



Relazione scientifica
Programma Short Term Mobility 2015
Ratisbona 18/10/2015 – 08/11/2015

***“Analisi teorico-sperimentale delle performance
dinamiche di una configurazione di adsorbitore
innovativo per applicazioni in pompe di calore ad
adsorbimento”***

Dr. Andrea Frazzica

Indice

INDICE	2
1. INTRODUZIONE ALL'ATTIVITÀ	3
2. COPPIE DI LAVORO IDENTIFICATE	3
3. CAPACITÀ DI ADSORBIMENTO	4
4. DESCRIZIONE DEL MODELLO TERMODINAMICO	5
5. RISULTATI DELLE SIMULAZIONI TERMODINAMICHE	7
6. DEFINIZIONE DI UN MODELLO NUMERICO DI SIMULAZIONE DINAMICA	11
7. CONCLUSIONI E PROSPETTIVE DI SVILUPPO	14
8. NOMENCLATURA	15
9. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	16

1. Introduzione all'attività

Nella presente relazione scientifica viene descritta l'attività svolta presso l'Università Tecnica di Ratisbona (OTH-Regensburg) all'interno del programma “Short Term Mobility 2015”, dedicata ad un'analisi preliminare di possibili configurazioni avanzate di sistemi ad adsorbimento per applicazioni come pompe di calore e chiller.

In particolare il lavoro è stato orientato alla valutazione termodinamica dell'efficienza attesa da diverse coppie adsorbente/adsorbato ed alla definizione di un modello di simulazione numerica dei fenomeni di adsorbimento.

L'attività è stata svolta in collaborazione con il prof. Belal Dawoud, docente di termodinamica e trasferimento di calore presso l'OTH.

2. Coppie di lavoro identificate

Lo stato dell'arte inerente le coppie di lavoro principalmente impiegate in pompe di calore e chiller ad adsorbimento è dominato da materiali microporosi quali zeoliti e gel di silice accoppiati ad acqua come refrigerante. Ciò è essenzialmente dovuto alle elevate proprietà termodinamiche dell'acqua (in particolar modo l'elevato calore latente di vaporizzazione) e le buone capacità di adsorbimento mostrate da tali materiali adsorbenti.

Nonostante ciò, l'impiego di acqua come refrigerante ovviamente presenta alcuni limiti, quali l'impossibilità di produrre energia frigorifera al di sotto degli 0°C, per applicazioni di refrigerazione, e le ridotte pressioni di lavoro, le quali richiedono l'impiego di tecnologie più complesse per la realizzazione dei componenti. In quest'ottica, l'impiego di refrigeranti differenti, quali etanolo, ammoniaca o refrigeranti sintetici, accoppiati a materiali adsorbenti dalle buone proprietà e ridotto costo, quali i carboni attivi, può in parte colmare alcuni dei limiti sopra esposti.

A tale scopo, a seguito di un'analisi di letteratura, è stato identificato un carbone attivo commerciale caratterizzato da ampia area specifica superficiale e volume dei pori, SRD 1352/3 prodotto dalla compagnia Chemviron (Tabella 1), come materiale adsorbente, da accoppiare a tre liquidi refrigeranti: etanolo, ammoniaca e R134a. Le principali caratteristiche termodinamiche dei fluidi sono riportate in Tabella 2.

Tabella 1: Proprietà superficiali del carbone attivo SRD 1352/3.

Sample	Surface area (m ² /g)	Pore size (nm)	Cumulative pore volume (cm ³ /g)
SRD 1352/3	2613	0.56	0.65

Tabella 2: Proprietà termofisiche dei fluidi refrigeranti.

Refrigerante	Etanolo	Ammoniaca	R134a
<i>Densità [kg/m³] c.s.</i>	790	640	4.25
<i>Temperatura di evaporazione [°C] c.s.</i>	78.4	-33	-26
<i>Entalpia di evaporazione [kJ/kg]</i>	770	1370	215

3. Capacità di adsorbimento

Il primo parametro da investigare al fine di poter determinare le possibili performance delle coppie di lavoro identificate è la capacità di adsorbimento al variare di pressione e temperatura. Tali dati, per il presente studio, sono stati ricavati da letteratura (per ammoniaca e R134a) [1,2] e misurati sperimentalmente mediante apposite apparecchiature termo-gravimetriche [3].

I dati ottenuti sono stati quindi opportunamente trattati al fine di applicare leggi di equilibrio per il fitting di dati sperimentali.

