

POLITECNICO DI MILANO
Corso di Laurea in Ingegneria Energetica
Scuola di Ingegneria Industriale e dell'Informazione



**Analisi delle prestazioni di macchine a
compressione di vapore operanti con
miscele di CO_2 ed idrocarburi**

Relatore: Prof. Luca Molinaroli

Tesi di Laurea di:
Viviana Teofilo, matricola 771153

Anno Accademico 2013-2014

Sommario

In questa tesi è sviluppato un modello numerico per il calcolo delle proprietà di diversi cicli a compressione di vapore operanti con una miscela di CO_2 e uno dei seguenti idrocarburi: propano, isobutano o propilene. I cicli a compressione di vapore in analisi sono di tre tipologie: ciclo semplice in condizioni ideali, ovvero con compressione isoentropica, perdite di carico e pitch point nulli negli scambiatori e con surriscaldamento e sottoraffreddamento assenti, con temperature delle sorgenti termiche costanti; ciclo in condizioni ideali e scambiatori di calore a portata finita ed infine ciclo in condizioni reali, dove le ipotesi effettuate precedentemente vengono rimosse. Viene quindi mostrato un algoritmo di risoluzione, implementato il linguaggio di programmazione Visual Basic, utilizzando il software REFPROP 9.1 come libreria per le proprietà termofisiche delle miscele. Vengono infine riportati come risultati delle simulazioni gli andamenti delle perdite e delle efficienze di primo e secondo principio per tutti i casi, sia per i cicli frigoriferi che per le pompe di calore.

Parole chiave: Frigorifero; Pompa di calore; diossido di carbonio; Propano; Isobutano; Propilene

Abstract

In this thesis a numeric model for the calculation of the properties for different refrigeration and heat pump systems is developed; these cycles are working with mixtures of CO_2 and one of the following hydrocarbons: propane, isobutane or propylene. The cycles analysed are divided in three categories: simple cycle in ideal conditions, that is with isoentropic compression, pressure drops and pitch point equal to zero in the heat exchangers and absent overheating and subcooling, with constant temperature of the thermal sources; cycle in ideal condition with heat exchangers with fixed flow and finally a cycle in real conditions, where all the hypothesis made before are removed. It's finally shown a solution algorithm, implemented in the Visual Basic programming language, using REFPROP 9.1 software as

a library for the calculation of thermophysical properties of the mixtures. In the end the trends of the losses and of the efficiencies of first and second principle are reported as results of the simulations both for refrigeration and heat pump systems.

Key words: Refrigerator; Heat pump; Carbon dioxide; Propane; Isobutane; Propylene

Indice

Sommario	I
Introduzione	7
1 Cicli inversi	9
1.1 Definizioni	9
1.2 Fluidi refrigeranti	10
1.3 Proprietà termofisiche dei fluidi puri	11
1.3.1 Proprietà critiche dei fluidi	12
1.4 Proprietà delle miscele	12
1.4.1 Equilibrio VLE a temperatura costante	12
1.4.2 Equilibrio VLE a pressione costante	15
1.4.3 Proprietà critiche delle miscele	18
1.5 Ciclo inverso	20
1.5.1 Analisi di secondo principio	21
1.6 Applicazioni in letteratura	24
2 Implementazione del modello	27
2.1 REFPROP	27
2.2 Ciclo semplice ideale	27
2.2.1 Valutazioni preliminari	29
2.2.2 Analisi termodinamica nel caso di ciclo subcritico . . .	30
2.2.3 Analisi termodinamica del caso di ciclo transcritico . .	32
2.2.4 Analisi di secondo principio	33
2.3 Ciclo ideale con scambiatori di calore a portata finita	35
2.3.1 Valutazioni preliminari	35
2.3.2 Analisi dei profili di temperatura	36
2.3.3 Implementazione dell'algoritmo	39
2.3.4 Analisi delle potenze	44
2.3.5 Analisi di secondo principio	45

2.4	Caso Reale	46
2.4.1	Valutazioni preliminari	46
2.4.2	Analisi degli scambiatori di calore	47
2.4.3	Implementazione dell'algoritmo	50
2.4.4	Analisi di primo e secondo principio	50
3	Risultati	51
3.1	Ciclo semplice ideale	51
3.1.1	Ciclo frigorifero	51
3.1.2	Pompa di calore	63
3.2	Ciclo ideale con scambiatori di calore a portata finita	75
3.2.1	Caso ciclo frigorifero	75
3.2.2	Caso ciclo pompa di calore	77
3.3	Ciclo reale	82
3.3.1	Caso del ciclo frigorifero	82
3.3.2	Caso del ciclo pompa di calore	86
	Conclusioni	91
	Bibliografia	93

Elenco delle figure

1.1	Equilibrio VLE del sistema CO_2 -propano per le temperature 253.15K, 293.15K e 323.15K	14
1.2	Equilibrio VLE delle miscele (a) CO_2 -isobutano e (b) CO_2 -propilene	16
1.3	Variazione del glide di temperatura delle miscele (a) CO_2 -propano (b) CO_2 -isobutano e (c) CO_2 -propilene al variare della pressione e della composizione	17
1.4	Variazione del punto critico in base a composizione e secondo componente della miscela	18
1.5	Confronto tra dati calcolati con REFPROP 9.1 e letteratura della variazione di temperatura e pressione critica delle miscele CO_2 -propano e CO_2 -isobutano con la composizione	19
1.6	Ciclo semplice ideale: trasformazioni termodinamiche	20
1.7	Ciclo semplice ideale: schema di impianto	21
1.8	Esempi di cicli frigoriferi (a) subcritico, con miscela di 0,2 CO_2 e 0,8 isobutano, e (b) transcritico, con CO_2 pura. In evidenza le diverse perdite.	23
2.1	Ciclo semplice ideale: trasformazioni termodinamiche	28
2.2	Ciclo semplice ideale: schema di impianto	28
2.3	Diagrammi T-Q per gli scambiatori dei cicli	31
2.4	Rappresentazione grafica delle pressioni prese in considerazione per il processo di ottimizzazione dell'efficienza per una miscela con frazione massica del 90% di CO_2 e 10% di propano	32
2.5	Ciclo semplice ideale con scambiatori	35
2.6	Diagramma T- \dot{Q} in evaporatori	37
2.7	Diagramma T- \dot{Q} in un sistema condensatore e desurriscaldatore	38
2.8	Diagramma T- \dot{Q} per un gas cooler	38
2.9	Mappa concettuale dei diversi casi possibili per cicli inversi con scambiatori di calore	40

2.10	Diagrammi T- \dot{Q} per gli scambiatori di cicli reali	48
3.1	Perdite per un ciclo frigorifero semplice ideale a temperatura ambiente costante al variare del secondo componente delle miscele	52
3.2	Influenza delle perdite singole sul totale nei sistemi operanti con CO_2 e propano, isobutano e propilene	53
3.3	Efficienze e rendimenti di secondo principio per un ciclo frigorifero semplice ideale	54
3.4	Perdite per un ciclo frigorifero semplice ideale al variare della temperatura ambiente per una miscela CO_2 - propano	57
3.5	Efficienze e rendimenti di secondo principio per un ciclo frigorifero semplice ideale di miscela CO_2 e propano al variare della temperatura ambiente.	58
3.6	Perdite per un ciclo frigorifero semplice ideale al variare della temperatura ambiente per una miscela CO_2 - isobutano	59
3.7	Efficienze e rendimenti di secondo principio per un ciclo frigorifero semplice ideale di miscele CO_2 e isobutano al variare della temperatura ambiente.	60
3.8	Perdite per un ciclo frigorifero semplice ideale al variare della temperatura ambiente per una miscela CO_2 - propilene	61
3.9	Efficienze e rendimenti di secondo principio per un ciclo frigorifero semplice ideale di miscele CO_2 e propilene al variare della temperatura ambiente.	62
3.10	Perdite per un ciclo pompa di calore semplice ideale a temperatura ambiente costante al variare del secondo componente delle miscele	64
3.11	Diagramma T-s per una miscela 90% isobutano 10% CO_2 in massa	65
3.12	Influenza delle perdite singole sul totale nei cicli pompa di calore operanti con CO_2 e idrocarburo	66
3.13	Efficienze e rendimenti di secondo principio per un ciclo pompa di calore semplice ideale	67
3.14	Perdite per un ciclo pompa di calore semplice ideale al variare della temperatura ambiente per una miscela CO_2 - propano	69
3.15	Efficienze e rendimenti di secondo principio per un ciclo pompa di calore semplice ideale di miscele CO_2 e propano al variare della temperatura ambiente.	70
3.16	Perdite per un ciclo pompa di calore semplice ideale al variare della temperatura ambiente per una miscela CO_2 - isobutano	71

3.17	Efficienze e rendimenti di secondo principio per un ciclo pompa di calore semplice ideale di miscele CO_2 e isobutano al variare della temperatura ambiente.	72
3.18	Perdite per un ciclo pompa di calore semplice ideale al variare della temperatura ambiente per una miscela CO_2 - propilene	73
3.19	Efficienze e rendimenti di secondo principio per un ciclo pompa di calore semplice ideale di miscele CO_2 e propilene al variare della temperatura ambiente.	74
3.20	Perdite per un ciclo frigorifero con scambiatori ideali per una miscela CO_2 con variazione del secondo componente	76
3.21	Efficienze e rendimenti di secondo principio per un ciclo frigorifero con scambiatori ideali	78
3.22	Perdite per un ciclo in pompa di calore con scambiatori a portata finita per una miscela CO_2 con variazione del secondo componente	79
3.23	Efficienze e rendimenti di secondo principio per una pompa di calore con scambiatori ideali	81
3.24	Perdite per un ciclo frigorifero reale per una miscela CO_2 con variazione del secondo componente	84
3.25	Perdite totali, efficienze e rendimenti di secondo principio per un ciclo frigorifero reale	85
3.26	Perdite per un ciclo pompa di calore reale per una miscela CO_2 con variazione del secondo componente	87
3.27	Perdite totali, efficienze e rendimenti di secondo principio per un ciclo pompa di calore reale	88

Elenco delle tabelle

1.1	Proprietà dei fluidi considerati nello studio	13
1.2	Deviazioni medie assolute percentuali nell'equilibrio VLE di miscele CO_2 - propano	14
1.3	Deviazioni medie assolute percentuali tra letteratura ed i cal- coli di REFPROP per temperature e pressioni critiche delle miscele CO_2 - propano e CO_2 - isobutano	20
2.1	Dati forniti per le simulazioni del ciclo semplice ideale	29
2.2	Dati forniti per le simulazioni dei cicli ideali con scambiatori a portata di fluido secondario finita	36
2.3	Dati forniti per le simulazioni dei cicli reali	47
3.1	Dati delle simulazioni per ciclo semplice ideale con variazione del secondo componente della miscela	55
3.2	Dati delle simulazioni per ciclo semplice ideale con variazione della temperatura ambiente	56
3.3	Dati delle simulazioni per ciclo pompa di calore semplice ideale al variare del secondo componente della miscela	63
3.4	Dati delle simulazioni per ciclo pompa di calore semplice ideale al variare della temperatura ambiente	68
3.5	Dati forniti per le simulazioni dei cicli frigoriferi ideali con scambiatori ideali	75
3.6	Dati forniti per le simulazioni dei cicli pompe di calore ideali con scambiatori	80
3.7	Dati forniti per le simulazioni dei cicli frigoriferi reali	82
3.8	Dati forniti per le simulazioni dei cicli pompa di calore reali	86

Introduzione

I fluidi frigoriferi utilizzati per la refrigerazione ed il condizionamento sono stati oggetto di diverse normative che hanno avuto lo scopo di bandire l'uso e la produzione di refrigeranti dannosi per l'ozono atmosferico e responsabili dell'effetto serra. In particolare i due protocolli che agiscono a riguardo sono il Protocollo di Montreal e il Protocollo di Kyoto, il primo è stato redatto con lo scopo di bandire i gas responsabili del buco dell'ozono mentre il secondo ha lo scopo di ridurre le emissioni di gas serra per limitare il surriscaldamento del globo. In risposta ai due protocolli il settore dei refrigeranti ha sviluppato nel corso degli anni fluidi alternativi, in particolare in questo studio vengono analizzati l'anidride carbonica (R744) miscelata con tre diversi idrocarburi: propano (R290), isobutano (R600a) e propilene (R1270). La possibilità di miscelare CO_2 ed idrocarburi sono state considerate come possibilità promettenti nel campo dei fluidi refrigeranti dato che possono ridurre contemporaneamente i problemi relativi alle elevate pressioni operative della CO_2 , alla sua bassa temperatura critica che causa una degradazione delle performance di sistema per cicli transcritici e all'infiammabilità degli idrocarburi.

In questa tesi è stata effettuata un'analisi numerica, concentrata su tre tipologie diverse di cicli inversi a compressione di vapore: cicli ideali con temperature delle sorgenti costanti, cicli ideali con scambiatori di calore a portata finita e cicli reali. Le simulazioni sono state effettuate al variare delle concentrazioni di idrocarburo e CO_2 nella miscela ed al variare, in alcuni casi, delle condizioni iniziali (ad esempio temperatura).

Questa tesi è strutturata nella maniera seguente:

- *Capitolo 1* Nel primo capitolo vengono effettuate le valutazioni preliminari riguardanti i fluidi refrigeranti utilizzati e le loro proprietà termofisiche in condizioni sub e transcritiche. Vengono inoltre introdotte le proprietà termofisiche delle miscele utilizzate nel corso dello studio, confrontando i dati presenti in letteratura con quelli ricavati dal software utilizzato per le simulazioni. Vengono inoltre descritti i tratti

principali dei cicli a compressione di vapore, fornendo le definizioni di perdite ed efficienze.

- *Capitolo 2* Nel secondo capitolo vengono definiti ipotesi e dati di input dei cicli a compressione di vapore in analisi; vengono quindi esposti gli algoritmi implementati per la definizione delle proprietà termofisiche che caratterizzano i suddetti cicli.
- *Capitolo 3* Nel terzo capitolo vengono infine presentati i risultati delle prove effettuate. Vengono mostrate in particolare le efficienze di primo e secondo principio e le perdite complessive e nei singoli componenti dei diversi sistemi.

Capitolo 1

Cicli inversi

1.1 Definizioni

Le definizioni sono estratte da[21]

Refrigeratore: processo di estrazione di calore da una fonte o sostanza a minor temperatura con il fine di trasferirlo ad una a temperatura maggiore. Tramite la refrigerazione si mantiene la temperatura della fonte di calore sotto quella dell'ambiente mentre il calore estratto viene trasferito alla sorgente calda. Un sistema di refrigerazione è la combinazione di componenti connessi tra di loro per produrre un effetto refrigerante.

Pompa di calore: estrae energia da una fonte di calore e la cede ad un fluido secondario, solitamente acqua o aria, ad un livello di temperatura superiore.

I sistemi di refrigerazione e pompe di calore possono essere classificati in base al tipo di processo e di input energetico:

- *Sistemi a compressione di vapore:* In questi sistemi, i compressori portano il refrigerante ad un livello di pressione e temperatura superiore dopo aver prodotto l'effetto refrigerante.
- *Sistemi ad assorbimento:* L'effetto refrigerante è prodotto da un input termico.
- *Sistemi ad espansione di gas o aria:* Il gas (o l'aria) è compresso a pressione maggiore per mezzo di energia meccanica, dopodichè viene raffreddato ed espanso a pressione inferiore, l'effetto refrigerante è prodotto dalla caduta di pressione durante l'espansione.

In questo lavoro verranno presi in considerazione solamente *sistemi a compressione di vapore*.

Refrigerante: È il fluido di lavoro primario, utilizzato per la trasmissione di energia in un ciclo inverso. La maggior parte dei refrigeranti sfruttano un cambiamento di fase durante l'assorbimento (evaporazione)/cessione (condensazione) di calore. Un refrigerante può essere un fluido puro o una miscela di più componenti. Le miscele possono essere di tipo *azeotropico*, *zeotropico* o *quasi - azeotropico* a seconda o meno della presenza di un azeotropo, ovvero un punto, per una determinata pressione e composizione, nel quale il passaggio di fase liquido-vapore non comporta una variazione delle altre proprietà fisiche (ad esempio temperatura e densità).

1.2 Fluidi refrigeranti

Come già mostrato negli studi [16] [12], [11], [22], [8] e [6], le miscele refrigeranti hanno ricevuto un rinnovato interesse nella ricerca di alternative agli idroclorofluorocarburi (HCFC) e ai clorofluorocarburi (CFC), recentemente banditi in Europa: in particolare i composti R11 (clorotrifluorometano) e R22 (trifluorometano), largamente utilizzati nei sistemi refrigeranti convenzionali.

Le tematiche ambientali di riduzione dell'ozono nella stratosfera e il riscaldamento globale sono stati le motivazioni principali per le recenti ricerche nell'industria del condizionamento e della refrigerazione. I fluidi puri come acqua, ammoniaca, diossido di carbonio e idrocarburi hanno attratto una notevole attenzione. Nonostante questi composti erano refrigeranti già noti nel passato, il loro uso è sempre stato molto limitato, a causa di infiammabilità, tossicità, problemi di sicurezza o bassa efficienza energetica.

La miscela di due o più refrigeranti fornisce l'opportunità di modificare le proprietà termodinamiche dello standard desiderato. L'obiettivo della creazione di miscele è quello di ottenere fluidi con le proprietà desiderate in un determinato range necessario per l'applicazione desiderata ([5]).

Il diossido di carbonio è un composto economico, sicuro, non tossico, non infiammabile, con eccellenti proprietà di trasporto e di scambio di calore, inoltre è completamente compatibile con i lubrificanti ed i materiali comunemente utilizzati nei macchinari, ma soprattutto può essere reso disponibile dai gas di scarto industriali ([14], [9]). Gli impianti di riscaldamento a pompa di calore ed i sistemi di condizionamento dell'aria che utilizzano la CO_2 come fluido refrigerante sono stati commercializzati con successo nei paesi sviluppati come il Giappone ed i paesi europei. Nonostante ciò, in paragone con i fluidi utilizzati nei sistemi comunemente utilizzati, nei cicli transcritici le pressioni di reiezione di calore della CO_2 ed il suo punto critico ($T_{cr}=304.25K$ e $p_{cr}=73.8$ bar) sono talmente alti che l'applicazione di questi

sistemi è molto complessa. Una pressione operativa molto elevata di solito implica costi elevati, difficoltà tecniche per la produzione dei componenti e preoccupazioni riguardo la sicurezza operativa ([22]). La possibilità di miscelare CO_2 ed idrocarburi sono considerate delle possibilità promettenti per refrigeranti dato che possono ridurre contemporaneamente i problemi relativi alle elevate pressioni operative della CO_2 , alla sua bassa temperatura critica che causa una degradazione delle performance di sistema per cicli transcritici e all'infiammabilità degli idrocarburi([16]). Anche se l'uso di miscele zeotropiche come refrigeranti non è stato generalmente preferito nel passato a causa dei problemi che possono causare in caso di perdite o di ricariche ([11]), le preoccupazioni di tipo ambientale e gli sviluppi tecnologici hanno reso possibile il loro utilizzo più recentemente. Le miscele di CO_2 e idrocarburi potrebbero migliorare le prestazioni dei cicli inversi rispetto a quelle della CO_2 allo stato puro, adottando però piccole quantità di fluido infiammabile. In questo lavoro vengono analizzate in particolare delle miscele di CO_2 (R744) con tre diversi idrocarburi, ovvero propano (R290), isobutano (R600a) e propilene (R1270 propene).

1.3 Proprietà termofisiche dei fluidi puri

Nella tabella (1.1) vengono riassunte le principali proprietà termofisiche dei composti puri analizzati in questo studio. Le proprietà termofisiche sono ricavate dal lavoro [12] e dal software REFPROP 9.1, mentre gli indicatori ODP e GWP sono ricavati da IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change). L'ODP (Ozone depletion potential) è utilizzato come una semplice misura per quantificare l'effetto di diversi composti rischiosi per l'ozono.

L'ODP è definito come la variazione integrale nell'ozono totale per unità di massa emessa di una specifica sostanza rischiosa per l'ozono rapportata alla variazione integrale nell'ozono totale per unità di massa emessa di CFC-11 (Triclorofluorometano), può essere calcolato tramite modelli numerici o tramite formule semi-empiriche, che utilizzano le proprietà termofisiche dei singoli componenti.

Il GWP esprime il contributo all'effetto serra di un gas serra relativamente all'effetto della CO_2 , il cui potenziale di riferimento è pari a 1. Ogni valore di GWP è calcolato per uno specifico intervallo di tempo (in genere 20, 100 o 500 anni). È calcolato considerando il potenziale contributo all'effetto serra delle molecole di ogni specie gassosa presente in un'emissione in atmosfera. Il singolo contributo molecolare è il fattore di impatto (IF), il GWP tiene conto di tutti i singoli IF e delle abbondanze relative delle rispettive sostanze.

1.3.1 Proprietà critiche dei fluidi

Come detto nei paragrafi precedenti, per le temperature e pressioni operative nelle applicazioni di cicli inversi che verranno considerate in questo studio, lo stato del diossido di carbonio è ipercritico o nei pressi del punto critico.

Il punto critico è il centro di comportamenti anomali di tutte le proprietà termodinamiche [19] e di trasporto dei fluidi. Il sistema nei pressi del punto critico è molto diverso rispetto alle condizioni di liquido o vapore, ed è caratterizzato da alta comprimibilità, espansibilità, calore specifico, conduttività termica, viscosità e bassa velocità di propagazione del suono e coefficiente di diffusione. Nel punto critico le differenze tra densità di fasi coesistenti scompaiono ($\rho_v = \rho_l = \rho_{CR}$) e tutte le proprietà intensive diventano le stesse [15]. Il punto critico di una sostanza pura viene determinato tramite le equazioni di stato ed è determinato tramite le relazioni:

$$P > 0, \left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_T = \left. \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right|_T = 0 \quad (1.1)$$

Inoltre i fluidi supercritici rivelano delle speciali proprietà fisiche: hanno delle densità vicine a quelle dei liquidi e possono dissolvere dei fluidi che normalmente sono insolubili [1], ad esempio la CO_2 può dissolvere in vari composti organici, presentano elevate diffusività e basse viscosità, mentre il trasporto di massa avviene in maniera simile ai gas, hanno inoltre tensione superficiale nulla ([15]).

1.4 Proprietà delle miscele

Per valutare le proprietà delle miscele con il CO_2 possono essere utilizzate le equazioni di stato, fornendo i parametri dell'equazione per i fluidi puri e i parametri di interazione per le miscele, oppure tramite degli apparati sperimentali.

1.4.1 Equilibrio VLE a temperatura costante

In [2] viene analizzato l'equilibrio liquido-vapore (VLE) del sistema CO_2 -propano tramite uno studio sperimentale mantenendo, per ogni prova, la temperatura costante e variando pressione e composizione della miscela; i risultati, paragonati con quelli calcolati nel software REFPROP 9.1, sono riportati in Fig. 1.1. La deviazione media assoluta in percentuale (AAD) è

Tabella 1.1: Proprietà dei fluidi considerati nello studio

Refrigerante	CO ₂	Propano	Isobutano	Propilene
Massa molare (kg/kmol)	44.01	44.1	58.12	42.08
Temperatura critica (K)	304.21	369.85	407.84	365
Pressione critica (MPa)	7.39	4.257	3.629	4.62
Temperatura al punto triplo (K)	216.55	85.47	113.55	87.95
Densità vapore saturo (a 273.15 K) (kJ/m ³)	97.32	10.36	4.26	12.328
Entalpia transizione fase (a 273.15 K) (kJ/kg)	231.6	374.15	354.34	377.59
C _v liquido (a 273.15 K) (kJ/kg)	0.9416	1.580	1.5873	1.4712
Conduttività termica liquido saturo (a 273.15 K) (W/(m K))	0.1107	0.09294	0.09863	0.1259
Conduttività termica vapore saturo (a 273.15 K) (W/(m K))	0.01993	0.01911	0.0143	0.01504
Viscosità liquido (a 298.15 K) (x 10 ⁻⁶ kg/(m s))	56.12	97.23	151.13	95.928
Viscosità vapore (a 298.15 K) (x 10 ⁻⁶ kg/(m s))	18.9	8.737	7.496	8.906
Tensione superficiale (a 273.15 K) (N/m)	0.00455	0.00698	0.0128	0.0102
C _p /C _v vapore (a 273.15 K)	2.111	1.277	1.1299	1.3457
Ozone depletion potential (ODP)	0	0	0	0
Global warming potential (GWP)	1	2.7	3	~ 2

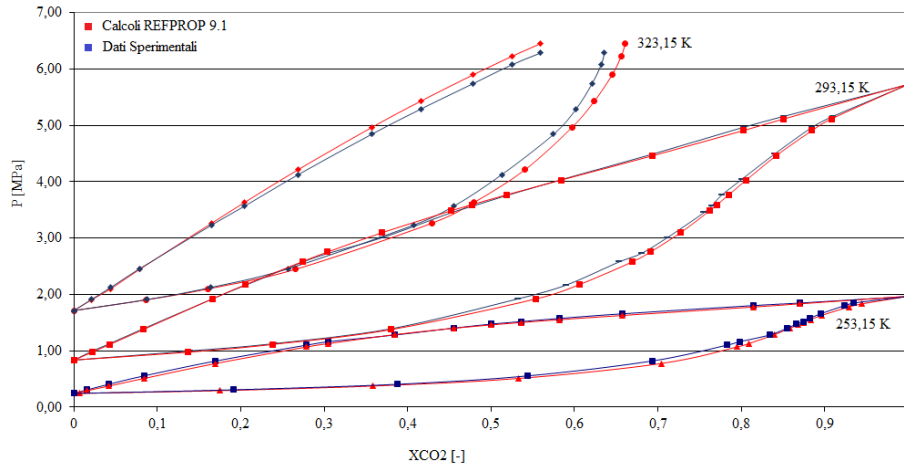


Figura 1.1: Equilibrio VLE del sistema CO_2 -propano per le temperature 253.15K, 293.15K e 323.15K

Tabella 1.2: Deviazioni medie assolute percentuali nell'equilibrio VLE di miscele CO_2 - propano

T [K]	AAD [%]
253.15	2.532
293.15	0.846
323.15	1.657

calcolata come

$$AAD = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{|P_{exp_i} - P_{cal_i}|}{P_{exp_i}} \right) \quad (1.2)$$

ed è rappresentato nella tabella (1.2)

Questo mostra che l'errore del modello che verrà utilizzato nello studio sarà ridotto. Si può notare inoltre che l'AAD decresce con l'aumento della temperatura nell'intervallo considerato.

Si può notare che le isoterme a 253.15K e 293.15K sono completamente inferiori alle temperature critiche sia del propano che della CO_2 , per questo motivo sia la fase vapore che quella del liquido possono esistere per tutte le composizioni. Al contrario, la temperatura della terza isoterma, 323.15K, è superiore al punto critico della CO_2 ma inferiore a quello del propano: per questo motivo il diossido di carbonio puro non può esistere come fluido bifase per questa temperatura; la fase liquida e vapore possono coesistere per frazioni molari di CO_2 inferiori a 0.63 circa.

