calcolo sia causata dal coinvolgimento di altre mixing rules soggette ad incertezze (come l'HoV ed il calore specifico a pressione costante) nella determinazione della complessità molecolare.

Successivamente, si è provato a tracciare il diagramma T-s per i fluidi che presentano errore maggiore, per verificare quanto si discostasse dai dati sperimentali. Come esposto precedentemente, un fluido che spesso induce ad un errore di calcolo significativo è l'R500. Infatti, anche in questo caso l'errore relativo associato ad esso è del 7.4%, portando ad un valore di $\sigma_{calcolato} = -1.34$ anziché $\sigma_{REFPROP} = -1.25$. In **Figura 3-40**, si riporta il diagramma T-s tracciato per la miscela in questione (la parte superiore della campana non viene visualizzata per la limitazione di CoolProp enunciata nel paragrafo **Validazione delle mixing rules**):

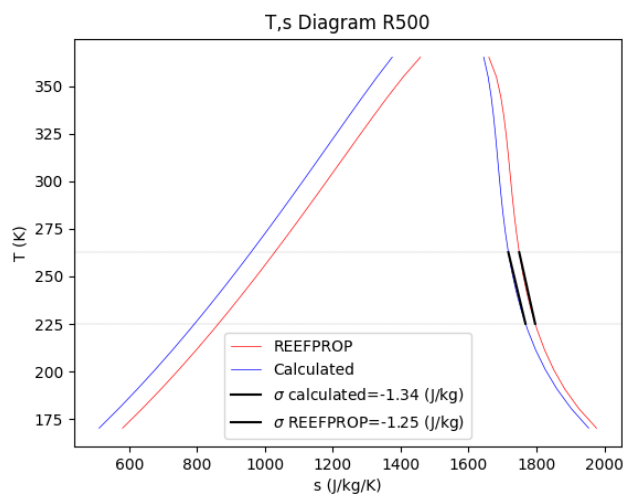


Figura 3-40: Diagramma T-s per l'R500 calcolato con l'Equazione Errore. L'origine riferimento non è stata trovata. e con REFPROP.

Dal grafico emergono due aspetti principali:

- Il diagramma T-s tracciato utilizzando l'Equazione (2-171) e l'Equazione Errore. L'origine riferimento non è stata trovata. (indicato in blu) segue con esattezza l'andamento di quello ricavato da REFPROP (indicato in rosso). Inoltre, si nota che la curva limite superiore ed inferiore risultano traslate verso valori più bassi di entropia: tale fenomeno non è dovuto ad un errore di calcolo ma alla definizione stessa di entropia. Essendo quest'ultima una funzione di stato, viene definita rispetto ad un valore di riferimento arbitrario; quindi, avendo scelto un riferimento differente da quello implementato in REFPROP, la campana risulterà spostata.
- Seppur viene commesso un errore rilevante nel calcolo della complessità molecolare, l'andamento della curva limite superiore (e quindi la sua derivata

rispetto l'entropia) rispecchia la natura “wet” del fluido usato, non perdendo di accuratezza. A valere di tale affermazione, in **Figura 3-41**, viene riportato un dettaglio della curva di vapore saturo dell'R500:

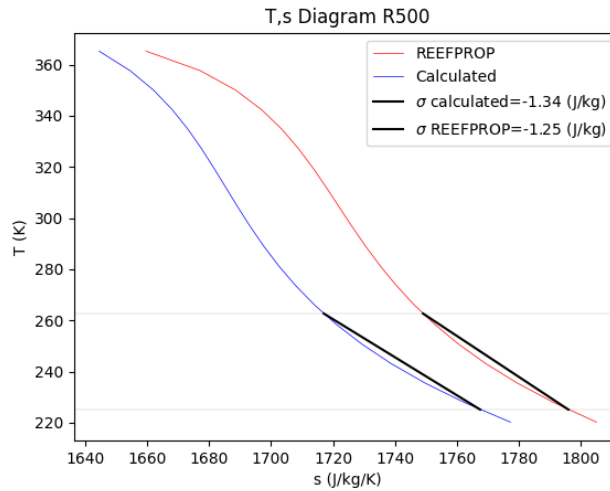


Figura 3-41: Curva limite superiore del diagramma T-s della miscela R500.

In conclusione, tale modello di calcolo seppur non risulta particolarmente accurato per ottenere un valore esatto della complessità molecolare, è idoneo per una classificazione semplicistica del fluido operatore da utilizzare, basandosi sul solo segno assunto dalla complessità molecolare.

3.4 Identificazione del surrogato ottimo

3.4.1 Configurazione dell'algoritmo Bayesiano

Il processo di ottimizzazione inizia definendo i target che la funzione multi-obiettivo deve massimizzare. L'intento è trovare una miscela a basso GWP che mantenga le caratteristiche prestazionali dell'impianto micro-ORC quando in esso viene impiegato l'R134a come fluido operatore. Pertanto, i target che l'algoritmo deve inseguire sono: i) la potenza netta erogata \dot{W}_{net} , ii) il rendimento netto dell'impianto η_{net} , iii) l'indice *BWR* (ossia la potenza assorbita dalla pompa rispetto a quella erogata dall'espansore). È chiaro che, per motivi legati al tempo delle simulazioni, l'ottimizzazione non può riguardare

tutte le 124 prove sperimentali utilizzate per la validazione del modello numerico. Di conseguenza si sceglie una singola condizione di riferimento da ottimizzare e successivamente il surrogato ottimo identificato verrà testato in un ampio range di condizione operative per verificarne la validità.

Per indirizzare il processo all'individuazione di una soluzione affidabile, è stata scelta come condizione di riferimento da ottimizzare quella che minimizza l'errore commesso sui parametri di output (\dot{W}_{net} , η_{net} , BWR) rispetto ad i test sperimentali. In questo modo sono stati identificate le variabili di input, riportate in **Tabella 3-8**, per la funzione che modella il sistema ORC:

INPUT	
n_{loads} [-]	15
$\dot{m}_{H2O_{hot}}$ [l/s]	2.05
$T_{inH2O_{hot}}$ [°C]	74.82
$\dot{m}_{H2O_{cold}}$ [l/s]	2.6
$T_{inH2O_{cold}}$ [°C]	19.39
ΔT_{SC} [°C]	3.14
ΔT_{SH} [K]	7.33
T_{amb} [°C]	18.08

Tabella 3-8: Condizioni operative di riferimento utilizzate nel processo di ottimizzazione.

Si ricorda che un altro input della funzione è rappresentato dal fluido operatore: iterazione dopo iterazione verrà fornita al modello ORC l'i-esima miscela candidata ad essere il surrogato ottimo, calcolandone le condizioni operative e le prestazioni dell'impianto.

In riferimento ad i dati riportati in **Tabella 3-8**, vengono individuati i valori elencati in **Tabella 3-9** per le proprietà target:

TARGET	
\dot{W}_{net} [W]	630.81
η_{net} [-]	0.02

BWR [-]	0.47
----------------	------

Tabella 3-9: Valori dei target da inseguire nel processo di ottimizzazione.

Come mostrato nel paragrafo **Ottimizzazione Bayesiana**, ad ogni target viene associato un peso con l'intento di conferire ad ogni proprietà la giusta importanza. Al fine di convergere verso un risultato statisticamente esatto, il processo di ottimizzazione viene eseguito in serie più di una volta. La convergenza è garantita quando le frazioni in massa ed i fluidi costitutivi delle miscele che mostrano un alto valore della funzione obiettivo, confluiscono verso soluzioni simili. Ad ogni “run” del codice ci si accorge di quali target l'algoritmo tende a penalizzare. Secondo tale osservazione, si attribuiscono i vari pesi: nella prima simulazione è stata data la stessa importanza ad ogni proprietà (i pesi sono stati posti tutti uguali ad uno). Successivamente si è scelto di porre in primo luogo l'inseguimento del rendimento netto, il cui peso è stato posto uguale a 2, ed in secondo piano la potenza netta ed il BWR, i cui pesi sono settati rispettivamente ad 1.5 ed 1. Un altro parametro concorre alla definizione della funzione obiettivo: la “*simplicity*”. Tale grandezza ha lo scopo di penalizzare le miscele troppo complesse: il suo peso è mantenuto costante ad ogni simulazione, attribuendogli come valore 0.5.