I dati di equilibrio ottenuti per la coppia di lavoro carbone attivo/etanolo e per la coppia carbone attivo/R134a sono stati fittati mediante il metodo di Dubinin-Astakhov, secondo la seguente formulazione:

$$W = W_0 \exp \left[- \left(\frac{A}{E} \right)^n \right]$$

Dove W [cm³/g] e W_0 [cm³/g] rappresentano rispettivamente la capacità di adsorbimento e la capacità massima di adsorbimento. A [kJ/kg], rappresenta il potenziale di adsorbimento, e dipende sia dalla temperatura che dalla pressione sul campione, E [kJ/kg] l'energia di attivazione del processo ed n [-] un parametro che dipende esclusivamente dal materiale adsorbente.

I dati di equilibrio per la coppia di lavoro carbone attivo/ammoniaca sono stati fittati mediante una versione modificata del metodo precedente, noto come Dubinin-Radushkevich

$$W = W_0 \exp \left[-k \left(\frac{T}{T_{sat}} - 1 \right)^n \right]$$

Dove, k [-] è un parametro adimensionale di fitting, T [K] è la temperatura sul campione e T_{sat} [K] è la temperatura di saturazione corrispondente alla pressione sul campione.

Un esempio di fitting, ottenuto per la coppia di lavoro carbone attivo/etanolo, è riportato in Figura 1.

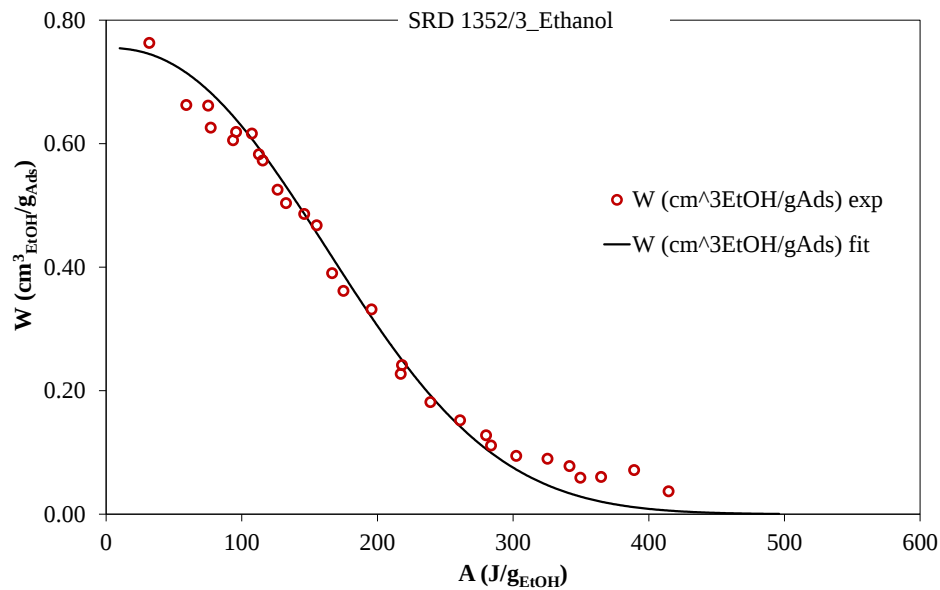


Figura 1: Esempio di fitting per la coppia di lavoro SRD 1352/3_Etanolo.

I principali parametri di fitting ottenuti sono riportati nella seguente Tabella 3.

Tabella 3: Parametri di fitting delle curve di equilibrio delle coppie di lavoro analizzate.

Refrigerante	Etanolo	Ammoniaca	R134a
$W_0 [cm^3/g]$	0.82	0.57	1.34
$n [-]$	1.5	0.853	1.4
$E [kJ/kg]$	1.49E(2)		1.42E(4)
$k [-]$		5.07	

4. Descrizione del modello termodinamico

Il ciclo base di una macchina ad adsorbimento è riportato in Figura 2. Fondamentalmente esso consiste di quattro fasi: un riscaldamento isoterico, 1-2, che riscalda il materiale portando la pressione ad un livello pari a quello del condensatore; un desorbimento isobaro, 2-3, durante il quale il fluido refrigerante viene desorbito verso il condensatore; un raffreddamento isoterico, 3-4, durante il quale il materiale viene raffreddato fino alla pressione dell'evaporatore; ed un adsorbimento isobaro, 4-1, durante il quale il materiale adsorbe il refrigerante evaporato nell'evaporatore.

Solitamente tali cicli sfruttano tre livelli termici separati: T_e , temperatura dell’evaporatore; T_c , temperatura del condensatore e del materiale in fase di adsorbimento; T_g , temperatura di rigenerazione del materiale.

