

ALMA MATER STUDIORUM - UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

SCUOLA DI INGEGNERIA E ARCHITETTURA

*DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CIVILE, CHIMICA, AMBIENTALE
E DEI MATERIALI - DICAM*

*CORSO DI LAUREA MAGISTRALE
INGEGNERIA CHIMICA E DI PROCESSO*

**UPGRADE DI CASCAMI TERMICI DELL'INDUSTRIA DI
PROCESSO TRAMITE POMPE DI CALORE: ANALISI
TERMODINAMICHE, BILANCIO COMPLESSIVO
IMPRONTA CARBONICA, ANALISI COSTI E BENEFICI**

CANDIDATO
Pica Lorenzo

RELATORE
Chiar.mo Prof.
Paglianti Alessandro

CORRELATORI
Prof. Dongellini Matteo
Ing. Maganzani Antonio

Anno Accademico 2021/22

Sessione III

INDICE

Lista figure.....	III
Abstract	V
Introduzione	VI
1. L'uomo, la refrigerazione e l'ambiente	1
1.1 L'evoluzione della refrigerazione	2
1.2 Il buco nell'Ozono	4
1.3 L'effetto serra	8
1.4 Indici di impatto ambientale.....	9
1.4.1 ODP (Ozone Depletion Potential).....	9
1.4.2 GWP (Global Warming Potential)	10
1.4.3 Tossicità ed infiammabilità	10
2. I fluidi refrigeranti	12
2.1 Nomenclatura dei fluidi refrigeranti	12
2.2 Caratteristiche generali dei fluidi frigoriferi	13
2.3 CFC.....	14
2.4 HCFC.....	16
2.5 HFC	17
2.6 HFO.....	18
2.7 Le miscele	20
2.8 Fluidi refrigeranti naturali	21
3. La pompa di calore	25
3.1 Il primo e secondo principio della termodinamica	25
3.2 Il ciclo di Carnot	28
3.3 Il ciclo di Carnot inverso	32
3.4 COP (Coefficient Of Performance).....	34
3.5 Principali tipologie di pompe di calore.....	36
3.5.1 Ciclo a compressione di vapore.....	36
3.5.2 Ciclo ad assorbimento.....	38
4. Componenti della pompa di calore a compressione di vapore	42
4.1 Scambiatori di calore.....	42
4.1.1 Scambiatori a piastre.....	44
4.1.2 Scambiatori a fascio tubiero	49
4.1.3 Batterie alettate	55

4.2	Compressore	56
4.2.1	Compressori alternativi.....	58
4.2.2	Compressori scroll.....	59
4.2.3	Compressori a vite	61
4.2.4	Compressori centrifughi.....	63
4.3	Valvola di laminazione.....	65
5.	Configurazioni e fluidi refrigeranti utilizzati nelle pompe di calore ad alta temperatura.....	68
5.1	Diverse configurazioni utilizzate nelle HTHP	68
5.2	Fluidi refrigeranti per le HTHP	77
6.	Caso studio	81
6.1	Tecnologia di processo per la produzione di stirene	81
6.2	Analisi teorica del ciclo termodinamico tramite software REFPROP	83
6.2.1	Condizioni al contorno e assunzioni	84
6.2.2	Bilanci termodinamici.....	85
6.2.3	Cicli ideali in REFPROP	88
6.2.4	Specifiche dei fluidi refrigeranti.....	89
6.3	Sviluppo della pompa di calore con il software HYSYS.....	94
6.3.1	Lista componenti e scelta del “fluid package”	94
6.3.2	Schema di processo e ricerca della configurazione finale.....	95
6.4	Apparecchiature per la realizzazione della pompa di calore	100
6.5	Analisi ambientale.....	104
6.6	Analisi economica	107
7.	Analisi di sensitività.....	112
8.	Conclusioni.....	119
Appendici	122
	Appendice A: diagrammi termodinamici delle varie configurazioni studiate	123
	Appendice B: Data Sheet scambiatori di calore	126
	Appendice C: dati termodinamici refrigerante per la soluzione adottata	131
	Appendice D: valore investimento e VAN.....	133
Bibliografia	138

