



UNIVERSITÀ POLITECNICA DELLE MARCHE
FACOLTÀ DI INGEGNERIA

Corso di Laurea in Ingegneria Meccanica

**CALCOLO DEI PARAMETRI E PROGETTAZIONE DI
UNO SCAMBIATORE DI CALORE AD
ADSORBIMENTO**

**EVALUATION OF PARAMETERS AND DESIGN OF AN
ADSORPTION HEAT EXCHANGER**

Relatore: Chiar.mo

GIOVANNI DI NICOLA

Tesi di Laurea di:

DOMINICI ARIANNA

Correlatore: Chiar.mo

GIULIO SANTORI

A.A. 2022/2023

INDICE	1
INTRODUZIONE	3
CAPITOLO 1	4
1.1 Funzionamento.....	4
1.2 Ciclo Temperature Driven (TD).....	4
1.3 Ciclo Pressure Driven (PD).....	5
1.4 Ulteriori presentazioni del ciclo AHT.....	6
1.5 Efficienza ciclo AHT.....	7
1.6 Dinamica dei cicli AHT.....	9
1.7 Adsorbenti ottimali per AHT.....	10
1.8 Efficienza di prima legge.....	11
1.9 Efficienza di seconda legge.....	11
1.10 Scelta adsorbente ottimale dal punto di vista dinamico.....	13
1.11 Materiali adsorbenti usati per ACH.....	14
CAPITOLO 2	20
2.1 Teoria di base dell'adsorbimento.....	20
2.2 Calore isosterico di adsorbimento.....	23
2.3 Altre isoterme.....	24
2.4 Altre isoterme derivate dall'equazione di Gibbs.....	28
2.5 Classificazione BDDT	29
2.6 Teoria di riempimento dei micropori	29
2.7 Equazione di Dubinin-Radushkevich (DR).....	30
2.8 Potenziale di adsorbimento A.....	31
2.9 Quantità molare adsorbita.....	31
2.10 Curva caratteristica.....	32
2.11 Equazione di Dubinin-Astakhov	32
2.12 Parametro di eterogeneità n.....	34
2.13 Il comportamento scorretto della legge di Henry.....	34
2.14 Equazione per adsorbato supercritico.....	34
2.15 Dubinin-Astakhov per l'adsorbimento dell'acqua.....	35
2.16 Equazione di Dubinin-Serpinski per l'adsorbimento di acqua sul carbonio.....	36
2.17 Calore isosterico.....	37
2.18 Calore differenziale netto.....	38
2.19 Entalpia di immersione.....	39
2.20 Basi teoriche del potenziale di adsorbimento delle isoterme.....	39
2.21 Altri approcci.....	40
CAPITOLO 3	41
3.1 Coppia di lavoro "acqua-silice Siogel"	41
3.2 Dinamica dell'adsorbimento dell'acqua.....	45
3.3 Confronto Siogel e silici Fuji RD.....	46
3.4 Dimensione dei grani dell'adsorbente.....	48
3.5 Geometria dell'adsorbitore.....	52
3.6 Dinamica di assorbimento dell'acqua.....	53
3.7 Effetto dei gas residui.....	54
3.8 Flusso del fluido termovettore di raffreddamento/riscaldamento.....	56
3.9 Ottimizzazione unità "adsorbente-scambiatore di calore"	57

3.10	Granulometria dell'adsorbente.....	57
3.11	Rapporto tra Superficie di scambio termica e Massa adsorbente.....	59
3.12	Effetto della portata sul fluido termovettore esterno.....	61
3.13	Strato compatto contro grani sciolti.....	62
3.14	Effetto gas residui.....	63
3.15	Riallocazione dei tempi di adsorbimento e desorbimento dei cicli AHT.....	66
CAPITOLO 4	67
4.1	Che cos'è lo scambiatore di calore.....	67
4.2	Progettazione architettura giroide.....	68
4.3	Generazione giroide.....	69
CAPITOLO 5	73
5.1	Necessità di passaggi di flusso più piccoli.....	73
5.2	Classificazione dei canali di flusso.....	74
5.3	Considerazioni di base sul trasferimento di calore e sulle perdite di carico.....	75
5.4	Problemi fondamentali dei flussi di liquido su microscala	76
5.5	Necessità di passaggi di flusso più piccoli.....	77
5.6	Relazioni fondamentali sulle perdite di carico nel flusso di liquido monofase.....	77
5.7	Flusso laminare completamente sviluppato.....	78
5.8	Sviluppo di flusso laminare.....	79
5.9	Rappresentazione della rugosità.....	81
5.10	Effetto della rugosità sul fattore di attrito.....	82
5.11	Effetto della rugosità sulla transizione da flusso laminare a turbolento.....	83
5.12	Scambio termico nei microcanali	84
5.13	Flusso in sviluppo termico.....	85
5.14	Concordanza tra teoria e dati sperimentali (disponibili) sullo scambio termico per flusso laminare 86	
5.15	Effetto della rugosità sul trasferimento di calore a flusso laminare.....	87
5.16	Scambio termico nelle regioni di transizione e turbolento.....	88
CAPITOLO 6	89
6.1	Calcolo dei parametri	89
CAPITOLO 7	124
7.1	Progettazione scambiatore	124
7.2	Conclusioni	126
BIBLIOGRAFIA	128

Introduzione

L'intento della tesi è quello di illustrare il funzionamento di un impianto di refrigerazione ad adsorbimento. Tale tipologia assieme all'adsorbimento è un'alternativa al classico impianto a compressione di vapore che utilizza energia elettrica per alimentare il compressore (pertanto si eliminano le problematiche relative alla manutenzione e alla regolazione del compressore) e in più non richiede utilizzo di refrigeranti particolari, la maggior parte dei quali sono stati vietati in quanto non erano soddisfacenti dal punto di vista ambientale a causa dei valori elevati di ODP, GWP e TEWI, questi indici sono legati al potenziale inquinamento che produce un refrigerante, l'ODP (Ozone Depletion Potential) è legato allo strato di ozono atmosferico; i primi refrigeranti funzionavano abbastanza bene, garantendo elevate prestazioni del ciclo sono stati i CFC (cloro-fluoro-carburi) ed erano ampiamente usati negli anni '70-'80 del secolo scorso; questi in molti paesi sono stati messi al bando perché impattavano in maniera negativa sullo strato di ozono; cioè l'atomo di cloro presente nella molecola del refrigerante, reagendo con l'ozono andava ad assottigliare lo strato di ozono diminuendo di conseguenza la protezione contro i raggi UV che sono cancerogeni per l'uomo, questi "buchi" nello strato di ozono erano presenti soprattutto nelle zone estreme del pianeta. Considerando il danneggiamento allo strato di ozono atmosferico furono messi al bando e pertanto si passò ad altre tipologie di refrigerante con un ODP quanto meno più basso, dopo la messa al bando dei CFC si è passati agli HCFC (idro-cloro-fluoro-carburi), nei quali in parte il cloro è stato sostituito con idrogeno ma comunque l'atomo di cloro era ancora presente nella molecola, anche queste poi sono state messe al bando perché pur essendo meno impattanti rispetto ai CFC ma mantenendo l'atomo di cloro nella molecola l'ODP certamente non era zero. Con l'avvento degli HFC (idro-fluoro-carburo) l'atomo di cloro è stato completamente sostituito dall'atomo di idrogeno (H_2), anche questi però pur avendo basso ODP hanno GWP (Global Warming Potential) elevato, cioè contribuisce in maniera importante all'effetto serra, uno dei refrigeranti più famosi della classe dei HFC è l'R134a che è stato fino a pochi anni fa, ampiamente usato negli impianti di condizionamento delle automobili; che è però stato messo al bando a favore dell'R1234yf (Tetrafluoropropene) che ha un GWP molto più basso rispetto all'R134a grazie al doppio legame della molecola. Il TEWI (Total Equivalent Warming Impact) è legato invece alle prestazioni, cioè cambiando il refrigerante l'impianto può lavorare meglio o peggio e quindi inquinare in modo diverso e quindi misura in maniera indiretta il contributo all'effetto serra.

Attualmente, la maggior parte dei cicli termodinamici dei motori sono cicli ad alta temperatura, e sono realizzate dai MCI, turbine a vapore, turbine a gas. Questi si basano sulla combustione di combustibile organico e provocano aumento delle emissioni della CO_2 e del riscaldamento globale. La comunità mondiale rendendosi conto della gravità ha preso delle decisioni per attenuare e alleviare la situazione. Presupposto importante affinché si realizzino le iniziative è quella di sostituire i combustibili fossili con fonti energetiche rinnovabili come il sole, il vento, il calore geotermico, i bacini idrici naturali, il suolo e l'aria. Ma queste fonti di calore hanno un potenziale di temperatura significativamente più basso rispetto a quello che si raggiunge con la reazione di combustione dei combustibili fossili; quindi, ancora l'adsorbimento è utilizzata per applicazioni piuttosto di nicchia.

L'utilizzo di adsorbimento sia per il riscaldamento che per il raffrescamento (ACH) è una tecnologia emergente, che offre vantaggi sia economici che ecologici in quanto non usa, come detto sopra, refrigeranti dannosi per i gas serra. In più il calore di scarto può essere usato per guidare il processo, riducendo il consumo di combustibili fossili, e quindi, le emissioni indirette.

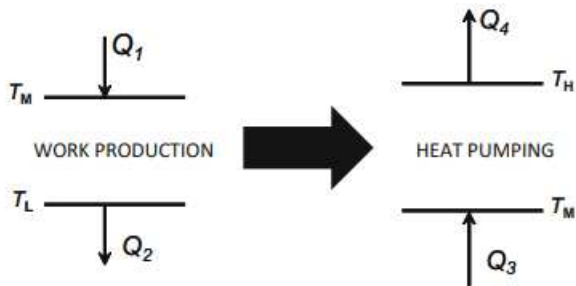
Lo sviluppo di ACH iniziò con la crisi petrolifera nel 1973, e i primi refrigeratori, piuttosto grandi (50-1000 kW) sono apparsi sul mercato nel 1986 da due società giapponesi, Nishiyodo Kuchouki Co. Ltd e Mycom. Nel corso degli anni sono stati sviluppati diversi refrigeratori ad adsorbimento di piccola taglia (5-22 kW) e alcuni sono passati dalla fase di prototipo alla piccola produzione in serie.

I fenomeni di adsorbimento sono noti da tempo e vengono sempre più usati per scopi di separazione o purificazione; il cuore del processo di adsorbimento è l'uso di un solido poroso e lo scopo di questo mezzo poroso è quello di fornire sia una superficie elevata che un elevato volume ai micropori ed è proprio grazie all'elevata superficie e al volume dei micropori che si ottiene la capacità di adsorbimento.

CAPITOLO 1

1.1 Funzionamento

Un classico motore termico consuma calore Q_1 da una sorgente di calore ad alta temperatura T_M , scarica il calore Q_2 su un dissipatore di calore a più bassa temperatura T_L e produce massimo lavoro $W = Q_1 - Q_2 = Q_1 \left(1 - \frac{T_L}{T_M}\right)$ e il lavoro prodotto può essere usato per alimentare un ciclo di pompaggio del calore.



Un ciclo ACH opera tra tre temperature T_L , T_M e T_H e consuma/produce solo energia termica. Un ACH scambia flussi di calore tra tre termostati mantenuti alle alte (T_H), medie (T_M) e basse (T_L) temperature e trasforma calore in tre modalità: raffreddamento, riscaldamento e amplificazione del calore (aggiornamento della temperatura potenziale). Un ACH a tre temperature (3T) è costituito da un evaporatore E alla temperatura bassa (T_L), un condensatore C alla temperatura T_M e un adsorbitore tra i quali viene scambiato vapore V del fluido di lavoro e che consuma/fornisce calore da/ai termostati appropriati. L'interazione tra un solido non volatile S (adsorbente) e il componente volatile V porta alla transizione del vapore in uno stato adsorbito VS (adsorbato) con rilascio del calore di adsorbimento Q_{ads} , (fase di rilascio o scarico del vapore). La reazione di interazione è la seguente: $V + S \leftrightarrow VS$.

Il processo inverso di decomposizione VS (desorbimento del vapore) richiede apporto di energia termica che è convertita in energia chimica (fase di accumulo del calore o di carica). L'evaporatore E, è una fonte di vapore nella fase di adsorbimento, che è concentrato nel condensatore, C, durante la fase di desorbimento.

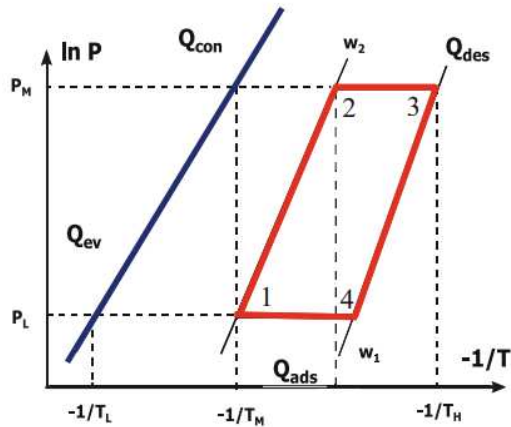
I cicli proposti per il CHT si distinguono principalmente per modalità di rigenerazione dell'adsorbente:

- 1) Tramite riscaldamento a temperatura sufficiente per rimozione dell'adsorbato
- 2) Tramite riduzione di pressione di adsorbimento sull'adsorbente a temperatura costante

I primi sono i cicli definiti guidati dalla temperatura (Temperature Driven, TD) ed è ampiamente usato per realizzare le modalità di riscaldamento e raffreddamento. Il secondo è invece guidato dalla pressione (Pressure Driven, PD) sono meno diffusi e in genere usati per l'upgrading di temperatura

1.2 Ciclo Temperature Driven (TD)

Un ciclo tipico guidato dal salto di temperatura dell'adsorbente consiste in due isostere e due isobare, come mostrato nel diagramma di Clapeyron $\ln P(-1/T)$



- 1-2 riscaldamento isosterico
- 2-3 desorbimento a $P_M = cost$
- 3-4 raffreddamento isosterico
- 4-1 adsorbimento a $P_L = cost$

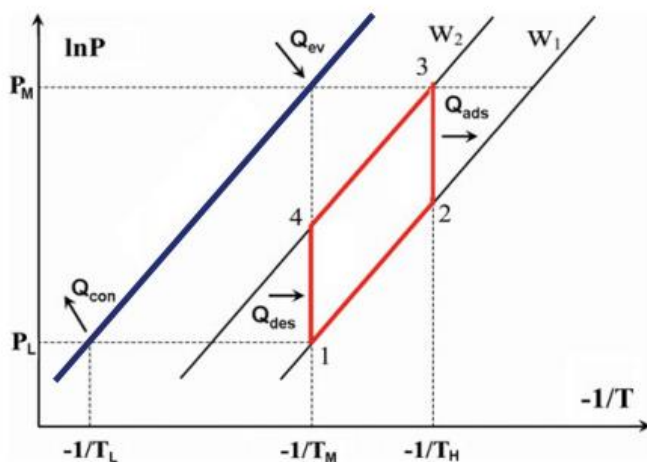
Il calore fornito da una fonte di calore esterna alla temperatura T_H è usato per il riscaldamento isosterico dell'adsorbente (segmento 1-2) e per la rimozione del calore adsorbito (stadio di rigenerazione 2-3) a tensione di vapore costante P_M . In genere la temperatura di rigenerazione non è eccessiva ed oscilla tra i 50-60°C. il calore Q_{des} è fornito per il desorbimento. Durante il processo di desorbimento 2-3, la valvola tra l'adsorbitore e il condensatore è aperta, e il vapore desorbito è raccolto nel condensatore dove è rilasciato il calore di condensazione Q_{cond} . L'adsorbente rigenerato viene raffreddato da un fluido di raffreddamento e portato alla temperatura T_M , il raffreddamento avviene in primis ad assorbimento costante w_1 (isostera 3-4) e dopo di che a pressione costante P_L (isobara 4-1). Durante il processo di adsorbimento 4-1, la valvola tra l'adsorbitore e l'evaporatore viene aperta; il calore di adsorbimento Q_{ads} viene trasferito al fluido di raffreddamento per essere usato da un utenza/consumatore.

Nelle due fasi isosteriche, la valvola tra adsorbitore e condensatore/ evaporatore è chiusa.

A questo ciclo base sono state proposte modifiche per migliorarne le prestazioni, le più importanti sono il recupero di calore e di massa, la refrigerazione ad assorbimento in cascata e il ciclo a onde termiche. Inoltre, è stata modificata la durata delle fasi di adsorbimento e desorbimento per migliorare ulteriormente il COP (Coefficient Of Performance) oltre che migliorare la potenza specifica.

1.3 Ciclo Pressure Driven (PD)

Anche il ciclo PD come il ciclo TD è formato da due isostere e due isoterme.



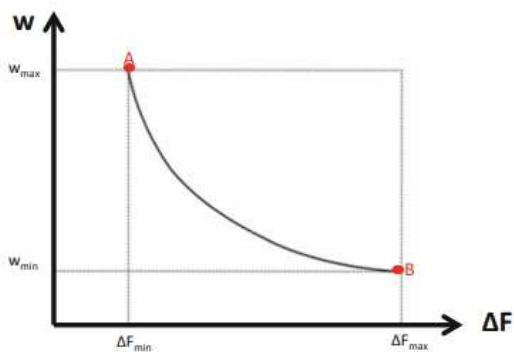
- 4-1 desorbimento isoterico
- 1-2 riscaldamento isosterico
- 2-3 adsorbimento isoterico
- 3-4 raffreddamento isosterico

La rigenerazione dell'adsorbente è eseguita a temperatura costante T_M abbassando la tensione di vapore sull'adsorbente (stadio 4-1). È molto simile al processo di adsorbimento a pressione oscillante usato sia per l'essiccazione che per la separazione dei gas. Il punto 1 (ossia lo stato iniziale dell'adsorbente) corrisponde

alla temperatura T_M e alla tensione di vapore $P_L = P_0(T_L)$, dove $P_0(T_L)$ è la pressione di saturazione del vapore alla temperatura T_L . L'isostere debole è caratterizzato dal contenuto di adsorbato all'equilibrio $w_1 = w(T_M, P_L)$, successivamente l'adsorbente è riscaldato fino alla temperatura T_H (stadio 1-2) a un assorbimento costante w_1 . Al punto 2, l'adsorbente è collegato all'evaporatore ed è mantenuto alla temperatura T_M , che è la temperatura della fonte di calore esterna, il cui livello di temperatura dev'essere migliorato. Qua l'evaporatore genera una pressione di adsorbimento costante $P_M = P_0(T_M)$, il salto di pressione da P_2 a P_M , provoca l'adsorbimento del vapore che porta a un aumento del contenuto di adsorbato all'equilibrio fino a $w_2 = w(T_H, P_M)$ (punto 3). A questo punto il calore di evaporazione dell'adsorbato Q_{ev} viene assorbito nell'evaporatore a $T = T_M$ e il calore di adsorbimento Q_{ads} è rilasciato a temperatura costante T_H (isoterma 2-3) nel circuito di riscaldamento di un'utenza. In seguito, l'adsorbente è scollegato dall'evaporatore e raffreddato alla temperatura intermedia T_M (isoterma 3-4) a un assorbimento costante w_2 . Al punto 4, l'adsorbente è collegato col condensatore e mantenuto temperatura T_L e pressione $P_L = P_0(T_L)$. Questa caduta di pressione da P_4 a P_L provoca il desorbimento dell'adsorbato per ripristinare le condizioni iniziali di assorbimento $w_1 = w(T_M, P_L)$ (cioè il punto 1). Il calore Q_{des} , necessario per desorbire l'adsorbato è fornito alla temperatura T_M dalla fonte di calore esterna (isoterma 4-1), l'eccesso di adsorbato è raccolto nel condensatore rilasciando Q_{cond} all'ambiente e il ciclo si chiude. Il lavoro è richiesto per pompare adsorbato liquido dal livello di bassa pressione nel condensatore a quello di alta pressione dell'evaporatore. La caratteristica principale di questo ciclo è che la rigenerazione dell'adsorbente avviene con una diminuzione della pressione e questo abbassamento è garantito da un calo della temperatura ambiente (esempio $T_L = (-20) \div (-60)^\circ C$), per cui la rigenerazione dell'adsorbente non richiede l'apporto di energia di valore commerciale ed è più facile in ambienti freddi.

1.4 Ulteriori presentazioni del ciclo AHT

I cicli AHT possono essere presentati in modi diversi come diagrammi P-T, T-S e $w-\Delta F$, dove S è la variazione di entropia, la quale può risultare più conveniente del diagramma di Clapeyron. Entrambi i cicli, sia TD che PD, nella presentazione $w-\Delta F$, sono molto semplici, poiché si tratta di una sola linea che descrive sia le fasi di adsorbimento che desorbimento isobarico nel caso in cui non ci sia isteresi. Per cui in questo caso sono necessari solo due parametri per descrivere il ciclo, ovvero ΔF_{min} e ΔF_{max} .



Il punto A rappresenta le condizioni al contorno alla fine della fase di adsorbimento e corrisponde al potenziale di adsorbimento $\Delta F_{min} = -RT_1 \ln \left[\frac{P_e}{P_0(T_1)} \right]$ che è l'affinità minima necessaria per legare un adsorbente alla temperatura $T_1 = T_c$ e alla pressione $P(T_e)$ e questo potenziale dipende dalla natura dell'adsorbente. Mentre il punto B rappresenta le condizioni al contorno alla fine della fase di desorbimento $\Delta F_{max} = -RT_3 \ln \left[\frac{P_c}{P_0(T_3)} \right]$, definito dalle condizioni di rilascio del calore (T_c) e dalla rigenerazione dell'adsorbente (T_H). Le molecole di adsorbato legate all'adsorbente con affinità inferiore a $\Delta F_{max} =$

$-RT_H \ln \left[\frac{P_c}{P_o(T_H)} \right]$ possono essere desorbite durante la fase di rigenerazione (stadio 2-3), mentre quelli legati in modo più forte non sono coinvolti nel ciclo di trasformazione termica.

Fissate le temperature limite desorbimento T_L e T_M , si può stimare la temperatura minima di desorbimento $T_{min} = T_2$ confrontando i valori di ΔF per gli isosteri ricchi e deboli

$$-RT_M \ln \left[\frac{P_L}{P_o(T_M)} \right] = -RT_{min} \ln \left[\frac{P_M}{P_o(T_{min})} \right]$$

Questa equazione si può risolvere graficamente per ottenere $T_{min}(T_L, T_M)$. Si può notare che il valore ottenuto è uguale a quello calcolato con la regola di Trutoun

$$T_{min} = \frac{(T_M)^2}{T_L}$$

Con una precisione di $\pm 1^\circ\text{C}$. È evidente che se la temperatura della fonte di calore esterna T_H è inferiore a T_{min} , il ciclo non si realizza.

La rappresentazione $w-\Delta F$ si può usare sia per definire i confini del ciclo AHT, ma è anche una misura universale dell'affinità dell'adsorbente per l'adsorbimento. Per gran parte degli adsorbenti che si impiegano per il sistema AHT questa rappresentazione può essere applicata correttamente perché esiste una corrispondenza uno-a-uno tra l'equilibrio di assorbimento w e il valore ΔF . Questa rappresentazione, tuttavia rimane meno diffusa del diagramma di Clapeyron e il suo utilizzo è limitato solo ai casi particolari.

1.5 Efficienza ciclo AHT

Si considera l'efficienza dei cicli AHT sulla base della prima e della seconda legge della termodinamica. L'analisi è indipendente dal tipo di ciclo (TD o PD), poiché le efficienze sono determinate solo dal calore scambiato e dalle temperature estreme del ciclo.

1.5.1 Efficienza di prima legge

Considerando un ciclo a tre temperature (3T) ideale, considerando nulle le masse termiche; il bilancio energetico (ciò che entra è uguale a ciò che esce) è

$$Q_{cond} - Q_{ev} - Q_{des} + Q_{ads} = 0$$

l'efficienza di prima legge dell'unità AHT o il suo coefficiente di prestazione (COP) è definito come

$$COP_c = \frac{Q_{ev}}{Q_{des}} \quad (5)$$

$$COP_h = \frac{(Q_{cond} + Q_{ads})}{Q_{des}} = 1 + COP_c \quad (6)$$

Rispettivamente per il raffreddamento e il riscaldamento. Nei sistemi reali, il riscaldamento di masse inerte (esempio adsorbente, metallo) è importante e il valore del COP dipende dalla massa di adsorbato Δw scambiato nel ciclo

$$COP_c(\Delta w) = \frac{Q_{ev}(\Delta w)}{[Q_{des}(\Delta w) + C(T_H - T_M)]} = COP_c \left[\frac{\Delta w}{\Delta w + B} \right] \quad (7)$$

Dove $B = \frac{C(T_H - T_M)}{Q_{des}}$ è il rapporto tra il calore sensibile di tutte le masse inerti e il calore necessario per il desorbimento. L'equazione di cui sopra suggerisce che per aumentare l'efficienza di prima legge, la massa

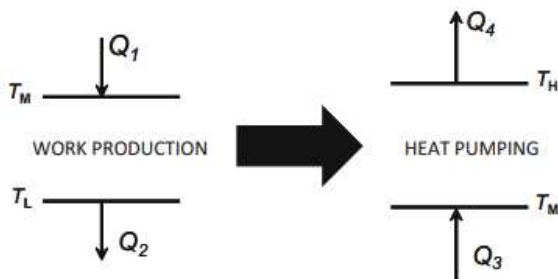
scambiata $\Delta w = w_2 - w_1$ dev'essere massimizzata e il contributo delle masse inerti (B) dev'essere minimizzato.

1.5.2 Efficienza di seconda legge

Per un sistema TD ideale, il bilancio energetico di prima legge dev'essere integrato col bilancio di entropia

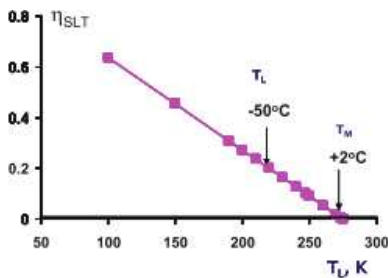
$$\frac{-Q_{cond}}{T_M} + \frac{Q_{ev}}{T_L} + \frac{Q_{des}}{T_M} - \frac{Q_{ads}}{T_H} = \Delta S \geq 0$$

Se tutti i processi sono completamente reversibili, non si ha generazione di entropia ($\Delta S = 0$). La figura seguente mostra che un ciclo 3T AHT può essere suddiviso in due cicli di Carnot, un ciclo inferiore compreso tra le temperature T_L e T_M e un ciclo superiore tra T_M e T_H .



Il ciclo sotto funziona come un ciclo motore e quello sopra come una pompa di calore. Tutti e due i cicli sono accoppiati e funzionano simultaneamente, il ciclo sotto produce un lavoro pari a $W = Q_1(1 - \frac{T_L}{T_M})$ che serve per portare il calore Q_3 a un livello di temperatura superiore pari a T_H nel ciclo superiore.

L'efficienza di Carnot per questo motore termico che funziona in condizioni inusuali è mostrata sotto



Si nota che il calore si esaurisce per $T_M = 2^\circ\text{C} = 275\text{K}$ ed è rilasciato a T_L che è tra 275 e 100 K. Il termostato a 2°C è una riserva naturale d'acqua non gelato come mare, fiume, lago o oceano.

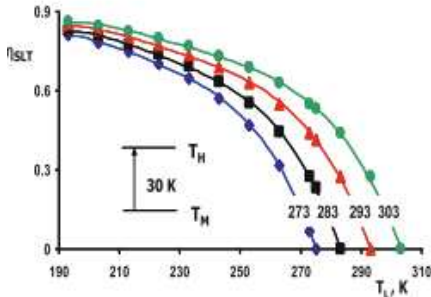
L'efficienza di Carnot è stata calcolata nelle tre modalità: raffreddamento, riscaldamento e upgrading di temperatura

$$COP_c^C = \frac{\frac{1}{T_M} - \frac{1}{T_H}}{\frac{1}{T_L} - \frac{1}{T_M}} \quad (9)$$

$$COP_h^C = \frac{\frac{1}{T_L} - \frac{1}{T_H}}{\frac{1}{T_L} - \frac{1}{T_M}} \quad (10)$$

$$COP_T^C = \frac{\frac{1}{T_L} - \frac{1}{T_M}}{\frac{1}{T_L} - \frac{1}{T_H}} \quad (11)$$

La funzione $COP_T^C(T_L)$ è calcolata dall'ultima equazione per diversi T_M (curve colorate) e un aumento di temperatura costante $(T_H - T_M) = 30 K$, a temperatura ambiente $T_L = -40^\circ C$ l'efficienza di Carnot è superiore a 0,6 ed aumenta se è disponibile più acqua calda (esempio acqua sotterranea a $T_M = 30^\circ C$)



Le equazioni (5) e (6) esprimono l'efficienza di prima legge tramite le entalpie di evaporazione e desorbimento che sono caratteristiche della coppia adsorbente-adsorbato. L'efficienza di seconda legge, equazioni da (9) a (11) dipende solo dalle tre temperature che determinano il ciclo AHT, ma non esplicitamente dalle coppie di lavoro.

1.6 Dinamica dei cicli AHT

Un altro parametro importante per caratterizzare la prestazione del sistema AHT è la potenza specifica (SP) che può essere definita come

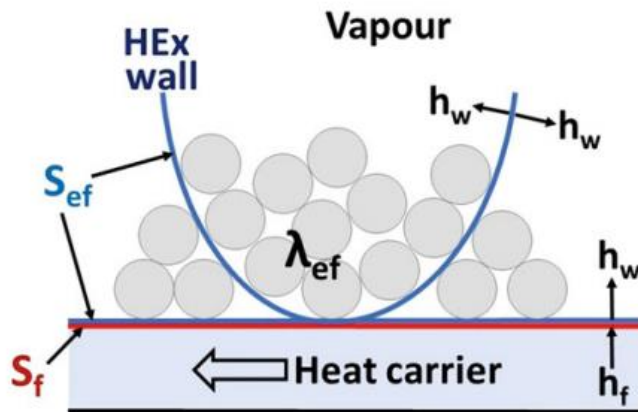
$$SP = Q_{us} / (m_{ads} t)$$

Dove Q_{us} è il calore utile (esempio Q_{ev} per i cicli di raffreddamento), m_{ads} è la massa di adsorbente secco e t è il tempo del ciclo. La potenza può essere anche riferita ad un'unità di volume dell'adsorbente o all'intero dispositivo AHT. Il parametro SP (Specific Power) definisce la quantità di adsorbente o la dimensione dell'unità AHT necessaria per ottenere una certa potenza. L'obiettivo di sviluppare unità AHT compatte ed efficienti richiede un tasso di adsorbimento e desorbimento elevato negli stadi isobarici del ciclo (vale a dire stadio 2-3 e 1-4). L'interazione delle molecole di vapore con una superficie solida è veloce e la velocità complessiva è di solito determinata dall'intensità di trasferimento di calore e massa HMT (Heat and Mass Transfer) nell'unità "adsorbitore- scambiatore di calore" (ad-Hex). Questo implica il fatto che l'HMT è un fattore importante per scambiatori di calore che si basano sulla tecnologia di adsorbimento solido, e il suo miglioramento è un punto chiave. Si ritiene che il trasferimento di calore sia limitato dai processi di assorbimento se il letto adsorbente è costituito da granuli sfusi. Il trasferimento di massa invece è importante per strati adsorbenti con raccogliatore.

Lo scambio di calore nei sistemi AHT è caratterizzato dal coefficiente di scambio termico globale U dato dalla seguente relazione

$$\frac{1}{US_f} = \frac{1}{h_f S_f} + \frac{1}{h_w S_{ef}} + \frac{d_{ef}}{\lambda_{ef} S_{ef}} \quad (13)$$

Dove S_f e S_{ef} sono le superfici di scambio termico sui lati solido e fluido e h_f e h_w sono i coefficienti di scambio termico su questi lati e d_{ef} e λ_{ef} sono lo spessore e conduttività effettiva del letto adsorbente. Si usa l'equazione (13) per analizzare le principali resistenze che intervengono nello scambio termico.



- Il primo termine dell'equazione (13), vale a dire $\frac{1}{US_f}$ descrive il trasferimento di calore tra il fluido termovettore e l'aletta dello scambiatore; il coefficiente di scambio termico h_f è elevato ($>500-1000 \frac{W}{m^2K}$), tranne che nel caso speciale ad onda termica dove è richiesto un flusso laminare.
- Si ritiene che il lento scambio termico nelle unità AHT sia dovuto sia all'elevata resistenza di contatto tra il letto adsorbente e la parete dello scambiatore (cioè secondo termine dell'equazione (13)) che alla bassa conduttività termica effettiva del letto (terzo termine); questo è cruciale soprattutto per dispositivi AHT che usano grani adsorbenti sfusi. L'elevata resistenza di contatto con la parete è dovuta a
 - 1) all'incremento della porosità del letto adsorbente adiacente alla parete dello scambiatore
 - 2) assenza di convezione del gas nei vuoti vicino alla parete
 il coefficiente di scambio termico h_f sul lato solido è preso $15-50 \frac{W}{m^2K}$. Tale h_f può essere aumentato incrementando la densità del letto vicino alla parete a causa dei grani che si incollano o tramite il riempimento del letto con granuli di diverse dimensioni. Lo scambio di calore del letto può essere aumentato semplicemente estendendo la superficie di scambio termico (S_{ef}) come avviene per scambiatori ben progettati. In questo caso il termine ($h_w S_{ef}$) raggiunge valori alti anche se h_w non è elevato, questo è vero se S_{ef} è sufficientemente alto
- L'alta resistenza allo scambio termico è causata dalla bassa conduttività k_{ef} del letto granulare stesso ($0,1 \frac{W}{mK}$ per la zeolite e $0,2-0,3 \frac{W}{mK}$ per il carbone attivo), tale conduttività può essere incrementata sviluppando letti adsorbenti consolidati e superfici dello scambiatore rivestite. Tuttavia, nei rivestimenti consolidati si possono verificare problemi di trasferimento di massa; che può essere ovviata con la riduzione dello spessore del letto, che è facilmente raggiungibile nei moderni scambiatori.

Si deve ricordare che i parametri di trasferimento, vale a dire h_f e λ_{eff} , sono stati misurati in condizioni di quasi equilibrio, cioè a una piccola deviazione del sistema dall'equilibrio. Esempi tipici sono il metodo IDS (Isothermal Differential Step), che è consigliato per misurare la diffusività del gas in condizioni isoterme e isobariche, o il metodo del filo caldo, ampiamente usato per determinare la conduttività termica analizzando successivamente la risposta del sistema dopo una piccola deviazione dall'adsorbimento o dall'equilibrio termico. Nel caso di unità AHT reali, una differenza di temperatura oscillante tra i 20°C e i 40°C tra l'aletta dello scambiatore e il letto adsorbente è un valore tipico, e questo porterebbe a un maggior trasferimento di massa e calore.

1.7 Adsorbenti ottimali per AHT

I progressi futuri nel campo AHT sono strettamente legati allo sviluppo di adsorbenti innovativi che garantiscano elevate prestazioni per un sistema AHT. Sono state usate due strategie complementari:

- a) test sistematici per l'AHT puntano su vari adsorbenti inizialmente sviluppato per altri obiettivi (esempio essiccazione del gas, separazione)
- b) adattamento di nuovi adsorbenti a una varietà di cicli AHT in diverse condizioni climatiche e di contorno

in entrambi i casi, il primo passo è la formulazione dei requisiti per un adsorbente che sia ottimale per il particolare ciclo AHT; tali requisiti dipendono da quale criterio si usa per valutare la prestazione ottimale, cioè rendimento di prima o di seconda legge. Mentre è più complicato valutare l'ottimale in termini dinamici in quanto dipende non tanto dalle proprietà intrinseche dell'adsorbente ma più su una serie di fattori esterni come la progettazione dello scambiatore di calore, la configurazione del letto adsorbente, l'efficienza di apporto/ scarico di calore e per ultimo il livello di pressione e temperatura. Di seguito si illustrano i requisiti ottimali per i comuni cicli TD (Temperature Driven).

1.8 Efficienza di prima legge

Ricordando le equazioni (5) e (6) per la valutazione del COP ideale nel caso di raffreddamento e riscaldamento; questo COP nel caso dei gel di silice è maggiore rispetto a quello delle zeoliti perché per la rigenerazione si impiega meno calore (si parla di 45-55 kJ/mol contro i 60-80 kJ/mol nel caso della zeolite). Ma se si tiene conto anche delle masse inerti M (equazione (7)), il COP può diminuire significativamente, quando queste masse inerti sono 2/3 volte più grandi della massa di adsorbente (m_{ads}). Ciò è più pronunciato per la "Fuji silica RD—water" che per la "Mitsubishi AQSOA Z02—water", perché in quest'ultimo caso la massa scambiata Δw è 3/4 volte maggiore in accordo con l'equazione (7). Se le unità sono ben progettate ($m_{met}/m_{ads} \approx 1$), il COP si avvicina al valore massimo (Q_{ev}/Q_{des}) già per $\Delta w > (0,1 - 0,15)$ e $(0,2 - 0,3) \frac{g}{g}$ rispettivamente per acqua e metanolo/ammoniaca. Quindi per ottenere la massima efficienza di prima legge è sufficiente usare un adsorbente che scambi questa quantità di fluido di lavoro (o più) tra gli isosteri ricchi e deboli; tale adsorbente può essere considerato in armonia col ciclo particolare. Molti adsorbenti ad acqua, metanolo e ammoniaca soddisfano questa condizione in modo adeguato per i cicli di condizionamento e di pompaggio di calore.

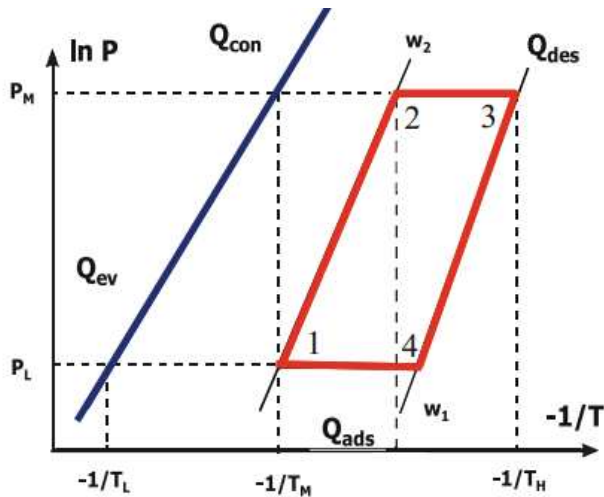
Bisogna, tuttavia evidenziare due aspetti:

- a) cercare adsorbenti con valori di Δw elevati ($> 0,5$ g/g) come gli SWS (Selective Water Sorbent, vale a dire sorbenti selettivi per l'acqua) e i MOF (polimeri metallo-organici, impiegati per la cattura della CO_2) è la priorità per l'accumulo di calore piuttosto che per applicazioni di riscaldamento e di raffreddamento;
- b) il COP_c massimo (0,7-0,9) per i cicli AHT reali è molto inferiore rispetto a quello previsto per un ciclo di Carnot reversibile con le stesse temperature di contorno (equazione (9)), di seguito sarà considerato un caso particolare in cui l'efficienza di prima e di seconda legge sono uguali.

1.9 Efficienza di seconda legge

Come affermato sopra, il COP sperimentale dell'adsorbente e dei refrigeratori ad adsorbimento, è molto inferiore a quanto previsto dall'equazione (9); questa discrepanza è solo in parte compensato dalle modifiche del ciclo 3T di base, ad esempio usando lo stratagemma dei cicli a "doppio effetto" in cui il calore di scarto del ciclo superiore è impiegato nel ciclo inferiore. La causa principale di questa discrepanza è l'entropia termica dovuta a $\Delta T = T_H - T_M$ (la differenza di temperatura è essa stessa fonte di irreversibilità).

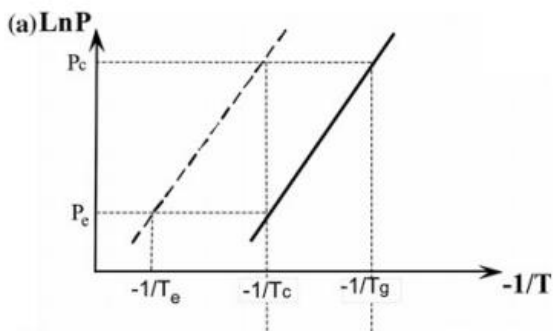
Di fatti, durante il processo di trasferimento di calore durante il riscaldamento dell'adsorbente (fasi 1-2, 2-3) e il raffreddamento (fasi 3-4 e 4-1) è irreversibile; quindi, per migliorare l'efficienza dell'AHT l'accoppiamento termico dev'essere ridotto al minimo



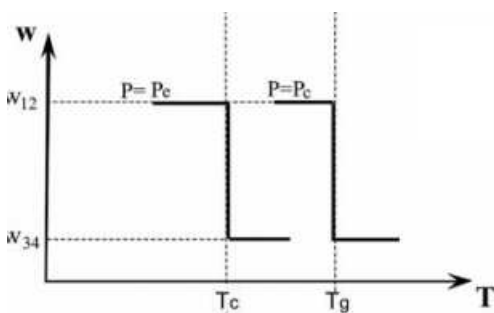
1-2 e 2-3 riscaldamento adsorbitore
 3-4 e 4-1 raffreddamento adsorbitore

La maggior parte di entropia è prodotta durante l'adsorbimento isobarico (4-1) e il desorbimento (2-3). Qualora il calore per la rigenerazione sia fornito direttamente alla temperatura minima di desorbimento (cioè $T_H = T_{min} = T_2$), non si ha alcun accoppiamento termico negli stadi 2-3, pertanto durante il processo di desorbimento non si genera alcuna entropia. Di conseguenza, i COP di prima e seconda legge sono uguali e si ottiene la massima efficienza (Carnot).

Questo, talvolta impone requisiti sulla forma dell'isobara di assorbimento per un adsorbente ottimale per i cicli TD AHT: le isostere deboli e forti devono coincidere, in modo che il ciclo degeneri e l'adsorbimento isobarico (4-1) e il desorbimento (2-3) avvengono completamente e immediatamente alle temperature T_M e T_H rispettivamente.

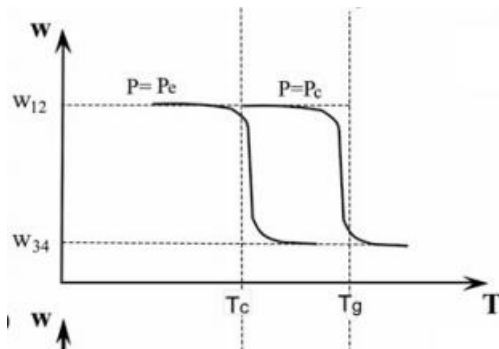


Il ciclo degenerare si può realizzare solo con un adsorbente caratterizzato da un equilibrio monovariante. L'adsorbente ottimale deve assorbire una grande quantità di adsorbato in modo graduale direttamente su T_M e P_L e desorbirlo completamente a T_H e P_M .



Pertanto, l'adsorbente ottimale per AHT dovrebbe avere una isobara di adsorbimento graduale. Gli adsorbenti reali, tuttavia, mostrano isobare di adsorbimento a forma di "S" invece che a forma "di gradino"

come quelle sopra. Tale equilibrio di adsorbimento corrisponde alle isoterme di tipo V e VI nella classificazione IUPAC.



La seconda legge di armonizzazione dell'adsorbente e del ciclo fa sì che la posizione del gradino debba coincidere con le temperature limite $T_M = T_4$ a $P = P_L$ e $T_2 = T_H$ a $P = P_M$ come mostrato in figura.

Se l'adsorbente non è ottimale in modo che l'adsorbato sia rimosso a $T_H > T_{min}$, l'efficienza diventa inferiore a quella di Carnot. Pertanto, un'elevata efficienza di seconda legge si ottiene con una scelta adeguata di adsorbente senza usare metodi efficienti, ma usando sofisticati sistemi di recupero di calore come sistemi a multi-letto e a onde termiche oppure cicli "multi-effetto".

1.10 Scelta adsorbente ottimale dal punto di vista dinamico

Come visto prima, la difficoltà nel formulare requisiti dinamici dell'adsorbente ottimale è legata al fatto che si deve considerare l'unità "adsorbente e scambiatore di calore". Si può realizzare un'analisi dinamica semplificata, considerando il caso in cui la velocità di adsorbimento, almeno iniziale, è controllata dallo scambio termico tra l'adsorbente e l'aletta dello scambiatore. Questa analisi rivela che per il processo di dilatazione e riduzione del tempo di ciclo, il più redditizio è fornire la maggior parte del calore o respingerlo dal letto adsorbente alla massima differenza di temperatura possibile tra lo scambiatore e l'adsorbente. Nella fase di desorbimento, la posizione del gradino isobaro dovrebbe essere vicino alla temperatura minima di desorbimento T_2 mentre la temperatura di rigenerazione T_H dovrebbe essere più alta per creare una forza motrice sufficiente a fornire calore per il desorbimento. Invece, nella fase di adsorbimento, il gradino dev'essere posizionato a una temperatura T_{ads} superiore alla temperatura T_M del fluido di raffreddamento per creare una forza motrice sufficiente per respingere il calore di adsorbimento. Bisogna ricordare che questo requisito dinamico di massimizzare la differenza di temperatura $\Delta T = T_H - T_{des}$ o $(T_{ads} - T_M)$ è in aperta contraddizione rispetto i requisiti termodinamici che chiedono invece di minimizzare il ΔT per diminuire la produzione di entropia. Pertanto, la scelta corretta dello "scalino" isobaro dipende in misura importante da cosa dev'essere massimizzato; se l'efficienza o la potenza. Se entrambi i parametri sono importanti, un compromesso ragionevole viene raggiunto con una progettazione adeguata della coppia "adsorbente-scambiatore di calore". Questa "contraddizione" è abbastanza ricorrente poiché da un lato i COP elevati sono ottenuti a basse potenze, cioè a dinamica lenta e dall'altro l'isobara più vantaggiosa è quella a gradini col ΔT massimo accettabile tra la temperatura del gradino e quella dell'aletta dello scambiatore.

In conclusione, i due tipi di cicli di adsorbimento per la trasformazione del calore, cioè guidati dalla pressione e dalla temperatura, suggeriscono due metodologie diverse per lo studio della dinamica del ciclo. Il metodo LTJ (Large Temperature Jump) riproduce le condizioni non isoterme delle fasi isobare del ciclo TD AHT (fasi 2-3 e 4-1). Mentre il metodo LPJ (Large Pressure Jump) si può usare per simulare la dinamica dell'isoterma di adsorbimento/ desorbimento causata dal salto/calore di pressione del vapore delle fasi 2-3 e 4-1 dei cicli AHT PD.

La separazione per adsorbimento si basa su tre diversi meccanismi: sterico, di equilibrio e cinetico. Nel caso di separazione sterica, il solido poroso ha dimensioni tali da consentire l'ingresso delle molecole più piccole escludendo quelle di dimensioni maggiore. Mentre il meccanismo di equilibrio si basa sulle capacità che il solido ha di accogliere specie diverse; in genere le specie adsorbenti più forti sono rimosse dal solido. Per ultimo il meccanismo cinetico si basa sulla velocità di diffusione delle diverse specie nel poro; controllando in questo modo il tempo di esposizione, in questo modo la specie a diffusione più rapida è rimossa dal solido

1.11 Materiali adsorbenti utilizzati per ACH

La scelta del solido poroso in un certo processo di adsorbimento è una variabile critica; poiché il successo o fallimento del processo dipende sia dai meccanismi di equilibrio che di cinetica; se un solido ha una buona capacità ma una cinetica lenta non è buona la scelta perché le molecole di adsorbato impiegano troppo tempo a raggiungere l'interno delle particelle; questo comporta un lungo tempo di permanenza del gas in colonna e di conseguenza il rendimento è basso. Viceversa, un solido con una cinetica veloce ma bassa capacità non va bene perché serve una certa quantità di solido per ottenere un determinato rendimento. Quindi, un buon solido deve avere sia una buona capacità di adsorbimento che un determinato rendimento; e per soddisfare questi due requisiti si devono considerare i seguenti aspetti:

- 1) Il solido deve avere un'area superficiale o volume dei micropori sufficientemente elevato;
- 2) Il solido deve avere una rete di pori relativamente ampia per il trasporto di molecole all'interno.

Per soddisfare il primo requisito, il solido poroso deve avere dimensione dei pori piccola per avere una porosità ragionevole. Questo suggerisce che un buon solido deve avere una combinazione di due gamme di pori: la gamma dei micro-pori e quella dei macro-pori. La classificazione dei granuli raccomandata dalla IUPAC è spesso usata per delineare l'intervallo delle dimensioni dei pori.

- 1) Micropori, con $d < 2nm$;
- 2) Mesopori, con $2 < d < 50 nm$;
- 3) Macropori, con $d > 50 nm$

Questa classificazione è puramente arbitraria ed è stata sviluppata sulla base dell'adsorbimento di azoto al suo punto di ebollizione normale su un'ampia gamma di solidi porosi.

Di seguito è riportata una breve descrizione di alcuni adsorbenti comunemente usati in diversi settori.

1.11.1 Allumina

Questo tipo di adsorbente è in genere impiegato nelle industrie che richiedono la rimozione dell'acqua dal flusso di gas; questo è legato all'elevata densità dei gruppi funzionali sulla superficie, e sono tali gruppi funzionali che forniscono siti attivi per l'adsorbimento di molecole polari (come acqua). Sono disponibili diverse varietà di allumina ma il solido più usato per l'essiccazione è l'allumina di tipo γ .

True density	2.9 - 3.3 g/cc
Particle density	0.65 - 1.0 g/cc
Total porosity	0.7 - 0.77
Macropore porosity	0.15 - 0.35
Micropore porosity	0.4 - 0.5
Macropore volume	0.4 - 0.55 cc/g
Micropore volume	0.5 - 0.6 cc/g
Specific surface area	200 - 300 m ² /g
Mean macropore radius	100 - 300 nm
Mean micropore radius	1.8 - 3 nm

La tabella sopra mostra che l'allumina di tipo γ ha una buona area superficiale per l'adsorbimento e anche un ottimo volume dei micro-pori.

1.11.2 Gel di silice

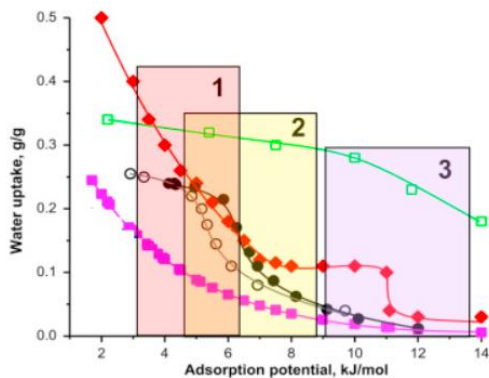
Il gel di silice è ottenuto dalla coagulazione di una soluzione colloidale di acido silicico. Il termine gel riflette le condizioni del materiale durante la fase di preparazione ma non lo stato finale del prodotto. Il gel di silice è una sostanza dura e vetrosa dal tipico colore bianco latte. Questo adsorbente viene in genere impiegato nei settori per la rimozione dell'acqua grazie alla forte idrofilia della superficie del gel di silice nei confronti dell'acqua. Applicazioni del gel di silice sono:

- 1) Essiccamento dell'aria (rimozione dell'acqua dall'aria);
- 2) Essiccazione dei gas non reattivi;
- 3) Essiccazione dei gas reattivi;
- 4) Adsorbimento di solforato di idrogeno (H_2S);
- 5) Adsorbimento di vapori d'olio;
- 6) Adsorbimento di alcoli.

A seconda delle condizioni di preparazione; il gel di silice può avere una gamma di superfici che oscilla da $200 \frac{m^2}{g}$ a $900 \frac{m^2}{g}$.

Si elencano di seguito le principali caratteristiche del Gel di Silice per le applicazioni ACH principali:

- 1) I gel di silice RD scambiano solo $\Delta w=0,03-0,12$ g/g all'interno di un ciclo AHT, per esempio il gel di silice Fuji scambia 0,11 g/g e 0,07 g/g rispettivamente nei cicli AC1 e AC2. Valori simili di Δw sono simili per un gel di silice RD Grace 127B. Ciò comporta una richiesta di grande massa di silice, e quindi di grandi unità ACH



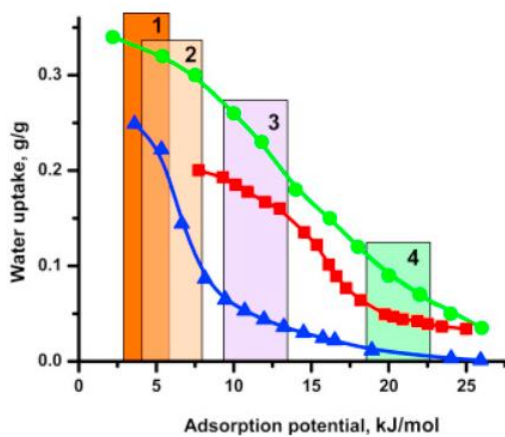
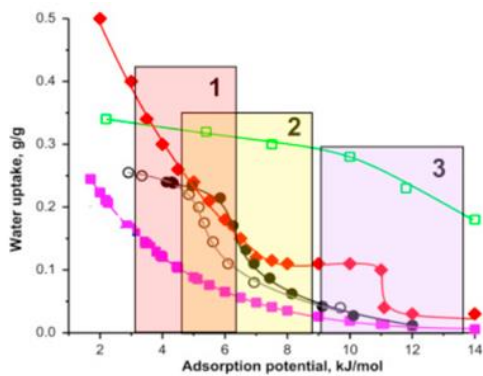
- 2) L'aumento di temperatura è contenuto 15-25 °C, perché la maggior parte dell'acqua è rimossa a 50-70°C
- 3) Nonostante gli ostacoli, i gel di silice RD sono gli unici adsorbenti usati nei grandi impianti di refrigerazione ad adsorbimento commerciale. Questo perché i gel di silice RD sono ampiamente disponibili in commercio, stabili ed economici e possono essere rigenerati con calore a temperatura molto bassa, fino a 45-50 °C (quindi è possibile anche usare calore di scarto o calore prodotto dal solare termico).
Altri silicati porosi come gel di silice LD, aerogel, silicati mesoporosi ordinati non possono essere usati per ACH poiché assorbono acqua e metanolo a $\frac{P}{P_0}$ troppo alto per applicazioni ACH.

1.11.3 Zeoliti classiche

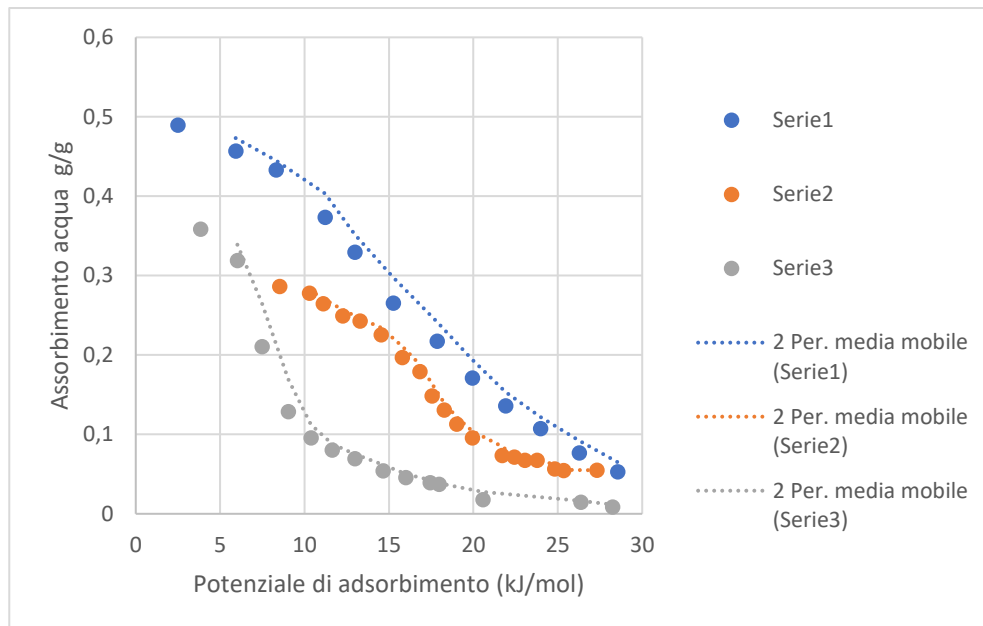
Un'altra classe di solidi ampiamente usata come il carbone attivo è la zeolite. La zeolite può essere trovata naturalmente o prodotta sinteticamente; ma l'applicazione della zeolite naturale non è così ampia come quello della zeolite sintetica a causa della maggiore specificità della zeolite sintetica. Esistono, tuttavia molti tipi di zeolite sintetica come il tipo A, X, Y, Modernite, ZSM.

L'utilizzo delle zeoliti classiche (alluminosilicati) per l'ACH può essere riassunta nel seguente modo:

- 1) Le proprietà di adsorbimento dell'acqua delle zeoliti classiche si possono regolare, modificando la composizione della struttura secondo il rapporto Si/Al: minore è il rapporto Si/Al, tanto più è idrofila la struttura della zeolite
- 2) Per zeoliti con basso rapporto (Si/Al), l'affinità con l'acqua è alta e raggiunge il massimo livello di assorbimento (circa 0,25-0,35 g/g) a grandi valori di ΔF (vedi i dati delle zeoliti 13X e 4° nelle figure sotto). Questa elevata affinità è vantaggiosa per l'essiccazione del gas o il congelamento, ma non per applicazioni di Air Conditioning (AC) o pompaggio di calore (HP) a causa della temperatura di rigenerazione troppo alta.



Usando Excel con una curva di tendenza media mobile con periodo 2, l'adattamento non è dei migliori.



- 3) Lo scambio ionico post-sintetico presenta un altro strumento per regolare le proprietà di assorbimento della zeolite: per esempio un incremento lineare della quantità di acqua adsorbita con il grado di scambio ionico Mg si trova per la zeolite NaA (da 0,28 a 0,36 g/g) e NaX (da 0,34 a 0,41 g/g)

Per diminuire l'affinità con l'acqua e adattarsi meglio alle richieste di ACH si è sviluppata una zeolite DDZ-70; si tratta di una zeolite Y ad elevato contenuto di silice ($Si/Al > 10$) che è scambiata con cerio. È disponibile sotto forma di polvere fine, pellet e fogli. Questo materiale consente di assorbire acqua a ΔF inferiori e quindi si può usare anche per applicazioni AC che HP. Il calore di adsorbimento dell'acqua su DDZ-70 è $2335 \frac{J}{g}$, il che lo rende vantaggioso per il raffreddamento ad adsorbimento.

Le zeoliti 4A, 13X e soprattutto DDZ-70 si possono considerare adsorbenti d'acqua adatti per ACH. Sapendo che l'aumento di temperatura con le zeoliti classiche può superare i 50-70°C; questi materiali sono interessanti sia per cicli di surgelazione che per cicli ACH sia "a doppio" che a "singolo" effetto.