Una volta definite le proprietà target, bisogna scegliere i vincoli secondari denominati “*light constraints*”. In questo caso si sceglie come valore di soglia un GWP di 750 e un glide di 2 K. Volendo sostituire un fluido puro, si incoraggia l'algoritmo a cercare soluzioni comprendenti miscele azeotropiche. Infatti, come riportato in [9], [34] l'utilizzo di miscele zeotropiche, seppur posso incrementare le prestazioni dell'impianto, prevede molteplici accortezze. Innanzitutto, presentare un glide diverso da zero potrebbe penalizzare la potenza prodotta dall'espansore a favore di un incremento della potenza assorbita dalla pompa (e quindi aumentare il BWR); in secondo luogo bisogna prevedere una variazione di composizione della miscela durante l'evaporazione/condensazione, quindi in caso di fughe accidentali, sarebbe difficile stabilire la composizione del fluido da reintegrare.

L'algoritmo Bayesiano è sottoposto ad un'iniziale fase di esplorazione del dominio delle soluzioni, per poi concentrarsi sui punti in cui si registra il minor errore commesso. Affinché sia raggiunta la convergenza il profilo dell'errore medio relativo deve presentare

l'andamento mostrato in **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.**: pertanto, è necessario impostare il numero di iterazioni da dedicare alla fase iniziale di esplorazione casuale ed a quella di raffinamento della soluzione. In questo caso si è scelto di ripartire le due fasi in 50 e 200 iterazioni. Altre combinazioni potrebbero essere testate: si è visto che dedicando 100 iterazioni alla fase di “esplorazione guidata” l'algoritmo non raggiunge l'adeguata convergenza, mentre per 500 iterazioni il risultato è pressoché simile a quello ottenuto con 200 [36]. Scegliere come ripartire le iterazioni “random” e quelle guidate, è un punto molto delicato, soprattutto quando si utilizzano funzioni obiettivo complesse come quella del sistema ORC. Infatti, ad ogni iterazione dell'ottimizzatore, la funzione ORC esegue numerosi cicli per identificare le condizioni operative dell'impianto legate alla miscela testata. Quest'operazione potrebbe richiedere molto tempo: è necessario dunque trovare un giusto compromesso tra accuratezza del calcolo e carico computazionale.

Un ultimo parametro da settare, prima del lancio dell'ottimizzatore, riguarda la palette di fluidi utilizzata. In questo caso, la ricerca della miscela ottima viene fatta esplorando un dominio di soluzioni comprendenti lo stesso R134a. Per limitare l'esplorazione di miscele composte prevalentemente da questo fluido, si fa uso della *handle function* “*bound*” per indirizzare l'algoritmo verso la ricerca di soluzioni con una percentuale in massa di R134a non superiore al 50%. Infine, se durante le simulazioni si identificano alcune miscele che premiano la funzione obiettivo, è possibile indirizzare l'algoritmo all'esplorazione di tale soluzione, prima che l'ottimizzatore inizi la ricerca.

3.4.2 Analisi dei risultati

Al termine delle cinque simulazioni effettuate, il miglior test di ottimizzatore presenta 113 miscele che sottostanno al vincolo di GWP e ΔT_G . Tra queste, la funzione obiettivo varia da un valore minimo di 45.8 ad un massimo di 93.3. Al fine di concentrare l'analisi sulle soluzioni più rilevanti, si è scelto di analizzare le sole miscele che presentano $F > 60$.

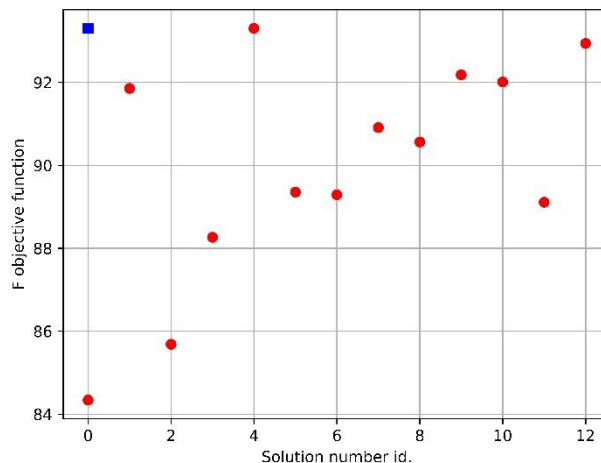


Figura 3-42: Andamento della funzione obiettivo in funzione del numero di iterazioni. Il simbolo blu rappresenta le soluzioni ottimali, i simboli rossi le soluzioni sub-ottimali.

In **Figura 3-42** si nota che le soluzioni rilevanti sono relativamente poche rispetto all'ampio dominio esplorato, e tutte presentano valore della funzione obiettivo molto elevato.

In particolare, in **Figura 3-43** sono riportate le 14 miscele in funzione della propria composizione in massa:

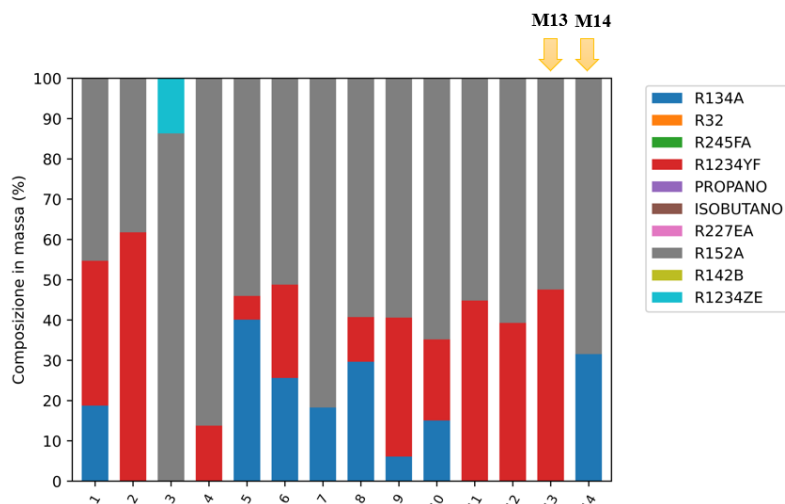


Figura 3-43: Composizioni in massa delle miscele generate dall'ottimizzatore Bayesiano in sostituzione all'R134a.

Ogni barra del grafico rappresenta le varie miscele premiate dall'ottimizzatore, i cui puri costituenti sono elencati dalla legenda. Le soluzioni riportate, sono elencate in ordine

crescente in base al valore che assume la funzione obiettivo. Pertanto, la prima miscela ne presenta il valore più basso, pari a 69.96, mentre l'ultima miscela denominata "M14" corrisponde alla soluzione migliore, con $F = 93.3$. L'M14 è una miscela binaria composta dal 68% di R152a (un HFC) e dal 32% di R134a. Si può notare come, in 8 delle 14 miscele riportate, viene impiegato l'R134a: da una composizione minima del 6% per la miscela 9 ad una composizione massima pari al 40% per la miscela 5. Tale risultato deriva dal tentativo dell'algoritmo di emulare le prestazioni termodinamiche dell'impianto, che trovano indubbiamente il miglior riscontro nel fluido che le genera. Ciononostante, in alcune di queste, vengono raggiunti valori molto elevati della funzione obiettivo senza l'impiego dell'R134a. Un esempio lampante è costituito dalla miscela 13 (denominata M13) che considereremo la soluzione di sub-ottimo. Quest'ultima è composta dal 48% di R1234yf (un HFO) e dal 52% di R152a e presenta un valore della funzione obiettivo di 92.94: tale valore la rende estremamente competitiva con il surrogato ottimo. Un'ultima osservazione che si può fare in merito alla **Figura 3-43**, riguarda la totale assenza di alcuni fluidi presenti nella palette. Si sta facendo riferimento a refrigeranti come l'R245fa, R142b e l'R32, che dato il loro alto valore di GWP (rispettivamente 1030, 2310, e 675) tendono ad essere sempre esclusi dal processo di ottimizzazione.

Un'ulteriore comparazione tra le miscele individuate, può essere fatta sulla base della specie di appartenenza.