Lista figure

Figura 1 - Sviluppo dei fluidi refrigeranti e il loro impatto ambientale.....	4
Figura 2 - Formazione atomo di ossigeno.....	5
Figura 3 - Formazione ozono.....	5
Figura 4 - Rottura molecola di ozono a causa di raggi UV.....	5
Figura 5 - Rottura molecola di ozono a causa di atomo di ossigeno.....	6
Figura 6 - Ciclo di distruzione dell'ozono da parte del cloro.....	7
Figura 7 - Matrice ASHRAE.....	11
Figura 8 - Struttura chimica del R11.....	15
Figura 9 - Struttura chimica del R22.....	16
Figura 10 - Struttura chimica del R134a.....	18
Figura 11 - Struttura chimica del R1234yf.....	19
Figura 12 - Differenza di comportamento di miscela azeotropica e zeotropica su diagramma p-H.....	21
Figura 13 - Struttura chimica del R290.....	23
Figura 14 - Schema operativo di funzionamento di un Ciclo di Carnot.....	29
Figura 15 - Schema operativo di funzionamento di un Ciclo inverso di Carnot.....	32
Figura 16 - Ciclo inverso di Carnot rappresentato in un diagramma T-S.....	33
Figura 17 - Layout di una pompa di calore a compressione di vapore.....	37
Figura 18 - Ciclo a compressione di vapore, rappresentato sul diagramma p-h ¹⁴	38
Figura 19 - Ciclo ad assorbimento di una pompa di calore a gas.....	40
Figura 20 - Andamento dei fluidi in uno scambiatore a piastre.....	44
Figura 21 - Piastra di uno scambiatore a piastre.....	45
Figura 22 - Le tre configurazioni di uno scambiatore a piastre.....	46
Figura 23 - Scambiatore a piastre con guarnizione (PHE).....	47
Figura 24 - Scambiatore a piastre saldobrasato (BPHE).....	49
Figura 25 - Scambiatore a fascio tubiero.....	50
Figura 26 - Tipologie di scambiatori standard TEMA.....	51
Figura 27 - Scambiatore a piastre tubiere fisse.....	52
Figura 28 - Scambiatore con tubi ad U.....	52
Figura 29 - Scambiatore a testa flottante.....	53
Figura 30 - Kettle.....	54
Figura 31 - Batteria alettata.....	55
Figura 32 - Compressore alternativo.....	58
Figura 33 - Funzionamento compressore alternativo.....	59
Figura 34 - Sezione della testata di un compressore scroll.....	60
Figura 35 - Fasi principali di uno scambiatore scroll.....	61
Figura 36 - Viti maschio e femmina del compressore a vite.....	62
Figura 37 - Funzionamento compressore a vite.....	62
Figura 38 - Schema compressore centrifugo.....	64
Figura 39 - Sezione di una valvola di laminazione.....	67
Figura 40 - Variazione di COP nei cicli con e senza IHX.....	69
Figura 41 - Ciclo singolo stadio senza IHX (a) e con IHX (b).....	69
Figura 42 - Diagramma p-h ciclo singolo stadio con IHX.....	70

Figura 43 - SS Economizer + PC	71
Figura 44 - SS Ejector.....	71
Figura 45 - Funzionamento eiettore.....	72
Figura 46 - TS Cascade.....	73
Figura 47 - TS Economizer	73
Figura 48 - TS Flash Tank.....	74
Figura 49 - TS Booster	74
Figura 50 - TS Extraction	75
Figura 51 - Confronto delle diverse configurazioni	76
Figura 52 - Cicli ottimali in base alla temperatura della sorgente calda e alla quale viene ceduto il calore.....	77
Figura 53 - Diagramma T-S di vari fluidi refrigeranti.....	79
Figura 54 - Refrigeranti a confronto.....	80
Figura 55 - Monomero di stirene.....	81
Figura 56 - Schema di processo dell'impianto di stirene	82
Figura 57 - Configurazione scelta, TS Cascade	84
Figura 58 - Diagramma p-h con cicli HS ed LS implementati in REFPROP	86
Figura 59 - Schema di processo in HYSYS con RCY-1 operatore Recycle.....	96
Figura 60 - Diagramma p-h della pompa di calore realizzata in HYSYS con HC-601	100
Figura 61 - Layout pompa di calore con compressore Mayekawa.....	101
Figura 62 - Stima investimento per la pompa di calore sviluppata	108
Figura 63 - Calcolo del VAN.....	111
Figura 64 - Confronto COP	113
Figura 65 - Confronto TEWI	115
Figura 66 - Differenza investimento	117
Figura 67 - Differenza del VAN e delta costi variabili dei differenti casi	118