1.11.4 Alluminofosfati (AP)

Gli alluminofosfati sia puri che sostituiti si sono rilevati promettenti per applicazioni ACH perché l'isobare di adsorbimento sono ripide e hanno temperature di desorbimento non troppo elevata (60-90°C). I principali svantaggi sono:

- 1) Elevato calore di desorbimento (55-60 kJ/mol)
- 2) Volume dei pori moderato ($0,05-0,35 \frac{cm^3}{g}$); sia questo effetto che il precedente possono limitare il COP_c
- 3) Possibili isteresi di adsorbimento e desorbimento
- 4) Costo elevato

La Mitsubishi Chemical Ltd ha sviluppato tre adsorbenti della famiglia AP usati per ACH, cioè FAM-Z01, Z02, Z05. Sono tutti disponibili in commercio sottoforma di scambiatori di calore rivestiti. Il materiale APO-Tric sintetizzato in un mezzo contenente fluoruro si usa nello stoccaggio di energia solare e scambia circa $0,25 g_{H_2O}/g$ in un intervallo ristretto di pressione relativa $\frac{P}{P_0} = 0,12 - 0,15$ o $\Delta F = 4,93 - 5,51 \frac{kJ}{mol}$ il che

rende il materiale impegnativo per AC e HP. Dopo 50 cicli di adsorbimento/ desorbimento è stata rilevata solo una piccola riduzione della capacità di adsorbimento.

1.11.5 Strutture metallo-organiche (MOF)

Le strutture metallo-organiche sono una nuova famiglia di materiali supra-molecolari interessanti per ACH; le isoterme di assorbimento sono a forma di "S". I principali vantaggi dei MOF sono le isobare di adsorbimento ripide e la loro grande capacità (esempio $0,8-1,2 \frac{g_{H_2O}}{g}$ per MIL-100 e MIL-101). Il MIL-100 ha una maggiore affinità con il vapor d'acqua a causa delle sue celle più piccole (2,5 nm) rispetto a quelle del MIL-101 che sono di 3,4 nm. Nonostante questo, l'affinità con l'acqua spesso può essere insufficiente per i cicli AC; perciò, è necessaria una modifica chimica per migliorare l'affinità dei MOF con l'acqua. Un'altra limitazione dell'uso dei MOF è l'isteresi (irreversibilità) di adsorbimento e desorbimento e la limitata stabilità idrotermale; per esempio, HKUST-1 e DUT-4 sono instabili nei confronti dell'acqua; tuttavia, il MIL-100 (Fe) non mostra nessuna riduzione di adsorbimento dopo 200 cicli di adsorbimento/desorbimento.

1.11.6 Carboni porosi

Tra i solidi usati nelle industrie, il carbone attivo (AC) è uno dei solidi più complessi ma il più versatili perché ha un'elevata area superficiale e volume dei micro-pori. La struttura del carbone attivo è complessa ed è fondamentalmente composta da una struttura amorfa e una struttura microcristallina simile alla grafite. Delle due, la struttura grafitica è la più importante dal punto di vista della capacità perché fornisce "spazio" nel canale a forma di fessura per accogliere le molecole. Sotto sono riportate alcune caratteristiche del carbone attivo.

True density	2.2 g/cc
Particle density	0.73 g/cc
Total porosity	0.71
Macropore porosity	0.31
Micropore porosity	0.40
Macropore volume	0.47 cc/g
Micropore volume	0.44 cc/g
Specific surface area	1200 m ² /g
Mean macropore radius	800 nm
Mean micropore half width	1 - 2 nm

Alcune osservazioni sul carbone attivo:

- 1) I macro-pori con un intervallo delle dimensioni superiori a 100 nm in genere non sono riempiti con adsorbato per condensazione capillare (eccetto quando la pressione ridotta è prossima all'unità); il volume del macroporo di solito è dell'ordine di 0,2-0,5 cc/g e l'area fornita dal macro-poro in genere è piccola, dell'ordine di $0,5 \frac{m^2}{g}$ che è trascurabile rispetto all'area fornita dal microporo. I macropori, quindi, non hanno capacità di assorbimento ma agiscono come pori di trasporto per consentire alle molecole di adsorbato di diffondersi dalla massa all'interno delle particelle.
- 2) Il mesoporo ha una dimensione compresa tra 2 nm e 100 nm e si riempie facilmente durante il processo di condensazione capillare ($a \frac{P}{P_0} > 0,3$). Il volume del mesoporo è in genere nell'intervallo tra 0,1 e 0,4 cc/g e l'area superficiale tra 10 e $100 \frac{m^2}{g}$. Il mesoporo contribuisce marginalmente alla capacità di assorbimento a bassa pressione ma contribuisce in modo importante alla condensazione capillare. Come i macropori, i mesopori fungono da trasporto in assenza di condensazione capillare e fungono da condotto per il flusso condensato nella regione di condensazione capillare.

- 3) I micropori sono di dimensioni inferiori a 2 nm. Questi pori sono a forma di fessura e a causa della loro elevata forza dispersiva che agisce sulla molecola di adsorbato, forniscono lo spazio per immagazzinare la gran parte delle molecole adsorbite e il meccanismo di adsorbimento è realizzato attraverso il meccanismo di riempimento di volume (volume filling).

Il carbone attivo è fatto in genere da materie prime ricche di ossigeno e quindi molti gruppi funzionali sul carbone attivo hanno un atomo di ossigeno. Inoltre, l'ossigeno è introdotto anche durante la preparazione, ad esempio l'attivazione del carbone è fatta tramite acqua o gassificato con vapor d'acqua.

Il carbone attivo ha un'ampia gamma di proprietà a seconda dell'applicazione; per quanto riguarda l'applicazione della separazione della fase gassosa allora le caratteristiche della tabella di cui sopra sono tipiche. Per applicazioni in fase liquida, a causa delle grandi dimensioni molecolari del carbone attivo adsorbato usato in queste applicazioni possiedono un volume dei mesopori più grandi e un raggio medio dei pori maggiore per facilitare la diffusione delle molecole verso l'interno.

Molti carboni attivi (AC) sono stati suggeriti e analizzati come adsorbenti di metanolo e ammoniaca nei sistemi ACH, il più testato è stato senza dubbio AC-35. Si è dimostrato che, per date temperature limite del ciclo, esiste un AC ottimale per ottenere le migliori performance del ciclo. Dalla caratterizzazione termofisica risulta che, lo scambio tipico di metanolo è stato 0,25 g/g, mentre quello massimo raggiunge 0,38 g/g, e quest'ultimo corrisponde a un'entalpia specifica di raffreddamento di 244 kJ/kg. Uno scambio nettamente maggiore è stato riscontrato per il carbone attivo Tsurumi (0,39 g/g) e AC Maxsorb III a $T_g=90^\circ\text{C}$. Dall'analisi delle prestazioni delle coppie "AC-ammoniaca" è risultato che a $T_g = 200^\circ\text{C}$ le prestazioni sono buone; avendo gli AC microporosi una grande affinità con metanolo e ammoniaca, questo comporta che la temperatura di rigenerazione deve essere elevata.

1.11.7 Alluminofosfati sostituiti

Una regolazione efficiente della struttura dei pori AP e delle proprietà di adsorbimento può essere ottenuta con la sostituzione isomorfa di vari metalli nella struttura AP. La famiglia più famosa degli AP sostituiti è rappresentata dai materiali SAPO; per esempio, il sopra citato FAM-Z02 è una specie di SAPO-34; mentre FAM-Z01 e -Z05 appartengono anche agli alluminofosfati sostituiti (FAPO-5 e FAPO-34) con Fe (ferro) al posto di Al e P. Nonostante l'aspettativa che lo spostamento dei cationi sostitutivi della struttura possa provocare il degrado strutturale nei cicli di adsorbimento e desorbimento, sia FAM-Z01 che Z02 hanno elevata durabilità, rispettivamente di 200.000 e 60.000 cicli.

Tuttavia, l'approccio sostitutivo ha ancora grandi potenzialità poiché la forma dell'isoterma è molto sensibile a questa sostituzione. Si è dimostrato che la forma è controllata principalmente dalla quantità di metallo sostituito piuttosto che dal tipo di metallo, come dimostrato per MAPO-5, MAPO-11 e APO-31. L'uso della sostituzione isomorfa per sintetizzare nuovi MAPO che hanno isoterme a "S" di assorbimento di metanolo e ammoniaca potrebbe essere importante per le applicazioni ACH. L'altro progresso potrebbe essere legato all'aumento totale del volume dei micropori sia degli Alluminofosfati puri che di quelli sostituiti.

1.11.8 MOF modificati

La modifica chimica volta a migliorare l'affinità dei MOF con acqua può essere eseguita modificando i componenti strutturali del MOF come ligandi organici, cationi metallici e contro anioni. Tutti i materiali hanno dimostrato aumenti di adsorbimento pari a $\frac{P}{P_0} < 0,2 - 0,25$ (fino a 0,15 g/g) dovuti all'adsorbimento di acqua sui siti metallici attivi. Si osservano pertanto due fasi di adsorbimento, causate dalla condensazione capillare consecutiva nelle celle mesoporose di 2,5 nm e 2,9 nm.

Tre adsorbenti MIL-100 (Cr) sono stati sintetizzati usando diversi tipi di contro-anioni (F^- , Cl^- , SO_4^{2-}) per aver migliore adattamento ai cicli ACH. Si è scoperto che la pressione di adsorbimento dell'acqua dipende dalla

natura anionica, per esempio per SO_4^{2-} le due fasi di adsorbimento si sono spostati a valori di $\frac{P}{P_0}$ più bassi, mentre per Cl^- verso valori di $\frac{P}{P_0}$ maggiori; questo potrebbe essere dovuto ad un'appropriate variazione di energia di idratazione dei contro-anioni.

Talvolta, è stato valutato l'effetto del gruppo funzionale nel ligando organico MIL-101 (Cr) sull'adsorbimento di acqua variando i sostituenti ($-H$, $-NO_2$, $-NH_2$, $-SO_3H$). Le isoterme di MIL-101- NH_2 e MIL-101- SO_3H si sono spostate a un valore di $\frac{P}{P_0}$ inferiore rispetto a quello del comune MIL-101 a causa dell'elevata idrofilia di questi gruppi funzionali. Si può pertanto intuire che le proprietà di adsorbimento dei MOF possono essere regolate modificando i ligandi organici, cationi metallici e contro-anioni; questo può portare allo sviluppo di nuovi MOF adattati ai cicli ACH.

1.11.9 Compositi "sale in matrice porosa"

I compositi bicomponenti "sale in matrice porosa" (CSPM) danno la possibilità di personalizzare le proprietà di assorbimento variando la loro natura chimica, il contenuto del sale, la struttura porosa della matrice ospite e le condizioni di sintesi. I CSPM sono stati testati per applicazioni come l'essiccazione del gas, l'estrazione di acqua dall'atmosfera, la rigenerazione di calore e umidità nei sistemi di ventilazione e l'abbattimento di CO_2 e il raffreddamento/riscaldamento per assorbimento.

Diversi CSPM sono stati testati per l'ACH e hanno dimostrato prestazioni promettenti, soprattutto a basse temperature di rigenerazione (70-90°C). Per esempio, un adsorbente composito di metanolo LiCl/silice scambia 0,6 g/g in un intervallo ristretto di 2-3°C.

Ma il loro studio ha rilevato anche molti potenziali ostacoli che potrebbero impedire l'introduzione pratica di questi compositi; la cosa più preoccupante potrebbe essere la fuoriuscita della soluzione salina che si è formata durante l'adsorbimento dei pori della matrice, che causa la corrosione delle parti metalliche dell'unità ACH e l'emissione di gas incondensabili. I modi per evitare o quanto meno ridurre questo rischio sono:

- 1) Corretta selezione del contenuto di sale nel CSM;
- 2) Ancoraggio dei cationi salini alla superficie della matrice;
- 3) Ricoprire la superficie esterna dei granuli CSPM con rivestimento idrofobo.

La perdita di soluzione può essere evitata anche limitando la quantità di adsorbente nell'evaporatore, in modo che il deflusso non sia possibile anche se l'intero fluido dell'evaporatore viene assorbito dal CSPM. Quindi in questo campo c'è ancora molta strada da fare, sebbene siano stati fatti progressi significativi nella sintesi e nell'applicazione dei CSPM nei vari cicli ACH.

CAPITOLO 2

2.1 Teoria di base dell'adsorbimento

La teoria base di adsorbimento si basa sulla teoria di Langmuir (1918); questa teoria consente di comprendere l'adsorbimento superficiale monostrato su una superficie ideale. Per superficie ideale si intende che la fluttuazione di energia su tale superficie è periodica (kT) e quindi i punti di fluttuazione dell'energia si comportano come siti di adsorbimento. Se la distanza tra i due punti vicini è più grande del diametro della molecola di adsorbato, il processo di adsorbimento è localizzato e ogni molecola di adsorbato occuperà un sito. Anche la profondità di tutti gli avvallamenti della superficie ideale è la stessa, cioè il calore di assorbimento rilasciato durante l'adsorbimento su ciascun sito è lo stesso, indipendentemente dal carico.

Langmuir propose una teoria dell'adsorbimento su una superficie piana da un punto di vista cinetico, consistente in un processo continuo di bombardamento delle molecole sulla superficie e corrispondente evaporazione (desorbimento) di molecole della superficie per mantenere un tasso di accumulo sulla superficie all'equilibrio pari a zero. Le ipotesi di tale modello sono:

- 1) La superficie è omogenea, cioè l'energia di assorbimento è costante su tutti i siti;
- 2) L'adsorbimento sulla superficie è localizzato, ossia gli atomi o molecole sono adsorbite in siti definiti e localizzati;
- 3) Ciascun sito può ospitare una sola molecola o atomo.

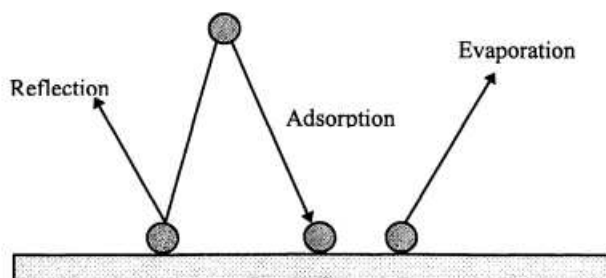
La teoria di Langmuir si basa su un principio cinetico; cioè sulla velocità di adsorbimento (che è la velocità di impatto sulla superficie moltiplicata per il coefficiente di aderenza) è uguale al tasso di desorbimento sulla superficie. Dalla teoria cinetica dei gas la velocità di impatto sulla superficie, espressa in moli per unità di tempo e unità di area; è la seguente:

$$R_s = P / \sqrt{2\pi MTR_g}$$

Sotto viene riportato il tasso di bombardamento delle molecole per tre diverse pressioni, e si nota che anche ad una pressione di $10^3 \text{ Torr} \sim 1,33 \text{ bar}$ si ha un enorme quantità di collisione tra le molecole gassose e la superficie.

P (Torr)	R_s (molecules/cm ² /sec)
760	3×10^{23}
1	4×10^{20}
10^{-3}	4×10^{17}

Una frazione delle molecole di gas che colpiscono la superficie condensa e viene trattenuta dalla forza superficiale finché queste molecole adsorbite non evaporano di nuovo.



Langmuir affermò che esiste una buona evidenza sperimentale che tale frazione è l'unità, ma per una superficie reale che di solito è lontana dall'ideale questa frazione potrebbe essere molto meno dell'unità. Pertanto, tenendo conto del coefficiente di adesione α (che tiene conto dell'adesione non perfetta), il tasso di adsorbimento in moli adsorbite su unità di superficie per l'unità di tempo è:

$$R_s = \frac{P\alpha}{\sqrt{2\pi MTR_g}}$$

Questo è il tasso di assorbimento su superficie libera. Su una superficie occupata, quando la molecola colpisce la porzione già occupata dalle specie adsorbite, evaporerà rapidamente. Per cui il tasso di adsorbimento su superficie occupata è uguale all'equazione sopra moltiplicato per la frazione di siti vuoti, cioè:

$$R_a = \frac{P\alpha}{\sqrt{2\pi MTR_g}} * (1 - \theta)$$

Dove θ è la copertura frazionaria, R_a è il numero di moli adsorbite per unità di superficie (comprese le aree coperte e scoperte) per unità di tempo.

La velocità di desorbimento della superficie è uguale alla velocità che corrisponde alla superficie completamente occupata ($k_{d\infty}$) moltiplicata per la copertura frazionaria, ovvero:

$$R_d = k_d\theta = k_{d\infty} * \exp\left(-\frac{E_d}{R_gT}\right)\theta$$

Dove E_d è l'energia di attivazione per il desorbimento, che è uguale al calore di adsorbimento per le specie assorbite fisicamente poiché non esiste alcuna barriera energetica per l'adsorbimento fisico. $k_{d\infty}$ è la costante di velocità per il desorbimento a temperatura infinita; l'inverso di tale parametro è:

$$\tau_{d\infty} = \frac{1}{k_{d\infty}}$$

Il tempo medio di permanenza dell'adsorbimento è definito come:

$$\tau_a = \tau_{d\infty} * e^{k_{d\infty}/RT}$$

Ciò significa che più è profondo il pozzo di energia potenziale (cioè E_d è più alto) più è lungo il tempo medio di permanenza per l'adsorbimento. Nel caso di adsorbimento fisico, questo tempo di permanenza superficiale varia tra i 10^{-13} e 10^{-9} sec, mentre per il chemisorbimento, questo tempo di residenza ha un intervallo molto ampio che va dai 10^{-6} (per debole chemisorbimento) fino a circa 10^9 per sistemi come CO chemisorbito su Ni. A causa della dipendenza della temperatura di Arrhenius, questo tempo medio di residenza sulla superficie cambia rapidamente con la temperatura, per esempio un tempo di residenza di 10^9 a 300K è ridotto solo a 2 secondi a 500K per un sistema avente un'energia di desorbimento pari a $120 \frac{kJoule}{mole}$. Uguagliando i tassi di adsorbimento e desorbimento, si ottiene l'isoterma di Langmuir scritta in termini di carico frazionario:

$$\theta = \frac{bP}{1 + bP}$$

Dove

$$b = \frac{\alpha \exp\left(\frac{Q}{R_gT}\right)}{k_{d\infty}\sqrt{2\kappa\pi MTR_g}} = k_{d\infty} \exp\left(\frac{Q}{TR_g}\right)$$

Qua Q è il calore di adsorbimento ed è uguale all'energia di attivazione per il desorbimento, cioè E_d . Il parametro b è chiamata costante di affinità o di Langmuir, e misura quanto è forte l'attrazione della molecola di adsorbato sulla superficie. Il fattore pre-esponenziale b_∞ della costante di affinità vale:

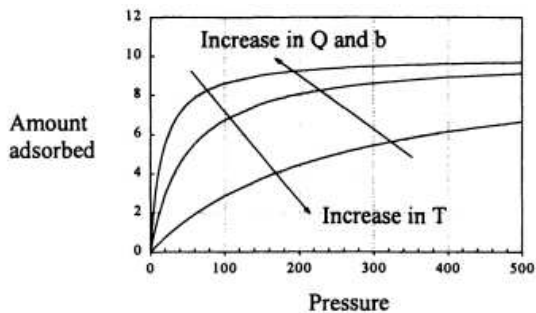
$$b_\infty = \frac{\alpha}{k_{d\infty}\sqrt{2\kappa\pi MTR_g}}$$

Che è inversamente proporzionale alla radice quadrata del peso molecolare. Quando la pressione è in Torr, il valore di b_∞ per l'azoto è data da Hobson (1965) come:

$$b_\infty = 5,682 * 10^{-5} (MT)^{-\frac{1}{2}} Torr^{-1}$$

A pressioni molto basse ($bP \ll 1$) l'equazione dell'isoterma $\theta = \frac{bP}{1 + bP}$ si riduce all'isoterma della legge di Henry, cioè la quantità adsorbita aumenta con la pressione. Quando la pressione è sufficientemente alta, la

quantità adsorbita raggiunge la capacità di saturazione, che corrisponde a una copertura completa di tutti i siti di adsorbimento con le molecole di adsorbato (questa è denominata copertura monostrato, $\theta \rightarrow 1$) ed è mostrata nella figura sotto.



Quando la costante di affinità b è maggiore, la superficie è maggiormente ricoperta da molecole di adsorbato come risultato della maggiore affinità della molecola di adsorbato verso la superficie. Allo stesso modo, se il calore di adsorbimento aumenta (Q), la quantità di adsorbito aumenta a causa della barriera energetica più elevata che le molecole adsorbite devono superare per evaporare di nuovo alla fase gassosa. L'incremento della temperatura dovrà diminuire la quantità adsorbita ad una certa pressione. Questo è legato alla maggiore energia acquisita dalla molecola adsorbita per evaporare.

Essendo la formula sopra limitante per la correlazione dei dati; consideriamo che C_μ sia la quantità adsorbita per unità di massa o volume e che $C_{\mu s}$ sia la massima concentrazione adsorbita corrispondente a una copertura completa di monostrato; quindi, l'equazione di Langmuir scritta in termini di quantità adsorbita è:

$$C_\mu = C_{\mu s} * \frac{b(T)P}{1 + b(T)P}$$

Dove $b(T) = b_\infty \exp\left(\frac{Q}{R_g T}\right)$

Ora si usa il pedice μ per denotare la fase adsorbita. C_μ è la concentrazione della fase adsorbente e D_μ è il coefficiente di diffusione della fase adsorbita, V_μ è il volume della fase adsorbita.

La dipendenza dalla temperatura della costante di affinità è $T^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{Q}{R_g T}\right)$. Questa costante di affinità diminuisce con la temperatura perché il calore di adsorbimento è positivo, cioè l'adsorbimento è un processo esotermico. Dal momento che l'energia libera deve diminuire affinché avvenga l'adsorbimento e la variazione di entropia è negativa a causa della diminuzione del grado di libertà, si ha che $\Delta H = \Delta G + T\Delta S < 0$

Variazione di entalpia negativa significa che il calore è rilasciato dal processo di adsorbimento.

2.2 Calore isosterico di adsorbimento

Una delle quantità importanti negli studi sull'adsorbimento è il calore isosterico, che è il rapporto fra la variazione infinitesima dell'entalpia di adsorbato e la variazione infinitesima della quantità adsorbita. L'informazione sul calore rilasciato è importante perché quando il calore è rilasciato a causa dell'adsorbimento l'energia rilasciata viene in parte assorbita dall'adsorbente solido e in parte dissipata nell'ambiente circostante. La porzione adsorbita dal solido aumenta la temperatura delle particelle ed è questo aumento in temperatura che rallenta la cinetica di adsorbimento perché l'assorbimento di massa è controllato dalla velocità di raffreddamento della particella nel successivo ciclo di adsorbimento. Quindi conoscere il calore isosterico è importante nello studio della cinetica dell'adsorbimento.

Il calore isosterico, che può essere più o meno variabile col carico, si calcola dalla seguente equazione termodinamica di Van't Hoff:

$$\frac{\Delta H}{R_g T^2} = -\left(\frac{\delta \ln P}{\delta T}\right)_{C_\mu}$$

Dall'equazione isoterma di Langmuir $C_\mu = C_{\mu s} * \frac{b(T)P}{1+b(T)P}$ si prende il differenziale totale e sostituendo il risultato nell'equazione di Van't Hoff, si ottiene:

$$\frac{\Delta H}{R_g T^2} = -\frac{\Delta H}{R_g T^2} + \delta(1 + bP)$$

In cui si consente alla massima concentrazione adsorbita ($C_{\mu s}$) di variare con la temperatura e si assume che questa dipendenza assuma questa forma:

$$\frac{1}{C_{\mu s}} * \frac{dC_{\mu s}}{dT} = -\delta$$

Essendo che $(1 + bP) = \frac{1}{1-\theta}$, l'equazione sopra diventerà

$$\Delta H = \frac{Q + \delta R_g T^2}{1 - \theta}$$

La variazione di entalpia negativa è indicativa del fatto che il processo di adsorbimento è esotermico. Se la massima concentrazione adsorbita, $C_{\mu s}$, è una funzione della temperatura e diminuisce con essa, il calore isosterico aumenta a causa del secondo termine dell'equazione sopra. Per il calore isosterico assumere un valore finito ad alta copertura (cioè $\theta \rightarrow 1$), significa che il parametro δ (coefficiente di espansione termica della concentrazione di saturazione) dev'essere zero. Questo per dire che la capacità di saturazione è indipendente dalla temperatura, e di conseguenza il calore di adsorbimento è costante, indipendentemente dal carico.

2.3 Altre isoterme

Si andrà brevemente a vedere quali sono le isoterme basate su altri approcci e se ne vedranno le peculiarità.

2.3.1 Approccio di Gibbs

L'approccio di Gibbs è cinetico per natura.

L'equazione generale dell'isoterma di Gibbs è la seguente $\sum_{i=1}^N n_i d\mu_i^\sigma - Ad\pi = 0$ e nel caso di componenti puri (N=1) l'espressione diventa $nd\mu - Ad\pi = 0$.

Alla fine, si ottiene la seguente equazione $\left(\frac{d\pi}{d \ln P}\right)_T = \frac{n}{A} R_g T$ che è l'equazione fondamentale relativa alla pressione del gas, alla diffusione della pressione e quantità adsorbita. È utile perché se l'equazione di stato che mette in relazione la diffusione di pressione e il numero di moli sulla fase adsorbita è fornita, si può ottenere l'isoterma espressa come numero di moli adsorbite; questo si illustra con due esempi.

Isoterma lineare, in cui nel caso di una superficie ideale a diluizione infinita l'equazione di stato relativa alla pressione diffusiva e numero di moli sulla superficie ha la seguente forma $\pi A = nTR_g$ che ricorda la legge dei gas ideali, ossia la pressione di diffusione è lineare col numero di molecole su una superficie di area A.

Facendo opportune sostituzioni si ottiene la seguente equazione $\left(\frac{d\pi}{d \ln P}\right)_T = \pi$ che mostra che all'equilibrio la pressione diffusiva nella fase adsorbita è linearmente proporzionale alla pressione della fase gassosa; ma tale pressione diffusiva non è utile nella correlazione dei dati di equilibrio dell'adsorbimento, per cui si

ottiene alla fine la seguente equazione $\frac{n}{A} = K(T)P$ dove $K(T) = \frac{c(T)}{TR_g}$. L'isoterma ottenuta per un sistema diluito è lineare, come ci si aspetta dalla condizione di diluizione infinita (se il sistema è diluito l'isoterma è lineare perchè ogni molecola adsorbita agisce indipendentemente dalle altre molecole adsorbite).

Isoterma di Volmer, in questo caso si considera che le molecole adsorbite abbiano dimensione finita. Alla fine, si ottiene l'equazione di Volmer $\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) = b \exp\left(-\frac{\theta}{1-\theta}\right)P$ che è simile a quella di Langmuir, in questo caso l'affinità apparente vale $b \exp\left(-\frac{\theta}{1-\theta}\right) = b_{app}$. La differenza tra l'equazione di Volmer e di Langmuir è la seguente: mentre la costante di affinità rimane costante nel meccanismo di Langmuir, la costante di affinità "apparente" nel caso di Volmer diminuisce se carico. Questo significa che l'aumento del carico con la pressione è molto più basso nel caso di Volmer rispetto al caso di Langmuir.

Il calore isosterico di adsorbimento può essere ottenuto per l'equazione di Volmer come:

$$(-\Delta H) = T^2 R_g (\delta \ln P / \delta T)_{c_\mu} = Q$$

il che mostra che il calore isosterico è una costante, cioè siamo ritornati alla conclusione dell'isoterma di Langmuir; questo significa che la mobilità delle molecole adsorbite non influenza il modo in cui gli atomi solidi e la molecola di adsorbato interagiscono tra loro.

2.3.2 Isoterma Hill-deBoer

Negli ultimi due casi si è ottenuta un'equazione isoterma che mette in relazione la quantità superficiale e la pressione della fase gassosa; ora si cerca un'equazione che tiene conto del co-volume e della forza attrattiva. Alla fine, si ottiene la seguente equazione dell'isoterma:

$$bP = \frac{\theta}{1-\theta} \exp\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \exp(-c\theta), \text{ dove } b = b_\infty \exp\left(\frac{Q}{TR_g}\right), c = \frac{2a}{R_g T \sigma_0} = \frac{zw}{TR_g}$$

Dove z è il numero di coordinazione (in genere 4 o 6) e w è l'energia di interazione tra le molecole adsorbite; se w è positivo si ha attrazione tra le specie adsorbite e un valore negativo indica repulsione, ossia l'affinità apparente aumenta col carico quando si ha attrazione tra le specie adsorbite e diminuisce col carico se c'è repulsione. L'equazione ottenuta è nota come equazione Hill-deBoer e descrive l'adsorbimento mobile e l'interazione laterale tra le molecole adsorbite. Se non si ha interazione l'equazione Hill-deBoer si riduce all'equazione di Volmer.

Il primo termine esponenziale a destra descrive la mobilità delle molecole adsorbite, e tolto questo termine si ha il caso di adsorbimento localizzato con interazione laterale tra molecole adsorbite, cioè:

$$bP = \frac{\theta}{1-\theta} \exp(-c\theta)$$

Questa equazione è l'equazione di Fowler-Guggenheim o approssimazione quasi isoterma. A causa del termine di interazione laterale $\exp(-c\theta)$, sia l'equazione di Fowler-Guggenheim che quella di Hill-deBoer mostrano un certo comportamento, cioè la condensazione bidimensionale quando l'interazione laterale tra molecole adsorbite è abbastanza forte.

2.3.3 Isoterma di Fowler-Guggenheim

Partendo dal calore di adsorbimento per l'isoterma di adsorbimento di Fowler-Guggenheim

$$(-\Delta H) = Q + zw\theta$$

Il calore di adsorbimento varia linearmente col carico. Se le interazioni tra molecole adsorbite sono attrattive ($w > 0$), il calore di adsorbimento aumenta col carico e questo è dovuto alla maggiore interazione

tra molecole adsorbite all'aumentare del carico; questo significa che se il calore di assorbimento aumenta rispetto al carico, ciò indica che l'interazione laterale tra le molecole adsorbite è positiva. Se, invece, l'interazione è repulsiva ($w < 0$), il calore di adsorbimento diminuisce col carico; se tale diminuzione è osservata sperimentalmente, ciò non significa necessariamente che l'interazione tra molecole adsorbite è negativa così come una diminuzione del calore di adsorbimento può significare che la superficie è eterogenea, cioè la superficie è formata da siti che hanno diversa energia di adsorbimento. Le molecole preferiscono adsorbirsi su siti che hanno più alta energia di adsorbimento per poi procedere verso siti con minor energia di adsorbimento, con conseguente diminuzione del calore di adsorbimento col carico. Anche qua come nei casi precedenti la mobilità della molecola adsorbita non influenza il modo in cui il solido interagisce con l'adsorbato.

Partendo dall'equazione $bP = \frac{\theta}{1-\theta} \exp(-c\theta)$ si vuole mostrare il comportamento isothermico. Avendo l'equazione sopra il termine $\exp(-c\theta)$ si ha un comportamento interessante sia nel caso di attrazione che di repulsione. Nel caso di repulsione ($c < 0$), quando la pressione in fase gassosa è bassa (e quindi lo è anche la copertura superficiale), il comportamento è identico a quello di una superficie ideale, cioè la quantità adsorbita è linearmente proporzionale alla pressione della fase gassosa. Se la pressione della fase gassosa aumenta, sono adsorbite più molecole sulla superficie ma rimangono comunque separate a causa della repulsione, e quando la pressione è aumentata a un livello sufficientemente alto, la superficie sarà alla fine saturata a causa del potenziale chimico sufficientemente elevato nella fase gassosa. Il comportamento è simile a quello mostrato nell'equazione di Langmuir, ma in questo caso di $c < 0$ è necessaria una pressione maggiore a causa della repulsione delle molecole. Mentre nel caso di forte attrazione tra molecole adsorbite, se questa è abbastanza forte, quando la pressione nella fase gassosa raggiunge un certo punto esiste un fenomeno chiamato condensazione bidimensionale, ossia la densità della fase adsorbita cambia improvvisamente da bassa ad alta.

Considerando $y = bP$ l'equazione di Fowler-Guggenheim assume la seguente forma $y = \frac{\theta}{1-\theta} e^{-c\theta}$ se ne studiamo la derivata prima rispetto a θ , si ottiene $y' = \left[1 - \frac{c\theta(1-\theta)}{(1-\theta)^2}\right] e^{-c\theta}$ e si trovano due punti stazionari $\theta_1 = 1/2 \left[1 - \left(1 - \frac{4}{c}\right)^{0.5}\right]$, $\theta_2 = 1/2 \left[1 + \left(1 - \frac{4}{c}\right)^{0.5}\right]$.

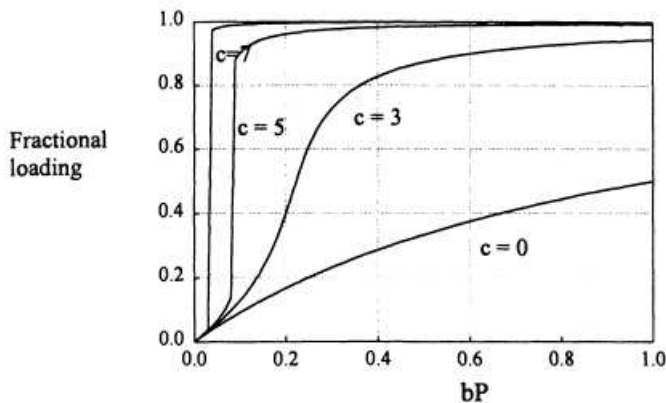
Queste due soluzioni per il carico frazionario sono reali se $c > 4$. Quando questo accade non è difficile dimostrare che le due soluzioni sono comprese tra 0 e 1; cioè uno è compreso tra 0 e 0,5 e l'altro tra 0,5 e 1. I valori di $y = bP$ in questi due punti stazionari sono:

$$y_{1,2} = \frac{\theta_{1,2}}{1 - \theta_{1,2}} \exp(-c\theta_{1,2})$$

Il seguente algoritmo descrive bene il comportamento dell'equazione di Fowler-Guggenheim.

1. Se $y = 0$, l'unica soluzione dell'equazione $y = \frac{\theta}{1-\theta} e^{-c\theta}$ è 0, indipendentemente da c ;
2. Se $c < 4$, ci sarà una sola soluzione (θ) tra 0 e 1;
3. Se $c > 4$, ci sono tre possibilità (vedi figura sotto):
 - 3.1 Se $y > y_1$, c'è una radice compresa tra θ_2 e 1.
 - 3.2 Se $y < y_2$, esiste una radice compresa tra 0 e θ_1
 - 3.3 Se $y_2 < y < y_1$ ci saranno matematicamente tre soluzioni. Uno sarà tra 0 e θ_1 , uno è compreso tra θ_1 e θ_2 e l'altro è compreso tra θ_2 e 1.

Nella realtà il problema di molteplicità non si verifica nel sistema di adsorbimento, cioè la fase adsorbita non presenta tre regioni a densità diversa allo stesso tempo. Ma questo accade per un $c > 4$ alla pressione di soglia $y_m = bP_m$, che è chiamata anche pressione di transizione di fase.



Dal grafico carico frazionario rispetto alla pressione adimensionale bP , nel caso di attrazione tra molecole, si nota che se c è maggiore del valore critico di 4, si nota condensazione bidimensionale quando la pressione raggiunge la pressione di transizione di fase. Nel caso, per esempio, di $c=7$ la condensazione bidimensionale accade quando il carico frazionario è 0,5 e la pressione di transizione bidimensionale è $bP_m = \exp(-\frac{7}{2}) \approx 0.03$. Questo significa che l'aumento dell'interazione (cioè di c) sposta la pressione di transizione a sinistra, cioè la fase di condensazione avviene a pressione inferiore, e questo è attribuito alla maggiore attrazione tra le molecole adsorbite.

Un'analisi simile dell'equazione di Hill-deBoer mostra che la condensazione bidimensionale si verifica se l'attrazione tra le molecole adsorbite è forte e il valore critico di c è $27/4$ (6,75) e il carico frazionario nel punto di transizione è $1/3$ rispetto a 0,5 nel caso di Fowler-Guggenheim.

2.3.4 Isoterma di Harkins-Jura

L'equazione di Gibbs può essere usata per derivare equazioni applicabili nell'adsorbimento multistrato. Harkins e Jura (1943) proposero la seguente equazione di stato $\pi = b - a\sigma$, dove a e b sono costanti. Sostituendo questa equazione nell'equazione di Gibbs si ottiene la seguente equazione di adsorbimento:

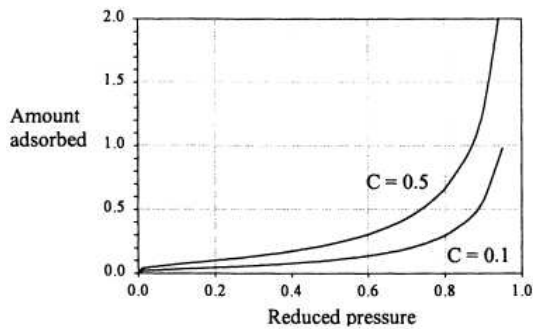
$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = B - C/v^2$$

Quest'equazione coinvolge solo quantità misurabili; P_0 è la tensione di vapore. L'equazione descrive l'isoterma di tipo II, questo tipo di isoterma mostra un comportamento simile all'isoterma di Langmuir se la pressione è bassa, e quando la pressione aumenta la quantità adsorbita aumenterà in modo esponenziale.

Alla fine, l'equazione di Harkins-Jura può essere scritta come

$$\frac{V}{V_{max}} = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{1}{B} \ln\left(\frac{1}{x}\right)}}$$

Da cui si nota che l'unico parametro che controlla il grado di curvatura dell'isoterma è il parametro B .



Per studiare il grado di curvatura ovviamente si studia la derivata seconda dell'equazione sopra e per trovare il punto di flesso si impone la derivata seconda a zero, ottenendo così la pressione ridotta alla quale la curva isoterma ha un punto di flesso $x_{inf} = \exp \left[- \left(\frac{3}{2} - B \right) \right]$.

Affinché l'equazione di Harkins-Jura descriva l'isoterma di tipo II, il punto di flesso si deve verificare alla pressione ridotta tra 0 e 1, ossia la restrizione sul parametro B è la seguente: $0 < B < 3/2$. Ed è positiva perché se B è negativo non sempre si ha una soluzione reale. Per l'equazione di cui sopra ponendo $B=0$ la minima pressione ridotta a cui si verifica il punto di flesso è

$$x_{inf} = \exp \left[- \left(\frac{3}{2} \right) \right] \cong 0.22$$

Harkins e Jura hanno poi dimostrato che un grafico $\ln \left(\frac{P}{P_0} \right)$ e $1/v^2$ produce una linea retta con pendenza $-C$. la radice quadrata di questa costante è proporzionale alla superficie del solido, e ne hanno dato la seguente formula

$$S_g = 4.06\sqrt{C}$$

Dove v è il volume di gas per unità di g e l'unità di misura di S è $\frac{m^2}{g}$.

Nel caso in cui il grafico $\ln \left(\frac{P}{P_0} \right)$ e $\frac{1}{v^2}$ presentasse due linee rette, per il calcolo dell'area si dovrebbe scegliere quella a un intervallo di pressione inferiore, in quanto è quella in cui si verifica la transizione da monostrato a multistrato.

2.4 Altre Isotherme derivate dall'equazione di Gibbs

Ci sono altre equazioni di stato che mettono in relazione la pressione diffusiva con la concentrazione superficiale che possono essere usate, e quindi si possono ottenere altre equazioni delle isoterme. La tabella seguente elenca alcune di queste equazioni isoterme derivate da una serie di equazioni di stato.

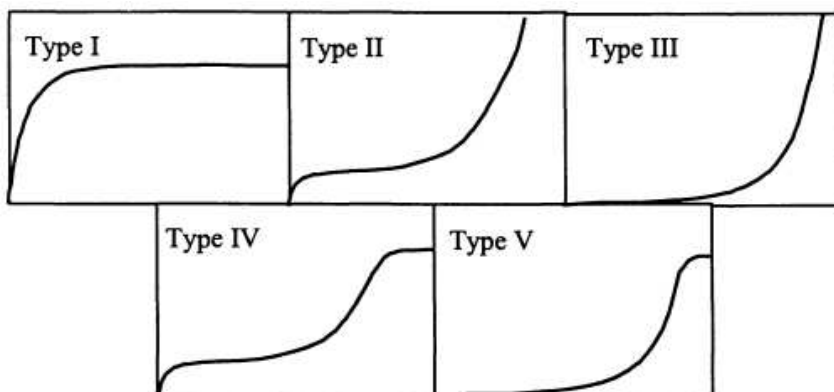
Equation of state	Isotherm	Name
$\pi\sigma = R_g T$	$bP = \theta$	Henry law
$\pi\sigma = R_g T \frac{\sigma}{\sigma_0} \ln\left(\frac{\sigma}{\sigma - \sigma_0}\right)$	$bP = \frac{\theta}{1 - \theta}$	Langmuir
$\pi(\sigma - \sigma_0) = R_g T$	$bP = \frac{\theta}{1 - \theta} \exp\left(\frac{\theta}{1 - \theta}\right)$	Volmer
$\pi\sigma = R_g T \frac{\sigma}{\sigma_0} \ln\left(\frac{\sigma}{\sigma - \sigma_0}\right) - \frac{cw}{2} \frac{\sigma_0}{\sigma}$	$bP = \frac{\theta}{1 - \theta} \exp\left(-\frac{cw\theta}{RT}\right)$	Fowler-Guggenheim
$\left(\pi + \frac{a}{\sigma^2}\right)(\sigma - \sigma_0) = R_g T$	$bP = \frac{\theta}{1 - \theta} \exp\left(\frac{\theta}{1 - \theta}\right) \exp(-c\theta)$	Hill-deBoer
$\left(\pi + \frac{a}{\sigma^3}\right)(\sigma - \sigma_0) = R_g T$	$bP = \frac{\theta}{1 - \theta} \exp\left(\frac{\theta}{1 - \theta}\right) \exp(-c\theta^2)$	
$\left(\pi + \frac{a}{\sigma^3}\right)\left(\sigma - \frac{\sigma_0}{\sigma}\right) = R_g T$	$bP = \sqrt{\frac{\theta}{1 - \theta}} \exp\left(\frac{1}{1 - \theta}\right) \exp(-c\theta)$	

2.5 Classificazione BDDT (Brunauer, Deming, Denting, Teller)

L'adsorbimento nei solidi reali ha dato origine a isoterme che mostrano forme differenti. Sono state identificate cinque forme di isoterme che mostrano forme molto diverse; i cinque sistemi che caratterizzano le cinque classi di isoterma sono:

- 1) Tipo 1: adsorbimento di ossigeno su carbone a -183°C
- 2) Tipo 2: adsorbimento di azoto su catalizzatori di ferro a -195°C (molti solidi rientrano in questa categoria)
- 3) Tipo 3: adsorbimento di bromo su gel di silice a 79°C
- 4) Tipo 4: adsorbimento di benzene su gel di ossido ferrico a 50°C
- 5) Tipo 5: adsorbimento di acqua su carbone a 100°C

L'isoterma di tipo 1 è l'isoterma di Langmuir, tipica dell'adsorbimento in solidi microporosi, come l'adsorbimento di ossigeno su carbone. Il tipo 2 caratterizza il meccanismo di adsorbimento di tipo BET. Il tipo 3 è il tipico adsorbimento dell'acqua su carbone dove l'adsorbimento non è favorevole a bassa pressione a causa della natura non polare (idrofobica) della superficie del carbone. Il tipo 4 e 5 sono uguali ai tipi 2 e 3 con l'eccezione che hanno come limite finito $P \rightarrow P_0$ a causa del volume finito dei solidi porosi.



2.6 Teoria di riempimento dei micropori

Bering (1966,1972) studiò l'adsorbimento nei micropori e suggerì che per pori inferiori a 15 \AA si dovrebbe seguire un meccanismo di riempimento dei pori dello spazio di adsorbimento piuttosto che il meccanismo di copertura superficiale (formazione di strati successivi). Nei pori aventi dimensione compresa tra 15 e

1000 A quando la pressione raggiunge la pressione di soglia, l'adsorbimento per stratificazione superficiale si trasforma in un meccanismo di riempimento dei micropori. Nel caso di stratificazione superficiale, il potenziale chimico dell'adsorbente è indipendente dalla quantità adsorbita, mentre nel caso di riempimento dei micropori il potenziale chimico è funzione della quantità adsorbita.

La quantità fondamentale nel riempimento dei micropori è il lavoro molare differenziale di adsorbimento, dato da:

$$A = R_g T \ln \left(\frac{P_0}{P} \right)$$

Dove P_0 è la tensione di vapore del liquido libero e la fase liquida (alla temperatura T) è in equilibrio col vapore saturo.

Alla fine, ci si riconduce a questa equazione

$$\theta = H^{-1}(A)$$

Questa equazione è alla base della teoria di riempimento dei micropori di Dubinin. Siccome il potenziale di adsorbimento A ha l'unità di energia molare, si può confrontare con un'energia caratteristica, che sarà indicata come E, e scrivere l'equazione di riempimento dei micropori come segue:

$$\theta = f\left(\frac{A}{E}, n\right)$$

L'energia caratteristica è una misura della forza di adsorbimento tra l'adsorbato e l'adsorbente. La funzione f è la funzione di distribuzione di riempimento dei micropori (θ) sul lavoro molare differenziale di adsorbimento e n è il parametro associato alla funzione di distribuzione.

Nel caso di due diversi adsorbati, i loro potenziali di adsorbimento devono seguire la seguente equazione per ottenere lo stesso livello di riempimento θ

$$\left(\frac{A}{E}\right) = \left(\frac{A}{E}\right)_0$$

Se il parametro n è lo stesso per entrambi gli adsorbati. Qua A ed E sono l'adsorbimento potenziale e l'energia caratteristica di un adsorbato e A_0 e E_0 sono quelli dell'adsorbato di riferimento. Per il carbone attivo, per esempio, l'adsorbato di riferimento è il benzene. L'equazione sopra porta a:

$$\frac{E}{E_0} = \frac{A}{A_0} = \beta$$

Dove β è il coefficiente di similarità, cioè il rapporto tra il volume molare di liquido e quello del vapore di riferimento.

2.7 Equazione di Dubinin-Radushkevich (DR)

La distribuzione f nell'equazione $\theta = f\left(\frac{A}{E}, n\right)$ è arbitraria. Dubinin scelse la forma funzionale della distribuzione di Weibull

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

Il parametro n=2 fu suggerito per la prima volta da Dubinin e Radushkevich (1947) e quindi l'equazione risultante è chiamata equazione DR

$$\theta = \exp \left[- \left(\frac{A}{E} \right)^2 \right]$$

Siccome il meccanismo di adsorbimento del microporo è il riempimento del volume, il grado di riempimento è

$$\theta = \frac{W}{W_0}$$

dove W è il volume dell'adsorbato nel microporo e W_0 è il massimo volume che l'adsorbato può occupare.

Osservando l'equazione isoterma di adsorbimento, notiamo che se l'energia caratteristica è indipendente dalla temperatura, i grafici del carico frazionario rispetto al potenziale di adsorbimento per temperature diverse collasserà in una sola curva, detta curva caratteristica. Questa caratteristica è positiva perché l'equazione di Dubinin può descrivere i dati a diverse temperature.

L'isoterma di adsorbimento nella forma $\theta = \exp \left[- \left(\frac{A}{E} \right)^2 \right]$ si adatta bene a molti dati di carbonio attivo, ma non funziona bene nei solidi con micropori sottili come carbonio molecolare setacciato.

2.8 Potenziale di adsorbimento A

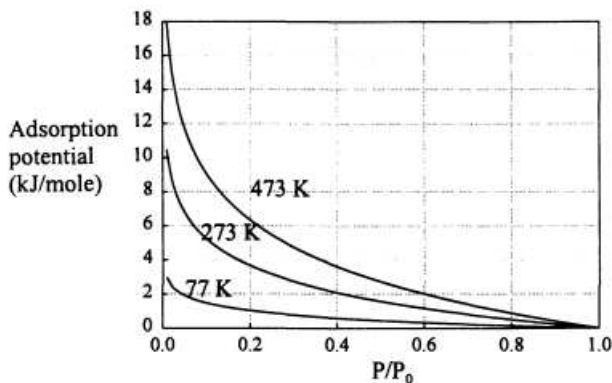
Il valore di A è uguale alla differenza tra i potenziali chimici dell'adsorbato nello stato liquido normale e lo stato adsorbito alla stessa temperatura. Per i fluidi ideali, tale potenziale di adsorbimento è

$$A = \mu_L - \mu_a = [\mu^0 + R_g T \ln P_0] - [\mu^0 + R_g T \ln P] = R_g T \ln \left(\frac{P_0}{P} \right).$$

Tale potenziale di adsorbimento A è la variazione dell'energia libera di Gibbs durante l'adsorbimento:

$$A = -\Delta G_{ads}$$

Pertanto, l'equazione di Dubinin e Radushkevich stabilisce la distribuzione spaziale di adsorbimento W secondo il lavoro molare differenziale di adsorbimento. La seguente figura mostra che a basse pressioni ridotte, il potenziale di adsorbimento è alto, mentre è basso per pressioni ridotte elevate; quest'ultimo significa che è necessario meno lavoro molare per l'adsorbimento tramite riempimento dei micropori quando il gas si avvicina alla tensione di vapore.



2.9 Quantità molare adsorbita

Noto il volume occupato dall'adsorbato (W), il numero di moli adsorbite (moli/g) è

$$C_\mu = \frac{W}{v_M}$$

Assumendo che la fase adsorbita si comporti come una fase liquida. Qua C_μ è la quantità molare adsorbita ($\frac{\text{mole}}{\text{g di solido}}$), W è il volume di liquido adsorbito per unità di massa di solido e v_M è il volume molare di liquido (cc di liquido/mole).

L'assunzione della fase adsorbita di tipo liquido venne effettuata seguendo Gurvitch (1915) che effettuò esperimenti su vari vapori su pori relativamente grandi come argille e terre, ma così facendo Gurvitch misurò non tanto il riempimento dei micropori ma la condensazione capillare.

Dubinin scoprì che il volume adsorbito può superare fino a un fattore di 1,5 il volume limite di adsorbimento indicando che lo stato adsorbito nel microporo è più denso dello stato liquido. Ma in assenza di informazioni sullo stato della fase adsorbita, è ragionevole supporre che si comporti come una fase liquida.

La capacità di saturazione di adsorbimento corrisponde al volume massimo W_0 , quindi:

$$C_\mu = \frac{W_0}{v_M}$$

Questa capacità di saturazione è una funzione della temperatura; questa dipendenza dalla temperatura assume solitamente la forma

$$\frac{1}{v_M} \frac{dv_M}{dT} = \delta$$

Dove δ è il coefficiente di dilatazione termica ed è dell'ordine di $0,003 \text{ K}^{-1}$ per molti liquidi. Assumendo l'invarianza della temperatura del volume specifico massimo W_0 , la dipendenza dalla temperatura della capacità di adsorbimento di saturazione è:

$$\frac{1}{C_{\mu s}} \frac{dC_{\mu s}}{dT} = -\delta \text{ o in forma integrale } C_{\mu s} = C_{\mu s,0} \exp [-\delta(T - T_0)]$$

Dove $C_{\mu s,0}$ è la capacità di adsorbimento di saturazione alla temperatura di riferimento T_0 .

2.10 Curva caratteristica

L'equazione $\theta = \exp \left[-\left(\frac{A}{E}\right)^2 \right]$ fornisce di solito la curva caratteristica; quindi, i dati sperimentali a varie temperature possono essere tracciati sulla curva $\ln W$ rispetto A^2 . L'energia caratteristica E può essere considerata come energia libera media di adsorbimento specifica per una particolare coppia adsorbente-adsorbato. Se il cambiamento nell'energia libera di Gibbs A è uguale a tale energia caratteristica, la quantità adsorbita sarà:

$$\theta = \exp (-1) \approx 0.37$$

Ossia il 37% del volume dei micropori è occupato da adsorbato quando il potenziale di adsorbimento è uguale all'energia caratteristica. Se invece il potenziale di adsorbimento è un terzo dell'energia caratteristica, la quantità adsorbita è

$$\theta = \exp \left(-\frac{1}{3}\right) \approx 0.9$$

Cioè il 90% del volume dei micropori è riempito.

2.11 Equazione di Dubinin-Astakhov

Per solidi carboniosi derivanti da un elevato grado di combustione durante l'attivazione, il grado di eterogeneità aumenta a causa di una distribuzione più ampia dei pori e in tal caso l'equazione DR non

descrive bene i dati di equilibrio. A tal fine, Dubinin e Astakhov proposero la seguente forma per tenere conto dell'eterogeneità della superficie:

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

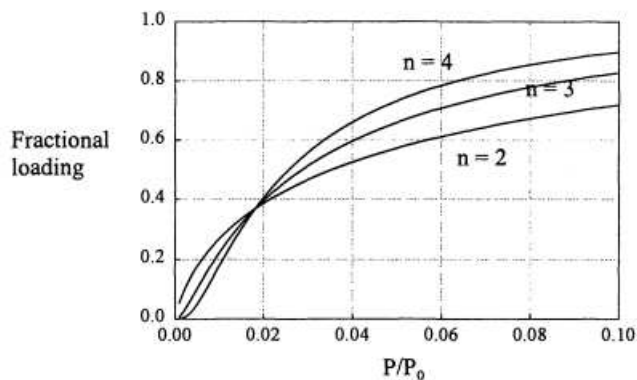
Dove il parametro n descrive l'eterogeneità superficiale. Se n=2 l'equazione DA si riduce all'equazione DR. Riscrivendo l'equazione sopra in termini di energia caratteristica del vapore di riferimento, si ottiene

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

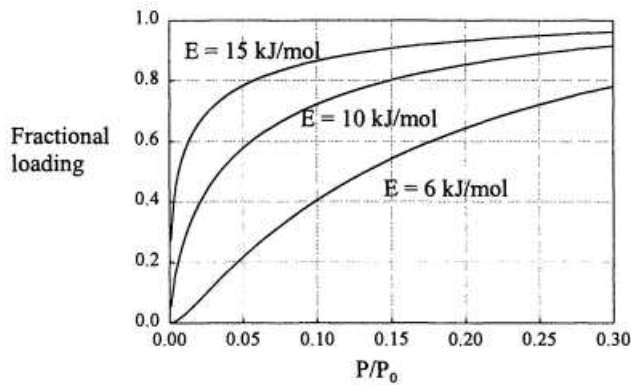
Con questo parametro aggiuntivo nell'equazione dell'isoterma di adsorbimento, l'equazione DA è più flessibile nella descrizione dei dati di adsorbimento di molti solidi microporosi. La tabella seguente mostra il grado di riempimento quando il potenziale di adsorbimento è pari a una frazione dell'energia caratteristica.

n	A/E			
	2	1	1/2	1/3
2	0.018	0.368	0.779	0.895
3	~ 0	0.368	0.882	0.964
4	~ 0	0.368	0.939	0.988
5	~ 0	0.368	0.969	0.996
6	~ 0	0.368	0.984	0.999

Dalla tabella sopra si evince che l'equazione DA corrispondente all'n più alto ha una curva di equilibrio più netta rispetto al potenziale di adsorbimento. Questo è evidente anche nella figura sotto dove sono tracciati i grafici del carico frazionario rispetto alla pressione ridotta per E=10000 Joule/mole e T=300K.



La figura sotto mostra l'effetto della variazione dell'energia caratteristica sul carico frazionario rispetto alla pressione ridotta con T=298K e n=2. Più alta è l'energia caratteristica, più acuta è la curva isoterma e un forte aumento si verifica a pressione più bassa.



L'energia caratteristica è una misura della forza di interazione tra adsorbato e adsorbente, ed è diverso dall'energia di interazione di Langmuir. Il meccanismo di Langmuir è del tipo adsorbimento monostrato e l'energia di interazione è una misura tra una molecola di adsorbato e atomi di superficie. Nel caso di riempimento dei micropori, l'interazione è tra l'adsorbente e il volume di adsorbato che risiede dentro il microporo, questa interazione è l'energia caratteristica.

2.12 Parametro di eterogeneità n

Questo parametro può essere usato come parametro empirico per caratterizzare l'eterogeneità del sistema; essendo un parametro empirico, non indica la fonte di eterogeneità. Tuttavia, può essere usato come misura macroscopica della distribuzione dei micropori. Per solidi con distribuzione dei micropori stretta come il carbonio molecolare setacciato, l'equazione DA con $n=3$ descrive bene i dati; pertanto, se si riscontra che il parametro n di un dato sistema devia da 3 (di solito inferiore a 3), si dice che o il sistema è eterogeneo o ha un'ampia distribuzione dimensionale dei micropori. Valori tipici di n per il carbone attivo sono compresi tra 1,2 e 1,8, mentre per la zeolite che ha una distribuzione dei micropori ristretta, n è compreso tra 3 e 6. Avendo scoperto che $n=3$ descrive bene i dati con distribuzione dei pori ristretta, l'equazione DA con $n=3$ è usata generalmente come isoterma locale nella descrizione della distribuzione dei micropori.

2.13 Il comportamento scorretto della legge di Henry

La termodinamica suggerisce che un'isoterma di adsorbimento deve mostrare il comportamento della legge di Henry quando la pressione è molto bassa. Sfortunatamente, sia l'equazione DA che l'equazione DR non hanno un comportamento corretto (in termini di legge di Henry) quando la pressione tende a zero. La pendenza dell'equazione isoterma di adsorbimento DA è:

$$\frac{dW}{dP} = W_0 \frac{nR_g T A^{n-1}}{E^n P} \exp \left[- \left(\frac{A}{E} \right)^n \right]$$

Quando $n > 1$, la pendenza è zero e la pressione si avvicina allo zero. Ma se $n=1$, l'equazione diventa:

$$\frac{dW}{dP} = W_0 \frac{nR_g T}{E^n} \frac{P^{\frac{R_g T}{E}-1}}{P_0^{\frac{R_g T}{E}}}$$

Pertanto, nel caso di $n=1$, quando $RT > E$ (caso improbabile perché l'energia termica non deve essere maggiore dell'energia caratteristica), la pendenza dell'isoterma è zero quando P si avvicina allo zero. D'altro canto, quando $RT < E$, la pendenza sarà infinita se la pressione si avvicina allo zero.

2.14 Equazione per adsorbato supercritico

L'equazione fondamentale di adsorbimento, ossia $W = W_0 \exp \left[- \left(\frac{A}{E} \right)^n \right]$ coinvolge la tensione di vapore P_0 alla temperatura di adsorbimento T ; ciò implica che l'equazione è applicabile solo agli adsorbati subcritici. Tuttavia, gli esperimenti di adsorbimento di gas su solidi microporosi hanno dimostrato che non c'è alcun cambiamento brusco nell'adsorbimento durante la transizione da condizioni subcritiche a condizioni supercritiche; questo implica che l'equazione isoterma DA può essere applicata anche ai gas supercritici.