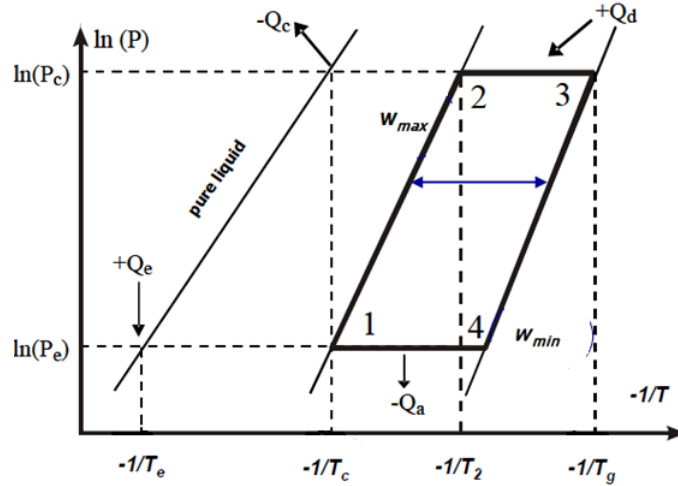


Figura 2: ciclo base di funzionamento di una macchina ad adsorbimento sul piano $-1/T$ _ $\ln p$.

Il modello termodinamico si fonda sul calcolo dell’energia specifica ottenibile, la quale risulta essere definita come l’energia (frigorifera o di riscaldamento a seconda del ciclo che si analizza) per unità di massa di materiale adsorbente. Inoltre, l’efficienza è introdotta come COP, ovvero Coefficiente di Performance, rapporto fra l’energia utile ottenuta e l’energia spesa per alimentare il ciclo termodinamico.

La descrizione dettagliata del modello termodinamico è riportata in letteratura [4].

I parametri che verranno considerati per effettuare il confronto saranno i seguenti:

$$COP_{ref} = \frac{Q_e}{Q_h}$$

$$COP_{heat} = \frac{Q_{ads} + Q_c}{Q_h}$$

$$SCE = \frac{Q_e}{m_{ads}}$$

$$SHE = \frac{Q_{ads} + Q_c}{m_{ads}}$$

Dove COP_{ref} e COP_{heat} rappresentano i coefficienti di performance rispettivamente per refrigerazione/raffrescamento e per pompa di calore. In particolare, Q_e [kJ], rappresenta l’energia frigorifera prodotta all’evaporatore, Q_h [kJ], l’energia di riscaldamento per alimentare il ciclo, Q_{ads}

[kJ], l'energia prodotta dal fenomeno esotermico di adsorbimento e Q_c [kJ], l'energia rilasciata dal condensatore durante la fase di desorbimento. Questo parametro definisce in maniera chiara quale sia la capacità di tali coppie di lavoro di trasformare l'energia in ingresso in energia utile per la data applicazione. Mentre SCE [kJ/kg] e SHE [kJ/kg] definiscono l'energia specifica rispettivamente per refrigerazione/raffrescamento e pompa di calore. In quest'ottica m_{ads} [kg] rappresenta la massa di materiale adsorbente anidro. Questo parametro è invece utile a definire la densità di energia erogabile da ogni singola coppia di lavoro, e quindi da una misura dell'ingombro (o del peso) di un sistema basato su questi materiali.

5. Risultati delle simulazioni termodinamiche

In base al modello termodinamico riportato nel paragrafo precedente, sono state quindi simulate tre condizioni di funzionamento tipiche per questa tecnologia: refrigerazione (ice making), condizionamento ambienti (air conditioning) e pompa di calore (heat pumping). Le condizioni simulate sono riassunte nella Tabella 4

In particolare, le performance ottenibili, sia in termini di efficienza (COP) che di energia specifica ottenibile (SE) sono state simulate in funzione della temperatura di rigenerazione disponibile, a partire da valori molto ridotti, considerati di bassa qualità (e.g. 60°C) fino a valori piuttosto elevati per un sistema ad adsorbimento (e.g. 200°C).

I risultati ottenuti sono riportati nelle seguenti Figura 3 - Figura 8.

Tabella 4: Condizioni operative dei cicli termodinamici simulati.

Cycle	T evap [°C]	T cond = T ads [°C]	T reg [°C]
Ice making	-5	35	60 - 200
Air conditioning	10	35	60 - 200
Heat pumping	5	40	60 - 200