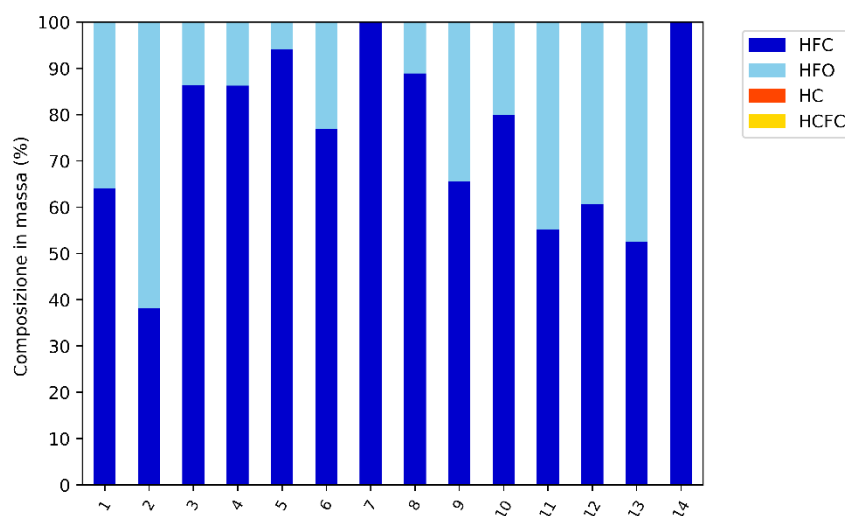
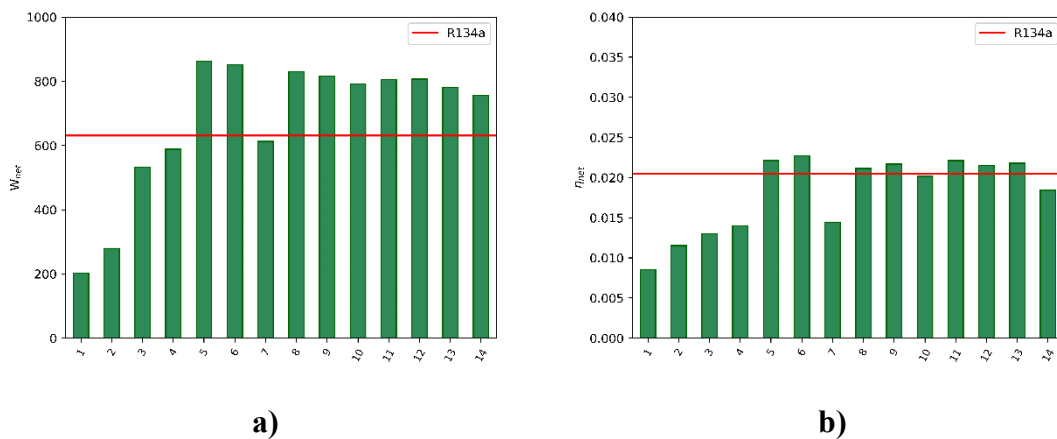
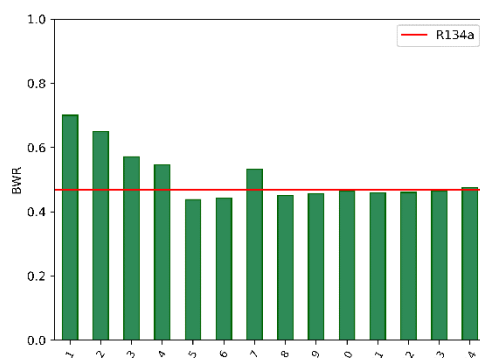


Figura 3-44: Famiglie di fluidi organici usate per comporre la miscela ottima in sostituzione dell'R134a.

In **Figura 3-44** risulta evidente, che tutti i surrogati designati in sostituzione dell'R134a sono miscele binarie o ternarie di HFC ed HFO. Tale risultato era prevedibile, in quanto per motivi di compatibilità con l'infrastruttura esistente soltanto un fluido appartenente alla stessa famiglia dell'R134a (ossia gli HFC) può garantire la stessa efficienza energetica. Infatti, l'R152a viene impiegato abbondantemente in tutte le 14 soluzioni. Per quanto riguarda gli HFO, tali fluidi sono noti per il basso GWP che li caratterizza, non compromettendo le prestazioni termodinamiche dell'impianto. Uno dei fluidi particolarmente indicato per le “miscele di nuova generazione” è l'HFO-1234ze(E). Infatti, nella miscela 3, seppur presente in piccole quantità (20% in massa), fa sì che la funzione obiettivo raggiunga un valore di 85.69. Un altro dato che emerge dalla **Figura 3-44**, oltre l'assenza di HCFC a causa del loro elevato valore di GWP, è il mancato utilizzo di idrocarburi nella formulazione del surrogato. Seppur tali fluidi non vengono rappresentati in figura, sono presenti in molte delle 113 miscele derivanti dal processo di ottimizzazione. Tuttavia, le soluzioni a cui ci si sta riferendo, presentano un valore irrilevante della funzione obiettivo, generalmente inferiore a 60.

Una volta analizzata la composizione del surrogato ottimo e sub-ottimo, si passa a verificare le loro prestazioni nell'impianto.





c)

Figura 3-45: Potenza netta (a), rendimento netto (b) e BWR (c) relative alle 14 miscele identificate in sostituzione dell'R134a.

In **Figura 3-45** si osserva che tali miscele non inducono un significativo miglioramento del ciclo termodinamico ma sicuramente offrono prestazioni paragonabili all'R134a. Il target che viene premiato dall'ottimizzatore è senza dubbio la potenza netta (**Figura 3-45a**): 9 miscele permettono di erogare all'incirca 200 W in più rispetto alla condizione di riferimento. D'altra parte, parallelamente all'incremento della potenza elettrica erogata aumentano i consumi della pompa. Infatti, l'indice BWR (**Figura 3-45b**) si mantiene pressoché costante sul livello dell'R134a, presentando in alcuni casi un valore decisamente più elevato. L'aumento del rendimento netto rappresenta una delle principali sfide nell'ambito dei sistemi ORC, soprattutto nel campo della microgenerazione. Pertanto, seppur di pochi punti percentuali (**Figura 3-45c**), l'incremento che se ne ottiene rappresenta decisamente un importante traguardo. A tale risultato arreca ancora più valore l'ottenimento di un rendimento maggiore per la soluzione priva di R134a rispetto all'M14. A tal proposito, in **Tabella 3-10**, sono riportati i valori delle proprietà target per la miscela di ottimo e sub-ottimo e sono stati confrontati con i valori assunti per l'R134a:

	\dot{W}_{net} [W]	η_{net} [-]	BWR [-]
M13	781.46	0.022	0.46
M14	756.04	0.018	0.48
R134a	630.81	0.02	0.47

Tabella 3-10: Proprietà target per l'M13 e l'M14 confrontati all'R134a.

Dal confronto dei valori ottenuti, si evince che l'M13 abbia un comportamento decisamente migliore nell'impianto rispetto all'M14: ciò è dovuto dalla definizione della funzione obiettivo. Poiché quest'ultima è definita come media pesate dei tre parametri, si riscontra un valore maggiore per l'M14 a causa del più alto indice BWR. Da questa analisi emerge che spesso le soluzioni di sub-ottimo non devono essere trascurate in quanto potrebbero presentare proprietà maggiormente in linea con gli obiettivi da perseguire rispetto alla miscela che massimizza la funzione obiettivo.

Constate le prestazioni nell'impianto delle 14 miscele, è giunto il momento di analizzare quanto questi fluidi siano eco-sostenibili. In **Figura 3-46**, è riportato l'andamento del GWP per le 14 miscele:

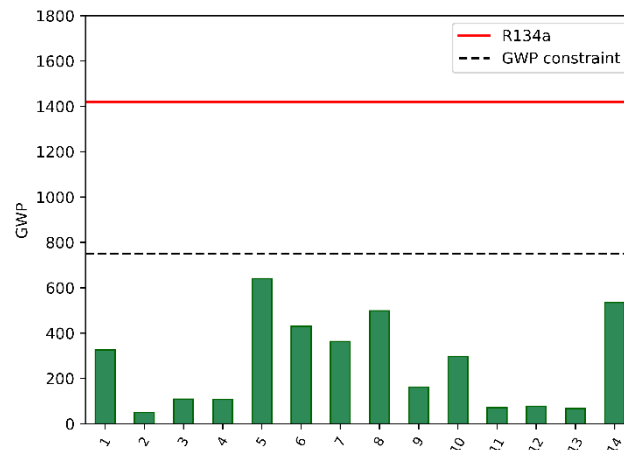


Figura 3-46: GWP delle miscele generate dall'ottimizzatore in sostituzione dell'R134a.