Per fare ciò, si deve definire una tensione di vapore effettiva P_0 per i gas supercritici e definire il volume molare della fase adsorbita; tale volume molare della fase adsorbita per i gas supercritici è stimato dalla seguente equazione (Ozawa, 1976):

$$v_M(T) = v_M(T_b) \exp [0,0025(T - T_b)]$$

Dove $v_M(T_b)$ è il volume molare dell'adsorbato liquido al punto di ebollizione normale (NBP); la pseudo tensione di vapore può essere stimata in modi diversi; uno di questi consiste nell'usare la seguente equazione di Antoine per la tensione di vapore ed estrapolarla a temperature superiori alla temperatura critica:

$$\ln P_0 = \beta_1 - \frac{\beta_2}{T}$$

Dove β_1 e β_2 possono essere calcolate dalle informazioni sulla tensione di vapore in condizioni critiche e al punto di ebollizione normale T_b al quale $P_0 = 1 \text{ atm}$. Un altro approccio consiste nel valutare la pseudo tensione di vapore a qualsiasi temperatura sopra T_c usando la seguente equazione di Dubinin:

$$P_0 = P_c \left(\frac{T}{T_c} \right)^2$$

Una generalizzazione di quest'ultima equazione è stata proposta da Amankwahe Schwarz (1995):

$$P_0 = P_c \left(\frac{T}{T_c} \right)^k$$

Dove k è un parametro specifico del sistema adsorbato-adsorbente. Quando questa equazione viene usata insieme all'equazione DA, si hanno quattro parametri per l'equazione dell'isoterma (W_0 , E_0 , n e k). Amankwah e Schwarz hanno applicato questa equazione DA per i dati di adsorbimento di metano e idrogeno su un numero di carboni a temperature ben al di sopra delle temperature critiche; hanno scoperto che il parametro n rientra nell'intervallo da 1,5 e 1,8 mentre il parametro k è compreso tra 2,1 e 4,2.

2.15 Dubinin-Astakhov per l'adsorbimento dell'acqua

L'equazione DA funziona bene nella descrizione degli equilibri di adsorbimento di molti vapori e gas, come i vapori organici su carbone attivo microporoso e carbonio molecolare setacciato, ma purtroppo questa equazione non descrive correttamente il comportamento di adsorbimento a pressione molto bassa a causa della pendenza zero a carico zero. Infatti, l'equazione DA ha un punto di flesso e la sua posizione dipende dal valore di energia caratteristica; più bassa è l'energia caratteristica, maggiore è il valore della pressione ridotta dove cade il punto di flesso. Per esempio, nel caso di adsorbimento di vapori organici l'energia caratteristica è alta ($> 15 \text{ kJoule/mole}$) e il punto di flesso cade a una pressione bassa, che di solito non si vede nel grafico del carico frazionario rispetto alla pressione ridotta, a meno che non si allarga l'asse della pressione.

Tuttavia, il comportamento di pendenza zero a carico zero e il punto di flesso mostrato nell'equazione DA può essere usato per descrivere l'adsorbimento di acqua su carbone attivo; questo tipo di adsorbimento presenta l'isoterma di tipo 5 (vedi classificazione BDDT). Le curve corrispondenti a $E=1$ e $E=2 \text{ kJoule/mole}$

mostrano questo tipo di comportamento, e quindi è opportuno usare l'equazione DA nella descrizione dell'adsorbimento di acqua su solidi carboniosi.

È importante anche notare che l'adsorbimento dell'acqua non segue necessariamente il meccanismo di riempimento dei micropori, piuttosto un meccanismo di formazione di grappoli.

2.16 Equazione di Dubinin-Serpinski per l'adsorbimento di acqua sul carbonio

È risaputo che la scarsa affinità dell'acqua verso la superficie grafitica fa sì che il meccanismo di adsorbimento è dovuto al quasi-chemiadsorbimento dell'acqua con alcuni gruppi funzionali specifici sulla superficie di carbonio. Una volta che le molecole d'acqua sono assorbite da gruppi specifici, essi agiscono come siti secondari per ulteriori adsorbimenti di acqua attraverso il meccanismo del legame a idrogeno; ma per via che lo spazio volumetrico all'interno della particella di carbonio è finito, maggiore è l'adsorbimento di acqua e minore è la disponibilità di questi siti secondari. Usando l'approccio cinetico, la velocità di adsorbimento è:

$$k_{ads}(1 - kC_{\mu})(C_{\mu 0} + C_{\mu})\left(\frac{P}{P_0}\right)$$

Dove k_{ads} è la costante di velocità per l'adsorbimento, C_{μ} è la concentrazione adsorbita d'acqua, $C_{\mu 0}$ è la concentrazione dei siti primari e k rappresenta il tasso di perdita dei siti secondari a causa della diminuzione del volume di adsorbimento. $C_{\mu} + C_{\mu 0}$ sono i siti primari e secondari disponibili per l'adsorbimento d'acqua. La velocità di desorbimento è proporzionale alla concentrazione adsorbita, che è $k_{des}C_{\mu}$.

Uguagliando i due tassi precedenti, si ottiene la seguente equazione per descrivere l'adsorbimento di acqua su materiali carboniosi

$$\frac{P}{P_0} = \frac{C_{\mu}}{c(1 - kC_{\mu})(C_{\mu 0} + C_{\mu})}$$

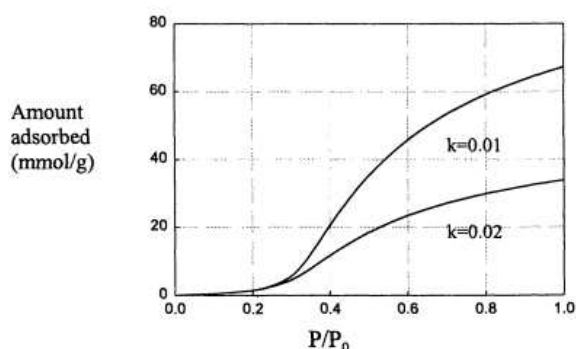
Dove c è il rapporto tra le costanti di velocità. Risolvendo l'equazione per C_{μ} , si ottiene:

$$C_{\mu} = \frac{\left[-\frac{1}{k} \left(\frac{1}{cx} + kC_{\mu 0} - 1 \right) + \sqrt{\frac{1}{k^2} \left(\frac{1}{cx} + kC_{\mu 0} - 1 \right)^2 + \frac{4C_{\mu 0}}{k}} \right]}{2}$$

Dove $x = P/P_0$. Questa equazione di adsorbimento, nota come di Dubinin-Serpinsky (D-Se), mostra un'isoterma di tipo V, come mostrato sotto per $c=3$, $C_{\mu 0} = 1 \frac{mmole}{g}$, e tre valori di $k=0,005, 0,01$ e $0,02$.

Intervalli tipici per l'adsorbimento dell'acqua sul carbonio sono:

$C_{\mu 0} \in [0.05 - 5 \text{ mmole / g}]$, $c \in [1-3]$, $k \in [0.005 - 0.05 \text{ g / mmole}]$



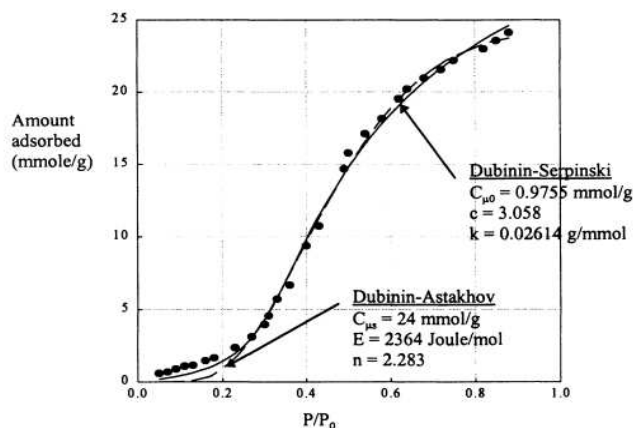
La concentrazione del sito primario aumenta col grado di ossidazione della superficie del carbonio; questo è dovuto principalmente all'aumento del trasporto di ossigeno dei gruppi funzionali. Il rapporto tra le due costanti di velocità, c , nell'intervallo [1-3] può riflettere l'associazione delle molecole d'acqua col gruppo funzionale per formare un cluster. Il parametro k rappresenta la perdita dei siti secondari con l'avanzamento dell'adsorbimento, e quindi influisce fortemente sulla massima quantità d'acqua che può essere adsorbita dal solido e non influenza il comportamento iniziale come mostrato in figura sopra. Il comportamento iniziale è dovuto all'associazione della molecola d'acqua col gruppo funzionale. Questa caratteristica può essere descritta dall'equazione Dubinin-Serpinsky $C_{\mu} = C_{\mu 0} \frac{cx}{1-cx}$

Il comportamento iperbolico dell'equazione sopra porta a una concentrazione infinita d'acqua adsorbita quando la pressione ridotta è $x = \frac{1}{c}$.

Questo comportamento è inaccettabile nei sistemi reali, infatti il parametro k è importante per limitare la quantità d'acqua che può essere accolta da un solido. Quanto è più piccolo questo parametro, tanto più lenta sarà la perdita dei siti secondari con adsorbimento, maggiore è la capacità di acqua. La capacità massima di acqua può essere calcolata dall'equazione sotto ponendo $x=1$

$$C_{\mu s} = \frac{\left[-\frac{1}{k} \left(\frac{1}{c} + kC_{\mu 0} - 1 \right) + \sqrt{\frac{1}{k^2} \left(\frac{1}{c} + kC_{\mu 0} - 1 \right)^2 + \frac{4C_{\mu 0}}{k}} \right]}{2}$$

Tra le due equazioni per descrivere l'adsorbimento di acqua sul carbonio, l'equazione D-Se è una scelta migliore poiché riflette meglio il meccanismo di adsorbimento; ma l'equazione DA è quella da usare se si vuole avere l'isoterma di adsorbimento a temperature diverse perché i parametri E ed n sono quasi invarianti con la temperatura.



La figura sopra mostra l'adattamento dell'equazione Dubinin-Serpinsky e dell'equazione DA. Entrambe si adattano bene ai dati, nonostante l'equazione Dubinin-Serpinsky fornisca un adattamento migliore nell'intervallo inferiore della pressione.

2.17 Calore isosterico

Partendo dall'equazione di Van't Hoff

$$\frac{\Delta H}{R_g T^2} = -\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_{C_{\mu}}$$

Si ottiene la seguente espressione per il calore isosterico:

$$-\Delta H = A + \Delta H_{vap} + \frac{(\beta E_0)^n \partial T}{nA^{n-1}}$$

Dove A il potenziale di adsorbimento, dato da

$$A = R_g T \ln\left(\frac{P_0}{P}\right)$$

Pertanto, il calore isosterico è la somma di tre termini. Il primo è legato al potenziale di adsorbimento, il secondo è il calore di vaporizzazione e il terzo è legato alla variazione della capacità massima con la temperatura. Se si vuole ottenere il calore isosterico di adsorbimento in termini di carico, si ottiene:

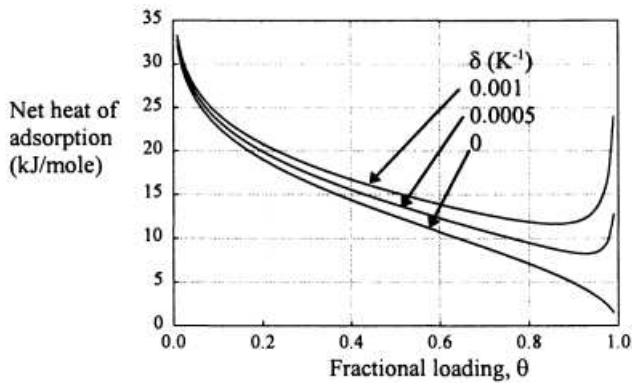
$$-\Delta H = \Delta H_{vap} + (\beta E_0) \left(\ln \frac{1}{\theta}\right) + \frac{(\beta E_0) \partial T}{n} \left(\ln \frac{1}{\theta}\right)^{\frac{1-n}{n}} ; \theta = \frac{C_\mu}{C_\mu}$$

2.18 Calore differenziale netto

Il calore netto di adsorbimento è definito come il calore isosterico di adsorbimento meno il calore di vaporizzazione (ossia ΔH_{vap}):

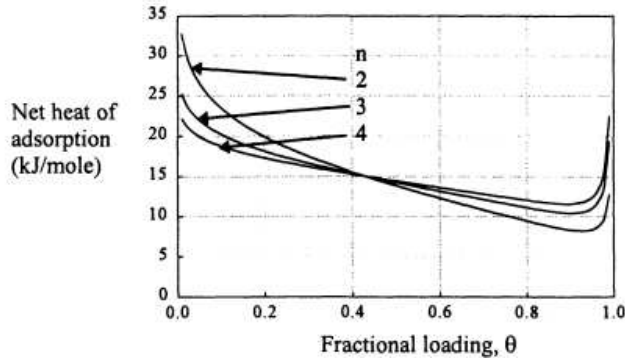
$$-\Delta H = (\beta E_0) \left(\ln \frac{1}{\theta}\right) + \frac{(\beta E_0) \partial T}{n} \left(\ln \frac{1}{\theta}\right)^{\frac{1-n}{n}}$$

Il calore differenziale netto di adsorbimento è infinito a carico zero. La figura sotto mostra un grafico tipico del calore differenziale netto di adsorbimento rispetto al carico frazionario $n=2$ e $T=300K$. La curva del calore diminuisce col carico e avvicinandosi alla condizione di saturazione il calore differenziale netto aumenta rapidamente.



Un aumento così rapido a ridosso della saturazione è dovuto alla variazione della capacità di saturazione C_{μ_s} rispetto alla temperatura. La curva del calore decresce col carico e si avvicina allo zero raggiunta la saturazione.

La figura sotto, invece, mostra l'effetto di eterogeneità (n) sulla curva del calore; maggiore è il valore di n , più uniforme è la curva del calore. Questo è in accordo a ciò che è stato detto prima sul comportamento della curva isoterma di adsorbimento in funzione della pressione ridotta quando n aumenta, cioè il sistema è più omogeneo.



2.19 Entalpia di immersione

Integrando il calore netto di adsorbimento rispetto al carico frazionario (da 0 e 1) da l'entalpia di immersione nel liquido corrispondente (Stoeckli e Krahenbuhl, 1981, 1989), cioè:

$$\Delta h_i = \int_0^1 q^{net}(\theta) d\theta = -(\beta E_0)(1 + \partial T) * \Gamma\left(1 + \frac{1}{n}\right)$$

Dove Γ è la Funzione Gamma. Questo è il calore di immersione, ossia la quantità di calore rilasciata per unità di mole di adsorbato dopo l'immersione del solido in un bagno liquido di adsorbato. Ipotizzando che il volume dei micropori sia riempito con adsorbato durante l'immersione e lo stato adsorbito all'interno del microporo è liquido, il calore di immersione per l'unità di massa di solido si ottiene moltiplicando il calore molare di immersione per il volume specifico dei micropori W_0 (cc/g) e dividendolo per v_M (volume molare del liquido), ossia:

$$-\Delta H_i = (\beta E_0)W_0(1 + \partial T) * \frac{\Gamma\left(1 + \frac{1}{n}\right)}{v_M}$$

Il calore specifico di immersione è insensibile per n compresi tra 2 e 6, ed è più sensibile alla variazione dei parametri E e W_0 . Per l'equazione DR, ossia $n=2$ l'entalpia specifica di immersione è:

$$\Delta H_i = -(\beta E_0)W_0(1 + \partial T) * \frac{\sqrt{\pi}}{2v_M}$$

L'entalpia specifica di immersione è proporzionale all'energia caratteristica. Le ultime due equazioni sono applicabili solo ai solidi microporosi. Per solidi con elevata area superficiale dei mesopori, l'entalpia specifica di immersione vale:

$$-\Delta H_i = (\beta E_0)W_0(1 + \partial T) * \frac{\Gamma\left(1 + \frac{1}{n}\right)}{v_M} + h_i S_e$$

Dove h_i è l'entalpia specifica di immersione sulla superficie aperta.

2.20 Basi teoriche del potenziale di adsorbimento delle isoterme

L'equazione DA è ottenuta assumendo l'invarianza di temperatura del potenziale di adsorbimento a carico costante e dalla scelta della distribuzione di Weibull per descrivere il riempimento dei micropori. Si può dimostrare che si tratta di un caso speciale di un'equazione isoterma derivata dalla meccanica statistica in presenza di un carico apprezzabile; Chen e Yang (1994) hanno derivato la seguente isoterma, per una data dimensione e geometria dei pori, con un campo di forza medio ϕ .

$$\ln\left(\frac{\rho^S}{\rho^g\Lambda}\right) - \frac{7}{8}\ln(1-\eta) + \frac{2\eta}{1-\eta} + \frac{9}{8}\frac{\eta}{(1-\eta)^2} - \alpha(T)\eta + \frac{\phi}{kT} = 0$$

In questa equazione ρ^S e ρ^g sono le densità numeriche della fase adsorbita e fluida, mentre Λ è la lunghezza dell'onda termica di de-Broglie e η è definita come:

$$\eta = \frac{\pi}{4}\sigma^2\rho^S; \rho^S = \frac{N}{V^S}$$

L'equazione isoterma sopra si riduce a:

$$\ln\theta = -\left[\frac{R_g T}{KN_A\phi}\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)\right]^n$$

Dove N_A è il numero di Avogadro e K è costante, definendo

$$KN_A\phi = \beta E_0$$

l'equazione sopra diventa l'equazione DA, se $n=2$, si riduce all'equazione DR.

2.21 Altri approcci

Dallo sviluppo dell'equazione DR nel 1947, in letteratura sono apparse molte versioni dell'equazioni di Dubinin, come l'equazione DA che tiene conto dell'eterogeneità del solido e l'equazione DS che tiene conto dell'eterogeneità in termini di distribuzione dei micropori. Tali equazioni, però hanno lo svantaggio che la costante di Henry è zero a pressione zero e quindi il comportamento dell'adsorbimento a bassa pressione è descritto erroneamente.

2.21.1 Equazione di Antoine modificata

Hackaylo e LeVan (1985) adattarono il concetto di riempimento dei micropori di Dubinin nei solidi microporosi e con l'ipotesi che lo stato delle molecole adsorbite nei pori sia in forma liquida, si è usata l'equazione di Antoine, che lega la tensione di vapore in funzione della temperatura, per esprimere l'isoterma in funzione della pressione con le costanti ipotizzate essere indipendenti dal carico. La forma è scelta in modo che a basso carico non abbia un comportamento sbagliato in termini di legge di Henry. La tensione di vapore sopra una superficie liquida piana è:

$$\ln P_0 = A - \frac{B}{C + T}$$

Dove A , B e C sono costanti relative alle specie; questa equazione è valida nel caso di pori completamente riempiti. Laddove il poro sia solo parzialmente riempito l'equazione dell'isoterma modificata è:

$$\ln P = A'(\theta) - \frac{B'(\theta)}{C'(\theta) + T}$$

Dove A' , B' e C' sono funzioni di caricamento e assumono la forma tale che $A'=A$, $B'=B$ e $C'=C$ se i pori sono saturati. Con questa forma di equazione, partendo dall'equazione di Van't Hoff, il calore isosterico è valutato come:

$$\Delta H = -R_g T^2 \left. \frac{\partial \ln P}{\partial T} \right| = -R_g \frac{B'(\theta)}{[C'(\theta) + T]^2}$$

Per carico basso, l'equazione modificata deve ridursi alla forma della legge di Henry, $\theta = KP$, ovvero:

$$\ln P = \ln \theta - \ln K, K = K_{\infty} \exp\left(\frac{Q}{R_g T}\right)$$

Confrontando questa equazione con quella di Antoine modificata, il parametro A' deve contenere un termine logaritmico e i parametri B' e C' devono essere delimitate. La scelta di questi parametri dipende dall'ipotesi su come il calore isosterico varia col carico, principalmente si possono avere tre casi:

- 1) Affinché il calore di desorbimento sia indipendente dal carico $B'=B$, $C'=C$ e $A' = A + \ln \theta$;
- 2) Se il calore di adsorbimento aumenta linearmente col carico, si ha che: $A' = A + \ln \theta$, $B' = B + b(1 - \theta)$ e $C'=C$;
- 3) Se la dipendenza del carico varia in modo complesso, abbiamo: $A' = A + \ln \theta - \ln(1 - \theta)$, $B' = B + b(1 - \theta)$, $C' = C + c(1 - \theta)$.

L'equazione $A' = A + \ln \theta$ può assumere un'altra forma e soddisfare comunque la legge di Henry a carico zero, ad esempio si può riscrivere come $A' = A + \ln \theta - \ln(1 - \theta)$.

CAPITOLO 3

3.1 Coppia di lavoro "Acqua- Silice Siogel"

Scegliere correttamente la coppia di lavoro "adsorbito-adsorbente" è importante per i refrigeratori ad adsorbimento (AC), le pompe di calore e i trasformatori. La coppia "acqua-gel di silice" è una delle più usate per la trasformazione del calore a bassa temperatura, ad esempio da fonti di calore rinnovabili o da calore di scarto. Infatti, i gel di silice hanno temperature di rigenerazione molto basse (fino a 50°C per i cicli multistadio), in più questi materiali sono ampiamente disponibili in commercio e non costosi. Il primo gel di silice microporoso di tipo RD fu prodotto dalla Fuji Davison Ltd e fu usato come adsorbente d'acqua nei primissimi refrigeratori ad adsorbimento commercializzati che impiegavano calore a bassa temperatura.

La caratterizzazione dinamica della configurazione Siogel è stata effettuata col metodo Large Temperature Jump (LTJ).

Di seguito si riportano le principali caratteristiche della silice microporosa denominata Siogel, mentre l'acqua è considerata come refrigerante

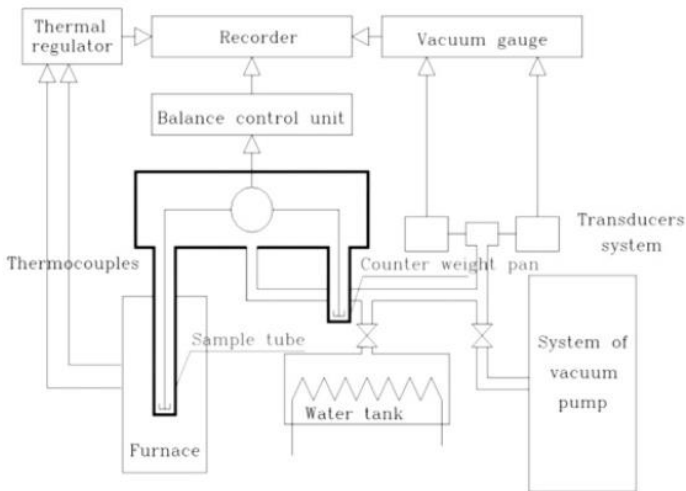
Densità apparente [g/cm ³]	0,62–0,8	Superficie interna [m ² /g]	800
Volume dei pori [cm ³ /g]	0,40	Calore specifico [J/(gK)]	0,6–0,8
Diametro medio dei pori [nm]	2.0		

Come fare le misurazioni sull'equilibrio?

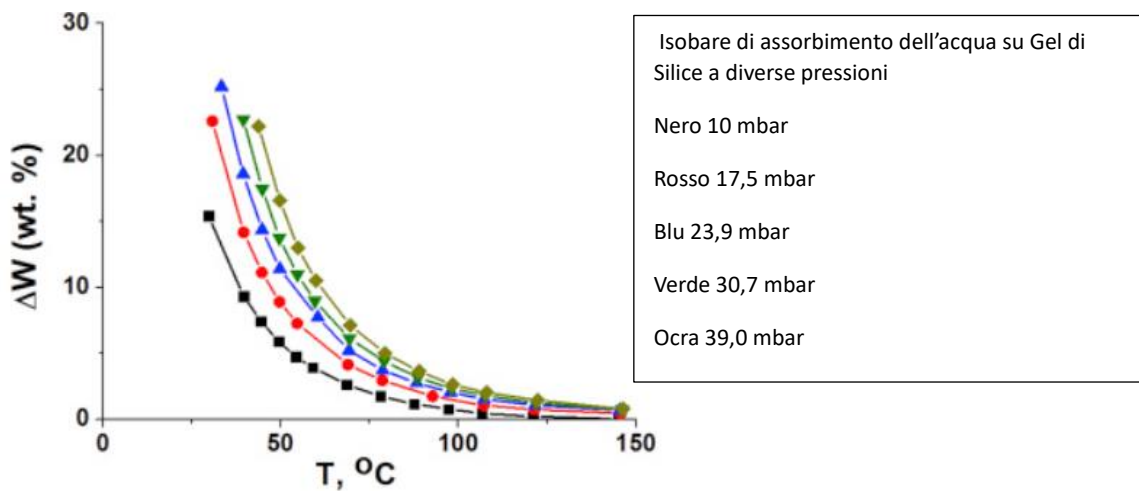
Si utilizza un sistema termogravimetrico basato su una bilancia Cahn C2000 (con risoluzione della bilancia 0,1 mg, riproducibilità $\pm 0,2$ mg e accuratezza $\pm 0,1\%$). Le misurazioni dell'equilibrio sono state effettuate secondo la procedura unificata di misurazione dell'adsorbimento di acqua per i materiali di assorbimento. La bilancia è impiegata in un'atmosfera statica di vapore saturo. Il procedimento è il seguente:

prima viene effettuato un processo di degassaggio preliminare per asciugare il campione a 150 °C sotto evacuazione continua per raggiungere un livello di vuoto finale pari a 0,1 Pa. Poi, sul campione è stata imposta una pressione del vapor d'acqua nota collegando la camera di misurazione con un serbatoio

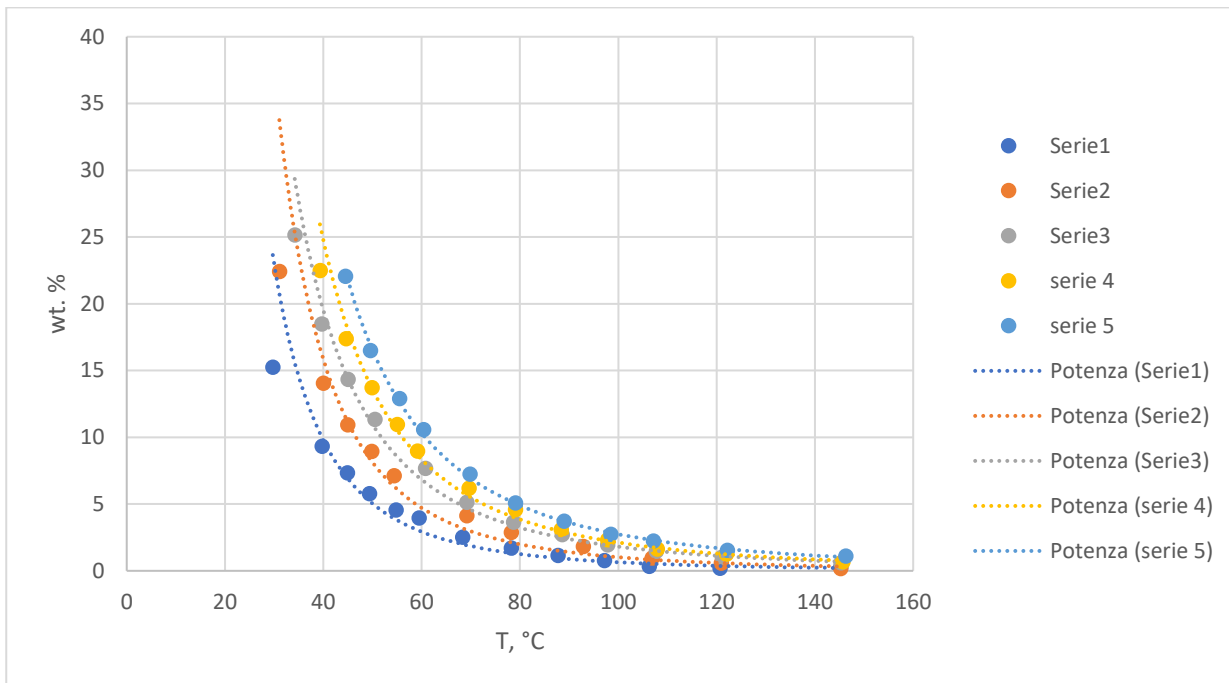
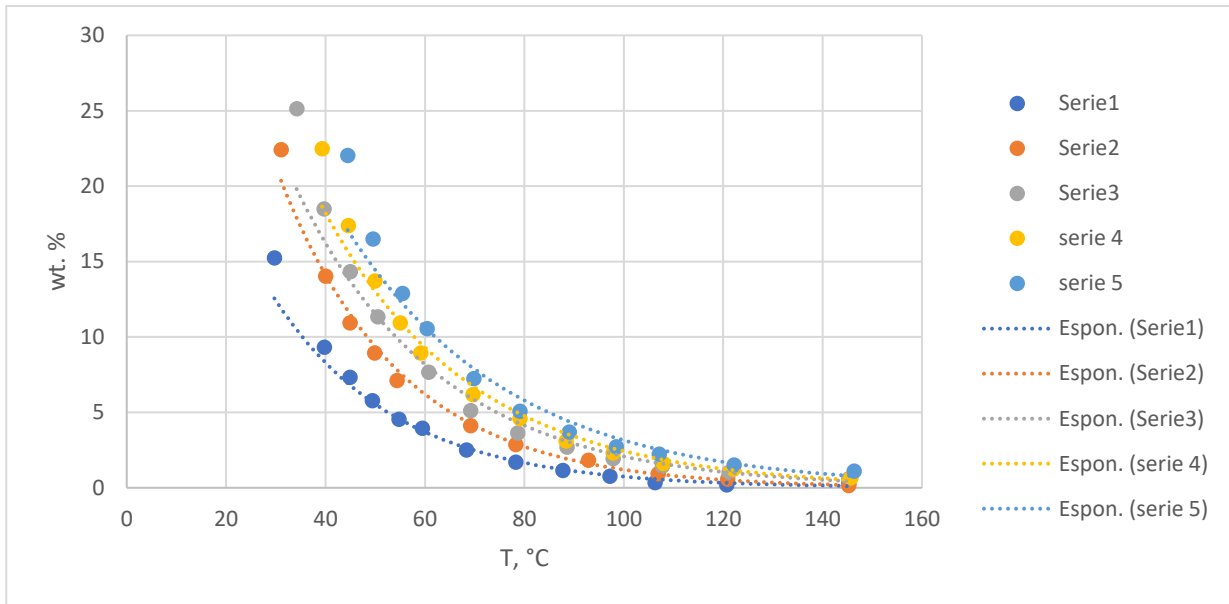
d'acqua termostata. In seguito, sono stati rilevati un certo numero di punti di equilibrio misurando la variazione di peso del campione in base alla sua variazione di temperatura (in genere 5-10 K) per misurare in questo modo il secondo punto di equilibrio, fino a determinare l'isobara complessiva di adsorbimento.



Da tali misurazioni si rileva che le curve sperimentali dell'adsorbimento di acqua su Siogel mostrano una diminuzione graduale dell'assorbimento dell'acqua con l'aumento della temperatura e la riduzione della tensione di vapore



Si è provato, pertanto a fare il percorso inverso cioè di estrarre questi dati attraverso un'applicazione di estrazione di dati (Web Plot Digitizer) e si è cercato di creare delle linee di tendenza su Excel, usando sia un'interpolazione esponenziale che potenziale, i risultati sono riportati sotto; ma si può constatare che in entrambi i casi il fitting non è come desiderato, in quanto entrambe le curve (soprattutto le esponenziali) non riescono ad interpolare bene i dati.



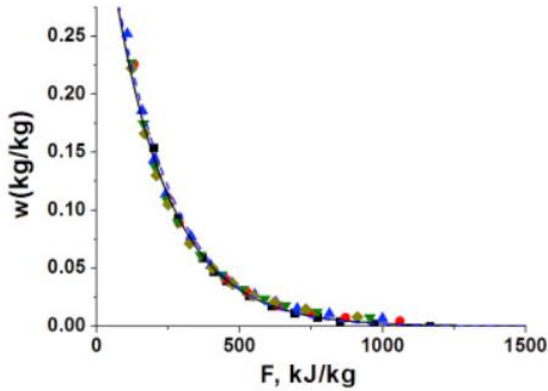
Comunque, questi dati possono essere presentati come assorbimento all'equilibrio w [kg/kg] rispetto al potenziale di Dubinin-Polanyi $F = -RT \ln\left(\frac{P_{H_2O}}{P_S}\right)$, dove P_S è la pressione del vapore saturo alla temperatura T . Se si considera la "curva di adsorbimento invariante della temperatura" i dati a diversa T giacciono sulla stessa curva (vedi figura sotto). Perciò, l'equilibrio dipende da un solo parametro (ossia F) e non da due (T e P_{H_2O}). Per cui il carico w può essere descritto in modo preciso con la seguente espressione esponenziale

$$w \left[\frac{kg}{kg} \right] = w_o \exp(-b F)$$

Dove $w_o = 0,4031 \frac{kg}{kg}$ e $b = 0,0051 \text{ kg/kJ}$ e sono determinati dai dati di equilibrio sperimentale. Tale approssimazione a due parametri è stata confrontata con quella standard di Dubinin-Astakhov

$$w \left[\frac{kg}{kg} \right] = w_o \exp \left[- \left(\frac{F}{E} \right)^n \right]$$

Dove i tre parametri di adattamento valgono rispettivamente $w_o = 0,38 \frac{kg}{kg}$, $E = 220 \frac{kJ}{kg}$ e $n = 1,1$.



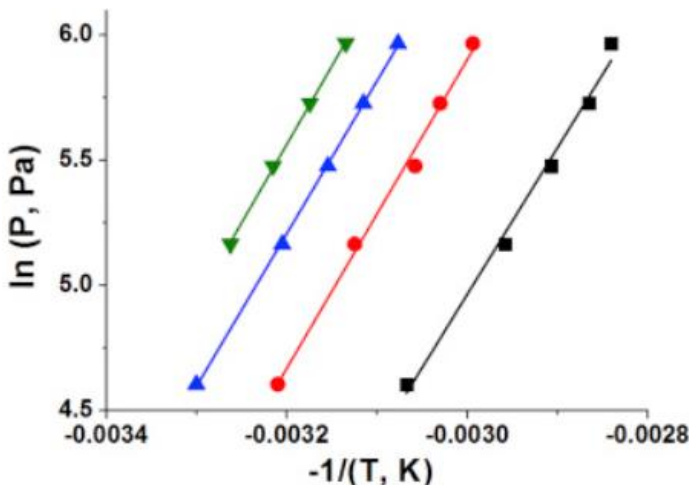
Si è scoperto che entrambe le approssimazioni hanno circa le stesse deviazioni standard. Solo il parametro w_o ha significato fisico, cioè indica la massima massa d'acqua che può essere assorbita.

È interessante ricordare che l'adsorbimento di acqua sulla silice RD Fuji possono essere descritti dall'equazione

$$w \left[\frac{kg}{kg} \right] = w_o \exp (-b F)$$

Con $w_o = 0,413 \frac{kg}{kg}$ e $b = 0,005536$ e questi parametri si avvicinano alla Siogel. In conclusione, le proprietà di assorbimento dell'acqua della silice fuji RD e della silice Siogel sono simili.

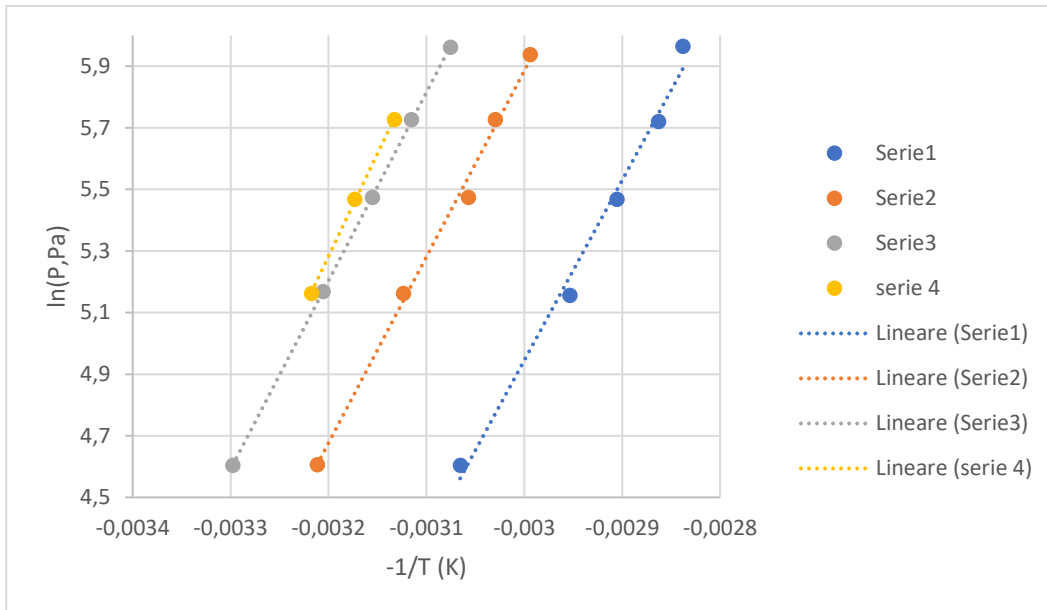
Gli isosteri di adsorbimento di acqua su Siogel sono delle linee rette nella presentazione $\ln(P_{H2O}) - \left(-\frac{1}{T}\right)$,
 $\ln(P_{H2O}) = A(w) + \frac{B(w)}{T}$.



Isosteri di assorbimento dell'acqua su Siogel a:

- 0,05 kg/kg in nero
- 0,10 kg/kg in rosso
- 0,15 kg/kg in blu
- 0,20 kg/kg in verde

Anche in questo caso si è cercato di vedere come funziona il fitting usando l'approssimazione lineare su Excel. In questo caso a differenza del caso prima Excel da dei risultati soddisfacenti come si può vedere nel grafico di seguito.



I coefficienti A e B sono riportati nella seguente tabella in funzione del prelievo di acqua. La pendenza B(w) consente il calcolo del calore isosterico dell'adsorbimento dell'acqua $\Delta H_e = -B(w)R$, dove R è la costante universale del gas. Il calore di adsorbimento isosterico è quasi costante con $w = 0,05 - 0,2 \frac{kg}{kg}$ e pari a $(50,5 \pm 1,8) \frac{kJ}{mol}$.

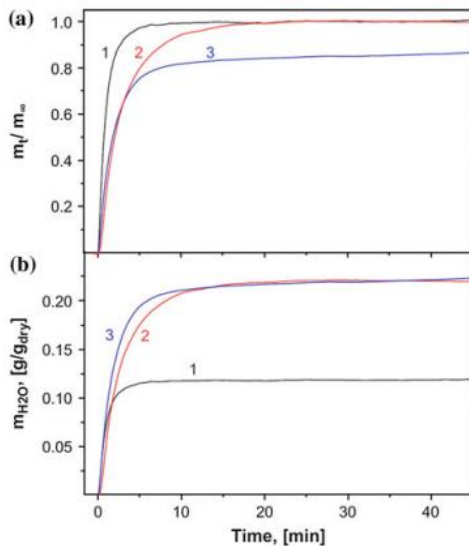
w, kg/kg	A	B, K
0.05	22.5	5858
0.10	24.4	6166
0.15	24.7	6096
0.20	25.6	6261

Tali dati di equilibrio sono usati per tracciare un ciclo di CA a tre temperature (3T) per determinare le pressioni e temperature al contorno del ciclo.

3.2 Dinamica dell'adsorbimento dell'acqua

Numerosi studi sono stati fatti presso l'istituto di Catalisi di Boreskov (Novosibirsk, Russia) con lo scopo di comparare le proprietà cinetiche di assorbimento dell'acqua dei vari adsorbenti promettenti per l'AHT.

Sono stati considerati tre adsorbenti d'acqua (ad esempio gel di silice Fuji RD, composito SWS-1L e Mitsubishi AQSOA™-FAM-Z02) sotto forma di grani sfusi di dimensioni di 0,8-0,9 mm. Sotto è presentata il consumo d'acqua nel tempo in condizioni tipiche di adsorbimento isobarico.



Ci vogliono rispettivamente 101, 307 e 453s (vale a dire circa 2 minuti nel primo caso, poco più di 5 minuti nel secondo caso e quasi 8 minuti nel terzo caso) per raggiungere l'80% dell'equilibrio di assorbimento per il gel di silice. In più sembra che il gel di silice garantisca l'assorbimento dell'acqua più rapido, ma questa è una conclusione superficiale. Il tempo più corto per stabilire l'equilibrio di adsorbimento sul gel di silice è legato al suo più piccolo equilibrio di assorbimento che è 0,12 g/g rispetto al 0,22 g/g per SWS-1L e FAM-Z02. Se ci si limita a un piccolo tempo di adsorbimento ($t < 30$ s), gli adsorbenti studiati hanno circa lo stesso tasso di adsorbimento assoluto che è pari a 0,002 g/s (si veda la figura). Inoltre, la potenza di raffreddamento iniziale per i tre adsorbenti è quasi lo stesso e può raggiungere i 2,5 kW/kg perché l'elevato tasso di adsorbimento iniziale è simile per i tre adsorbenti.

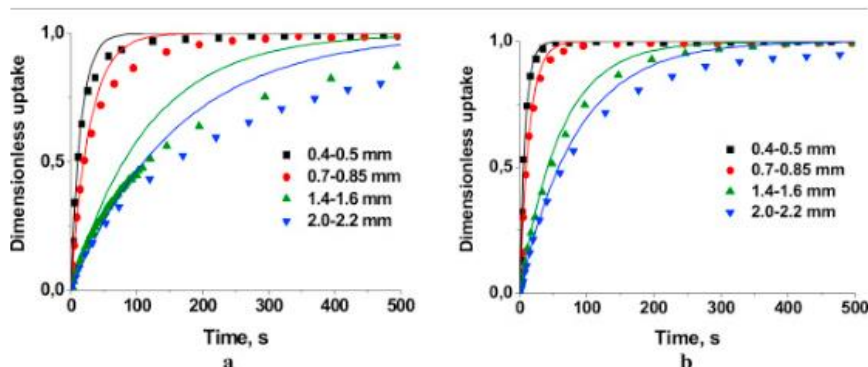
Per la maggior parte della fase di adsorbimento (circa 80-90%) il processo è descritto in modo soddisfacente dalla equazione esponenziale

$$\frac{\Delta m(t)}{\Delta m_{\infty}} = 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

Dove τ è il tempo caratteristico di adsorbimento. Si noti inoltre che il tempo caratteristico non dipende dalla temperatura ma è variabile durante il ciclo di adsorbimento.

3.3 Confronto Siogel e silice Fuji RD

Per dettagliare maggiormente le proprietà dinamiche del Siogel e confrontare con la silice Fuji RD si sono misurate le curve cinetiche di assorbimento dell'acqua su granuli di Siogel di dimensioni varie comprese tra 0,4 mm e 2,2 mm. Sia i processi di adsorbimento che di desorbimento diventano più lenti per i grani più grandi.



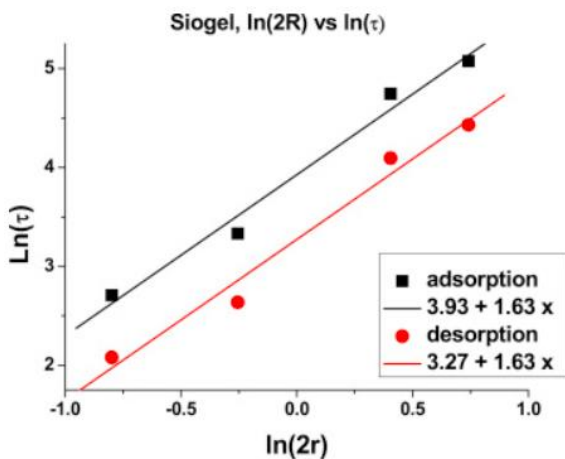
Curva dinamiche di adsorbimento (a) e desorbimento) per varie granulometrie

Partendo da questi dati è possibile valutare la potenza specifica massima $W_{max} [\frac{kW}{kg \text{ di adsorbente}}]$ generata durante le fasi di adsorbimento/ desorbimento nell'evaporatore/condensatore.

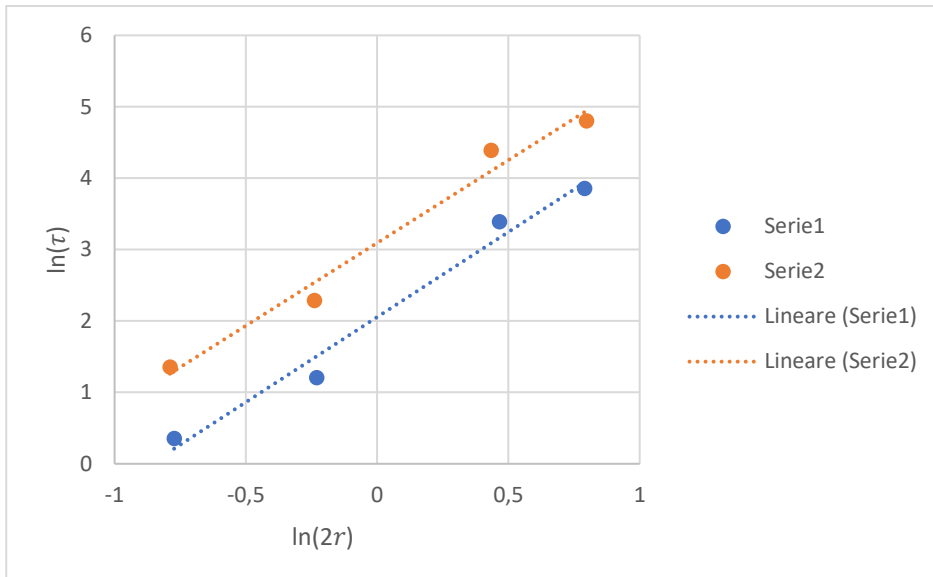
$$W_{max} = \frac{\Delta H \Delta w}{\tau}$$

Dove ΔH è il calore di evaporazione dell'acqua a 10°C (cioè $2477 \frac{J}{g \text{ acqua}}$) per i cicli di adsorbimento o il calore di condensazione dell'acqua a 30°C ($2430 \frac{J}{g \text{ acqua}}$) per i cicli di desorbimento. Per grani più piccoli (0,4-0,5 mm) la massima potenza specifica di raffreddamento/riscaldamento può superare i $10 \frac{kW}{kg}$, nonostante un monostrato di questi grani non sia congegnale per avere COP alto. Invece, per monostrato di granuli più grandi di dimensioni pari a 2,0-2,2 mm che è ottimo per ottenere un COP elevato, si può raggiungere una potenza ragionevole ($W_{max} > 0,9 \frac{kW}{kg}$).

La parte iniziale di tali curve dinamiche può essere descritta dall'equazione $\frac{\Delta m(t)}{\Delta m_{\infty}} = 1 - \exp(-\frac{t}{\tau})$ e il tempo caratteristico esponenziale è usato per tracciare la dipendenza di $\ln(\tau)$ rispetto a $\ln(2r)$. Sembra essere una linea retta con pendenza α pari a $(1,63 \pm 0,10)$ sia per l'adsorbimento che per il desorbimento:
 $\tau \sim r^{1,63}$



Anche in questo caso la linea di tendenza tracciata con Excel si adatta abbastanza bene ai dati sperimentali, infatti non si ha discrepanza tra i due casi.



La variazione della dimensione dei grani è spesso usata per distinguere i contributi dei trasferimenti di calore e massa nei processi di adsorbimento avviati da un aumento della pressione di gas/vapore su un granulo adsorbente. Comunemente, la velocità di adsorbimento sui granuli grandi è controllata dalla diffusione del gas intra-particellare e dal tempo caratteristico $\tau \sim r^2$. Per grani piccoli invece, la velocità del processo è controllata dalla dissipazione del calore dalla superficie esterna del grano e da $\tau \sim r^1$. Il passaggio da $\alpha = 1$ a $\alpha = 2$ è previsto all'aumentare della dimensione del grano. Per l'assorbimento di acqua sui due gel di silice RD, avviato da una rapida variazione della temperatura, l'esponente α è costante per granulometrie di 0,4-2,2 ciò indica che i processi di trasferimento di massa e calore in queste condizioni sono molto accoppiate e non possono essere distinte da una semplice variazione della dimensione dei grani adsorbenti.

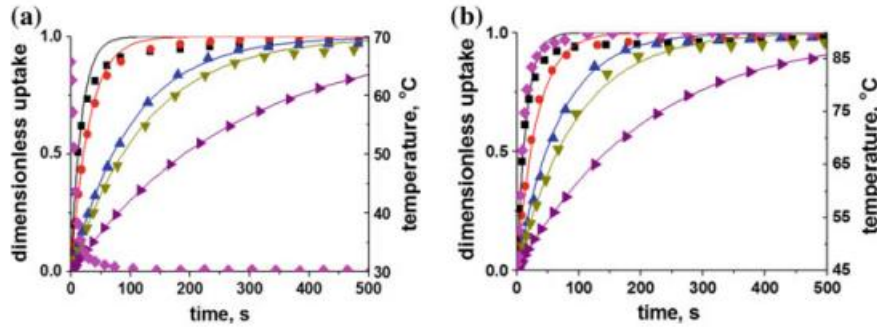
3.4 Dimensione dei grani dell'adsorbente

La dimensione dei grani adsorbenti è un parametro chiave da analizzare sperimentalmente per ottimizzare le prestazioni dinamiche ottenibili dagli adsorbitori. Infatti, sia lo scambio di massa che di calore dentro l'adsorbitore sono influenzati dalla dimensione dei granuli di adsorbente. Nel caso del trasferimento di massa questo è influenzato dalla resistenza intra-granulare legata alla diffusione del refrigerante all'interno del grano stesso nonché dalla resistenza inter-granulare attraverso gli strati adsorbenti. Mentre lo scambio di calore è influenzato da tre elementi:

- 1) la resistenza convettiva/conduittiva dovuta al contatto tra la superficie dello scambiatore e il grano adsorbente;
- 2) la conducibilità termica del grano stesso;
- 3) il contributo convettivo dovuto al flusso di vapore refrigerante.

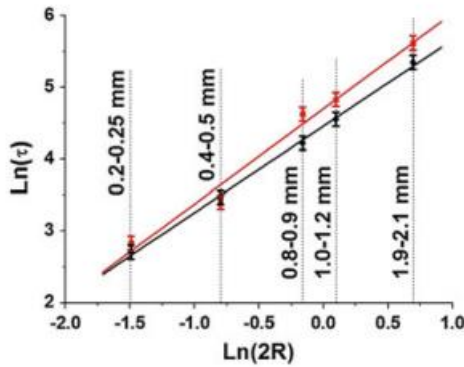
questi contributi sono regolati da leggi fisiche e sono correlati alla dimensione del grano.

L'influenza della dimensione dei grani sulla dinamica di assorbimento dell'acqua è stata eseguita con metodo V-LTJ (Volumetric Large Temperature Jump Method) per monostrato di grani sfusi AQSQA™-FAM-Z02. La seguente figura mostra le curve di adsorbimento e desorbimento per grani sciolti con cinque granulometrie; vale a dire 0,2-0,25 mm, 0,4-0,5 mm, 0,8-0,9 mm, 1,0-1,2 mm e 1,9-2,1 mm e con un salto di temperatura (nel caso di adsorbimento) dai 60°C fino ai 35°C con $p^0 H_2O = cost = 12.3 \text{ mbar}$ e un salto di temperatura dai 46°C ai 90°C ($p^0 H_2O = 42.4 \text{ mbar}$)



L'equazione $\frac{\Delta m(t)}{\Delta m_\infty} = 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$ descrive bene la parte iniziale delle curve di assorbimento e rilascio. Questa approssimazione è ottima per grani grandi.

È ragionevole pensare che i processi sia di adsorbimento che di desorbimento diventano più lenti man mano che i grani dell'adsorbente sono più grandi. Infatti, il grafico $\ln(t) - \ln(2R)$ è una linea retta con una pendenza α pari rispettivamente a 1,33 e 1,20 per l'adsorbimento e il desorbimento; pertanto, il tempo caratteristico di assorbimento può essere scritto come $\tau \sim R^\alpha$.



La potenza massima specifica $W_{max} \left[\frac{W}{g_{adsorbent}} \right]$ generata durante la fase di adsorbimento e desorbimento nel condensatore/ evaporatore, è mostrata nella seguente tabella, per le varie granulometrie.

Grain size, mm	Run	τ , s	$\tau_{0.5}$, s	$\tau_{0.8}$, s	$\tau_{0.9}$, s	W_{max} , kW/kg	$W_{0.8}$, kW/kg	U , W/(m ² K)	S/m , m ² /kg
0.2-0.25	Ads	17	12	38	74	25.3	11.5	100	7.0
	Des	15	10	29	57	26.7	15.1	87	
0.4-0.5	Ads	30	22	54	88	14.7	8.1	118	3.5
	Des	32	21	49	79	14.5	8.9	94	
0.8-0.9	Ads	102	72	161	220	4.5	2.7	72	1.75
	Des	68	50	106	150	7.7	4.1	100	
1.0-1.2	Ads	125	87	201	288	3.2	2.2	66	1.35
	Des	95	66	153	219	5.1	2.9	86	
1.9-2.1	Ads	275	190	443	634	1.7	1.0	60	0.77
	Des	210	146	338	484	2.5	1.3	74	

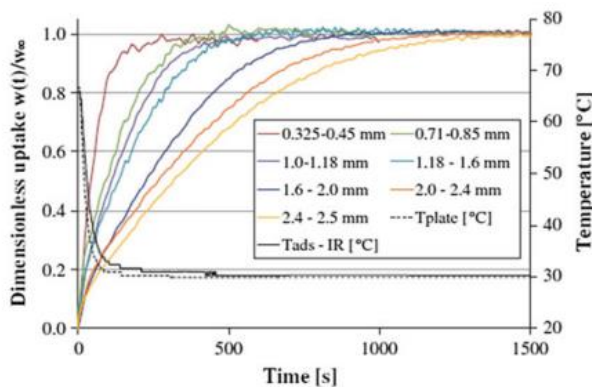
Per la configurazione monostrato del letto adsorbente piatto, si ha il regime "grain size sensitive" (letteralmente sensibile alla granulometria), poiché la potenza specifica massima $W_{max} \sim \frac{1}{\tau} \sim R^{-\alpha}$ si riduce per i grani più grandi. In più W_{max} non è più funzione lineare del rapporto (S/m).

Questi due aspetti presentano un'importante differenza tra le configurazioni FAM-Z02 monostrato e multistrato. Nell'equazione, $\tau \sim R^\alpha$, l'esponente α è costante per granuli di dimensione 0,20-2,1 mm. Ciò

potrebbe indicare che dato un T iniziale i processi di trasferimento di massa e calore non possono essere distinti da una semplice variazione della dimensione dei granuli, come avviene per l'adsorbimento isotermico del gas avviato da un salto di pressione iniziale del gas sul grano. In questo caso, infatti, la velocità di adsorbimento nei grani adsorbenti è governata dalla diffusione del gas intra-granulare e dal tempo caratteristico $\tau \sim R^2$. Mentre per i grani piccoli, la velocità del processo è controllata dalla dissipazione di calore dalla superficie esterna del grano $\tau \sim R^1$.

Se questi meccanismi di trasferimento sono indipendenti, un salto da $\alpha = 1$ a $\alpha = 2$ deve esserci all'aumentare della dimensione dei grani.

Per una configurazione monostrato l'influenza della granulometria è mostrata nella seguente figura, dove le curve cinetiche di adsorbimento sono rappresentate come l'assorbimento adimensionale dell'acqua $w(t)/w_\infty$ rispetto al tempo, dove $w(t)$ è l'assorbimento istantaneo e w_∞ è l'assorbimento di equilibrio.



Per i granuli più piccoli la cinetica di adsorbimento è più veloce perché il trasferimento di massa e calore è favorito da resistenze complessive più piccole.

Almeno l'80% dell'assorbimento dell'acqua è stato descritto in modo soddisfacente dall'equazione esponenziale coi suoi tempi caratteristici così come la potenza specifica di raffreddamento $W_{80\%}$ e W_{max} sono state calcolate per tutti i test effettuati.

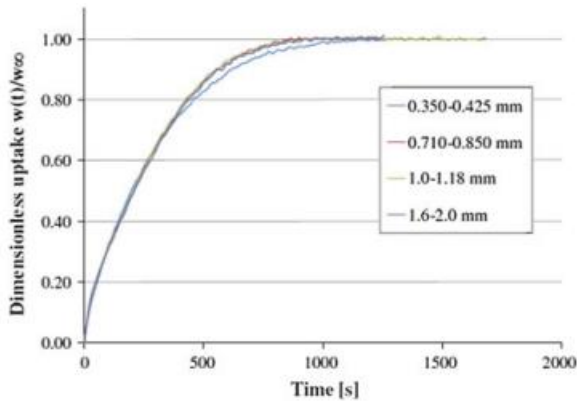
T drop(°C)	d(mm)	τ (s)	$\tau_{0.8}$ (s)	$W_{80\%}$ (W/g)	W_{max} (W/g)
66 → 30	0.350-0.425	62	91	4.40	8.80
	0.710-0.850	124	195	2.10	4.20
	1.000-1.180	162	242	1.65	3.30
	1.180-1.600	189	287	1.58	3.15
	1.600-2.000	288	449	0.87	1.75
	2.000-2.400	383	563	0.69	1.4
	2.400-2.500	449	660	0.56	1.1

I dati dimostrano che questa configurazione è in grado di produrre la massima potenza frigorifera specifica compresa tra 1,1 e 8,8 W/g. In particolare, questa potenza specifica è maggiore per granuli più piccoli, dove si nota che $W_{80\%} = 4,40 \frac{W}{g}$ e $W_{max} = 8,80 \frac{W}{g}$.

Nel caso della configurazione multistrato lo studio è stato effettuato per granulometrie diverse (0,35-0,425 mm, 0,71-0,85 mm, 1,0-1,18 mm, 1,6-2,0 mm) e per tutte le dimensioni S/m è mantenuto costante ($\frac{S}{m} = 1,23 \frac{m^2}{kg}$), il che significa che la massa di adsorbente secca è costante. Ovviamente la riduzione della dimensione dei grani comporta un aumento degli strati, per le quattro granulometrie i numeri di strati sono rispettivamente 8, 4, 2 e 1.

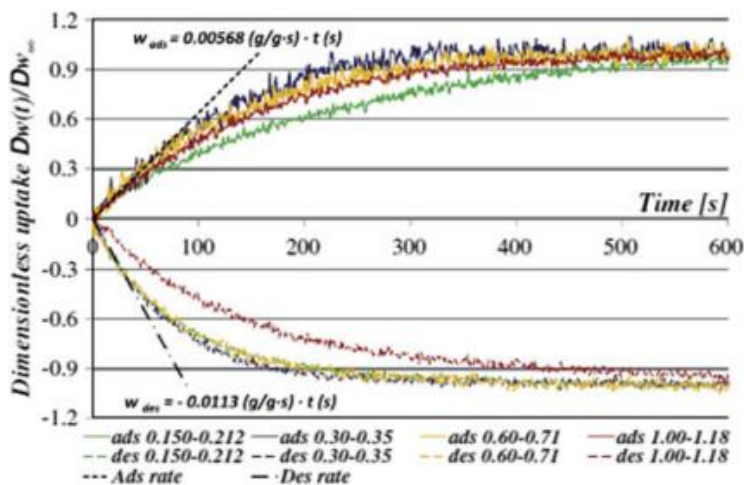
Il grafico seguente (assorbimento adimensionale dell'acqua rispetto al tempo) mostra le curve cinetiche di adsorbimento.