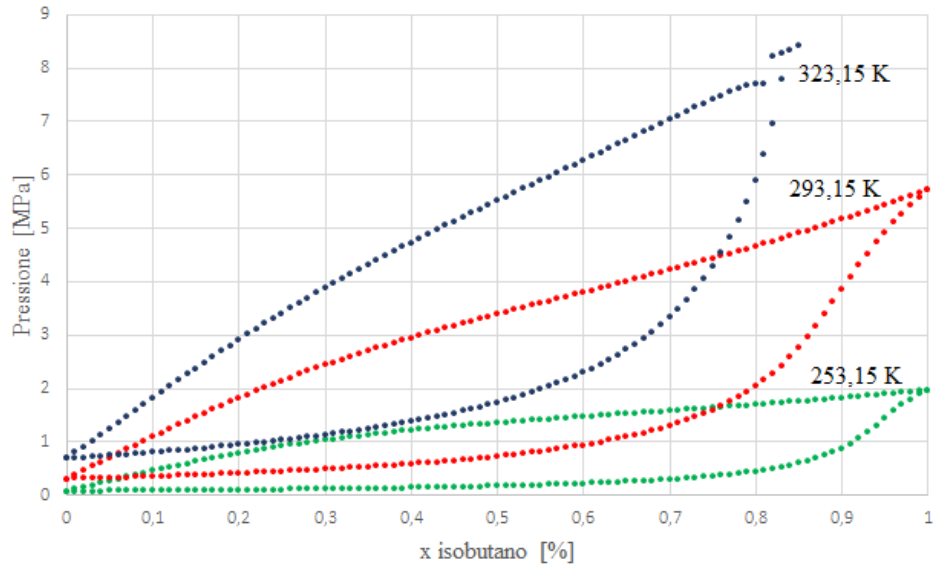
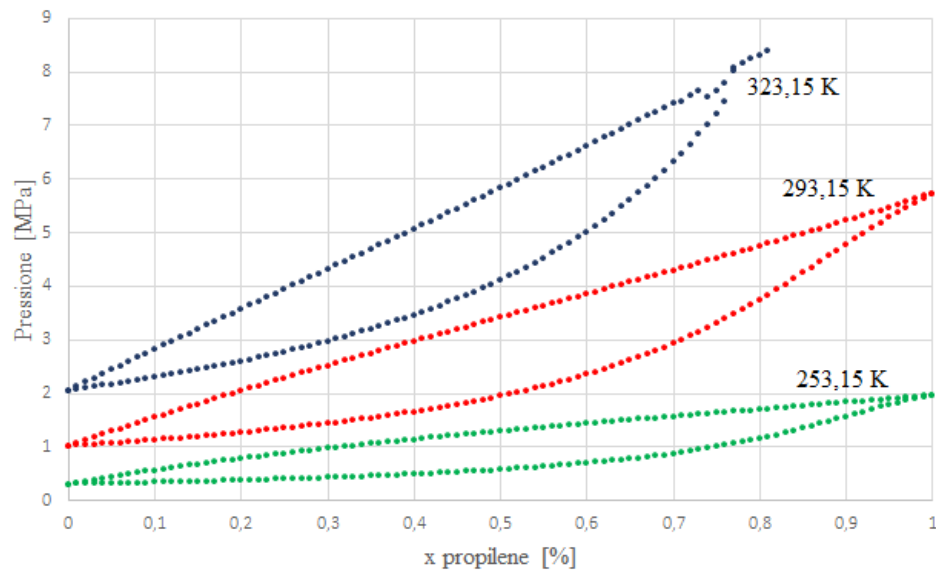
Sempre dalla stessa immagine si può osservare che il sistema $CO_2 + pro-$

pano mostra un comportamento di tipo zeotropico, sarà quindi presente un glide di temperatura per processi di evaporazione e condensazione. In generale, come mostrato in [18], maggiore è la differenza dei punti di ebollizione normale di ciascun componente, maggiore sarà il glide di temperatura. I risultati in figura indicano che il sistema è una miscela con un glide di temperatura molto elevato. Se questo glide di temperatura riduce la differenza media di temperatura tra refrigerante e fluido secondario, l'uso di miscele zeotropiche potrebbe risultare in un miglioramento di efficienza per cicli inversi. La figura indica infine che la differenza tra le pressioni di saturazione tra CO_2 e propano a temperatura fissa è significativa: la pressione del fluido refrigerante è fortemente connessa alla sua densità per una determinata temperatura operativa, il che influenza la grandezza dell'effetto frigorifero volumetrico, definito come $VCC = \Delta h_{ev} \rho_{vapsat}$ [5]. Se un sistema di refrigerazione è caricato con delle miscele con diversi effetti frigoriferi volumetrici, la capacità delle miscele. Per questi motivi le miscele $CO_2 +$ propano hanno il potenziale per migliorare l'efficienza e modulare la capacità in un sistema di refrigerazione.

Allo stesso modo sono riportati i grafici di equilibrio VLE delle miscele CO_2 -isobutano e CO_2 -propilene in Fig. 1.2, calcolati con il software REFPROP 9.1. Si possono osservare degli andamenti simili a quelli delle miscele CO_2 -propano. L'isoterma a 323.15 K per composizioni inferiori a 0.83 per la miscela con l'isobutano e a 0.77 per quella con il propilene presenta una composizione bifase, ma per composizioni superiori la miscela diventa transcritica e quindi non possono più coesistere le due fasi contemporaneamente.

1.4.2 Equilibrio VLE a pressione costante

Come già anticipato nei paragrafi precedenti, un'importante caratteristica necessaria per la descrizione dei fenomeni fisici che avvengono all'interno dei cicli inversi operanti con miscele di due o più componenti è il glide di temperatura, calcolato dall'equilibrio liquido-vapore a pressione costante e con pressione e composizione della miscela variabili. Nella Fig.1.3 sono rappresentate le curve di livello in funzione della composizione della miscela e della pressione ridotta (calcolata come $\frac{P_{calc}}{P_{crit}}$), calcolate con il software REFPROP 9.1, delle miscele in studio in questo lavoro. Si può osservare che il glide massimo presente nei diversi sistemi, sempre presente per pressioni ridotte basse (0.15 - 0.2), è nettamente più elevato nel caso di miscele con isobutano (~ 65 °C), anche più del doppio che negli altri due casi.

(a) VLE CO_2 -isobutano(b) VLE CO_2 -propileneFigura 1.2: Equilibrio VLE delle miscele (a) CO_2 -isobutano e (b) CO_2 -propilene

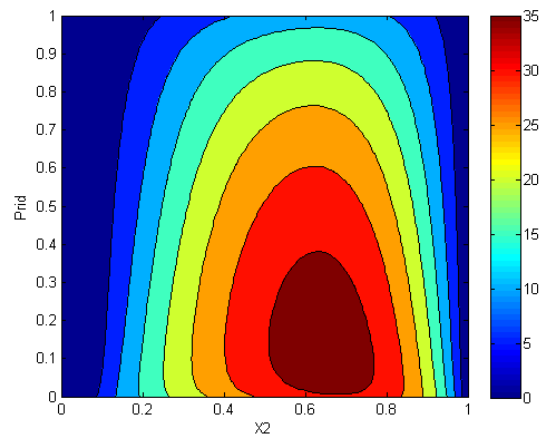
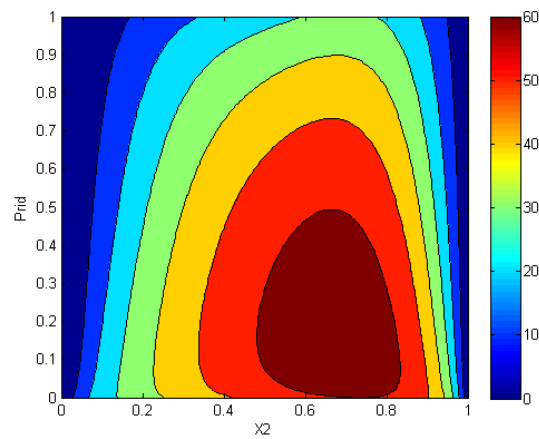
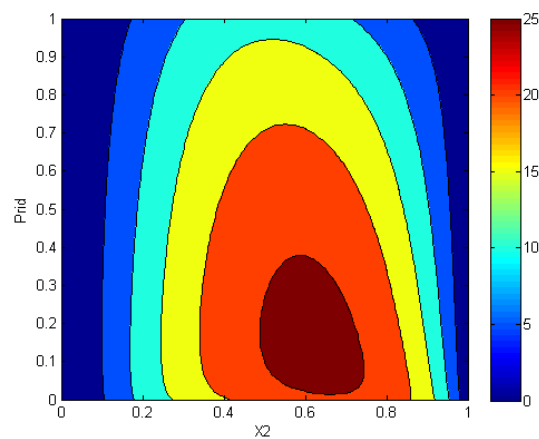
(a) VLE CO_2 -propano(b) VLE CO_2 -isobutano(c) VLE CO_2 -propilene

Figura 1.3: Variazione del glide di temperatura delle miscele (a) CO_2 -propano (b) CO_2 -isobutano e (c) CO_2 -propilene al variare della pressione e della composizione

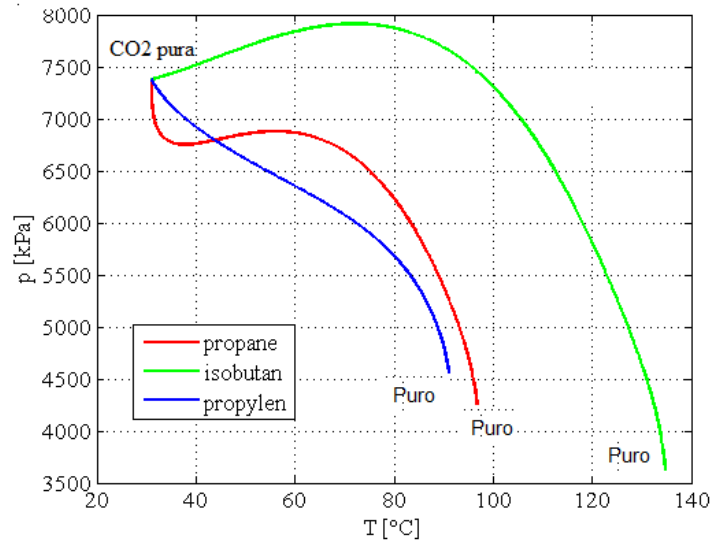


Figura 1.4: Variazione del punto critico in base a composizione e secondo componente della miscela

1.4.3 Proprietà critiche delle miscele

Il comportamento critico delle miscele con la CO_2 è importante ai fini della comprensione dell'effetto che il secondo componente ha sulle proprietà critiche della miscela ed ai fini della verifica delle ipotesi di isomorfismo dei fenomeni critici nelle miscele (natura fisica di rinormalizzazione dei fenomeni critici per le miscele). In generale, le linee critiche delle miscele forniscono informazioni aggiuntive sulla posizione e sui confini della regione bifase. Per esempio, mentre nel caso di sostanze pure il punto critico è unico ed è presente nel punto di massimo della regione bifase, la variazione della concentrazione del secondo componente permetterebbe di manipolare le proprietà critiche ed i diagrammi di fase delle miscele per poter ottenere delle condizioni operative ottimali nei casi di processi aventi luogo in reattori ipercritici [2]. Vengono riportati in Fig. 1.4 gli andamenti di temperature e pressioni critiche in funzione di composizione e del secondo componente della miscela. Si può notare come la temperatura e la pressione critica vengano elevate maggiormente dalla miscela di CO_2 e isobutano rispetto agli altri due componenti, l'effetto può essere positivo in caso di applicazioni in cicli inversi poichè il range di pressioni in cui esiste un cambiamento di fase è maggiore che con il propilene ed il propano. Vengono inoltre riportati in Fig. 1.5 dei confronti tra la letteratura e i dati calcolati con il software REFPROP 9.1 e i dati riportati in letteratura [15] e [4]. Si può graficamente

Tabella 1.3: Deviazioni medie assolute percentuali tra letteratura ed i calcoli di RE-FPROP per temperature e pressioni critiche delle miscele CO_2 - propano e CO_2 - isobutano

CO_2 e propano	
AAD T_{cr} [%]	1.186
AAD p_{cr} [%]	4.198
CO_2 e isobutano	
AAD T_{cr} [%]	8.799
AAD p_{cr} [%]	4.198

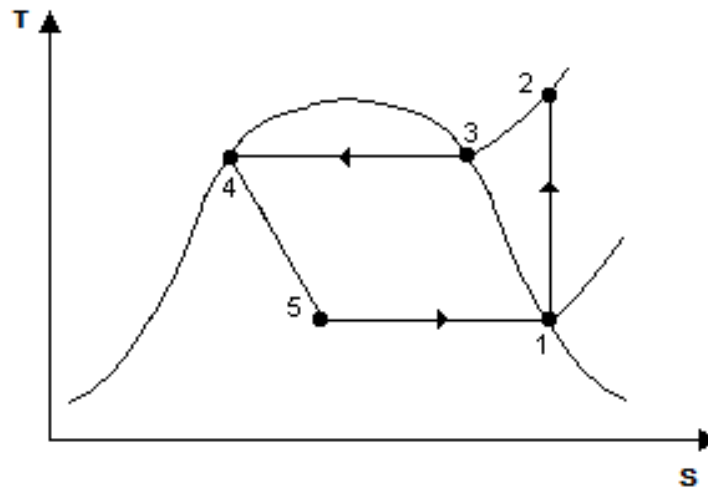


Figura 1.6: Ciclo semplice ideale: trasformazioni termodinamiche

notare che gli andamenti riportati dai dati sperimentali sono conformi con i calcoli effettuati.

Le deviazioni medie assolute in percentuale (AAD) sono rappresentate nella tabella (1.3)

1.5 Ciclo inverso

In questa sezione sono introdotti in maniera generica i cicli inversi, sia frigoriferi che pompa di calore. La trasformazione termodinamica è raffigurata in Fig. 1.6 mentre lo schema di impianto è riportato in Fig.1.7.

Vengono quindi distinti:

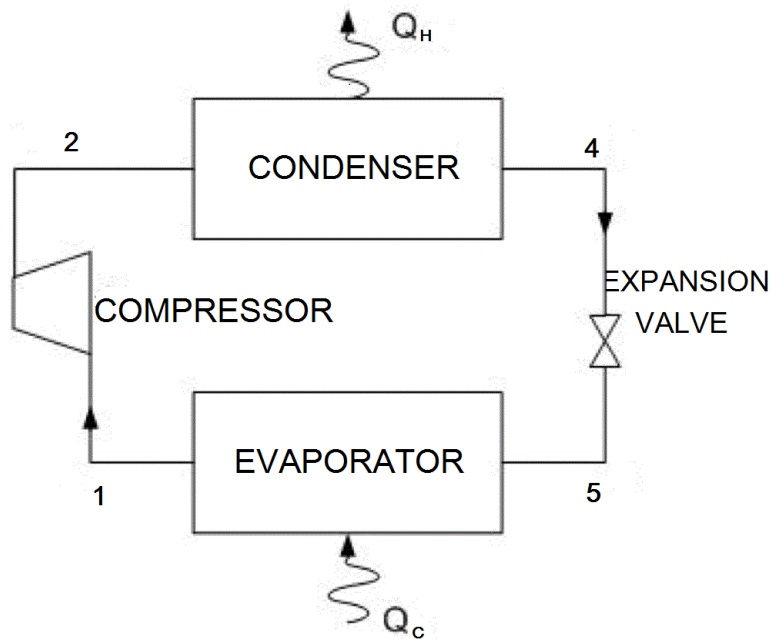


Figura 1.7: Ciclo semplice ideale: schema di impianto

efficienza del ciclo frigorifero (EER - Energy Efficiency Ratio)

$$\text{EER} = \frac{\dot{Q}_c}{\dot{W}} = \frac{h_1 - h_5}{h_2 - h_1} \quad (1.3)$$

efficienza del ciclo pompa di calore (COP - Coefficient of Performance):

$$\text{COP} = \frac{\dot{Q}_h}{\dot{W}} = \frac{h_2 - h_4}{h_2 - h_1} \quad (1.4)$$

1.5.1 Analisi di secondo principio

Viene preso in considerazione un ciclo semplice ideale, dove le ipotesi di partenza sono:

- Compressore ideale ($\eta_{iso,c}=1$)
- Perdite di carico negli scambiatori nulle $\Delta P=0$
- Temperature delle sorgenti costanti
- $\Delta T_{pitchpoint} = 0$ negli scambiatori

Vengono inoltre definite le efficienze dei cicli di Carnot: nel ciclo frigorifero:

$$EER_C = \frac{\dot{Q}_c}{\dot{W}} = \frac{T_C}{T_H - T_C} \quad (1.5)$$

efficienza del ciclo pompa di calore:

$$COP_C = \frac{\dot{Q}_h}{\dot{W}} = \frac{T_H}{T_H - T_c} \quad (1.6)$$

Dai quali si può calcolare il rendimento di secondo principio come efficienza del ciclo semplice ideale rapportato a quella del ciclo di Carnot. Ad esempio per un ciclo frigorifero:

$$\eta_{II} = \frac{EER}{EER_C} \quad (1.7)$$

Possono essere inoltre definite delle perdite exergetiche intrinseche del ciclo dovute a:

- fluidi e miscele reali
- processo di espansione non ideale

Tali perdite sono valutate tramite il teorema di Stodola - Gouy, cioè:

$$\Pi = T_0 \Delta s \quad (1.8)$$

Applicando il teorema e assumendo come temperatura ambiente la temperatura di ingresso del fluido secondario nello scambiatore ad alta temperatura per il ciclo frigorifero ($T_{H_{in}}$) e quella di ingresso nell'evaporatore per il ciclo pompa di calore ($T_{C_{in}}$), si otterranno le seguenti perdite per ogni componente:

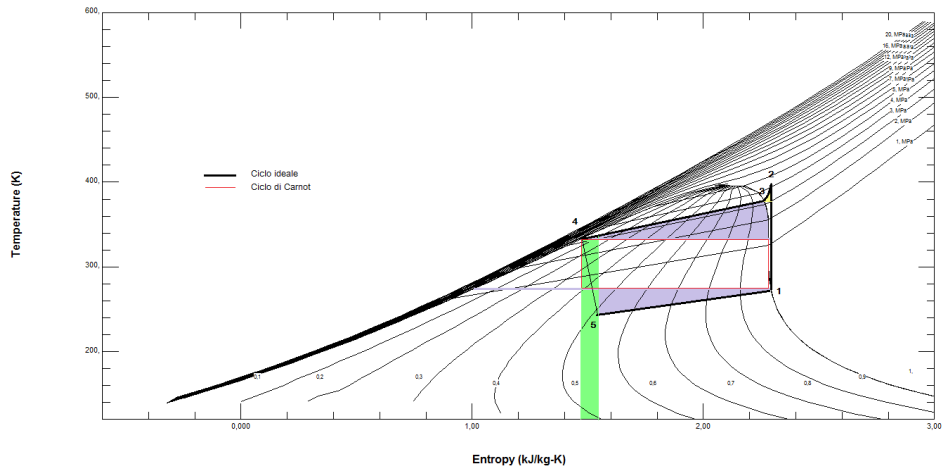
- **Perdite di desurriscaldamento:** (Area gialla nella figura 1.8(a))

$$\Pi_{des} = \dot{m}_{ref} T_0 (s_3 - s_2) + \dot{m}_{sec} T_0 (s_{OUT} - s^*) \quad (1.9)$$

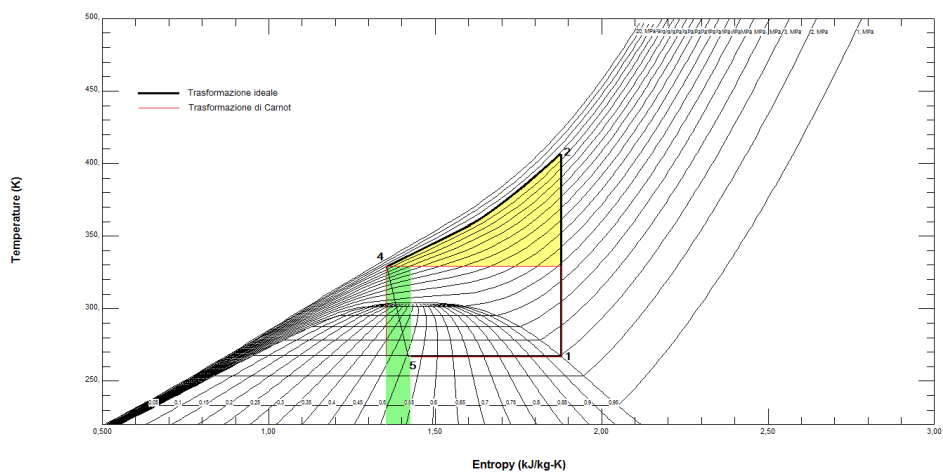
dove s^* è il valore di entropia del fluido secondario nel punto corrispondente al punto 3 (inizio condensazione).

- **Perdite nel gas cooler:** (Area gialla nella figura 1.8(b)) Nei cicli transcritici, non è presente la componente del condensatore e viene sostituito da un gas cooler, che raffredda il fluido refrigerante fino alla T_0 .

$$\Pi_{gc} = \dot{m}_{ref} T_0 (s_4 - s_2) + \dot{m}_{sec} T_0 (s_{OUT} - s_{IN}) \quad (1.10)$$



(a) Ciclo ideale subcritico



(b) Ciclo ideale transcritico

Figura 1.8: Esempi di cicli frigoriferi (a) subcritico, con miscela di 0,2 CO_2 e 0,8 isobutano, e (b) transcritico, con CO_2 pura. In evidenza le diverse perdite.

- **Perdite di laminazione:**(Area verde nelle figure 1.8(a) e 1.8(b)) E' una perdita dovuta alla trasformazione 4-5 di espansione, la quale è l'unica a non essere reversibile.

$$\Pi_{lam} = \dot{m}_{ref}T_0(s_5 - s_4) \quad (1.11)$$

- **Perdite nel compressore:**

$$\Pi_{lam} = \dot{m}_{ref}T_0(s_2 - s_1) \quad (1.12)$$

- **Perdite per glide di temperatura:** (Aree viola nelle figure 1.8(a)) Questa tipologia di perdita è dovuta al fatto che le miscele prese in considerazione sono di tipo zeotropico: all'equilibrio (saturazione) la composizione del liquido differisce da quella del vapore, determinando valori differenti di pressione-temperatura per liquido saturo e vapore saturo e quindi uno slittamento (glide) della temperatura di saturazione in evaporazione ed in condensazione.

Nell'evaporatore:

$$\Pi_{gl,ev} = \dot{m}_{ref}T_0(s_1 - s_5) + \dot{m}_{sec}T_0(s_{OUT_{ev}} - s_{IN_{ev}}) \quad (1.13)$$

Nel condensatore:

$$\Pi_{gl,cond} = \dot{m}_{ref}T_0(s_4 - s_3) + \dot{m}_{sec}T_0(s_{OUT_{cond}} - s_{IN_{cond}}) \quad (1.14)$$

1.6 Applicazioni in letteratura

In questa sezione verranno indicati i risultati riportati in letteratura di applicazioni sub e transcritiche di cicli operanti con miscele di CO_2 ed idrocarburi.

Nello studio [11] vengono confrontate le prestazioni di CO_2 e miscele zeotropiche di CO_2 e propano utilizzati come fluidi di lavoro per un sistema di condizionamento dell'aria, con particolare attenzione all'effetto della carica di refrigerante sulle performance di raffreddamento ed alla comparazione tra cicli sub e transcritici. In quelli subcritici un aumento di carica tende a causare perdite nel condensatore e ad a ridurre l'area effettiva di condensazione [20]. Nell'articolo [3] viene presentato uno studio analitico delle prestazioni di un ciclo inverso a cascata basato su un modello operante con una miscela di CO_2 e propano che incorpora sia le irreversibilità in-

terne che quelle esterne; lo studio analitico viene poi verificato tramite una simulazione numerica.

Nello studio [22] vengono investigate le relazioni tra la pressione di reiezione del calore nel gas cooler in un ciclo transcritico con una miscela di CO_2 e propano con diversi fattori (frazione massica, temperatura di scarico del gas cooler, grado di surriscaldamento e l'efficienza), e viene cercata una correlazione per il calcolo della pressione ottimale nel gas cooler. Viene inoltre osservato un miglioramento delle prestazioni grazie allo sfruttamento del glide di temperatura durante i processi di evaporazione e condensazione (nel caso di ciclo subcritico).

Nello studio [16] vengono comparate miscele di CO_2 e propano con il refrigerante classico R13 (Clorotrifluorometano) sotto le medesime condizioni di lavoro per verificare il suo potenziale come sostituto del R13. Le prestazioni indicano un miglioramento del COP e di capacità di refrigerazione a parità di temperatura di ingresso del refrigerante nell'evaporatore, ma a una pressione di condensazione maggiore. Si deve notare che la miscela non può essere utilizzata per una temperatura di ingresso del refrigerante inferiore a 201 K, poichè essa è la temperatura di solidificazione della miscela stessa.

Numerosi altri studi trattano di cicli operanti ad anidride carbonica, concentrandosi sull'analisi di secondo principio [7] e sul trasporto di calore e sugli effetti del flusso termico [17], oppure sulla ricerca della pressione di reiezione di calore ottimale nei cicli transcritici [13]. Allo stesso modo sono molto studiate le prestazioni di cicli operanti con miscele di CO_2 e propano [6] e [1], ma poco quelle con le altre miscele che saranno oggetto di studio di questa tesi (CO_2 e isobutano e propilene).

Nello studio [10] si può osservare un miglioramento delle prestazioni della miscela di CO_2 e propano rispetto alla CO_2 pura. Il COP, infatti, passa da valori compresi tra 1.5 e 2.3 per il fluido puro a valori compresi tra 2.2 e 2.6 per una miscela con il 60% di CO_2 e il 40% di propano in massa.

Si può quindi osservare che l'utilizzo di miscele di diossido di carbonio con idrocarburi può essere una valida alternativa, sia a livello di impatto ambientale che a livello di prestazioni, ai refrigeranti tradizionali.

Capitolo 2

Implementazione del modello

Per valutare le prestazioni riguardanti i cicli subcritici e trascritici caratteristici dei circuiti costituenti il frigorifero e la pompa di calore operante a CO_2 e propano, isobutano e propilene, è stata svolta un'analisi di primo e secondo principio utilizzando il software REFPROP per il calcolo delle proprietà delle miscele.

2.1 REFPROP

REFPROP è l'acronimo per REFerence fluid PROPerities. Questo programma, sviluppato dal National Institute of Standards and Technology (NIST), fornisce tabelle e grafici delle proprietà termodinamiche e di trasporto dei fluidi importanti a livello industriale e delle loro miscele con un'enfasi sui fluidi refrigeranti e sugli idrocarburi.

2.2 Ciclo semplice ideale

L'analisi dei cicli caratteristici delle pompe di calore per la produzione dell'acqua calda sanitaria e dei frigoriferi per il raffreddamento di aria, è stata effettuata considerando il più semplice degli schemi impiantistici di riferimento, quello semplice a compressione in condizioni ideali, rappresentato in Fig. 2.2 e le cui trasformazioni termodinamiche sono raffigurate in Fig. 2.1, con le ipotesi di compressione ideale ($\eta_{iso,c}=1$), perdite di carico negli scambiatori nulli ($\Delta P=0$), $\Delta T_{pitchpoint}$ negli scambiatori pari a zero.