Abstract

Nel lavoro di Tesi si è effettuato uno studio sull'applicazione di una pompa di calore ad alta temperatura (HTHP) all'industria di processo. Molti studi negli ultimi anni si sono concentrati su queste soluzioni poiché possono avere, se funzionanti con energia da fonti rinnovabili, un significativo minor impatto ambientale rispetto alle classiche soluzioni che utilizzano combustibili fossili, come ad esempio una caldaia a metano. L'obiettivo delle pompe di calore è quello di utilizzare energia elettrica per trasferire del calore ceduto a bassa temperatura, (un fluido di processo che si trova a 60°C), a un fluido ad alta temperatura (acqua a 155.5°C per la produzione di vapore a 4.5 barg).

Lo studio è partito con la ricerca delle giuste configurazioni delle pompe di calore, individuando la configurazione con due cicli in cascata come quella più performante, ovvero che porta ai valori di COP più elevati. Si sono poi individuati i fluidi refrigeranti che meglio lavorano alle temperature trattate. Sono stati definiti col software REFPROP i cicli ideali con i diversi fluidi e poi ottimizzati in Aspen HYSYS. Qui, attraverso la funzione "case studies" si è andati a trovare i salti di pressione che portano ai maggiori valori di COP, individuando HC-601 (n-pentano) come il fluido migliore.

Una volta ottenuto lo schema di processo, sono stati contattati dei fornitori per individuare la tipologia più idonea di compressori. Sono stati anche dimensionati gli scambiatori di calore che servono per la realizzazione della pompa di calore tramite il software HTRI.

Il progetto si è concluso con una valutazione economica ed una valutazione del differente impatto ambientale (impronta carbonica), integrati da analisi di sensitività, di una pompa di calore rispetto una caldaia tradizionale a metano per la produzione della stessa quantità di vapore.

Introduzione

Il consumo di combustibili fossili con la conseguente emissione di grandi quantità di gas a effetto serra sono le principali cause del riscaldamento globale. Per limitare il fenomeno del riscaldamento globale al di sotto di $+1.5^{\circ}\text{C}$ è necessaria una transizione verso un sistema energetico sostenibile.

Il settore industriale è responsabile del 25% del consumo energetico e del 20% delle emissioni di gas serra nei Paesi dell'Unione Europea. Più della metà dell'energia industriale è destinata al riscaldamento dei processi: questo ha posto l'uso efficiente del calore al centro di qualsiasi strategia di decarbonizzazione per l'industria.

In questo ambito possono svolgere un ruolo importante le pompe di calore industriali, favorendo il passaggio dai combustibili fossili all'elettricità da fonti rinnovabili come fonte energetica. Esse si propongono come tecnologia per la decarbonizzazione per la fornitura di calore alle temperature massime di 200°C .

Le pompe di calore industriali sono una tecnologia in grado di valorizzare una fonte di calore di scarto a bassa temperatura in modo da poterla riutilizzare all'interno di un processo a più alta temperatura, con l'apporto di energia elettrica.

L'implementazione delle pompe di calore industriali si allinea con l'obiettivo dell'Unione Europea definito nel *"The European Green Deal"* che punta ad un'industria europea competitiva ed un'economia circolare come elemento chiave per raggiungere la neutralità delle emissioni di carbonio.

L'utilizzo di energia termica può essere suddiviso in quattro categorie di utilizzo finale: riscaldamento di processo, raffreddamento di processo, riscaldamento e raffreddamento di ambienti. La domanda di riscaldamento di processo, come detto, è dominante e rappresenta il 66% della domanda totale di energia, questa si suddivide in base alle temperature in gioco ed il 37% del fabbisogno totale di calore di processo riguarda temperature al di sotto dei 200°C .¹

L'attuale domanda di calore industriale è coperta principalmente (78%) da fonti fossili, dove il gas è la principale fonte di combustibile (36%), con quote ancora

troppo elevate di carbone (20%) e petrolio (8%). Le emissioni di CO₂ derivanti dall'uso di questi combustibili fossili per il riscaldamento dei processi sono stimate in 552 Mt/a, paragonabili alle emissioni di tutte le automobili che circolano nell'Unione Europea (550 Mt/a). La domanda di calore è coperta da quote ridotte di fonti più sostenibili come biomassa (11%) ed elettricità (3%).