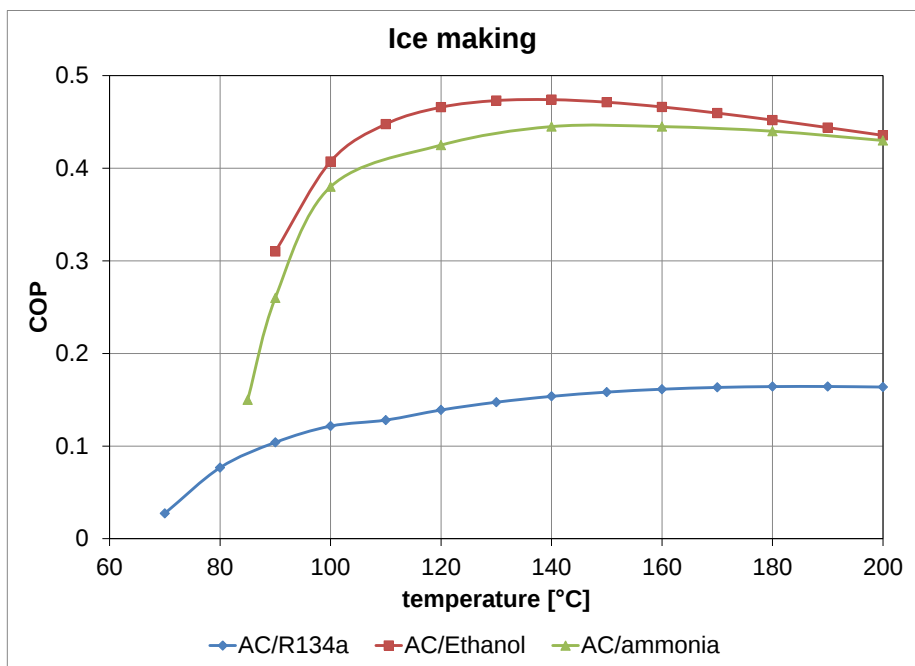


Figura 3: andamento del COP in funzione della temperatura di rigenerazione in condizioni di funzionamento ice making.

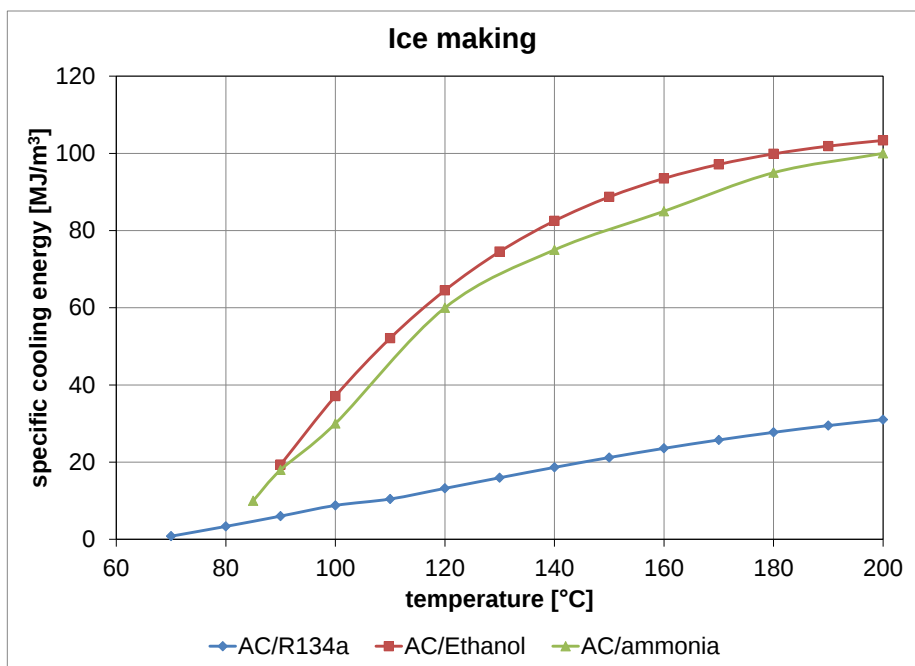


Figura 4: andamento dell'energia specifica in funzione della temperatura di rigenerazione in condizioni di funzionamento ice making.