Come conseguenza della presenza di olefine per ogni miscela generata, i valori di GWP riportati sono notevolmente più bassi rispetto all'R134a. La miscela 14 essendo composta esclusivamente da HFC presenta un valore di GWP notevolmente più elevato rispetto all'M13 per la quale se ne ottiene un valore pari a 66.95. Il valore più basso si registra per la miscela 2, che ha $GWP = 49.9$.

Un'altra importante considerazione va fatta in merito al glide. Tutte le miscele delineate come sostitute per l'R134a presentano comportamento azeotropico (in linea con il vincolo imposto). Per quanto riguarda l'intero range di soluzioni, in corrispondenza di valori di glide compresi tra 10 e 15 K, si è registrato un drastico calo delle prestazioni di impianto,

registrando nella maggior parte dei casi una potenza netta negativa. Questa osservazione suggerisce che affinché l'utilizzo di miscele zeotropiche possano essere prese in considerazione in sostituzione di un fluido puro, è sicuramente indispensabile apportare delle modifiche impiantistiche.

Parallelamente all'identificazione del surrogato ottimo, nel presente lavoro di tesi si è condotta un'analisi di “*post-processing*”, sui risultati ottenuti. Quest'analisi ha come obiettivo quello di paragonare la qualità e le caratteristiche della soluzione ottimale e sub-ottimale con l'R134a.

Innanzitutto, si è verificato, calcolando la complessità molecolare, che le due miscele riproducessero l'espansione quasi isoentropica del puro da sostituire.

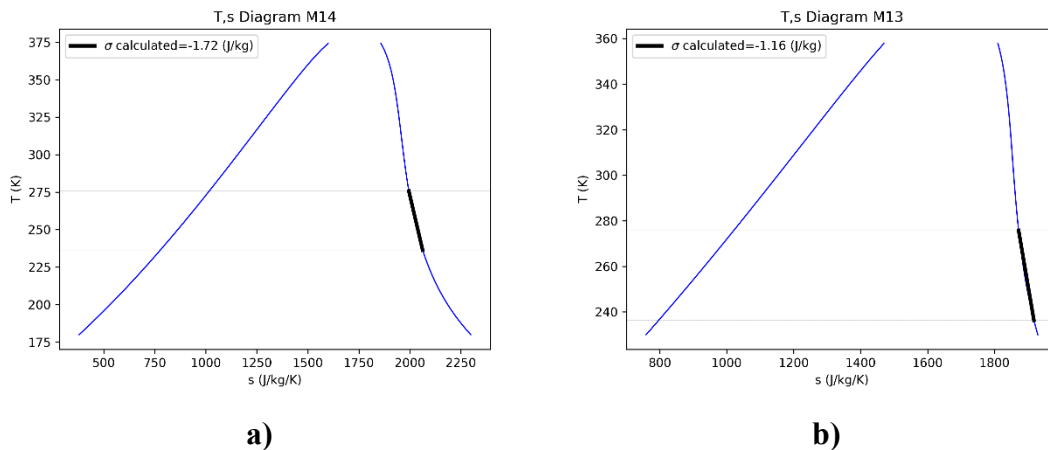


Figura 3-47: Diagramma T-s per la miscela M14 (a) ed M13 (b).

Dalla **Figura 3-47**, si evince che entrambi i valori si avvicinano alla complessità molecolare dell'R134a che è pari a 0.98, evitando quindi la formazione di condense indesiderate durante il processo di espansione.

Nel capitolo **Mixing rules**, si è definito un indice teorico, ossia il numero di Jacob, in grado di predire le prestazioni dell'impianto: esso risulta inversamente proporzionale all'efficienza del ciclo ORC. Infatti, come mostrato in **Figura 3-48**, l'andamento di questo indice prestazionale presenta dei picchi in opposizione a quelli che si registrano per il rendimento netto dell'impianto (**Figura 3-45b**), ed il valore minimo si registra proprio in corrispondenza della miscela M14. Inoltre, si specifica che durante il processo di ottimizzazione questo parametro è calcolato in corrispondenza di “condizioni standard

di funzionamento” in quanto la pressione di condensazione e vaporizzazione non sono note a priori, ma variano a seconda dell’i-esima miscela testata ad ogni iterazione. Tali condizioni di riferimento sono:

- $T_{condensazione} = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$
- $T_{vaporizzazione} = 75\text{ }^{\circ}\text{C}$
- $P = 101325\text{ Pa}$

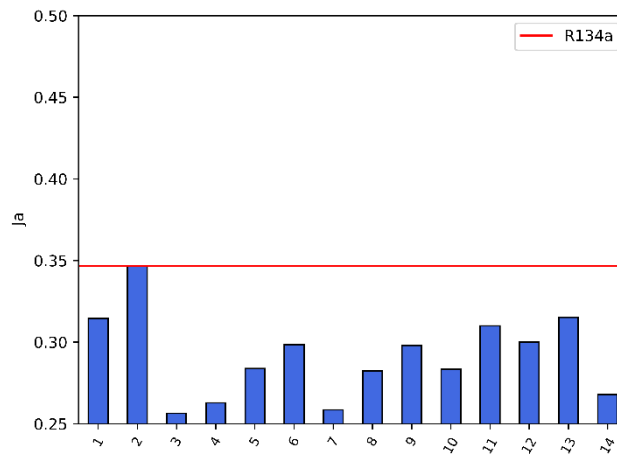


Figura 3-48: Numero di Jacob per le miscele generate dall’ottimizzatore in sostituzione dell’R134a.

Successivamente, in **Figura 3-49** ed in **Figura 3-50**, vengono confrontate le proprietà termofisiche dell’M14 e dell’M13: tali grandezze sono state normalizzate rispetto a quelle dell’R134a su un “radar plot” per consentirne una più agevole visualizzazione.

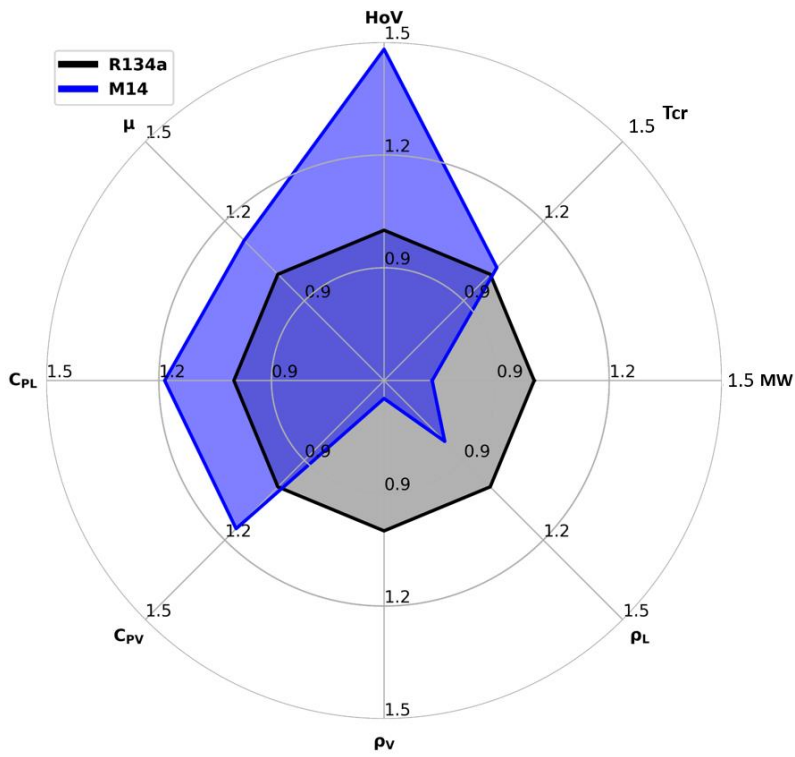


Figura 3-49: Radar plot della miscela ottima individuata (M14).