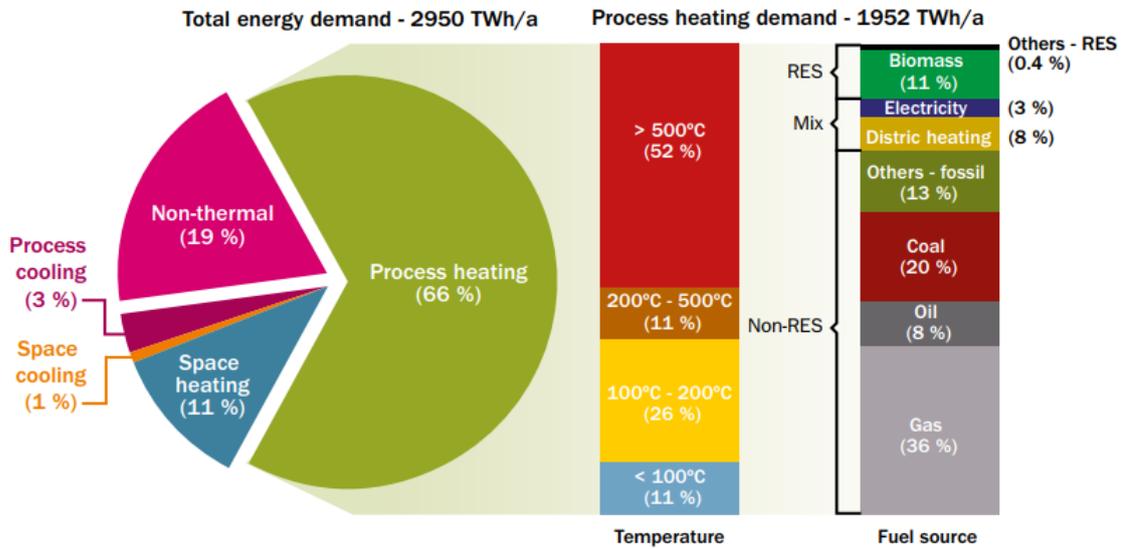


Fig. Introduzione 1 - Suddivisione domanda di energia nei processi industriali (RES = renewable energy sources)

La diffusione della tecnologia delle pompe di calore industriali promette di fornire un valore aggiunto alla comunità europea su numerosi fronti. In particolare:

- Spingere i settori industriali verso una transizione energetica e l'utilizzo di una fonte di calore più sostenibile;
- Fornire ampie riduzioni del consumo di energia e delle emissioni di CO₂;
- Offrire agli utenti un'alternativa per il riscaldamento dei processi a costi inferiori rispetto alle attuali tecnologie.

Nella figura sottostante sono messi in comparazione due processi industriali, uno che utilizza una fonte di combustibile fossile e un altro che utilizza una pompa di calore; il primo processo richiede il 110% del calore richiesto dal processo, poiché circa il 10% del calore viene disperso dopo la combustione nell'ambiente tramite i gas di scarico. Dopo l'utilizzo del calore nel processo la temperatura è troppo bassa per essere riutilizzata e quindi la totalità del calore del processo viene rilasciata in ambiente.

Nel secondo caso si utilizza una pompa di calore, dove il calore disperso nell'ambiente si riduce al 25% della domanda di calore; il 75% del calore residuo viene riutilizzato aumentando il suo livello di temperatura attraverso l'uso della pompa di calore, così che il calore fornito al processo (100%) supera di 4 volte l'energia elettrica immessa (25%). Questo valore, cioè il rapporto tra il calore fornito e l'elettricità immessa, è noto come *Coefficient of Performance (COP)*, parametro importante che caratterizza questa tecnologia; valore solitamente che oscilla tra 2 e 5.