Inoltre, il grafico mostra che a parità di S/m, la cinetica di adsorbimento non dipende dalla dimensione del grano, questo significa che si instaura un regime "grain size insensitive" (letteralmente insensibile alla granulometria), in questa modalità granulometrie diverse hanno la stessa prestazione dinamica a patto che il rapporto S/m sia costante.



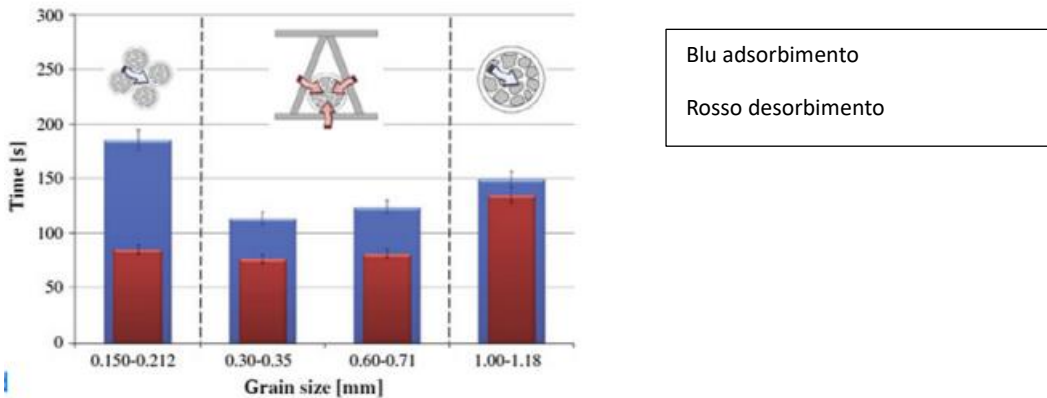
L'effetto della dimensione dei grani sulla dinamica di adsorbimento dell'acqua è studiato anche per una configurazione più complessa del gruppo "adsorbitore-scambiatore" che consiste nel prendere un pezzo piccolo ma rappresentativo dell'adsorbitore riempito con grani sfusi di adsorbente Mitsubishi AQSOA™-FAM-Z02.

Il gruppo adsorbitore-scambiatore è riempito con grani AQSOA™-FAM-Z02 di quattro diverse dimensioni oscillanti tra 0,15 mm e 1,18 mm mentre S/m è circa costante ($2,6 \pm 0,3 \frac{m^2}{kg}$). Dalla seguente figura si nota che tutte le curve sperimentali di ad/desorbimento seguono l'andamento esponenziale descritto dall'equazione $\frac{\Delta m(t)}{\Delta m_{\infty}} = 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$ e hanno pendenza iniziale simile (quindi il tasso di adsorbimento/desorbimento iniziale è lo stesso). L'ultimo aspetto è legato sicuramente allo scambio di calore tra le alette metalliche e l'adsorbente, questo rappresenta la resistenza dominante nel breve periodo; in più questo dimostra il sopra citato "grain size insensitive".



L'Ad-Hex caricato con grani AQSOA Z02 di dimensioni di 1,00-1,18 mm mostra un tasso di desorbimento inferiore a un fattore 1,8. Per cui aumentando la dimensioni delle particelle il trasporto di massa rallenta e

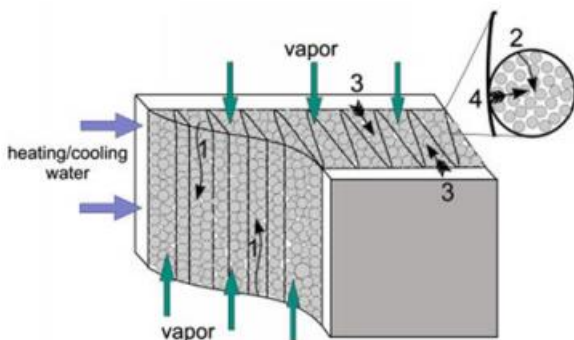
si instaura il regime “grain size sensitive”; la maggiore resistenza intra-granulare per i grani AQSOA Z02 che si oppone al trasferimento di massa genera una diminuzione del tasso di adsorbimento.



Per l’adsorbimento il regime “lumped” (in italiano ammassato) si ha per una granulometria di 0,30-0,71 mm; per granuli più piccoli si ha un rallentamento del tasso di 1,55; questo è imputabile alla ridotta permeabilità del letto e alla resistenza allo scambio di massa tra i grani lungo gli stretti canali triangolari e le alette secondarie. Concludendo, quando la velocità di assorbimento è controllata dallo scambio di calore tra l’adsorbente e il supporto metallico non si osserva nessun effetto sulla dimensione dei grani (“grain size insensitive”); in questa modalità non serve selezionare con precisione la granulometria dell’adsorbente: i grani devono essere sufficientemente piccoli per garantire il regime “lumped”. Usare granulometrie troppo piccole è sconsigliato perché la resistenza diffusiva inter-grano può limitare il processo.

3.5 Geometria dell’adsorbitore

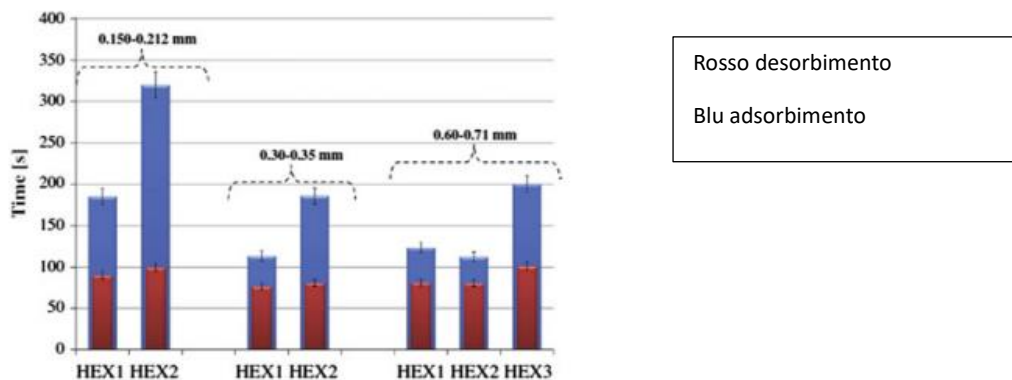
Test sperimentali della dinamica di adsorbimento su configurazioni dell’adsorbitore più realistiche permettono di indagare come la geometria dello scambiatore, in termini di spessore dello strato adsorbente o la lunghezza del canale possono influenzare sia la resistenza di scambio di massa inter-granulare (per esempio lungo la lunghezza dei canali dello scambiatore, o lo spessore dell’adsorbente) che la resistenza al trasferimento di massa intra-granulare (all’interno di ciascun grano) come il trasferimento di calore (tra scambiatore e materiale adsorbente) e di conseguenza influenzare le prestazioni complessive.



La figura mostra il fenomeno di scambio di massa in una vera configurazione a letto adsorbente. La freccia 1 mostra la diffusione interparticellare, la freccia 2 la diffusione intra-particellare, la freccia 3 lo scambio di calore primario tra la superficie di scambio e i grani di adsorbente e la freccia 4 lo scambio di calore secondario tra la superficie di scambio delle alette e i grani adsorbenti. I flussi di acqua e vapore sono incrociati.

3.6 Dinamica di assorbimento dell'acqua

L'effetto della lunghezza del canale dell'adsorbitore è stato studiato per pezzi piccoli ma rappresentativi di uno scambiatore di calore a tubo piatto alettato, ottenuto riempiendo questi piccoli scambiatori con grani sfusi AQSOA™-FAM-Z02. L'analisi, nello specifico è stata effettuata per tre frammenti di scambiatore con aspetti geometrici diversi, W/T (ossia rapporto tra larghezza e spessore) con volume circa costante e il rapporto tra la superficie di scambio (s) e la massa di adsorbente secca (m) pari a circa $2,75 \frac{m^2}{kg}$ ($\frac{S}{m} = 2,75 \pm 0,35 \frac{m^2}{kg}$). La dimensione dei granuli AQSOA Z02 varia tra 0,15 e 1,18 mm; nella figura successiva sono riportati i risultati in termini di tempo caratteristico sia per le fasi di desorbimento che per quelle di adsorbimento.



Per tutti i cicli di desorbimento, il tempo caratteristico è piuttosto simile $\tau_{des} = (85 \pm 12)s$, indipendentemente dalla granulometria e la geometria dello scambiatore; questo conferma inequivocabilmente che la dinamica di desorbimento è indipendente dal rapporto S/m. Il tempo invece si dilata per il gruppo Ad-Hex1 e Ad-Hex2, così come per l'Ad-Hex3 con canali più lunghi. Questa dilatazione del tempo è più pronunciata per i cicli di adsorbimento. Tra l'Ad-Hex1 riempito con grani di 0,30-0,35 mm e con grani di 0,60-0,71 mm e il gruppo Ad-Hex2 riempito con grani di 0,60-0,71 mm non si nota in termini di tempo alcuna differenza, il tempo di adsorbimento corrispondente è infatti pari a $(110 \pm 5)s$. Caricando l'Ad-Hex1 con grani più piccoli di 0,15-0,12 mm e caricando l'Ad-Hex2 con granuli di 0,15-0,35 mm, l'adsorbimento diventa più lento; questo è imputabile all'incremento della resistenza al trasferimento di massa tra i grani lungo gli stretti canali (circa triangolari) tra le alette primarie e secondarie.

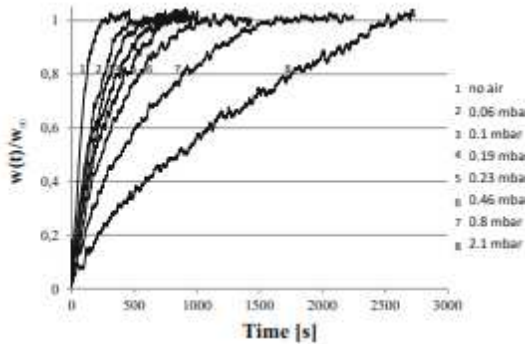
3.7 Effetto dei gas residui

È noto che i gas residui possono influenzare pesantemente le prestazioni degli scambiatori di calore ad adsorbimento. Questi gas possono essere presenti all'interno degli scambiatori per diverse ragioni: aria a cause di piccole perdite, idrogeno a causa della corrosione. Perciò si deve degassare con estrema attenzione gli adsorbitori e l'evaporatore/condensatore sia per garantirne l'avviamento che il corretto funzionamento. I gas residui influenzano la cinetica di assorbimento, in quanto il gas effettivo è spazzato verso la superficie dove si accumula come strato ricco di gas. Il trasferimento del vapore sulla superficie può essere quindi controllato dal processo di diffusione attraverso questo stato. Questo processo è tuttavia più lento rispetto al processo di adsorbimento controllato dalla resistenza di scambio di massa e di calore inter e/o intra-granulari, che sono tipiche per l'adsorbimento del vapore puro in un letto adsorbente.

Sono stati svolti studi sperimentali sull'effetto dei non adsorbibili sulla dinamica di adsorbimento del vapore acqueo, attraverso configurazioni ideali di adsorbitori basate su grani sfusi posti su piastra metallica che funge da aletta di uno scambiatore, così come per frammenti rappresentativi di adsorbitori reali testati per vari AHT. L'effetto dei gas residui è stato studiato per una configurazione Ad-Hex realizzata inserendo grani

sfusi di alluminofosfato AQSOA™-FAM-Z02 all'interno di due scambiatori a tubi piatti alettati fatti in alluminio e con lo stesso tipo di pacco alettato.

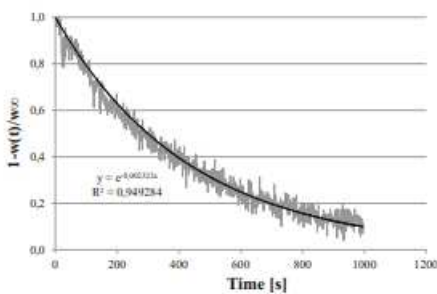
L'effetto dell'aria residua sulla cinetica di adsorbimento è valutato per una pressione che varia tra 0,06 e 2,1 mbar per lo scambiatore uno e tra 0,04 e 1,06 mbar per il secondo scambiatore.



Curve di assorbimento adimensionizzate ($w(t)/w_\infty$), in presenza di aria per HEX1

Nella figura sopra sono mostrate le curve di assorbimento adimensionali per lo scambiatore (Hex1) a diverse pressioni dell'aria e si nota che il processo di adsorbimento diventa più lento a causa della presenza di aria residua.

Inoltre, per qualunque contenuto d'aria, le curve di assorbimento $w(t)/w_\infty$ sono esponenziali come mostrato sotto, dove è riportata la curva di approssimazione per $p_{aria} = 0,46 \text{ mbar}$.



Approssimazione esponenziale della curva cinetica a $p_{aria} = 0,46 \text{ mbar}$

La dipendenza del tempo di assorbimento dalla pressione parziale dell'aria così come la sua approssimazione lineare è riportata per entrambi gli scambiatori.

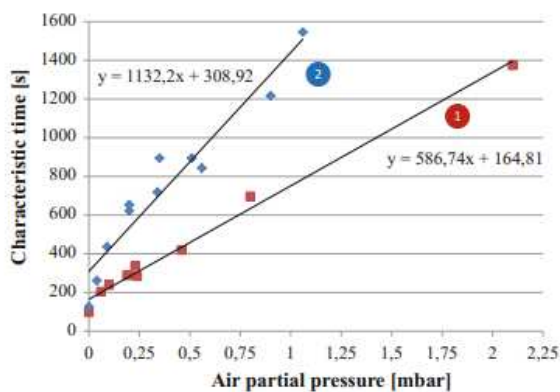


Grafico tempo caratteristico-pressione parziale dell'aria per i due scambiatori

Vale la pena notare che il rallentamento diventa importante per p_{aria} a partire già da 0,04-0,06 mbar dove il tempo caratteristico aumenta di un fattore 1,5-2 per entrambi gli scambiatori testati. Perciò la prima conclusione importante è che quantitativi di aria anche molto piccoli nelle componenti di un'unità di aria

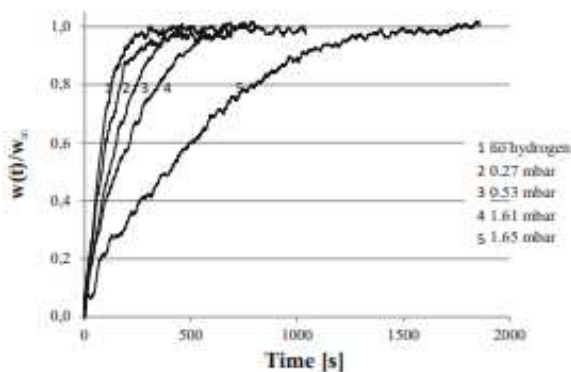
condizionata (AC) peggiora notevolmente la dinamica della fase di adsorbimento isobarico e quindi la potenza frigorifera dell'unità.

Da questa prima conclusione viene data una prima raccomandazione: è necessario effettuare un degassaggio sia degli adsorbitori che dell'evaporatore/condensatore prima di avviare il sistema AHT per raggiungere un basso livello di aria residua. In più a causa delle piccole perdite e di un desorbimento molto lento dell'aria dall'adsorbitore, si deve effettuare un degassaggio periodico dell'unità AHT durante il suo utilizzo a regime. La figura sopra mostra anche che il tempo di assorbimento caratteristico è funzione della pressione dell'aria residua; a $p_{aria} > 0,05 - 0,10 \text{ mbar}$ il crescente tempo caratteristico può essere descritto dalla seguente funzione lineare

$$\tau = \tau_0 + Bp_{air}$$

Dove le costanti τ_0 e B dipendono dalla geometria dello scambiatore. Entrambi le costanti sono circa due volte più grandi per lo scambiatore due che mostra maggiore sensibilità all'aria residua. Ciò è indicativo del fatto che l'aria influenza principalmente il trasferimento di vapore piuttosto che il trasferimento di calore nell'adsorbitore. Anzi, le superfici attive nel trasferimento di calore (S_{ht}) per i due scambiatori sono molto simili, mentre le superfici attive nel trasferimento di massa (S_{mt}) sono diverse. Essendo che $\frac{S_{mt}(hex1)}{S_{mt}(hex2)} = 2$, per cui si può ipotizzare che $\tau \sim (\frac{1}{S_{mt}})$. Pertanto, l'aria si concentra vicino alla superficie esterna (o di trasferimento di massa) dello scambiatore, coperta dalla rete metallica, bloccando un passaggio diretto del vapor d'acqua all'assorbente, in modo che le molecole di vapore debbano diffondersi attraverso un sottile strato d'aria per raggiungere i granuli dell'assorbente. Da qui si ottiene la seconda raccomandazione che riguarda la progettazione del gruppo "adsorbitore-scambiatore", cioè quella di massimizzare l'area di trasferimento di massa, minimizzando la possibilità di blocco a causa del gas residuo.

È stata anche studiata l'effetto dell'idrogeno (H_2) sulla cinetica di assorbimento (in questo caso sullo scambiatore uno, cioè HEx1), questo test è stato fatto per una pressione dell'idrogeno compresa tra 0,27 e 3,0 mbar.



Come si nota in figura sopra, le curve di assorbimento sono esponenziali e anche la presenza di idrogeno rallenta il processo di assorbimento.

L'influenza dell'idrogeno residuo, tuttavia è meno forte rispetto all'aria, e per lo scambiatore uno $B(H_2)$ è uguale a $(155 \pm 20)s/mbar$.

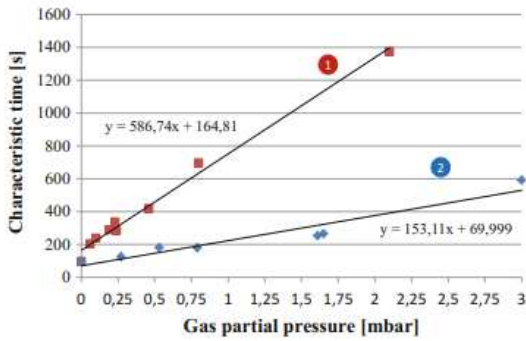


Grafico tempo di adsorbimento rispetto alla pressione parziale del gas residuo per:

- 1-aria
- 2-idrogeno

Il rapporto sperimentale vale $\frac{B(aria)}{B(H_2)} = 3,77$ che è un valore prossimo al rapporto delle diffusività effettive $\left(\frac{cm^2}{s}\right)$ nella miscela binaria "aria-vapore"

$$D_a = \frac{292}{[p(H_2O) + p_{air}]}$$

E nella miscela binaria "idrogeno-vapore"

$$D_h = \frac{1136}{[p(H_2O) + p_{air}]}$$

Dove:

- 1) le pressioni parziali del vapore, dell'aria e dell'idrogeno sono espresse in mbar
- 2) il rapporto $\frac{D_h}{D_a} = 3,89 \approx \left(\frac{M_{air}}{M_h}\right)^{0,5}$, dove M_{air} e M_h sono le masse molecolari rispettivamente dell'aria e dell'idrogeno

Il minor impatto dell'idrogeno è dovuto probabilmente alla sua maggiore diffusività rispetto all'aria. Questo consente un movimento più rapido dell' H_2 lontano dalla superficie di trasferimento di massa dello scambiatore, favorendo la distruzione dello strato ricco di gas.

3.8 Flusso del fluido termovettore di raffreddamento/riscaldamento

La portata (V) del fluido termovettore esterno (acqua in genere) che scorre nell'adsorbitore può influenzare la dinamica di assorbimento. È stato effettuato uno studio per la dinamica di desorbimento per un adsorbitore basato su un radiatore in alluminio riempito con AQSOA sotto forma di granuli di dimensioni di 0,30-0,35 mm. Si è dimostrato che non si ha alcun effetto per un valore di portata $V > 2,4 \frac{dm^3}{min}$, mentre per valori inferiori è stato osservato un peggioramento della dinamica di desorbimento, sicuramente a causa di un insufficiente trasferimento di calore dal fluido termovettore all'adsorbitore. Estendendo queste considerazioni ad altri gruppi di "adsorbitore-scambiatore", è stato ricavato il flusso termico J(t) tra le alette dello scambiatore e l'adsorbitore. Questo flusso termico in caso di desorbimento si scrive come

$$J(t) = U * S * [T_{fin} - T_{ads}(t)] = U * \left(\frac{S}{m}\right) * [T_{fin} - T_{ads}(t)]$$

Dove U è il coefficiente globale di scambio termico (o trasmittanza) misurato in $\left[\frac{W}{m^2K}\right]$, T_{fin} è la temperatura dell'aletta dello scambiatore e T_{ads} è la temperatura dello strato adsorbente adiacente all'aletta.

Ogni elemento che moltiplica l'equazione sopra influisce sulla portata minima sufficiente. Se si considerano due scambiatori aventi stesso rapporto S/m ma uno dei due è più grande di un fattore N rispetto all'altro; il flusso aumenta di un fattore N a causa della maggiore massa adsorbente (m). Perciò, per l'aumento della

portata, la portata minima sufficiente ($2,4 \frac{dm^3}{min}$) va rapportato alla massa adsorbente, ottenendo così circa $30 \frac{dm^3}{min}$. Si ritiene che questo flusso garantisca un sufficiente apporto/rilascio di calore da/a qualsiasi scambiatore Ad-Hex a tubo piatto alettato con lo stesso adsorbente (lo stesso $[T_{fin} - T_{ads}(t)]$) e geometria dello scambiatore (lo stesso rapporto S/m). Allo stesso modo, il flusso aumenta per gli scambiatori con rapporto S/m maggiore e coefficiente di scambio termico più elevato.

3.9 Ottimizzazione unità "Adsorbente/Scambiatore di calore"

Sebbene negli anni siano stati compiuti progressi significativi, la tecnologia AHT rimane ancora incompiuta e costosa, per cui ancora c'è ampio margine di miglioramento. Il miglioramento riguarda, innanzitutto, il potenziamento delle dinamiche AHT, come il tasso di adsorbimento e desorbimento, ma anche la potenza specifica, che è il principale parametro per valutare la prestazione dinamica dell'AHT. Per cui sono necessarie ulteriori attività di ricerca e sviluppo per rendere vantaggioso e più ecologica la tecnologia AHT rispetto ai competitor tradizionali. Ottimizzare la prestazione dinamica dell'AHT è un compito polivalente che comprende anche il miglioramento del gruppo "adsorbente-scambiatore di calore". Due configurazioni di base dell'Ad-Hex sono state testate su scala di laboratorio e commerciale cioè

- a) letto di grani adsorbenti sfusi che entrano in contatto con lo scambiatore
- b) strato adsorbente consolidato attaccato/incollato alla superficie dello scambiatore

Si dettaglia la prima configurazione per diverse ragioni:

- 1) è semplice nella realizzazione e garantisce un buon trasporto del vapore tra grani. È economico, non ha leganti e non necessita di manutenzione sofisticata dovuti al possibile rilascio di gas non condensabili da parte del legante durante il funzionamento
- 2) molti studi sperimentali ottenuti per grani sfusi di molti adsorbenti promettenti per l'AHT hanno dimostrato che questa configurazione può fornire potenza specifica di 2-2,5 kW/kg, mentre la potenza iniziale può superare i 10 kW/kg; questi valori sono promettenti per la progettazione di unità AHT compatte ed efficienti
- 3) si è dimostrato che per le due configurazioni menzionate, sia il COP che la SCP (Specific Cooling Power, vale a dire la potenza specifica di raffreddamento) erano significativamente più grandi per la configurazione a grani sfusi rispetto a quella rivestita; in termini di COP si ha 0,4 nel primo caso e 0,24 nel secondo, mentre in termini di SCP si parla di $212 \frac{kW}{m^3}$ in un caso e nell'altro $93 \frac{kW}{m^3}$.

Perciò, consideriamo il solo caso il trasferimento di massa e calore sul lato solido (letto di grani sfusi), supponendo che il trasferimento di calore sul lato liquido sia sufficientemente veloce.

Si prevede che i principali progressi nel miglioramento delle prestazioni dinamiche dell'AHT derivano da un'ottimizzazione adeguata del gruppo "Adsorbente-Scambiatore di calore". L'adsorbente è una componente importante di qualsiasi unità AHT e di conseguenza dev'essere in armonia con tutte le altre componenti, con le condizioni al contorno del ciclo e la strategia di gestione del ciclo. Considerando la configurazione a grani sciolti si cerca di rispondere alle seguenti domande pratiche:

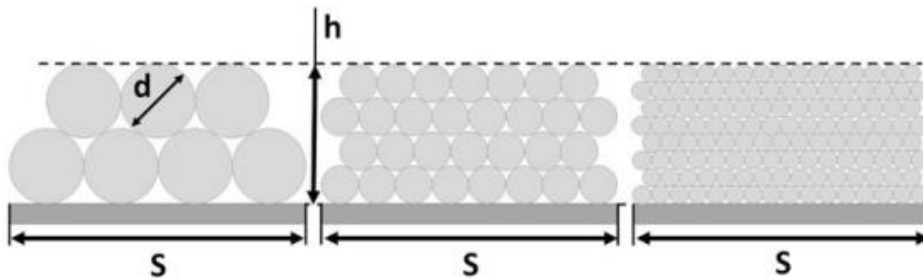
- 1) Quale può essere la granulometria ottimale degli adsorbenti?
- 2) Quale può essere la massa adsorbente ottimale per tot m^2 di scambio termico?

3.10 Granulometria dell'adsorbente

È chiaro che la dinamica di adsorbimento su singolo grano poroso dipende fortemente dalla dimensione del grano. Per l'adsorbimento del gas avviato da un incremento di pressione del gas sul grano, la velocità di adsorbimento nei grandi grani adsorbenti è controllata dalla diffusione del gas intra-particellare e dal tempo

caratteristico $\tau \sim R^2$. Per grani piccoli, invece, la velocità del processo è controllata dalla dissipazione del calore dalla superficie esterna del grano e da $\tau \sim R^1$. Un graduale superamento di questi limiti si osserva all'aumentare della dimensione del grano e questo consente di distinguere i contributi di trasferimento di massa e di calore.

Sorprendentemente, nel caso di letto piatto a grani sfusi è stato dimostrato che si instaura un regime "insensibile alla granulometria", e questo è stato dimostrato sperimentalmente per l'adsorbimento e desorbimento di acqua e metanolo. In questo regime la dinamica di adsorbimento del letto non dipende dalla dimensione dei granuli adsorbenti se il rapporto S/m è costante per vari letti.



Per esempio, nel caso di adsorbimento di acqua sul gel di silice Fuji, è stato osservato che questo regime si instaura per granulometrie inferiori a $d < 8$ mm e $(S/m) > 1,0-1,5 \frac{m^2}{kg}$ e per Mitsubishi AQSOA™-FAM-Z02 a $d=0,2-0,9$ mm e $0,44 \leq \left(\frac{S}{m}\right) \leq 1,75 \frac{m^2}{kg}$. Per l'adsorbimento del metanolo sul carbonio AC-35.4, invece la modalità "grain size insensitive" o "concentrata" è stata osservata su tutto il campo sperimentale: $0,3 \leq \left(\frac{S}{m}\right) \leq 3,1 \frac{m^2}{kg}$ e $d = 0,8-4,0$ mm. Sicuramente in questo caso la dinamica di ad/desorbimento è controllato dallo scambio termico tra il metallo e l'adsorbente, mentre l'adsorbimento/desorbimento è sufficientemente veloce da adattarsi facilmente alle variazioni nel trasferimento di calore. Per quanto riguarda invece il regime "grain size sensitive" si realizza per granuli di silice maggiori a 0,8 mm, per i quali la velocità di adsorbimento non è sufficientemente veloce da seguire i cambiamenti del flusso termico che portano a una riduzione del flusso complessivo. Pertanto, la dimensione dei grani assorbenti sciolti dev'essere scelta in modo da realizzare la modalità "grain size insensitive"; in questo modo non è necessario selezionare con precisione la dimensione dei granuli all'interno dell'intervallo indicato.

La modalità "grain size insensitive" si trova anche nei gruppi Adsorbitore-Scambiatore più complessi, riempiti ad esempio con grani sfusi AQSOA Z02. Tranne che per i grani più grandi (1,00-1,18 mm) non si riscontra nessun effetto della dimensione del grano sulla dinamica di desorbimento. Per suddette granulometrie il tasso di desorbimento era più lento probabilmente di un fattore 1,8 a causa del lento trasporto del vapore all'interno dei grani. La resistenza del trasferimento di massa intra-grano è probabilmente una ragione della riduzione del tasso di adsorbimento per i granuli AQSOA Z02 della stessa dimensione. Per grani più piccoli invece, è stato rilevato un drammatico rallentamento della velocità (di un fattore pari a 1,55); questo potrebbe essere legato alla ridotta permeabilità del letto e di conseguenza alla resistenza al trasferimento di massa inter-grano lungo gli stretti canali rettangolari tra le alette secondarie; tale resistenza è assente nella configurazione Ad-Hex a piastra piatta.

Riassumendo, quando il tasso di assorbimento è controllato dal trasferimento di calore tra l'adsorbente e il supporto metallico, non si ha alcun effetto della dimensione del grano e si opera in modalità "grain size insensitive"; in tal caso non serve scegliere con precisione la dimensione dei grani adsorbenti: ma è sufficiente che i granuli siano sufficientemente piccoli per garantire la modalità "concentrata". D'altro canto, usare granuli troppo piccoli è sconsigliato poiché la resistenza diffusiva tra i grani potrebbe

diventare un fattore limitante; per cui un buon compromesso per gli Ad-Hex commerciali è rappresentata da una granulometria di 0,3-0,6 mm, tale dimensione del granulo si è mostrata essere ottimale anche per la silice RD Fuji.

3.11 Rapporto tra Superficie di scambio termico e Massa adsorbente

Lo studio dinamico dell'adsorbimento di acqua, metanolo e ammoniaca su grani sciolti di vari adsorbenti, hanno dimostrato che in configurazione "grain size insensitive", la velocità di assorbimento è proporzionale al rapporto (S/m), dove S è l'area superficiale di trasferimento del calore tra il letto adsorbente e le alette dello scambiatore e m è la massa dell'adsorbente. Usando questo rapporto si può valutare il grado di perfezione dinamica di un'unità Ad-Hex; pertanto, maggiore è questo rapporto, maggiore è la potenza che si può ottenere per unità di massa adsorbente. Per caratterizzare uno scambiatore i rapporti S/V [$\frac{m^2}{dm^3}$] e S/m [$\frac{m^2}{kg}$], si possono usare; considerando che V e M sono rispettivamente il volume e la massa degli scambiatori. È evidente che per realizzare uno scambiatore compatto entrambi i rapporti devono essere massimizzati. Per prototipi AHT, sono stati valutati i valori di (S/m) e (S/V) di quattro diversi tipi tabulati sotto.

HEX type	Finned flat tube	Finned tube, loose grains	Plate	Finned tube, compact layer
Dimensions [mm]	257 × 170 × 27	See text	150 × 150 × 150	See text
Metal mass, M [kg]	0.636	–	9	6.08
Overall volume, V [dm ³]	1.1	33.3 ^a	3.37	8.6
Typical adsorbent mass, m [kg]	0.4	22	0.75	1.75
Mass metal/mass adsorbent, M/m	1.81	–	12	3.5
Heat transfer surface, S [m ²]	1.66	35.4	1.35	1.7
Ratio S/V [m ² /dm ³]	1.51	1.06	0.40	0.20
Ratio S/m [m ² /kg]	~4	1.61	1.80	0.97
Prototype specific power W _p , [kW/kg]	0.4	0.25	0.6	1.2 ^c
			1.3–2.6 ^b	0.3 ^d
Estimated power $\overline{W}_{0.8}$, [kW/kg]	2.5	1.0	1.1	0.6
Ratio $W_{exp}/\overline{W}_{0.8}$	0.15	0.25	0.5	0.2

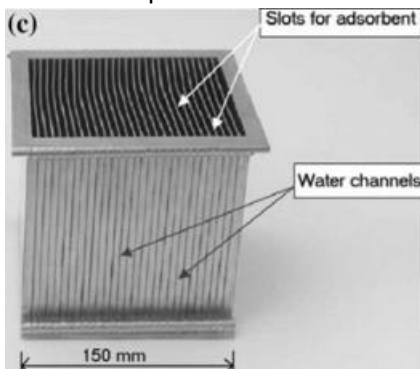
- 1) Il primo è uno scambiatore di calore compatto a tubi piatti alettati testato presso ITAE-CNR, con distanza tra i tubi piatti di 10 mm e tra le alette di circa 2mm. I granelli di adsorbente d'acqua sono in contatto principalmente con le alette che sono elementi secondari di scambio termico. La distanza di trasmissione di calore è solo 0,5-1 mm, mentre il vapore deve penetrare nelle fessure strette ($1 \times 10 \times 27 \text{ mm}^3$) attraverso una distanza massima di 13,5 mm. Questo scambiatore presenta un $(S/m) \approx 4 \frac{m^2}{kg}$, $(S/M) = 2,6 \frac{m^2}{kg}$, $(S/V) = 1,51 \frac{m^2}{m^3}$ e il rapporto $\frac{\text{massa adsorbente}}{\text{massa Hex}} > 0,5$;



- 2) Il secondo è uno scambiatore di calore a tubi alettati, in cui ciascun tubo è lungo 1230 mm con uno spazio tra le alette di 2,5 mm; ciascuna aletta ha uno spessore di 0,3 mm e un'altezza di 23 mm. L'adsorbente composito dell'acqua, avente diametro delle particelle da 0,5 mm a 1mm, riempie i canali tra le alette. La densità dell'adsorbente è di circa 600 kg/m^3 e la massa è di 22 kg; l'area di scambio termico in ciascun tubo alettato è di $35,4 \text{ m}^2$.



- 3) Il terzo è uno scambiatore a piastre realizzato in acciaio inossidabile brasato al nichel e progettato come 29 strati di carbone attivo ognuno di 4mm di spessore. I granuli di adsorbente sfuso sono direttamente a contatto con la piastra a tubo piatto che costituisce il trasferimento di calore primario e non sono installate le alette. La lunghezza del percorso di conduzione del calore attraverso l'adsorbente è di circa 2 mm e insieme a una maggiore conduttività termica dell'adsorbente carbonioso consente un ciclo termico veloce. Nonostante il trasferimento di massa avvenga attraverso le strette fessure ($4 \times 150 \times 150 \text{ mm}^3$) oltre la distanza massima di 75 mm, la velocità del processo non è limitata grazie all'elevata pressione dell'ammoniaca (1-10 bar)



- 4) Il quarto scambiatore consiste in uno scambiatore di calore a tubi alettati con lo spazio tra le alette riempito da uno strato compatto di SWS-1L (CaCl_2 cloruro di calcio confinato nei pori di silice KSK) contenente il 25% in peso di argilla bentonitica come a raccoglitore. Ciascun tubo ha una lunghezza di 560 mm con uno spazio tra le alette di 2 mm; la massa dell'assorbente è 1,75 kg e l'area totale di scambio termico è di $1,7 \text{ m}^2$. Durante la fase di adsorbimento, l'effetto utile istantaneo è stato di 0,3 kW/kg (adsorbente più legante), mentre la potenza istantanea fornita durante il ciclo di desorbimento era di 2,3 kW/kg. La potenza frigorifera specifica calcolata considerando il tempo di ciclo totale (simile a $\overline{W}_{0,8}$) è stato di 0,12 kW/kg.



Per le unità Ad-Hex analizzate, il rapporto S/m è tipicamente $1-4 \frac{m^2}{kg}$. Infatti, per una singola aletta con la superficie S_f ricoperta da entrambi i lati con uno strato di adsorbente dallo spessore L , il rapporto $\frac{S}{m} = \frac{2S_f}{2S_f L \rho} = \frac{1}{\rho L}$, dove ρ è la densità dello strato. Essendo $\rho = 500 - 800 \text{ kg/m}^3$ per i grani sfusi, ci si aspetta che $\frac{S}{m} \approx 5 \frac{m^2}{kg}$ con $L=0,3 \text{ mm}$ e $\frac{S}{m} \approx 1 \frac{m^2}{kg}$ per $L= 1 \text{ mm}$, sempre per grani sfusi. Per strati compatti, dove $\rho = 1000 - 1600 \text{ kg/m}^3$, il rapporto diminuisce.

3.12 Effetto della portata sul fluido termovettore esterno

Il trasferimento di calore sul lato liquido deve essere sufficientemente veloce per trascurare la sua influenza sulla dinamica di adsorbimento. Per pezzi rappresentativi di gruppi di Adsorbitori-Scambiatori reali è stata misurata la portata minima di fluido termovettore che garantisce il più rapido trasferimento. È stato realizzato per un gruppo Adsorbitore-Scambiatore con granuli AQSOA Z02 di dimensione di 0,30-0,35 mm.

Flow rate, $\text{dm}^3 \text{ min}^{-1}$	<0.1	1.0	1.4	2.4	2.8
Manifold inlet velocity, m/s	0.02	0.21	0.3	0.50	0.59
Reynolds tubes inlet	10	103	145	250	290
$\tau_{des} 80\%$, s	142	105	87	80	82

Dalla tabella si nota che nessun effetto della portata si riscontra per $V \geq 2,4 \frac{\text{dm}^3}{\text{min}}$. A velocità più basse il tempo di desorbimento aumenta in modo graduale, probabilmente a causa di un insufficiente trasferimento di calore dal fluido termovettore al letto adsorbente. Per by-passare questo problema i test sono stati eseguiti a valori di $V = 2,8 \frac{\text{dm}^3}{\text{min}}$; si evince che tale flusso minimo caratterizza le particolari condizioni di Ad-Hex e di ciclo. Per il suo corretto up-scaling a scambiatori più grandi, è utile considerare il flusso di calore $J(t)$ tra le alette dello scambiatore e il letto adsorbente. Tale flusso per il ciclo di desorbimento, può essere scritto come segue:

$$J(t) = U * S * [T_{fin} - T_{ads}(t)] = U * \left(\frac{S}{m}\right) * m * [T_{fin} - T_{ads}(t)]$$

Dove U è il coefficiente di scambio termico globale, T_{fin} è la temperatura dell'aletta e T_{ads} è la temperatura dello strato adsorbente adiacente all'aletta. Ogni termine dell'espressione sopra influisce sulla portata minima; per esempio, se due gruppi differenti di Adsorbitore-Scambiatore che hanno lo stesso rapporto S/m , ma un gruppo Ad-Hex è maggiore rispetto all'altro di un fattore N , allora il flusso aumenta di un fattore N , a causa della maggiore massa adsorbente (m). Perciò, per l'aumento della portata, la portata minima sufficiente ($2,4 \frac{\text{dm}^3}{\text{min}}$) dovrebbe essere correlato alla massa adsorbente, ottenendo in questo modo circa $30 \frac{\text{dm}^3}{\text{min}}$. Si ritiene che questo flusso garantisca un sufficiente apporto/rilascio di calore da/a qualsiasi gruppo

Ad-Hex a tubo piatto alettato avente la stessa differenza $T_{fin} - T_{ads}(t)$ e geometria dello scambiatore (vale a dire lo stesso rapporto S/m).

Allo stesso modo, il flusso incrementa per gli scambiatori con rapporto (S/m) maggiore e con maggior coefficiente di scambio termico. L'effetto della differenza della temperatura $T_{fin} - T_{ads}(t)$ può dipendere dalla forma dell'isobara di adsorbimento.

La portata stimata sopra può essere confrontata con flussi normalizzati calcolato per altri scambiatori a tubi piatti alettati, vale a dire $68 \frac{dm^3}{min}$, $71 \frac{dm^3}{min}$, $54 \frac{dm^3}{min}$. Cioè in queste prove la portata è stata di circa due volte più grande del flusso minimo stimato qua, e questo è imputabile sia al valore S/m più grande dello scambiatore che alla gestione non ottimale delle condizioni operative.

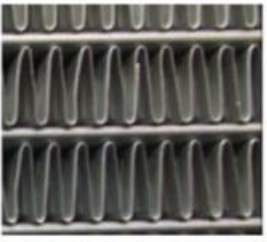

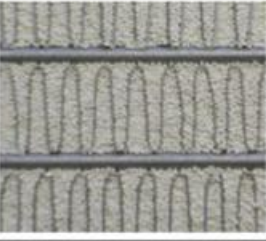
Sono stati talvolta testati due scambiatori riempiti con grani sfusi AQSOA™-FAM-Z02 per la produzione di aria condizionata con adsorbimento; questi avevano rapporti S/m rispettivamente di 1,15 e $2,7 \frac{m^2}{kg}$, pertanto si sono individuate le potenze specifiche del ciclo indicato di 0,7 e 1,8 kW/kg. I valori sperimentali, tuttavia erano più bassi, perché i flussi normalizzati di fluido termovettore ($2,7$ e $6,6 \frac{dm^3}{min kg}$) non erano sufficienti per un efficiente raffreddamento/riscaldamento di questi scambiatori.

Lavorare con un flusso ridotto genera un aumento di NTU (Numero di Unità di Trasporto), il che significa maggiore efficacia dello scambiatore. Inoltre, considerando una reale modalità operativa del ciclo di adsorbimento, ci si può aspettare un COP più grande, grazie alla potenza termica ridotta. In più la quota di energia elettrica risparmiata può essere usata per le pompe che alimentano l'evaporatore/condensatore; quindi, questo espediente può armonizzare tutti i componenti del sistema.

3.13 Strato compatto contro grani sciolti

In letteratura sono considerate e testate due configurazioni base dell'Ad-Hex nei vari prototipi AHT, cioè il letto adsorbente granulato e consolidato. Si considera sola la prima configurazione e il motivo della scelta è legata solo sui risultati del confronto diretto delle due configurazioni. In questo lavoro, i rivestimenti adsorbenti sulle superfici di alluminio sono stati preparati con un metodo dip-coating (rivestimento per immersione) partendo da una sospensione acquosa di silico-alluminio-fosfato, SAPO-34 e un legante a base di silano (SiH_4). Rivestimenti silano-zeolite hanno dimostrato una buona interazione tra il supporto metallico, legante e zeolite. L'equilibrio di assorbimento del vapor d'acqua sul rivestimento risulta essere lo stesso del materiale originale SAPO-34.

Successivamente è stato applicato il rivestimento SAPO su uno scambiatore di calore alettato in alluminio a tubi piatti che realizza un Ad-HEX a grandezza naturale con rivestimento uniforme di adsorbente di spessore di 0,1 mm e rapporto massa/adsorbente pari a 6. La capacità di raffreddamento del gruppo Adsorbitore-Scambiatore è stata misurata da un refrigeratore ad adsorbimento in laboratorio in condizioni operative realistiche per applicazioni di condizionamento dell'aria ($T_{ev} / T_{con} / T_{reg} = 15 / 28 / 90$ °C).

Blank HEX		
Size [mm]	235x157x22	
Metal mass[kg]	0.51	
Volume[dm ³]	1	
HT Area [m ²]	0.94	
Coated adsorber		
Ads. content [kg]	0.084	
M _{met} /M _{ads} [kg/kg]	6	
Coating thickn. [mm]	0.1	
Granular adsorber		
Ads. mass [kg]	0.260	
M _{met} /M _{ads} [kg/kg]	1.96	
Grain size [mm]	0.6-0.7	

L'adsorbitore rivestito ha fornito un'elevata potenza frigorifera specifica di massa ($675 \text{ W}/\text{kg}_{ads}$) in relazione alla massa adsorbente, ma un valore di VCP solo di $93 \text{ W}/\text{dm}^3$ (VCP= Volumetric Cooling Power) relativo al volume complessivo dello scambiatore. D'altro canto, il gruppo Ad-HEX granulato, testato per il confronto ha mostrato un SCP (Specific Cooling Power) leggermente inferiore ($498 \text{ W}/\text{kg}$), ma un VCP di $212 \text{ W}/\text{dm}^3$. La maggior massa scambiata col gruppo Ad-HEX granulato permette di raggiungere anche un COP più elevato (0,40) contro il 0,24 dello scambiatore rivestito; questo è legato a una maggiore influenza della massa metallica.

I risultati dei test inoltre hanno appurato che lo scambiatore riempito di grani sfusi SAPO-34 consentiva di avere potenze specifiche volumetriche più alte e COP molto più grandi rispetto allo scambiatore rivestito. D'altronde l'adsorbitore rivestito mostra una migliore potenza specifica di raffreddamento (della massa) che è importante se il materiale adsorbente è costoso come nel caso di SAPO-34. Un approccio interessante potrebbe essere quello di combinare uno scambiatore rivestito e riempire lo spazio rimanente tra le alette con grani sfusi dello stesso adsorbente o di uno più economico.

3.14 Effetto dei gas residui

In letteratura si trovano pochi riferimenti riguardo l'effetto dei gas non adsorbibili sul processo di trasferimento di massa e calore nei veri refrigeratori ad adsorbimento. I test sono stati eseguiti su due piccoli, ma rappresentativi pezzi di adsorbitori reali con superficie di scambio termico simile e diverse aree di trasferimento di massa a causa dei diversi spessori. Gli adsorbitori vengono riempiti con granuli sfusi dell'adsorbente commerciale AQSOA-Z02 considerato promettente per refrigeratori ad adsorbimento. Si sono ottenuti alcuni risultati importanti:

- 1) A qualsiasi pressione del gas (P_{gas}), le curve di assorbimento sperimentali sono esponenziali;
- 2) La velocità di adsorbimento è molto sensibile ad eventuali tracce di aria residua: anche a $P_{gas} \approx 0,03 - 0,06 \text{ mbar}$ la velocità si riduce di un fattore 1,5-2;

- 3) A $P_{gas} \geq (0,06 - 0,2)mbar$ il tempo caratteristico ha un incremento lineare come $\tau = \tau_0 + BP_{gas}$, dove τ_0 e B dipendono dalla geometria dello scambiatore e dalla natura del gas residuo (aria o idrogeno);
- 4) L'effetto dell'idrogeno è meno drammatico rispetto a quello dell'aria, il rapporto $\frac{B(aria)}{B(idrogeno)} = 3,77$ è vicino al rapporto delle diffusività effettive della miscela binaria "gas-vapore"

Il rallentamento del processo di adsorbimento è causato dalla "spinta" del gas verso la superficie di trasferimento di massa dell'adsorbitore dove si accumula come strato ricco di gas. La minima quantità di aria residua (N_{min}) necessaria per il bloccaggio dello strato ricco d'aria è valutato sviluppando un modello monodimensionale dell'adsorbimento di vapore in presenza di gas. L'adsorbitore si può considerare come superficie piana con l'area esterna (S_{mt}) attraverso la quale l'adsorbente scambia vapore con la fase gassosa. Questa fase gassosa contiene vapor d'acqua con densità molare $C_{v0} [\frac{mol}{m^3}]$ come componente principale e aria residua con densità molare C_{a0} , mentre la densità molare complessiva è costante ($C_0 = C_{v0} + C_{a0}$). Poiché l'adsorbimento comporta la riduzione del numero di moli di vapore acqueo nella fase gassosa, questo fa sì che il flusso di gas sia perpendicolare alla superficie del letto adsorbente.

Tale flusso J [$mol/m^2 s$] ha componenti sia diffusivi che convettivi e può essere descritto come

$$J_{\Sigma} = J_{dif} + J_{conv} = - \left[D_v \left(\frac{dC_v}{dz} \right) + D_a \left(\frac{dC_a}{dz} \right) \right] + v(C_v + C_a)$$

Dove D_v e D_a [$\frac{m^2}{s}$] sono rispettivamente le diffusività del vapore e dell'aria, v [m/s] è la velocità del flusso convettivo e z [m] è la coordinata nella direzione perpendicolare al piano del letto adsorbente. Per gas ideali, si ha $C = \frac{P}{RT}$, dove R è la costante universale del gas e T la temperatura assoluta. L'equazione di cui sopra si può riscrivere usando la legge dei gas ideali come:

$$J_{\Sigma} = - \left(\frac{D_v}{RT} \right) \left(\frac{dP_v}{dz} \right) - \left(\frac{D_a}{RT} \right) \left(\frac{dP_a}{dz} \right) + \left(\frac{v}{RT} \right) (P_v + P_a)$$

O singolarmente per il flusso di vapor d'acqua

$$J_v = - \left(\frac{D_v}{RT} \right) \left(\frac{dP_v}{dz} \right) + \left(\frac{v}{RT} \right) P_v$$

In condizioni stazionarie, quest'ultimo flusso è uguale al tasso di adsorbimento W per trasferimento di massa unitaria, perciò

$$-D_v \left(\frac{dP_v}{dz} \right) = WRT - vP_v$$

La velocità del flusso convettivo, considerando che $J_v = W$ e che le seguenti relazioni valgono per miscele di gas binario $\left(\frac{dP_v}{dz} \right) = - \left(\frac{dP_a}{dz} \right)$ e $D_a = D_v$, si ottiene

$$v = \frac{WRT}{P_{v0} + P_{a0}} = (WRT)/P_0$$

Sostituendo la v nell'espressione $-D_v \left(\frac{dP_v}{dz} \right) = WRT - vP_v$, si ottiene

$$- \left(\frac{D_v}{dz} \right) = \frac{WRT}{(D_v P_0)(P_0 - P_v)} = \frac{P_0 - P_v}{L_0}$$

$L_0 = \frac{D_v P_0}{WRT}$ ha la dimensione di una lunghezza [m] e rappresenta una dimensione tipica dello spazio vicino alla superficie esterna di trasferimento di massa dove la tensione di vapore cambia. Supponendo la

diffusività del vapor d'acqua D_v pari a $2,2 * 10^{-3} \frac{m^2}{s}$; il tasso di adsorbimento iniziale per unità di superficie di trasferimento di massa per lo scambiatore uno (HEX1) $W = W_0/S_{mt}$; può essere ottenuto dal tasso di adsorbimento sperimentale $W_0 = 0,18 \frac{g_{H_2O}}{s}$ misurato a $W_0 = 0$ e $T \approx 320 K$: $W = 9 \frac{g}{(m^2 s)} = 0,5 \frac{mol}{m^2 s}$. Di conseguenza si ottiene $L_0 = 2 * 10^{-3} m = 2 mm$. Quando il flusso di adsorbimento W si riduce, la lunghezza caratteristica aumenta e tende a infinito se $W \rightarrow 0$ che corrisponde a una distribuzione uniforme dell'aria e gradiente zero della tensione di vapore.

La quantità minima di molecole d'aria in moli (N_{min}) contenute all'interno dello strato di transizione di spessore L_0 può essere stimato dalla legge dei gas ideali $P_{av}V = N_{min}RT$, dove P_{av} è la pressione media dell'aria nello strato ($P_{av} \approx \frac{P_0}{2}$) e V è il volume d'aria ($V \approx S_{mt}L_0$):

$$N_{min} \approx \frac{P_{av}V}{RT} = \frac{P_0 S_{mt} L_0}{2RT} = \frac{P_0^2 S_{mt}^2 D_v}{W_0 R^2 T^2}$$

Tale valore si può considerare come la quantità minima di aria necessaria per formare lo strato ricco d'aria (a un flusso di adsorbimento fisso W). Se la quantità totale di aria (N_{tot}) all'interno dell'unità dello scambiatore di calore è molto inferiore a quello minimo ($N_{tot} \ll N_{min}$), lo strato ricco d'aria non si sviluppa e non si verifica nessun rallentamento del processo di adsorbimento.

Pertanto, la prima raccomandazione è quella di mantenere la quantità complessiva di aria all'interno dell'unità AC inferiore a quella dell'espressione sopra. Ciò consente una stima del tasso massimo (A) di perdita d'aria in (mol/anno) che è accettabile per garantire il funzionamento efficiente di un'unità AC per un certo tempo t [anno]: $A = \frac{N_{min}}{t}$ o in termini di incremento massimo della pressione $A_p = \frac{A(RT)}{V_{unit}} \left[\frac{Pa}{[anno]} \right]$, dove V_{unit} è il volume della fase gassosa all'interno dell'unità AC. Quest'ultimo volume comprende i volumi di scambiatore, evaporatore, tubi di collegamento e valvole e si può considerare come volume morto dell'unità AC; ma questo volume "morto" è spesso indesiderato perché causa una riduzione della quantità di adsorbato scambiato.

La formazione dello strato ricco d'aria con la lunghezza caratteristica L_0 concorda col forte aumento del tempo di adsorbimento a pressione atmosferica molto bassa. In condizioni particolari ($N_{min} \approx 500 Pa$, $V \approx S_{mt}L_0$, $T \approx 320 K$), la quantità d'aria che blocca è $N_{min} \approx 7 * 10^{-6} mol$ (o circa $4 * 10^{18}$ molecole d'aria). Il volume complessivo dell'unità era circa $15 dm^3$, e questa quantità d'aria corrispondeva a una pressione parziale dell'aria di (1-2) Pa= (0,01-0,02) mbar. Questo si abbina bene con l'osservazione che l'aumento del tempo di adsorbimento diventa importante già per P_{air} di (0,03-0,06) mbar, in questo range di pressione il valore τ aumenta di un fattore due per lo scambiatore.

Come visto dall'equazione sopra, la quantità di aria che blocca $N_{min} \sim P_0^2 S_{mt}^2$ aumenta in modo importante all'aumentare della pressione totale P_0 e dalla superficie di trasferimento di massa, ovvero S_{mt} . Questo conferma la conclusione per cui quanto più piccola è l'area superficiale di trasferimento di massa, più facile sarà bloccarlo. La dipendenza al quadrato rilevata dalla pressione totale mostra che il gas residuo ha un effetto significativamente inferiore nel caso di metanolo e ammoniaca come fluidi di lavoro. Infatti, per un tipico ciclo di raffreddamento, la pressione nella fase di adsorbimento è 50-100 mbar per il metanolo e di 500-700 mbar per l'ammoniaca, che sono rispettivamente di uno e due ordini di grandezza superiori di quelli per l'acqua. Perciò, la quantità di aria bloccante aumenta di un fattore approssimativamente di 10^2 per il metanolo (CH_3OH) e 10^4 per l'ammoniaca (CH_3).

Quindi, l'aria è concentrata vicino alla superficie esterna (o alla superficie di trasferimento di massa) dello scambiatore e blocca l'accesso diretto del vapor d'acqua all'adsorbitore in modo che le molecole di vapore si diffondano attraverso uno strato d'aria per raggiungere i grani adsorbenti. Infatti, più piccola è la superficie di trasferimento di massa, più facile è bloccarlo. Perciò la seconda raccomandazione riguarda la

progettazione dello scambiatore: è vantaggioso massimizzare l'area di trasferimento di massa riducendo al minimo la possibilità di blocco da parte dei gas residui.

Perciò è consigliabile un degassaggio molto accurato sia dell'adsorbente che dell'evaporatore/condensatore prima di avviare l'unità AC per avere basso livello di aria residua; in più a causa di piccole perdite e di un desorbimento molto lento dell'aria dell'adsorbente un degassaggio periodico dell'unità AC potrebbe essere necessario durante il suo funzionamento; in tal caso si può anche usare un getter per eliminare eventuali tracce d'aria come avviene nei dispositivi elettronici; il getter aiuta a mantenere il vuoto attraverso un forte legame chimico delle molecole d'aria (N_2 e O_2).

3.15 Riallocazione dei tempi di adsorbimento e desorbimento nel ciclo AHT

Molti risultati ottenuti col metodo LTJ hanno suggerito che per un ciclo AHT la durata della fase di desorbimento è di solito più breve di quella di adsorbimento. Perciò, la uguale durata delle due fasi è difficilmente un caso ottimale ed è necessaria una riallocazione per concedere più tempo all'adsorbimento a scapito del desorbimento che si accorcia. Questa modalità di riallocazione è stata effettuata per la prima volta sperimentalmente in un refrigeratore ad adsorbimento a letto singolo; i test hanno confermato che la durata ottimale di desorbimento dovrebbe essere 1,5-2,5 volte più corta di quella di adsorbimento, e per il rapporto ottimale $R = \frac{t_{des}}{t_{ads}}$, sia il COP che la potenza di raffreddamento possono aumentare di 1,5-2 volte rispetto al caso $t_{des} = t_{ads}$.

La proposta di riallocazione delle fasi di adsorbimento e desorbimento provoca pertanto un cambiamento nell'organizzazione del ciclo di raffreddamento, perché ogni adsorbitor ora è collegato a un evaporatore più lungo del tempo di semi-ciclo. Immaginando che il tempo t_{des} sia due volte più breve del tempo t_{ads} ; in tal caso si possono fare le seguenti modifiche del ciclo, in particolare, nel caso della configurazione a due letti sono possibili due modalità:

- 1) Un letto è collegato all'evaporatore dove si produce il freddo; al contempo un altro letto è in fase di rigenerazione ed è collegato al condensatore dove si scarta il calore;
- 2) Entrambi i letti sono collegati all'evaporatore e generano un doppio effetto di raffreddamento

Pertanto, il freddo è generato continuamente in modo che ciascun letto sia collegato all'evaporatore per due terzi del tempo di ciclo (t_{ciclo}) e al condensatore per solo un terzo. In tal caso, per attenuare l'effetto refrigerante prodotto, il refrigeratore potrebbe essere dotato di un'unità intermedia di accumulo di freddo. Per consentire l'uso di un apporto continuo di calore, può essere necessario un accumulo di calore intermedio o un buffer.

Per una configurazione a tre adsorbitori, due letti sono collegati all'evaporatore e generano una potenza di raffreddamento circa costante mentre il terzo letto cede calore al condensatore; in tal caso non serve nessun storage di freddo intermedio. Questa macchina frigorifera è stata progettata per funzionare con un rapporto tra la durata delle fasi di adsorbimento e desorbimento pari a due. I tre adsorbitori sono collegati a un evaporatore singolo e a un condensatore. Ogni adsorbitor è realizzato impiegando due diversi materiali assorbenti in due differenti configurazioni:

- a) Il rivestimento di Mitsubishi AQSOA™-FAM-Z02;
- b) Grani porosi del gel di silice commerciale

Come refrigerante si è optato per l'acqua, mentre la macchina ha sempre funzionato senza alcun recupero di massa/calore.

Una prima campagna di prove è stata effettuata nei laboratori ITAE con banco di prova sviluppato specificatamente per refrigeratori azionati termicamente. Alle condizioni nominali al contorno (cioè $T_H \sim 90$

$^{\circ}\text{C}$, $T_L \sim 18^{\circ}\text{C}$ e $T_M \sim 25^{\circ}\text{C}$), la macchina era in grado di erogare una Potenza Frigorifera Media di 4,4 kW, una VCP di $9,4 \text{ kW}/\text{m}^3$, con un COP di 0,35, mentre il VCP riferita al volume degli adsorbitori (VCP_{Ad-HEX}) era circa $275 \frac{\text{kW}}{\text{m}^3}$. Per esempio, un Ad-HEX su piccola scala usando come assorbente FAM Z02, ha mostrato un rapporto ottimale tra tempo di adsorbimento e desorbimento di 2,5. Sotto questa modalità operativa, è stato in grado di fornire $223 \text{ kW}/\text{m}^3$ di potenza frigorifera a $T_L = 15^{\circ}\text{C}$, $T_M = 35^{\circ}\text{C}$, $T_H = 90^{\circ}\text{C}$ che è abbastanza vicino ai risultati ottenuti per il refrigeratore ad adsorbimento a scala reale a tre letti e addirittura superiori ai risultati ottenuti impiegando un rapporto R pari a 1.