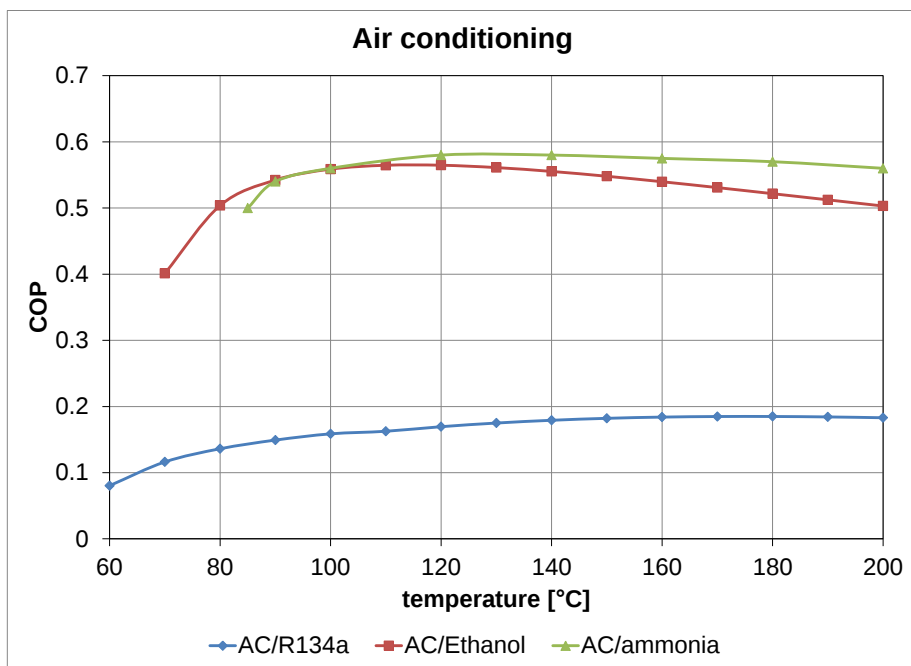


Figura 5: andamento del COP in funzione della temperatura di rigenerazione in condizioni di funzionamento air conditioning.

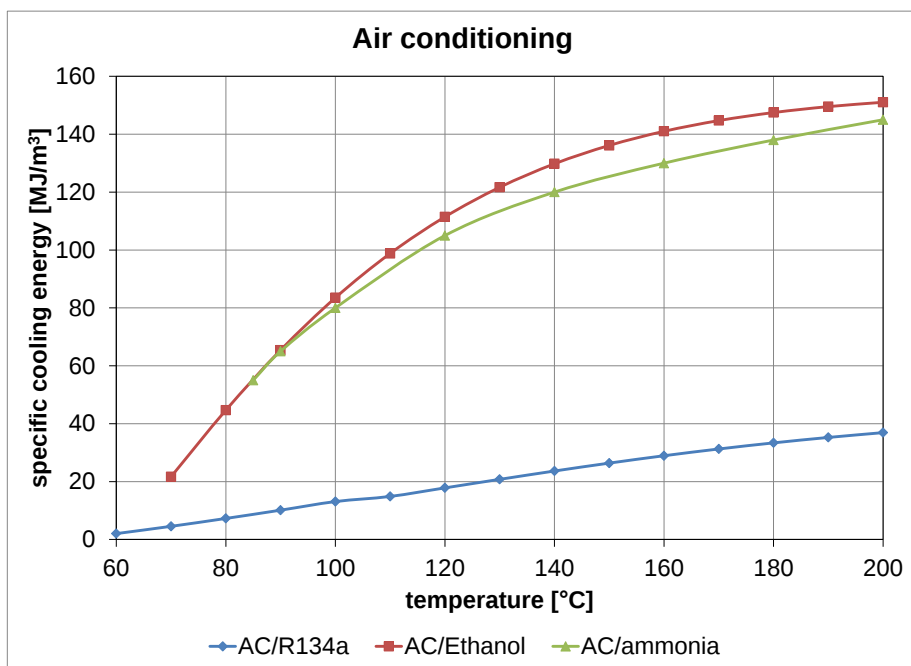


Figura 6: andamento dell'energia specifica in funzione della temperatura di rigenerazione in condizioni di funzionamento air conditioning.

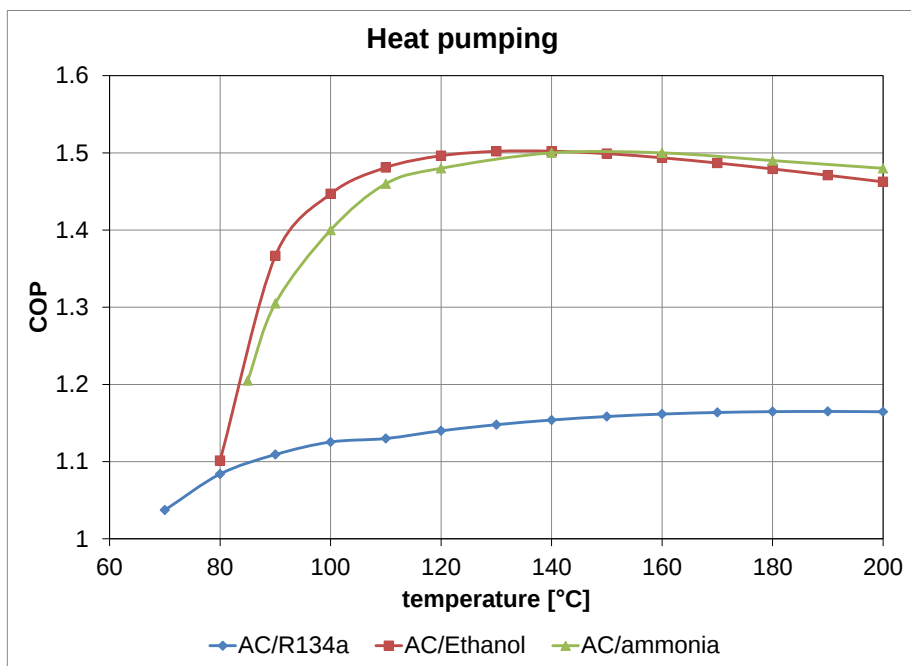


Figura 7: andamento del COP in funzione della temperatura di rigenerazione in condizioni di funzionamento heat pumping.