Come già affrontato precedentemente, il ciclo a semplice compressione si compone di 4 elementi principali nel caso trascritico:

- compressore;

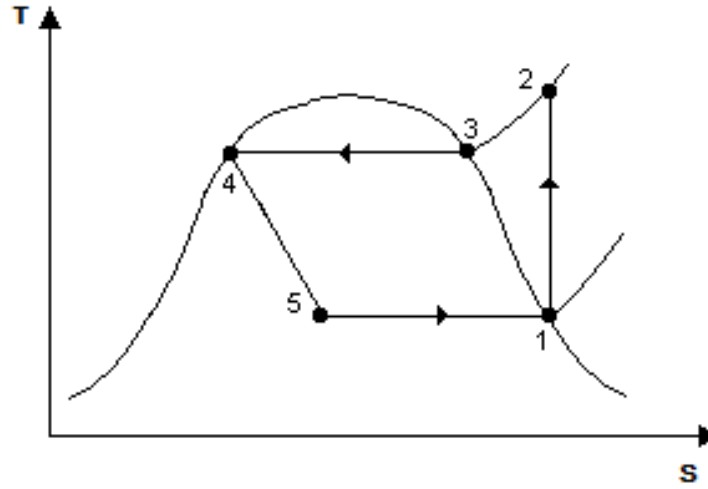


Figura 2.1: Ciclo semplice ideale: trasformazioni termodinamiche

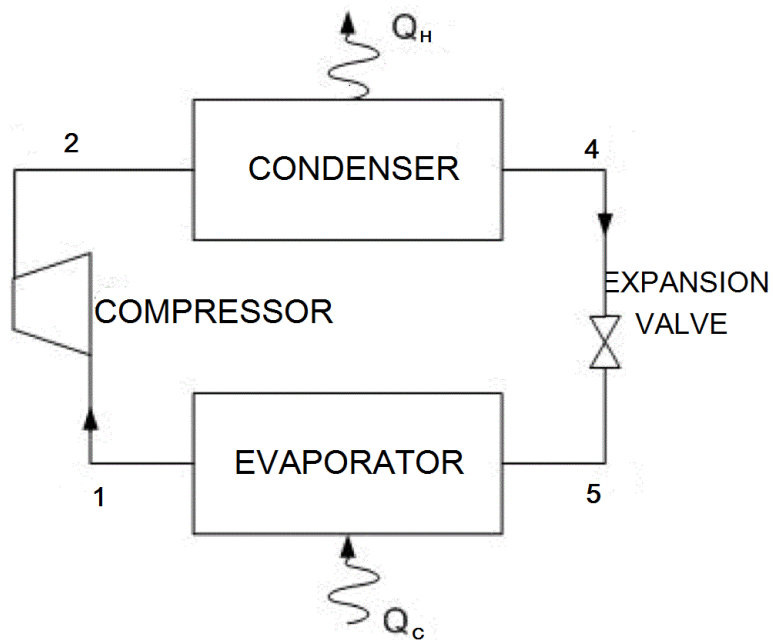


Figura 2.2: Ciclo semplice ideale: schema di impianto

- gas cooler;
- valvola di laminazione;
- evaporatore.

e 5 in quello subcritico:

- compressore;
- condensatore;
- valvola di laminazione;
- evaporatore.

2.2.1 Valutazioni preliminari

La valutazione termodinamica è stata effettuata suddividendo il problema nei due principali casi, ovvero quello subcritico e quello transcritico. La suddivisione nei due casi viene effettuata attraverso la valutazione della temperatura della sorgente calda (T_H): infatti, per T_H maggiore della temperatura critica della miscela il ciclo verrà analizzato nel caso transcritico, viceversa in quello subcritico.

I dati di progetto per queste simulazioni sono:

Tabella 2.1: Dati forniti per le simulazioni del ciclo semplice ideale

Tipologia di ciclo	Frigorifero o pompa di calore
Componente 1 della miscela	CO_2
Componente 2 della miscela	Propano, isobutano o propilene
Temperatura sorgente calda	Funzione della tipologia di ciclo
Temperatura sorgente fredda	Funzione della tipologia di ciclo

Verranno nel corso dello studio distinti due diversi casi: il primo, a temperatura delle sorgenti calda e fredda costanti e con la variazione del secondo componente della miscela; il secondo, al contrario, mantenendo i fluidi contenuti nella miscela costanti e variando la temperatura della sorgente calda T_H nel caso di ciclo frigorifero e la temperatura della sorgente fredda T_C nel caso di pompa di calore.

In questa sezione vengono considerati degli scambiatori di calore dove, nel lato del fluido secondario, è presente una sorgente a temperatura costante

(T_H lato condensatore/gas cooler e T_C lato evaporatore). Gli scambiatori vengono ipotizzati **ideali**, ovvero con superficie di scambio termico infinita: questo implica che, non essendoci dispersioni di calore verso l'esterno, la temperatura di uscita del fluido freddo sarà pari a quella di ingresso del fluido caldo quando $C_H = m_H c_{PH} > C_C = m_C c_{PC}$ (C è definita come la capacità termica di un fluido), mentre invece la temperatura di uscita del fluido caldo uguaglia la temperatura di ingresso del fluido freddo quando $C_H < C_C$. In questo particolare caso è quindi possibile dedurre che, dato che la capacità termica del fluido refrigerante è pari ad infinito, che la temperatura di uscita del fluido refrigerante dagli scambiatori saranno pari alle temperature delle sorgenti a temperatura costante, come mostrato nella figura 2.3.

Progettando gli scambiatori in questo modo possiamo far sì che le perdite dovute al glide di temperatura che si presenta durante i processi di cambiamento di fase siano le minori possibili (per il ciclo semplice ideale), ottimizzando in questo modo il rendimento di secondo principio.

2.2.2 Analisi termodinamica nel caso di ciclo subcritico

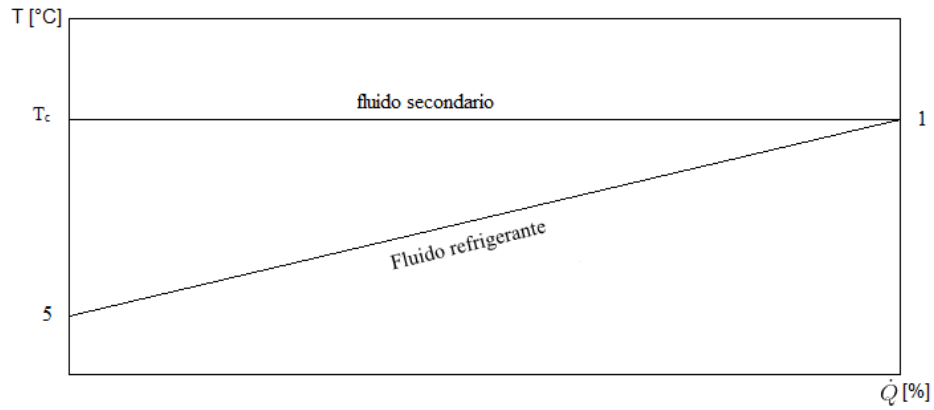
La valutazione del ciclo è stata svolta calcolando i valori delle grandezze termodinamiche di interesse per ciascun punto. Tenendo presente che si tratta di un ciclo con tre stati di vapore o liquido saturo, tutti i punti del ciclo possono essere calcolati in maniera univoca, ottenendo così una sola soluzione.

I primi punti ad essere determinati sono quelli in condizione di saturazione e a temperatura pari a quelle delle due sorgenti a temperatura costante (punti 1 e 4)

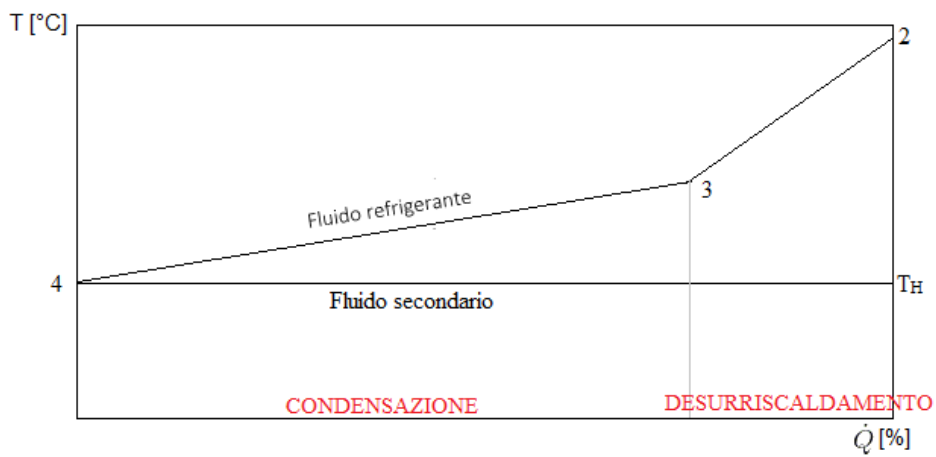
PUNTO 1 A partire dalla temperatura della sorgente fredda $T_C = T_1$ si possono determinare univocamente tutte le altre grandezze termodinamiche all'uscita dell'evaporatore, ciò è permesso dal fatto che tale punto si trova in condizioni di vapore saturo (data l'ipotesi di ciclo ideale).

PUNTO 4 Conoscendo la temperatura della sorgente calda $T_H = T_4$ si possono determinare univocamente tutte le grandezze termodinamiche anche all'uscita del condensatore dato che, per l'ipotesi di ciclo ideale, il punto 4 si trova in condizioni di liquido saturo.

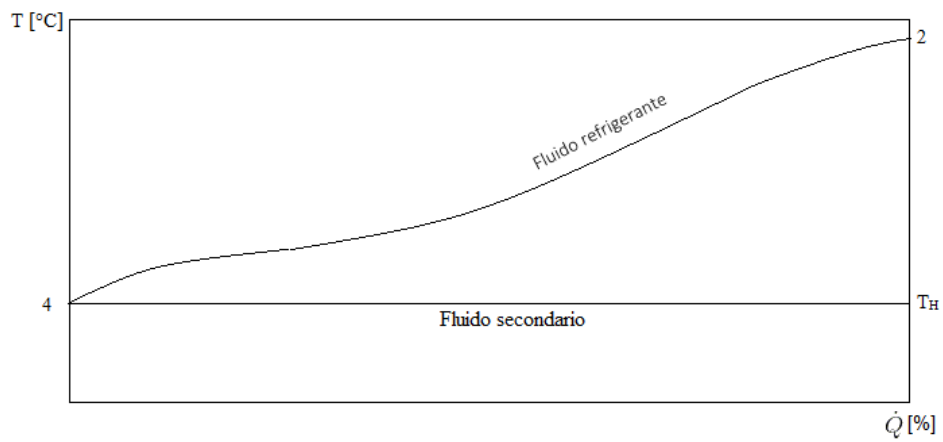
Di particolare interesse sono le due pressioni operative, che verranno chiamate p_H e p_C , a partire dalle quali possono essere calcolati tutti i re-



(a) Diagramma T-Q evaporatore



(b) Diagramma T-Q condensatore + desurriscaldatore



(c) Diagramma T-Q gas cooler

Figura 2.3: Diagrammi T-Q per gli scambiatori dei cicli

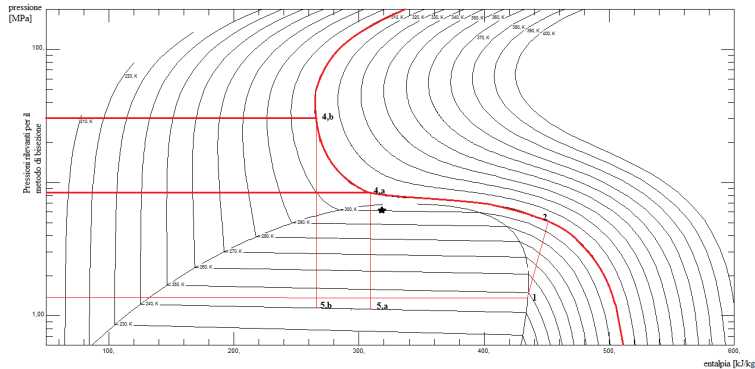


Figura 2.4: Rappresentazione grafica delle pressioni prese in considerazione per il processo di ottimizzazione dell'efficienza per una miscela con frazione massica del 90% di CO_2 e 10% di propano

stanti punti del ciclo.

PUNTO 2 A partire dalla pressione $p_H = p_2$ (con l'ipotesi di perdite di carico nulle negli scambiatori) e dall'entropia del punto 1 $s_1 = s_2$ (data l'ipotesi di compressore ideale) è possibile calcolare tutte le grandezze termodinamiche associate all'ingresso del desurriscaldatore.

PUNTO 3 Per calcolare tutte le grandezze termodinamiche associate al punto 3 basta conoscere la pressione operativa nel condensatore (p_H), considerando che il processo di condensazione inizia dalle condizioni di vapore saturo.

PUNTO 5 Infine per il calcolo del punto 5, situato nella zona bifase del diagramma di fase della miscela, è necessario conoscere la pressione operativa nell'evaporatore (p_C) e l'entalpia del punto 4 ($h_5 = h_4$).

Dato, a questo punto, che tutte le grandezze termodinamiche sono state determinate in maniera univoca, si può procedere, come già spiegato nel capitolo precedente, alla determinazione delle potenze e dell'efficienza di tutti i cicli subcritici.

2.2.3 Analisi termodinamica del caso di ciclo transcritico

Anche in questa sezione la valutazione del ciclo è stata svolta calcolando i valori delle grandezze termodinamiche di interesse per ciascun punto. È però necessario tenere presente che, al contrario del caso subcritico dove la

soluzione poteva essere determinata in maniera univoca, in questo caso non è possibile determinare immediatamente la pressione massima del ciclo (e quindi tutte le altre grandezze termodinamiche): esso infatti essendo al di sopra del punto critico, occorre fissare due grandezze note per poter conoscere le restanti. Il problema viene risolto tramite un processo *iterativo*: viene infatti fatta variare la pressione tra due valori ipotizzati e, tramite il metodo di bisezione, si cerca il valore di pressione per cui l'efficienza del ciclo è massimizzata (vedi Fig. 2.4).

Ipotizzata quindi una pressione, che sarà il parametro da ottimizzare, è possibile calcolare facilmente calcolare tutti gli altri punti del ciclo transcritico, in maniera del tutto simile al paragrafo precedente, tenendo presente che il punto 3 non è presente nel caso transcritico.

PUNTO 1 Il punto 1 è calcolato in maniera identica al paragrafo precedente, ovvero data la temperatura della sorgente fredda $T_C = T_1$ e data la sua condizione di vapore saturo.

PUNTO 4 Il punto 4 è calcolato a partire dalla temperatura della sorgente calda $T_H = T_4$ e dalla pressione ipotizzata nel processo di bisezione; la pressione 4 finale sarà pari a quella per cui l'efficienza dell'intero sistema è massimizzata.

Esattamente come nel caso precedente, due parametri estremamente importanti per il calcolo delle grandezze termodinamiche degli altri punti del sistema sono le pressioni operative p_H e p_C .

Il calcolo dei punti 2 e 5, può essere effettuato in maniera analoga al paragrafo precedente (2.2.2).

2.2.4 Analisi di secondo principio

Come già anticipato nel paragrafo (1.5), nel corso dell'analisi di secondo principio verranno calcolati il rendimento di secondo principio e le perdite intrinseche dei vari componenti del ciclo.

Per quanto riguarda il rendimento di secondo principio, come già detto, esso può essere calcolato come:

$$\eta_{II} = \frac{EER}{EER_C} \quad (2.1)$$

o alternativamente,

$$\eta_{II} = 1 - \sum_{i=1}^N \Pi_i \quad (2.2)$$

con N=numero dei componenti del ciclo.

Per quanto riguarda le perdite, invece, date le ipotesi semplificative di questo problema, possono essere ridotte alle seguenti espressioni:

- **Scambiatori:**

$$\begin{aligned} \Pi_{HX} = T_0 \Delta s &= \underbrace{T_0 \Delta s}_{\text{lato refrigerante}} + \underbrace{T_0 \Delta s}_{\text{lato secondario}} = \\ &= T_0 \underbrace{\int_{IN}^{OUT} \frac{d\dot{Q}}{T}}_{\text{lato refrigerante}} + T_0 \underbrace{\int_{IN}^{OUT} \frac{d\dot{Q}}{T_{scambio}}}_{\text{lato secondario}} = \\ &= -T_0 \int_{IN}^{OUT} \frac{T ds}{T} + \frac{T_0 \dot{Q}}{T_{scambio}} = \\ &= \Delta h \frac{T_0}{T_{scambio}} - T_0 \Delta s \end{aligned} \quad (2.3)$$

Con $T_{scambio} = T_C$ per l'evaporatore e $T_{scambio} = T_H$ per gli scambiatori operanti ad alta pressione e dove le differenze di entalpia ed entropia dell'ultima espressione sono riferite entrambe al lato refrigerante.

Si noti che per il caso di ciclo frigorifero, dove $T_{ambiente} = T_H$, le espressioni degli scambiatori ad alta pressioni vengono ulteriormente semplificate; stesso discorso per l'evaporatore nel caso di pompa di calore, dove $T_{ambiente} = T_C$.

- **Valvola di laminazione:**

$$\Pi_{lam} = T_0 (s_5 - s_4) \quad (2.4)$$

Entrambi i valori sono calcolati tramite il software REFPROP e l'espressione è valida sia per il caso di ciclo frigorifero che per la pompa di calore.

- **Compressore:**

$$\Pi_{comp} = 0 \quad (2.5)$$

per l'ipotesi di compressione isoentropica e compressore ideale.

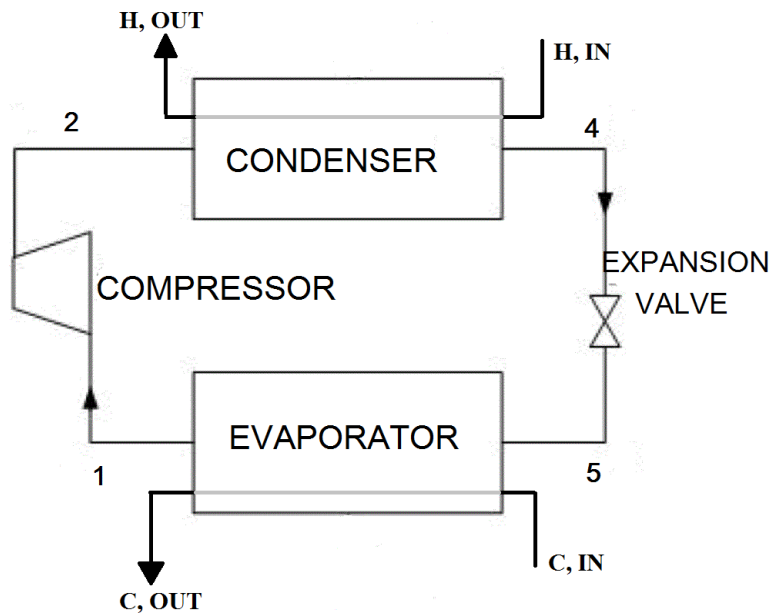


Figura 2.5: Ciclo semplice ideale con scambiatori

2.3 Ciclo ideale con scambiatori di calore a portata finita

In questa sezione verranno analizzati dei cicli inversi dove vengono sostituiti, al posto della sorgente a temperatura costante presa in considerazione nella sezione (2.2), degli scambiatori di calore a temperatura variabile, come mostrato nello schema di impianto in Fig. 2.5, con le seguenti ipotesi semplificative:

- Superficie di scambio infinita
- Perdite di carico nulle

2.3.1 Valutazioni preliminari

Le valutazioni preliminari necessarie in questo caso sono più complesse rispetto a quelle della sezione precedente: non è infatti più possibile dividere il problema solo nei due casi subcritico e transcritico. Avendo infatti negli scambiatori di calore due distinti andamenti di temperatura in funzione della potenza, uno dovuto al glide di temperatura nel corso del passaggio di fase ed uno dovuto al raffreddamento/riscaldamento del fluido secondario,

non è possibile determinare a priori un diagramma $T-\dot{Q}$ per tutte le miscele e per tutte le temperature prese in considerazione. L'argomento verrà approfondito nelle sezioni successive.

A differenza della sezione 2.2, i dati di progetto per le simulazioni che verranno effettuate per questo problema sono indicati in tabella (2.2).

Tabella 2.2: Dati forniti per le simulazioni dei cicli ideali con scambiatori a portata di fluido secondario finita

Tipologia di ciclo	Frigorifero o pompa di calore
Componente 1 della miscela	CO_2
Componente 2 della miscela	Propano, isobutano o propilene
Evaporatore	
Fluido raffreddato	Aria
Temperatura di ingresso scambiatore	Funzione della tipologia di ciclo
ΔT fluido secondario	Funzione della tipologia di ciclo
Portata fluido secondario	Dato solo per cicli frigoriferi
Condensatore / Gas cooler	
Fluido raffreddato	Funzione della tipologia di ciclo
Temperatura di ingresso scambiatore	Funzione della tipologia di ciclo
ΔT fluido secondario	Funzione della tipologia di ciclo
Portata fluido secondario	Dato solo per pompe di calore

Per poter distinguere i diversi casi da studiare, è necessario innanzitutto analizzare l'andamento delle temperature lungo gli scambiatori di calore, sia nel caso subcritico che in quello transcritico, poi sarà possibile formulare il processo logico e l'algoritmo utilizzato per risolvere il problema.

2.3.2 Analisi dei profili di temperatura

In questa sezione vengono analizzate le diverse tipologie di profili di temperatura che si possono riscontrare nel problema di analisi di questi cicli inversi.

Le diverse configurazioni dipendono, oltre dalla differenza di temperatura del fluido secondario, che per questa analisi è un dato di progetto, anche dai glide di temperatura che si formano durante i cambiamenti di fase che avvengono nelle miscele in analisi. In Fig. 2.6 è rappresentato il diagramma $T - \dot{Q}$ di un generico evaporatore. Si possono notare in rosso e verde i casi in cui il glide della miscela è rispettivamente minore e maggiore del ΔT imposto nel lato del fluido secondario.

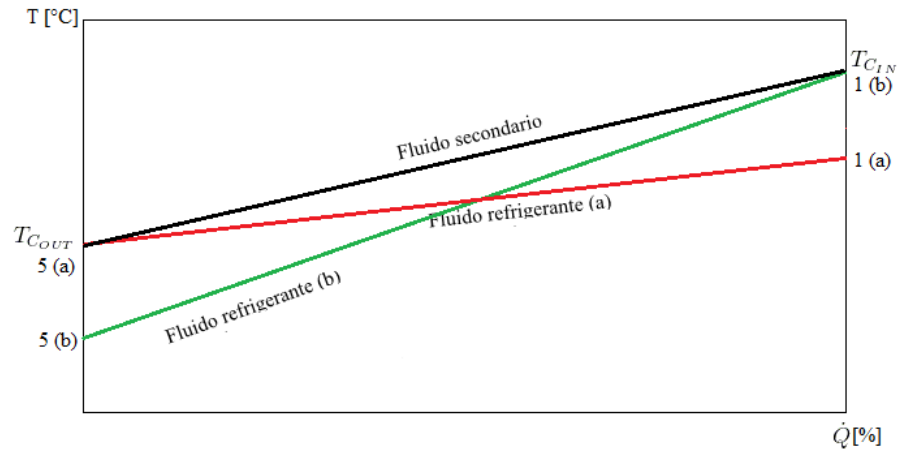


Figura 2.6: Diagramma $T-\dot{Q}$ in evaporatori

EVAPORATORE

Vengono quindi definiti i casi

(a) $T_1 - T_5 < \Delta T_{secondario}$

In questo caso, per poter minimizzare le perdite, viene imposta la condizione di $T_5 = T_{C_{OUT}}$.

(b) $T_1 - T_5 > \Delta T_{secondario}$

In questo caso la condizione che minimizza le perdite è quella di $T_1 = T_{C_{IN}}$.

CONDENSATORE E DESURRISCALDATORE

Nel condensatore, oltre al problema di minimizzazione delle perdite, si riscontra anche il rischio di sovrapposizione dei profili di temperatura. La differenza di temperatura da prendere in considerazione sul lato del fluido secondario non è più infatti quella imposta dai dati di progetto, ma è una differenza di temperatura non nota a priori, evidenziata dal simbolo * nella figura 2.7.

Vengono distinti anche per questo sistema di scambiatori due casi:

(a) $T_3 - T_4 < T^* - T_{IN}$

In questo caso il punto di minor pitch point è situato all'interno dello scambiatore, più esattamente all'inizio della fase di condensazione, dove il fluido refrigerante si trova allo stato di vapore saturo. La condizione da imporre sarà $T_3 = T^*$.

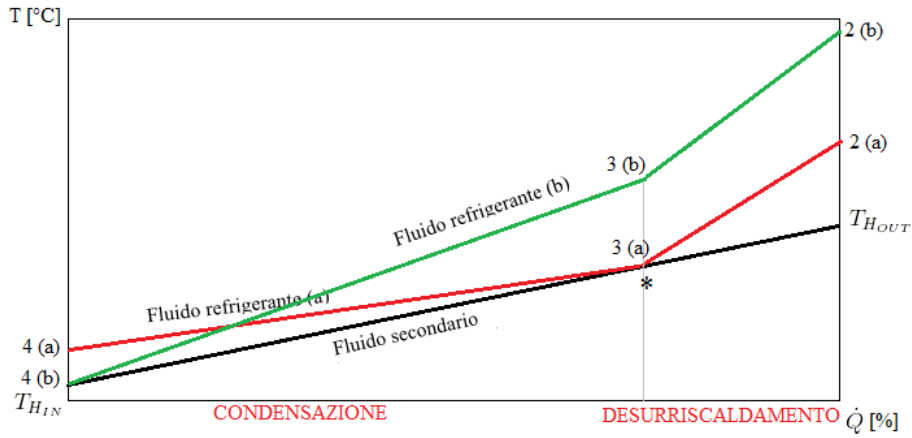


Figura 2.7: Diagramma $T-\dot{Q}$ in un sistema condensatore e desurriscaldatore

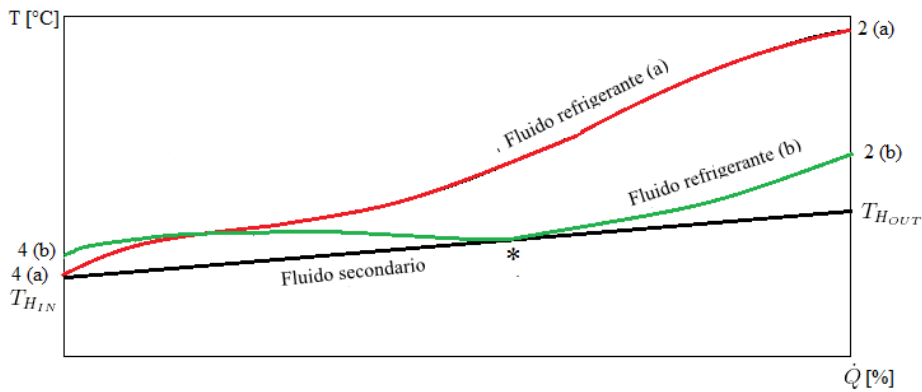


Figura 2.8: Diagramma $T-\dot{Q}$ per un gas cooler

$$(b) T_3 - T_4 > T^* - T_{IN}$$

La condizione da imporre per avere perdite minime in questo caso sarà

$$T_4 = T_{HIN}$$

GAS COOLER

In figura 2.8 sono rappresentati in maniera qualitativa due possibili andamenti di temperatura a cavallo di un gas cooler. Entrambi i profili sono progettati per minimizzare le perdite intrinseche nel processo di scambio termico:

- (a) Nella trasformazione indicata in rosso in figura, la temperatura che ottimizza la configurazione è $T_4 = T_{HIN}$

- (b) In questa configurazione non è possibile individuare in maniera univoca e immediata la temperatura che ottimizza il rendimento di secondo principio. Essa è infatti quella corrispondente al punto di tangenza tra l'isobara del fluido refrigerante ad alta pressione e l'isobara del fluido secondario passante per il gas cooler. In figura corrisponde al punto indicato con un *.

2.3.3 Implementazione dell'algoritmo

In questa sezione verranno analizzati i diversi casi che possono essere riscontrati nei cicli inversi in studio. In figura 2.9 è presentata una mappa concettuale con la presentazione dei casi e le ipotesi fatte per ciascuno di essi. Anche in questo caso verranno analizzati separatamente i casi subcritici e transcritici: l'implementazione di questo algoritmo è stato svolto sul software Visual Basic (VBA) in Excel.