CAPITOLO 4

4.1 Che cos'è lo scambiatore di calore

Col termine scambiatore di calore, si indica una macchina che consente lo scambio tra fluidi che si trovano a diversa temperatura. Sono impiegati negli impianti di riscaldamento e di raffreddamento o refrigerazione sia degli ambienti domestici che per tutti gli ambiti che richiedono uno scambio termico. In campo termotecnico queste apparecchiature hanno importanza rilevante, si pensi al radiatore della macchina, ai termoconvettori impiegati per il riscaldamento ambientale, ai cicli turbogas dove sono usati come condensatori oppure ai condensatori o evaporatori delle macchine frigorifere.

Le famiglie principali di scambiatori sono due:

- 1) Scambiatori a contatto diretto, dove lo scambio termico tra i due fluidi avviene tramite contatto dei due fluidi stessi (esempio torri evaporative)
- 2) Scambiatori a contatto indiretto, dove lo scambio termico tra i due fluidi avviene attraverso una parete solida di separazione tra i due

Sono altresì possibili le seguenti configurazioni:

- 1) Equicorrente, dove i fluidi scorrono in parallelo
- 2) In controcorrente, in cui i fluidi scorrono in direzione parallela ma in senso opposto
- 3) A flusso incrociato, in cui i due fluidi formano circa un angolo retto

In questa tesi si vuole proporre uno scambiatore di calore compatto (controcorrente) liquido-liquido con reticolo giroide realizzato tramite produzione additiva, tale produzione additiva (additive manufacturing) da maggiore libertà nella progettazione geometrica, rispetto alle tecnologie tradizionali che hanno tutta una serie di vincoli sia nella progettazione che nella produzione.

L'additive manufacturing (AM) nota commercialmente come stampa 3D, comprende una serie di processi, tra cui la fabbricazione a filamenti fusi (FFF), la stereolitografia (SLA), il binder jetting (BJ), la fusione multigetto (MJF), il material jetting (MJ), la sinterizzazione laser selettiva (SLS), la fusione laser selettiva (SLM) e la fusione del fascio di elettroni solo per citarne alcune. I progressi fatti nell'AM consentono di realizzare architetture di materiali anche su scala micro e nano fornendo flessibilità e opportunità per affrontare le sfide della produzione.

Come già detto l'AM offre enormi possibilità per la progettazione e innovazione del prodotto; lo scambiatore di calore è un componente funzionale di un sistema termico che facilita un gradiente di temperatura che sia positivo o negativo tramite un flusso direzionale di energia termica tramite una parete termicamente conduttiva, una matrice di accumulo di energia, un'interfaccia fluida o un trasferimento di calore bifase. Spesso i progetti geometrici degli scambiatori sono limitati dalle tecniche di produzione convenzionale; le crescenti richieste di ingegneria leggera e miniaturizzazione hanno dato impulso all'utilizzo di AM nella realizzazione di scambiatori che funzionano spesso meglio degli scambiatori realizzati con tecnologia tradizionale.

Le caratteristiche prestazionali degli scambiatori adatti per la fabbricazione con AM sono governate dalla scelta del materiale e dalla geometria strutturale. Queste scelte talvolta limitano anche la scelta della tecnologia AM e, a loro volta, le più piccole caratteristiche geometriche che possono essere realizzate per gli scambiatori. Le prestazioni e l'efficacia degli scambiatori sono determinate dalla conduttività termica del materiale, dallo spessore della parete di separazione del fluido e della superficie di scambio termico. I metalli, per esempio, per via della loro elevata conduttività termica sono i candidati preferibili per gli scambiatori di calore. Ma se l'obiettivo è realizzare scambiatori leggeri ed economici in grado di offrire maggiore resistenza alle incrostazioni e alla corrosione per fluidi a bassa temperatura, sono presi in considerazione polimeri e compositi polimerici. L'effetto indesiderato della bassa conduttività termica del polimero può essere by-passato con uno scambiatore a pareti sottili, ma d'altro canto si deve garantire l'integrità strutturale delle pareti di separazione dei fluidi sottoposto a una portata/fluxo del fluido. Fortunatamente, le architetture reticolari micro e/o nano possono mitigare la bassa resistenza meccanica dei polimeri in modo tale che la redistribuzione del carico possa essere ottimale.

Nel nostro studio si sono riportate le prestazioni di uno scambiatore di calore compatto di nuova generazione, leggero, a reticolo giroide. La giroide è una geometria di superficie minima tripla periodica (con curvatura media pari a zero) identificata da Alan Schoen nel 1970. Questa giroide viene scelta come superficie estesa non convenzionale per il nucleo dello scambiatore di calore. Tale reticolo giroide liquido-liquido realizzato in polimero avente una certa porosità ingegnerizzata è realizzato con produzione additiva, ha una certa compattezza (in $\frac{m^2}{m^3}$) e ha uno spessore di parete che nel nostro caso varia dai 300 ai 500 μm , cioè vale a dire dai 0,3 ai 0,5 mm e il peso del nucleo dello scambiatore di calore è assai limitato. Essendo la geometria 3D dell'architettura giroide complicata, può essere realizzata con AM. Si può impiegare la tecnologia AM anche per realizzare i collettori, in questo modo collettori e scambiatore sono un'unica unità e non serve in questo modo realizzare guarnizioni che possono determinare eventuali fuoriuscite di aria; il discorso è fattibile solo per evaporatori e condensatori ma non per adsorbitori dove non è possibile realizzare collettore e scambiatore come unica unità.

4.2 Progettazione dell'architettura giroide

La struttura giroidale di Schoen forma un sottoinsieme delle superfici minime triple periodiche che sono note per avere superfici periodiche non auto-intersecanti e molto simmetriche. Tali superfici sono descritte dall'equazione $C = \cos x \sin y + \cos y \sin z + \cos z \sin x$. Sapendo che la dimensione più piccola che può essere stampata con una stampante 3D Asig SLA è 300 μm perciò lo spessore di parete può essere mantenuto a 300 μm .

Siccome lo spessore delle pareti della struttura giroide è mantenuto a 300 μm è importante garantire che le pareti di separazione dei fluidi siano prive di difetti per evitare perdite di fluidi. In più, i reticoli giroidi prodotti con AM possono presentare difetti indotti a seconda della tecnica AM impiegata e della scala della geometria. Essendo complicata un'ispezione visiva dell'unità (a maggior ragione se si realizzano insieme collettori e scambiatori), eventuali difetti possono essere valutati attraverso tomografia computerizzata tridimensionale; queste radiografie consentono di rilevare la presenza di eventuali fori nelle pareti degli scambiatori che possono comportare le perdite di fluidi.

Per verificare l'eventuale presenza di perdite si possono fare anche prove a freddo; queste prove di lavoro consistono nel far passare il fluido di lavoro (cioè acqua) attraverso un solo lato dello scambiatore e non vedendo alcuna fuoriuscita di fluido questo conferma che nello scambiatore di calore non ci sono perdite. L'acqua inizialmente fa fuoriuscire delle bolle d'aria intrappolate dentro lo scambiatore; ci vuole del tempo prima che il flusso non abbia bolle e diventi stabile; osservando poi i contorni delle bolle si capisce l'entità del disturbo impartito dalla struttura giroidea al flusso del fluido; questo disturbo aumenta la velocità di trasferimento del calore forse proprio a causa del disturbo localizzato imposto dalla geometria.

Tale scambiatore giroide è superiore come prestazioni agli scambiatori di calore polimerici, metallici, reticolari sia compatti che non in quanto ha un basso numero di unità di trasferimento (NTU), con $NTU = UA_s / (\dot{m}C_p)_{min}$. L'elevata densità dell'area superficiale della struttura reticolare TPMS, che si verifica in particolare su microscala, migliora le prestazioni di scambio del calore di tale scambiatore giroide micro-architettato. Si può inoltre vedere che la curvatura della geometria TPMS cambia costantemente lungo la direzione del flusso del fluido; la turbolenza impartita localmente induce tortuosità del fluido; portando ad un ulteriore miglioramento delle prestazioni dello scambiatore di calore. Grazie alla geometria giroide è stato provato un miglioramento di quasi il 55% che corrisponde a un NTU del 0,4; oltre ad avere un miglior scambio termico si aggiunge anche la sua compattezza; in genere su uno scambiatore controcorrente per ottenere simili risultati bisognerebbe aumentare le superfici di scambio termico (o aggiungere delle alette con tutti le problematiche/complicazioni che ne derivano) col risultato di avere scambiatori ingombranti e costosi; considerando che il costo di uno scambiatore è proporzionale al costo del materiale e se il materiale impiegato per realizzare lo scambio è importante di conseguenza anche il costo dello scambiatore lo sarà.

4.3 Generazione giroide

La generazione della cella unitaria giroide è stata effettuata attraverso il Software Mathematica usando un certo codice si è generato il giroide con una certa mesh; l'input dato al programma è il seguente

```
Needs["OpenCascadeLink`"];
Needs["NDSolve`FEM`"];
SetDirectory[NotebookDirectory[]];
r = Pi;
f = Sin[x] * Cos[y] + Sin[y] * Cos[z] + Sin[z] * Cos[x];
normal = Grad[f, {x, y, z}];
norm = normal^2 // Total // Evaluate;
(*model=RegionPlot3D[-r<=x<=r&&-r<=y<=r&&-r<=z<=r&&f^2<=0.015 norm, {x,-r,r}, {y,-r,r}, {z,-r,r}, Mesh->None, Boxed->False, Axes->False, PlotPoints->100];*)

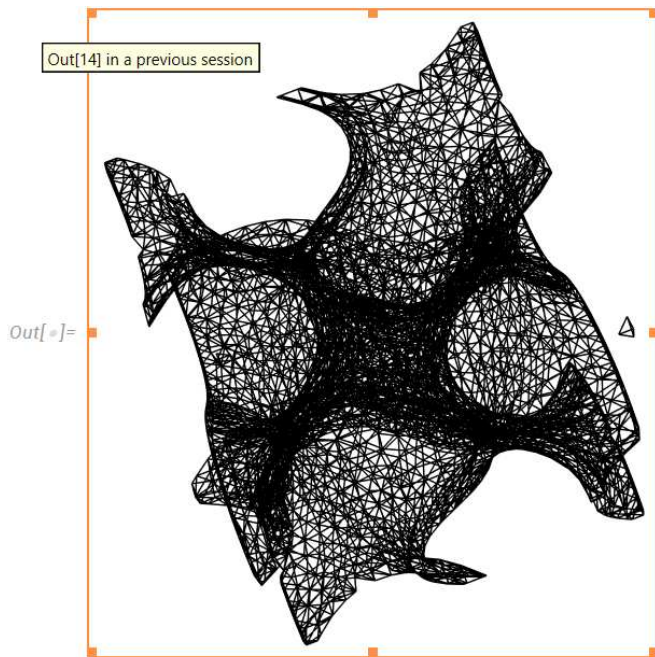
tk = 300; (*thickness of the wall in micron*)
par = Clip[0.0006599358974358980 * tk - 0.00451865384615384000, {0.001, 0.1}] (*parameter to enter corresponding to the wall thickness*)
mxc = Clip[0.00683796856106409000 * tk - 0.42382103990326500000, {0.01, 0.03}]
myreg = ImplicitRegion[f^2 <= par * norm, {x, y, z}];

(*discrgraph=ToElementMesh[ImplicitRegion[f^2<=0.01 norm, {x,y,z}], {{-r,r}, {-r,r}, {-r,r}}, MaxCellMeasure->0.01];*)
discrgraph = ToBoundaryMesh[myreg, {{-r, r}, {-r, r}, {-r, r}}, MaxCellMeasure -> mxc]; (*do not go higher than 0.02 MaxCell measure otherwise*)
Histogram[discrgraph["Quality"]]
discrgraph["Wireframe"]

shape0 = OpenCascadeShape[discrgraph]

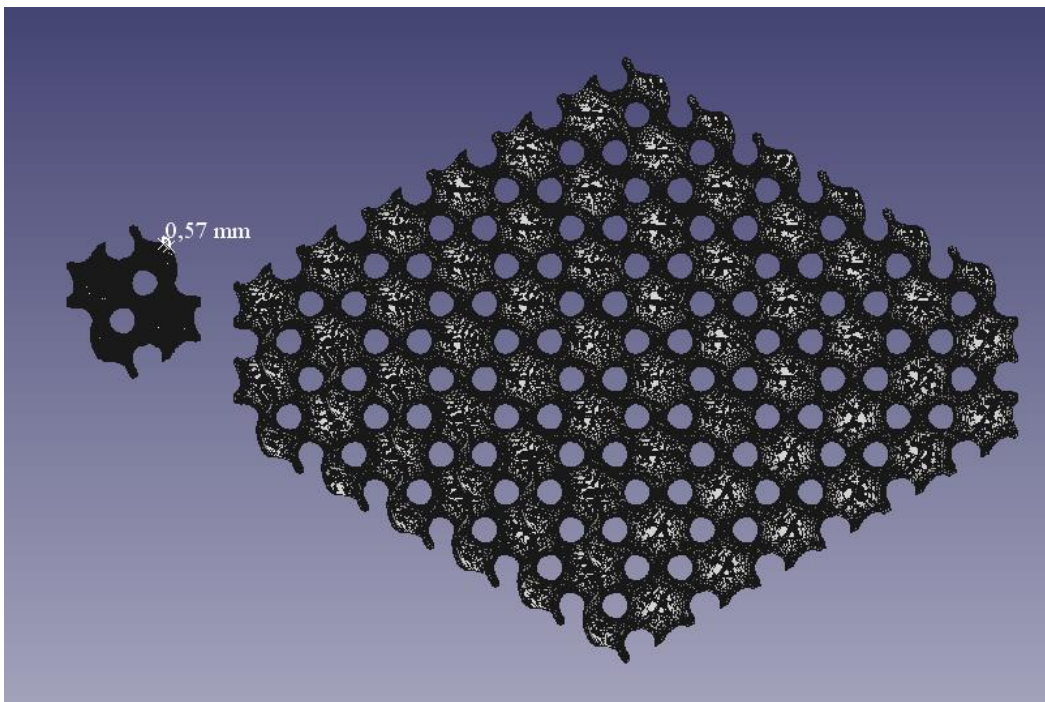
OpenCascadeShapeType[shape0]
filename = "GyroidCell_Wall" <> ToString[tk] <> "micron.step";
OpenCascadeShapeExport[filename, shape0]
```

In questo caso ho imposto uno spessore della parete che divide i flussi di fluido pari a $300\mu m$ (vale a dire $0,3\text{ mm}$), il codice è stato eseguito anche con spessore pari a $500\mu m$. Facendo eseguire il codice si ottiene il seguente output.



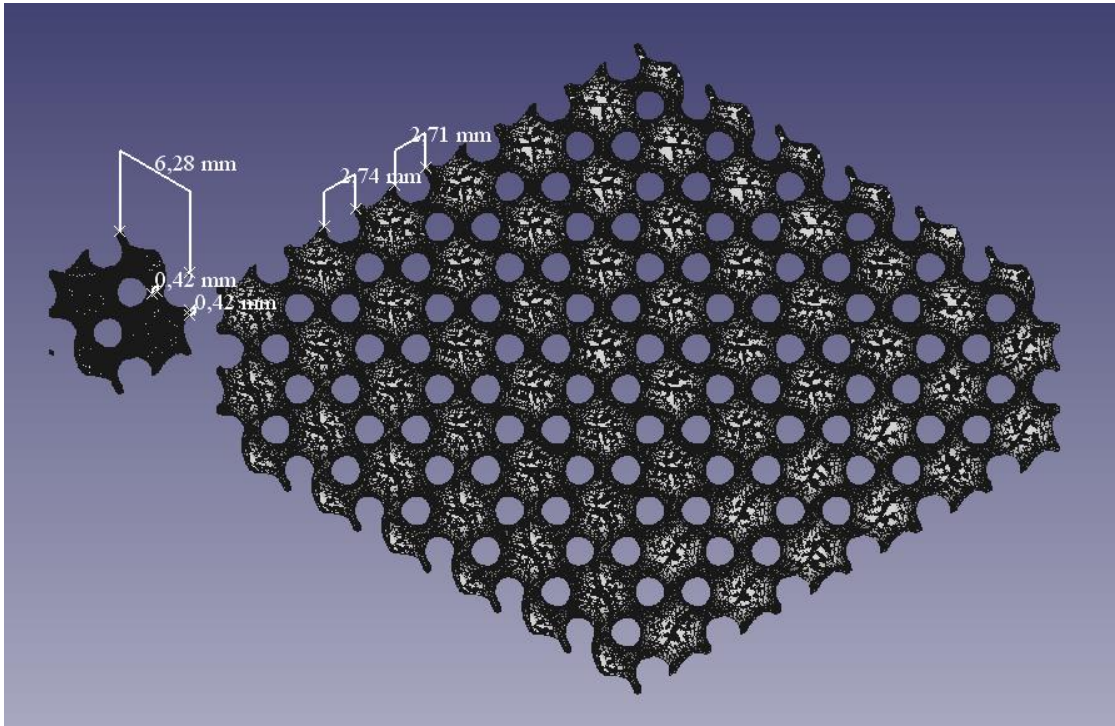
In questo caso si devono fare dei miglioramenti alla mesh che è troppo “fitta”, quindi non può essere “letta” da una stampante 3D. Il passo successivo è stato quello di riadattare la mesh e assemblare la singola cella per ottenere uno scambiatore; questo è stato fatto attraverso l’applicazione FREECAD in cui ho fatto 6 diverse tipologie di scambiatore

La prima usando la cella base di lato 6,28 mm e costruendo il relativo scambiatore di dimensioni (37,6 x 37,6 x 12,56) mm, che fanno riferimento alla lunghezza x larghezza per l’altezza; per l’altezza si sono optati 2 layers.

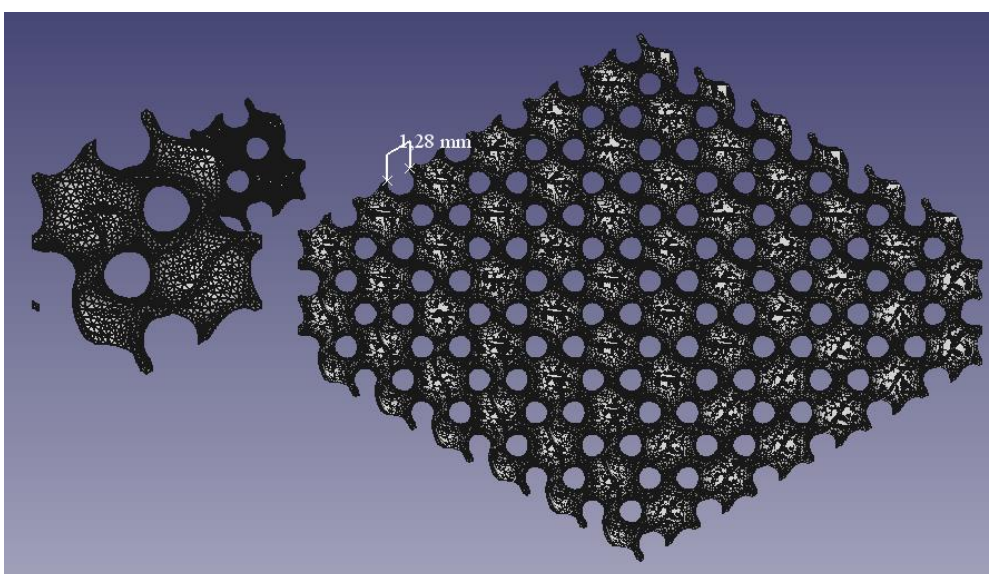


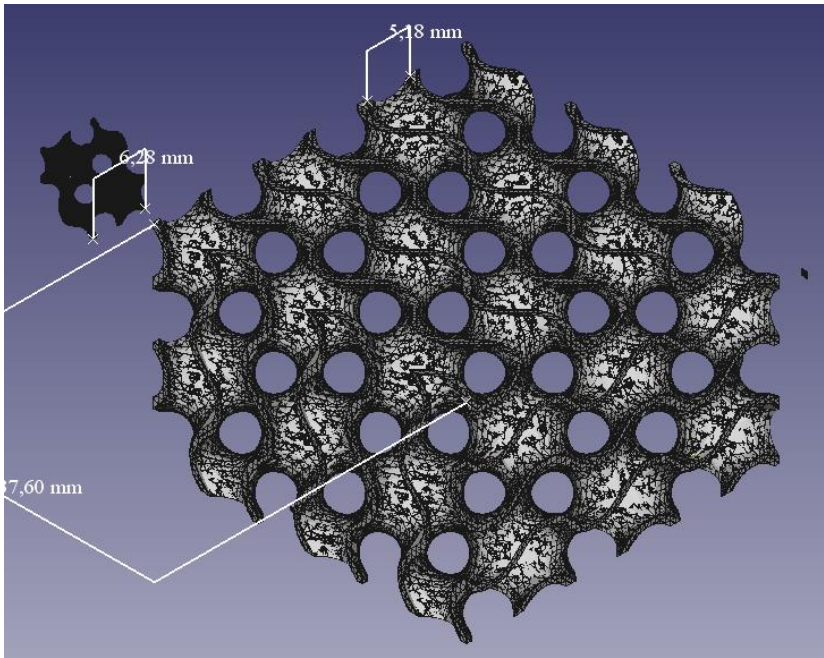
Questo è il risultato ottenuto, una volta assemblate le celle unitarie; si è cercato di fare uno “soltimento” della mesh, optando per una riduzione del 70% perdendo d'altronde in qualità ma riducendo il numero di facce.

Si sono ripetute le stesse operazioni ma usando una cella con uno spessore della parete divisoria di 0,3 mm; il risultato è il seguente. In questo caso come i successivi che illustrerò si è scelta una riduzione della mesh al 70%

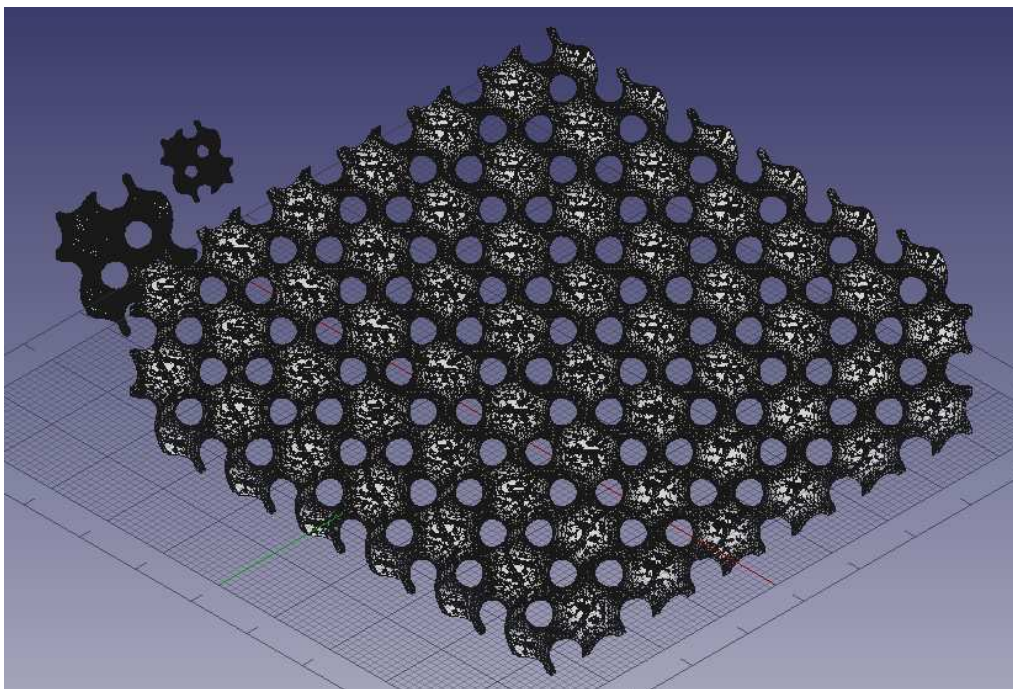


Con la cella da 0,5 mm si è inoltre fatto sia up-scale che down-scale del 50% cioè si è realizzato sia uno scambiatore con lato della cella unitaria di 3,14 mm (cioè la metà di 6,28) che uno scambiatore con lato di cella unitaria di 12,56 mm (cioè il doppio di 6,28); anche qua si è optato per una riduzione delle facce della mesh al 70%



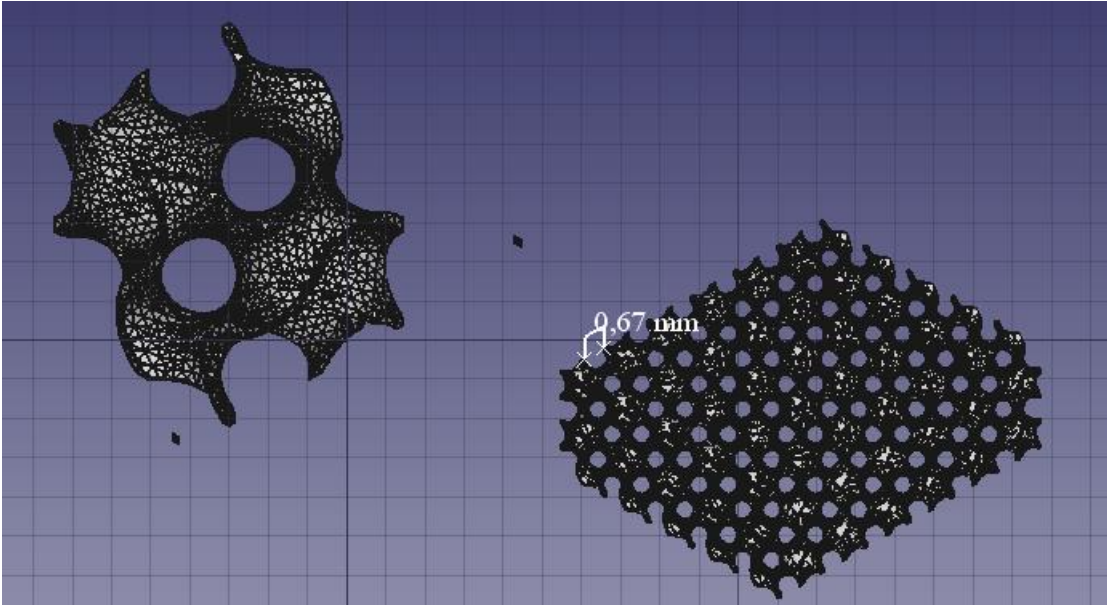


In questo caso si è raddoppiata la cella ma si sono mantenute le dimensioni (37,6 x 37,6) mm

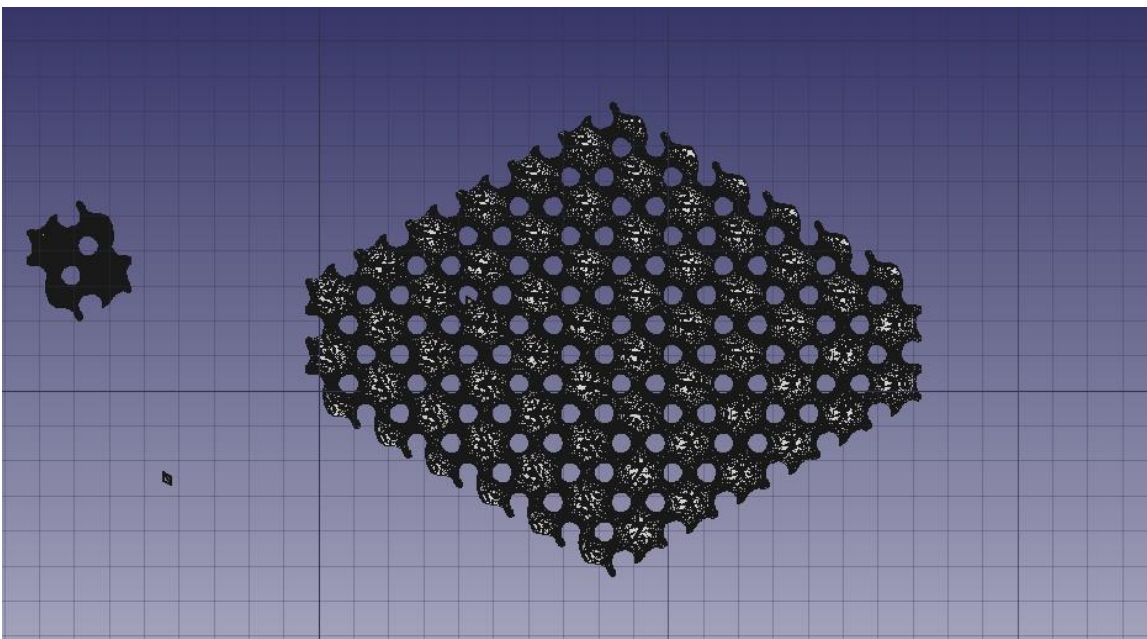


Scale-up completo (dimensioni 75 x 75 x 25,12) mm

Ulteriore prova è stata fatta con una cella da 0,3 mm ma con una riduzione dello 0,25; in questo caso rispetto agli altri si è optato per una riduzione della mesh dell'80% a causa della sua piccola dimensione.



L'ultima prova è stata quella di assemblare una cella di 500 micron ridotta di 0.33, in questo caso si è optato per una riduzione della mesh pari al 70%



CAPITOLO 5

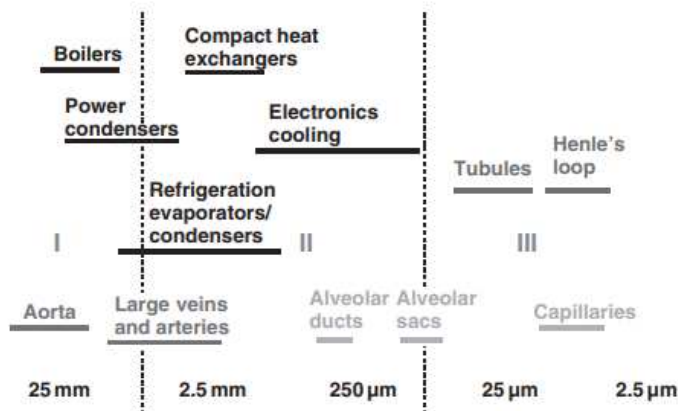
5.1 Necessità di passaggi di flusso più piccoli

Il flusso di fluido all'interno di canali è il punto focale di molti sistemi naturali e artificiali. Il trasferimento di massa e calore avviene attraverso le pareti del canale sia in sistemi biologici, si pensi per esempio cervello, reni, vasi sanguigni, intestino; ma anche in molti sistemi artificiali come scambiatori di calore, unità di desalinizzazione, reattori nucleari e unità di separazione dell'aria. In genere i processi di trasferimento di massa avvengono tramite le pareti del canale, mentre il flusso di massa attraverso l'area della sezione trasversale del canale; perciò, la sezione trasversale del canale funge da condotto per trasportare fluido da/verso le pareti del canale.

Il canale serve a raggiungere due obiettivi:

- 1) Portare un fluido in intimo contatto con le pareti del canale;
- 2) Portare fluido fresco alle pareti per rimuovere il fluido lontano dalle pareti man mano che il processo di trasporto è completato.

La velocità di trasporto dipende dalla superficie che varia col diametro D nel caso di un tubo circolare, mentre la portata dipende dall'area della sezione trasversale, che invece varia linearmente con D^2 ; pertanto il rapporto tra la superficie e il volume del tubo varia come $\frac{1}{D}$, si nota molto semplicemente che se il diametro diminuisce il rapporto area/volume aumenta. Nel corpo umano i processi di trasferimento e massa più efficienti avvengono, infatti, all'interno dei polmoni e dei reni, con canali di flusso prossimi alle dimensioni di capillari di circa $4\mu\text{m}$.



La figura di cui sopra, mostra gli intervalli di dimensioni dei canali usati nei vari sistemi.

Dal punto di vista prettamente ingegneristico, c'è stato nel tempo uno spostamento da diametri più grandi (dell'ordine di 10-20 mm) verso canali di diametro inferiore. Poiché le dimensioni di interesse rientrano nell'intervallo di poche decine o centinaia di micrometri, si usa il termine "microscala".

Man mano che le dimensioni dei canali diventano più piccole, le teorie che riguardano lo scambio di energia e il trasporto di massa devono essere riviste per risultare ancora vere. Ci sono due elementi fondamentali che sono responsabili dell'allontanamento dalle teorie "convenzionali" se si è in microscala. Per esempio, ci possono essere differenze nella modellazione del flusso di fluido in canali di piccolo diametro col risultato di:

- 1) Un cambiamento nel processo fondamentale, per esempio come una deviazione dall'ipotesi di continuità per il flusso di gas, o una maggiore influenza di forze aggiuntive come le forze elettrocinetiche;
- 2) Incertezza sull'applicabilità di fattori empirici ottenuti da esperimenti condotti su scale più grandi, come i coefficienti di perdita all'imbocco e all'uscita per il flusso di fluido;
- 3) Incertezza nelle misurazioni su scala microscopica, comprese le dimensioni geometriche e i parametri operativi.

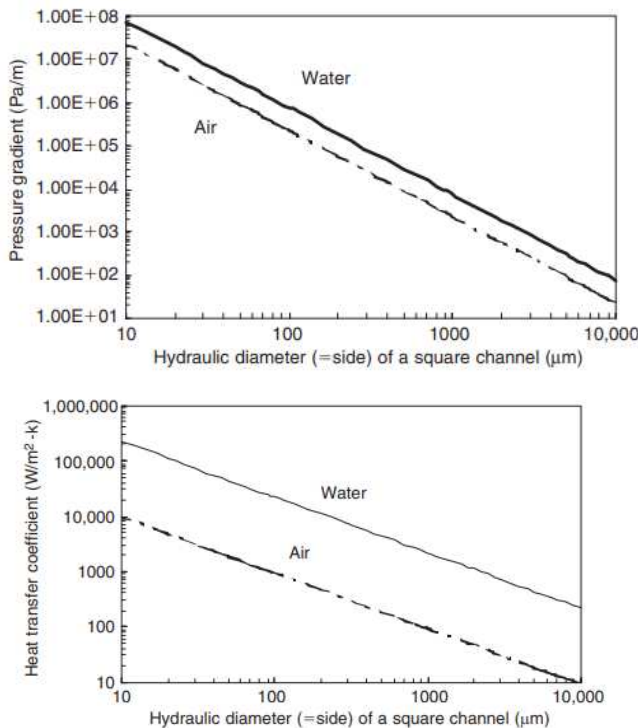
5.2 Classificazione dei canali di flusso

In letteratura si adotta generalmente la seguente classificazione dimensionale. La classificazione proposta da Mehendale (2000) si basa sulla seguente divisione: per l'intervallo da 1 a $100\mu\text{m}$ si parla di microcanali, da $100\mu\text{m}$ a 1mm di mesocanali e da 1 a 6mm passaggi compatti e sopra i 6mm passaggi convenzionali.

In genere nei sistemi biologici, il flusso nei capillari avviene a numeri di Reynolds molto bassi; pertanto, è necessario un approccio di modellazione diverso, in più l'influenza delle forze elettrocinetiche inizia a ricoprire un ruolo importante.

5.3 Considerazioni di base sul trasferimento di calore e sulle perdite di carico

Nelle figure sotto si vedono gli effetti del diametro idraulico sul trasferimento di calore e sulla perdita di carico per acqua e aria che fluiscono in un canale quadrato sotto le condizioni di flusso termico costante e in condizioni di flusso laminare completamente sviluppato.



Il coefficiente di scambio termico h non è influenzato dal Numero di Reynolds (Re) nella regione laminare completamente sviluppata, ma è dato da:

$$h = Nu \frac{k}{D_h}$$

dove k è la conducibilità termica del fluido e D_h è il diametro idraulico del canale; il numero di Nusselt (Nu) per un flusso laminare completamente sviluppato in un canale quadrato in condizioni di flusso termico costante è 3,61. Nella seconda figura si vede un miglioramento di h con la riduzione delle dimensioni del canale.

D'altro canto, il fattore di attrito f varia inversamente rispetto a Re , poiché il prodotto fRe rimane costante durante il flusso laminare completamente sviluppato. La perdita di carico per attrito per unità di lunghezza, nel caso di un fluido incomprimibile è dato da:

$$\frac{\Delta p_f}{L} = \frac{2fG^2}{\rho D}$$

Dove $\frac{\Delta p_f}{L}$ è il gradiente della perdita di carico, f è il fattore di attrito di Fanning, G è il flusso di massa e ρ è la densità del fluido. Per un flusso laminare completamente sviluppato si può scrivere:

$$fRe = C$$

La prima figura mostra la variazione del gradiente di pressione con la dimensione del canale nel caso di un canale quadrato con $G = 200 \frac{kg}{m^2s}$ per aria e acqua in condizioni di flusso incomprimibile; è lampante che il gradiente di pressione aumenta in modo importante con una riduzione della dimensione del canale. L'equilibrio tra la velocità di trasferimento di calore e la perdita di carico è stato riscontrato nella progettazione dei passaggi del flusso del refrigerante per la rimozione del calore nel raffreddamento dei chip nei microprocessori.

In conclusione, l'uso di minicanali, microcanali e microfluidica sta diventando sempre più importante non solo per il corretto raffreddamento dei chip dei microprocessori ma anche per la comunità biomedica. Tuttavia, il trasporto e la manipolazione di cellule viventi e delle macromolecole biologiche pongono esigenze sempre più critiche al mantenimento delle condizioni del sistema entro intervalli accettabili. Per esempio, le cellule umane richiedono un ambiente di 37°C e un pH=7,4 per garantirne la vita. Se questi parametri si discostano anche solo di oltre il 10% si verifica morte cellulare; infatti, tutte le molecole proteiche hanno un ambiente a pH preferito e grandi variazioni da queste condizioni possono causare denaturazione (talvolta irreversibile) e perdita di attività biologica.

5.4 Problemi fondamentali nel flusso di liquidi su microscala

I microcanali vengono impiegati in una varietà di dispositivi che includono un flusso di liquido monofase. Le prime applicazioni riguardavano dispositivi di micromeccanica come micropompe, microvalvole e microsensori. L'impulso per gli studi di trasferimento di calore nei microcanali è stato dato dalle:

- 1) Scienze biologiche con la necessità di analizzare materiali biologici come proteine, DNA, cellule, embrioni e reagenti chimici. Il campo dei micromiscelatori, in particolare, ha ricevuto ulteriore attenzione con sviluppi nei microreattori, dove due specie chimiche sono miscelate prima di essere introdotti in una camera di reazione;
- 2) Dall'elevato flusso di dissipazione del calore fornito dai microprocessori ad elevata velocità.

Ovviamente i dispositivi micro-elettromeccanici richiedono sistemi per l'asporto di calore ugualmente piccoli. Progressi in campo biomedico e dell'ingegneria genetica richiedono il trasporto controllato di fluidi e il loro preciso controllo termico nei passaggi di dimensione micrometrica. Capire quindi il flusso dei fluidi e il loro trasferimento di calore nei sistemi su microscala è essenziale per la loro progettazione e operatività.

Nella gestione di flussi di liquidi in minicanali e microcanali in assenza di qualunque effetto sulla superficie della parete (come forze elettrocinetiche ed elettrosmotiche), si prevede che il flusso non subisca alcun cambiamento rispetto all'approssimazione continua usata nelle applicazioni macro-fluidiche. Nonostante i liquidi come l'acqua devono essere trattati come mezzi continui con risultati ormai noti; rimangono una serie di questioni irrisolte che necessitano di ulteriori approfondimenti. Le principali aree di ricerca sono le seguenti:

- 1) Validazione sperimentale delle equazioni del trasporto di flussi laminari e turbolenti; il fattore d'attrito del flusso laminare ed equazioni di scambio termico derivate da considerazioni teoriche si prevede valgano anche per le applicazioni a microcanali in assenza di cambiamenti nei processi di trasporto o qualsiasi nuovo fenomeno fisico;
- 2) Verifica della transizione del flusso da laminare a turbolento su microscala; l'evidenza sperimentale dev'essere valutata criticamente;
- 3) L'effetto di grandi valori di rugosità relativa sul flusso; grandi valori di rugosità relativa sono più facilmente riscontrabili nei microcanali. È necessario studiarne l'effetto sulla transizione da laminare a turbolento sui fattori di attrito e sul trasferimento di calore;

- 4) Verifica delle costanti empiriche derivate da esperimenti su macroscala; un certo numero di costanti (come le perdite dovute alle variazioni dell'area di flusso, curve), i cui valori derivano da esperimenti sul flusso di fluidi su macroscala e devono essere verificati per applicazioni in microscala.

5.5 Necessità di passaggi di flusso più piccoli

Come anticipato prima le dimensioni dei passaggi di flusso per applicazioni di scambio termico si sono spostate verso dimensioni più piccole per i seguenti motivi:

- 1) Miglioramento di scambio termico;
- 2) Maggiore dissipazione del flusso di calore nei dispositivi microelettronici;
- 3) Nascita di dispositivi su microscala che richiedono il raffreddamento.

L'uso di dimensioni del canale più piccole si traduce in prestazioni di scambio termico più elevate, anche se è accompagnato da una maggiore perdita di carico per unità di lunghezza. Le densità volumetriche di trasferimento di calore richiedono d'altro canto tecniche di produzione più avanzate e portano a una progettazione dei collettori sempre più complessa.

Dispositivi microelettronici, come server, diodi laser spingono sempre di più verso requisiti di densità del flusso termico sempre più elevati; infatti, quello che sembrava essere nel 1993 un limite incredibilmente alto di 200 W/cm^2 di dissipazione termica ora è assolutamente possibile; infatti, la sfida per il prossimo decennio è spingersi verso valori dell'ordine di $600\text{-}1000 \text{ W/cm}^2$. Le differenze di temperature, invece, stanno diventando dell'ordine di qualche grado. Questi livelli elevati di dissipazione termica richiedono una drastica riduzione della dimensione del canale, oltre che sistemi di ricircolo del refrigerante per facilitare lo spostamento del fluido lontano dalla fonte di calore.

Un sistema di raffreddamento per un dispositivo su microscala può richiedere canali di raffreddamento di poche decine di micrometri rispetto ai canali di dimensioni più convenzionali.

5.6 Relazioni fondamentali sulle perdite di carico nel flusso di liquido monofase

Il flusso monodimensionale di un fluido incomprimibile in un tubo circolare liscio è la base per l'analisi delle perdite di carico nei flussi interni. Le seguenti equazioni sono derivabili sulla base delle ipotesi del continuo per flusso di liquidi newtoniani in minicanali e microcanali. Considerando l'equilibrio di un elemento fluido di lunghezza dx in un tubo di diametro D , la forza legata alla differenza di pressione è bilanciata dalla forza di attrito legata allo sforzo di taglio τ_w a parete.

$$\left(\frac{\pi}{4}D^2\right) dp = (\pi D dx)\tau_w$$

Pertanto, il gradiente di pressione e lo sforzo di taglio sono correlati dalla seguente equazione:

$$\frac{dp}{dx} = \frac{4\tau_w}{D}$$

Per i fluidi newtoniani, lo sforzo di taglio a parete τ_w è espresso in termini di gradiente di velocità a parete:

$$\tau_w = \mu \left. \frac{du}{dy} \right|$$

Dove μ è la viscosità dinamica. In genere il fattore di attrito di Fanning f è usato nel descrivere il trasferimento di calore per via della sua capacità di rappresentare il processo di trasferimento della quantità di moto in modo coerente con il processo di trasferimento di massa e calore. Tale fattore si calcola come:

$$f = \frac{\tau_w}{\left(\frac{1}{2}\right)\rho u_m^2}$$

Dove u_m è la velocità media del flusso nel canale. Alla fine, la perdita di carico per attrito su una lunghezza L è pari a:

$$\Delta p = \frac{2f\rho u_m^2 L}{D}$$

Il fattore di attrito di Fanning dipende da molteplici fattori, quali le condizioni del flusso, la geometria delle pareti del canale e dalle condizioni di superficie:

- 1) Flusso laminare o turbolento;
- 2) Geometria del canale di flusso;
- 3) Flusso completamente sviluppato o in fase di sviluppo;
- 4) Pareti lisce o ruvide

Laddove il canale di flusso non sia circolare, non si parla di diametro (D) ma di diametro idraulico (o equivalente) D_h rappresentato dalla seguente equazione:

$$D_h = \frac{4A_c}{P_w}$$

dove A_c è l'area della sezione trasversale del canale e P_w è il perimetro bagnato. Nel caso di un canale rettangolare i cui lati sono a e b , tale D_h è dato da:

$$D_h = \frac{4ab}{2(a+b)} = \frac{2ab}{a+b}$$

5.7 Flusso laminare completamente sviluppato

Il gradiente di velocità sulla parete del canale può essere calcolato in base al profilo di velocità parabolico di Hagen-Poiseuille nel caso di flusso laminare completamente sviluppato in un tubo circolare. Pertanto, il fattore di attrito f viene rappresentato nella forma seguente:

$$f = \frac{Po}{Re}$$






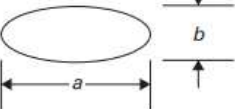
Dove Po è il numero di Poiseuille, ($Po = fRe$), che dipende dalla geometria del canale. La seguente tabella fornisce il prodotto fRe e il numero di Nusselt costante nella regione di flusso laminare completamente sviluppato per differenti forme del condotto (Kakac 1987).

Si nota che nel caso di un condotto circolare,

$$Po = fRe = 16$$

Shah e London (1978) forniscono la seguente equazione per un canale rettangolare con lato corto a e lato lungo b , con un aspect ratio definito come $\alpha_c = \frac{a}{b}$.

$$Po = fRe = 24(1 - 1.3553\alpha_c + 1.9467\alpha_c^2 - 1.7012\alpha_c^3 + 0.9564\alpha_c^4 - 0.2537\alpha_c^5)$$

Duct shape		Nu_H	Nu_T	$Po = f/F$	
	Circular	4.36	3.66	16	
	Flat channel	8.24	7.54	24	
	Rectangular, aspect ratio, $b/a =$	1	3.61	2.98	14.23
		2	4.13	3.39	15.55
		3	4.79	3.96	17.09
		4	5.33	4.44	18.23
		6	6.05	5.14	19.70
		8	6.49	5.60	20.58
		∞	8.24	7.54	24.00
	Hexagon	4.00	3.34	15.05	
	Isosceles Triangle, Apex angle $\theta =$	10°	2.45	1.61	12.47
		30°	2.91	2.26	13.07
		60°	3.11	2.47	13.33
		90°	2.98	2.34	13.15
		120°	2.68	2.00	12.74
	Ellipse, Major/Minor axis $a/b =$	1	4.36	3.66	16.00
		2	4.56	3.74	16.82
		4	4.88	3.79	18.24
		8	5.09	3.72	19.15
		16	5.18	3.65	19.54

5.8 Sviluppo del flusso laminare

Quando il flusso entra in un condotto, il profilo di velocità si sviluppa lungo la sua lunghezza e raggiunge alla fine il profilo di velocità (parabolico) di Hagen-Poiseuille completamente sviluppato. Quasi tutte le analisi disponibili in letteratura considerano una condizione di velocità all'ingresso uniforme. La lunghezza di sviluppo idrodinamico L_h è data dalla seguente equazione:

$$\frac{L_h}{D_h} = 0.05Re$$

Siccome i gradienti di pressione riscontrati su canali con piccolo diametro sono molto elevati, le lunghezze del flusso sono in genere mantenute basse. In molte applicazioni, la lunghezza del canale nella regione dello sviluppo del flusso, costituisce una parte importante della lunghezza del flusso attraverso un microcanale. Per tenere conto della zona in via di sviluppo, le equazioni per la perdita di carico sono presentate in funzione di un fattore di attrito apparente (f_{app}), tale f_{app} considera la perdita di carico dovuta all'attrito e agli effetti della regione di sviluppo; rappresenta un valore medio del fattore di attrito sulla lunghezza del flusso tra la sezione di ingresso e il luogo in esame. Pertanto, la perdita di carico in canale con diametro idraulico D_h per una certa distanza x dall'imbocco è espresso come:

$$\Delta p = \frac{2f_{app}\rho u_m^2 x}{D_h}$$

La differenza tra il fattore di attrito apparente su una lunghezza x e il fattore di attrito completamente sviluppato f , è espresso in termini di un difetto di pressione incrementale $K(x)$:

$$K(x) = \frac{(f_{app} - f)4x}{D_h}$$

Se $x > L_h$, il difetto di pressione incrementale raggiunge un valore costante $K(\infty)$, noto come fattore di Hagenbach. Combinando le ultime due equazioni la perdita di carico può essere espressa in funzione di perdita di carico incrementale:

$$\Delta p = \frac{2(f_{app} Re) \mu u_m x}{D_h^2} = \frac{2(f Re) \mu u_m x}{D_h^2} + K(x) \frac{\rho u_m^2}{2}$$

Chen (1972) propose la seguente equazione per $K(\infty)$ nel caso di una geometria circolare:

$$K(\infty) = 1.2 + \frac{38}{Re}$$

Hornbeck (1964) ha stimato che la regione completamente sviluppata inizia a $x^+ = 0,0565$, con un valore di $K(\infty) = 1,28$ per un condotto circolare. Dove x^+ è la lunghezza adimensionale ed è data da:

$$x^+ = \frac{x}{D_h} Re$$

Shah e London (1978) mostrarono che la perdita di carico per attrito nella regione di sviluppo di un condotto circolare ottenuta da Hornbeck (1964) può essere descritta dalla seguente equazione:

$$\frac{\Delta p}{\left(\frac{1}{2}\right) \rho u_m^2} = 13.74(x^+)^{0.5} + \frac{1.25 + 64x^+ - 13.74(x^+)^{0.5}}{1 + 0.00021(x^+)^{-2}}$$

La seguente tabella derivata da Phillips (1987) riporta i valori del fattore di attrito apparente in forma tabellare. Per altri aspect ratio (non presenti in tabella) si usa un'interpolazione lineare.

$x^+ = (x/D_h)/Re$	$f_{app} Re$			$\alpha_c \leq 0.1$ $\alpha_c \geq 10$
	$\alpha_c = 1.0$	$\alpha_c = 0.5$	$\alpha_c = 0.2$	
0	142.0	142.0	142.0	287.0
0.001	111.0	111.0	111.0	112.0
0.003	66.0	66.0	66.1	67.5
0.005	51.8	51.8	52.5	53.0
0.007	44.6	44.6	45.3	46.2
0.009	39.9	40.0	40.6	42.1
0.01	38.0	38.2	38.9	40.4
0.015	32.1	32.5	33.3	35.6
0.02	28.6	29.1	30.2	32.4
0.03	24.6	25.3	26.7	29.7
0.04	22.4	23.2	24.9	28.2
0.05	21.0	21.8	23.7	27.4
0.06	20.0	20.8	22.9	26.8
0.07	19.3	20.1	22.4	26.4
0.08	18.7	19.6	22.0	26.1
0.09	18.2	19.1	21.7	25.8
0.10	17.8	18.8	21.4	25.6
0.20	15.8	17.0	20.1	24.7
>1.0	14.2	15.5	19.1	24.0

Steinke e Kandlikar hanno ottenuto la seguente equazione di adattamento della curva per il fattore di Hagenbach per canali rettangolari:

$$K(\infty) = 0.6796 + 1.2197\alpha_c + 3.3089\alpha_c^2 - 9.5921\alpha_c^3 + 8.9089\alpha_c^4 - 2.9959\alpha_c^5$$

L'analisi presentata in questa sezione presuppone un profilo di velocità uniforme all'imbocco del canale.

5.9 Rappresentazione della rugosità

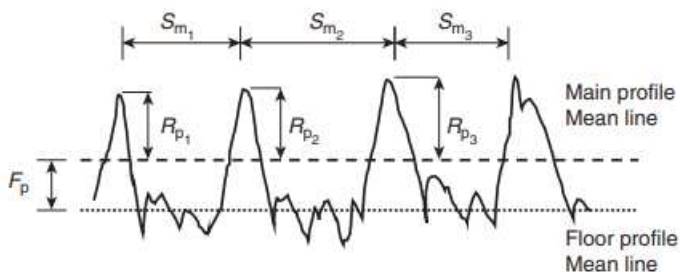
Darcy (1857) studiò gli effetti della rugosità superficiale sul flusso turbolento dell'acqua in tubi porosi realizzati in ghisa, piombo e ferro battuto; i tubi avevano un diametro compreso tra 12 e 500 mm e una lunghezza di 100m. Fanning (1886) propose una correlazione per la perdita di carico in funzione della rugosità. A Mises (1914) venne attribuita l'introduzione del termine rugosità relativa, in origine definita come il rapporto tra la rugosità assoluta e il raggio del tubo (ora si usa il diametro del tubo per normalizzare i parametri di rugosità, come ad esempio la rugosità media Ra). Nikuradse (1933) presentò una revisione completa della letteratura che copre la rugosità uniforme e le strutture di rugosità come le corrugazioni e alcune delle correlazioni disponibili relative al fattore di attrito con la rugosità relativa. Ha inoltre identificato tre regioni che sono la base dell'attuale diagramma di Moody impiegato per la stima del fattore di attrito.

Il termine rugosità relativa è impiegato per il rapporto ε/D_h dove ε è la rugosità media. Nikuradse ha usato il diametro uniforme dei granelli di sabbia per rappresentare la rugosità ε ; la gamma di rugosità relativa negli esperimenti di Nikuradse su tubi circolari era $0,001 \leq \varepsilon/D \leq 0,033$. Inoltre, Nikuradse ha identificato tre intervalli: nell'intervallo I, per bassi numeri di Reynolds corrispondenti al flusso laminare, il fattore d'attrito era indipendente dalla rugosità superficiale ed è dato dalla classica equazione $f = \frac{16}{Re}$ per tubi circolari, nell'intervallo II ha descritto gli effetti della rugosità sul fattore di attrito nel flusso turbolento per $f = \frac{0,079}{Re^{\frac{1}{4}}}$ e infine nell'intervallo III, il fattore di attrito è indipendente dal numero di Reynolds ma dipende dalla rugosità relativa $f = 0,25 / \left[1,74 + 2 \log \left(\frac{2\varepsilon}{D} \right) \right]^2$. Le equazioni originali di Nikuradse sono state modificate per esprimerle in termini di fattore di attrito di Fanning (che è un quarto del fattore di attrito di Darcy, $f = 0,25 f_{Darcy}$).

Moody (1944) usò i dati disponibili sul fattore di attrito e sviluppò il noto diagramma di Moody che copre l'intervallo di rugosità relativa di $0 \leq \varepsilon/D \leq 0,05$.

Sono stati studiati numerosi parametri per valutare l'idoneità della rappresentazione degli effetti della rugosità. Kandiklar (2005) studiò parametri basati su vari schemi di caratterizzazione della rugosità e propose un insieme di tre parametri:

- 1) Profilo medio dell'altezza del picco (R_p);
- 2) Spaziatura media delle irregolarità del profilo (RS_m);
- 3) Distanza del piano rispetto alla linea media (F_p).



Nella figura sopra sono messe in evidenza alcune grandezze:

- a) Altezza massima media del profilo del picco ($R_{p,m}$): è la distanza tra la media dei singoli punti più alti del profilo ($R_{p,i}$) e la linea media; tale linea rappresenta il valore medio convenzionale di rugosità (Ra).

- b) Distanza media delle irregolarità del profilo (RS_m): è costituita dal valore medio della distanza tra le irregolarità del profilo. Le irregolarità di interesse sono i picchi, quindi questo equivale al Pitch.

$$RS_m = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n S_{mi}$$

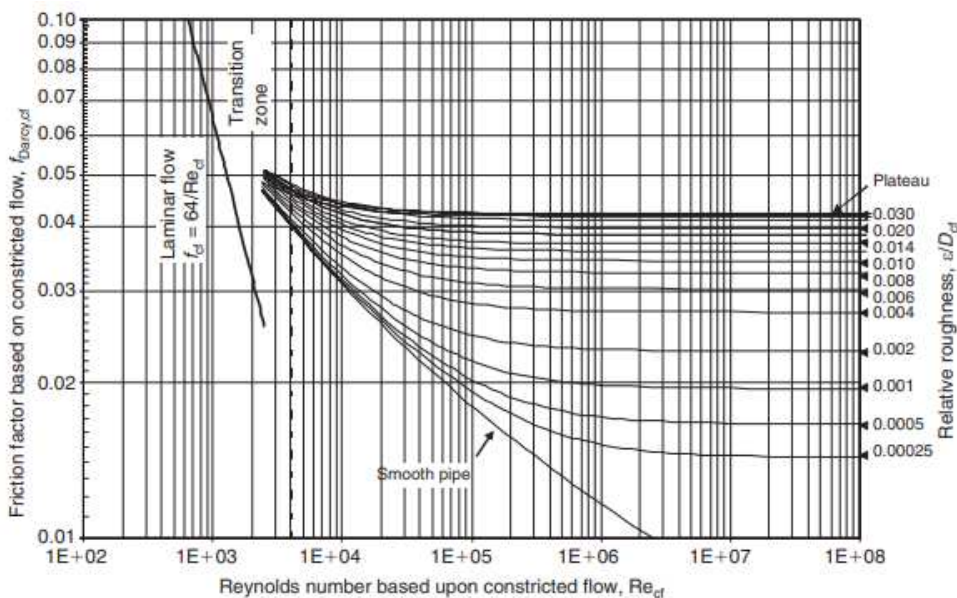
- c) Distanza del piano alla linea media (F_p): è la distanza tra la linea media (Ra) e la linea media del profilo del piano. Il profilo del piano è la porzione del profilo principale che si trova al di sotto della linea media del profilo principale.

I tre parametri sopra consentono la caratterizzazione dell'altezza del picco, spaziatura dei picchi e distanza del piano rispetto alla linea media. Questi parametri andranno a definire le caratteristiche di rugosità superficiale che influenzano sia la posizione che la forma delle linee di flusso di fluido e di conseguenza la dimensione delle zone di ricircolo tra gli elementi di rugosità. Considerati i parametri sopra, la rugosità equivalente ε può essere stimata dalla seguente relazione:

$$\varepsilon = R_{pm} + F_p$$

5.10 Effetto della rugosità sul fattore di attrito

Per i microcanali, si prevede che i valori di rugosità relativa siano superiori al limite di 0,05 impiegato nel diagramma di Moody. Kandlikar considerò l'effetto di riduzione dell'area trasversale dovuta a elementi di rugosità e raccomandò l'utilizzo un'area di flusso ristretta nel calcolo del fattore di attrito. Usando un diametro ristretto $D_{cf} = D - 2\varepsilon$, è stato presentato un diagramma di Moody modificato. Nella regione turbolenta, si è riscontrato che tale rappresentazione porta a un valore del fattore di attrito costante sopra a $\frac{\varepsilon}{D_{cf}} > 0,03$.