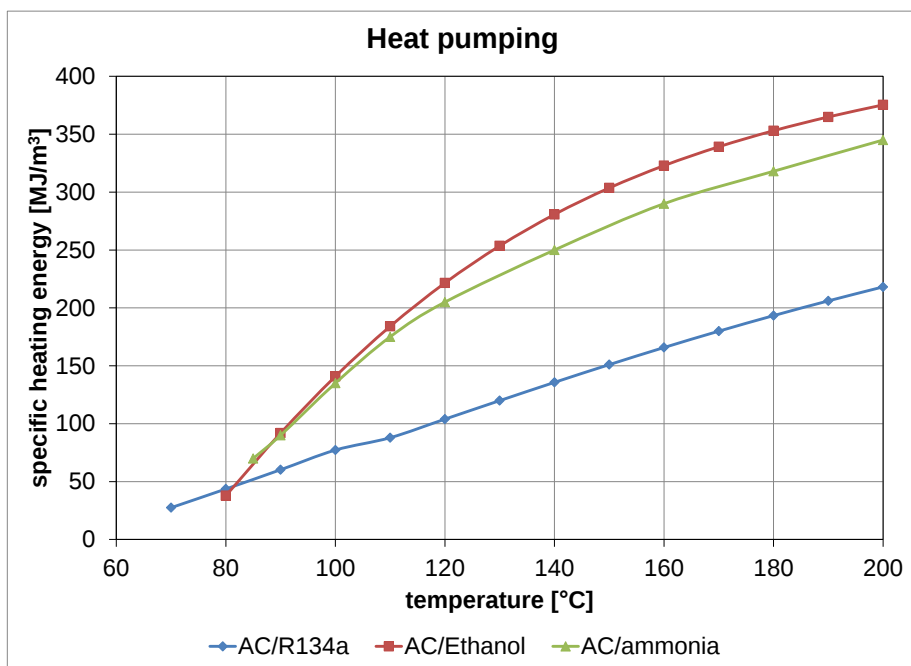


Figura 8: andamento dell'energia specifica in funzione della temperatura di rigenerazione in condizioni di funzionamento heat pumping.

Come evidenziato dai risultati delle simulazioni, sia l'etanolo che l'ammoniaca dimostrano di avere performance più elevate, in termini di efficienza ed energia specifica, rispetto all'R134a. Questo comportamento è facilmente riconducibile al ridotto calore latente di evaporazione dell'R134a rispetto agli altri due refrigeranti analizzati. In generale le performance raggiunte da etanolo ed ammoniaca sono abbastanza comparabili, infatti l'etanolo, seppur caratterizzato da una minore entalpia di evaporazione, risulta raggiungere maggiori capacità di adsorbimento, che gli consentono

di ottenere performance paragonabili all'ammoniaca. Inoltre, soprattutto per funzionamento air conditioning e heat pumping, l'etanolo mostra di poter ottenere risultati soddisfacenti anche per livelli termici ridotti (e.g. $< 80^{\circ}\text{C}$), mentre l'ammoniaca necessita sempre di livelli termici superiori. In base a questi risultati, e tenendo anche in considerazione la natura tossica dell'ammoniaca, si è deciso di sviluppare l'attività di simulazione dinamica per il sistema a base di etanolo e carbone attivo.

6. Definizione di un modello numerico di simulazione dinamica

In base a quanto riportato precedentemente, si è selezionata la coppia adsorbente/refrigerante costituita da carbone attivo ed etanolo.

Successivamente si è proceduto alla definizione di un modello numerico di simulazione, capace di replicare le condizioni di funzionamento tipiche di questa tecnologia, tenendo in conto limitazioni sia in termini di trasferimento termico che di trasferimento di massa.

La configurazione simulata è riportata in Figura 9. Essa consiste di due granuli adsorbenti, per semplicità considerati sferici, depositi su una piastra piana. Questa configurazione simula perfettamente uno scambiatore di calore a piastre di elevata efficienza.