Analisi termodinamica dei cicli subcritici

Come mostrato nella mappa concettuale 2.9, esiste la possibilità di incontrare quattro diversi casi, in funzione del glide di temperatura della miscela utilizzata e delle temperature e pressioni operative. Non è possibile determinare a priori per ogni miscela il glide di temperatura che si avrà per ogni possibile temperatura operativa degli scambiatori, per questo motivo l'algoritmo è stato creato in maniera tale da analizzare ogni caso separatamente, per poi determinare a posteriori quale dei risultati rispetta i vincoli imposti dalle ipotesi e dai bilanci di primo principio. Per verificare graficamente le condizioni che verranno imposte nei casi di studio in esame si vedano le figure 2.7 e 2.6.

CASO 1a

Il primo caso in analisi è quello per cui al condensatore $T_3 - T_4 > T^* - T_{HIN}$ e all'evaporatore $T_1 - T_5 > T_{COUT} - T_{CIN}$. È il caso computazionalmente più semplice, in quanto è possibile assegnare direttamente due condizioni:

- $T_1 = T_{CIN}$
- $T_4 = T_{HIN}$

In questi due punti, essendo posti in condizioni di saturazione, tutte le grandezze termodinamiche sono completamente determinate. Tutte le grandezze

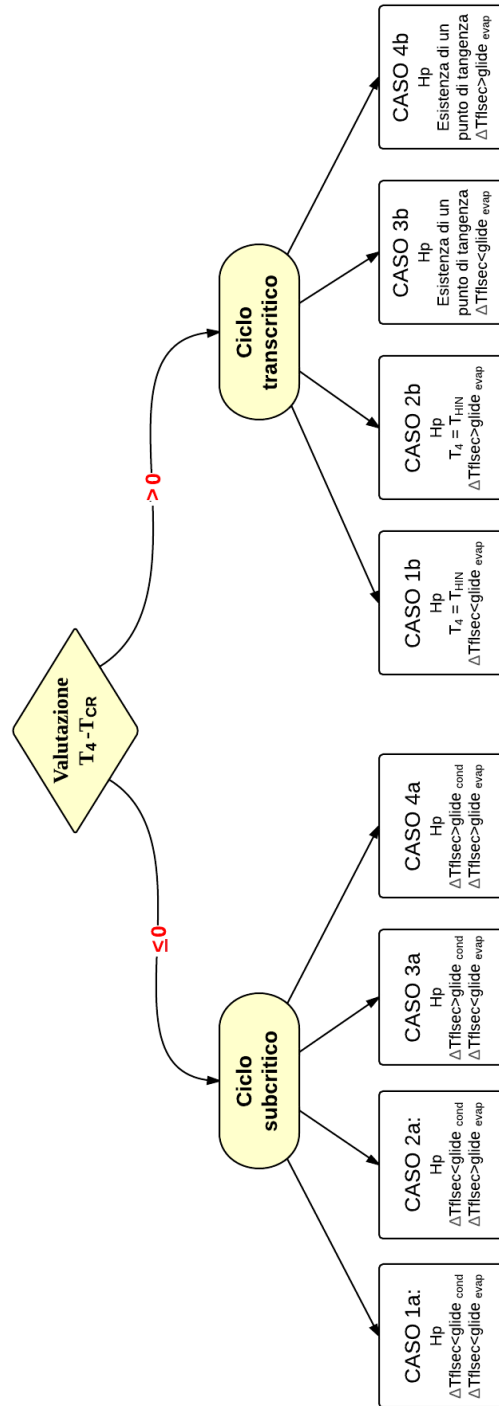


Figura 2.9: Mappa concettuale dei diversi casi possibili per cicli inversi con scambiatori di calore

termodinamiche degli altri punti del ciclo e, di conseguenza, efficienza e perdite del ciclo possono essere quindi determinate in maniera univoca come già descritto nel paragrafo 2.2.2.

Viene infine verificato che i glide di temperatura siano effettivamente quelli ipotizzati inizialmente.

CASO 2a

Nel secondo caso in analisi la condizione al condensatore è la stessa che nel caso 1a ($T_3 - T_4 > T^* - T_{HIN}$), mentre quella all'evaporatore diventa $T_1 - T_5 < T_{COUT} - T_{CIN}$. Questo si traduce nell'imporre le seguenti condizioni:

- $T_5 = T_{CIN}$
- $T_4 = T_{HIN}$

Se, in una fase iniziale, non è possibile determinare tutte le grandezze termodinamiche associate all'inizio del processo di evaporazione del fluido refrigerante, essendo esso nella zona bifase, si può osservare che il punto 4 del ciclo è completamente determinato e che $h_5 = h_4$. Per questo motivo, esattamente come nel caso precedente, è possibile calcolare in maniera univoca tutte le grandezze termodinamiche associate alle diverse trasformazioni del ciclo termodinamico.

Anche in questo caso la verifica viene effettuata sui glide di temperatura del fluido refrigerante, i quali devono essere in linea con le ipotesi fatte inizialmente.

CASO 3a

In questo caso in analisi vengono fatte le ipotesi che al condensatore $T_3 - T_4 < T^* - T_{HIN}$ mentre all'evaporatore $T_1 - T_5 > T_{COUT} - T_{CIN}$, il che corrisponde ad imporre le condizioni:

- $T_1 = T_{COUT}$
- $T_3 = T^*$

Come si può osservare dalla figura 2.7 e come già detto in precedenza, non è possibile determinare a priori ed in maniera univoca quale sarà la percentuale di potenza scambiata nel condensatore e quale nel desurriscaldatore, ovvero non è possibile sapere in quale punto del diagramma T- \dot{Q} sarà posizionato il punto 3 (e di conseguenza il punto *).

CASO 4a

Le ipotesi fatte in questo caso sono al condensatore $T_3 - T_4 < T^* - T_{HIN}$, come nel caso precedente, e all'evaporatore $T_1 - T_5 < T_{COUT} - T_{CIN}$, il che equivale ad imporre le condizioni:

- $T_5 = T_{CIN}$
- $T_3 = T^*$

Come nel caso precedente, osservando la figura 2.7, si può osservare che non è possibile determinare a priori e univocamente la posizione del punto 3 all'interno del diagramma T- \dot{Q} , in quanto non è possibile conoscere a priori a che punto del riscaldamento del fluido secondario è situato il punto *.

Per ovviare al problema dell'individuazione della temperatura T_3 ottimale, ovvero la temperatura per la quale il pitch point dello scambiatore è pari a zero e per la quale il bilancio di primo principio viene rispettato, viene utilizzato un metodo di tipo iterativo, mostrato qui in seguito:

- (1) Dato che l'andamento di temperatura sul lato del fluido secondario nel sistema di condensazione e desurriscaldamento è un dato di progetto, verranno individuate due temperature di primo tentativo, che verranno chiamate T_{3A} , situata al 10% del profilo di temperatura, e T_{3B} , coincidente con la T_{HOUT} .
- (2) Vengono in seguito calcolate le pressioni operative e, successivamente, le condizioni termodinamiche nelle diverse trasformazioni per entrambi i valori di primo tentativo.
- (3) Attraverso la conoscenza di portata del refrigerante e del c_p della miscela alla pressione operativa, è possibile calcolare le potenze scambiate nella fase di desurriscaldamento (\dot{Q}_{des}).
- (4) Conoscendo infine la portata ed il C_p del fluido secondario, sarà possibile determinare la T_{calc}^*
- (5) A questo punto sarà possibile applicare il metodo di bisezione:
 - Viene effettuata la verifica: se una delle due T_3 ipotizzate rispetta la condizione $|T_3 - T_{calc}^*| < \varepsilon$, con ε la tolleranza imposta come dato, allora quella temperatura sarà la temperatura che rispetta le condizioni di bilancio di potenze nello scambiatore e di pitch point nullo.

- Se questo non succede, si individua una nuova temperatura, pari alla media delle due precedenti: questa nuova temperatura prende il posto di quella per cui $|T_3 - T_{calc}^*|$ è maggiore.
- Si procede quindi in maniera iterativa fino al raggiungimento della ϵ desiderata, imponendo un numero massimo di iterazioni, dato che potrebbe non esistere un punto di tangenza tra le due curve.

Si ricorda che infine devono essere controllate le condizioni imposte all'inizio dei due casi, ovvero il rispetto delle ipotesi fatte sui glide di temperatura del fluido refrigerante in analisi.

Analisi termodinamica dei cicli transcritici

L'analisi dei cicli transcritici viene effettuata in maniera molto simile a quella dei cicli subcritici, con la differenza che, non avendo una condizione di saturazione nel gas cooler, sarà sempre necessario un processo iterativo per poter individuare le condizioni operative ottimali e fisicamente attuabili nel sistema in analisi. Per verificare graficamente le condizioni che verranno imposte nei casi di studio in esame si vedano le figure 2.8 e 2.6.

CASO 1b

Nel caso 1b viene analizzata una configurazione dove:

- $T_4 = T_{HIN}$
- $T_1 - T_5 > T_{COUT} - T_{CIN}$ quindi $T_1 = T_{CIN}$

Per questa configurazione sarà quindi necessario trovare una pressione ottimale, per cui l'efficienza del sistema sia massima: in questo studio è stato utilizzato il metodo di bisezione tra i valori limite di $P_{CR} + 20$ kPa e $P_{CR} + 2000$ kPa. Una volta ipotizzata una pressione operativa al gas cooler, sarà possibile calcolare tutte le grandezze termodinamiche del punto 4 e, conoscendo già tutte quelle del punto 1, sarà possibile definire completamente tutte le grandezze del sistema.

CASO 2b

In questo caso le condizioni ipotizzate al gas cooler sono le stesse del caso 1b, variano solo quelle all'evaporatore dove si ipotizza che $T_1 - T_5 < T_{COUT} - T_{CIN}$; le condizioni da imporre al sistema sono:

- $T_4 = T_{HIN}$

- $T_5 = T_{COUT}$

Anche in questa configurazione si utilizzerà, per trovare una pressione ottimale sul lato refrigerante del gas cooler, il metodo iterativo già presentato nella sezione precedente, con la differenza che le grandezze termodinamiche caratteristiche del ciclo non verranno calcolate a partire dai punti 1 e 4, ma dai punti 4 e 5 (dove sono note temperatura ed entalpia, dato che $h_5 = h_4$).

Per questi primi due casi sarà necessario verificare che le ipotesi fatte sul glide di temperatura a cavallo dell'evaporatore siano convalidate.

CASI 3b e 4b

Nei casi 3b e 4b, l'evaporatore non crea problemi (i due casi sono stati già affrontati nelle sezioni precedenti). L'analisi del gas cooler invece mostra che è necessario variare contemporaneamente due parametri per poter definire completamente le punti caratteristici del ciclo termodinamico:

- Innanzitutto viene definito un range di pressioni che variano da $P_{CR} + 20$ kPa a $P_{CR} + 2000$ kPa;
- Per ogni pressione presa in considerazione viene poi impostato un range di entalpie H_5 che variano in base al caso considerato. Se la situazione considerata è il caso 3b (glide di temperatura minore della differenza di temperatura a cavallo dell'evaporatore) sono stati scelti come valori limite l'entalpia del liquido saturo alla pressione operativa del punto 1 più 10 KJ/kg e la media tra le entalpie del liquido e del vapore saturo alla pressione operativa del punto 1. Nel caso 4b invece (glide di temperatura maggiore della differenza di temperatura a cavallo dell'evaporatore) sono stati scelti come valori limite le stesse entalpie ma lungo l'isoterma T_5 , pari alla temperatura di uscita del fluido secondario dall'evaporatore.

In questi ultimi due casi le verifiche da effettuare saranno due: dovrà essere effettuata la verifica del rispetto dell'ipotesi fatta nel glide di temperatura all'evaporatore e dell'esistenza del punto di tangenza nei profili di temperatura nel gas cooler.

2.3.4 Analisi delle potenze

Per poter effettuare l'analisi di primo principio è necessario determinare tutte le potenze operanti nei diversi componenti del sistema. Mentre le

entalpie ed i calori specifici possono essere calcolati attraverso il software REFPROP, le portate devono essere ricavate dai bilanci di primo principio sui vari componenti, considerando che i dati di progetto per il ciclo frigorifero (portata del fluido secondario all'evaporatore \dot{m}_{ev}) sono diversi da quelli della pompa di calore (portata del fluido secondario nel condensatore \dot{m}_{cond}).

I bilanci che vengono effettuati sono:

per la *ciclo frigorifero*:

- \dot{m}_{ev} : dato di progetto
- $\dot{Q}_{ev} = \dot{m}_{ev} c_{p_{ev}} (T_{C_{IN}} - T_{C_{OUT}})$
- $\dot{m}_{ref} = \frac{\dot{Q}_{ev}}{h_1 - h_5}$
- $\dot{Q}_{cond} = \dot{m}_{ref} (h_2 - h_4)$
- $\dot{m}_{cond} = \frac{\dot{Q}_{cond}}{c_{p_{cond}} (T_{H_{OUT}} - T_{H_{IN}})}$

per il *pompa di calore*:

- \dot{m}_{cond} : dato di progetto
- $\dot{Q}_{cond} = \dot{m}_{cond} c_{p_{cond}} (T_{H_{OUT}} - T_{H_{IN}})$
- $\dot{m}_{ref} = \frac{\dot{Q}_{cond}}{h_2 - h_4}$
- $\dot{Q}_{ev} = \dot{m}_{ref} (h_1 - h_5)$
- $\dot{m}_{ev} = \frac{\dot{Q}_{ev}}{c_{p_{ev}} (T_{C_{IN}} - T_{C_{OUT}})}$

Da cui si può verificare il bilancio di primo principio dell'intero sistema e la potenza elettrica consumata dal compressore $\dot{W} = \dot{m}_{ref} (h_2 - h_1)$.

2.3.5 Analisi di secondo principio

Per effettuare l'analisi di secondo principio, per quindi definire le perdite del sistema e dei suoi componenti ed il rendimento di secondo principio, vengono utilizzate in questa sezione le stesse formule precedentemente definite nel paragrafo (1.5).

Nel bilancio globale di secondo principio, nella definizione delle perdite, oltre ad i componenti già sopracitati, verranno aggiunti due nuovi componenti di perdite dovute alla differenza di temperatura tra l'ambiente e l'uscita dello scambiatore corrispondente, ovvero:

$$\text{per ciclo frigorifero: } perdita_{scambiatore/ambiente} = s_{out_{ev}} - s_{amb}$$

per pompa di calore: $perdita_{scambiatore/ambiente} = s_{out_{cond}} - s_{amb}$

Queste perdite non vengono comprese nel bilancio per singolo componente, ma solo in quello del sistema globale.

2.4 Caso Reale

In questa sezione vengono analizzati dei casi reali, dove vengono eliminate delle ipotesi semplificative effettuate nelle sezioni 2.2 e 2.3, ovvero verranno considerati:

- Presenza, negli scambiatori di calore, di una temperatura in ingresso dei due fluidi tale da forzare lo scambio di calore;
- Perdite di carico non nulle lato refrigerante negli scambiatori;
- Presenza di un ΔT di surriscaldamento (ΔT_{surr}) alla fine del processo di evaporazione;
- Presenza di un ΔT di sottoraffreddamento (ΔT_{sott}) alla fine del processo di condensazione.
- Processo di compressione non ideale, con presenza di un rendimento isentropico di compressione, definito come

$$\eta_{is,comp} = \frac{h_{2,is} - h_1}{h_2 - h_1} \quad (2.6)$$

2.4.1 Valutazioni preliminari

Al contrario della sezione precedente (2.3), in questo caso è possibile definire in maniera univoca l'andamento dei diagrammi T- \dot{Q} in quanto è stata rimossa l'ipotesi di superficie infinita sugli scambiatori.

Per le simulazioni effettuate in questa sezione verranno utilizzati i dati di progetto indicati nella tabella (2.3).

Per quanto riguarda le irreversibilità generate dalla compressione non più ideale, viene fornito un valore pari a 0.6.

Per poter analizzare i casi di studio, è necessario analizzare l'andamento delle temperature lungo gli scambiatori di calore, sia nel caso subcritico che in quello transcritico, per poi formulare il processo logico e l'algoritmo utilizzato per risolvere il problema.

Tabella 2.3: Dati forniti per le simulazioni dei cicli reali

Tipologia di ciclo	Frigorifero o pompa di calore
Componente 1 della miscela	CO_2
Componente 2 della miscela	Propano, isobutano o propilene
Evaporatore	
Fluido raffreddato	Aria
Temperatura di ingresso scambiatore	Funzione della tipologia di ciclo
ΔT fluido secondario	Funzione della tipologia di ciclo
Portata fluido secondario	Dato solo per cicli frigoriferi
Condensatore / Gas cooler	
Fluido raffreddato	Funzione della tipologia di ciclo
Temperatura di ingresso scambiatore	Funzione della tipologia di ciclo
ΔT fluido secondario	Funzione della tipologia di ciclo
Portata fluido secondario	Dato solo per pompe di calore
Irreversibilità	
Perdite di carico evaporatore e condensatore	1 K
Perdite di carico gas cooler	100 KPa
ΔT_{surr}	10 K
ΔT_{sott}	5 K
$\Delta T_{scambio,cond}$	Funzione della tipologia di ciclo
$\Delta T_{scambio,ev}$	Funzione della tipologia di ciclo

2.4.2 Analisi degli scambiatori di calore

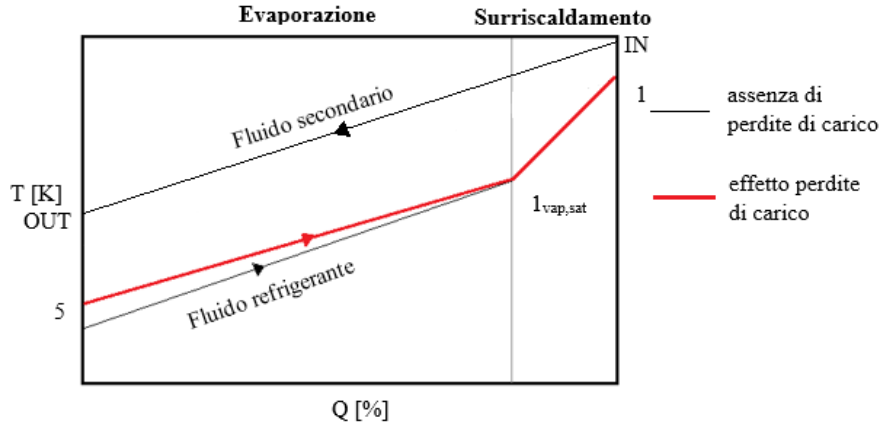
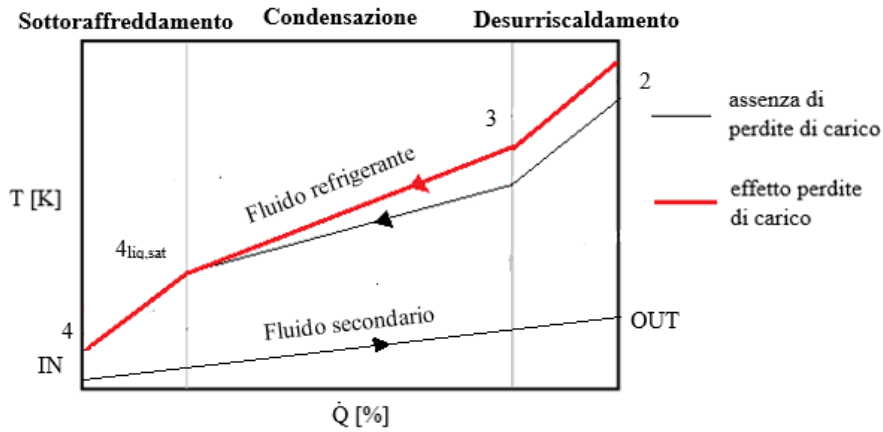
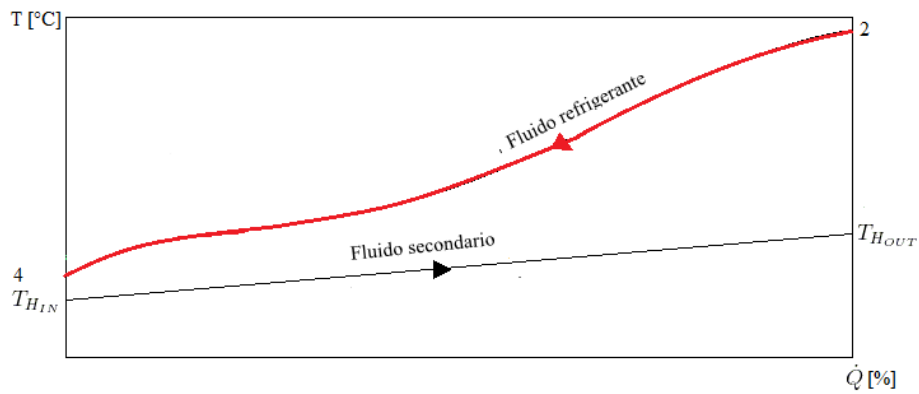
In questa sezione vengono descritti i profili di temperatura, in funzione della potenza scambiata negli scambiatori.

EVAPORATORE

Nell'immagine 2.10(a) è rappresentato l'andamento dei profili di temperatura all'interno di un evaporatore per un ciclo reale. In rosso è evidenziata l'influenza delle perdite di carico sulla temperatura (e quindi sulla pressione). A partire dal grafico è possibile determinare le pressioni e le temperature dei punti 1 e 5.

Per un ciclo frigorifero la temperatura di evaporazione è definita come $T_{evap} = T_{sec,out} - \Delta T_{scambio,ev}$ mentre per una pompa di calore è definita come $T_{evap} = T_{sec,in} - \Delta T_{scambio,ev}$.

- Il punto 1 è definito dalla pressione di evaporazione e dalla temperatura $T_1 = T_{evap} + \Delta T_{surr}$

(a) Diagramma T - \dot{Q} evaporatore(b) Diagramma T - \dot{Q} condensatore + desurriscaldatore(c) Diagramma T - \dot{Q} gas coolerFigura 2.10: Diagrammi T - \dot{Q} per gli scambiatori di cicli reali

- Il punto 5 è definito invece dalla pressione del vapore saturo calcolata alla temperatura $T_{evap} + \Delta T_{perdita,scambiatore}$ e dall'entalpia $h_5 = h_4$.

CONDENSATORE

Nell'immagine 2.10(b) è rappresentato l'andamento dei profili di temperatura all'interno di un condensatore per un ciclo reale. In rosso è evidenziata l'influenza delle perdite di carico sulla temperatura (e di conseguenza sulla pressione). A partire dal grafico è possibile determinare le pressioni e le temperature dei punti 2, 3 e 4. In particolare è rilevante la definizione del punto 4, direttamente dipendente dalla temperatura di condensazione.

Per un ciclo frigorifero la temperatura di condensazione è definita come $T_{cond} = T_{sec_{in}} + \Delta T_{scambio,cond}$ mentre per una pompa di calore è definita come $T_{cond} = T_{sec_{out}} - \Delta T_{scambio,cond}$.

- Il punto 4 è definito dalla pressione di condensazione e dalla temperatura $T_4 = T_{cond} - \Delta T_{sott}$
- Il punto 3 è definito invece dalla pressione del liquido saturo calcolata alla temperatura $T_{cond} + \Delta T_{perdita,scambiatore}$ e dalle condizioni di vapore saturo.
- Le condizioni nel punto 2 sono invece definite dalla pressione nel punto 3 e dall'entalpia calcolata a partire dalla formula (2.6), dove le condizioni del punto 2 in condizioni isoentropiche sono valutate come nei casi precedenti.

GAS COOLER

Nell'immagine 2.10(c) è rappresentato l'andamento dei profili di temperatura all'interno di un gas cooler per un ciclo reale. A partire dal grafico è possibile determinare le pressioni e le temperature dei punti 2 e 4. In particolare è rilevante la definizione del punto 4, direttamente dipendente dalla temperatura di fine processo di raffreddamento del gas (T_4).

Per un ciclo frigorifero la temperatura T_4 è definita come $T_4 = T_{sec_{in}} + \Delta T_{scambio,cond}$ mentre per una pompa di calore è definita come $T_4 = T_{sec_{out}} - \Delta T_{scambio,cond}$. Si può osservare che nel gas cooler, non essendo in presenza di uno stato di saturazione, non è necessario fornire, come nel caso di condensatore, un ΔT di sottoraffreddamento.

2.4.3 Implementazione dell'algoritmo

In questa sezione sono analizzati i diversi casi che possono essere riscontrati per i cicli inversi reali studiati.

Analisi termodinamica dei cicli subcritici

Nel caso di ciclo in condizioni subcritiche è necessario solamente calcolare i diversi punti del ciclo con le condizioni imposte nella sezione precedente. Il caso subcritico infatti è univocamente definito per i dati forniti.

Analisi termodinamica dei cicli transcritici

Come per le sezioni precedenti, anche in questo caso, non essendo presente una condizione di saturazione nel gas cooler, è necessario ipotizzare un range di pressioni, variabili da $P_{cr}+20$ kPa a $P_{cr}+2000$ kPa. Vengono poi calcolate le condizioni termodinamiche dei diversi punti di cicli come illustrato nelle sezioni precedenti. Infine viene scelta la pressione che, rispettando il bilancio di primo principio, massimizza l'efficienza del ciclo.

2.4.4 Analisi di primo e secondo principio

L'analisi di primo principio svolta per il caso reale è del tutto analoga a quella effettuata nella sezione (2.3). Per quanto riguarda l'analisi di secondo principio, e quindi la valutazione delle perdite exergetiche presenti nel ciclo, si possono notare delle differenze con le sezioni precedenti:

- Nel caso reale, è presente la perdita aggiuntiva nel compressore, che non opera più in condizioni ideali.
- Le perdite dovute al sottoraffreddamento a fine condensazione e al surriscaldamento a fine evaporazione, non presenti nei casi di cicli reali, sono diverse da zero e sono equivalenti a:

$$perdite_{surr} = s_1 - s_{1_{vap,sat}} \quad (2.7)$$

$$perdite_{sott} = s_{4_{liq,sat}} - s_4 \quad (2.8)$$

Queste perdite nel corso dello studio non saranno incluse nel calcolo delle perdite nei singoli componenti, ma solo nella verifica del bilancio complessivo di secondo principio.

Capitolo 3

Risultati

In questa sezione sono presentate i risultati ottenuti effettuate attraverso i programmi di calcolo Excel e Visual Basic (VBA) interfacciati con il software REFPROP, utilizzato per il calcolo delle grandezze termodinamiche.

3.1 Ciclo semplice ideale

Come già anticipato nella presentazione del modello teorico della sezione precedente, le prove sono state effettuate a diverse condizioni e variando per ogni prova diversi parametri: innanzitutto verranno distinti i casi di *ciclo frigorifero* e di *pompa di calore*, inoltre, per ciascuno dei due casi, verranno effettuate delle prove facendo variare per ognuna un diverso parametro (il componente in una e la temperatura ambiente nell'altra).

3.1.1 Ciclo frigorifero

Variazione di componente

Nella seguente simulazione i dati di partenza sono rappresentati in Tabella (3.1).

Nell'immagine 3.1 sono rappresentati gli andamenti delle perdite di ogni componente e delle perdite complessive. Vengono inoltre rappresentate in figura 3.2 le frazioni delle singole perdite sul totale.