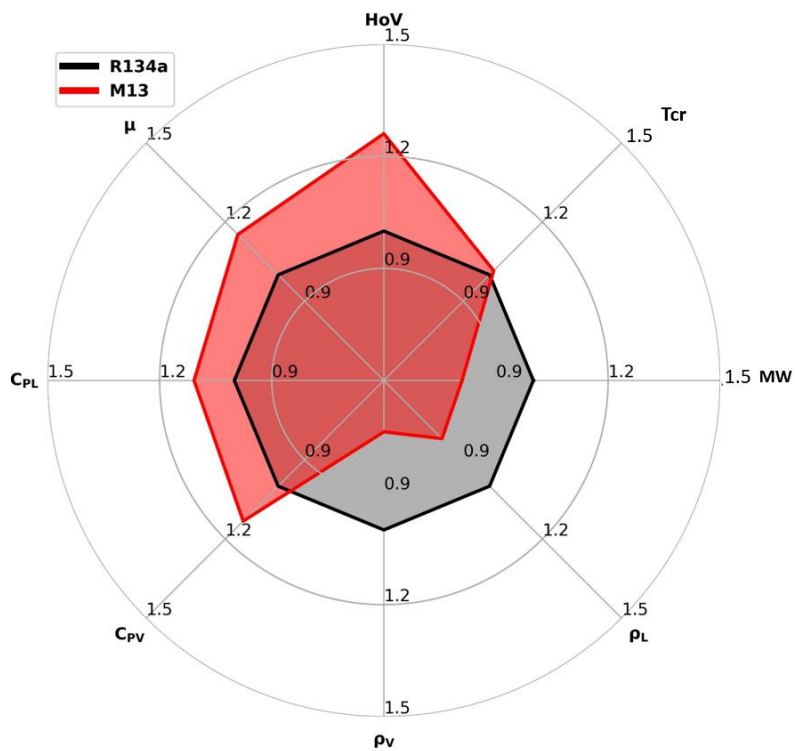


Figura 3-50: Radar plot della miscela sub-ottima (M13) che non presenta l'R134a tra i suoi componenti.

Per entrambe le miscele si registra una significativa discrepanza con le proprietà di riferimento, in particolare per l'M14. L'andamento generale delle varie grandezze è lo stesso per le due soluzioni. Entrambe presentano un valore della temperatura critica pressoché simile a quello dell'R134a. La minore densità, sia del liquido che del vapore, suggerirebbe una minor portata di fluido circolante sia nell'espansore che nella pompa, in modo tale da recuperare lo stesso apporto termico dell'R134a dalla fonte di calore. D'altra parte, le proprietà termiche sono nettamente superiori al caso di riferimento in particolar modo in termini di calore latente di vaporizzazione (maggiore del 50% nel caso dell'M14). Infatti, come illustrato nel capitolo introduttivo, all'aumentare del rapporto tra calore latente e calore sensibile scambiato, aumenta la potenza specifica dell'espansore e di conseguenza la potenza netta dell'impianto. Pertanto, la maggiore potenza termica scambiata compensa il calo di densità, facendo sì che la portata che circola nell'impianto sia la stessa dell'R134a (0.17 kg/s). Contestualmente si registra una maggiore viscosità delle due miscele. Tale caratteristica si ripercuote negativamente sulle perdite della pompa: infatti l'indice BWR per entrambe le soluzioni si mantiene leggermente superiore rispetto all'impiego dell'R134a come fluido operatore. Rispetto a quest'ultimo, entrambe le miscele presentano una massa molare nettamente inferiore. A valere di ciò, come riportato in [9], il peso molecolare è inversamente proporzionale alla potenza dell'espansore: fluidi più leggeri arrecano un beneficio sostanziale su questa.

Infine, si verificano le effettive prestazioni nell'impianto per la miscela ottima in diverse condizioni operative in corrispondenza di un funzionamento a pieno carico. Tranne alcuni casi in cui si registra una potenza erogata negativa (probabilmente a causa di un errore indotto dalle mixing rules o dal modello numerico) l'andamento generale può considerarsi più che soddisfacente, rendendo tale miscela un ottimo candidato per la sostituzione dell'R134a. In **Figura 3-51** è riportato l'andamento della potenza netta, in **Figura 3-52** del rendimento netto ed in **Figura 3-53** del BWR.

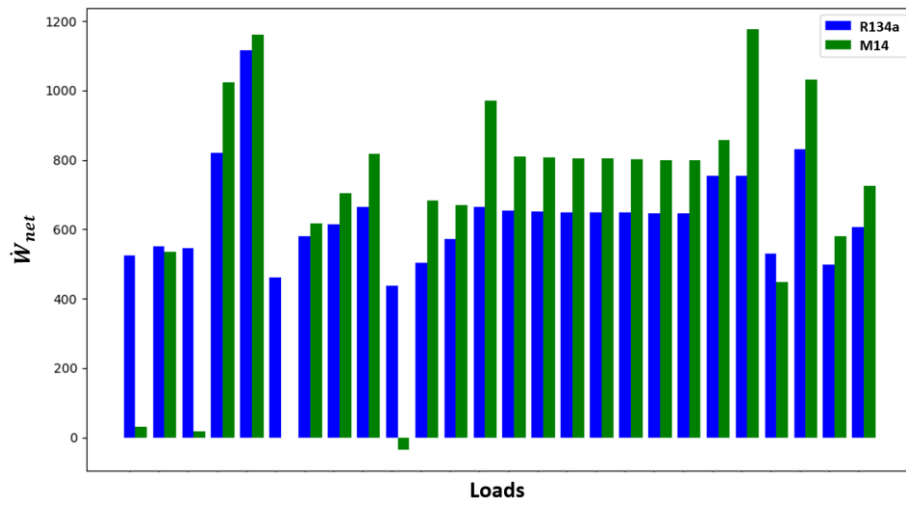


Figura 3-51: Confronto tra la potenza netta erogata a pieno carico tra l'R134a e l'M14.

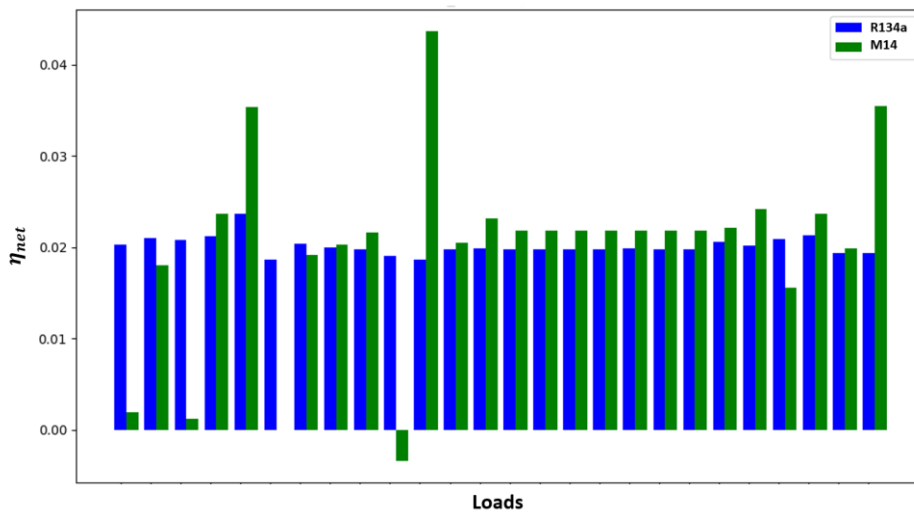


Figura 3-52: Confronto tra il rendimento netto a pieno carico tra l'R134a e l'M14.