Nella regione turbolenta completamente ruvida, $0,03 \leq \frac{\varepsilon}{D_{cf}} \leq 0,05$, il fattore di attrito basato sul diametro ristretto è dato da:

$$f_{darcy,cf} = 0.042$$

In termini di fattore di attrito di Fanning, si ottiene:

$$f_{cf} = \frac{f_{darcy,cf}}{4} = \frac{0.042}{4} = 0.0105$$

Poiché i dati sperimentali non sono disponibili per $\frac{\varepsilon}{D_{cf}} > 0,05$; usare le due equazioni sopra per valori di rugosità relativa superiori a 0,05 non è consigliato. Si noti che il fattore di attrito, i parametri geometrici e di flusso si basano sul diametro ristretto come indicato dalle seguenti equazioni:

$$D_{cf} = D - 2\varepsilon$$

$$\Delta p = \frac{2f_{cf}\rho u_{m,ef}^2 L}{D_{h,cf}}$$

$$u_{m,cf} = \frac{\dot{m}}{A_{cf}}$$

$$Re_{cf} = \frac{\rho u_{m,cf} D_{h,cf}}{\mu}$$

Nella regione di flusso laminare completamente sviluppato, il fattore di attrito ristretto è dato dalla seguente equazione:

$$f_{cf} = \frac{Po}{Re_{cf}}$$

Nel caso in cui $0 \leq \frac{\varepsilon}{D_{cf}} \leq 0,15$. Dove Po è il numero di Poiseuille.

Nella regione turbolenta, si usa l'equazione di Miller modificata come raccomandato da Kandlikar. In questo caso a seconda degli intervalli per la regione turbolenta completamente sviluppata si usano due equazioni diverse:

$$1) \text{ Se } 0 \leq \frac{\varepsilon}{D_{cf}} < 0,03, \text{ allora } f_{cf} = \frac{0.25 \left[\log_{10} \left(\frac{\frac{\varepsilon}{D_{h,cf}}}{3.7} + \frac{5.74}{Re_{cf}^{0.9}} \right) \right]^{-2}}{4}$$

$$2) \text{ Se } 0,03 \leq \frac{\varepsilon}{D_{cf}} < 0,05, \text{ allora } f_{cf} = 0.0105$$

Nessuna raccomandazione si può fare per $\frac{\varepsilon}{D_{cf}} > 0,05$ a causa della mancanza di dati sperimentali dettagliati in letteratura per questa zona.

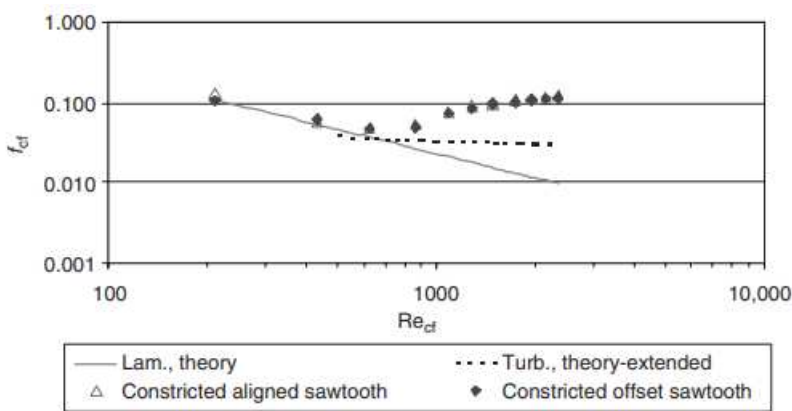
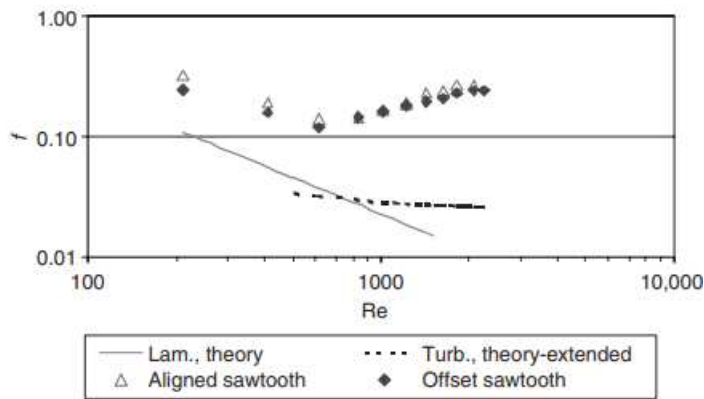
Per canali rettangolari con tutti i lati aventi rugosità ε , la velocità media del flusso viene calcolata usando l'area di flusso ristretto e le dimensioni del canale ristretto $a_{cf} = a - 2\varepsilon$ e $b_{cf} = b - 2\varepsilon$. Il diametro idraulico è calcolato usando le dimensioni ristrette del canale, pertanto:

$$D_h = \frac{2a_{cf}b_{cf}}{a_{cf} + b_{cf}}$$

5.11 Effetto della rugosità sulla transizione da flusso laminare a turbolento

È stato segnalato che la transizione da flusso laminare a turbolento avviene nei microcanali a numeri di Reynolds notevolmente inferiori a 2300. Nel 2003 Kandlikar ha condotto esperimenti con tubi di acciaio inossidabile e ha notato che la transizione anticipata si è verificata a 0,62 mm per un tubo in acciaio inossidabile con rugosità superficiale $\frac{\varepsilon}{D_h}$ pari a 0,355%. Ulteriori esperimenti sono stati condotti nel 2005 per canali rettangolari lisci con aria e acqua, ed è stato constatato che la transizione avviene per un numero

di Reynolds compreso tra 2000 e 2300, ma per valori di rugosità crescenti c'era una diminuzione dei numeri di Reynolds di transizione come mostrato nelle figure di seguito.



Le seguenti equazioni sono usate per descrivere gli effetti della rugosità basati sui loro dati sperimentali.

Criteri di transizione da laminare a turbolento:

- 1) Per $0 < \frac{\varepsilon}{D_{h,cf}} \leq 0.08$; $Re_{t,cf} = 2300 - 18,750 \left(\frac{\varepsilon}{D_{h,cf}} \right)$
- 2) Per $0.08 < \frac{\varepsilon}{D_{h,cf}} \leq 0.15$; $Re_{t,cf} = 800 - 3270 \left(\frac{\varepsilon}{D_{h,cf}} - 0.08 \right)$

5.12 Scambio termico nei microcanali

Si prevede che il numero di Nusselt nel flusso laminare completamente sviluppato sia costante come previsto dalla teoria classica; tuttavia, in letteratura numerose ricerche mostrano una tendenza crescente col numero di Reynolds in questo intervallo.

Il numero di Nusselt nella regione laminare completamente sviluppata è costante e dipende dalla geometria del canale e dalla condizione al contorno dello scambio termico della parete.

Nel caso di un canale rettangolare, il Numero di Nusselt dipende dall'aspect ratio $\alpha_c = \frac{a}{b}$ e dalle condizioni al contorno della parete. In letteratura sono identificate tre condizioni al contorno e per ciascuna di esse viene fornito il numero di Nusselt

- 1) Temperatura di parete costante (condizione al contorno T):

$$Nu_T = 7.541(1 - 2.160\alpha_c + 4.970\alpha_c^2 - 5.119\alpha_c^3 + 2.702\alpha_c^4 - 0.548\alpha_c^5);$$

- 2) Temperatura di parete circonferenziale costante, flusso termico assiale uniforme (condizioni al contorno H1):

$$Nu_{H1} = 8.235(1 - 2.0421\alpha_c + 3.0853\alpha_c^2 - 2.4765\alpha_c^3 + 1.0578\alpha_c^4 - 0.1861\alpha_c^5);$$

- 3) Flusso termico della parete costante sia assialmente che circonferenzialmente:

$$Nu_{H2} = 8.235(1 - 10.6044\alpha_c + 61.1755\alpha_c^2 - 155.1803\alpha_c^3 + 176.9203\alpha_c^4 - 72.9236\alpha_c^5);$$

In realtà le situazioni pratiche si collocano da qualche parte tra queste tre condizioni limite. Ciò diventa una questione rilevante nel caso di microcanali a causa della difficoltà di identificare una corretta condizione al contorno con sorgenti di calore a distanza discreta ed eventuali effetti bidimensionali alla base e nelle alette.

Il riscaldamento nelle geometrie a microcanali avviene in genere da tre lati, come se una copertura in vetro o di qualunque altro materiale fosse incollato sopra i microcanali per formare passaggi di flusso. I numeri di Nusselt per condotti riscaldati su tre e quattro lati sono riportati in tabella sotto; notando che il lato con dimensione a non è riscaldato e l'aspect ratio del canale è definito come $\alpha_c = \frac{a}{b}$.

$\alpha_c = a/b$	$Nu_{fd,3}$	$Nu_{fd,4}$
0	8.235	8.235
0.10	6.939	6.700
0.20	6.072	5.704
0.30	5.393	4.969
0.40	4.885	4.457
0.50	4.505	4.111
0.70	3.991	3.740
1.00	3.556	3.599
1.43	3.195	3.740
2.00	3.146	4.111
2.50	3.169	4.457
3.33	3.306	4.969
5.00	3.636	5.704
10.00	4.252	6.700
>10.00	5.385	8.235

5.13 Flusso in sviluppo termico

La lunghezza dell'ingresso termico è espressa dalla seguente formula:

$$\frac{L_t}{D_h} = cRePr$$

Per canali circolari, la costante c è 0,05; mentre per canali rettangolari $c = 0,1$.

Lo scambio termico locale nella regione di sviluppo di un tubo circolare è dato dalle seguenti equazioni (Shah e London, 1978):

$$Nu_x = 4.363 + 8.68(10^3 x^*)^{-0.506} e^{-41x^*}$$

$$x^* = \frac{x}{D_h RePr}$$

Per canali rettangolari con configurazione di riscaldamento sui quattro lati, il numero di Nusselt nella regione di sviluppo termico è presentato nella tabella seguente ed è derivata dal lavoro di Phillips (1987).

x^*	$Nu_{x,4}$					
	$\alpha_c \leq 0.1^*$	$\alpha_c = 0.25$	$\alpha_c = 0.333$	$\alpha_c = 0.5$	$\alpha_c = 1.0$	$\alpha_c \geq 10^{**}$
0.0001	31.4	26.7	27.0	23.7	25.2	31.6
0.0025	11.9	10.4	9.9	9.2	8.9	11.2
0.005	10	8.44	8.02	7.46	7.1	9.0
0.00556	9.8	8.18	7.76	7.23	6.86	8.8
0.00625	9.5	7.92	7.5	6.96	6.6	8.5
0.00714	9.3	7.63	7.22	6.68	6.32	8.2
0.00833	9.1	7.32	6.92	6.37	6.02	7.9
0.01	8.8	7	6.57	6.05	5.69	7.49
0.0125	8.6	6.63	6.21	5.7	5.33	7.2
0.0167	8.5	6.26	5.82	5.28	4.91	6.7
0.025	8.4	5.87	5.39	4.84	4.45	6.2
0.033	8.3	5.77	5.17	4.61	4.18	5.9
0.05	8.25	5.62	5.00	4.38	3.91	5.55
0.1	8.24	5.45	4.85	4.22	3.71	5.4
1	8.23	5.35	4.77	4.11	3.6	5.38

Mentre per la configurazione di riscaldamento su tre lati, Phillips suggerisce il seguente schema (1990):

- 1) Riscaldamento su tre lati per $\alpha_c \leq 0,1$ e $\alpha_c \geq 10$, usare la configurazione di riscaldamento su quattro lati;
- 2) Riscaldamento su tre lati per $0,1 < \alpha_c < 10$:

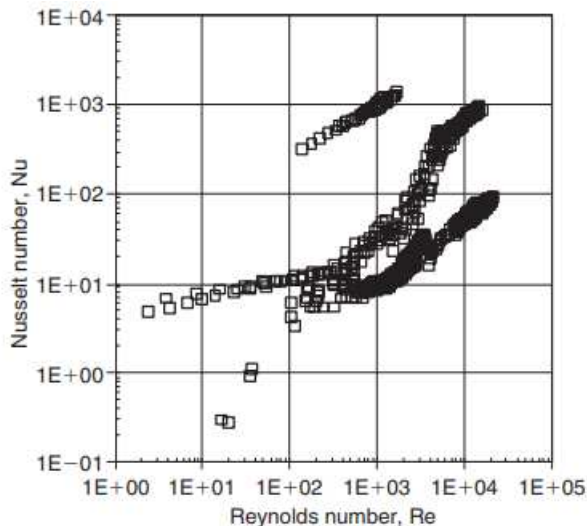
$$Nu_{x,3}(x^*, \alpha_c) = Nu_{x,4}(x^*, \alpha_c) * \frac{Nu_{fd,3}(x^* = x_{fd}^*, \alpha_c)}{Nu_{fd,4}(x^* = x_{fd}^*, \alpha_c)}$$

Dove i pedici $x,3$ e $x,4$ si riferiscono alla posizione a una distanza x nella lunghezza riscaldata per i casi di riscaldamento su tre e quattro lati, rispettivamente.

L'uso di condizioni idrodinamiche completamente sviluppate nell'analisi del trasferimento di calore è ragionevole per l'acqua.

5.14 Concordanza tra teoria e dati sperimentali (disponibili) sullo scambio termico nel flusso laminare

Molti ricercatori pensavano che l'accordo con la teoria classica del flusso laminare sia mantenuto, ma si vede una notevole dispersione a causa delle difficoltà nel realizzare un flusso termico locale accurato e nelle misurazioni della temperatura. Si prevede che il trasferimento di calore nella regione di flusso laminare completamente sviluppata sia costante, ma i dati tratti dalla letteratura mostrano un aumento lineare del numero di Nusselt col numero di Reynolds come mostrato in figura sotto.



Le cause principali di tale discrepanza sono attribuite ai seguenti fattori:

- 1) Effetti della regione di ingresso: a causa delle lunghezze relativamente brevi impiegati nei microcanali, l'influenza della regione di ingresso non può essere trascurata. Tali effetti diventano più significativi a numeri di Reynolds più alti spiegando in parte la tendenza dell'aumento del numero di Nusselt col numero di Reynolds
- 2) Incertezze nelle misurazioni sperimentali: le incertezze nelle misurazioni del trasferimento di calore sono state analizzate da molti ricercatori. La seguente equazione, presentata da Steinke e Kandiklar, consente di calcolare l'incertezza associata al numero di Nusselt partendo dalle incertezze nelle misurazioni sperimentali, nel caso di un canale rettangolare di larghezza a e altezza b :

$$U_{Nu} = Nu \left[\left(\frac{U_{k_f}}{k_f} \right)^2 + \left(\frac{U_I}{I} \right)^2 + \left(\frac{U_V}{V} \right)^2 + 4 \left(\frac{U_{T_s}}{T_s} \right)^2 + 2 \left(\frac{U_{T_i}}{T_i} \right)^2 + 2 \left(\frac{U_{T_o}}{T_o} \right)^2 + 3 \left(\frac{U_L}{L} \right)^2 + 4 \left(\frac{U_a}{a} \right)^2 + 5 \left(\frac{U_b}{b} \right)^2 + 2 \left(\frac{U_{\eta_f}}{\eta_f} \right)^2 \right]^{0.5}$$

Dove I è la corrente, V la tensione, T_s la temperatura superficiale, T_i la temperatura di ingresso del fluido, T_o la temperatura di uscita del fluido, L la lunghezza del flusso, a e b le dimensioni della sezione trasversale e η_f l'efficienza delle alette. Le incertezze nella misura della temperatura superficiale e nelle dimensioni del canale di flusso svolgono un ruolo critico nell'incertezza complessiva; infatti, l'importanza di misurazioni geometriche accurate è stata sottolineata anche nella stima del fattore di attrito. La misurazione accurata della temperatura superficiale è una sfida significativa a causa delle piccole dimensioni delle sezioni prova.

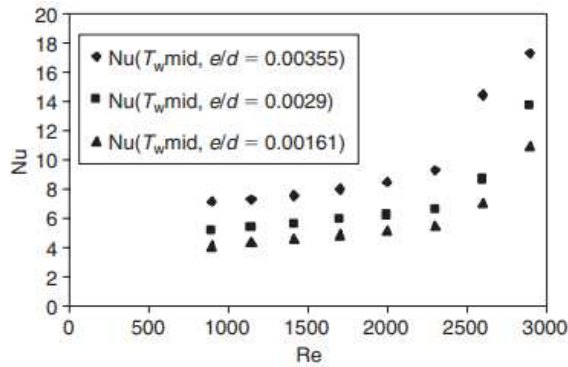
Un altro fattore che rende le misurazioni di temperatura critiche è la piccola differenza di temperatura tra la superficie e il fluido all'uscita. Siccome i coefficienti di scambio termico sono molto elevati nei microcanali, e il flusso è relativamente basso (vale a dire numero di Reynolds basso), la conseguenza è che la temperatura di uscita è prossima a quella superficiale; quindi, si deve stare attenti anche a questo effetto.

- 3) Ambiguità nella determinazione della condizione al contorno termica: diversi esperimenti riportati in letteratura sono stati effettuati con microcanali o minicanali fabbricati su substrati di rame o silicio. Le effettive condizioni al contorno per queste sezioni di prova sono complicate da accertare poiché rientrano tra i casi limite di condizioni al contorno di temperatura costante e flusso termico costante; in più in molti casi il riscaldamento è trilaterale con pareti laterali che fungono da alette. Anche gli effetti sull'efficienza delle alette alterano i flussi termici e le distribuzioni di temperature.

5.15 Effetti della rugosità sul trasferimento di calore a flusso laminare

Kandiklar (2003) studiò lo scambio termico e la perdita di carico del flusso laminare su tubi lisci e ruvidi in acciaio inossidabile con diametro interno da 1,067 e 0,62 mm. La rugosità superficiale della parete interna del tubo è stata modificata trattandola con due diverse miscele di acidi; in particolare la rugosità superficiale è diminuita dopo il trattamento con acido poiché i picchi sporgenti sono stati levigati. L'effetto del cambiamento di rugosità sulla perdita di carico è stato minimo, ma lo scambio termico nella regione di imbocco ha mostrato una dipendenza netta dalla rugosità.

Dalla figura sotto si nota che il numero di Nusselt aumenta anche per un modesto aumento della rugosità relativa da 0,161% a 0,355%



Non è possibile presentare alcuna equazione per l'aumento del trasferimento di calore con la rugosità a causa della mancanza di dati sistematici che coprano l'intera regione.

5.16 Scambio termico nelle regioni di transizione e turbolento

È risaputo che nel caso di canali lisci il numero di Reynolds critico (ovvero quello per cui inizia la transizione da laminare a turbolento, Re_{cr}) è 2300. Poiché la zona di transizione si riscontra in molti scambiatori di calore a minicanali o microcanali, si devono generare dati sperimentali accurati sia per tubi lisci che ruvidi in questa regione.

Phillips suggerì di usare le seguenti equazioni nella regione turbolenta in via di sviluppo.

$$\text{Per } 0.5 < Pr < 1.5, Nu = 0.0214 \left[1.0 + \left(\frac{D_h}{x} \right)^{\frac{2}{3}} \right] [Re^{0.8} - 100] Pr^{0.4}$$

$$\text{Per } 1.5 < Pr < 500, Nu = 0.012 \left[1.0 + \left(\frac{D_h}{x} \right)^{\frac{2}{3}} \right] [Re^{0.87} - 280] Pr^{0.4}$$

Per valori di x molto alti, il termine $1.0 + \left(\frac{D_h}{x} \right)^{\frac{2}{3}}$ tende asintoticamente a 1.

Adams (1997) condusse un lavoro sperimentale nella regione turbolenta con flusso d'acqua in canali circolari di diametro 0,76 e 0,109 mm. Sulla base dei suoi dati, ha proposto la seguente equazione:

$$Nu = Nu_{Gn}(1 + F)$$

Dove

$$Nu_{Gn} = \left(\frac{f}{8} \right) (Re - 1000) Pr / \left(1 + 12.7 \left(\frac{f}{8} \right)^{0.5} (Pr - 1)^{\frac{2}{3}} \right)$$

$$f = (1.82 \log(Re) - 1.64)^{-2}$$

$$F = C Re \left(1 - \left(\frac{D}{D_o} \right)^2 \right)$$

Dove Nu_{Gn} rappresenta il numero di Nusselt previsto dalla correlazione di Gnielinski (1976), $C = 7,6 * 10^{-5}$ e $D_o = 1,164 \text{ mm}$.

I coefficienti di scambio termico nei microcanali sono elevati per via dei loro piccoli diametri idraulici, ma gli elevati gradienti di pressione hanno spinto all'utilizzo di basse portate. Tuttavia, con una portata ridotta, la capacità del flusso di fluido di trasportare calore a fronte di un aumento di temperatura diventa limitata. Per migliorare le prestazioni di raffreddamento in generale, si hanno due possibilità:

- 1) Ridurre la lunghezza dei canali;
- 2) Aumentare la portata di liquido.

Date le possibilità, si consiglia di usare più flussi con percorsi brevi in uno scambiatore di calore a microcanali simile a una configurazione a flusso diviso che fornisce due flussi. La lunghezza ridotta del flusso permette al progettista di usare portate più alte sotto un limite di perdita di carico. Lo schema a flussi divisi offre diversi vantaggi rispetto a una disposizione a passaggio singolo in cui il fluido percorre l'intera lunghezza dello scambiatore:

- 1) La lunghezza ridotta del flusso riduce la perdita di carico complessiva;
- 2) Regione in via di sviluppo più ampia: gli ingressi multipli danno luogo a un'area del canale più ampia, ed è vantaggioso perché nelle condizioni di sviluppo lo scambio termico è maggiore;
- 3) Velocità del flusso più elevate: una parte della riduzione della perdita di carico potrebbe essere usata per aumentare la velocità dei singoli flussi. Il fatto di usare un flusso turbolento è positivo poiché in regime turbolento il coefficiente di scambio termico è maggiore.

CAPITOLO 6

6.1 Calcolo dei parametri

In questa fase quello che sono andata ad esaminare considerando le formule sopra scritte è di andare a calcolare alcune grandezze caratteristiche che riguardano in generale il flusso in un canale: esempio il numero Reynolds, la lunghezza idraulica (entro cui si può considerare il flusso idrodinamicamente sviluppato) e il numero di Nusselt, che invece riguarda la capacità di scambio termico. Per quanto riguarda il numero di Prantl (richiesto per esempio nel calcolo della lunghezza termica) l'ho considerato pari a 6,653 e in alcuni casi e 4,33 per vedere l'effetto del Prandtl sulla lunghezza termica.

Nel primo caso ho fatto un confronto a parità di lunghezza del canale pari a 37,63 mm (visto che la richiesta era realizzare uno scambiatore lungo 40 mm, largo 40 mm) per varie configurazioni che sono brevemente:

- 1) 500 micron raddoppiato;
- 2) 500 micron;
- 3) 300 micron;
- 4) 500 micron ridotto di 1/2;
- 5) 500 micron ridotto di 1/3;
- 6) 300 micron ridotto di 1/4;

Il confronto è stato effettuato per un range di portate comprese tra 0,4 e 3 [l/min] considerando quindi un possibile utilizzo, visto che in genere nella fase sperimentazione pre-commerciale viene le prove sono fatte a portate molto più basse (non oltre i 0,14 l/min), è evidente che 3 l/min è una portata grande, considerando le dimensioni e infatti dai calcoli si nota che soprattutto per le dimensioni più piccole ci possono essere problemi notevoli sulle perdite di carico che in uno scambiatore di calore devono essere contenute entro i 10 kPa.

Nel caso di studio si sono considerati due casi (o per meglio dire due configurazioni): il caso da 44 tubi e il caso da 22 tubi, si ha considerato una densità pari a 1000 kg/m^3 e una viscosità dinamica pari a $\mu = 8,9 * 10^{-4} \text{ Pa s}$ in condizioni temperatura e pressione standard, vale a dire 25 °C e 1atm. In questo caso come D_h ho considerato il diametro interno del condotto circolare.

In questi due casi, quindi, sono andata a calcolare sia la lunghezza idrodinamica sia la lunghezza termica e ciò che ho constatato nei due casi è che alle portate più basse il flusso dal punto di vista idrodinamico è sviluppato, ossia il flusso riesce svilupparsi dal punto di vista idrodinamico entro i 37,63 mm, ma dal punto

di vista termico la distanza di 37,63 mm è insufficiente affinché il flusso possa svilupparsi e pertanto il flusso termicamente non è sviluppato.

		37,63 mm	
	N tubi 44		N tubi 22
portata	Lh [mm]		Lh [mm]
0,4	10,8	sviluppato	21,7
0,5	13,5	sviluppato	27,1
0,6	16,3	sviluppato	32,5
0,7	19	sviluppato	38
0,8	21,7	sviluppato	43,4
1	27,1	sviluppato	54,2
1,5	40,6	non sviluppato	81,3
2	54,2	non sviluppato	108,4
2,5	67,7	non sviluppato	135,5
3	81,3	non sviluppato	162,7

Lunghezza idraulica, con lunghezza del condotto pari a 37,63 mm

	N tubi 44		N tubi 22
portata	Lt [mm]		Lt [mm]
0,4	72,1	non sviluppato	144,3
0,5	90,1	non sviluppato	180,4
0,6	108,2	non sviluppato	216,4
0,7	126,2	non sviluppato	252,5
0,8	144,2	non sviluppato	288,6
1	180,3	non sviluppato	360,7
1,5	270,4	non sviluppato	541,1
2	360,5	non sviluppato	721,4
2,5	450,7	non sviluppato	901,8
3	540,8	non sviluppato	1082,1

Lunghezza termica, con lunghezza del condotto pari a 37,63 mm e $Pr=6,653$

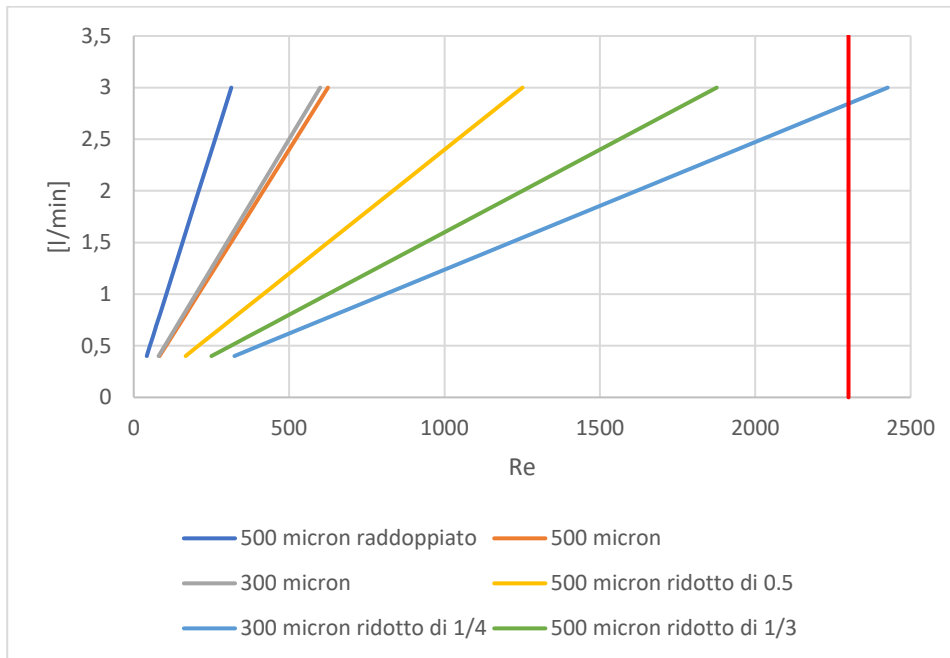
	N tubi 44		N tubi 22
portata	Lt [mm]		Lt [mm]
0,4	46,9	non sviluppato	93,9
0,5	58,7	non sviluppato	117,4
0,6	70,4	non sviluppato	140,9
0,7	82,1	non sviluppato	164,3
0,8	93,9	non sviluppato	187,8
1	117,3	non sviluppato	234,8
1,5	176	non sviluppato	352,1
2	234,6	non sviluppato	469,5
2,5	293,3	non sviluppato	586,9
3	352	non sviluppato	704,3

Lunghezza termica, con lunghezza del condotto pari a 37,63 mm e $Pr=4,33$

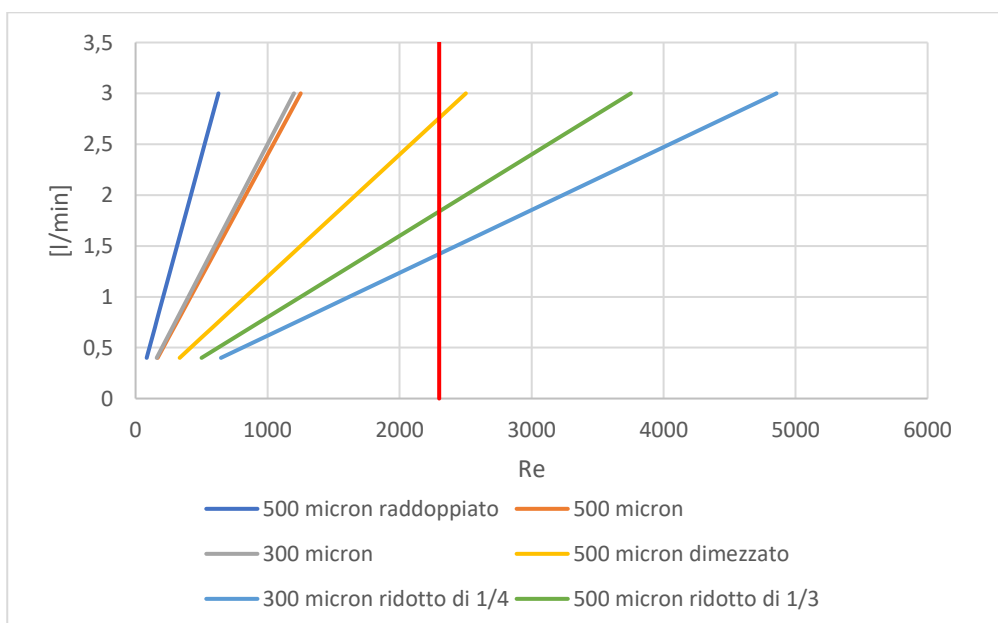
Fatte queste considerazioni introduttive, ho calcolato il numero di Reynolds in entrambi i casi; quindi, partendo dal caso di dei di 44 tubi, sono andata a vedere quindi quelli che erano i numeri di Reynolds e tenendo conto del Reynolds critico (cioè $Re_{cr} \approx 2300$), che è il valore in cui avviene la transizione dal regime laminare a quello turbolento. Nel primo caso, quindi con la configurazione a 44 tubi l'unico caso per cui si ricade in regime turbolento è quello di 300 micron ridotto di $\frac{1}{4}$. Pertanto, la tendenza generale è questa cioè che riducendo l'area del canale il numero di Reynolds risulta essere più alto, in accordo anche col fatto che in questo caso il numero di Reynolds è stato valutato come:

$$Re = \frac{\dot{m}_c D_h}{A_c \mu}$$

Dove \dot{m}_c è la portata del canale in [kg/s], D_h è il diametro idraulico, A_c è l'area del canale e μ è la viscosità dinamica del fluido preso in considerazione (che in questo caso è acqua); pertanto dalla formula sopra si evince la proporzionalità inversa tra l'area del canale e il numero di Reynolds; questo spiega perché nella configurazione più piccola (vale a dire 300 micron ridotti di ¼) il $Re > Re_{cr}$. Nel caso studio la portata rimane costante (sia nella configurazione a 22 tubi che a quella a 44 tubi).



Per quanto riguarda la configurazione a 22 tubi, è come se avessi considerato uno strato di cella unitaria e non due strati uno sopra l'altro, quindi quello che posso constatare è che si raggiungono numeri di Reynolds maggiori a 2300 con delle dimensioni dei canali non necessariamente ridotti di ¼, infatti per la configurazione sia da 500 micron dimezzato che ridotto di 0,33 si raggiungono dei numeri di Reynolds che sono al di sopra del 2300 e quindi si è in una regione a regime turbolento, che potrebbe essere positivo perché in regime turbolento si ha un coefficiente di scambio termico maggiore che sarebbe preferibile nel caso in cui devo dissipare tanta potenza in uno spazio limitato (se si considera il caso dei chip), pertanto dal punto di vista puramente dello scambio termico sarebbe meglio lavorare con elevati numeri di Reynolds, quindi in regime turbolento.

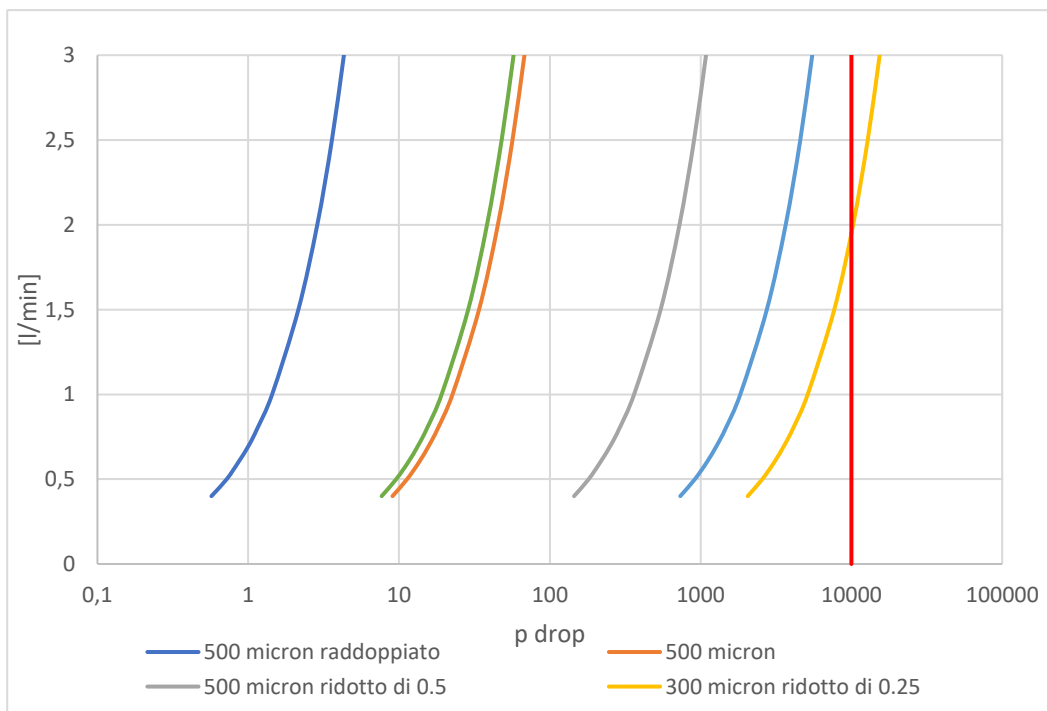


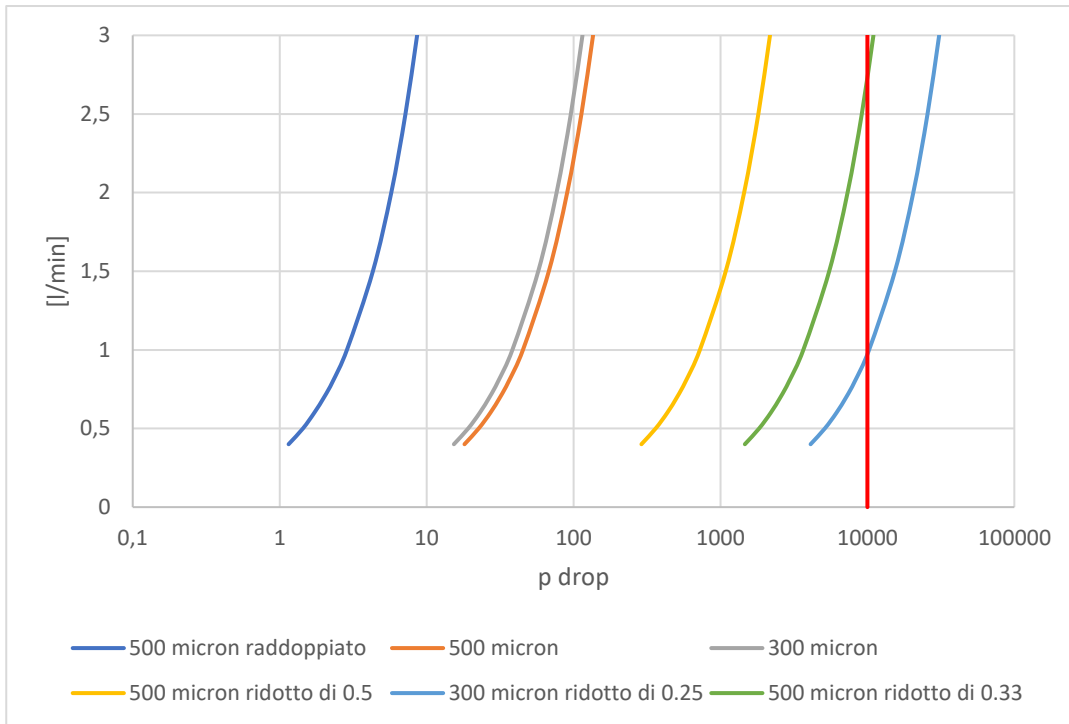
L'altro parametro considerato è stata la perdita di carico, sulla perdita di carico sono state usate fondamentalmente due formule:

- 1) Quella che riguarda la perdita di carico incrementale; in questo caso la valutazione della perdita di carico è stata fatta sia a $\frac{1}{4}$ che a $\frac{1}{2}$ che a $\frac{3}{4}$ della lunghezza del condotto;
- 2) Quella quindi in cui vado a considerare che il flusso sia completamente sviluppato, in questo caso si considera $K(\infty)$ e i due coefficienti K_c e K_e (che sono rispettivamente i coefficienti di perdita per espansione e contrazione, rispettivamente) che sono graficati noto l'aspect ratio (nel mio caso ho considerato $\alpha_c = 0,5$).

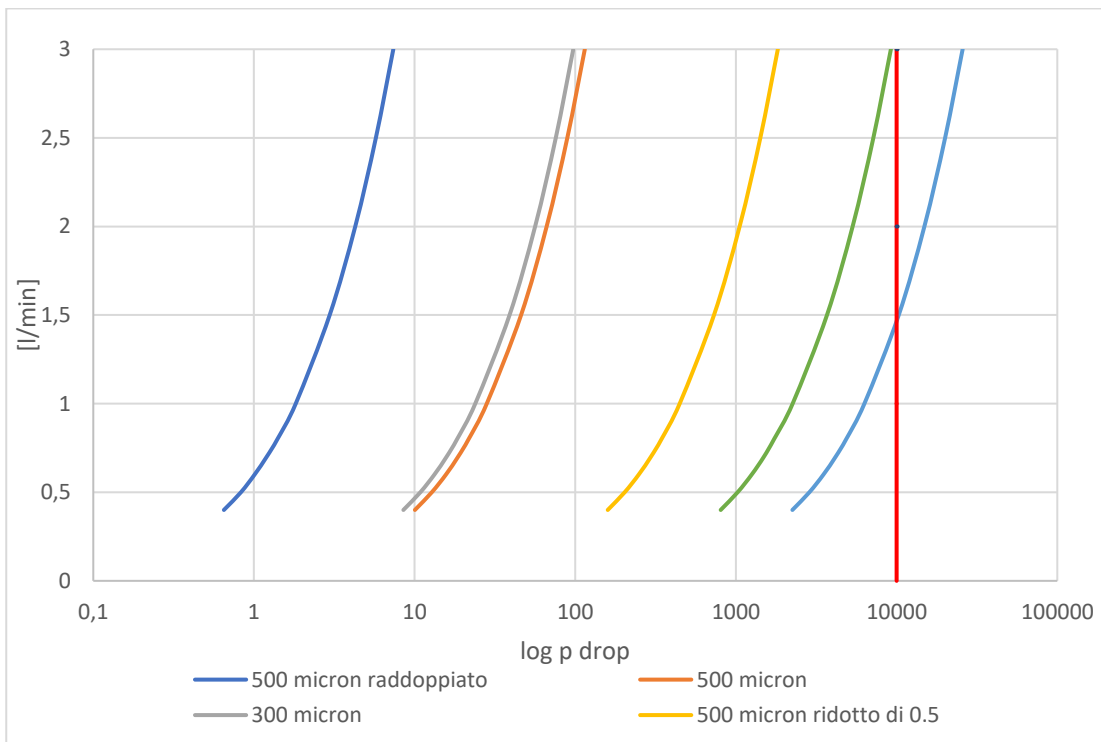
Partendo dalla configurazione a 44 tubi si nota subito che le perdite di carico (incrementale), considerata nel grafico solo per la lunghezza del canale, sono molto basse nel caso di canali più grandi, come ci si aspettava e questa considerazione è giusta anche per la perdita di carico complessiva (cioè quella calcolata nel caso di flusso completamente sviluppato); avere basse perdite di carico è importante visto che complessivamente su uno scambiatore di calore la perdita di carico non deve mai superare i 10kPa.

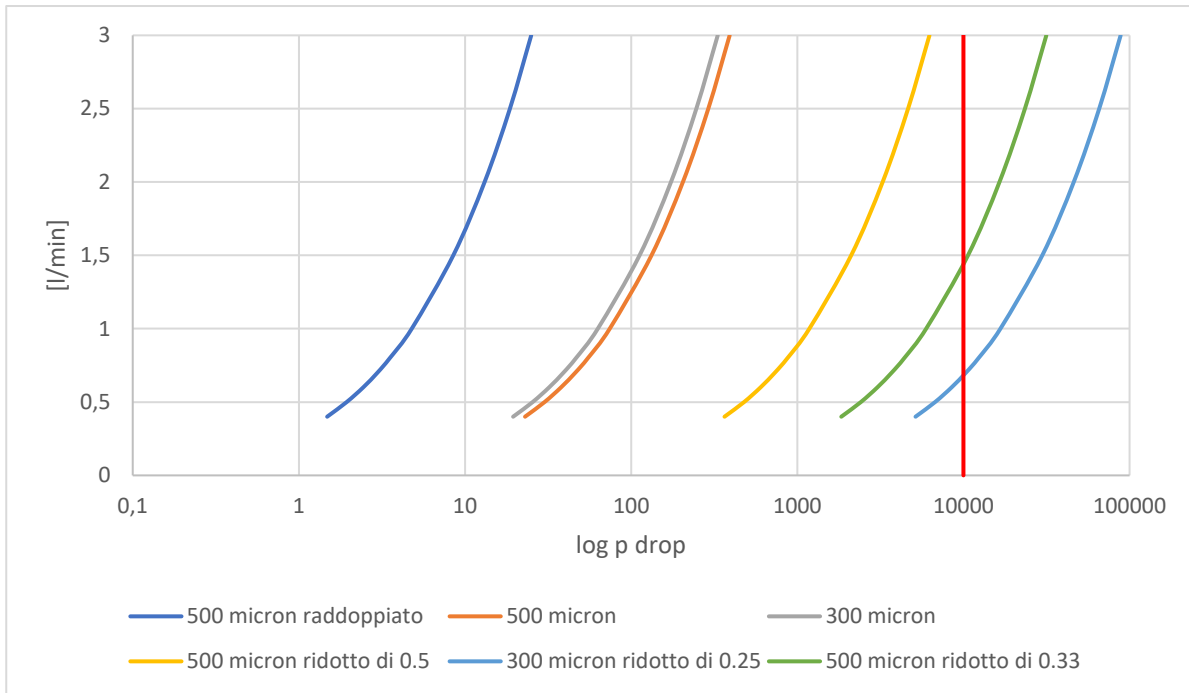
Ciò che si nota da questa semplice grafico è che se i canali sono molto grandi ovviamente le perdite di carico sono molto basse quindi fondamentalmente non ho problemi di perdite di carico, persino nella configurazione a 500 micron ridotto di $\frac{1}{3}$ non ho assolutamente problemi di carico anche a portate elevate e quindi riesco a non superare i 10 kPa, il problema nasce quando quindi si ha la configurazione da 300 micron ridotto di $\frac{1}{4}$ in cui a portate più alte, vale a dire a 2,5-3 [l/min] ho delle perdite di carico molto elevate e questo dato peggiora ulteriormente se anziché di 44 tubi vado a considerare 22 tubi i per cui già con un lay-out a 500 micron ridotto di $\frac{1}{3}$ e a 3 [l/min] si superano i 10 kPa e il dato si fa drammatico con il lay-out da 300 micron ridotto di un quarto in cui già a una portata di 1 [l/min] raggiungo delle perdite di carico elevate, infatti a 3 [l/min] si hanno più di 30 kPa di perdita ed è una cosa quindi assolutamente aspettata perché da un lato ho un canale molto ristretto e dall'altro ho una lunghezza del canale troppo elevata per contenere le perdite di carico al di sotto della perdita limite di 10 kPa.





Come anticipato prima si è calcolato anche la perdita di carico totale complessivo nel caso di flusso pienamente sviluppato con i coefficienti K_c e K_e , che sono rispettivamente i coefficienti di perdita di contrazione ed espansione; nel caso studiato si sono considerati $K_c = 0,73$ e $K_e = 0,05$, anche qua si è considerata sia la configurazione a 22 tubi che a 44 tubi.

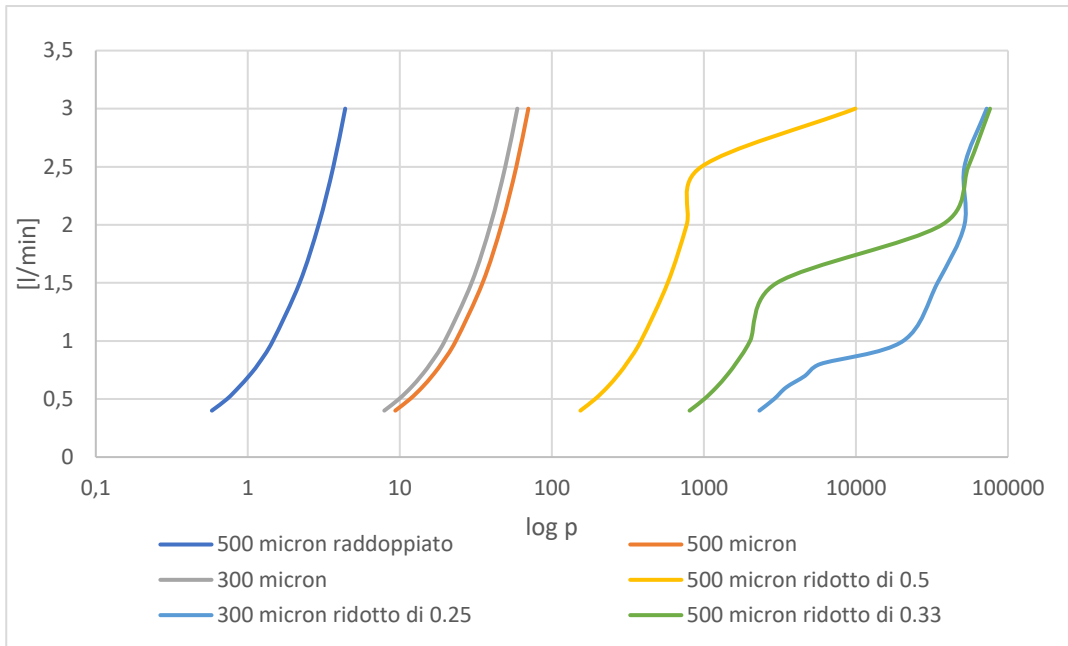




L'altro parametro valutato è l'effetto della rugosità sia sulla configurazione a 22 tubi sia sulla configurazione a 44 tubi. Innanzitutto, ho considerato un coefficiente di scabrezza (ϵ) pari a 0,01 [mm], che è il coefficiente relativo a un tubo realizzato in materiale polimerico (che in genere oscilla tra 0 e 0,02 mm), quindi quello che ho calcolato è l'effetto della rugosità sulla perdita di carico.

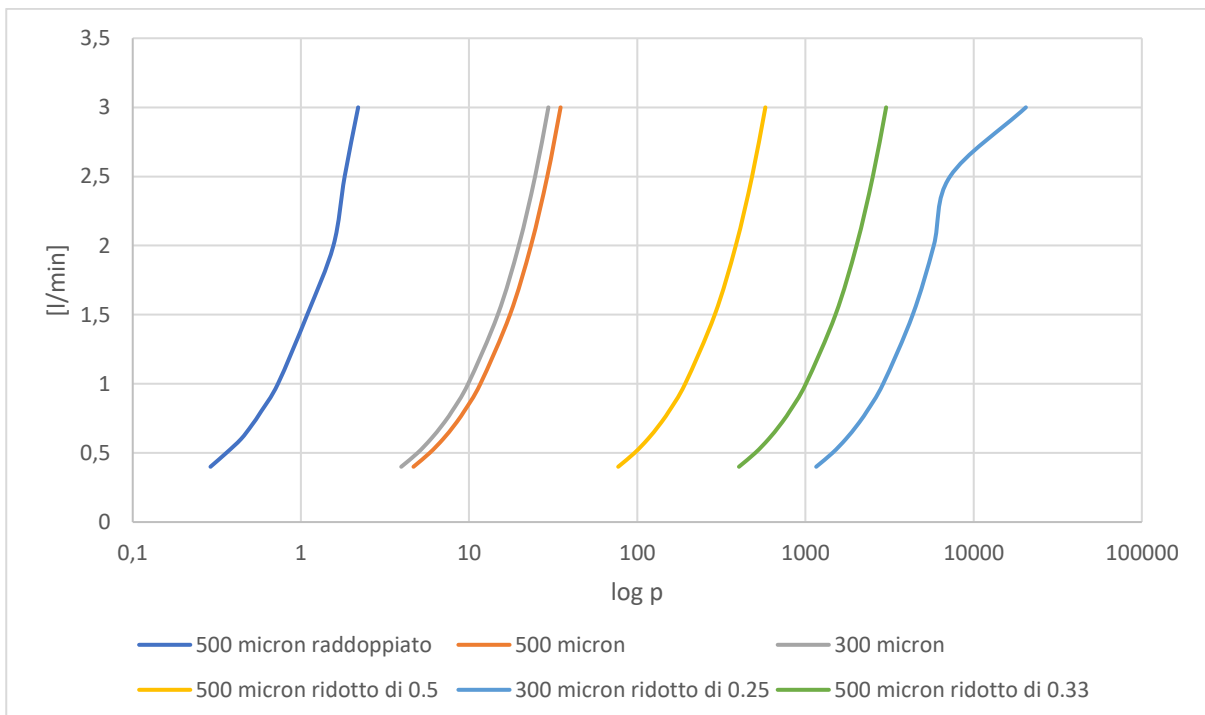
Il primo grafico rappresenta l'effetto della rugosità sulla perdita di carico per una configurazione a 22 tubi, il grafico è in scala logaritmica perché altrimenti le perdite di carico più basse sarebbero state schiacciate a sinistra. Quello che si nota è che nei casi di 500 micron raddoppiato, 500 micron e 300 micron l'andamento alle varie portate della perdita di carico è una monotona crescente e ha un andamento molto "definito" mentre nei casi restanti la tendenza è sempre crescente ma in modo diverso rispetto ai primi tre casi; infatti, osservando la tabella si vede che alle portate più alte si hanno dei "salti" importanti, il che determina lo "strano" andamento degli ultimi tre casi, è questo è legato anche al modo in cui si va a determinare f_{cf} che è diverso da laminare a turbolento e questo genera un "salto" sulla perdita di carico.

portata	Ntubi					
	500 micron raddoppiato	500 micron	300 micron	500 micron dimezzato	300 micron ridotto di 1/4	500 micron ridotto di 1/3
0,4	0,58	9,33	7,9	154,04	2316,42	804,68
0,5	0,73	11,67	9,87	192,55	2895,52	1005,84
0,6	0,87	14	11,85	231,06	3474,63	1207,01
0,7	1,02	16,33	13,82	269,57	4632,84	1408,18
0,8	1,17	18,66	15,79	308,08	5791,05	1609,35
1	1,46	23,33	19,74	385,1	20446,49	2011,69
1,5	2,19	35	29,61	577,65	34369,08	3017,53
2	2,92	46,66	39,48	770,19	51713,82	36804,38
2,5	3,65	58,33	49,36	962,74	51713,82	54813,65
3	4,37	69,99	59,23	9908,96	72458,67	76184,13

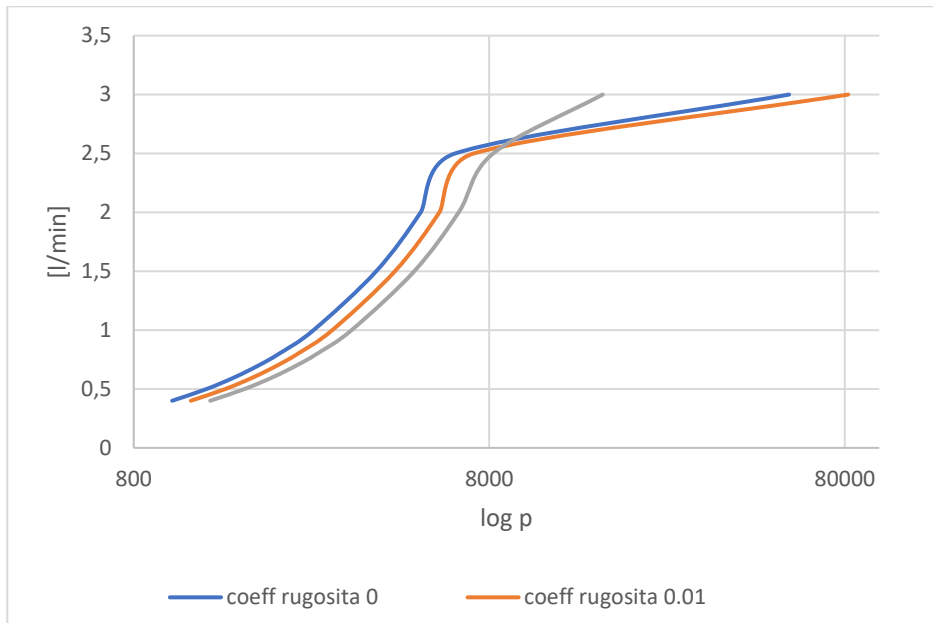


Il discorso è valido anche per la configurazione a 44 tubi anche se è meno evidente perché accade solo sulla configurazione a 300 micron ridotta di $\frac{1}{4}$ (come ci si aspettava). Per tutti gli altri casi ho delle monotone crescenti, come nel caso precedente.

portata	Ntubi		44		perdita di carico [Pa]		
	500 micron raddoppiato	500 micron	300 micron	500 micron dimezzato	300 micron ridotto di 1/4	500 micron ridotto di 1/3	
0,4	0,29	4,67	3,95	77,02	1158,21	402,34	
0,5	0,36	5,83	4,94	96,27	1447,76	502,92	
0,6	0,44	7	5,92	115,53	1737,31	603,51	
0,7	0,51	8,17	6,91	134,78	2026,87	704,09	
0,8	0,58	9,33	7,9	154,04	2316,42	804,68	
1	0,73	11,67	9,87	192,55	2895,52	1005,84	
1,5	1,09	17,5	14,81	288,82	4343,28	1508,77	
2	1,56	23,33	19,74	385,1	5791,05	2011,69	
2,5	1,82	29,16	24,68	481,37	7238,81	2514,61	
3	2,19	35	29,61	577,65	20446,49	3017,53	



Per ultimo nella configurazione a 300 micron (che è anche la più problematica) si è visto l'effetto del diverso coefficiente di scabrezza sulla perdita di carico e sono andata a constatare questo: cioè che nei primi due casi gli andamenti sono circa simili ma nel caso di $\varepsilon = 0,02 [mm]$ ha un andamento quindi un po' diverso.



L'altro caso studio che ho effettuato è non considerare per tutte le configurazioni una lunghezza del canale di 37,63 mm ma ogni configurazione ha una lunghezza del canale diversa, ossia se prendo la configurazione da 500 micron la lunghezza del canale è 37,63 mm, ma se prendo una configurazione che è ridotta del 50% allora la lunghezza del canale sarà la metà (quindi ho fatto un'operazione di scalatura di tutte le dimensioni, compreso diametro idraulico). Anche in questo caso ho fatto un confronto tra la configurazione a 22 tubi e a 44 tubi, partendo sempre dalle stesse condizioni del caso studio precedente e analizzando i parametri considerati prima.

Anche in questo caso sono andata a calcolare la lunghezza idrodinamica e termica in entrambi i casi (sia 44 che 22 tubi) e si è riscontrato che lo strato termico non è ancora sviluppato (in genere), per lo meno il flusso termicamente non riesce a svilupparsi entro la fine del condotto mentre il flusso dal punto di vista idrodinamico riesce a svilupparsi ma solo nel caso in cui i canali siano sufficientemente grandi e le portate contenute (infatti sulla configurazione a 300 micron ridotto di $\frac{1}{4}$ il flusso neanche a portate più basse riesce a svilupparsi), nel caso della configurazione a 22 tubi già per il 500 micron ridotto di 0.5 in nessun caso il flusso riesce a svilupparsi dal punto di vista idrodinamico.