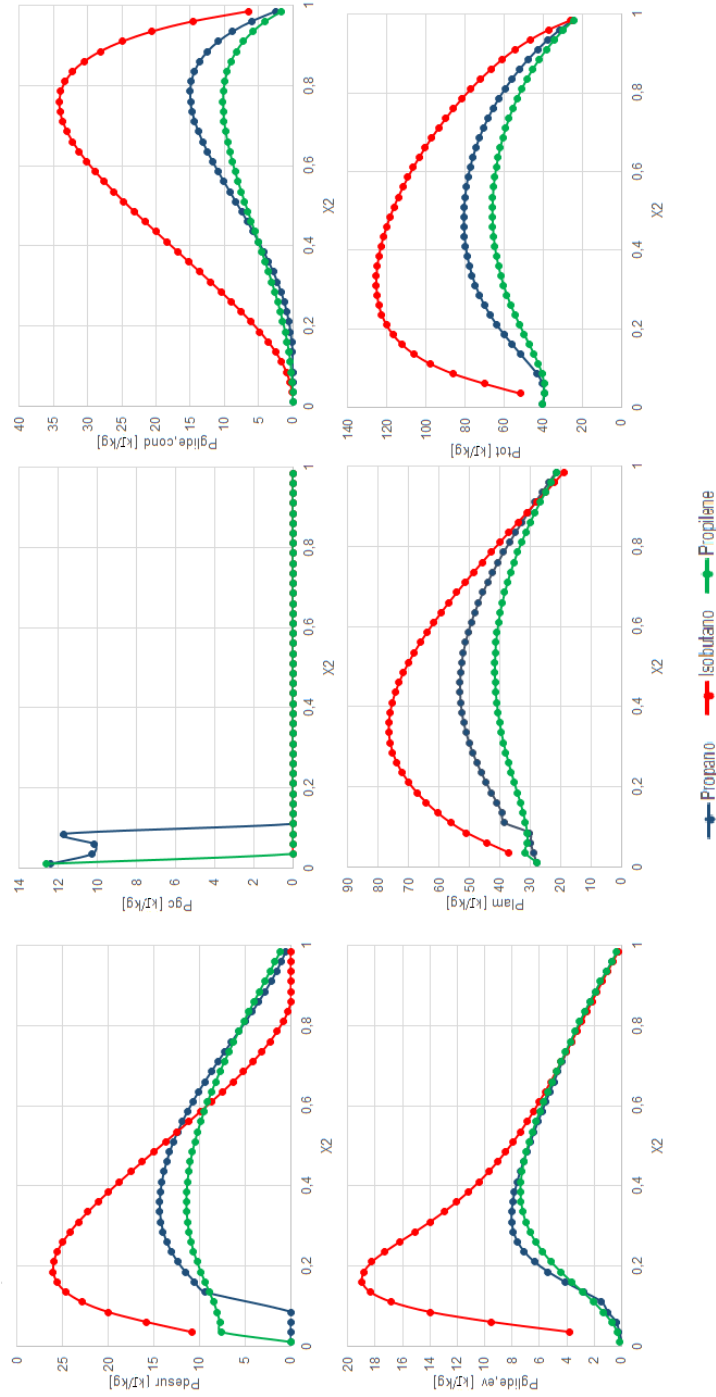
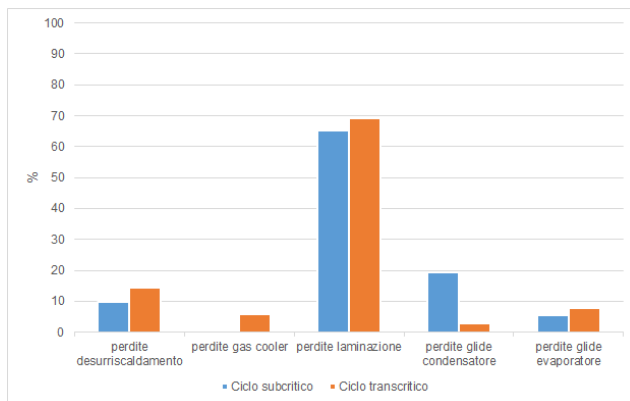
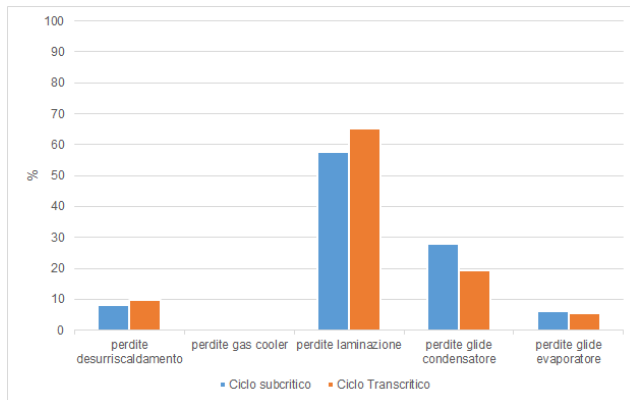


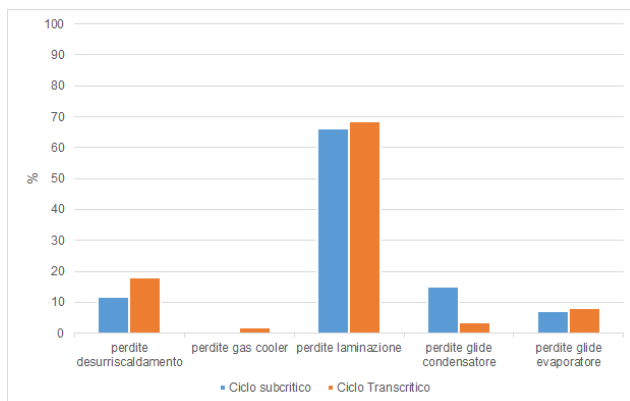
Figura 3.1: Perdite per un ciclo frigorifero semplice ideale a temperatura ambiente costante al variare del secondo componente delle miscele



(a) Influenza delle perdite singole sul totale nel sistema CO_2 -propano

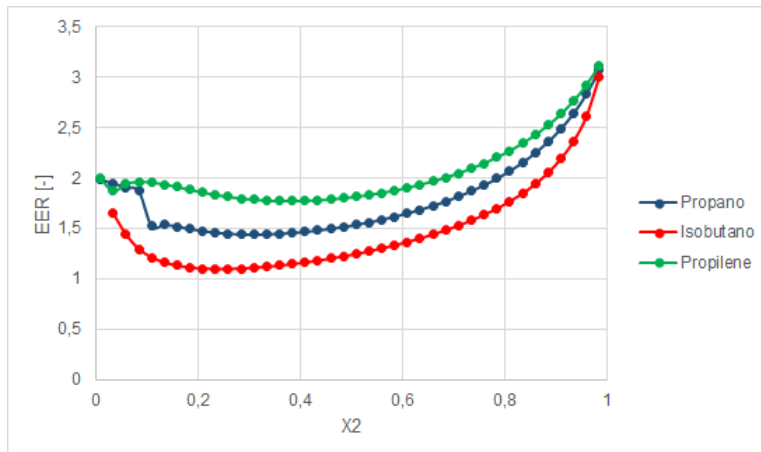


(b) Influenza delle perdite singole sul totale nel sistema CO_2 -isobutano

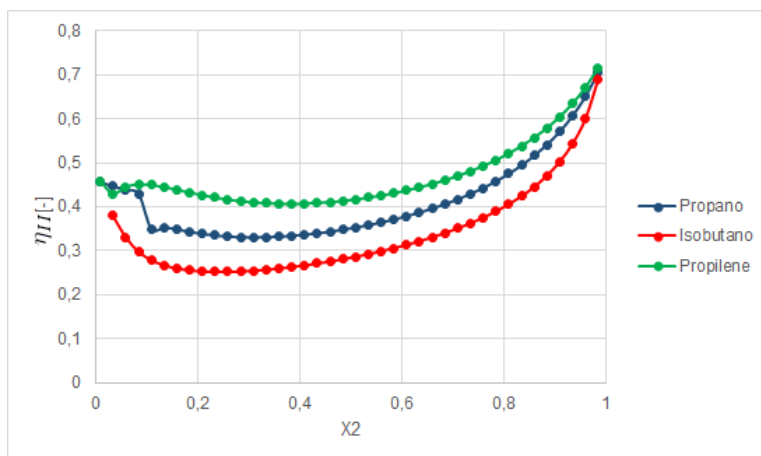


(c) Influenza delle perdite singole sul totale nel sistema CO_2 -propilene

Figura 3.2: Influenza delle perdite singole sul totale nei sistemi operanti con CO_2 e propano, isobutano e propilene



(a) EER di un ciclo frigorifero semplice ideale



(b) Rendimento di secondo principio di un ciclo frigorifero semplice ideale

Figura 3.3: Efficienze e rendimenti di secondo principio per un ciclo frigorifero semplice ideale

Tabella 3.1: Dati delle simulazioni per ciclo semplice ideale con variazione del secondo componente della miscela

Tipologia di ciclo	Frigorifero
Componente 1 della miscela	CO_2
Componente 2 della miscela	Propano, isobutano e propilene
Temperatura sorgente calda	305,15 K
Temperatura sorgente fredda	248,15 K
Variazione di composizione per iterazione	2,5%

Dai risultati si può dedurre che, data la temperatura della sorgente di questa prova, la maggior parte delle miscele sono sempre nello stato subcritico, infatti sono quasi assenti del tutto le perdite del gas cooler (figura 3.2). Gli andamenti delle perdite delle tre miscele prese in considerazione sono simili per tutti i componenti, anche se non lo sono in modulo.

Un altro aspetto rilevante di questi andamenti è l'influenza del glide di temperatura nelle perdite: si può infatti notare che le perdite nel condensatore e nell'evaporatore sono pari a zero per i componenti puri (dove l'andamento della temperatura è costante nella zona bifase) e crescono in maniera simile all'andamento dei glide di temperatura in funzione della composizione della miscela e della pressione operativa (si veda la figura 1.3), con un punto di massimo diverso per ogni miscela considerata.

Si può infine notare dalla figura 3.1 che, come nei tradizionali cicli operanti con un fluido puro, la perdita più rilevante tra quelle dei diversi componenti, è quella di laminazione, che occupa più del 50% delle perdite complessive del ciclo.

La miscela che presenta delle perdite più elevate è la miscela CO_2 e isobutano, le sue perdite totali infatti sono quasi il doppio di quelle delle altre miscele.

In linea con gli andamenti delle perdite sono anche quelli di efficienze e rendimenti di secondo principio (Figura 3.3), infatti la miscela CO_2 - isobutano è quella con EER minore tra i tre casi. L'efficienza massima, per tutte e tre i sistemi studiati, si trova in corrispondenza dell'idrocarburo puro ma, come già spiegato nella sezione introduttiva, è estremamente complicato creare dei cicli funzionanti con un idrocarburo come fluido refrigerante per motivi di sicurezza ed infiammabilità.

I due andamenti di EER e η_{II} sono gli stessi qualitativamente, differiscono solo per una costante, pari al rendimento di Carnot EER_C .

Variazione delle condizioni ambiente

La seguente serie di simulazioni è stata effettuata, per ogni miscela in studio, utilizzando i dati di partenza rappresentati in tabella (3.2)

Dalla rappresentazione grafica dell'andamento delle perdite e dell'efficienza del ciclo si può dedurre che l'aumento di temperatura dell'ambiente non ha un effetto benefico sulle prestazioni del sistema. Per tutte e tre le miscele infatti si può osservare che non solo l'efficienza EER e quella di secondo principio diminuiscono con l'aumentare della temperatura, ma anche che le perdite di laminazione, e di conseguenza quelle totali dato che le perdite di laminazione sono quelle più influenti sul totale, aumentano con la temperatura.

Si può notare inoltre che, nei pressi della CO_2 pura, il rendimento di secondo principio del ciclo frigorifero aumenta in modo molto più evidente con la temperatura rispetto alle composizioni di miscele con una maggior presenza di idrocarburo, ovvero quasi del 40%.

Come già discusso nella sezione precedente, è importante l'influenza del glide di temperatura sull'andamento delle perdite negli scambiatori. Anche qui, in corrispondenza dei fluidi puri le perdite al condensatore e all'evaporatore sono pari a zero, mentre hanno un andamento crescente e poi decrescente all'aumentare della quantità di idrocarburo nella miscela.

Tabella 3.2: Dati delle simulazioni per ciclo semplice ideale con variazione della temperatura ambiente

Tipologia di ciclo	Frigorifero
Componente 1 della miscela	CO_2
Componente 2 della miscela	Propano, isobutano e propilene
Temperatura sorgente calda	293.15 K, 298.15 K, 303.15 K, 308.15 K, 313.15 K, 318.15 K
Temperatura sorgente fredda	248,15 K
Variazione di composizione per iterazione	2,5%

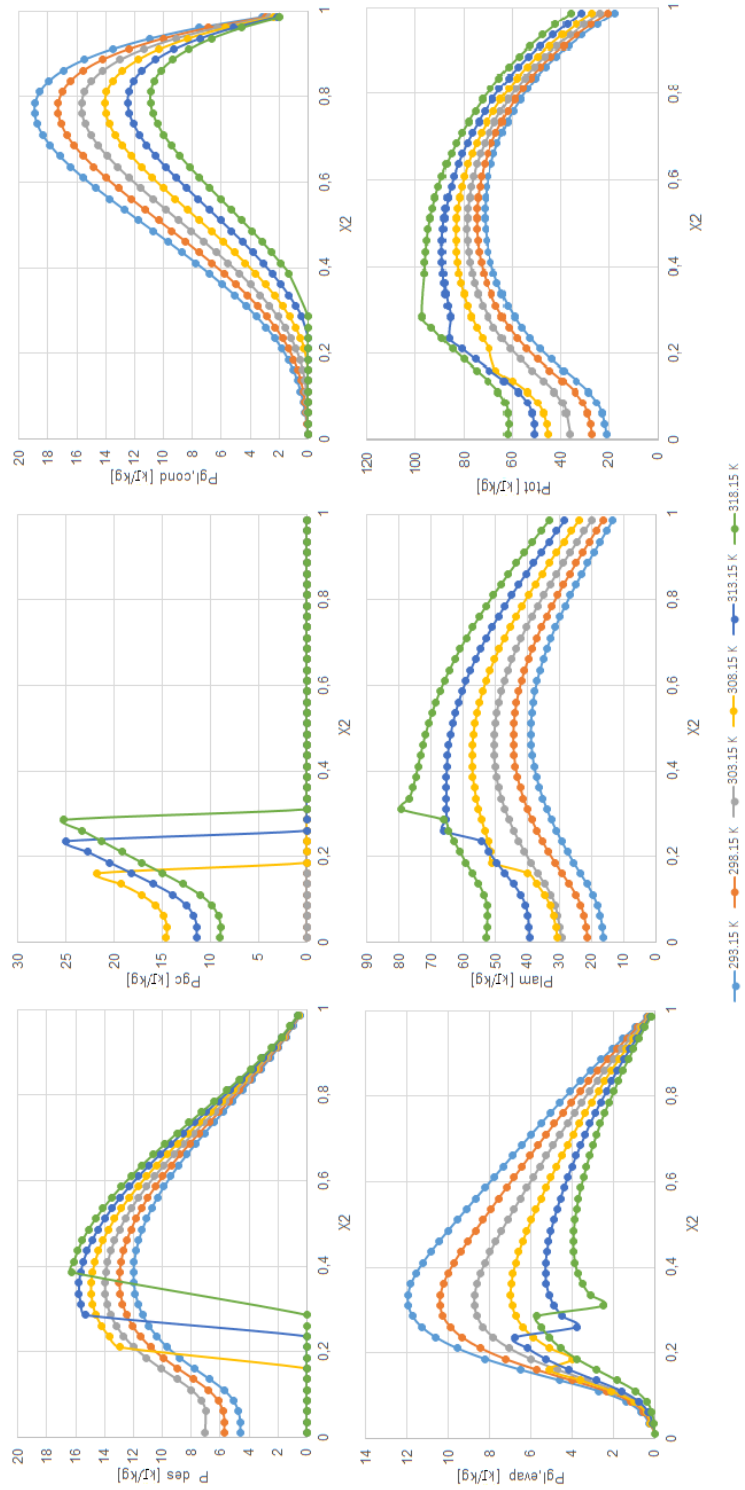
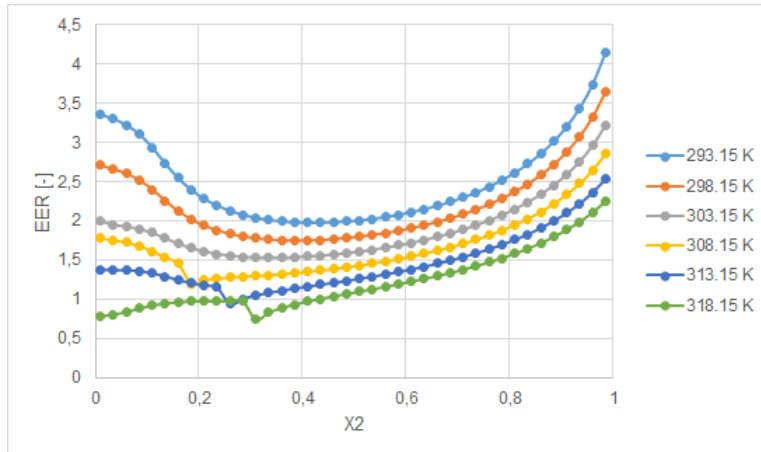
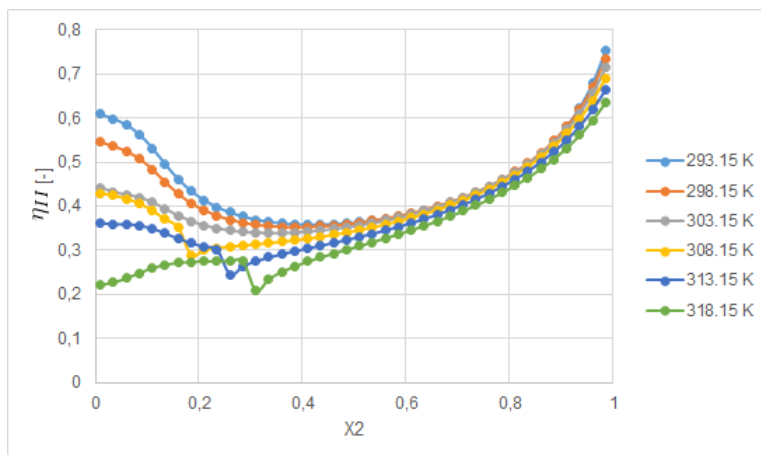


Figura 3.4: Perdite per un ciclo frigorifero semplice ideale al variare della temperatura ambiente per una miscela CO_2 - propano



(a) EER



(b) Rendimento di secondo principio

Figura 3.5: Efficienze e rendimenti di secondo principio per un ciclo frigorifero semplice ideale di miscele CO_2 e propano al variare della temperatura ambiente.

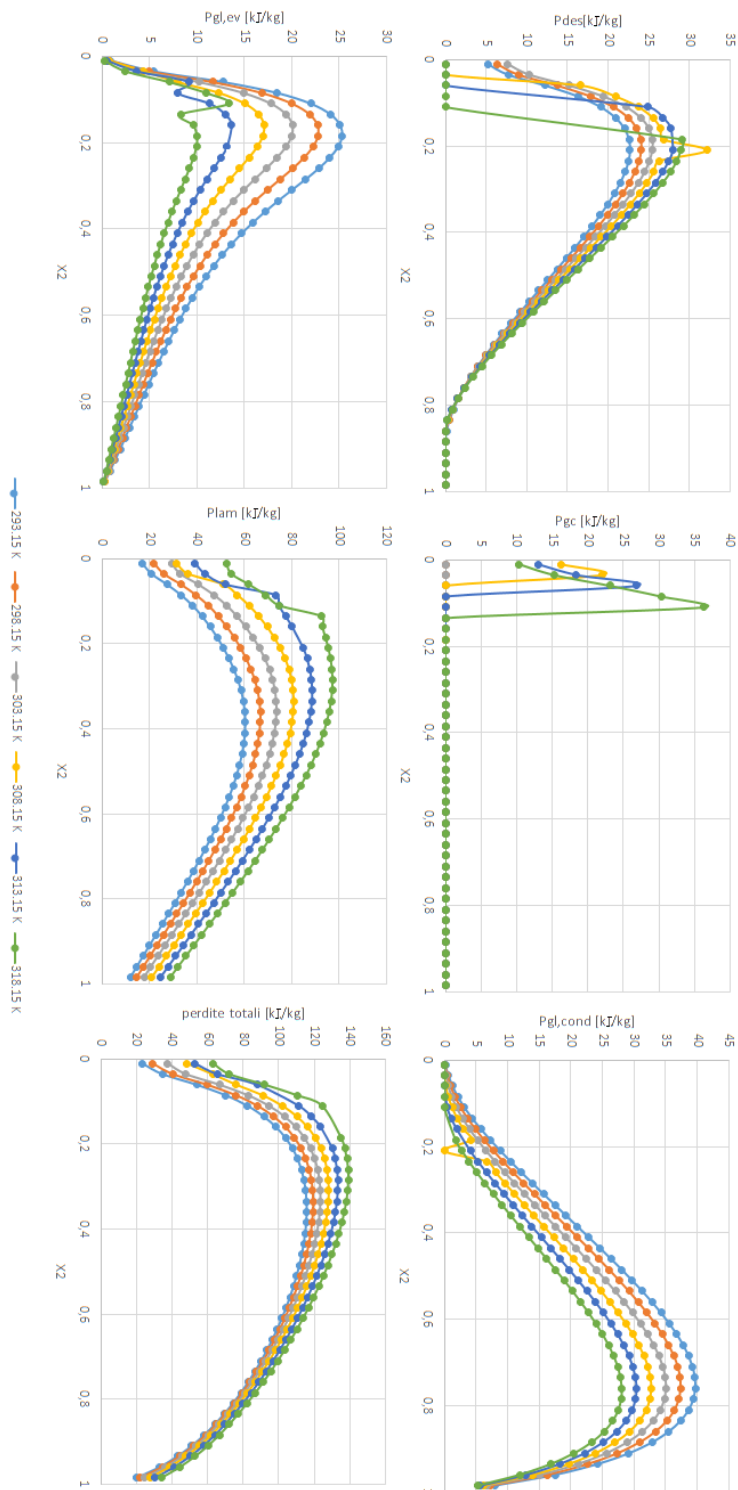
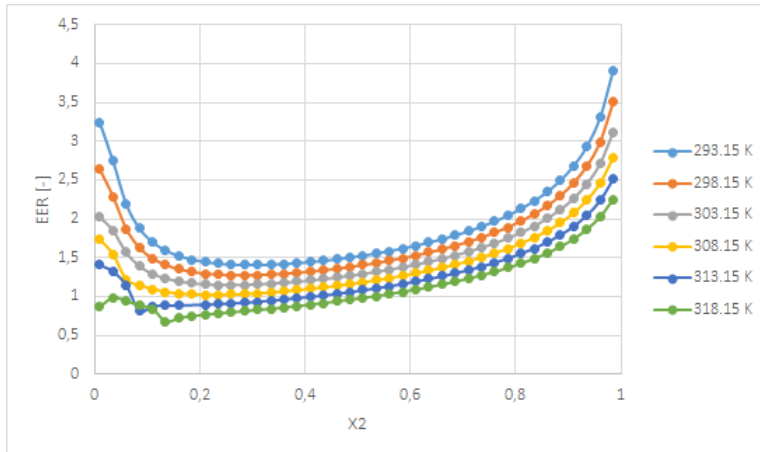
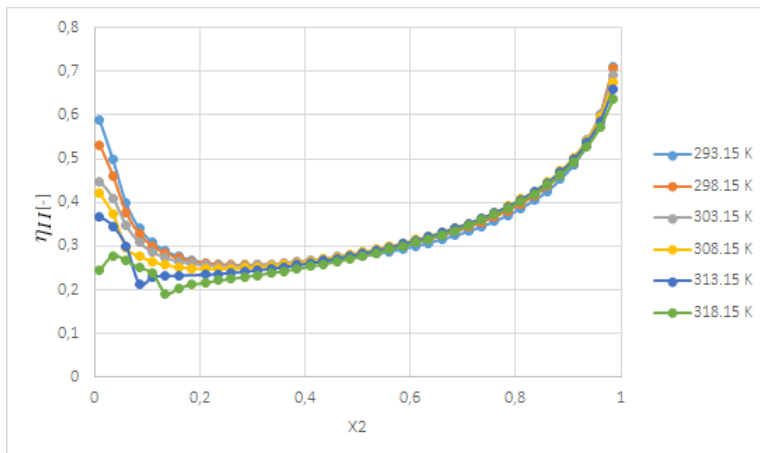


Figura 3.6: Perdite per un ciclo frigorifero semplice ideale al variare della temperatura ambiente per una miscela CO_2 - isobutano



(a) EER



(b) Rendimento di secondo principio

Figura 3.7: Efficienze e rendimenti di secondo principio per un ciclo frigorifero semplice ideale di miscele CO_2 e isobutano al variare della temperatura ambiente.