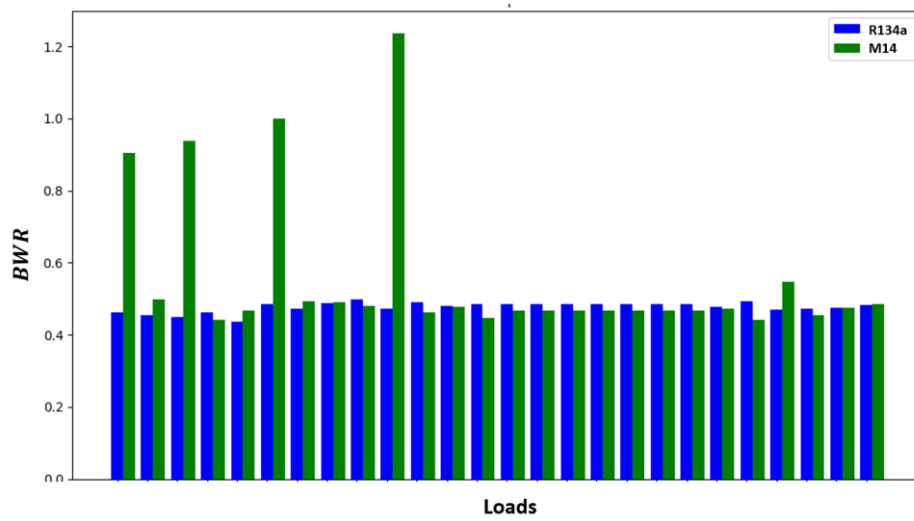


Figura 3-53: Confronto tra il BWR a pieno carico tra l'R134a e l'M14.

4 Conclusioni e prospettive future

Nel presente lavoro di tesi sono stati analizzati nel dettaglio i sistemi per la produzione di energia elettrica che basano il proprio funzionamento sul ciclo Rankine organico. Tali tecnologie assumono un ruolo centrale nell'attuale panorama energetico, rappresentando un promettente metodo per il recupero del calore di scarto da sorgenti termiche a basso e medio livello entalpico. In un periodo di transizione verso soluzioni più rispettose dell'ambiente, la scelta di un fluido organico che trovi un perfetto equilibrio tra la resa energetica dell'impianto ed il basso impatto ambientale rappresenta un aspetto cruciale.

Nelle applicazioni attuali, si predilige l'utilizzo di fluidi allo stato puro. Tuttavia, una considerevole frazione di questi verrà progressivamente vietata dal commercio a causa dell'elevato Potenziale di Riscaldamento Globale (GWP) che li contraddistingue. Di conseguenza, l'attenzione della ricerca scientifica si sta spostando verso l'individuazione di alternative meritevoli a questi fluidi non sostenibili. In questo contesto, guadagna particolare rilevanza l'impiego di miscele come fluido di lavoro nelle applicazioni ORC, poiché esse presentano un notevole potenziale per garantire prestazioni soddisfacenti con un impatto ambientale ridotto. Nella letteratura scientifica, sono state esaminate diverse alternative per selezionare una miscela che sia in grado di svolgere appieno il ruolo di fluido operatore all'interno di un impianto. Ciononostante, è interessante notare che la maggior parte delle ricerche si sono concentrate principalmente sull'analisi dei fluidi refrigeranti utilizzati in sistemi frigoriferi o impianti di condizionamento, relegando in secondo piano l'attenzione nei confronti dei sistemi ORC.

A questo riguardo, il focus principale di questa tesi è rivolto all'implementazione di modelli numerici di ottimizzazione, il cui scopo principale è individuare una miscela ottimale che possa sostituire in maniera efficace i fluidi puri commercialmente obsoleti. Affinché il processo di ottimizzazione porti a risultati affidabili, il lavoro è stato suddiviso in tre parti interconnesse tra loro: 1) sviluppo di un banco virtuale in grado di emulare le condizioni operative ed i principali indici di performance al variare del fluido operatore impiegato; 2) definizione di regole di miscelazione che, integrate con il modello d'impianto, consentono la simulazione di miscele innovative non ancora presenti sul mercato e ottenute dalla combinazione di fluidi puri commerciali; 3) definizione di un

modello numerico di ottimizzazione in grado di identificare la miscela ottima che massimizzi le prestazioni impiantistiche e riduca l'impatto ambientale.

Ogni attività è stata condotta principalmente mediante la programmazione numerica in linguaggio Python ed i risultati ottenuti sono stati sottoposti ad un rigoroso processo di validazione, che ha coinvolto il confronto con dati sperimentali e dati ricavati da software commerciali. Di seguito, vengono enunciate le caratteristiche salienti di ciascun lavoro e le prospettive che se ne delineano per il futuro.

- 1) Il processo di modellazione numerica dell'impianto virtuale ha preso come punto di riferimento il banco prova micro-ORC ubicato presso il laboratorio di microgenerazione dell'Università di Bologna. Questa configurazione comprende un espansore alternativo a pistoni, una pompa volumetrica, uno scambiatore di calore a fascio tubiero (il condensatore), due scambiatori di calore a piastre (l'evaporatore e il condensatore) ed un ricevitore di liquido. Un'intensiva campagna sperimentale condotta sull'impianto ha generato un vasto insieme di dati. Al fine di riprodurre con precisione uno dei settori di applicazione più promettenti, ovvero le applicazioni residenziali, sono state esplorate diverse condizioni operative. La temperatura della sorgente calda è stata variata in un intervallo compreso tra 65 °C e 85 °C. Inoltre, sono state eseguite valutazioni considerando l'impianto in diverse condizioni di carico, con l'intento di analizzare le sue prestazioni in scenari non ideali. Per ogni test sperimentale è stato utilizzato come fluido operatore un HFC-134a. La modellazione di ogni macchina è stata effettuata mediante la definizione di una funzione Python, seguendo un approccio semi-empirico a parametri concentrati. Tale approccio prevede la calibrazione di alcune variabili caratteristiche, sulla base dei dati sperimentali ottenuti. Successivamente ogni funzione è stata integrata con un modello termodinamico che permetta di ottenere elevata precisione di calcolo in caso di simulazioni che prevedono l'utilizzo di un fluido diverso dall'R134a. È stata definita una funzione principale, che convoglia al suo interno il modello di ogni macchina, in grado di indentificare le condizioni operative ed i principali indici di performance dell'impianto. Infine, i risultati ottenuti sono stati validati per un'ampia gamma di condizioni operative ottenendo un ottimo riscontro con i dati sperimentali: le potenze termiche degli scambiatori, la potenza elettrica erogata dall'espansore ed

assorbita dalla pompa presentano un errore medio relativo inferiore al 10% mentre per le temperature in gioco viene commesso un errore assoluto inferiore ad i 10 K.

2) Il calcolo delle proprietà termofisiche fondamentali dei fluidi organici durante il ciclo termodinamico dell'impianto è stato eseguito utilizzando la funzione PropsSI della libreria termodinamica open-source CoolProp. Quando si tratta però di manipolare miscele di fluidi, non si può far riferimento a quest'ultimo in quanto il suo utilizzo è limitato ad i soli fluidi puri. In questo contesto, uno dei software più attendibili ed utilizzato sul mercato è REFPROP. Questa piattaforma permette di calcolare diverse proprietà termofisiche delle principali miscele in commercio. A causa della sua natura proprietaria, l'accesso a REFPROP è notevolmente vincolato. Al fine di superare questa limitazione dovuta alla mancanza di accessibilità gratuita e al fine di esaminare miscele di fluidi che non sono integrate all'interno di REFPROP, è stato necessario sviluppare regole di miscelazione basate su equazioni fisiche derivate da un'approfondita revisione della letteratura scientifica. Tali regole di miscelazione fanno riferimento a grandezze fondamentali che caratterizzano la natura di un fluido organico. Le mixing rules sono state suddivise in tre macro-gruppi:

- mixing rules trivial: sono le caratteristiche intrinseche del fluido come la temperatura, la pressione critica e la massa molecolare;
- mixing rules non-trivial: sono le proprietà che dipendono da altre variabili termodinamiche come il calore specifico a pressione costante, il calore latente di vaporizzazione, la densità e la viscosità dinamica;
- mixing rules complesse: sono dei modelli fisico-termodinamici più intricati come il calcolo del glide, complessità molecolare e il numero di Jacob.