		N tubi							
		72,26		37,63		18,82		44	
		500 micron raddoppiato		500 micron		500 micron ridotto di 0.5		500 micron ridotto di 0.33	
portate	Lh [mm]	sviluppato	sviluppato	sviluppato	sviluppato	sviluppato	sviluppato	sviluppato	sviluppato
0,4	10,84	sviluppato	sviluppato	sviluppato	sviluppato	sviluppato	sviluppato	sviluppato	non sviluppato
0,5	13,55	sviluppato	sviluppato	sviluppato	sviluppato	sviluppato	sviluppato	sviluppato	non sviluppato
0,6	16,26	sviluppato	sviluppato	sviluppato	sviluppato	sviluppato	sviluppato	sviluppato	non sviluppato
0,7	18,97	sviluppato	sviluppato	sviluppato	sviluppato	sviluppato	sviluppato	sviluppato	non sviluppato
0,8	21,68	sviluppato	sviluppato	sviluppato	sviluppato	sviluppato	sviluppato	sviluppato	non sviluppato
1	27,09	sviluppato	sviluppato	sviluppato	sviluppato	sviluppato	sviluppato	sviluppato	non sviluppato
1,5	40,64	sviluppato	sviluppato	sviluppato	sviluppato	sviluppato	sviluppato	sviluppato	non sviluppato
2	54,19	sviluppato	sviluppato	sviluppato	sviluppato	sviluppato	sviluppato	sviluppato	non sviluppato
2,5	67,74	sviluppato	sviluppato	sviluppato	sviluppato	sviluppato	sviluppato	sviluppato	non sviluppato
3	81,28	sviluppato	sviluppato	sviluppato	sviluppato	sviluppato	sviluppato	sviluppato	non sviluppato

		N tubi				22		
		72,26	37,63	18,82	12,54	37,63	9,41	mm
portate	Lh [mm]	500 micron raddoppiato	500 micron	500 micron ridotto di 0.5	500 micron ridotto di 0.33	300 micron	300 micron ridotto di 0.25	
0,4	21,68	sviluppato	sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	sviluppato	non sviluppato	
0,5	27,09	sviluppato	sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	sviluppato	non sviluppato	
0,6	32,51	sviluppato	sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	sviluppato	non sviluppato	
0,7	37,93	sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	
0,8	43,35	sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	
1	54,19	sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	
1,5	81,28	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	
2	108,38	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	
2,5	135,47	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	
3	162,57	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	

		N tubi				22		
		72,26	37,63	18,82	12,54	37,63	9,41	mm
portate	Lt [mm]	500 micron raddoppiato	500 micron	500 micron ridotto di 0.5	500 micron ridotto di 0.33	300 micron	300 micron ridotto di 0.25	
0,4	144,21	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	
0,5	180,26	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	
0,6	216,31	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	
0,7	252,37	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	
0,8	288,42	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	
1	360,52	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	
1,5	540,79	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	
2	721,05	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	
2,5	901,31	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	
3	1081,57	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	

		N tubi				44		
		72,26	37,63	18,82	12,54	37,63	9,41	mm
portate	Lt [mm]	500 micron raddoppiato	500 micron	500 micron ridotto di 0.5	500 micron ridotto di 0.33	300 micron	300 micron ridotto di 0.25	
0,4	72,1	sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	
0,5	90,13	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	
0,6	108,16	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	
0,7	126,18	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	
0,8	144,21	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	
1	180,26	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	
1,5	270,39	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	
2	360,52	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	
2,5	450,65	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	
3	540,79	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	non sviluppato	

Visto che il numero di Reynold è invariato rispetto al caso precedente, mi sono concentrata subito sul numero di Nusselt. In questo secondo caso studio il numero di Nusselt è stato valutato sia nel caso dei 44 tubi che nel caso dei 22 tubi e per tutte le configurazioni sopra elencate. Il legame funzionale per la convezione forzata è del tipo: $Nu = aRe^bPr^c$. Nel caso di convezione forzata su cilindri circolari si usano le seguenti correlazioni empiriche per valutare il Nusselt medio (Zhukauskas e Jacob):

$$\text{Se } 0.4 \leq Re < 4, Nu = 0,989Re^{0,33}Pr^{\frac{1}{3}}$$

$$\text{Se } 4 \leq Re < 40, Nu = Re^{0,385}Pr^{\frac{1}{3}}$$

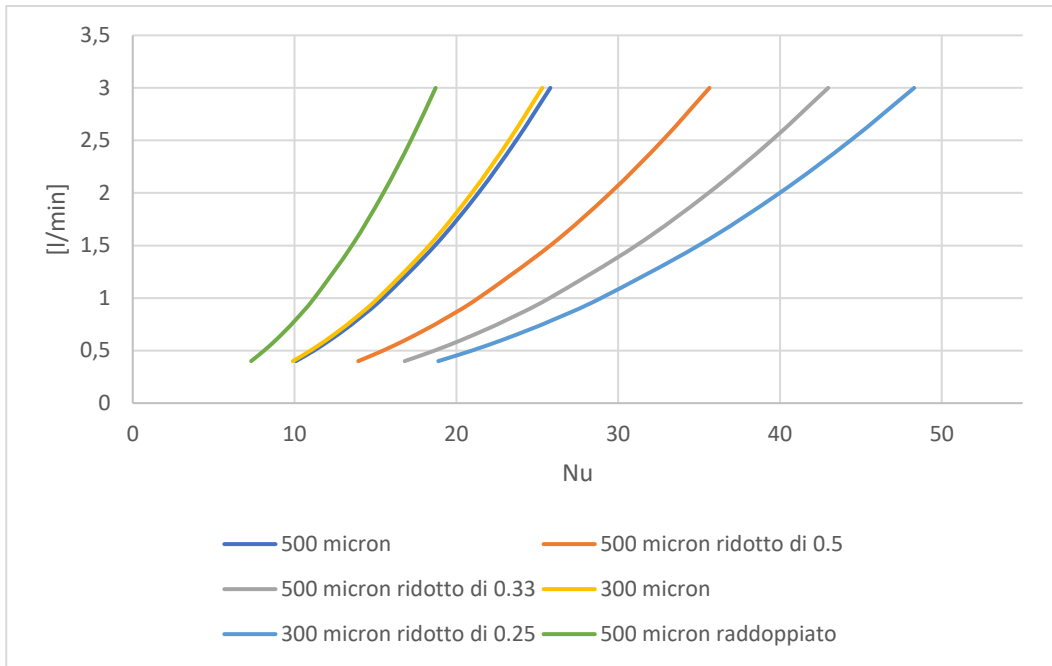
$$\text{Se } 40 \leq Re < 4000, Nu = Re^{0,466}Pr^{\frac{1}{3}}$$

$$\text{Se } 4000 \leq Re < 40000, Nu = Re^{0,618}Pr^{\frac{1}{3}}$$

$$\text{Se } 40000 \leq Re < 400000, Nu = Re^{0,805}Pr^{\frac{1}{3}}$$

Nel caso della configurazione a 44 tubi si sono ottenuti i seguenti risultati.

portate	500 micron raddoppiato	500 micron	500 micron ridotto di 0.5	500 micron ridotto di 0.33	300 micron	300 micron ridotto di 0.25
0,4	7,32	10,09	13,94	16,81	9,90	18,89
0,5	8,12	11,2	15,47	18,65	10,98	20,95
0,6	8,84	12,19	16,84	20,30	11,96	22,81
0,7	9,5	13,1	18,09	21,82	12,85	24,51
0,8	10,11	13,94	19,25	23,22	13,67	26,09
1	11,22	15,47	21,36	25,76	15,17	28,94
1,5	13,55	18,68	25,81	31,12	18,33	34,96
2	15,49	21,36	29,51	35,58	20,95	39,98
2,5	17,19	23,7	32,74	39,48	23,25	44,36
3	18,72	25,81	35,65	42,98	25,31	48,29

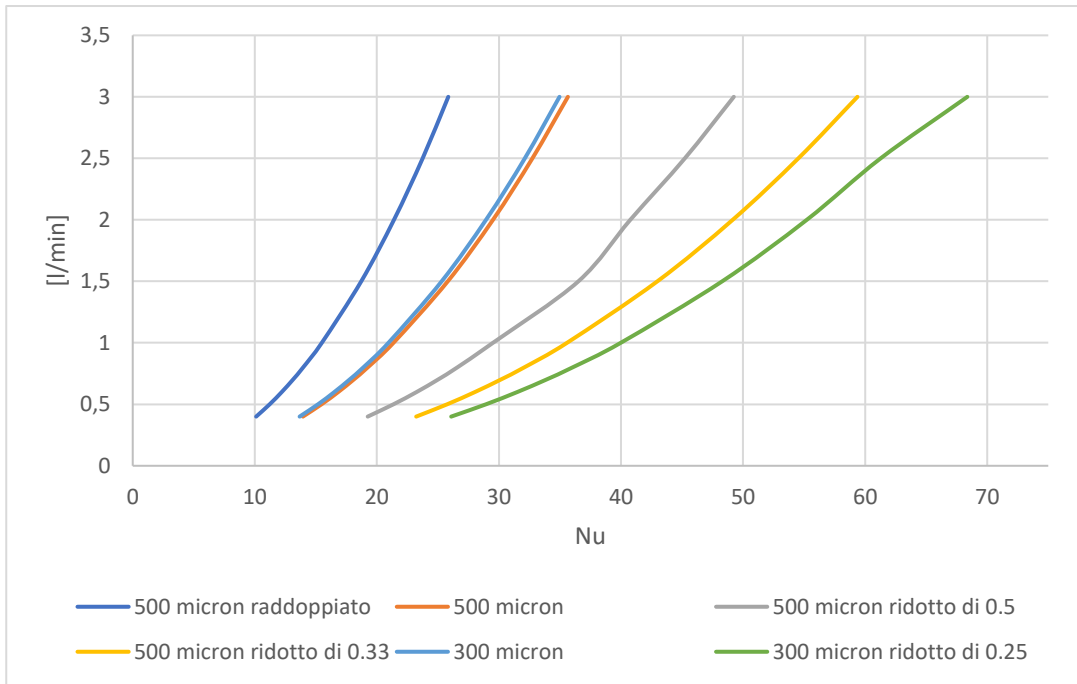


Si può notare che:

- 1) A basse portate corrispondono bassi numeri di Nusselt;
- 2) Riducendo la dimensione dei canali il numero di Nusselt aumenta, sia alle basse che alle alte portate; pertanto, dal punto di vista puramente dello scambio termico sarebbe meglio avere piccoli condotti ma questo si contra con le elevate perdite di carico che possono anche essere superiori ai 10 kPa.

Di seguito sono presentati anche i risultati per la configurazione a 22 tubi.

portate	500 micron raddoppiato	500 micron	500 micron ridotto di 0.5	500 micron ridotto di 0.33	300 micron	300 micron ridotto di 0.25
0,4	10,11	13,94	19,25	23,22	13,67	26,09
0,5	11,22	15,47	21,36	25,76	15,18	28,94
0,6	12,21	16,84	23,26	28,04	16,52	31,51
0,7	13,12	18,09	24,99	30,13	17,75	33,86
0,8	13,96	19,25	26,59	32,07	18,89	36,03
1	15,49	21,36	29,51	35,58	20,95	39,98
1,5	18,72	25,81	36,51	42,98	25,31	48,29
2	21,4	29,51	40,76	49,15	28,94	55,22
2,5	23,75	32,74	45,23	54,53	32,12	61,27
3	25,85	35,65	49,24	59,37	34,96	68,37



Si è visto che il numero di Nusselt non cambia lungo il condotto e rimane costante (quindi rimane costante lungo l'asse x). Ma il numero di Nusselt varia dalla parete al centro del tubo, con numeri di Nusselt generalmente maggiori a parete e minori avvicinandosi al centro del condotto. In questo caso studio è riportato sia il caso a 44 tubi che a 22 tubi per tutte le configurazioni.

Partendo dalla configurazione a 44 tubi, le tabelle da 1 a 5 rappresentano rispettivamente la configurazione 500 micron raddoppiata, 500 micron (che è uguale alla 300 micron), 500 micron ridotta di 0.5, 500 micron ridotta di 0.33, 300 micron ridotta di 0.25.

portata	Nux (x=0,001)	Nux (x=1/4)	Nux (x=1/2)	portata	Nux (x=0,0003)	Nux (x=1/4)	Nux (x=1/2)
	0,001	0,001295	0,00259		0,0003	0,00065	0,0013
0,4	14,52	13,2	10,36	0,4	23,41	17,12	13,18
0,5	15,8	14,33	11,18	0,5	25,72	18,69	14,31
0,6	16,95	15,34	11,91	0,6	27,81	20,12	15,32
0,7	18,01	16,28	12,58	0,7	29,74	21,42	16,25
0,8	18,99	17,14	13,2	0,8	31,53	22,64	17,12
1	20,78	18,72	14,33	1	34,8	24,86	18,69
1,5	24,6	22,08	16,72	1,5	41,78	29,6	22,04
2	27,81	24,91	18,72	2	47,66	33,59	24,86
2,5	30,65	27,39	20,49	2,5	52,85	37,1	27,35
3	33,21	29,64	22,08	3	57,55	40,28	29,6

portata	Nux (x=0,0001)	Nux (x=1/4)	Nux (x=1/2)	portata	Nux (x=0,0001)	Nux (x=1/4)	Nux (x=1/2)
	0,0001	0,000325	0,00065		0,0001	0,0002175	0,000435
0,4	37,76	22,64	17,12	0,4	37,36	26,83	20,09
0,5	41,78	24,86	18,69	0,5	41,78	29,55	22,01
0,6	45,41	26,87	20,12	0,6	45,41	32	23,75
0,7	48,75	28,72	21,42	0,7	48,75	34,26	25,34
0,8	51,86	30,44	22,64	0,8	51,86	36,37	26,83
1	57,55	33,59	24,86	1	57,55	40,21	29,55
1,5	69,69	40,28	29,6	1,5	69,69	48,41	35,33
2	79,94	45,94	33,59	2	79,94	55,34	40,21
2,5	88,99	50,92	37,1	2,5	88,99	61,45	44,52
3	91,17	55,44	40,28	3	91,17	66,97	48,41

portata	Nux (x=0,00005)	Nux (x=1/4)	Nux (x=1/2)
	0,00005	0,0001694	0,0003388
0,4	51,56	29,89	22,26
0,5	57,55	32,97	24,43
0,6	62,71	35,76	26,4
0,7	67,45	38,32	28,21
0,8	71,86	40,71	29,89
1	79,94	45,07	32,97
1,5	97,17	54,38	39,53
2	111,72	62,23	45,07
2,5	124,56	69,16	49,96
3	136,19	75,43	54,38

Mentre per il caso a 22 tubi, sempre considerando le configurazioni sopra elencate e che le configurazioni 300 e 500 micron sono uguali, si ha:

portata	Nux (x=0,001)	Nux (x=1/4)	Nux (x=1/2)	portata	Nux (x=0,0003)	Nux (x=1/4)	Nux (x=1/2)
	0,001	0,001295	0,00259		0,0003	0,00065	0,0013
0,4	18,99	17,14	13,2	0,4	31,53	22,64	17,12
0,5	20,78	18,72	14,33	0,5	34,8	24,86	18,69
0,6	22,4	20,15	15,34	0,6	37,76	26,87	20,12
0,7	23,89	21,46	16,28	0,7	40,49	28,72	21,42
0,8	25,28	22,68	17,14	0,8	43,02	30,44	22,64
1	27,81	24,91	18,72	1	47,66	33,59	24,86
1,5	33,21	29,64	22,08	1,5	57,55	40,28	29,6
2	37,76	33,64	24,91	2	65,91	45,94	33,59
2,5	41,78	37,17	27,39	2,5	73,27	50,92	37,1
3	45,41	40,35	29,64	3	79,94	55,44	40,28

portata	Nux (x=0,0001)	Nux (x=1/4)	Nux (x=1/2)
	0,0001	0,000325	0,00065
0,4	51,86	30,44	22,64
0,5	57,55	33,59	24,86
0,6	62,71	36,43	26,87
0,7	67,45	39,05	28,72
0,8	71,86	41,48	30,44
1	79,94	45,94	33,59
1,5	97,17	55,44	40,28
2	111,72	63,46	45,94
2,5	124,56	70,53	50,92
3	136,19	76,94	55,44

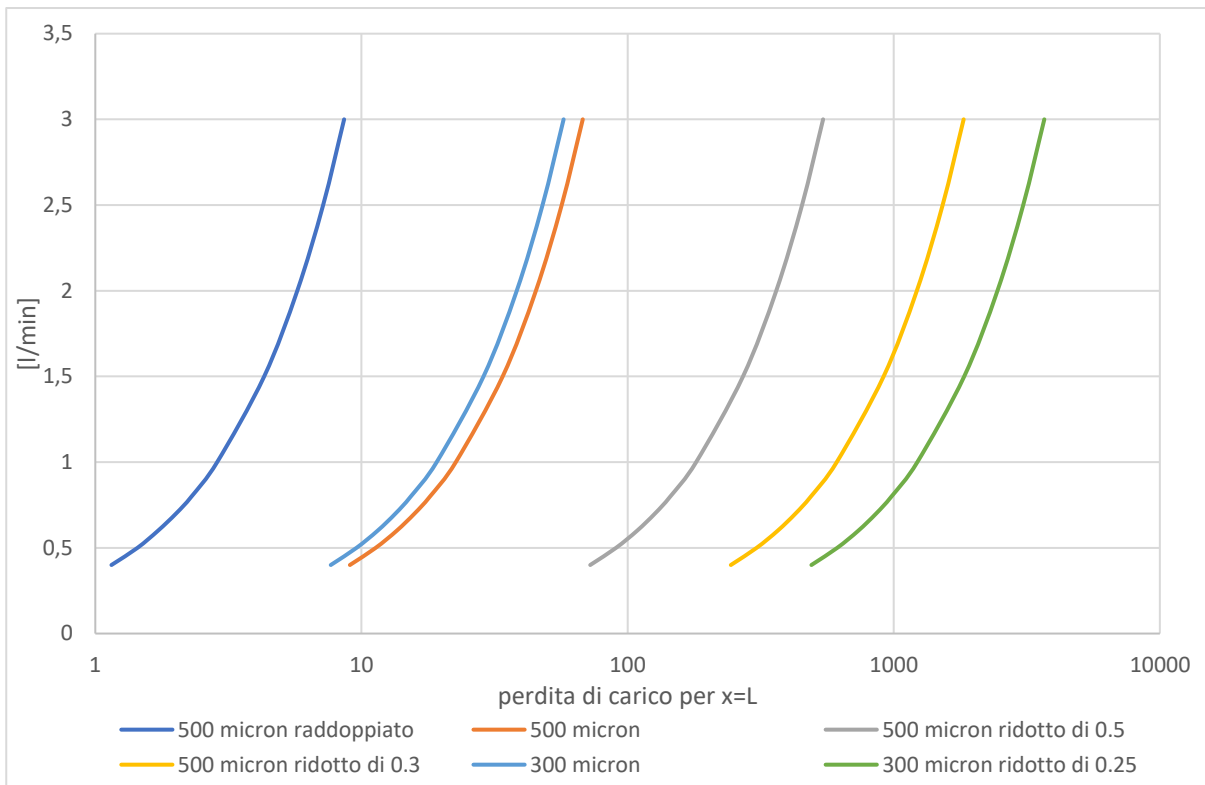
portata	Nux (x=0,0001)	Nux (x=1/4)	Nux (x=1/2)
	0,0001	0,0002175	0,000435
0,4	51,86	36,37	26,83
0,5	57,55	40,21	29,55
0,6	62,71	43,69	32
0,7	67,45	46,9	34,26
0,8	71,86	49,88	36,37
1	79,94	55,34	40,21
1,5	97,17	66,97	48,41
2	111,72	76,8	55,34
2,5	124,56	85,47	61,45
3	136,19	93,31	66,97

portata	Nux (x=0,00005)	Nux (x=1/4)	Nux (x=1/2)
	0,00005	0,0001694	0,0003388
0,4	71,86	40,71	29,89
0,5	79,94	45,07	32,97
0,6	87,25	49,02	35,76
0,7	93,98	52,65	38,32
0,8	100,25	56,04	40,71
1	111,72	62,23	45,07
1,5	136,19	75,43	54,38
2	156,85	86,58	62,23
2,5	175,08	96,42	69,16
3	191,58	105,32	75,43

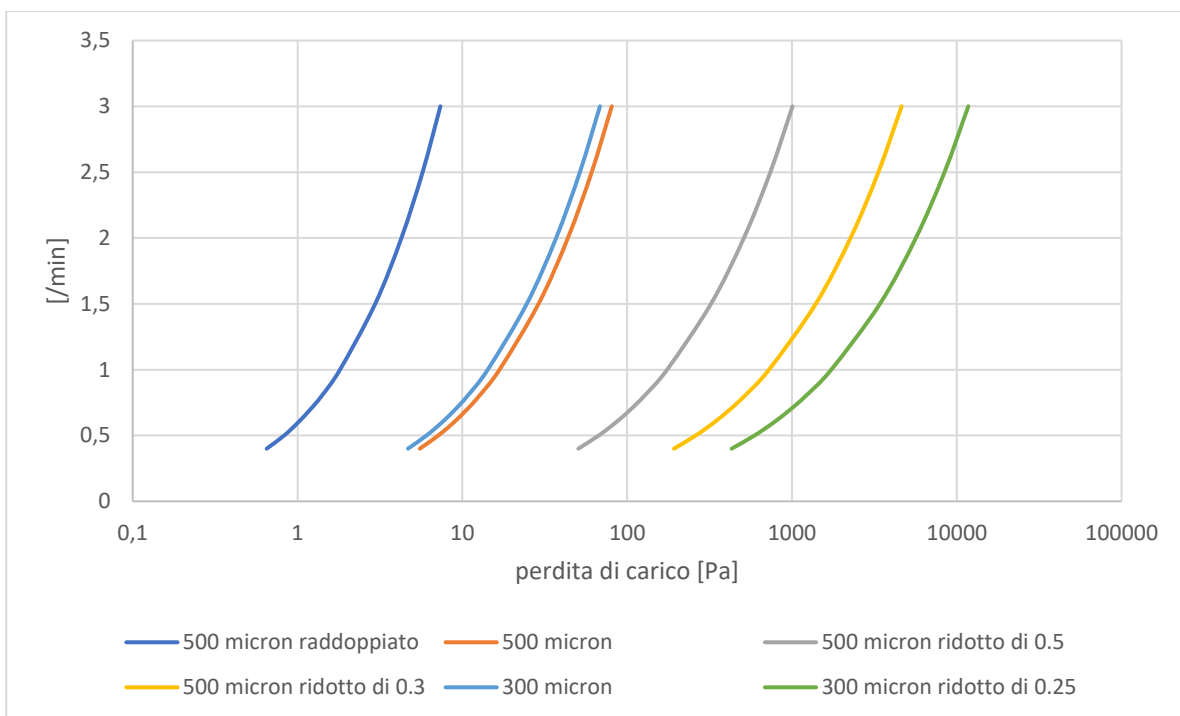
L'altro parametro considerato è la perdita di carico, in questo caso si sono considerate, come nel caso precedenti, due formulazioni per la perdita di carico:

- 1) Quella incrementale (nel nostro caso $x=L$);
- 2) Quella considerando il flusso completamente sviluppato.

Anche in questo caso, nella configurazione a 44 tubi le perdite di carico sono molto basse su condotti molto grandi (< 1 Pa), ma anche per dimensioni più piccole rimane ampiamente sotto i 10 kPa, infatti nella configurazione a 300 micron ridotta di $\frac{1}{4}$ si ha una perdita di carico di 2-3 kPa e quindi rispetta il limite dei 10 kPa (questo nel caso 1, ovvero di perdita di carico incrementale).



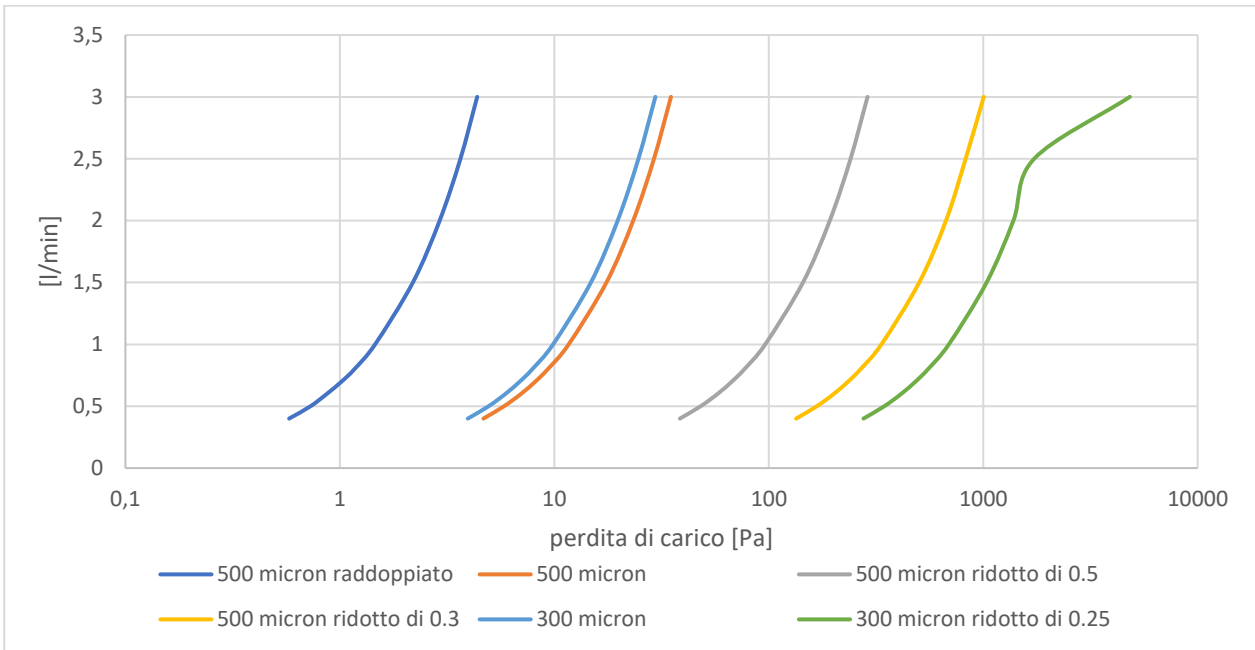
Nel caso in cui il flusso sia completamente sviluppato, come detto prima si usa una formula leggermente diversa come già spiegato e anche qua mi mantengo in quasi tutti i casi sotto i 10 kPa.



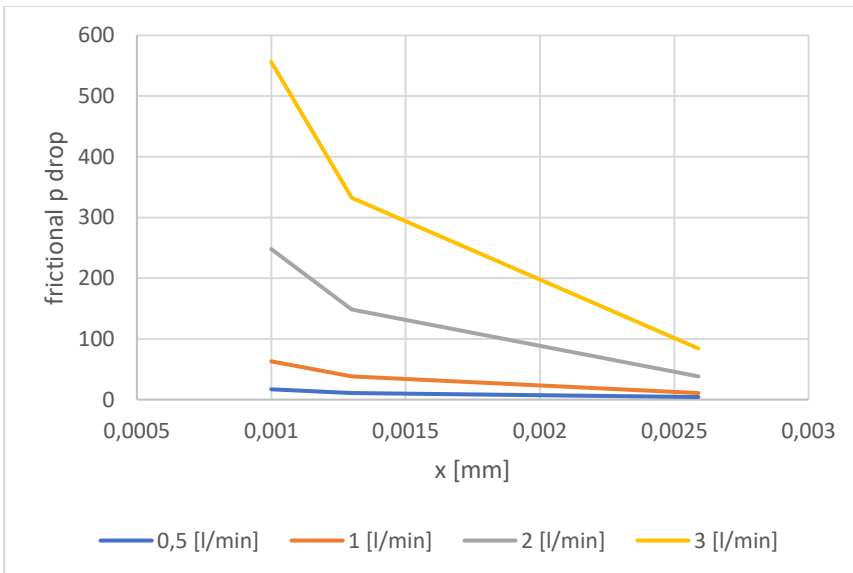
Un'altra cosa interessante è che avere 300 o 500 micron non cambia molto dal punto di vista del numero di Nusselt ma cambia dal punto di vista della perdita di carico, poiché il diametro idraulico nel caso della configurazione a 300 micron è leggermente più alta rispetto alla configurazione a 500 micron; quindi, da qui è evidente che la perdita di carico è inversamente proporzionale al diametro idraulico.

Inoltre, ho calcolato l'effetto della rugosità sulla perdita di carico e quello che si può notare sono le monotone crescenti (considerando la scala logaritmica), e quindi in questo caso di configurazione a 44 tubi

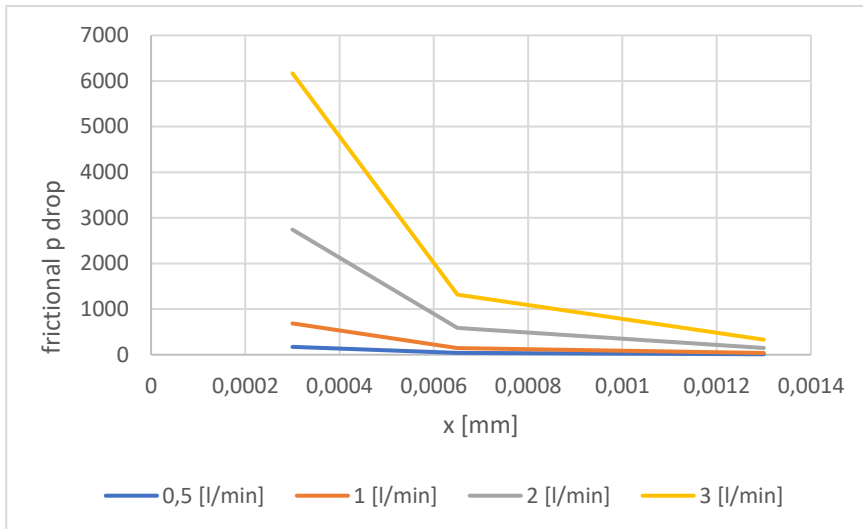
l'effetto di rugosità è abbastanza regolare tranne che nel caso di una configurazione a 300 micron ridotta di 0,25 dove la tendenza è crescente, ma la curva non è così "pulita" come nei casi precedenti.



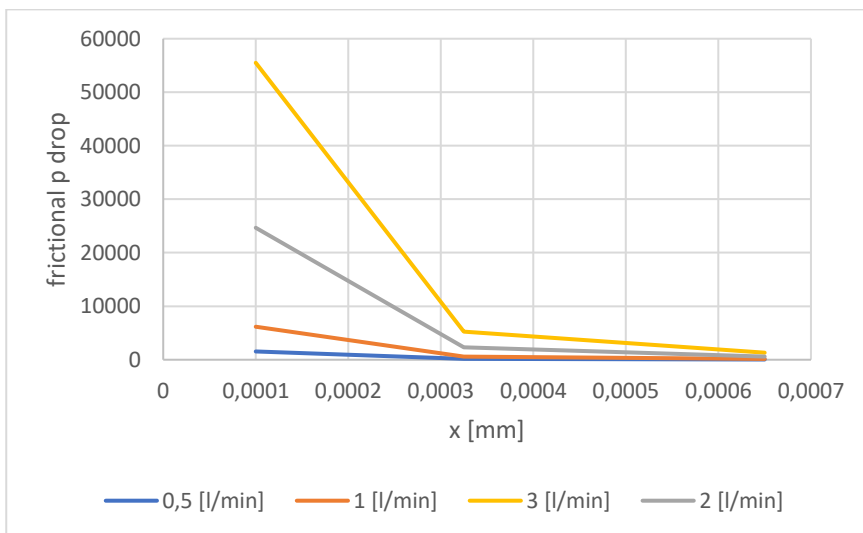
L'altro elemento considerato è la frictional pressure drop (tradotto letteralmente perdite di carico per attrito alla parete), in questo caso sull'asse x si ha la distanza rispetto alla parete espressa in [mm]. Partendo dal caso a 44 tubi, si può notare che per tutte le configurazioni la perdita di carico per attrito, nella zona in prossimità della parete la perdita di carico è notevole, mentre allontanandosi da parete, il flusso risente meno degli effetti di parete e di conseguenza la perdita di carico diminuisce. Di seguito si può vedere l'andamento della perdita di carico per attrito a parete per le varie configurazioni, partendo dal caso di 500 micron raddoppiato.



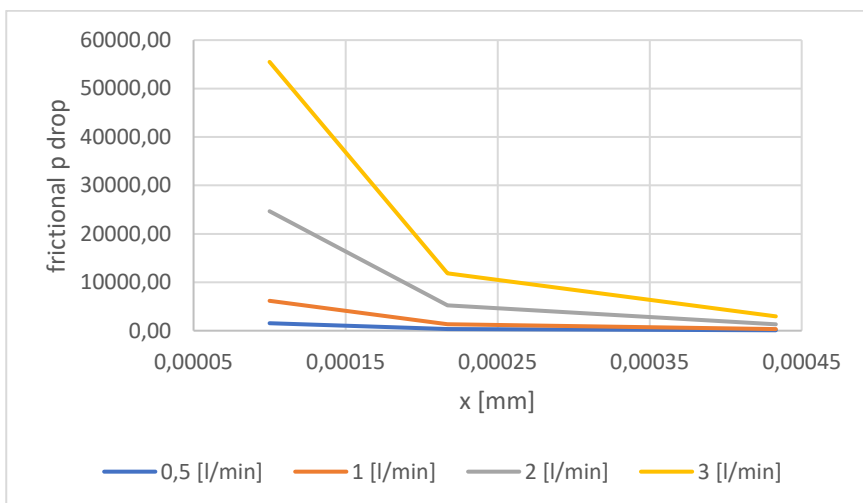
A seguire la configurazione 500 micron.



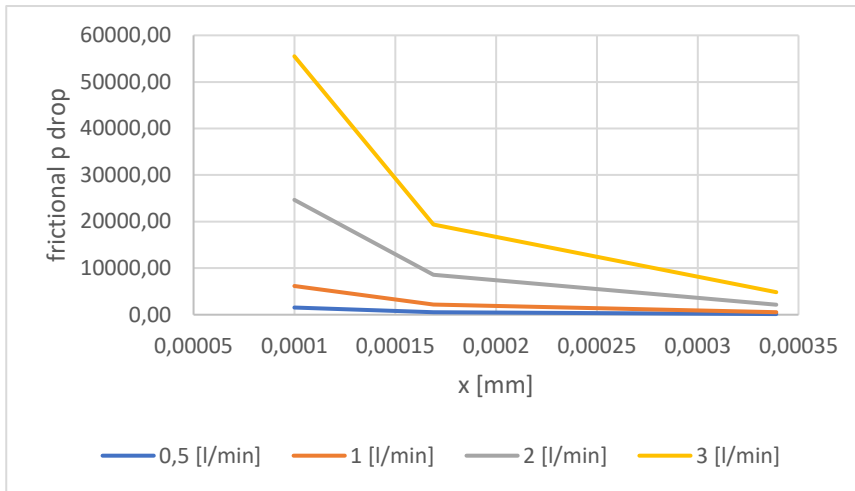
Configurazione 500 micron ridotto di 0.5.



Configurazione 500 micron ridotto di 0.33.



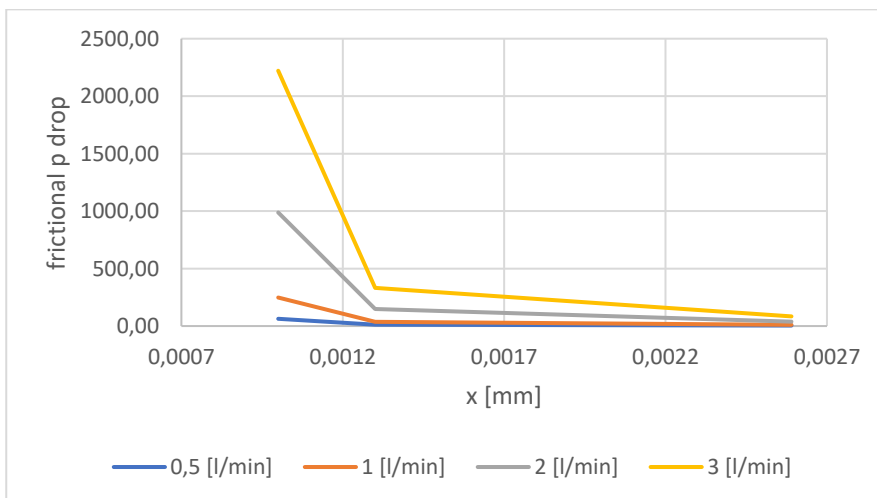
E infine la configurazione da 300 micron ridotto di 0.25.



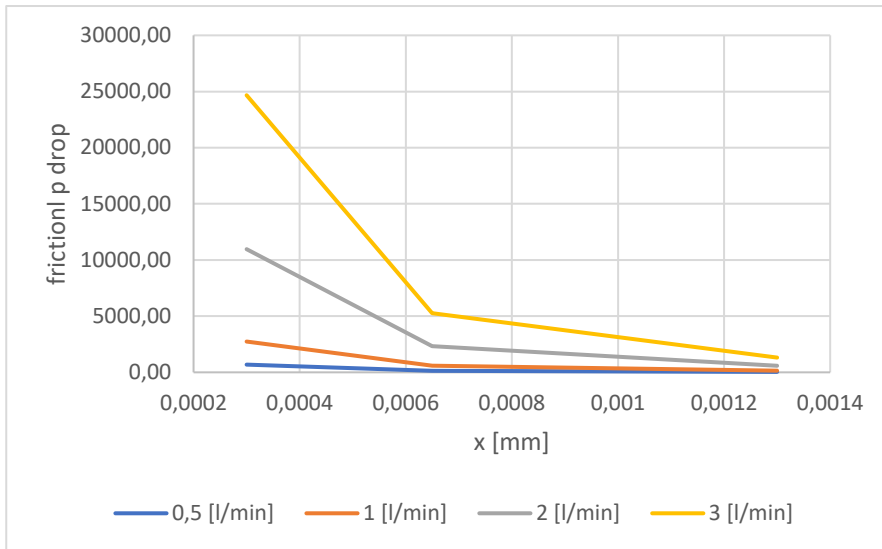
Quindi la tendenza generale, osservando i grafici, è la seguente: allontanandosi da parete il fluido risente meno degli effetti di parete, il che si traduce in una diminuzione della perdita di carico.

Le stesse considerazioni si possono fare per il modello a 22 tubi, anche qua si è graficato l'andamento della perdita di carico per attrito per le varie configurazioni, e l'andamento è sempre quello: ossia vicino a parete la perdita di carico è importante mentre diminuisce andando verso il centro del condotto.

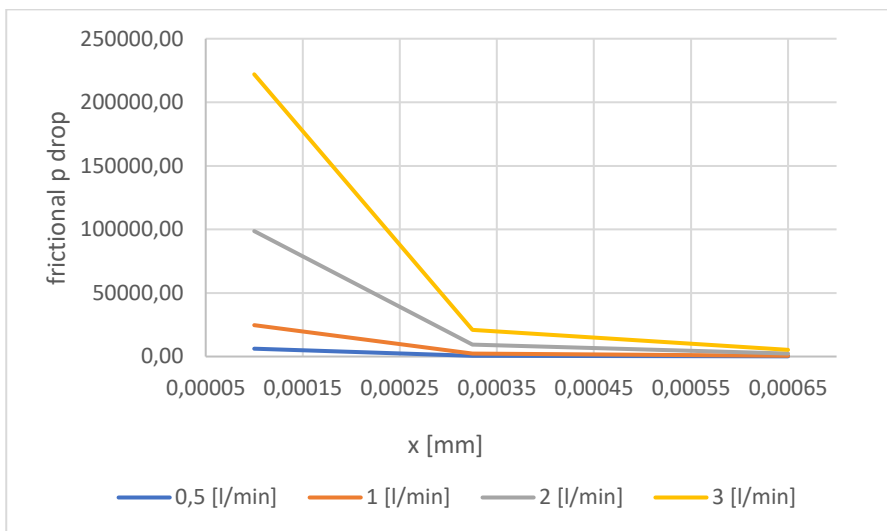
Configurazione 500 micron raddoppiato.



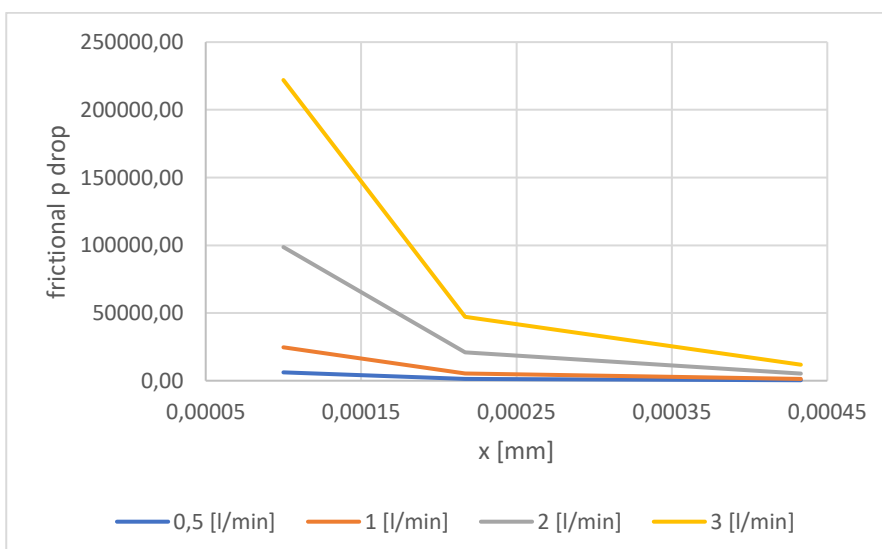
Configurazione 500 micron.



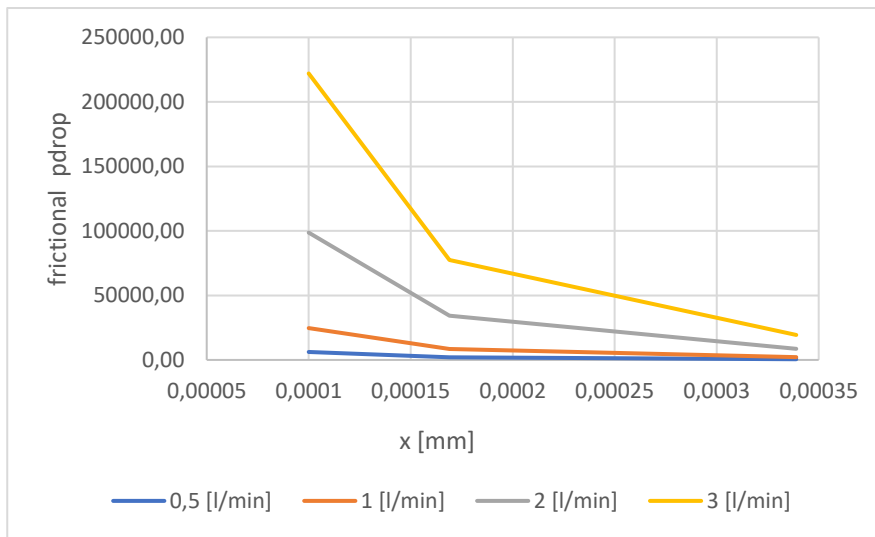
Configurazione 500 micron ridotto di 0.5



Configurazione 500 micron ridotto di 0.33

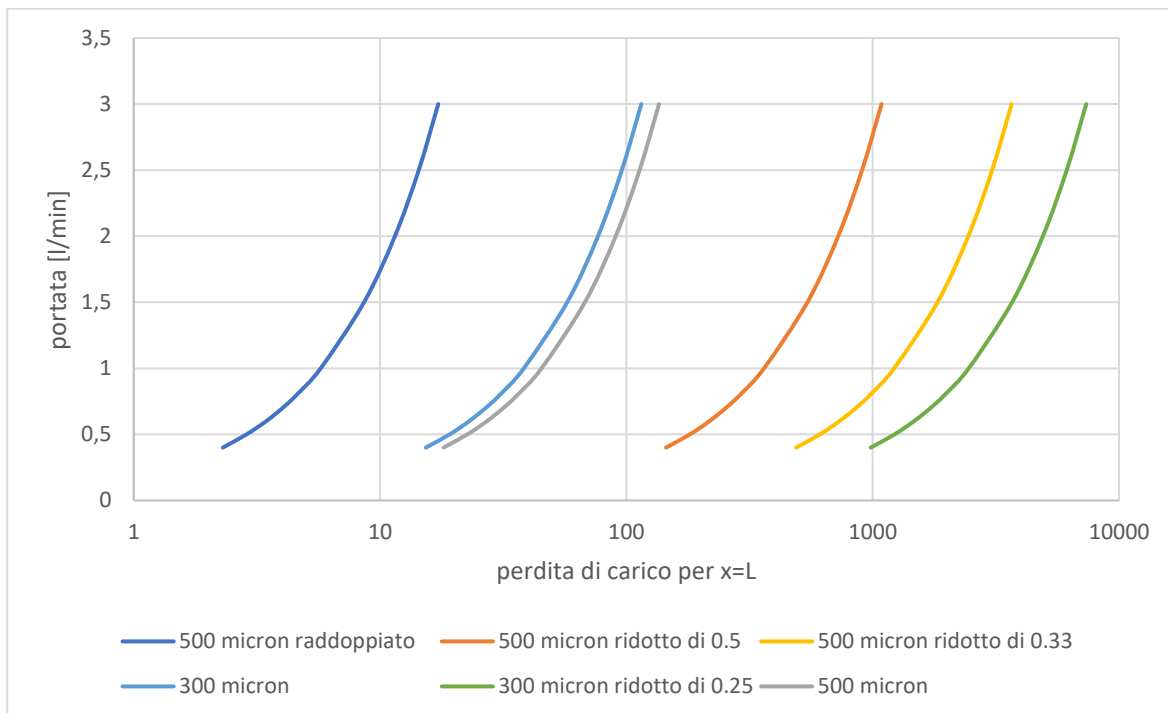


Configurazione 300 micron ridotto di 0.25



Anche in questo caso studio per la configurazione a 22 tubi si è considerata la perdita di carico incrementale, cioè lungo il canale, nel grafico a seguire è presentata solo la perdita di carico incrementale all'uscita del condotto, e in linea generale le considerazioni rimangono sempre le stesse.

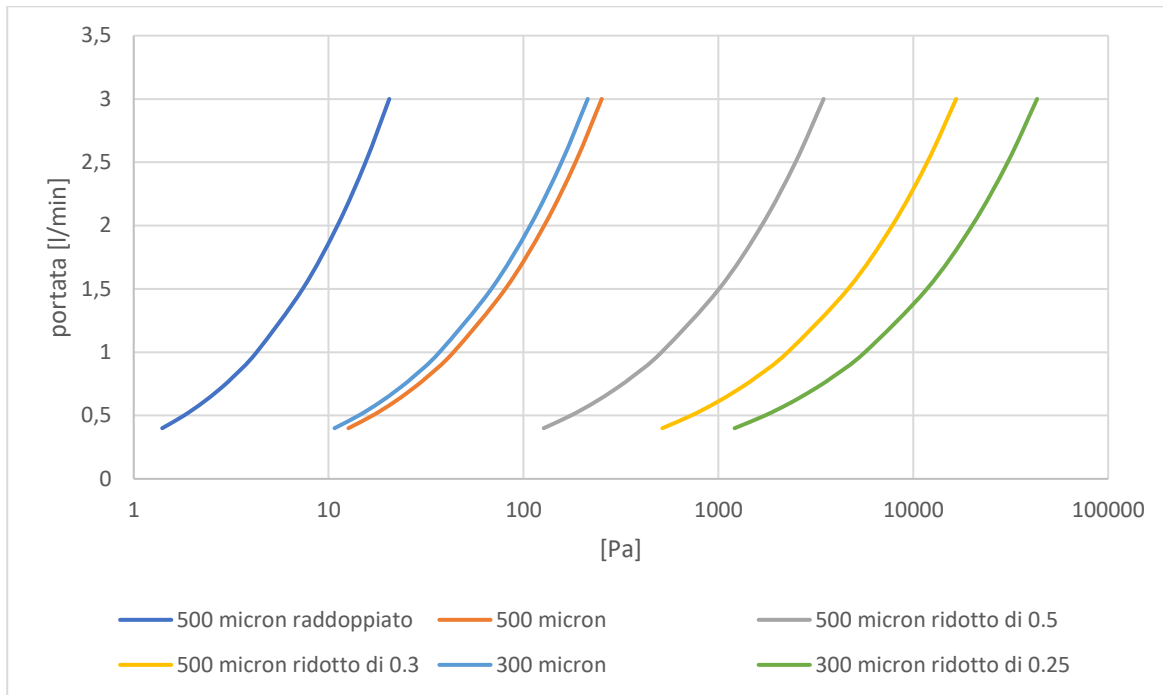
Per la configurazione da 500 micron raddoppiato le perdite di carico sono molto basse e contenute. Anche qua in generale gli andamenti per tutte le configurazioni sono molto simili, ossia sono delle monotone crescenti e anche per dimensioni molto piccole dei condotti e a portate più elevate la perdita di carico si mantiene nell'ordine dei 6000-7000 Pa, quindi sono sotto i 10 kPa, pertanto rientrano nel target.



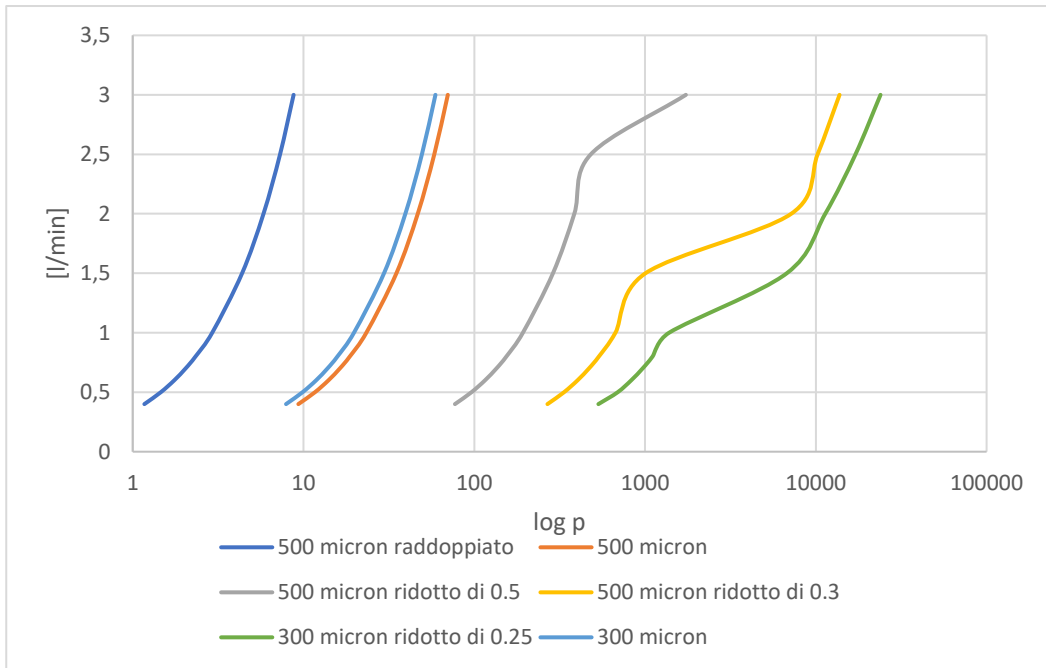
Alla fine, si ritorna sempre allo stesso discorso, cioè che è vero che avendo un condotto più piccolo si guadagna in termini di scambio termico ma devo considerare che le perdite di carico aumentano; pertanto,

la scelta ottima ricade nel compromesso tra quali sono le perdite di carico che posso permettermi e dall'altro lato avere un buon scambio termico (considerando anche la potenza termica da dissipare in uno spazio limitato).

In seguito, ho valutato anche la perdita di carico considerando che il flusso sia completamente sviluppato quindi utilizzando questa volta il parametro $K(\infty)$ e ritrovo sempre lo stesso andamento di prima ma le curve rispetto a prima sembrano essere più "sdraiate". Dal grafico si nota che nelle configurazioni a 500 micron ridotta di 1/3 e nella configurazione a 300 micron ridotta di 1/4, si hanno perdite superiori a 10 kPa.



Per ultimo si è valutata la perdita di carico legata agli effetti di rugosità e anche qui ho constatato che nelle configurazioni da 500 micron raddoppiato, 500 micron e 300 micron non ho alcun problema perché le perdite di carico sono contenute e l'andamento è monotono crescente, ma si comincia ad avere dei problemi a una portata più alta con la configurazione a 500 micron ridotto di 0.5, in cui si nota un andamento crescente ma non così "pulito" come nei tre casi precedenti e l'andamento si discosta ulteriormente mano a mano che le dimensioni dei condotti diventano più piccoli, vale a dire nelle configurazioni da 500 micron ridotto di 1/3 e 300 micron ridotto di 1/4.



L'ultima analisi svolta riguarda l'effetto del coefficiente di scabrezza su:

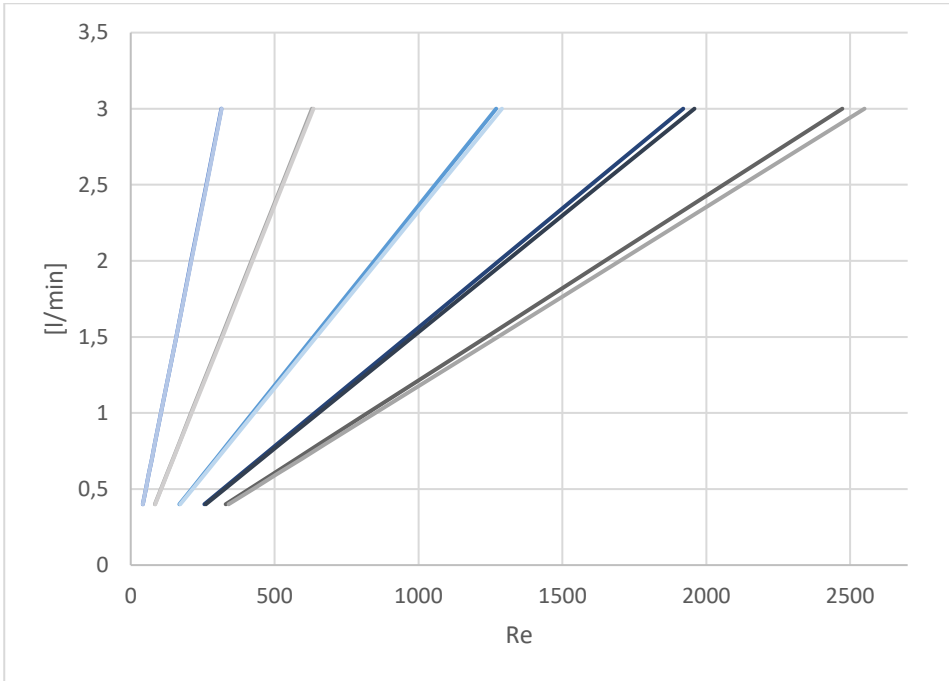
- 1) Sul numero di Reynolds;
- 2) Sulla perdita di carico alla fine del condotto.

Sapendo che il coefficiente di scabrezza può oscillare tra 0 e 0,02 [mm], fondamentalmente sono andata a confrontare i due parametri sopra citati per un caso di $\varepsilon = 0,01$ e $\varepsilon = 0,02$, nel caso della configurazione a 44 tubi.

Per quanto riguarda il numero di Reynolds, nel caso di un 500 micron raddoppiato l'effetto, comunque, del coefficiente di scabrezza sul numero di Reynolds è molto limitato soprattutto alle portate più basse mentre alle portate più elevate il numero di Reynolds nei due casi tende a discostarsi di qualche punto; a 500 micron invece anche le portate più basse hanno un numero di Reynolds diverso, ma la differenza è minima. Invece a 500 micron ridotto di 0.5 e si vede in maniera notevole e andando verso i 500 micron ridotto di 1/3 e a maggior ragione nella configurazione a 300 micron ridotti di 1/4 l'effetto del coefficiente di scabrezza inizia a essere rilevante.

portata	coeff di rugosità		0,01		Recf 300 micron	Recf 300 micron di 0.25
	Recf 500 micron raddoppiato	Recf 500 micron	Recf 500 micron ridotto di 0.5	Recf 500 micron ridotto di 0.33		
0,4	42	84	169	256	81	330
0,5	53	105	212	320	101	412
0,6	63	126	254	384	121	495
0,7	74	147	296	448	141	577
0,8	84	168	339	512	161	659
1	105	210	423	640	201	824
1,5	158	315	635	960	302	1236
2	210	420	847	1280	403	1648
2,5	263	525	1058	1600	504	2060
3	315	630	1270	1920	604	2473

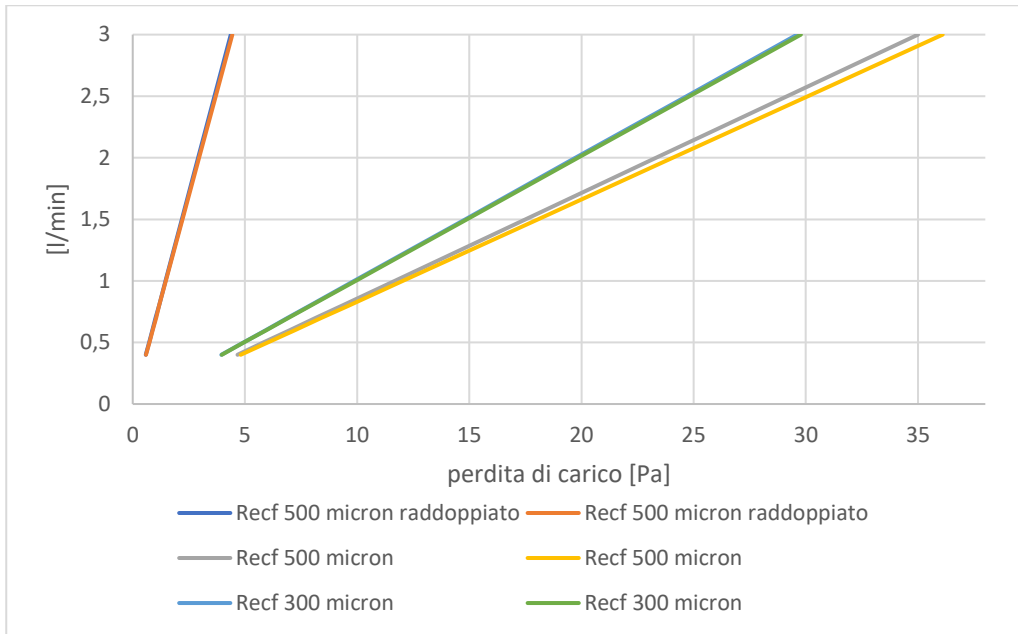
portata	coeff di rugosità			0,02		
	Recf 500 micron raddoppiato	Recf 500 micron	Recf 500 micron ridotto di 0.5	Recf 500 micron ridotto di 0.33	Recf 300 micron	Recf 300 micron di 0.25
0,4	42	85	172	261	81	340
0,5	53	106	215	326	101	425
0,6	63	127	258	392	122	510
0,7	74	148	301	457	142	595
0,8	84	169	344	522	162	680
1	105	212	430	653	203	850
1,5	158	318	645	979	304	1275
2	211	423	860	1306	406	1700
2,5	264	529	1075	1632	507	2125
3	316	635	1290	1959	609	2550



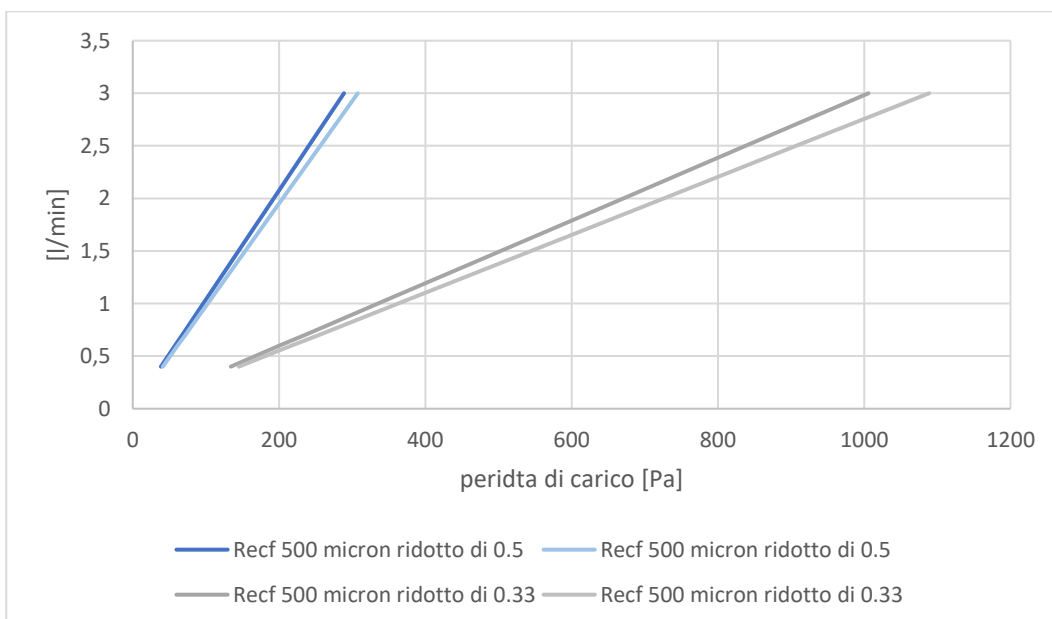
Andando a vedere quello che è l'effetto del coefficiente di scabrezza su una configurazione a 44 tubi per quanto riguarda la perdita di carico alla fine del condotto e anche in questo caso consideriamo le stesse configurazioni, vale a dire 500 micron raddoppiato, 500 micron, 300 micron, 500 ridotto di 0.5, 300 ridotto di 1/3 e 500 ridotto di 1/3. Si nota che per la configurazione a 500 micron raddoppiato soprattutto alle basse portate la differenza sulla perdita di carico è trascurabile, si parla di qualche decimo di Pascal. Mentre per quel che riguarda le configurazioni a 300 e 500 micron seppur lievi, si vedono delle differenze in termini di perdita di carico sia alle portate più basse che a quelle più elevate; le maggiori differenze, comunque, si vedono per la configurazione a 500 micron.

portata	coeff di scabrezza			0,01		
	Recf 500 micron raddoppiato	Recf 500 micron	Recf 500 micron ridotto di 0.5	Recf 500 micron ridotto di 0.33	Recf 300 micron	Recf 300 micron di 0.25
0,4	0,58	4,67	38,51	134,11	3,95	276,57
0,5	0,73	5,83	48,14	167,64	4,94	345,71
0,6	0,87	7	57,76	201,17	5,92	414,85
0,7	1,02	8,17	67,39	234,7	6,91	483,99
0,8	1,17	9,33	77,02	268,23	7,9	553,13
1	1,46	11,67	96,27	335,28	9,87	691,41
1,5	2,19	17,5	144,41	502,92	14,81	1037,12
2	2,92	23,33	192,55	670,56	19,74	1382,83
2,5	3,65	29,16	240,69	838,2	24,68	1728,53
3	4,37	35	288,82	1005,84	29,61	4829,69

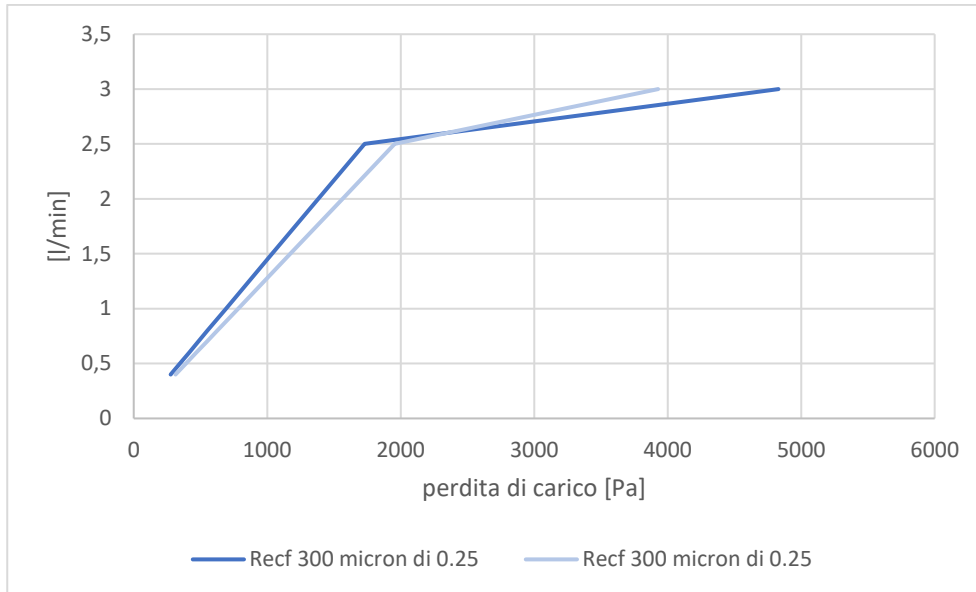
portata	coeff scabrezza		0,02			
	Recf 500 micron raddoppiato	Recf 500 micron	Recf 500 micron ridotto di 0.5	Recf 500 micron ridotto di 0.33	Recf 300 micron	Recf 300 micron di 0.25
0,4	0,59	4,81	41,02	145,17	3,97	312,94
0,5	0,74	6,02	51,28	181,47	4,96	391,17
0,6	0,89	7,22	61,54	217,76	5,96	469,41
0,7	1,04	8,42	71,79	254,06	6,95	547,64
0,8	1,18	9,63	82,05	290,35	7,94	625,88
1	1,48	12,03	102,56	362,94	9,93	782,35
1,5	2,22	18,05	153,84	544,41	14,89	1173,52
2	2,96	24,07	205,12	725,87	19,85	1564,69
2,5	3,7	30,09	256,4	907,34	24,82	1955,87
3	4,44	36,1	307,68	1088,81	29,78	3927,78



Per quel che riguarda invece la configurazione a 500 micron ridotto di 0.5 le differenze in termini di perdite di carico sono evidenti sia a basse portate e a maggior ragione ad elevate portate, con uno scarto tra la configurazione a 0,01 [mm] e 0,02 [mm] di circa 20 punti alle portate più alte e 3-4 punti alle portate più basse. Mentre per quel che riguarda la configurazione a 500 micron ridotta di 0.33 si ha una differenza di una decina di punti alle basse portate che, invece, diventano circa a un'ottantina alle portate più elevate.