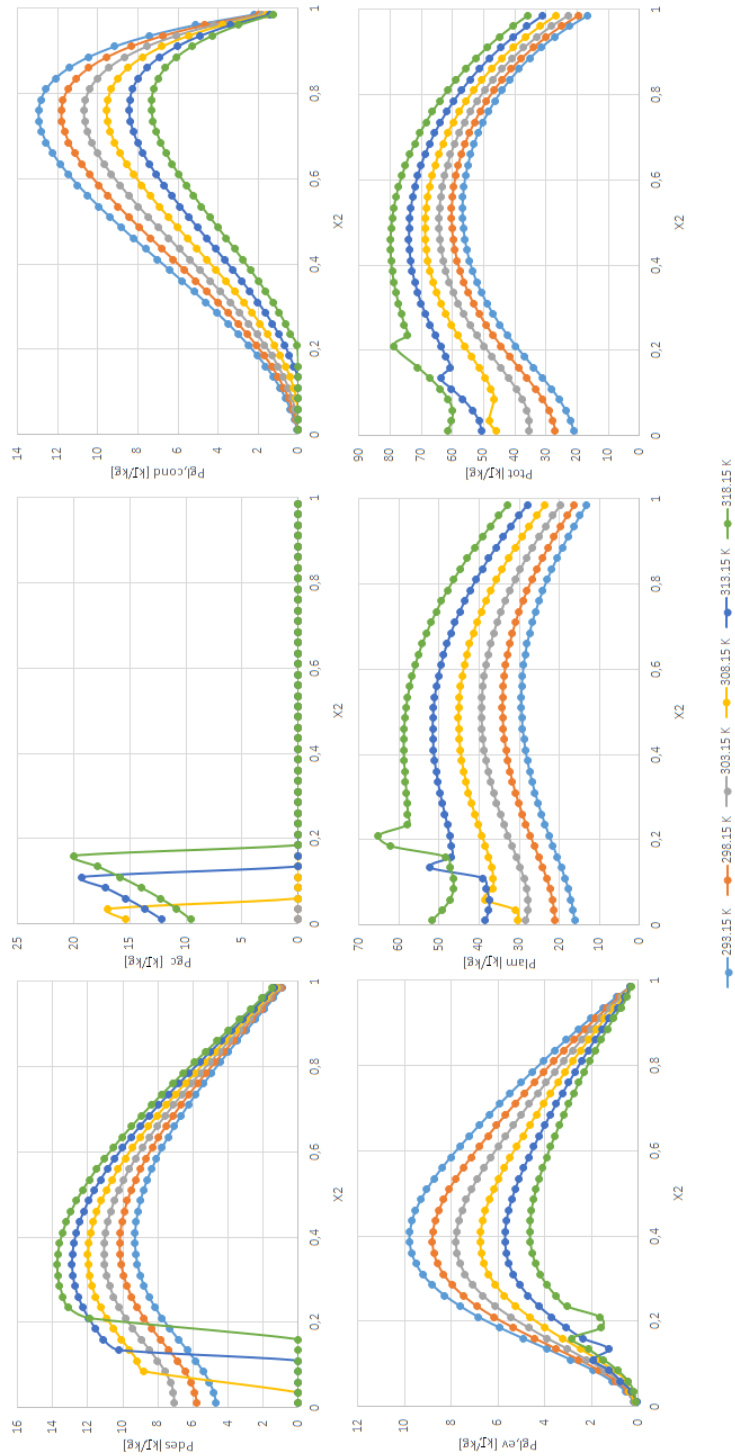
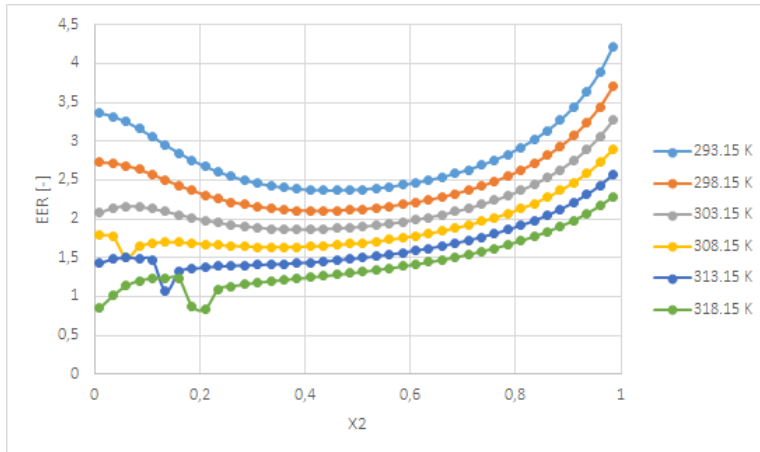
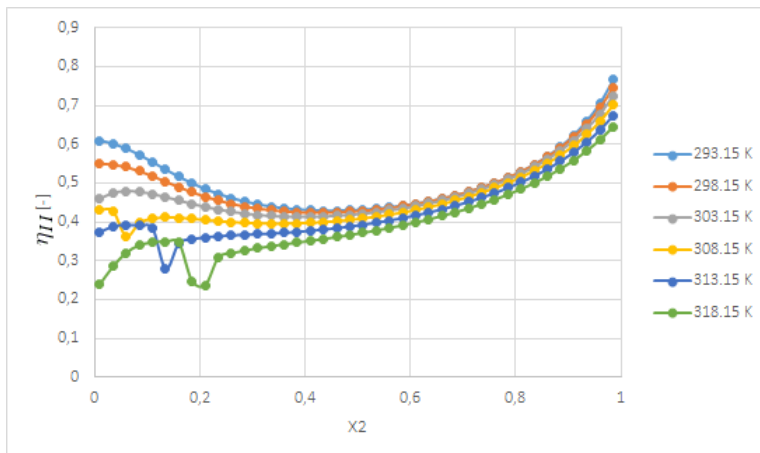


Figura 3.8: Perdite per un ciclo frigorifero semplice ideale al variare della temperatura ambiente per una miscela CO_2 - propilene



(a) EER



(b) Rendimento di secondo principio

Figura 3.9: Efficienze e rendimenti di secondo principio per un ciclo frigorifero semplice ideale di miscele CO_2 e propilene al variare della temperatura ambiente.

3.1.2 Pompa di calore

Variazione di componente

Nella seguente simulazione i dati di partenza sono rappresentati in tabella (3.3).

Tabella 3.3: Dati delle simulazioni per ciclo pompa di calore semplice ideale al variare del secondo componente della miscela

Tipologia di ciclo	Pompa di calore
Componente 1 della miscela	CO_2
Componente 2 della miscela	Propano, isobutano e propilene
Temperatura sorgente calda	338,15 K
Temperatura sorgente fredda	268,15 K
Variazione di composizione per iterazione	2,5%

Nella figura (3.10) sono rappresentati gli andamenti delle perdite nei singoli componenti e totali del ciclo pompa di calore semplice ideale. Dagli andamenti rappresentati, si può osservare che, con l'innalzamento delle temperature operative, il numero di composizioni delle miscele per cui il ciclo è di tipo transcritico è nettamente più elevato rispetto al caso di ciclo frigorifero. Il ciclo è transcritico, infatti, per delle composizioni che vanno dalla CO_2 pura alle composizioni: 38.5% di isobutano, 53.5% di propilene e 61% di propano. Si può notare che gli andamenti delle perdite per le tre diverse miscele sono simili, anche se non sono uguali in modulo. Si può osservare inoltre la presenza di una variazione di andamento nel passaggio da ciclo transcritico a subcritico nell'andamento della perdita all'evaporatore dovuto al glide di temperatura nella zona bifase lungo un'isobara. Come per il ciclo frigorifero, è molto rilevante l'influenza del glide di temperatura al condensatore ed all'evaporatore: gli andamenti delle perdite nei due componenti sono infatti riconducibili all'andamento dei glide di temperatura in funzione della composizione della miscela e della pressione operativa (Figura (1.3)). La miscela con le perdite intrinseche maggiori in modulo è in generale quella tra CO_2 e isobutano, esattamente come nel caso di ciclo frigorifero. Si può osservare infine la presenza di una compressione nella zona bifase per la miscela CO_2 - isobutano; come viene mostrato in figura (3.11) la curva di saturazione della miscela di CO_2 e isobutano è retrograda e, per le temperature operative, non

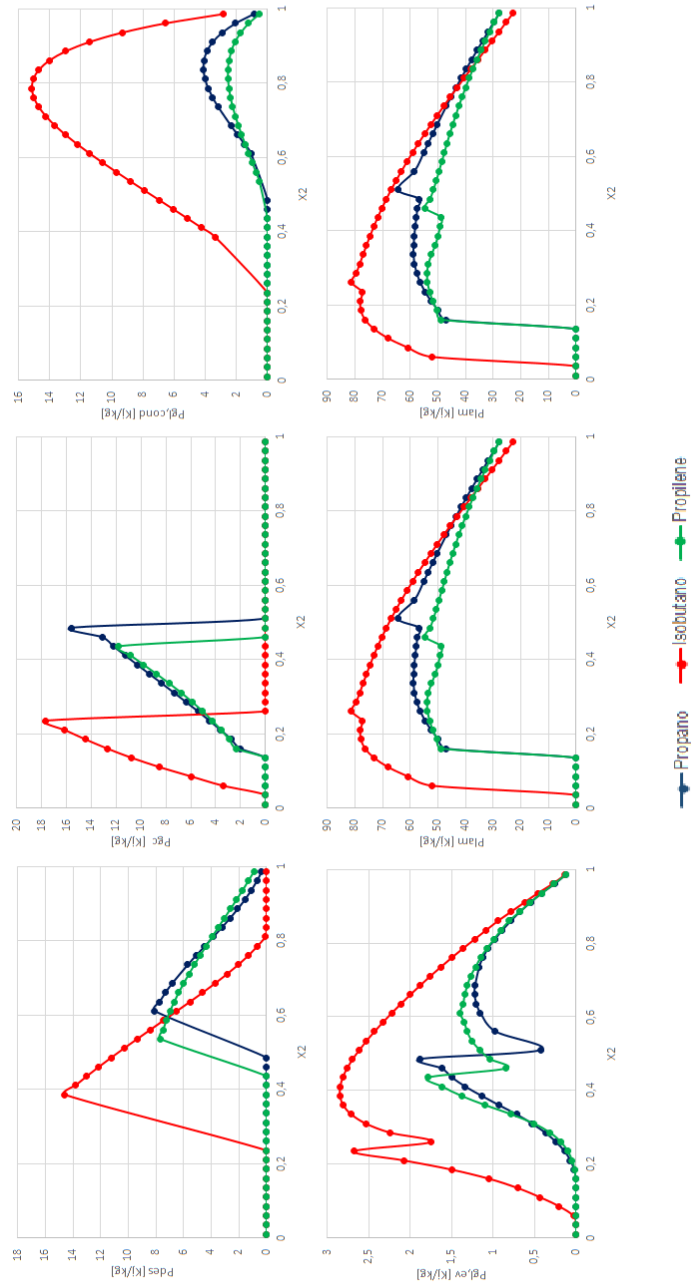


Figura 3.10: Perdite per un ciclo pompa di calore semplice ideale a temperatura ambiente costante al variare del secondo componente delle miscele

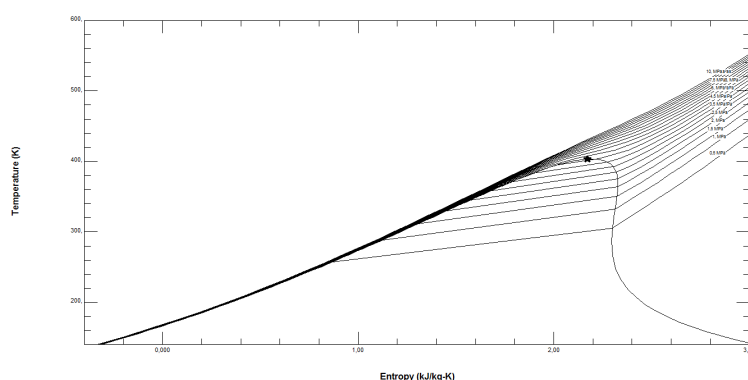


Figura 3.11: Diagramma T - s per una miscela 90% isobutano 10% CO_2 in massa

è possibile ottenere un surriscaldamento della miscela. Per questo motivo le perdite di desurriscaldamento per composizioni di isobutano/ CO_2 superiori a 0.8/0.2 saranno nulle.

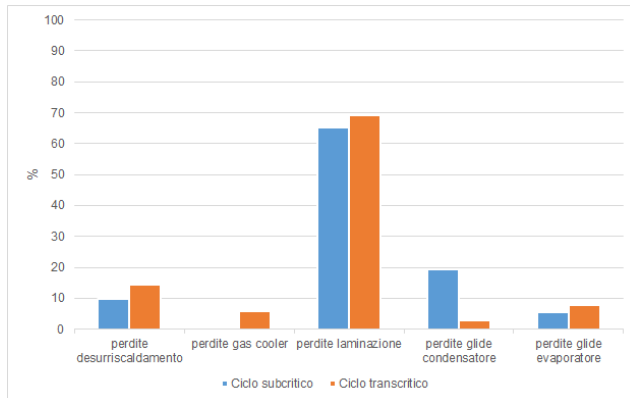
Come per il caso di cicli frigoriferi, anche qui in figura (3.12) vengono rappresentate le influenze delle perdite nei singoli componenti sul totale delle perdite del sistema. Anche in questo caso le perdite più rilevanti sul totale sono quelle di laminazione, le quali occupano quasi il 60% delle perdite complessive sia nel caso transcritico che in quello subcritico.

Vengono infine rappresentati in figura (3.13) gli andamenti delle efficienze di primo e secondo principio, calcolate come indicato nella sezione (1.5). I due andamenti differiscono solo in modulo, dato che η_{II} e COP differiscono solo per il rendimento di Carnot, che in questo caso è costante dato che le temperature operative sono costanti.

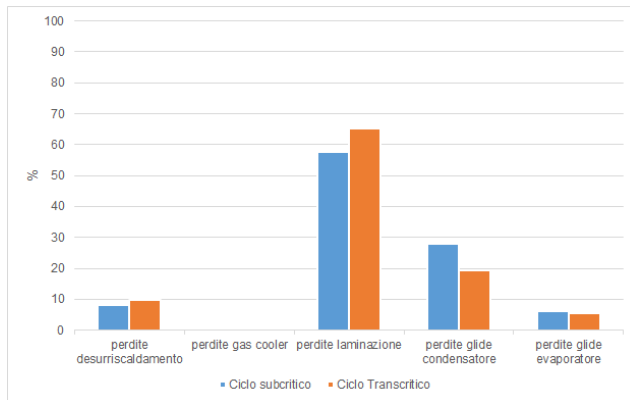
Si può osservare che, per basse concentrazioni di idrocarburo, la miscela di CO_2 e isobutano hanno le prestazioni migliori, mentre per alte concentrazioni i rendimenti migliori, anche se di pochi punti percentuale, sono quelli della miscela tra CO_2 e propilene.

Variazione delle condizioni ambiente

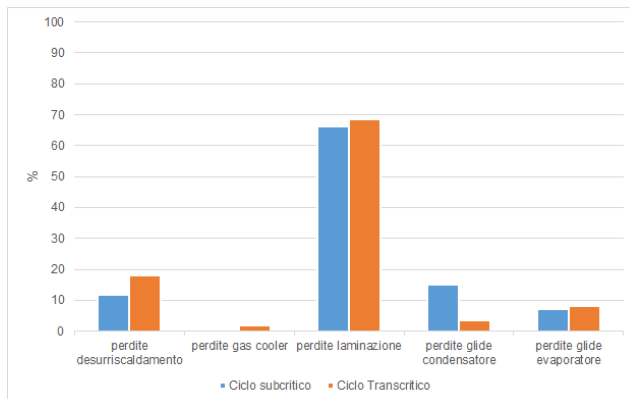
Nella seguente simulazione i dati di partenza sono rappresentati in tabella (3.4).



(a) Influenza delle perdite singole sul totale nel sistema CO_2 -propano

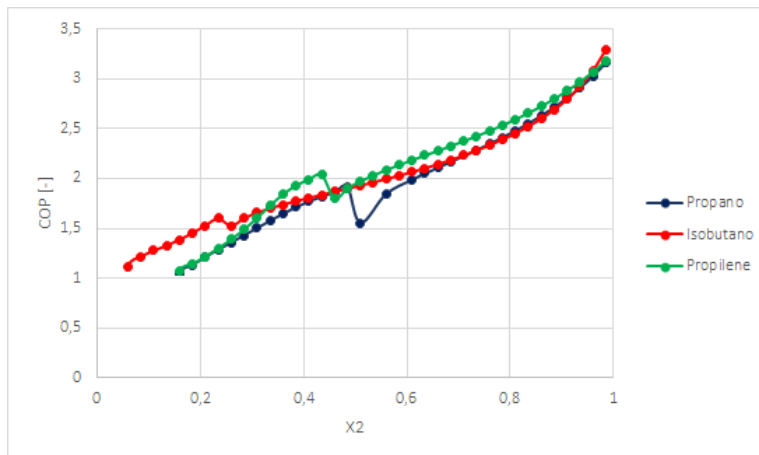


(b) Influenza delle perdite singole sul totale nel sistema CO_2 -isobutano

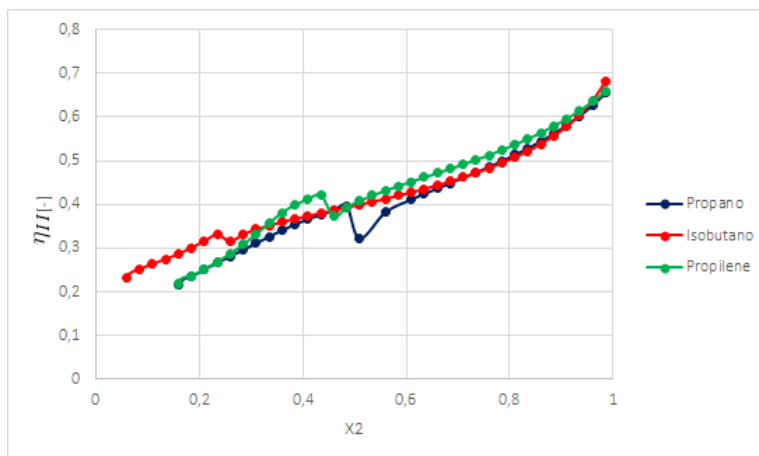


(c) Influenza delle perdite singole sul totale nel sistema CO_2 -propilene

Figura 3.12: Influenza delle perdite singole sul totale nei cicli pompa di calore operanti con CO_2 e idrocarburo



(a) COP di un ciclo frigorifero semplice ideale



(b) Rendimento di secondo principio di un ciclo pompa di calore semplice ideale

Figura 3.13: Efficienze e rendimenti di secondo principio per un ciclo pompa di calore semplice ideale

Tabella 3.4: Dati delle simulazioni per ciclo pompa di calore semplice ideale al variare della temperatura ambiente

Tipologia di ciclo	Pompa di calore
Componente 1 della miscela	CO_2
Componente 2 della miscela	Propano, isobutano e propilene
Temperatura sorgente calda	338,15 K
Temperatura sorgente fredda	253.15 K, 258.15 K, 263.15 K, 268.15 K, 273.15 K, 278.15 K, 283.15 K
Variazione di composizione per iterazione	2,5%

In questo caso, come si può osservare dalle figure (3.14) (3.16) (3.18), la diminuzione della temperatura ambiente ha un effetto negativo sulle prestazioni del sistema (sia il COP che il rendimento di secondo principio diminuiscono al diminuire della temperatura della sorgente fredda). L'effetto però non è così importante come nel caso di ciclo frigorifero: il rendimento di secondo principio (Figure 3.15(b) 3.17(b) 3.19(b)) rimane pressochè invariato al variare della temperatura della sorgente fredda.

Anche le perdite di laminazione, ovvero le più rilevanti in percentuale nel calcolo delle perdite totali, mostrano un andamento crescente al diminuire della temperatura, provocando in questo modo il decadimento delle prestazioni già discusso sopra.

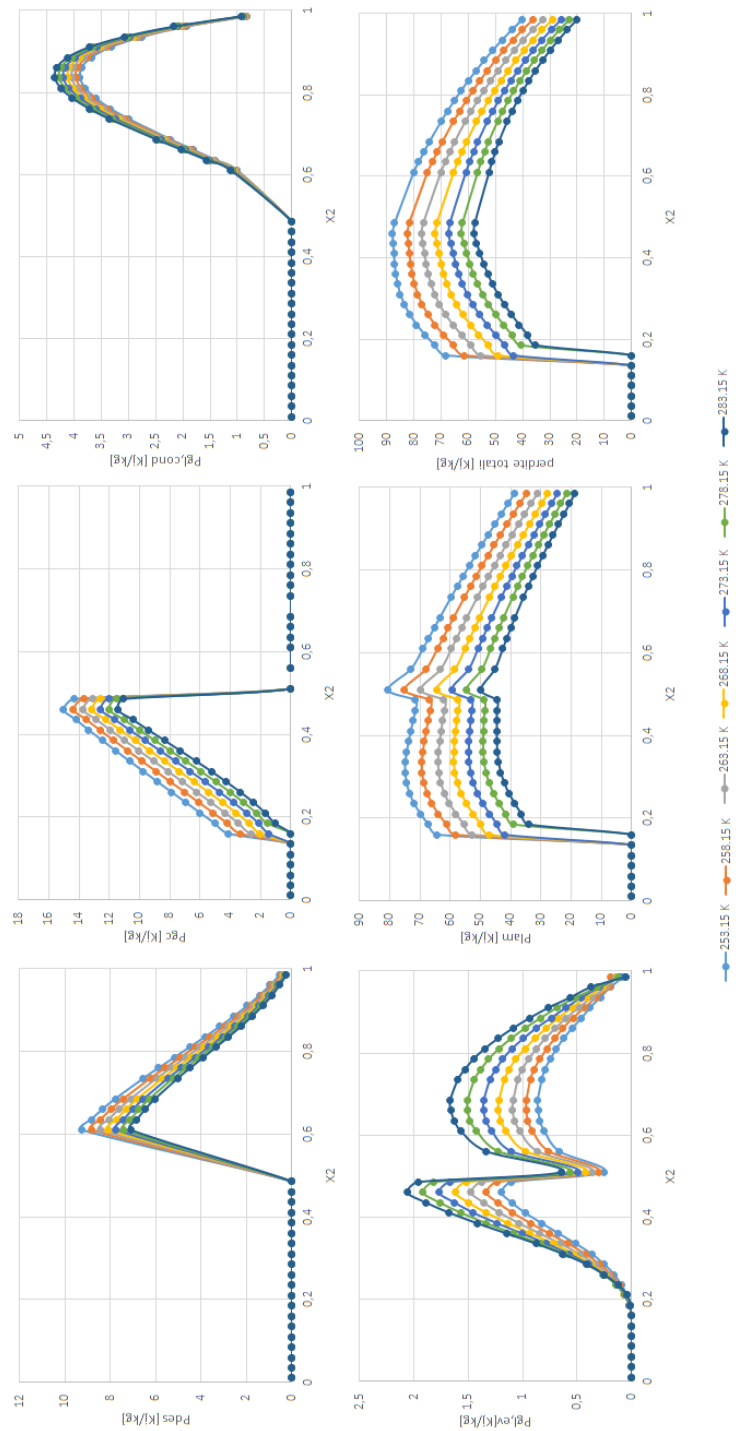
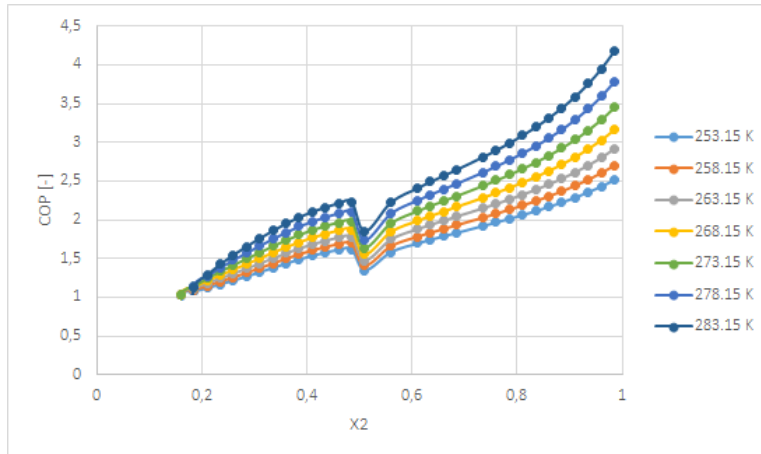
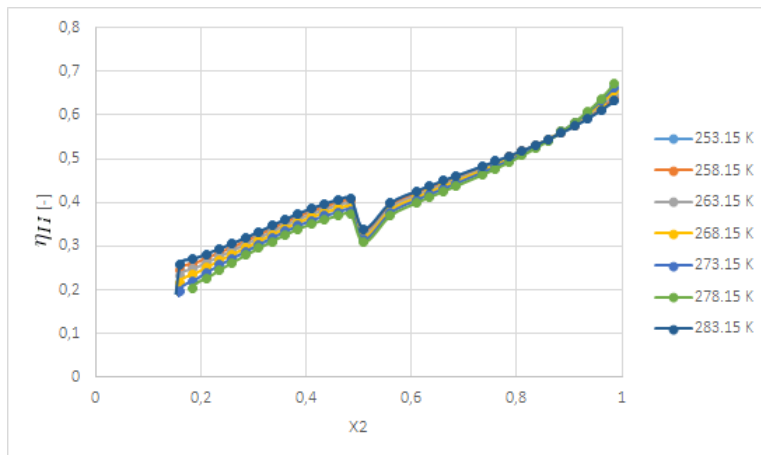


Figura 3.14: Perdite per un ciclo pompa di calore semplice ideale al variare della temperatura ambiente per una miscela CO_2 - propano



(a) COP



(b) Rendimento di secondo principio

Figura 3.15: Efficienze e rendimenti di secondo principio per un ciclo pompa di calore semplice ideale di miscela CO_2 e propano al variare della temperatura ambiente.

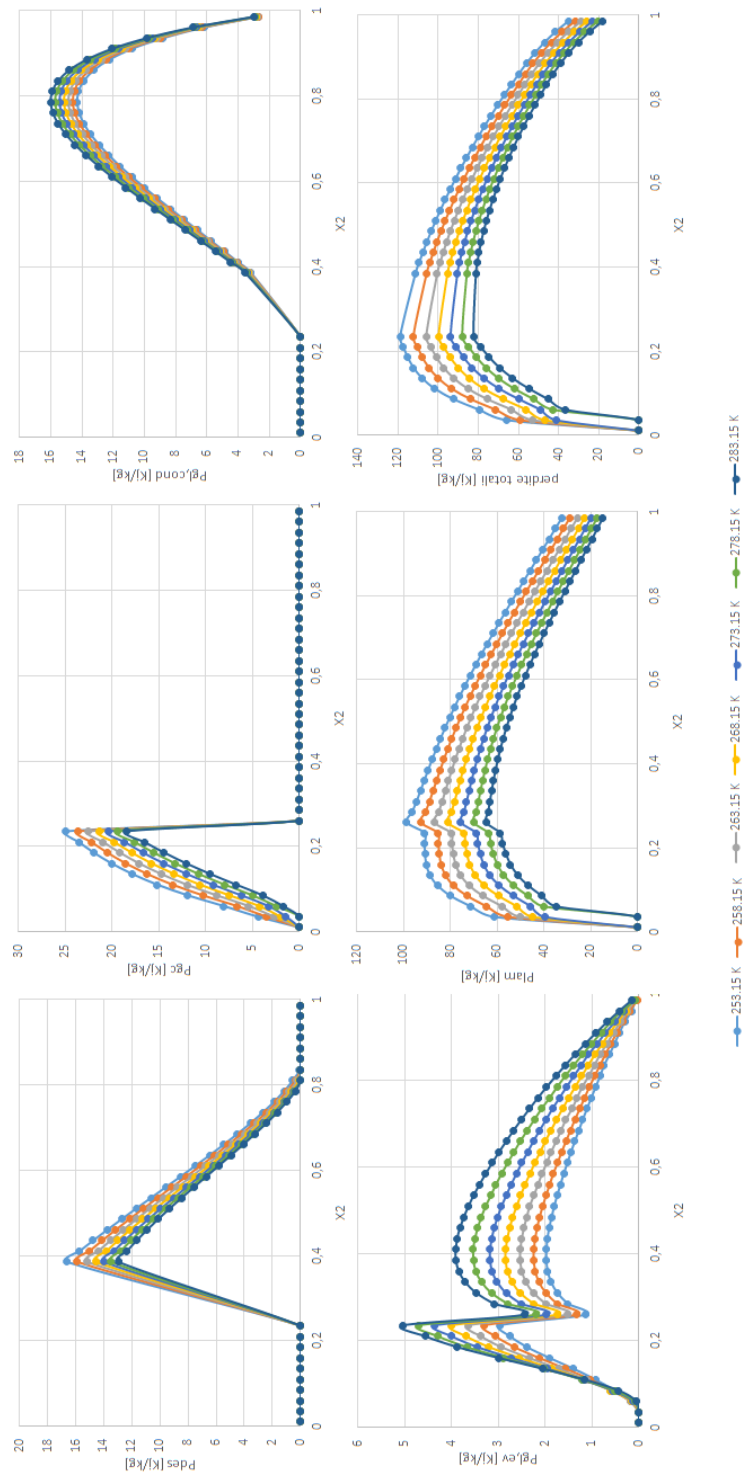
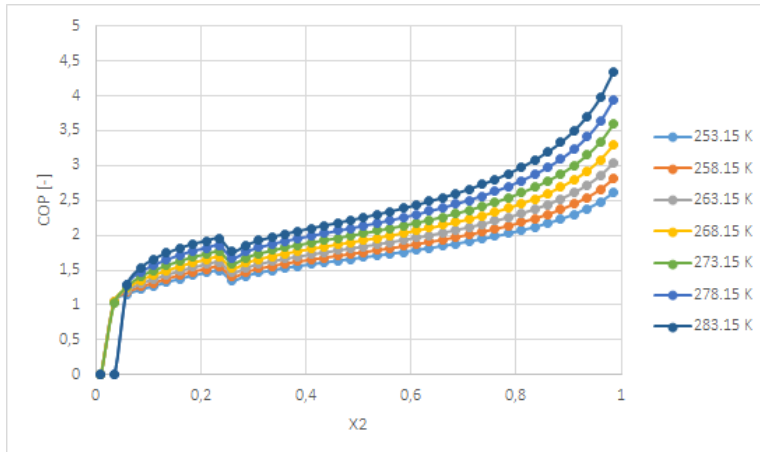
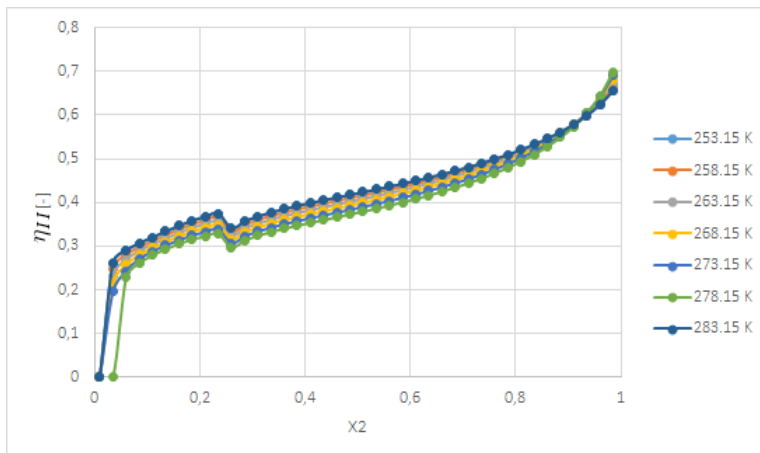


Figura 3.16: Perdite per un ciclo pompa di calore semplice ideale al variare della temperatura ambiente per una miscela CO₂ - isobutano



(a) COP



(b) Rendimento di secondo principio

Figura 3.17: Efficienze e rendimenti di secondo principio per un ciclo pompa di calore semplice ideale di miscela CO_2 e isobutano al variare della temperatura ambiente.