Una volta definite tali regole di miscelazione si è passati al processo di validazione. A tal proposito sono state analizzate le 53 miscele commerciali presenti nel database online di W-Refrigerant.com. Il processo di validazione ha seguito una precisa procedura metodologica. Innanzitutto, si è calcolato il valore di tali grandezze per tutti i puri costituenti. Successivamente sono state applicate le regole di miscelazione, che coinvolgono le grandezze ricavate per i puri, per

derivarne le stesse proprietà per le 53 miscele. Infine, i risultati ottenuti sono stati confrontati con quelli presentati da REFPROP, ritenuto un affidabile punto di riferimento. Complessivamente, le mixing rule trovano un buon riscontro con i dati sperimentali. I fluidi artefici del maggiore errore commesso sono spesso CFC, PFC pertanto saranno esclusi dal processo di ottimizzazione. Tale decisione non grava sulla precisione del calcolo in quanto questi refrigeranti sarebbero stati esclusi a prescindere a causa del loro elevato valore di GWP ed ODP.

- 3) L'algoritmo definito per il processo di ottimizzazione implementa un modello probabilistico Bayesiano per identificare una miscela di fluidi refrigeranti ottima. L'obiettivo dell'ottimizzatore è massimizzare una funzione multi-obiettivo che include un insieme di indici di prestazione caratterizzanti di un impianto ORC: la potenza netta, il rendimento netto ed il BWR. La routine di ottimizzazione è stata settata con l'obiettivo di identificare un surrogato a basso GWP che mantenesse buone proprietà termodinamiche in un impianto già esistente (in questo caso il banco prova micro-ORC) in sostituzione dell'R134a. A tal proposito viene esplorato un dominio delle soluzioni composto da dieci fluidi puri appartenenti a diverse specie chimiche: HFC, HC, HFO e HCFC. L'ottimizzazione ha riguardato un'unica condizione operativa considerata "standard": questa prevede una temperatura della sorgente calda di 75 °C ed il funzionamento a carico massimo dell'impianto. Una volta identificato il surrogato ottimo viene testato per un ampio range di condizioni operative al fine di validare l'effettiva efficienza della soluzione trovata. Sono stati imposti dei vincoli secondari da rispettare: un GWP inferiore di 750 ed un glide di 2 K. Di conseguenza la miscela ottima, essendo caratterizzata da un'eguale temperatura di vaporizzazione e di rugiada, presenta comportamento azeotropico. L'algoritmo Bayesiano ha designato 113 possibili miscele in sostituzione all'R134a. Soltanto 14 tra esse presentano un valore della funzione obiettivo rilevante. È importante sottolineare che non bisogna soffermarsi sul surrogato che massimizza il valore assunto della funzione obiettivo, in quanto soluzioni penalizzate dall'algoritmo potrebbero presentare caratteristiche desiderabili. Al termine della ricerca si evince che i migliori candidati per la sostituzione dell'R134a sono miscele binarie e ternarie di idrofluorocarburi ed olefine. In particolare, sono due le miscele ottime e sub-

ottime definite: l'M14 (una combinazione di R134a e R152a) e l'M13 (una combinazione di R1234yf e R152a). Quest'ultima è la miscela è la miscela priva di R134a che presenta il maggior valore della funzione obiettivo e, nonostante sia inferiore rispetto all'M14, riproduce fedelmente le prestazioni termodinamiche dell'impianto assunte come riferimento. Inoltre, questo algoritmo si caratterizza per la sua notevole semplicità e per l'elevata efficienza computazionale delle simulazioni, riducendo al minimo l'onere computazionale imposto dalla procedura.

Seppur tale procedura di ottimizzazione si è dimostrata estremamente valida ed efficace, numerose migliorie possono esservi applicate. Innanzitutto, si può pensare di riformulare il modello ORC per renderlo meno influenzato dall'impianto di riferimento. A causa dei parametri calibrati per ogni macchina, l'accuratezza di tale modello risulta estremamente dipendente dalle prove sperimentali: in assenza di tali dati il modello mancherebbe di precisione. Per quanto riguarda le mixing rules, alcune di esse come la conducibilità termica risultano poco affidabili, in quanto non trovano un esatto riscontro bibliografico. Pertanto, un obiettivo è quello di trovare formulazioni più adeguate che riproducono meglio i dati ricavati da REFPROP. Un altro importante aspetto riguarda la possibilità di ampliare i fluidi puri che vengono combinati per la ricerca del surrogato ottimo, poiché molti di essi a causa dell'elevato valore di GWP non vengono mai impiegati. Infine, un aspetto fondamentale riguarda la definizione della funzione obiettivo. In questo elaborato ne è stato illustrato soltanto un esempio di applicazione. Indubbiamente, è possibile individuare parametri target che meglio rappresentano l'impianto e combinarli in modo più efficiente di quanto è stato fatto. Infatti, come si evince dai risultati ottenuti, includendo il BWR nella funzione di merito il processo di ottimizzazione converge verso soluzioni che ne presentano valori più alti ma al contempo, cercando di massimizzare tale parametro, si identificano condizioni operative per cui si registra un elevato consumo della pompa. Pertanto, una soluzione più interessante potrebbe essere considerare il BWR nei vincoli secondari.

In conclusione, attraverso un approccio innovativo, il presente lavoro di tesi ha delineato il cammino verso una futura generazione di sistemi energetici più ecocompatibili. L'implementazione di modelli numerici avanzati e l'applicazione di un algoritmo di ottimizzazione Bayesiana hanno gettato le basi per un'evoluzione sostenibile nell'ambito

delle tecnologie ORC. In un mondo in transizione verso soluzioni più rispettose dell'ambiente, questo lavoro pone un fondamentale punto di partenza per l'adozione di miscele ottimali, guidando il percorso verso una produzione di energia efficiente e a minor impatto ambientale.

Bibliografia

- [1] «IEA – International Energy Agency», *IEA*. <https://www.iea.org/data-and-statistics> (consultato 1 agosto 2023).
- [2] «A European Green Deal», 14 luglio 2021. https://commission.europa.eu/strategy-and-policy/priorities-2019-2024/european-green-deal_en (consultato 20 luglio 2023).
- [3] K. Rahbar, S. Mahmoud, R. K. Al-Dadah, N. Moazami, e S. A. Mirhadizadeh, «Review of organic Rankine cycle for small-scale applications», *Energy Convers. Manag.*, vol. 134, pp. 135–155, feb. 2017, doi: 10.1016/j.enconman.2016.12.023.
- [4] S. Quoilin, M. V. D. Broek, S. Declaye, P. Dewallef, e V. Lemort, «Techno-economic survey of Organic Rankine Cycle (ORC) systems», *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 22, pp. 168–186, giu. 2013, doi: 10.1016/j.rser.2013.01.028.
- [5] «Ciclo Rankine». <https://www.edutecnica.it/macchine/rankine/rankine.htm> (consultato 22 agosto 2023).
- [6] «Is zeotropic working fluid a promising option for organic Rankine cycle: A quantitative evaluation based on literature data», *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 148, p. 111267, set. 2021, doi: 10.1016/j.rser.2021.111267.
- [7] B. F. Tchanche, Gr. Lambrinos, A. Frangoudakis, e G. Papadakis, «Low-grade heat conversion into power using organic Rankine cycles – A review of various applications», *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 15, fasc. 8, pp. 3963–3979, ott. 2011, doi: 10.1016/j.rser.2011.07.024.
- [8] L. Branchini, A. De Pascale, e A. Peretto, «Systematic comparison of ORC configurations by means of comprehensive performance indexes», *Appl. Therm. Eng.*, vol. 61, fasc. 2, pp. 129–140, nov. 2013, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2013.07.039.
- [9] J. Bao e L. Zhao, «A review of working fluid and expander selections for organic Rankine cycle», *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 24, pp. 325–342, ago. 2013, doi: 10.1016/j.rser.2013.03.040.