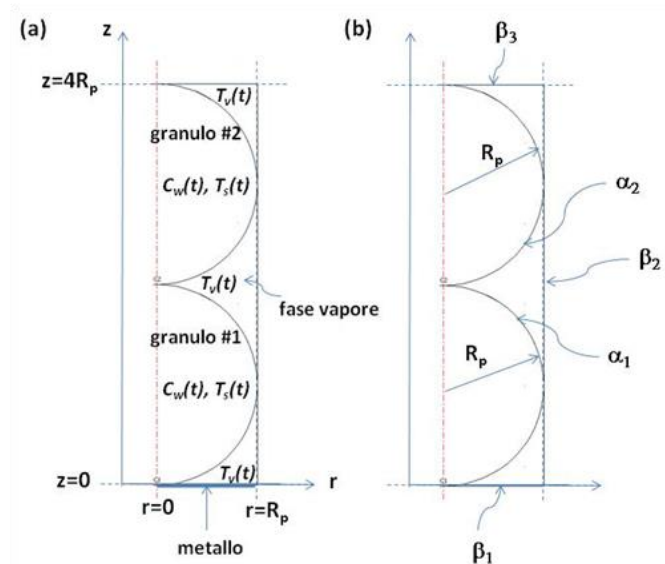


Figura 9: configurazione di due granuli adsorbenti posti su una piastra di metallo.

Per sviluppare un modello coerente sono state fatte le seguenti assunzioni:

- a) il granulo adsorbente è isotropico ed ha porosità uniforme;
- b) la fase solida è in equilibrio termico locale con la fase adsorbita;

- c) i granuli adsorbenti sono tutti identici per forma, dimensione e proprietà;
- d) la fase gassosa è ideale;
- e) il coefficiente di diffusività effettiva intra-particellare non dipende dalla temperatura;
- f) il piatto metallico riscaldante/raffreddante non è simulato, ma è stato virtualmente tenuto in conto adottando una appropriata condizione al contorno

Sulla base di tali assunzioni, si possono definire le seguenti equazioni governanti.

Bilancio di energia per i granuli adsorbenti:

$$\rho_s C_{ps} \frac{\partial T_s}{\partial t} - \rho_s \Delta H \frac{1}{M} \frac{\partial w}{\partial t} = \nabla(\lambda_s \nabla T_s)$$

Bilancio di massa per i granuli adsorbenti:

$$\frac{\partial C_w}{\partial t} = \nabla(D_e \nabla C_w) - \frac{\rho_s}{\varepsilon} \frac{1}{M} \frac{\partial w}{\partial t}$$

Bilancio di energia per la fase vapore:

$$\rho_v C_{pv} \frac{\partial T_v}{\partial t} = \nabla(\lambda_v \nabla T_v)$$

Inoltre, sono state considerate alcune relazioni supplementari:

$$P = R T_s(t) C_w(t)$$

Che considera il comportamento del vapore come quello di un gas ideale, assunzione ragionevole considerati i bassi valori di pressione all'interno del sistema:

L'equazione di equilibrio adsorbente/adsorbato:

$$\ln(P) = A(w) + \frac{B(w)}{T_s}$$

L'equazione per il calcolo dell'entalpia di adsorbimento:

$$\Delta H = -B(w)R$$

L'equazione per il calcolo del calore specifico equivalente della coppia adsorbente/adsorbato:

$$C_{ps} = C(w) + D(w)T_s$$

dove $A(w)$, $B(w)$, $C(w)$ e $D(w)$ sono espressioni polinomiali i cui coefficienti sono determinati sperimentalmente, fittando i dati di equilibrio precedentemente riportati.

Il modello si completa con le condizioni iniziali e al contorno riportate di seguito.

Condizioni iniziali:

$$T_s(0) = T_0$$

$$C_w(0) = \frac{P_0}{RT_0}$$

$$T_v(0) = T_0$$

Condizioni al contorno all'interfaccia vapore/granulo:

$$h_s [T_v(t) - T_s(t)] \Big|_{\alpha_i} = \lambda_s \frac{\partial T_s(t)}{\partial t} \Big|_{\alpha_i}$$

$$C_w(t) \Big|_{\alpha_i} = \frac{P_0}{RT_v(t) \Big|_{\alpha_i}} \quad i = 1, 2, \dots, n$$

essendo n il numero di granuli adsorbenti.

Condizione al contorno all'interfaccia metallo/vapore:

$$h_m [T_m - T_v(t)] \Big|_{\beta_1} = \lambda_v \frac{\partial T_v(t)}{\partial t} \Big|_{\beta_1}$$

Condizione al contorno di isolamento termico:

$$\frac{\partial T_v(t)}{\partial t} \Big|_{\beta_i} = 0 \quad i = 2, 3$$

Il sistema di equazioni differenziali da risolvere comprende le tre equazioni governanti e quattro variabili incognite: la temperatura del granulo adsorbente (T_s), la temperatura del vapore che circonda i granuli (T_v), la uptake dell'adsorbato (w), e la concentrazione dell'adsorbato (C_w).