Per ultimo si è analizzata la configurazione a 300 micron ridotto di 1/4, dove si ha una differenza di quaranta punti alle portate più basse, mentre alle portate più alte (vale a dire a 2,5 [l/min]) si ha una differenza di più di 200 punti. Un'ultima cosa da sottolineare è che a 3 [l/min] si ha un'inversione rispetto agli altri casi, ossia è maggiore la perdita di carico nel caso di $\varepsilon = 0,01$ rispetto al caso $\varepsilon = 0,02$, e questo dipende fondamentalmente dal fatto che il termine f_{cf} nei due casi è diverso.



Un ulteriore calcolo è stato svolto sulla differenza di temperatura, sia per la configurazione a 500 micron che per quella a 300 micron; nel caso in cui il range di potenza vari tra 120 e 220W. La seguente tabella riporta i risultati ottenuti per entrambi i casi.

Nel caso particolare la R_{th} è stata ottenuta dalla seguente formula:

$$R_{th} = \frac{d}{\lambda}$$

Dove d è lo spessore del materiale in [m] e λ è la conducibilità termica del materiale in [W/mK], nel caso del plexiglas vale 0,19; come riportato sotto.

lambda plexiglas	0,19			
	d [micron]	500	d [micron]	300
potenza [W]	Rtot	delta T	Rtot	delta T
120	0,002631579	0,3158	0,001578947	0,1895
140	0,002631579	0,3684	0,001578947	0,2211
160	0,002631579	0,4211	0,001578947	0,2526
180	0,002631579	0,4737	0,001578947	0,2842
200	0,002631579	0,5263	0,001578947	0,3158
220	0,002631579	0,5789	0,001578947	0,3474

In questo caso per ΔT si intende differenza di temperatura medio. Si nota che per le potenze considerate il salto di temperatura è piccolo, considerando che la termocoppia ha un'incertezza di $\pm 0,25$ °C.

Detto questo si è optato per una configurazione 500 micron con lunghezza pari a 72,26 mm, per poter misurare con la termocoppia la differenza di temperatura.

Anche per questa configurazione si sono calcolati i parametri sopra considerati, sia per il caso a 44 tubi che a 22 tubi. Per entrambi i casi si è calcolato per le diverse portate la lunghezza idraulica e termica, il numero di Reynolds, il numero di Nusselt, la perdita di carico (sia incrementale che considerando il flusso completamente sviluppato), la perdita di carico dovuta agli effetti di parete, il numero di Nusselt lungo il diametro e l'effetto della rugosità.

La tabella sotto mostra la lunghezza idraulica e termica per entrambi i casi.

portata [l/min]	44 tubi			22 tubi			Lh [mm]	Lt [mm]
	Lh [mm]	sviluppo	Lt [mm]	Lh [mm]	sviluppo	Lt [mm]		
0,4	10,84	sviluppo	72,1	sviluppo	21,68	sviluppo	144,21	non sviluppato
0,5	13,55	sviluppo	90,13	non sviluppato	27,09	sviluppo	180,26	non sviluppato
0,6	16,26	sviluppo	108,16	non sviluppato	32,51	sviluppo	216,31	non sviluppato
0,7	18,97	sviluppo	126,18	non sviluppato	37,93	sviluppo	252,37	non sviluppato
0,8	21,68	sviluppo	144,21	non sviluppato	43,35	sviluppo	288,42	non sviluppato
1	27,09	sviluppo	180,26	non sviluppato	54,19	sviluppo	360,52	non sviluppato
1,5	40,64	sviluppo	270,39	non sviluppato	81,28	non sviluppato	540,79	non sviluppato
2	54,19	sviluppo	360,52	non sviluppato	108,38	non sviluppato	721,05	non sviluppato
2,5	67,74	sviluppo	450,65	non sviluppato	135,47	non sviluppato	901,31	non sviluppato
3	81,28	non sviluppato	540,79	non sviluppato	162,57	non sviluppato	1081,57	non sviluppato

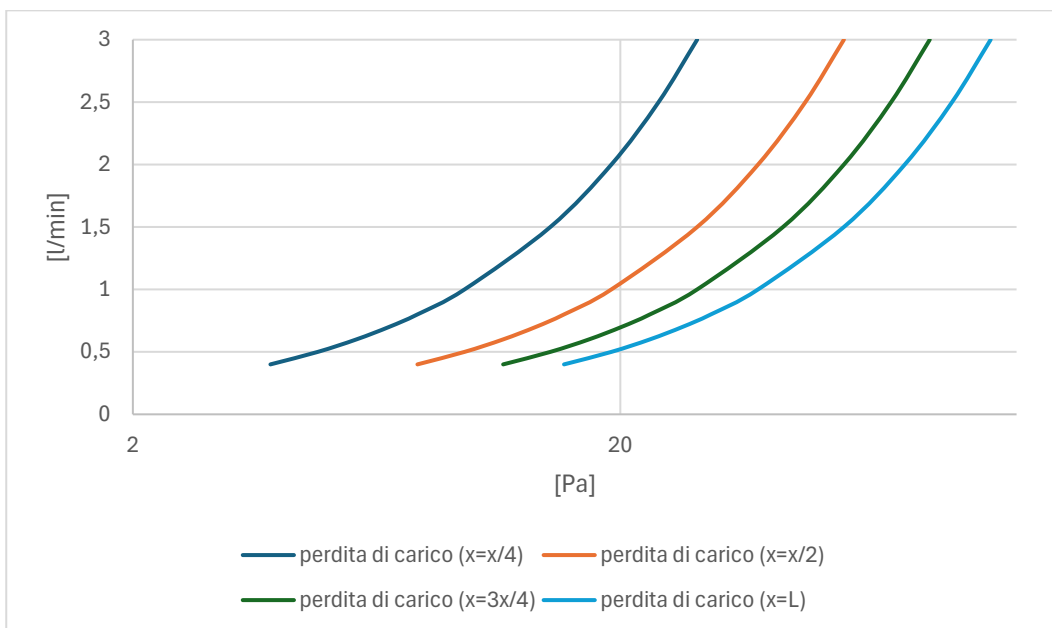
Per quanto riguarda la configurazione a 44 tubi, solo a portata pari a 3 [l/min] il flusso non è sviluppato dal punto di vista idrodinamico, mentre in tutti gli altri casi lo è; per quanto riguarda, invece, la lunghezza termica anche per portate medio-basse il flusso entro i 72,26 mm non riesce a svilupparsi. Mentre per il caso a 22 tubi per portate pari e superiori a 1,5 [l/min], il flusso non è sviluppato idrodinamicamente, mentre per tutte le portate il flusso non è sviluppato termicamente.

La seguente tabella mostra, invece, il numero di Nusselt e di Reynolds in entrambi i casi

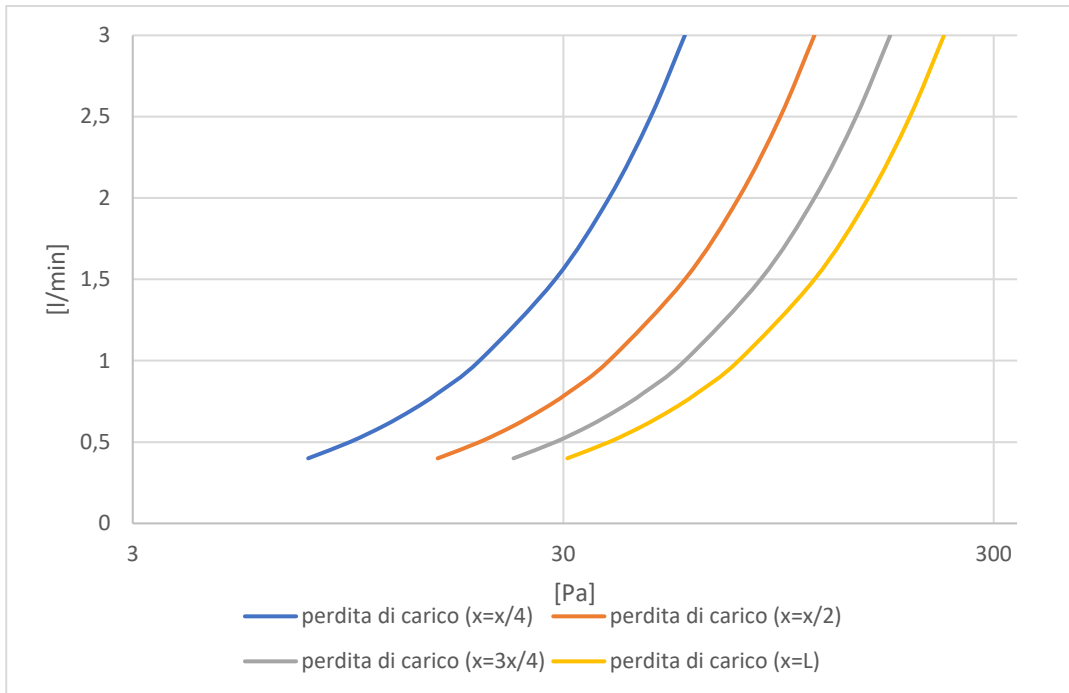
portata	44 tubi	22 tubi	44 tubi	22 tubi
	Re	Re	Nu	Nu
0,4	80	160	9,9	13,67
0,5	100	200	10,98	15,17
0,6	120	240	11,96	16,52
0,7	140	280	12,85	17,75
0,8	160	320	13,67	18,89
1	200	400	15,17	20,95
1,5	300	600	18,33	25,31
2	400	800	20,95	28,94
2,5	500	1000	23,25	32,12
3	600	1200	25,31	34,96

Di seguito sono rappresentate le perdite di carico sia per la configurazione a 44 tubi che a 22 tubi.

portata	Ntubi 44			
	perdita di carico ($x=x/4$)	perdita di carico ($x=x/2$)	perdita di carico ($x=3x/4$)	perdita di carico ($x=L$)
0,4	3,83	7,67	11,5	15,33
0,5	4,79	9,58	14,37	19,17
0,6	5,75	11,5	17,25	23
0,7	6,71	13,42	20,12	26,83
0,8	7,67	15,33	23	30,67
1	9,58	19,17	28,75	38,33
1,5	14,37	28,75	43,12	57,5
2	19,17	38,33	57,5	76,66
2,5	23,96	47,92	71,87	95,83
3	28,75	57,5	86,25	115



portata	Ntubi 22			
	perdita di carico ($x=x/4$)	perdita di carico ($x=x/2$)	perdita di carico ($x=3x/4$)	perdita di carico ($x=L$)
0,4	7,67	15,33	23	30,67
0,5	9,58	19,17	28,75	38,33
0,6	11,5	23	34,5	46
0,7	13,42	26,83	40,25	53,67
0,8	15,33	30,67	46	61,33
1	19,17	38,33	57,5	76,66
1,5	28,75	57,5	86,25	115
2	38,33	76,66	115	153,33
2,5	47,92	95,83	143,75	191,66
3	57,5	115	172,49	229,99



In entrambi i casi le perdite di carico sono contenute e inferiori ai 10 kPa. Per quanto riguarda invece la perdita di carico complessiva nel caso di flusso completamente sviluppato si ottengono i seguenti valori.

	Ntubi 44	Ntubi 22
portata	perdita di carico complessiva	perdita di carico complessiva
0,4	8,51	18,39
0,5	10,86	23,85
0,6	13,28	29,64
0,7	15,8	35,77
0,8	18,39	42,25
1	23,85	56,23
1,5	38,97	97,15
2	56,23	146,61
2,5	75,62	204,62
3	97,15	271,15

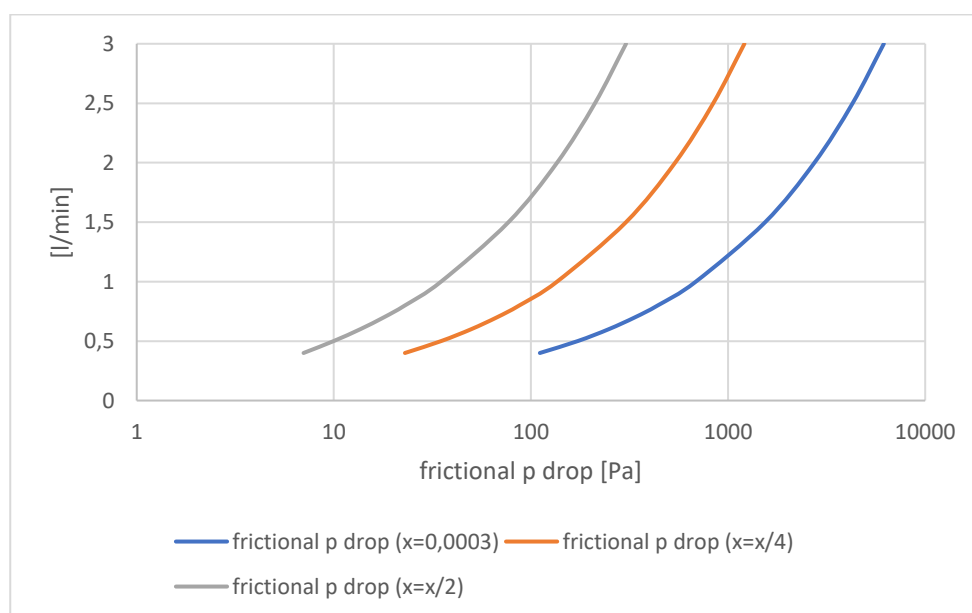
Anche in questo caso le perdite di carico, anche a portate più elevate sono ampiamente al di sotto di 10 kPa.

La tabella sotto, invece, mostra l'effetto della rugosità sul numero di Reynolds e sulla perdita di carico, anche in questo caso il coefficiente di scabrezza (ϵ) è pari a 0,01 [mm].

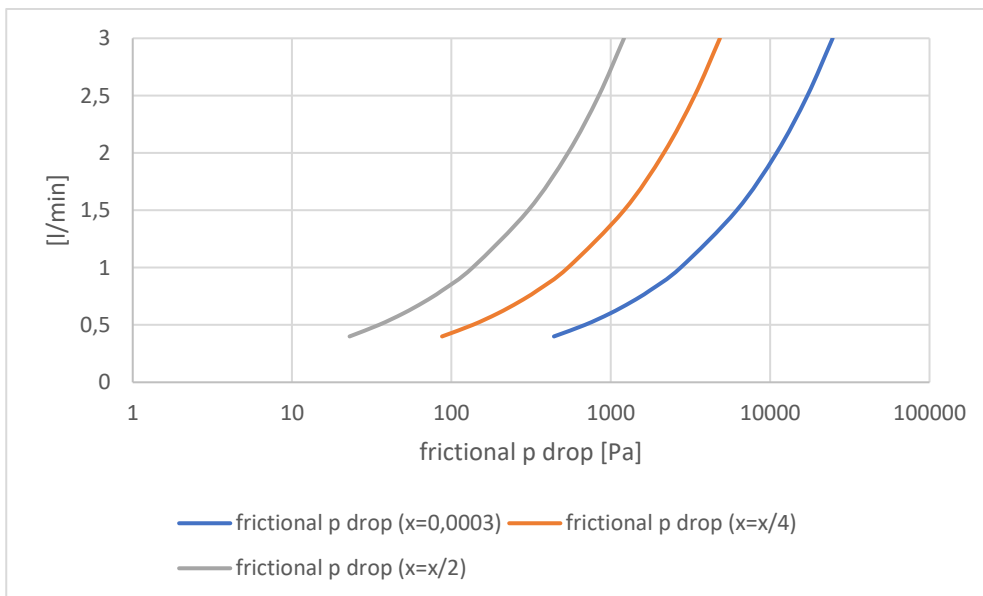
	Ntubi 44		Ntubi 22	
portata	Recf	perdita di carico [Pa]	Recf	perdita di carico [Pa]
0,4		81	7,9	15,79
0,5		101	9,87	19,74
0,6		121	11,85	23,69
0,7		141	13,82	27,64
0,8		161	15,79	31,59
1		201	19,74	39,48
1,5		302	29,61	59,23
2		403	39,48	78,97
2,5		504	49,36	98,71
3		604	59,23	118,45

Sotto sono mostrati i risultati, invece, per la frictional pressure drop (vale a dire la perdita di carico legata agli effetti di parete); i risultati ottenuti per entrambi le configurazioni (considerando che l'asse delle ascisse è in scala logaritmica), sono i seguenti.

	Ntubi 44		
portata	frictional p drop (x=0,0003)	frictional p drop (x=x/4)	frictional p drop (x=x/2)
0,4	110,97	22,95	7,02
0,5	172,62	35	9,97
0,6	247,98	49,75	13,61
0,7	337,04	67,2	17,94
0,8	439,81	87,33	22,95
1	686,47	135,68	35
1,5	1542,94	303,59	76,93
2	2742,02	538,68	135,68
2,5	4283,68	840,96	211,23
3	6167,95	1210,41	303,59



portata	Ntubi 22		
	frictional p drop (x=0,0003)	frictional p drop (x=x/4)	frictional p drop (x=x/2)
0,4	439,81	87,33	22,95
0,5	686,47	135,68	35
0,6	987,95	194,78	49,75
0,7	1344,24	264,63	67,2
0,8	1755,35	345,23	87,33
1	2742,02	538,68	135,68
1,5	6167,95	1210,41	303,59
2	10964,25	2150,85	538,68
2,5	17130,93	3359,98	840,96
3	24667,99	4837,81	1210,41



Ovviamente si constata per entrambi i casi che allontanandosi da parete e andando verso il centro del condotto la perdita di carico diminuisce in quanto il flusso risente meno degli effetti di parete.

L'ultimo parametro analizzato è come varia il numero di Nusselt andando verso il centro del condotto; i risultati ottenuti per entrambi le configurazioni sono i seguenti.

portata	Ntubi 44			Ntubi 22		
	Nux (x=0,0003)	Nux (x=1/4)	Nux (x=1/2)	Nux (x=0,0003)	Nux (x=1/4)	Nux (x=1/2)
0,4	23,41	16,84	12,98	31,53	22,26	16,84
0,5	25,72	18,39	14,09	34,8	24,43	18,39
0,6	27,81	19,78	15,08	37,76	26,4	19,78
0,7	29,74	21,06	15,99	40,49	28,21	21,06
0,8	31,53	22,26	16,84	43,02	29,89	22,26
1	34,8	24,43	18,39	47,66	32,97	24,43
1,5	41,78	29,07	21,67	57,55	39,53	29,07
2	47,66	32,97	24,43	65,92	45,07	32,97
2,5	52,85	36,42	26,87	73,27	49,96	36,42
3	57,55	39,53	29,07	79,94	54,38	39,53

In entrambi i casi, allontanandosi da parete (andando verso il centro del condotto) il numero di Nusselt diminuisce.

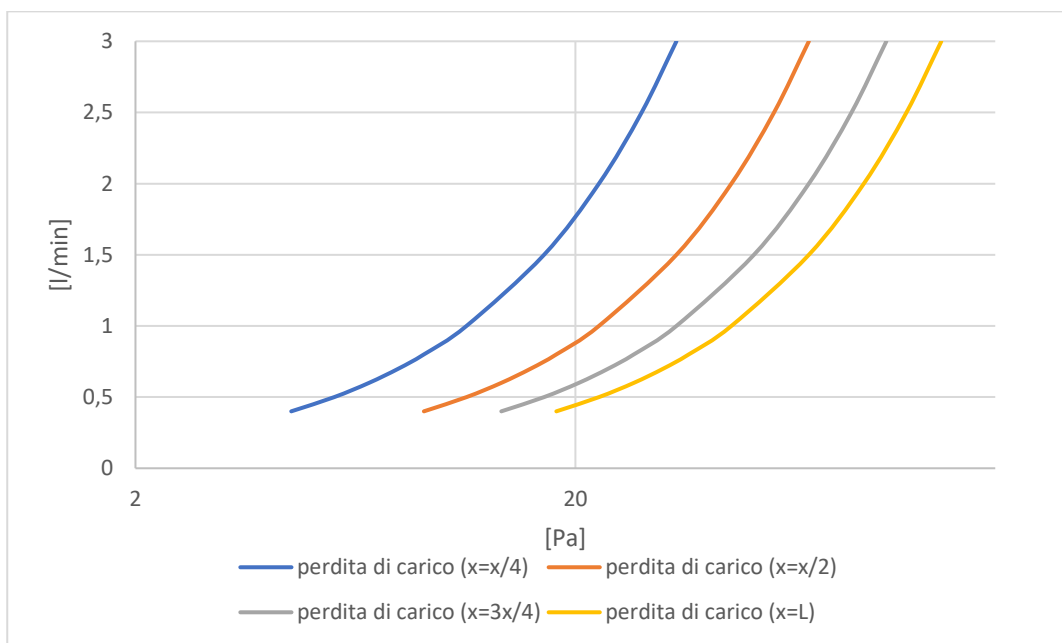
Gli stessi parametri sono stati calcolati anche per la configurazione a 500 micron con lunghezza pari a 72,26 mm, sia per il caso a 44 tubi che a 22 tubi. Per quanto riguarda la lunghezza termica e idrodinamica, si ottengono gli stessi valori; mentre per gli altri parametri i valori discostano.

Iniziando da Numero di Reynolds e di Nusselt, si ottiene la seguente tabella.

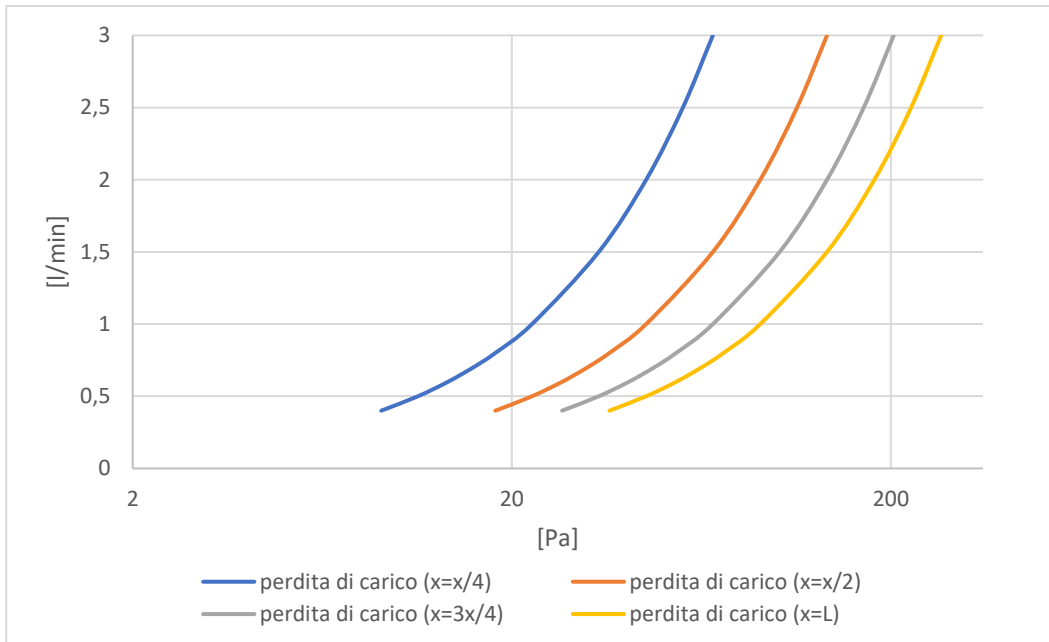
portata	44 tubi	22 tubi	44 tubi	22 tubi
	Re	Re	Nu	Nu
0,4	83	167	10,9	13,94
0,5	104	208	11,2	15,47
0,6	125	250	12,19	16,84
0,7	146	292	13,1	18,09
0,8	167	333	13,94	19,25
1	208	417	15,47	21,36
1,5	313	625	18,68	25,81
2	417	834	21,36	29,51
2,5	521	1042	23,7	32,74
3	625	1251	25,81	35,65

Di seguito sono rappresentate le perdite di carico sia per la configurazione a 44 tubi che a 22 tubi.

	Ntubi 44			
portata	perdita di carico ($x=x/4$)	perdita di carico ($x=x/2$)	perdita di carico ($x=3x/4$)	perdita di carico ($x=L$)
0,4	4,52	9,05	13,57	18,1
0,5	5,66	11,31	16,97	22,62
0,6	6,79	13,57	20,36	27,15
0,7	7,92	15,83	23,75	31,67
0,8	9,05	18,1	27,15	36,19
1	11,31	22,62	33,93	45,24
1,5	16,97	33,93	50,9	67,86
2	22,62	45,24	67,86	90,49
2,5	28,28	56,55	84,83	113,11
3	33,93	67,86	101,8	135,73



	Ntubi 22			
portata	perdita di carico ($x=x/4$)	perdita di carico ($x=x/2$)	perdita di carico ($x=3x/4$)	perdita di carico ($x=L$)
0,4	9,05	18,1	27,15	36,19
0,5	11,31	22,62	33,93	45,24
0,6	13,57	27,15	40,72	54,29
0,7	15,83	31,67	47,5	63,34
0,8	18,1	36,19	54,29	72,39
1	22,62	45,24	67,86	90,49
1,5	33,93	67,86	101,8	135,73
2	45,24	90,49	135,73	180,97
2,5	56,55	113,11	169,66	226,21
3	67,86	135,73	203,59	271,46



In entrambi i casi le perdite di carico sono ampiamente inferiori ai 10 kPa. Per quanto riguarda invece la perdita di carico complessiva nel caso di flusso completamente sviluppato si ottengono i seguenti valori.

	Ntubi 44	Ntubi 22
portata	perdita di carico complessiva	perdita di carico complessiva
0,4	10,04	21,69
0,5	12,8	28,12
0,6	15,67	34,96
0,7	18,63	42,2
0,8	21,69	49,84
1	28,12	66,33
1,5	45,97	114,61
2	66,33	172,97
2,5	89,21	241,4
3	114,61	319,92

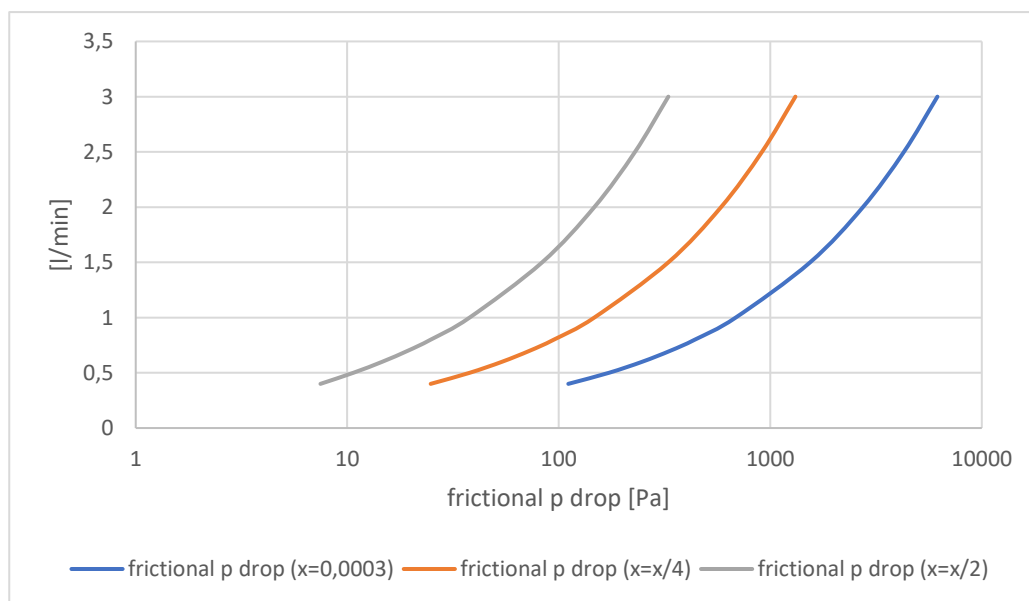
Anche in questo caso le perdite di carico, anche a portate più elevate sono al di sotto di 10 kPa.

La tabella sotto, invece, mostra l'effetto della rugosità sul numero di Reynolds e sulla perdita di carico, anche in questo caso il coefficiente di scabrezza (ε) è pari a 0,01 [mm].

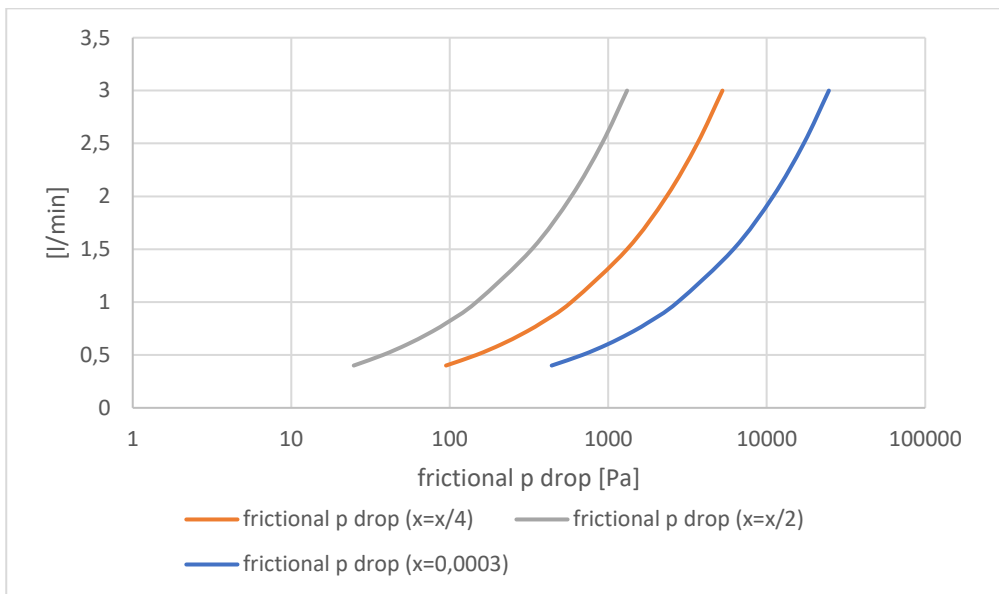
	Ntubi 44		Ntubi 22	
portata	Recf	perdita di carico [Pa]	Recf	perdita di carico [Pa]
0,4	84	9,33	168	18,66
0,5	105	11,67	210	23,33
0,6	126	14	252	28
0,7	147	16,33	294	32,66
0,8	168	18,66	336	37,33
1	210	23,33	420	46,66
1,5	315	35	630	69,99
2	420	46,66	840	93,32
2,5	525	58,33	1050	116,65
3	630	69,99	1260	139,99

Sotto sono mostrati i risultati, invece, per la frictional pressure drop (vale a dire la perdita di carico legata agli effetti di parete); i risultati ottenuti per entrambi le configurazioni (considerando che l'asse delle ascisse è in scala logaritmica), sono i seguenti.

	Ntubi 44		
portata	frictional p drop (x=0,0003)	frictional p drop (x=x/4)	frictional p drop (x=x/2)
0,4	110,97	24,8	7,47
0,5	172,62	37,89	10,68
0,6	247,98	53,92	14,64
0,7	337,04	72,88	19,35
0,8	439,81	94,76	24,8
1	686,47	147,28	37,89
1,5	1542,94	329,7	83,45
2	2742,02	585,12	147,28
2,5	4283,68	913,51	229,37
3	6167,95	1314,89	329,7



portata	Ntubi 22		
	frictional p drop (x=0,0003)	frictional p drop (x=x/4)	frictional p drop (x=x/2)
0,4	439,81	94,76	24,8
0,5	686,47	147,28	37,89
0,6	987,95	211,49	53,92
0,7	1344,24	287,38	72,88
0,8	1755,35	374,95	94,76
1	2742,02	585,12	147,28
1,5	6167,95	1314,89	329,7
2	10964,25	2336,58	585,12
2,5	17130,93	3650,19	913,51
3	24667,99	5255,72	1314,89



Ovviamente si constata per entrambi i casi che allontanandosi da parete e andando verso il centro del condotto la perdita di carico diminuisce in quanto il flusso risente meno degli effetti di parete.

L'ultimo parametro analizzato è come varia il numero di Nusselt andando verso il centro del condotto; i risultati ottenuti per entrambi le configurazioni sono i seguenti.

portata	Ntubi 44			Ntubi 22		
	Nux (x=0,0003)	Nux (x=1/4)	Nux (x=1/2)	Nux (x=0,0003)	Nux (x=1/4)	Nux (x=1/2)
0,4	23,41	17,12	13,18	31,53	22,64	17,12
0,5	25,72	18,69	14,31	34,8	24,86	18,69
0,6	27,81	20,12	15,32	37,76	26,87	20,12
0,7	29,74	21,42	16,25	40,49	28,72	21,42
0,8	31,53	22,64	17,12	43,02	30,44	22,64
1	34,8	24,86	18,69	47,66	33,59	24,86
1,5	41,78	29,6	22,04	57,55	40,28	29,6
2	47,66	33,59	24,86	65,92	45,94	33,59
2,5	52,85	37,1	27,35	73,27	50,92	37,1
3	57,55	40,28	29,6	79,94	55,44	40,28

In entrambi i casi, allontanandosi da parete (andando verso il centro del condotto) il numero di Nusselt diminuisce.

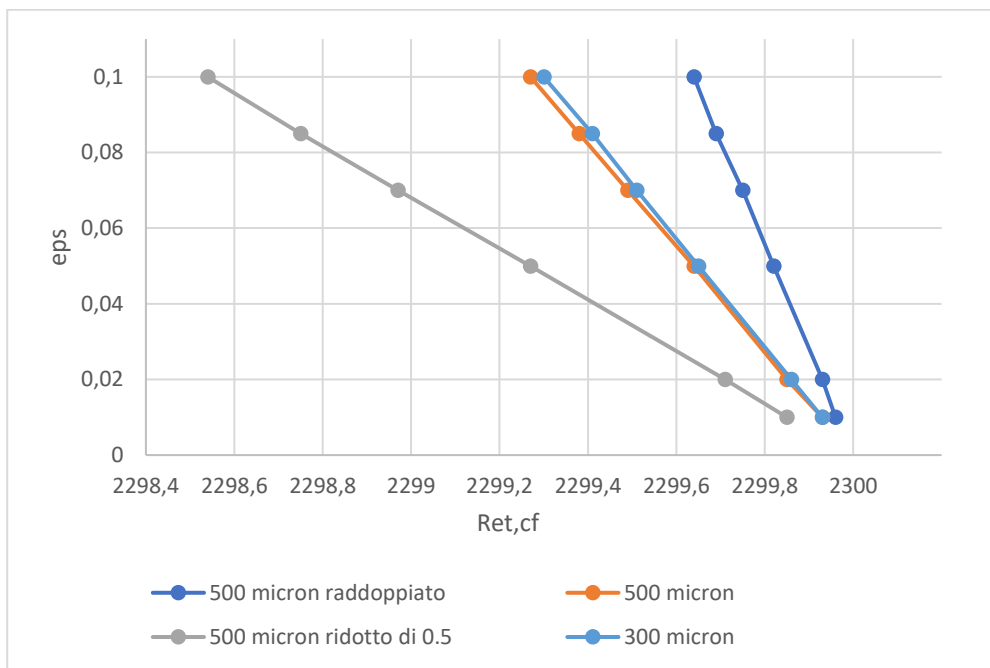
Per ultimo si è voluto analizzare l'effetto della rugosità sulla transizione da laminare a turbolento, per le varie configurazioni si ottengono i seguenti risultati.

Le formule utilizzate nella valutazione del $Re_{t,cf}$ sono le seguenti, in base alla rugosità relativa si ha:

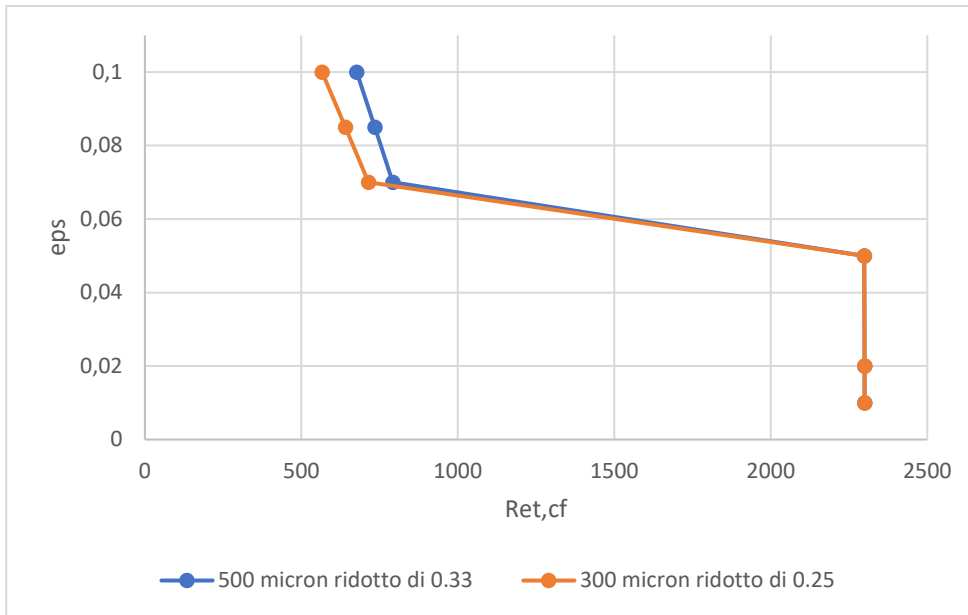
- 1) $0 < \frac{\varepsilon}{D_{h,cf}} \leq 0,08 \rightarrow Re_{t,cf} = 2300 - 18,750 * (\frac{\varepsilon}{D_{h,cf}})$;
- 2) $0,08 < \frac{\varepsilon}{D_{h,cf}} <= 0,15 \rightarrow Re_{t,cf} = 800 - 3270 * (\frac{\varepsilon}{D_{h,cf}} - 0,08)$.

eps	Ret,cf					
	500 micron raddoppiato	500 micron	500 micron ridotto di 0.5	500 micron ridotto di 0.33	300 micron	300 micron ridotto di 0.25
0,01	2299,96	2299,93	2299,85	2299,78	2299,93	2299,72
0,02	2299,93	2299,85	2299,71	2299,56	2299,86	2299,43
0,05	2299,82	2299,64	2299,27	2298,9	2299,65	2298,58
0,07	2299,75	2299,49	2298,97	792,31	2299,51	714,78
0,085	2299,69	2299,38	2298,75	734,6	2299,41	640,46
0,1	2299,64	2299,27	2298,54	676,89	2299,3	566,15

Nel caso delle configurazioni 500 micron raddoppiato, 500 micron, 300 micron e 500 micron ridotto di 0.5 l'effetto della rugosità sul numero di Reynolds è contenuto ossia pur aumentando l' ε mantenendo invariato il diametro idraulico ristretto, il Reynolds di transizione rimane circa simile (la differenza è di qualche decimo, quindi trascurabile).



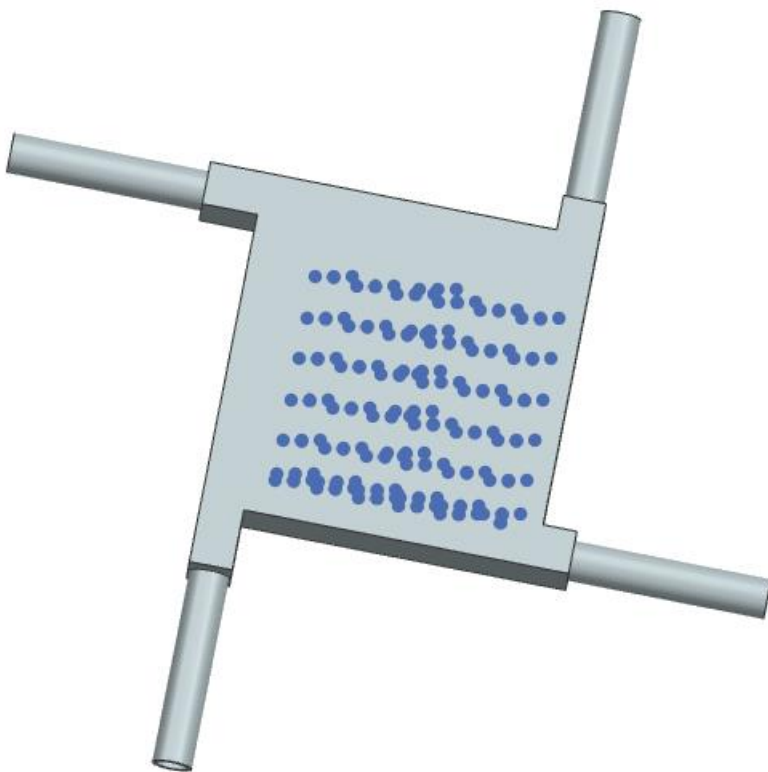
Mentre nelle configurazioni 500 micron ridotto di 0.33 e 300 micron ridotto di 0.25 l'aumento di ε provoca una diminuzione importante del Reynolds di transizione.

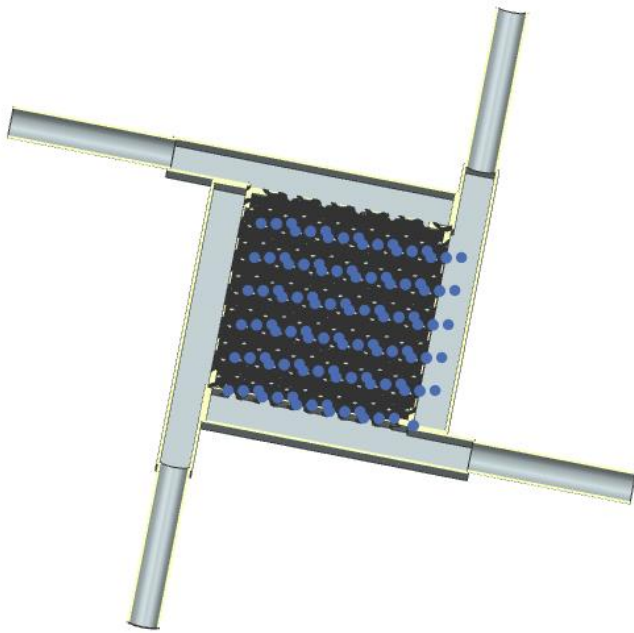


CAPITOLO 7

7.1 Progettazione scambiatore

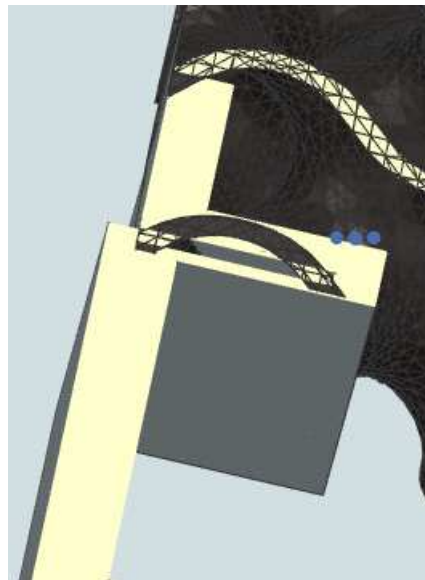
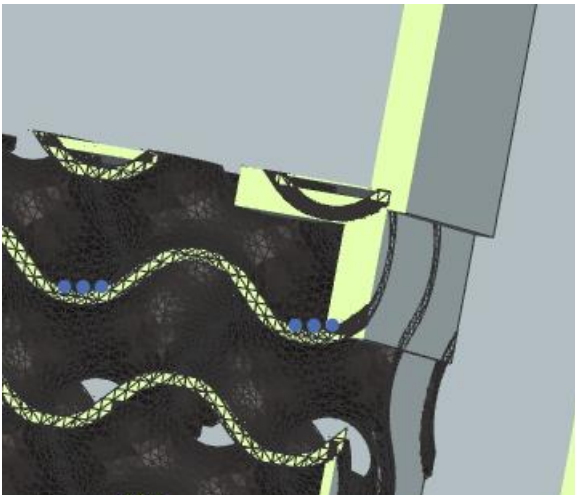
Il passo successivo è stato la progettazione dello scambiatore di calore controcorrente acqua-acqua, per realizzarlo è stato utilizzato il CAD NX di Siemens. Una volta assemblata la giroide è stata realizzata la "carcassa" esterna, il risultato complessivo è il seguente.



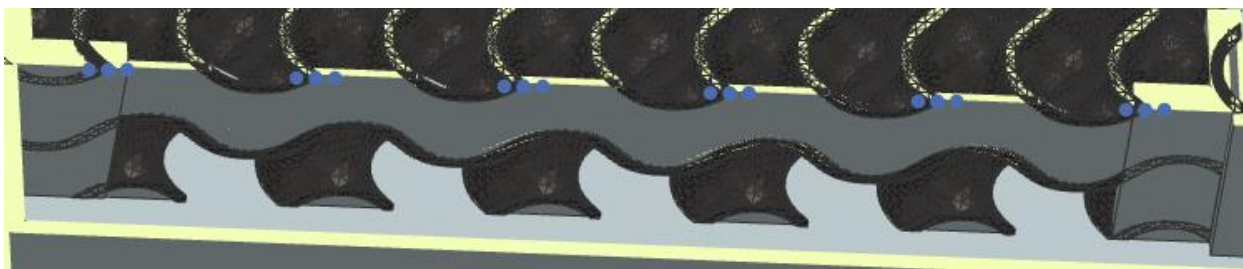
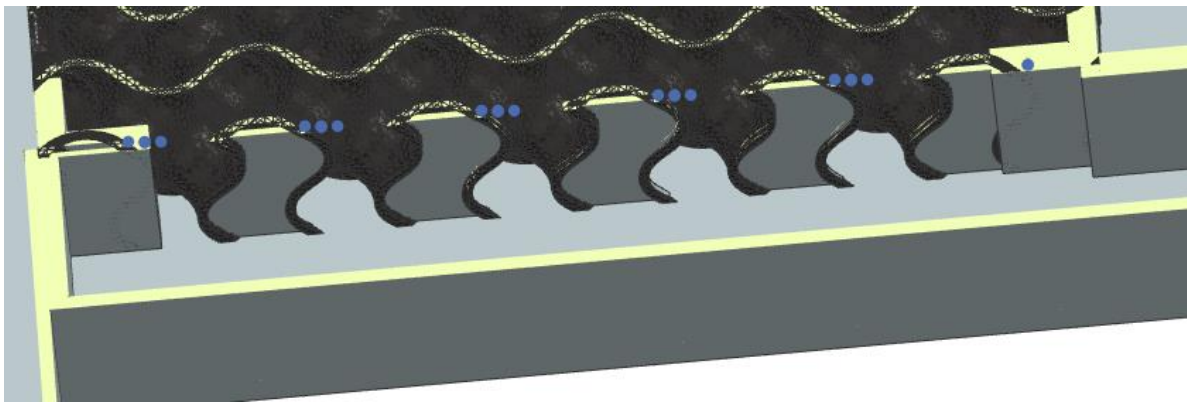
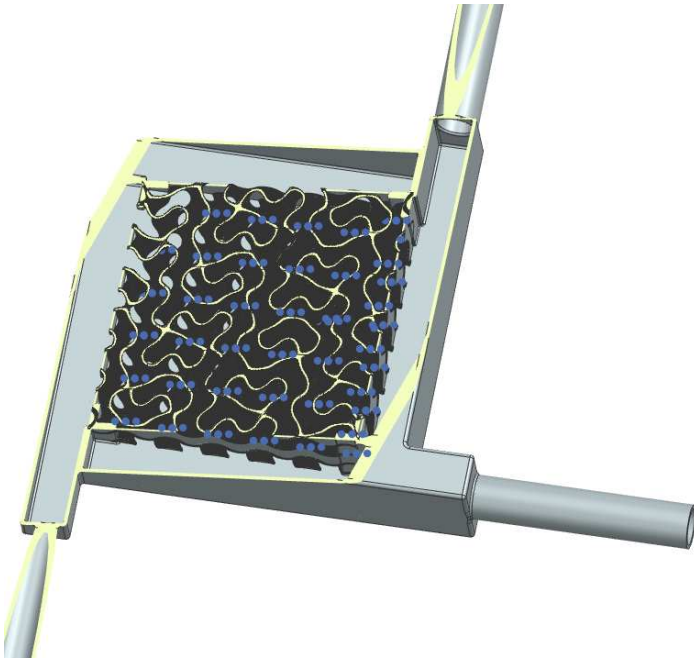


Sezionando lo scambiatore si mettono in evidenza i seguenti aspetti.

Prima di tutto agli angoli sono stati applicati dei setti per consentire la separazione del fluido evitando in questo modo che in alcune parti il sistema funzioni da miscelatore e non da scambiatore, in questo modo si garantisce la separazione del fluido termovettore da fluido che si deve riscaldare/raffreddare.



Seconda cosa sono state messe delle appendici in modo che i fluidi scambiano calore in modo controcorrente senza mai incrociarsi percorrendo i canali, cosa che accade vista la particolare geometria dei canali.



Ulteriore cosa che è stata fatta sono i ritorni inversi che hanno lo scopo di equalizzare le perdite di carico tra le utenze più o meno favorite, a questi canali sono stati attaccati dei collettori con diametro esterno da 6 mm a cui verrà allacciato il bagno termostatico.

Nella progettazione si è cercato di minimizzare le perdite di carico, evitando restringimenti di diametro che danno luogo a perdite di pressione troppo elevate generando un abbassamento delle portate; infatti, si è optato per portare il tubo di diametro esterno 6 mm e lungo 3 cm fino ai collettori.

7.2 Conclusioni

Dal seguente elaborato si evince che sebbene la tecnologia sia ancora poco conosciuta e le applicazioni siano limitate offre diversi vantaggi rispetto all'utilizzo della tecnologia tradizionale, ossia la compressione di vapore, i principali vantaggi sono:

- 1) Il non utilizzo di refrigeranti che spesso sono dannosi per l'ambiente e inoltre non si ha il problema del ricambio del fluido refrigerante che può essere spesso problematico e complicato;
- 2) Risparmio di energia elettrica per alimentare un eventuale compressore che in questo caso non si ha e sfruttamento di calore di scarto anche a bassa temperatura proveniente o da impianti di cogenerazione o da solare termico. Ovviamente il non utilizzo di un compressore comporta diversi vantaggi, tra cui il fatto che la manutenzione in questo caso è molto più semplice perché non si hanno organi in movimento e quindi il costo si riduce e in più non si hanno problemi relativi alla cattiva gestione del compressore. In questo caso per riportare il fluido di lavoro alla condizione di condensazione (pertanto a una certa pressione e temperatura) si sfrutta la chimica dei materiali;
- 3) Design dello scambiatore molto compatto e quindi applicabile in settori di raffreddamento di dispositivi di dimensioni micro e nano;
- 4) Utilizzo della geometria giroide che aumenta rispetto a uno scambiatore tradizionale notevolmente le performance di scambio termico in uno spazio limitato senza utilizzare superfici di scambio termico elevate, il che comporta molto materiale e quindi un costo elevato dello scambiatore;
- 5) L'adsorbente maggiormente utilizzato rimane tutt'ora la Gel di Silice che è un materiale noto, facilmente reperibile e quindi poco costoso. In più tale Gel di Silice garantisce il trade-off tra costo (che è limitato) e capacità di adsorbimento. Ovviamente esistono ulteriori materiali adsorbenti solo che o sono troppo costosi oppure richiedono un elevato calore di rigenerazione per via della loro natura troppo idrofila;
- 6) I parametri calcolati mostrano che i numeri di Reynolds soprattutto per dimensioni dei canali più grandi (comunque si rimane nel range degli scambiatori compatti) sono bassi e non si entra quasi mai in regione turbolenta, tali valori sono compatibili con quelli che si ottengono per vasi sanguigni e capillari. Solo in casi particolari si supera il Reynolds critico, fissato nel nostro caso a 2300; il che è indice del fatto che le forze viscoso prevalgono su quelle di inerzia. L'altro parametro considerato è il numero di Nusselt che indica la capacità di scambio termico dello scambiatore, e quello che si è notato è che canali più piccoli garantiscono numeri di Nusselt più elevati e quindi lo scambio termico è migliore; però bisogna considerare che canali troppo piccoli e lunghezze delle stesso troppo elevate possono dare luogo a perdite di carico troppo elevate e incompatibili con lo scambiatore stesso; in genere tali perdite di carico devono essere contenute e al di sotto di 10 kPa, nella soluzione considerata, vale a dire la configurazione da 500 micron è ampiamente sotto i 10 kPa. Come ci si aspetta per quanto riguarda il Numero di Nusselt rimane costante lungo il canale, mentre vicino a parete (considerando la direzione radiale) tende a diminuire andando verso il centro del condotto, stessa conclusione si può fare per la frictional pressure drop che è più alta a parete a causa degli effetti di parete, compatibilmente anche col profilo di velocità parabolico.

Lo svantaggio principalmente è legato al costo che è ancora elevato soprattutto per adsorbenti come zeoliti; tuttavia, la ricerca sta andando avanti sull'utilizzo di nuovi adsorbenti che garantiscono elevate prestazioni. Anche la scarsa diffusione di tale tecnologia concorre al costo elevato, è chiaro che una sua diffusione su larga scala aiuterebbe a contenere i costi poiché il processo produttivo sarebbe ottimizzato.

Bibliografia

Series on Chemical Engineering Vol 2, *Adsorbtion Analysis: Equilibra and Kinetics*, Duong D.Do

Concept of Adsorbent Optimal for Adsorbtive cooling/heating, Y. Aristov

Springer, *Dynamics of Adsorbtive Systems for Heat Transformation: optimization of Adsorber, Adsorbent and Cycle*, A. Sapiente, A. Frazzica, A. Freni, Y. Aristov

High performance, microarchitected, compact heat exchanger enabled by 3D printing, T. Dixit, E. Al-Hajri, M. C. Paul, P. Nithiarasu, S. Kumar

Heat Transfer and Fluid Flow in Minichannels and Microchannels, S.G. Kandlikar, S. Garimella, D. Li, S. Collin, M. King

“Water- Silica Siogel” working pair for adsorbtion chillers adsorbtion equilibrium, A. Sapienza, A. Velte, I. Girnik, A. Frazzica, G. Fuldner, Y. Aristov