- [10] O. US EPA, «Understanding Global Warming Potentials», 12 gennaio 2016. <https://www.epa.gov/ghgemissions/understanding-global-warming-potentials> (consultato 22 agosto 2023).
- [11] «High-Level Interface — CoolProp 6.4.3 documentation». <http://www.coolprop.org/coolprop/HighLevelAPI.html> (consultato 3 luglio 2023).
- [12] Generalgas, «Normativa F-Gas - GeneralGas». <https://www.generalgas.it/f-gas.html> (consultato 22 agosto 2023).
- [13] M. J. Molina e F. S. Rowland, «Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom-catalysed destruction of ozone», *Nature*, vol. 249, fasc. 5460, Art. fasc. 5460, giu. 1974, doi: 10.1038/249810a0.
- [14] «Il Protocollo di Montreal | Ministero dell’Ambiente e della Sicurezza Energetica». <https://www.mase.gov.it/pagina/il-protocollo-di-montreal> (consultato 21 agosto 2023).
- [15] «Protocollo di Kyoto», *ISPRA Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale*. <https://www.isprambiente.gov.it/it/servizi/registro-italiano-emission-trading/contesto/protocollo-di-kyoto> (consultato 22 agosto 2023).
- [16] Y. Heredia-Aricapa, J. M. Belman-Flores, A. Mota-Babiloni, J. Serrano-Arellano, e J. J. García-Pabón, «Overview of low GWP mixtures for the replacement of HFC refrigerants: R134a, R404A and R410A», *Int. J. Refrig.*, vol. 111, pp. 113–123, mar. 2020, doi: 10.1016/j.ijrefrig.2019.11.012.
- [17] «ANSI/ASHRAE Addendum f to ANSI/ASHRAE Standard 34-2019».
- [18] «Is zeotropic working fluid a promising option for organic Rankine cycle: A quantitative evaluation based on literature data - ScienceDirect». <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032121005542> (consultato 8 agosto 2023).
- [19] S. Bobbo, G. D. Nicola, C. Zilio, J. S. Brown, e L. Fedele, «Low GWP halocarbon refrigerants: A review of thermophysical properties», *Int. J. Refrig.*, vol. 90, pp. 181–201, giu. 2018, doi: 10.1016/j.ijrefrig.2018.03.027.

- [20] Z. Li, B. Shen, e K. R. Gluesenkamp, «Multi-objective optimization of low-GWP mixture composition and heat exchanger circuitry configuration for improved system performance and reduced refrigerant flammability», *Int. J. Refrig.*, vol. 126, pp. 133–142, giu. 2021, doi: 10.1016/j.ijrefrig.2021.01.003.
- [21] «Welcome to Python.org», *Python.org*, 1 luglio 2023. <https://www.python.org/> (consultato 3 luglio 2023).
- [22] «REFPROP», *NIST*, apr. 2013, Consultato: 3 luglio 2023. [Online]. Disponibile su: <https://www.nist.gov/srd/refprop>
- [23] C. Poletto, «Modellazione di un sistema prototipale micro-ORC e simulazione della produzione di energia da fonte solare».
- [24] S. Ottaviano, C. Poletto, M. A. Ancona, e F. Melino, «Experimental investigation on micro-ORC system operating with partial evaporation and two-phase expansion», *Energy Convers. Manag.*, vol. 274, p. 116415, dic. 2022, doi: 10.1016/j.enconman.2022.116415.
- [25] M. Bianchi *et al.*, «Experimental analysis of a micro-ORC driven by piston expander for low-grade heat recovery», *Appl. Therm. Eng.*, vol. 148, pp. 1278–1291, feb. 2019, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2018.12.019.
- [26] M. Bianchi *et al.*, «Performance modelling and greenhouse impact assessment of a micro-ORC energy system working with HFCs, low GWP fluids and mixtures», *E3S Web Conf.*, vol. 238, p. 10002, 2021, doi: 10.1051/e3sconf/202123810002.
- [27] M. Bianchi *et al.*, «Application and comparison of semi-empirical models for performance prediction of a kW-size reciprocating piston expander», *Appl. Energy*, vol. 249, pp. 143–156, set. 2019, doi: 10.1016/j.apenergy.2019.04.070.
- [28] I. H. Bell, E. A. Groll, J. E. Braun, e W. T. Horton, «A computationally efficient hybrid leakage model for positive displacement compressors and expanders», *Int. J. Refrig.*, vol. 36, fasc. 7, pp. 1965–1973, nov. 2013, doi: 10.1016/j.ijrefrig.2013.01.005.
- [29] «`scipy.optimize.fsolve` — SciPy v1.11.1 Manual». <https://docs.scipy.org/doc/scipy/reference/generated/scipy.optimize.fsolve.html> (consultato 15 luglio 2023).

- [30] A. Giuffrida, «Modelling the performance of a scroll expander for small organic Rankine cycles when changing the working fluid», *Appl. Therm. Eng.*, vol. 70, fasc. 1, pp. 1040–1049, set. 2014, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2014.06.004.
- [31] M. Bianchi *et al.*, «Replacement of R134a with low-GWP fluids in a kW-size reciprocating piston expander: Performance prediction and design optimization», *Energy*, vol. 206, p. 118174, set. 2020, doi: 10.1016/j.energy.2020.118174.
- [32] M. Bianchi *et al.*, «Performance and total warming impact assessment of pure fluids and mixtures replacing HFCs in micro-ORC energy systems», *Appl. Therm. Eng.*, vol. 203, p. 117888, feb. 2022, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2021.117888.
- [33] «A generalized moving-boundary algorithm to predict the heat transfer rate of counterflow heat exchangers for any phase configuration - ScienceDirect». <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359431114011570?via%3Dihub> (consultato 20 luglio 2023).
- [34] A. F. Babatunde e O. O. Sunday, «A Review of Working Fluids for Organic Rankine Cycle (ORC) Applications», *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 413, fasc. 1, p. 012019, set. 2018, doi: 10.1088/1757-899X/413/1/012019.
- [35] L. Grunberg e A. H. Nissan, «Mixture Law for Viscosity», *Nature*, vol. 164, fasc. 4175, Art. fasc. 4175, nov. 1949, doi: 10.1038/164799b0.
- [36] V. Mariani, «Development of numerical methodologies to predict the liquid fuel sprays - wall interaction to optimize the mixing process of direct injection spark ignition engines».
- [37] V. I. Babushok, G. T. Linteris, e O. C. Meier, «Combustion properties of halogenated fire suppressants», *Combust. Flame*, vol. 159, fasc. 12, pp. 3569–3575, dic. 2012, doi: 10.1016/j.combustflame.2012.07.005.
- [38] «Cantera». <https://cantera.org/> (consultato 30 luglio 2023).
- [39] C. V. Mashuga e D. A. Crawl, «Derivation of Le Chatelier’s mixing rule for flammable limits», *Process Saf. Prog.*, vol. 19, fasc. 2, pp. 112–117, 2000, doi: 10.1002/prs.680190212.

- [40] G. T. Linteris, I. H. Bell, e M. O. McLinden, «An empirical model for refrigerant flammability based on molecular structure and thermodynamics», *Int. J. Refrig.*, vol. 104, pp. 144–150, ago. 2019, doi: 10.1016/j.ijrefrig.2019.05.006.
- [41] I. H. Bell, P. A. Domanski, M. O. McLinden, e G. T. Linteris, «The hunt for nonflammable refrigerant blends to replace R-134a», *Int. J. Refrig.*, vol. 104, pp. 484–495, ago. 2019, doi: 10.1016/j.ijrefrig.2019.05.035.
- [42] «scipy.optimize.fmin — SciPy v1.11.1 Manual». <https://docs.scipy.org/doc/scipy/reference/generated/scipy.optimize.fmin.html> (consultato 30 luglio 2023).
- [43] kaoru, «Tables», *W-refrigerant*, 29 aprile 2019. <https://w-refrigerant.com/en/technology-en/tables/> (consultato 24 agosto 2023).
- [44] «Gases and Vapors At High Temperature and Pressure - Density of Hydrocarbon | Industrial & Engineering Chemistry». <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie50321a008> (consultato 27 agosto 2023).
- [45] A. Allal, M. Moha-ouchane, e C. Boned, «A New Free Volume Model for Dynamic Viscosity and Density of Dense Fluids Versus Pressure and Temperature», *Phys. Chem. Liq.*, vol. 39, fasc. 1, pp. 1–30, gen. 2001, doi: 10.1080/00319100108030323.
- [46] A. Tamir, «Prediction of latent heat of vaporization of multicomponent mixtures», *Fluid Phase Equilibria*, vol. 8, fasc. 2, pp. 131–147, gen. 1982, doi: 10.1016/0378-3812(82)80031-9.