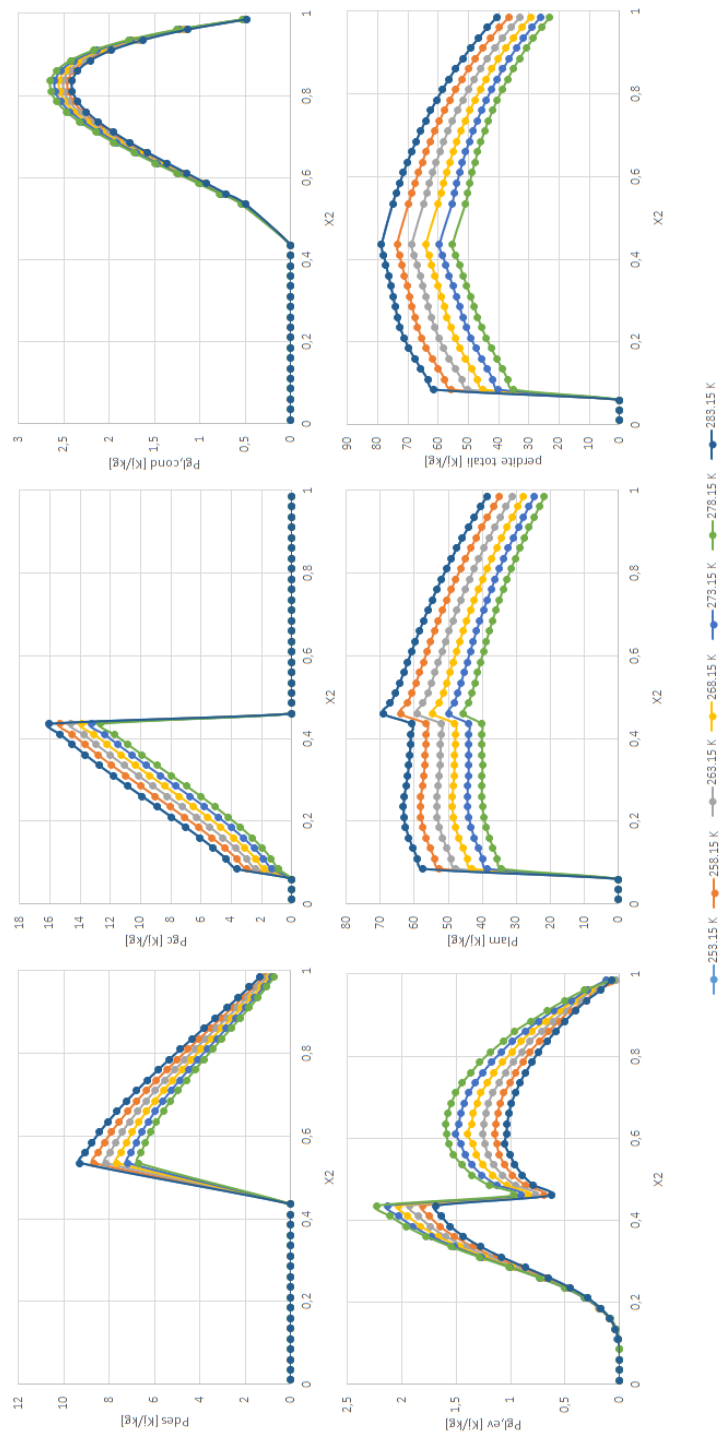
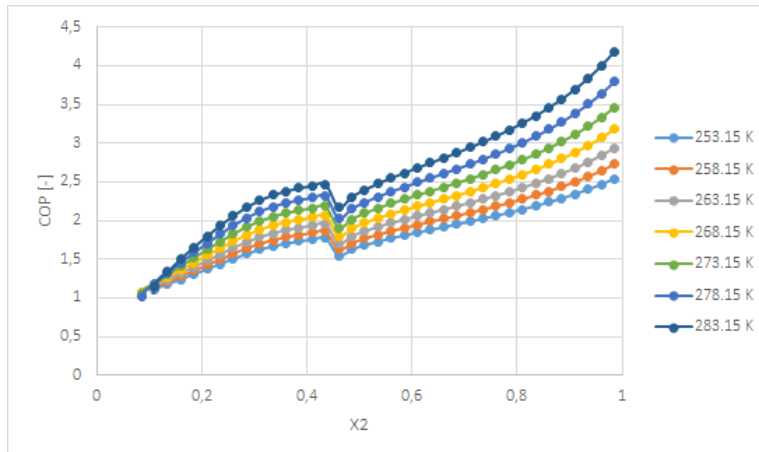
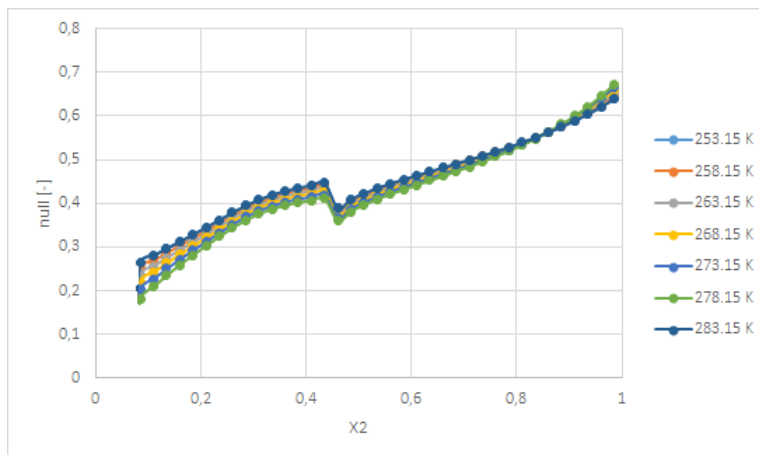


Figura 3.18: Perdite per un ciclo pompa di calore semplice ideale al variare della temperatura ambiente per una miscela CO₂ - propilene



(a) COP



(b) Rendimento di secondo principio

Figura 3.19: Efficienze e rendimenti di secondo principio per un ciclo pompa di calore semplice ideale di miscela CO_2 e propilene al variare della temperatura ambiente.

3.2 Ciclo ideale con scambiatori di calore a portata finita

3.2.1 Caso ciclo frigorifero

I dati forniti per le simulazioni effettuate per i casi di cicli frigoriferi con scambiatori ideali sono rappresentati in tabella (3.5).

Tabella 3.5: Dati forniti per le simulazioni dei cicli frigoriferi ideali con scambiatori ideali

Tipologia di ciclo	Frigorifero
Componente 1 della miscela	CO_2
Componente 2 della miscela	Propano, isobutano o propilene
Evaporatore	
Fluido raffreddato	Aria
Temperatura di ingresso scambiatore	248,15 K
ΔT fluido secondario	5 K
Portata fluido secondario	0,4 kg/s
Condensatore / Gas cooler	
Fluido raffreddato	Aria
Temperatura di ingresso scambiatore	305,15 K
ΔT fluido secondario	10 K
Portata fluido secondario	Dato solo per pompe di calore

In figura (3.20) sono rappresentati gli andamenti delle perdite nei singoli componenti e totali per i cicli frigoriferi con i dati sovracitati. Si può osservare che gli andamenti delle perdite, a parità di temperatura di partenza delle sorgenti calda e fredda, sono molto simili a quelli del caso con sorgenti calda e fredda a temperatura costante, ma i loro moduli sono molto minori, questo è dovuto a due fattori, innanzitutto c'è un termine aggiuntivo dovuto alla variazione di entropia nel fluido secondario negli scambiatori, inoltre l'andamento dei profili di temperatura, seguendo quello del glide di temperatura della miscela nella zona bifase, permette di ridurre le perdite che si hanno nel caso con sorgente a temperatura costante. Si può osservare inoltre che, rispetto ai casi con temperatura della sorgente costante, sono presenti più composizioni per le quali il ciclo si trova in condizioni transcritiche. Le perdite di desurriscaldamento hanno un andamento crescente fino ai valori di 20% (in mole) per l'isobutano e di 30% per il propilene mentre hanno un picco iniziale in corrispondenza di 30% per il propano e

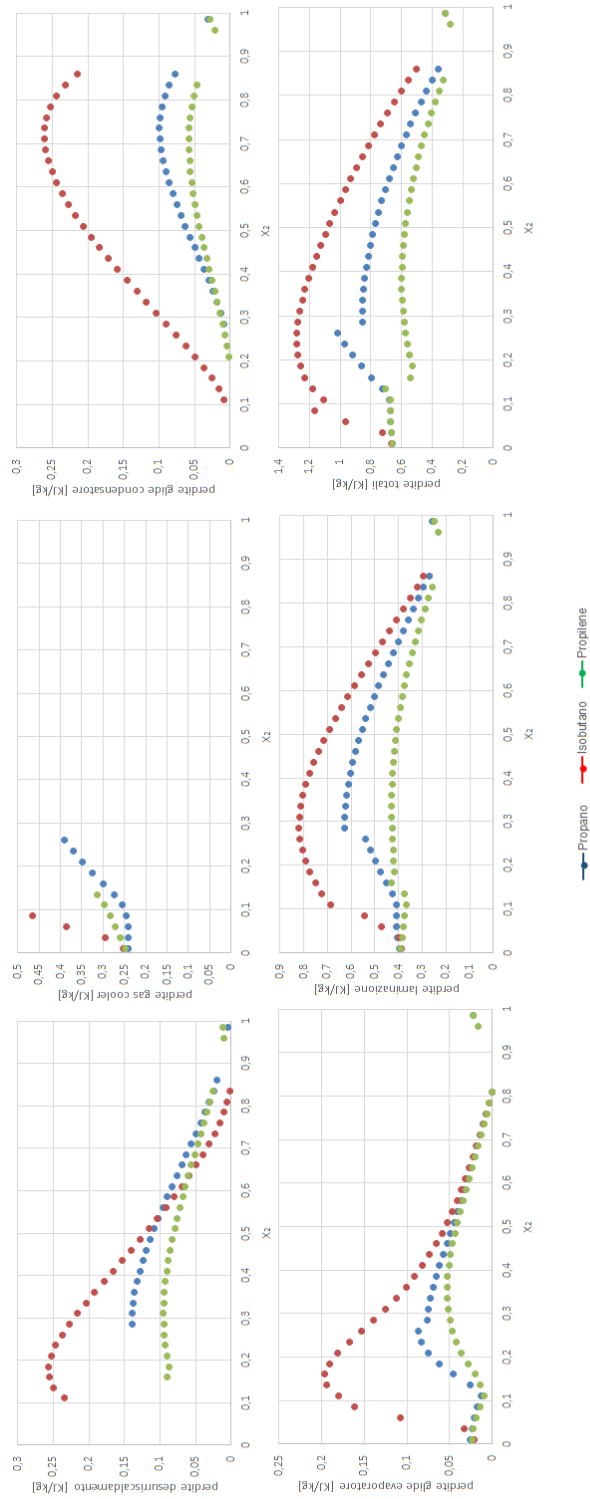


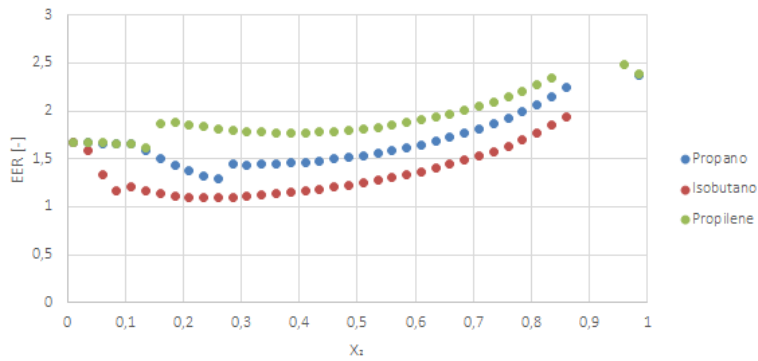
Figura 3.20: Perdite per un ciclo frigorifero con scambiatori ideali per una miscela CO_2 con variazione del secondo componente

decregono successivamente. Si può osservare che, a partire dal valore di 80% di isobutano, le perdite di desurriscaldamento sono pari a zero a causa dell'andamento retrogrado della curva di vapore saturo. Le perdite nel gas cooler hanno un andamento crescente. Le perdite nel condensatore hanno un andamento crescente fino ai valori di 75% in mole per il propano, di 70% per l'isobutano e il propilene e decrescono successivamente; seguono come per i casi di sorgenti a temperatura costante gli andamenti dei glide di temperatura in funzione delle composizioni delle miscele e della pressione. Le perdite nell'evaporatore hanno un andamento crescente fino ai valori di 25% per il propano, 15% per l'isobutano e 35% per il propilene per poi decrescere. Infine anche le perdite di laminazione hanno una crescita iniziale fino ai valori del 30% per tutte e tre le miscele. Come nei casi precedenti, le perdite che influiscono maggiormente sul totale sono quelle di laminazione, che influiscono per più della metà delle perdite complessive. Dai grafici si può osservare che le perdite maggiori si hanno per le miscele di CO_2 e isobutano; le perdite minori invece si hanno per le miscele di CO_2 e propilene. Si può osservare infine che, a differenza del caso di ciclo con sorgente a temperatura costante, le perdite nel condensatore e nell'evaporatore non sono più nulle in corrispondenza dei fluidi puri. Questo accade perchè in questo caso la temperatura del secondario negli scambiatori è variabile.

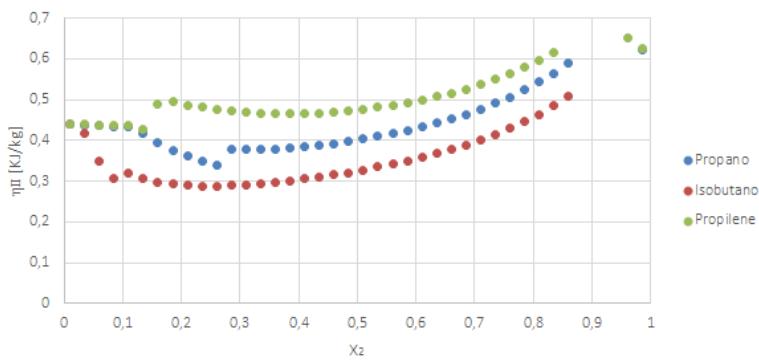
In linea con l'andamento delle perdite, in figura (3.21) sono rappresentati gli andamenti delle efficienze di primo e secondo principio delle simulazioni con i dati sopra descritti. Si può osservare che l'andamento delle efficienze segue di pari passo quello delle perdite totali: mentre le perdite totali per basse concentrazioni di idrocarburo crescono per poi decrescere al diminuire della CO_2 (Fig. 3.20), l'EER e il rendimento presentano un tratto iniziale decrescente, fino ai valori in mole del 30% di propano, 15% di isobutano e 25% di propilene per poi crescere fino ai valori dei componenti puri. In generale i valori di efficienze per i cicli con scambiatori sono inferiori a quelli con sorgenti a temperatura costante.

3.2.2 Caso ciclo pompa di calore

In tabella (3.6) sono rappresentati i dati delle simulazioni effettuate per i cicli pompa di calore con scambiatori di calore che impongono una differenza di temperatura al fluido secondario. Nella figura (3.22) sono rappresentati gli andamenti delle perdite nei singoli componenti e totali per i cicli pompa



(a) EER di un ciclo frigorifero con scambiatori ideali



(b) Rendimento di secondo principio di un ciclo frigorifero con scambiatori ideali

Figura 3.21: Efficienze e rendimenti di secondo principio per un ciclo frigorifero con scambiatori ideali

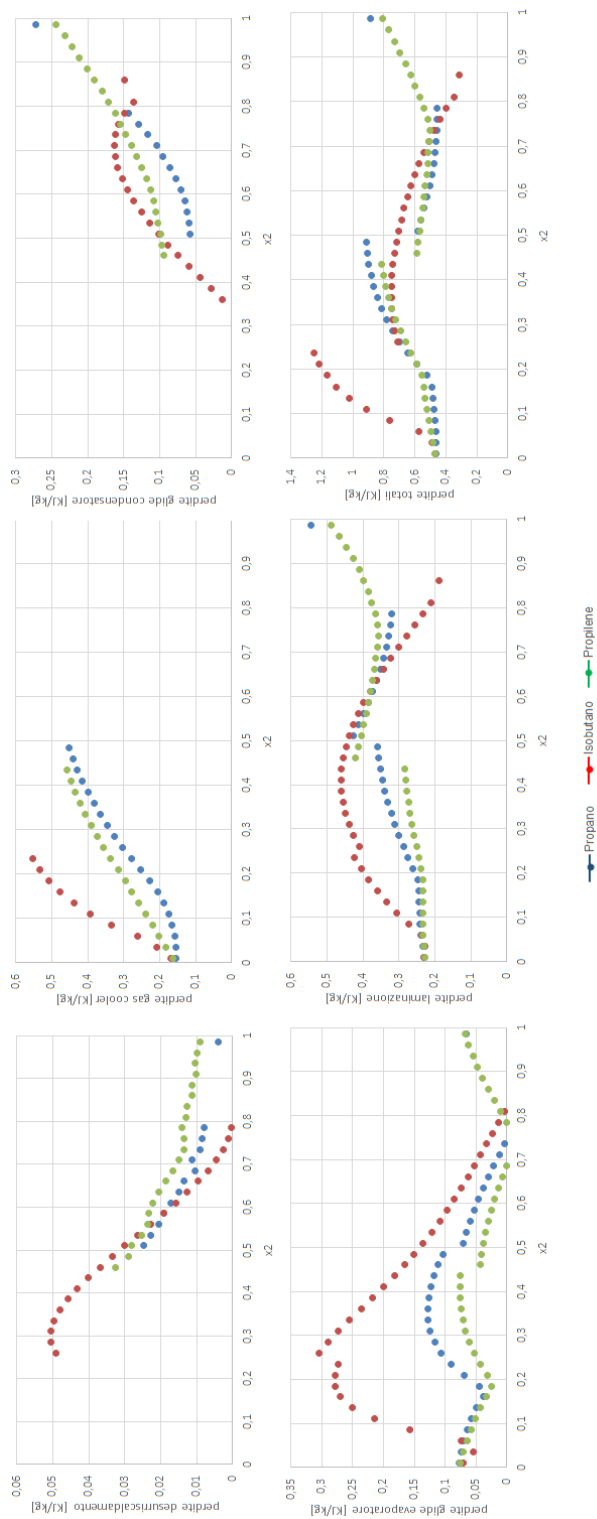
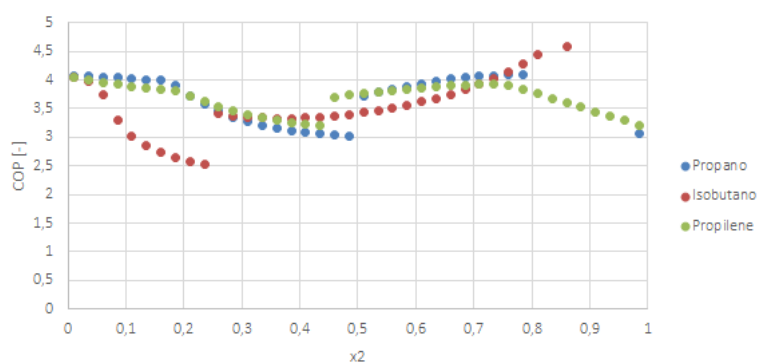


Figura 3.22: Perdite per un ciclo in pompa di calore con scambiatori a portata finita per una miscela CO_2 con variazione del secondo componente

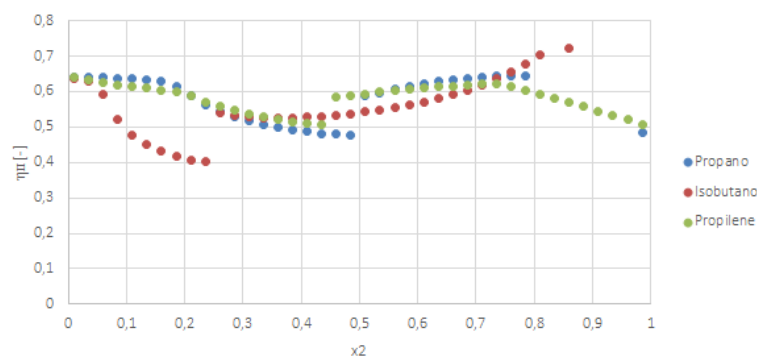
Tabella 3.6: Dati forniti per le simulazioni dei cicli pompe di calore ideali con scambiatori

Tipologia di ciclo	Pompa di calore
Componente 1 della miscela	CO_2
Componente 2 della miscela	Propano, isobutano o propilene
Evaporatore	
Fluido raffreddato	Aria
Temperatura di ingresso scambiatore	268,15 K
ΔT fluido secondario	10 K
Portata fluido secondario	Dato solo per frigoriferi
Condensatore / Gas cooler	
Fluido raffreddato	Acqua
Temperatura di ingresso scambiatore	288,15 K
ΔT fluido secondario	50 K
Portata fluido secondario	0,025 kg/s

di calore con i dati della tabella (3.6). Si può osservare che gli andamenti delle perdite, a parità di temperatura di partenza delle sorgenti calda e fredda, sono molto simili a quelli del caso con sorgenti calda e fredda a temperatura costante, ma i loro moduli sono molto minori, questo è dovuto a due fattori, innanzitutto c'è un termine aggiuntivo dovuto alla variazione di entropia nel fluido secondario negli scambiatori, inoltre l'andamento dei profili di temperatura, seguendo quello del glide di temperatura della miscela nella zona bifase, permette di ridurre le perdite che si hanno nel caso con sorgente a temperatura costante. Le perdite di desurriscaldamento hanno un andamento decrescente a partire dai valori di 50% (in mole) per il propano e di 45% per il propilene mentre hanno un andamento prima crescente e poi decrescente con un picco in corrispondenza di 30% per l'isobutano. Si può osservare che, a partire dal valore di 80% di isobutano, le perdite di desurriscaldamento sono pari a zero a causa dell'andamento retrogrado della curva di vapore saturo. Le perdite nel gas cooler hanno un andamento crescente. Le perdite nel condensatore hanno un andamento crescente fino ai valori di 70% in mole per l'isobutano e decrescono successivamente, hanno invece un andamento crescente per il propano e il propilene; seguono come per i casi di sorgenti a temperatura costante gli andamenti dei glide di temperatura in funzione delle composizioni delle miscele e della pressione. Le perdite nell'evaporatore hanno un andamento variabile, con un iniziale tratto decrescente per poi crescere e decrescere nuovamente nei casi di cicli transcritici, che terminano nei valori di 50% per il propano, 25% per l'isobutano e 45% per il propilene, infine l'ultimo tratto è decrescente. Infine anche le perdite di laminazione hanno una crescita iniziale per poi decrescere. Si può osser-



(a) COP di una pompa di calore con scambiatori ideali



(b) Rendimento di secondo principio di una pompa di calore con scambiatori ideali

Figura 3.23: Efficienze e rendimenti di secondo principio per una pompa di calore con scambiatori ideali

vare che le perdite hanno una discontinuità nel punto in cui il ciclo passa da transcritico a subcritico. Come nei casi precedenti, le perdite che influiscono maggiormente sul totale sono quelle di laminazione, che influiscono per circa la metà delle perdite complessive. Dai grafici si può osservare che le perdite maggiori si hanno per le miscele di CO_2 e isobutano per basse concentrazioni di idrocarburo mentre per le miscele di CO_2 e propilene per concentrazioni vicine a quelle di idrocarburo puro; le perdite minori invece si hanno per le miscele di CO_2 e propano, tranne che nel tratto di concentrazione tra 30% e 50% di propano. Si può osservare infine che, a differenza del caso di ciclo con sorgente a temperatura costante, le perdite nel condensatore e nell'evaporatore non sono più nulle in corrispondenza dei fluidi puri. Questo accade perchè in questo caso la temperatura del secondario negli scambiatori è variabile.

In linea con l'andamento delle perdite, in figura (3.23) sono rappresentati gli andamenti delle efficienze di primo e secondo principio delle simulazioni con i dati sopra descritti. Si può osservare che l'andamento delle efficienze segue di pari passo quello delle perdite totali: mentre le perdite totali per basse concentrazioni di idrocarburo crescono per poi decrescere al diminuire della CO_2 (Fig. 3.22), il COP e il rendimento presentano un tratto iniziale decrescente, fino ai valori in mole del 50% di propano, 25% di isobutano e 45% di propilene per poi crescere e decrescere infine nei pressi dei valori dei componenti puri. In generale i valori di efficienze per i cicli con scambiatori sono superiori a quelli con sorgenti a temperatura costante.

3.3 Ciclo reale

3.3.1 Caso del ciclo frigorifero

Nella tabella (3.7) sono indicati i dati di partenza per le simulazioni riguardanti il caso di ciclo frigorifero reale.

Tabella 3.7: Dati forniti per le simulazioni dei cicli frigoriferi reali

Tipologia di ciclo	Frigorifero
Componente 1 della miscela	CO_2
Componente 2 della miscela	Propano, isobutano o propilene
Evaporatore	
Fluido raffreddato	Aria
Temperatura di ingresso scambiatore	248,15 K
ΔT fluido secondario	5 K
Portata fluido secondario	0,4 kg/s
Condensatore / Gas cooler	
Fluido raffreddato	Aria
Temperatura di ingresso scambiatore	305,15 K
ΔT fluido secondario	10 K
Portata fluido secondario	Dato solo per pompe di calore
Irreversibilità	
Perdite di carico evaporatore e condensatore	1 K
Perdite di carico gas cooler	100 KPa
ΔT_{surr}	10 K
ΔT_{sott}	5 K
$\Delta T_{scambio,cond}$	15 K
$\Delta T_{scambio,ev}$	5 K

In figura (3.24) sono raffigurate le perdite per le simulazioni effettuate con le condizioni di partenza indicate in tabella (3.7).