Al fine di superare tale problematica, è stata effettuata una trasformazione matematica definendo l'uptake come funzione di concentrazione e temperatura del granulo, e quindi riducendo il numero di incognite di una unità.

Il sistema PDE e le condizioni al contorno sopra descritte sono stati implementati utilizzando l'ambiente di simulazione COMSOL Multiphysics. In particolare, il dominio bidimensionale simulato consiste di n sottodomini, che rappresentano la sezione trasversale dei granuli adsorbenti, e un singolo sottodominio per il vapore che circonda gli n granuli. Il piatto metallico riscaldante/raffreddante è stato tenuto in conto attraverso un'apposita condizione al contorno.

L'attività futura prevedrà lo svolgimento delle simulazioni in differenti condizioni di funzionamento, al fine di ottimizzare la configurazione dell'adsorbitore, in termini di dimensioni dei grani e numero di layer, per incrementare la potenza volumetrica, mantenendo un elevato valore di COP.

I risultati verranno quindi validati mediante opportuni test sperimentali, capaci di replicare le condizioni operative di una macchina ad adsorbimento.

7. Conclusioni e prospettive di sviluppo

L'attività svolta all'interno del programma Short Term Mobility 2015 dal dr. Frazzica presso l'Università Tecnica di Ratisbona è stata incentrata sullo studio di possibili configurazioni avanzate di sistemi ad adsorbimento per applicazioni in pompe di calore e chillers.

I principali risultati ottenuti, da un punto di vista termodinamico, hanno dimostrato come sistemi impieganti etanolo e ammoniaca come fluidi refrigeranti e carbone attivo come adsorbente, possano essere una valida alternativa ai sistemi tradizionali.

Inoltre è stato impostato il modello di simulazione dinamico delle performance di tali macchine, utilizzando come coppia di lavoro di riferimento quella impiegante carbone attivo ed etanolo, grazie al basso impatto ambientale ed alla non-tossicità dell'etanolo come refrigerante.

Lo svolgimento di tale attività presso l'Università Tecnica di Ratisbona ha aperto la possibilità di nuove attività congiunte. Infatti alcune analisi preliminari completate, verranno impiegate come base per la preparazione di una proposta congiunta per il programma Horizon 2020. L'attività verrà completata nei prossimi mesi, con lo svolgimento di simulazioni numeriche, al fine di ottimizzare il comportamento dinamico di tali macchine.

8. Nomenclatura

C_p	calore specifico, $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
C_w	concentrazione, kmol m^{-3}
D_e	diffusività effettiva, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
H	coefficiente di trasferimento termico, $\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$
M	peso molecolare dell'adsorbato, kg kmol^{-1}
n	numero di granuli
P	pressione, Pa
R	costante universale dei gas, $8314 \text{ J kmol}^{-1} \text{K}^{-1}$
R_p	raggio del granulo, m
T	temperatura, K
t	tempo, s
w	uptake, kg kg^{-1}

Lettere greche:

α_i	superficie di contorno vapore/granulo ($i=1,2,\dots,n$)
β_i	superfici di contorno metallo/vapore ($i=1$) e vapore/ambiente ($i=2,3$)
ΔH	entalpia di adsorbimento/desorbimento, J kmol^{-1}
ε	porosità
λ	conducibilità termica, $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
ρ	densità, kg m^{-3}

Pedici:

0	valore iniziale
m	metallo
s	fase solida (granulo adsorbente)
v	fase vapore

9. Riferimenti bibliografici

- [1] Z. Tamainot-Telto, S.J. Metcalf, R.E. Critoph, Y. Zhong, R. Thorpe, Carbon–ammonia pairs for adsorption refrigeration applications: ice making, air conditioning and heat pumping, *International Journal of Refrigeration*, Volume 32, Issue 6, September 2009, Pages 1212-1229.
- [2] Bidyut Baran Saha, Ibrahim I. El-Sharkawy, Roger Thorpe, Robert E. Critoph, Accurate adsorption isotherms of R134a onto activated carbons for cooling and freezing applications, *International Journal of Refrigeration*, Volume 35, Issue 3, May 2012, Pages 499-505.
- [3] V. Brancato, A. Frazzica, A. Sapienza, L. Gordeeva, A. Freni, Ethanol adsorption onto carbonaceous and composite adsorbents for adsorptive cooling system, *Energy*, Volume 84, 1 May 2015, Pages 177-185.
- [4] G Cacciola, G Restuccia, Reversible adsorption heat pump: a thermodynamic model, *International Journal of Refrigeration*, Volume 18, Issue 2, February 1995, Pages 100-106.