Si può osservare nella figura la presenza di perdite nel compressore, non presenti nei casi precedenti, dato che nel caso reale è stata rimossa l'ipotesi di compressore ideale ($\eta_{II} \neq 0$). Esse hanno un andamento decrescente all'aumentare dell'idrocarburo nella miscela, con valori pari a circa la metà di quelli corrispondenti a miscele con concentrazioni maggiori di CO_2 .

Le perdite di desurriscaldamento, come nei casi precedenti, hanno un andamento decrescente, con valori assoluti maggiori rispetto ai casi ideali, fino ad un ordine di grandezza. Dalla raffigurazione delle perdite di desurriscaldamento si può osservare per quali concentrazioni il ciclo è transcritico e per quali è subcritico: per la miscela CO_2 -propano il ciclo è transcritico fino alla composizione di miscela 35%/65%, per la miscela CO_2 -isobutano fino alla composizione 65%/35% e per la miscela CO_2 -propilene 60%/40%.

Le perdite nella fase di condensazione, dovute alla presenza di un glide di condensazione nel passaggio da liquido a vapore saturo, hanno, come nei casi di cicli ideali, un andamento crescente e poi decrescente: il picco è presente per valori di composizione pari a 20%/80% nel caso di miscela CO_2 -propano, 25%/75% per la miscela CO_2 -isobutano e 15%/85% per la miscela CO_2 -propilene. I valori assoluti delle perdite sono coerenti con il caso ideale: questo perchè i glide di temperatura sono minori del caso ideale, essendo i casi di ciclo subcritico molto minori nel caso reale.

Le perdite nel gas cooler hanno un andamento pressochè costante per le miscele di CO_2 e propano e propilene, mentre hanno un andamento crescente e successivamente decrescente per la miscela di CO_2 ed isobutano. In valore assoluto, le perdite nel gas cooler sono molto maggiori nel caso reale rispetto a quello ideale, a causa delle perdite di carico negli scambiatori e delle perdite nel compressore.

Le perdite di laminazione hanno un andamento decrescente con un piccolo picco, con valori assoluti maggiori rispetto al caso ideale.

Le perdite nella fase di evaporazione, dovute al glide di temperatura nella zona bifase, hanno un andamento crescente e poi decrescente nei casi transcritici e un andamento decrescente nei casi subcritici.

Nelle immagini (3.25) sono rappresentate le prestazioni generali dei cicli frigoriferi reali con le condizioni iniziali indicate nella tabella (3.7). Si può

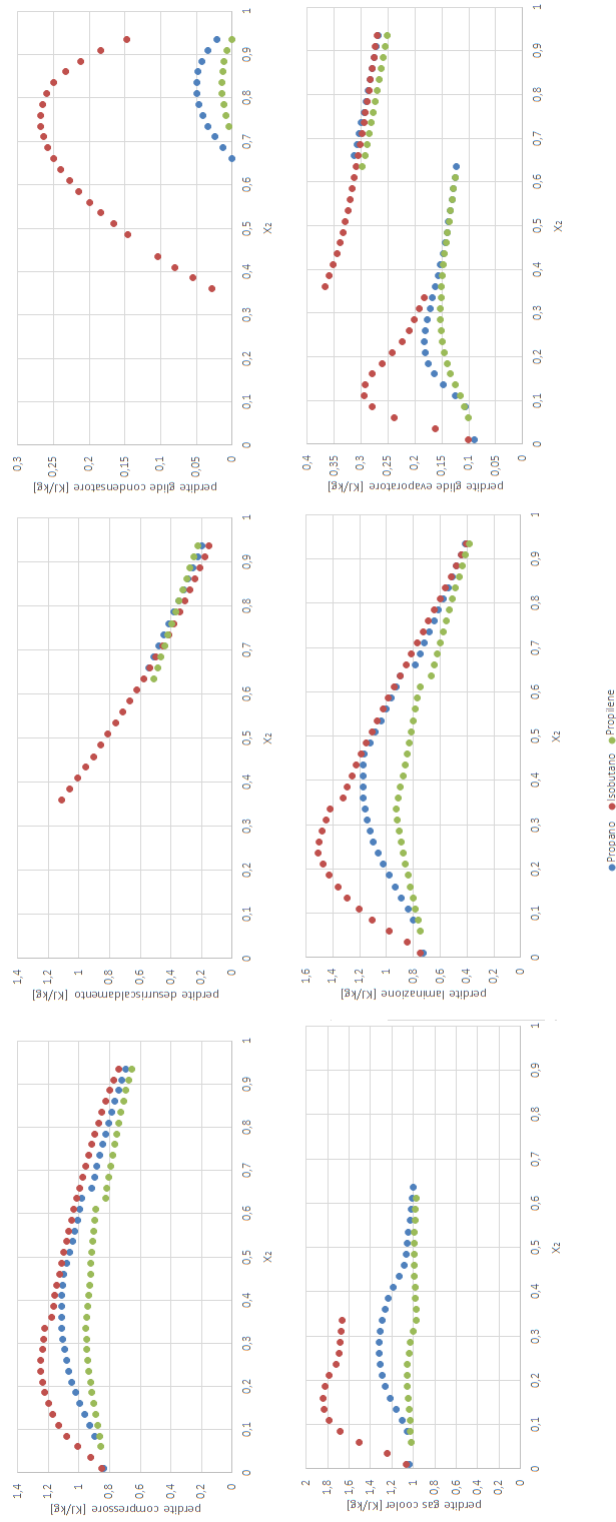
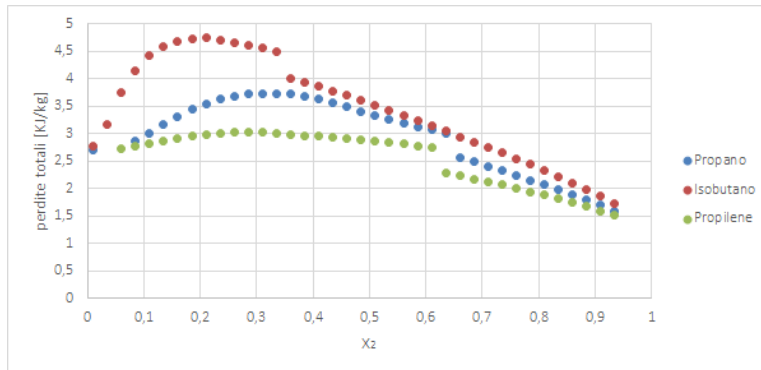
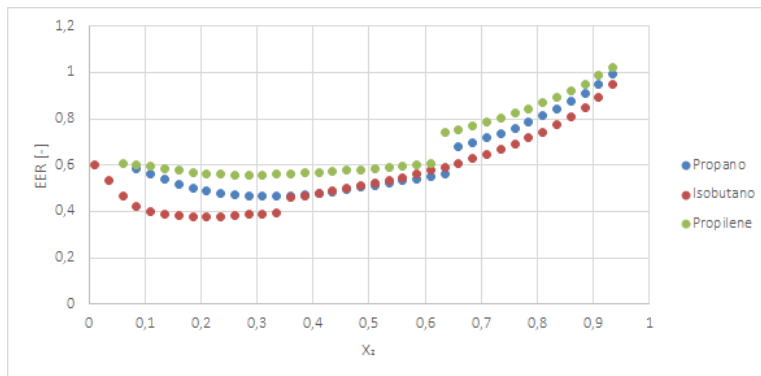


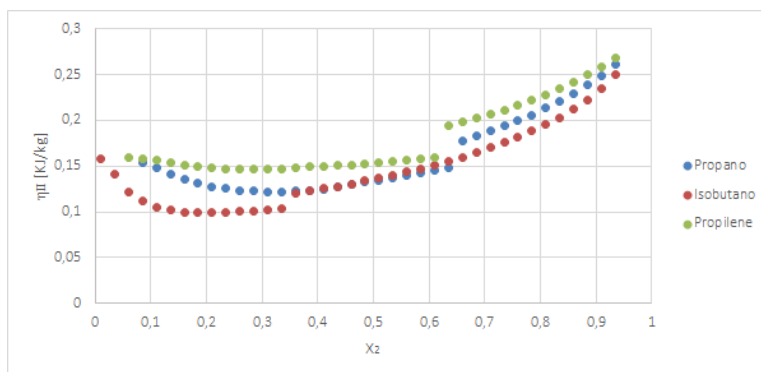
Figura 3.24: Perdite per un ciclo frigorifero reale per una miscela CO_2 con variazione del secondo componente



(a) Perdite totali di un ciclo frigorifero reale



(b) EER di un ciclo frigorifero reale



(c) Rendimento di secondo principio di un ciclo frigorifero reale

Figura 3.25: Perdite totali, efficienze e rendimenti di secondo principio per un ciclo frigorifero reale

osservare che le perdite complessive dei cicli presi in considerazione presentano un andamento decrescente e, coerentemente, l'EER e il rendimento di secondo principio (η_{II}) aumentano con l'aumentare della concentrazione di idrocarburo nella miscela. Si può inoltre osservare che, come immaginabile, in valore assoluto l'efficienza dei cicli reali è molto minore di quella dei cicli ideali. Il rapporto tra i due è in generale di circa uno a tre.

3.3.2 Caso del ciclo pompa di calore

Nella tabella (3.8) sono forniti i dati di input per le simulazioni dei cicli pompa di calore reali.

Tabella 3.8: Dati forniti per le simulazioni dei cicli pompa di calore reali

Tipologia di ciclo	Pompa di calore
Componente 1 della miscela	CO_2
Componente 2 della miscela	Propano, isobutano o propilene
Evaporatore	
Fluido raffreddato	Aria
Temperatura di ingresso scambiatore	268,15 K
ΔT fluido secondario	10 K
Portata fluido secondario	Dato solo per frigoriferi
Condensatore / Gas cooler	
Fluido raffreddato	Acqua
Temperatura di ingresso scambiatore	288,15 K
ΔT fluido secondario	50 K
Portata fluido secondario	0,025 kg/s
Irreversibilità	
Perdite di carico evaporatore e condensatore	1 K
Perdite di carico gas cooler	100 KPa
ΔT_{surr}	10 K
ΔT_{sott}	5 K
$\Delta T_{scambio,cond}$	5 K
$\Delta T_{scambio,ev}$	10 K

In figura (3.26) sono raffigurate le perdite per le simulazioni effettuate con le condizioni di partenza indicate in tabella (3.8).

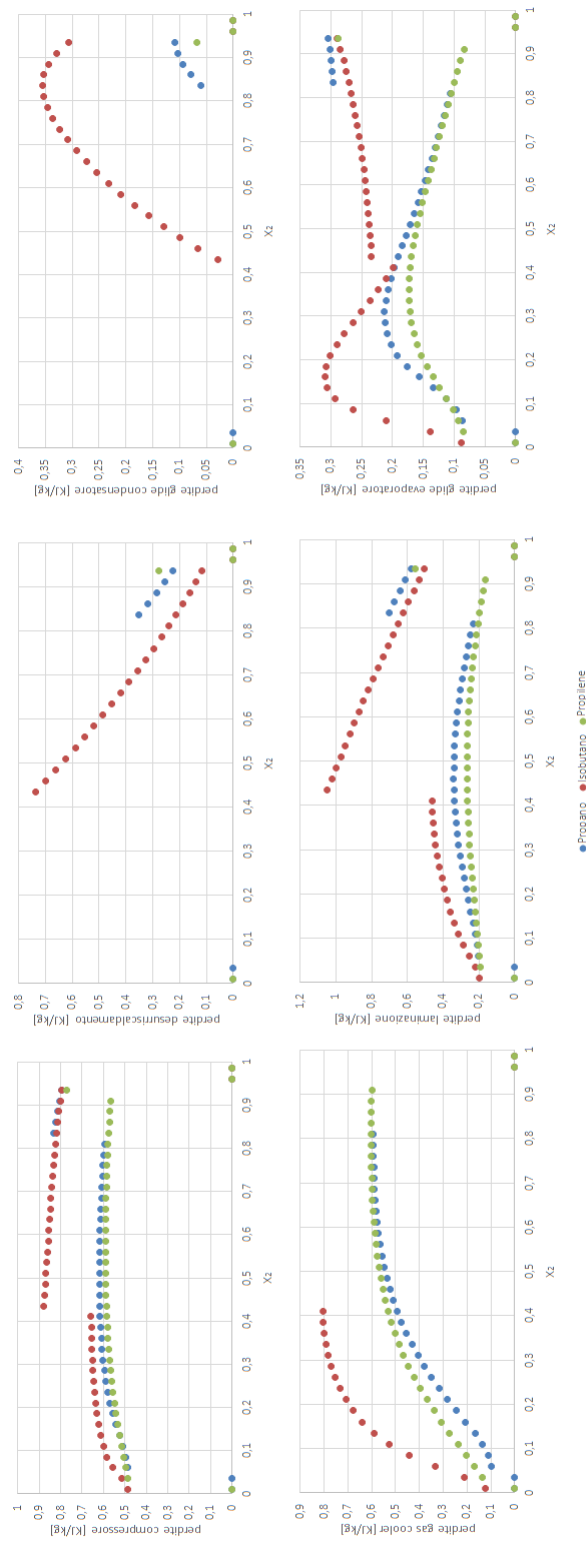
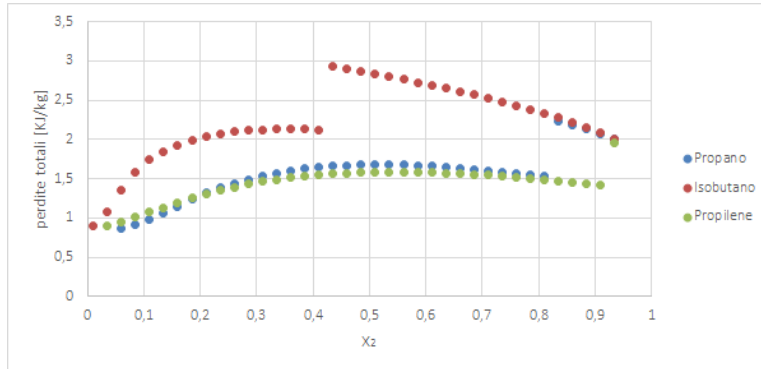
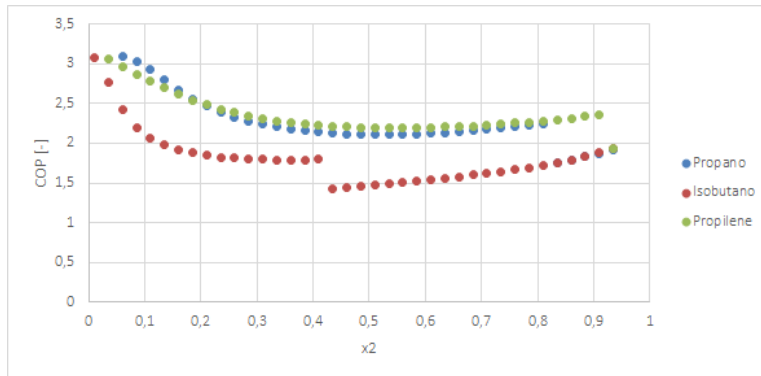


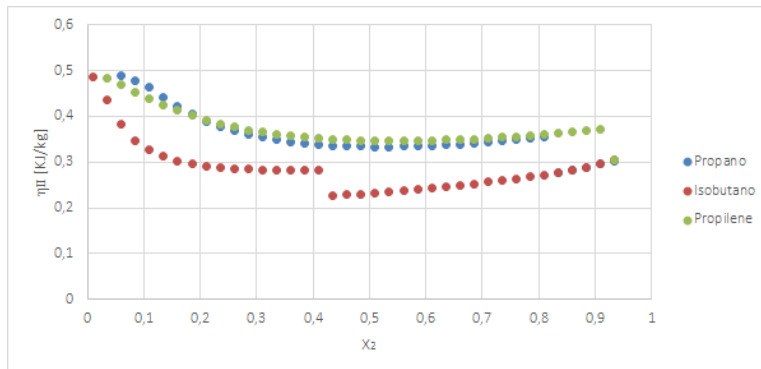
Figura 3.26: Perdite per un ciclo pompa di calore reale per una miscela CO_2 con variazione del secondo componente



(a) Perdite totali di un ciclo pompa di calore reale



(b) COP di un ciclo pompa di calore reale



(c) Rendimento di secondo principio di un ciclo pompa di calore reale

Figura 3.27: Perdite totali, efficienze e rendimenti di secondo principio per un ciclo pompa di calore reale

Si può osservare nella figura la presenza di perdite nel compressore, non presenti nei casi ideali, dato che nel caso reale è stata rimossa l'ipotesi di compressore ideale ($\eta_{II} \neq 0$). Esse hanno un andamento poco crescente all'aumentare dell'idrocarburo nella miscela, fino ad un andamento pressochè costante. Si può osservare una discontinuità tra l'andamento dei casi transcritici e quello dei casi subcritici.

Le perdite di desurriscaldamento, come nei casi precedenti, hanno un andamento decrescente, con valori assoluti maggiori rispetto ai casi ideali, fino ad un ordine di grandezza. Dalla raffigurazione delle perdite di desurriscaldamento si può osservare per quali concentrazioni il ciclo è transcritico e per quali è subcritico: per la miscela CO_2 -propano il ciclo è transcritico fino alla composizione di miscela 18%/82%, per la miscela CO_2 -isobutano fino alla composizione 55%/45% e per la miscela CO_2 -propilene 10%/90%.

Le perdite nella fase di condensazione, dovute alla presenza di un glide di condensazione nel passaggio da liquido a vapore saturo, hanno, come nei casi di cicli ideali, un andamento crescente, e poi decrescente per il solo caso di miscela CO_2 -isobutano, dove il picco è presente per valori di composizione pari a 20%/80%. I valori assoluti delle perdite sono coerenti con il caso ideale: questo perchè i glide di temperatura sono minori del caso ideale, essendo i casi di ciclo subcritico molto minori nel caso reale.

Le perdite nel gas cooler hanno un andamento crescente fino ad un valore costante per tutte le miscele considerate. In valore assoluto, le perdite nel gas cooler sono molto maggiori nel caso reale rispetto a quello ideale, a causa delle perdite di carico negli scambiatori e delle perdite nel compressore.

Le perdite di laminazione hanno un andamento crescente e poi decrescente per i casi transcritici, con una discontinuità passando da casi transcritici a subcritici, dove l'andamento è decrescente. Anche in questo caso i valori assoluti maggiori rispetto al caso ideale.

Le perdite nella fase di evaporazione, dovute al glide di temperatura nella zona bifase, hanno un andamento crescente e poi decrescente nei casi transcritici e un andamento decrescente nei casi subcritici.

Nelle immagini (3.25) sono rappresentate le prestazioni generali dei cicli frigoriferi reali con le condizioni iniziali indicate nella tabella (3.7). Si può osservare che le perdite complessive dei cicli presi in considerazione presentano un andamento crescente per il tratto transcritico e decrescente per quello subcritico e, coerentemente, il COP e il rendimento di secondo principio (η_{II}) aumentano con l'aumentare della concentrazione di idrocarburo nella miscela. Si può inoltre osservare che, come immaginabile, in valore assoluto l'efficienza dei cicli reali è molto minore di quella dei cicli ideali, ma il loro rapporto non è elevato come nel caso di ciclo frigorifero.

Conclusioni

Nel corso di questa tesi sono stati analizzate diverse tipologie di cicli inversi a compressione di vapore, aventi in comune i fluidi refrigeranti. Sono state infatti utilizzate delle miscele di CO_2 con diversi idrocarburi (propano, isobutano e propilene) per il loro basso impatto ambientale e per le promettenti prestazioni, come anticipato da studi precedenti.

Le prime simulazioni sono state effettuate per cicli semplici in condizioni ideali, con temperatura delle sorgenti costante. I risultati mostrano delle prestazioni elevate. Per i cicli frigoriferi l'EER varia da 1.5 a 3 per il propano da 1 a 3 per l'isobutano e da 1.8 a 3 per il propilene; si può osservare un miglioramento delle prestazioni con l'aumentare della concentrazione di idrocarburo. Si può anche osservare un miglioramento delle prestazioni con il diminuire della temperatura ambiente (temperatura della sorgente calda T_H). Per i cicli pompa di calore il COP varia da 1 a 3.25 per tutte le miscele, anche in questo caso si può osservare un miglioramento delle prestazioni all'aumentare della concentrazione dell'idrocarburo nella miscela; con l'aumento della temperatura ambiente (temperatura della sorgente fredda T_C), per la pompa di calore, si può osservare un miglioramento delle prestazioni.

La seconda simulazione è stata effettuata per cicli in condizioni ideali con scambiatori operanti con portate finite. Il ciclo frigorifero mostra un leggero peggioramento delle prestazioni, con un EER massimo di 2.25 per la miscela CO_2 -propano, di 2 per la miscela CO_2 -isobutano e di 2.5 per la miscela CO_2 -propilene. Il ciclo pompa di calore, invece, mostra un miglioramento delle prestazioni: questo perchè, grazie alla presenza di un glide di temperatura nella zona bifase delle miscele refrigeranti, la differenza tra le temperature del fluido secondario e del fluido refrigerante è minore rispetto al caso precedente, dove la temperatura della sorgente del fluido secondario era costante, diminuendo le perdite negli scambiatori. I COP in questo caso variano da 3 a 4 per la miscela CO_2 -propano, da 2.5 a 4.5 per la miscela CO_2 -isobutano e da 3 a 4 per la miscela CO_2 -propilene. Anche in questo caso si può osservare che le prestazioni sono migliori nei pressi delle

concentrazioni dei fluidi puri.

Vengono infine effettuate delle simulazioni introducendo delle condizioni di irreversibilità. Come immaginabile, le prestazioni di entrambe le tipologie di cicli in esame decrescono. Il ciclo frigorifero presenta degli EER variabili tra 0.35 e 1 per tutte le miscele in esame; le prestazioni migliori sono quelle per miscele con concentrazioni elevate di idrocarburo. Il ciclo pompa di calore mostra dei COP variabili da 2 a 3 per le miscele di CO_2 con propano e propilene, mentre il COP per la miscela di CO_2 e isobutano varia da 1.5 a 3. Le prestazioni migliori, al contrario dei casi precedenti, si possono osservare per concentrazioni di idrocarburo minori del 30%.

Vengono infine indicati dei possibili sviluppi futuri per questo lavoro:

- Lo studio dettagliato del comportamento degli scambiatori di calore;
- Studio di possibili compressori utilizzabili per i cicli in esame, tenendo conto della possibilità di avere un ciclo di tipo transcritico per elevate concentrazioni di CO_2 nella miscela;
- Applicazione dello studio in un prototipo reale.

Bibliografia

- [1] AI Abdulagatov, GV Stepanov, and IM Abdulagatov. The critical properties of binary mixtures containing carbon dioxide: Experimental data. *High Temperature*, 45(1):85–126, 2007.
- [2] Kh S Abdulkadirova, CJ Peters, JV Sengers, and MA Anisimov. An isomorphic peng–robinson equation for phase-equilibria properties of hydrocarbon mixtures in the critical region. *The Journal of Supercritical Fluids*, 55(2):594–602, 2010.
- [3] Souvik Bhattacharyya, S Mukhopadhyay, and J Sarkar. Co₂-c₃h₈ cascade refrigeration-heat pump system: heat exchanger inventory optimization and its numerical verification. *International journal of refrigeration*, 31(7):1207–1213, 2008.
- [4] Sofía T Blanco, Laura Gil, Pilar Garcia-Gimenez, Manuela Artal, Santos Otín, and Inmaculada Velasco. Critical properties and high-pressure volumetric behavior of the carbon dioxide + propane system at $t=308.15$ k. krichevskii function and related thermodynamic properties. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(20):7243–7256, 2009.
- [5] Giovanni Di Nicola, Giuliano Giuliani, Fabio Polonara, and Roman Stryjek. Blends of carbon dioxide and hfc's as working fluids for the low-temperature circuit in cascade refrigerating systems. *International journal of refrigeration*, 28(2):130–140, 2005.
- [6] Giovanni Di Nicola, Fabio Polonara, Roman Stryjek, and Alessia Arteconi. Performance of cascade cycles working with blends of co₂ + natural refrigerants. *International Journal of Refrigeration*, 34(6):1436–1445, 2011.
- [7] Amir Fartaj, David S-K Ting, and Wendy W Yang. Second law analysis of the transcritical co₂ refrigeration cycle. *Energy Conversion and Management*, 45(13):2269–2281, 2004.

-
- [8] Pardeep Garg, Pramod Kumar, Kandadai Srinivasan, and Pradip Dutta. Evaluation of carbon dioxide blends with isopentane and propane as working fluids for organic rankine cycles. *Applied Thermal Engineering*, 52(2):439–448, 2013.
- [9] Sergio Girotto, Silvia Minetto, and Petter Neksa. Commercial refrigeration system using co₂ as the refrigerant. *International journal of refrigeration*, 27(7):717–723, 2004.
- [10] Ju Hyok Kim, Jin Min Cho, and Min Soo Kim. Cooling performance of several co₂/propane mixtures and glide matching with secondary heat transfer fluid. *international journal of refrigeration*, 31(5):800–806, 2008.
- [11] Ju Hyok Kim, Jin Min Cho, Il Hwan Lee, Jae Seung Lee, and Min Soo Kim. Circulation concentration of co₂/propane mixtures and the effect of their charge on the cooling performance in an air-conditioning system. *International journal of refrigeration*, 30(1):43–49, 2007.
- [12] Ju Hyok Kim and Min Soo Kim. Vapor–liquid equilibria for the carbon dioxide + propane system over a temperature range from 253.15 to 323.15 k. *Fluid phase equilibria*, 238(1):13–19, 2005.
- [13] SM Liao, TS Zhao, and A Jakobsen. A correlation of optimal heat rejection pressures in transcritical carbon dioxide cycles. *Applied Thermal Engineering*, 20(9):831–841, 2000.
- [14] Gustav Lorentzen. The use of natural refrigerants: a complete solution to the cfc/hcfc predicament. *International Journal of Refrigeration*, 18(3):190–197, 1995.
- [15] Andreas Martin, Sigmar Mothes, and Gerhard Mannsfeld. Application of fluid opacity for determining the phase behavior of binary mixtures near their critical loci—co₂ plus ethane and co₂ plus propane. *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 364(7):638–640, 1999.
- [16] Baolian Niu and Yufeng Zhang. Experimental study of the refrigeration cycle performance for the r744/r290 mixtures. *International journal of refrigeration*, 30(1):37–42, 2007.
- [17] J Sarkar, Souvik Bhattacharyya, and M Ram Gopal. Transcritical co₂ heat pump systems: exergy analysis including heat transfer and fluid flow effects. *Energy Conversion and Management*, 46(13):2053–2067, 2005.

-
- [18] Jan V Sengers, RF Kayser, CJ Peters, and HJ White. *Equations of state for fluids and fluid mixtures*. Elsevier, 2000.
- [19] Jan V Sengers, JMH Levelt Sengers, and CA Croxton. *Progress in liquid physics*. Wiley, Chichester, UK, 1978.
- [20] Naer Vjacheslav, Andrey Rozhentsev, and Chi-Chuan Wang. Rationally based model for evaluating the optimal refrigerant mass charge in refrigerating machines. *Energy Conversion and Management*, 42(18):2083–2095, 2001.
- [21] Shan K Wang. *Handbook of air conditioning and refrigeration*, 2nd edition. Mc Graw Hill, 2000.
- [22] XP Zhang, F Wang, XW Fan, XL Wei, and FK Wang. Determination of the optimum heat rejection pressure in transcritical cycles working with r744/r290 mixture. *Applied Thermal Engineering*, 54(1):176–184, 2013.