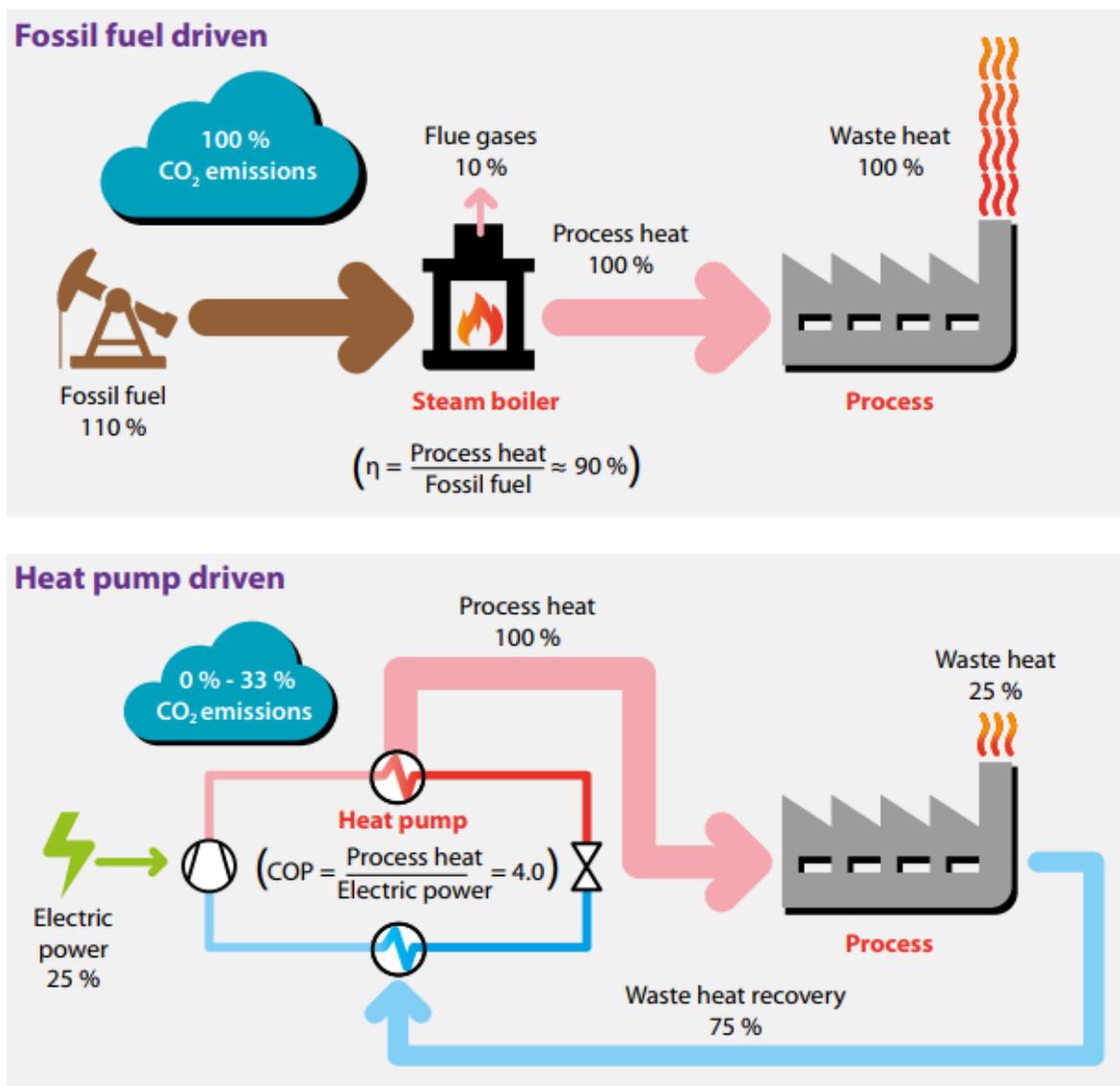


Fig. Introduzione 2 - Confronto processo industriale a combustibile fossile con uno a pompa di calore

Per quanto riguarda le emissioni, con l'attuale mix di energia elettrica e grazie a elevati valori di COP con cui operano le pompe di calore, l'implementazione di

questa tecnologia porterà direttamente a una riduzione del consumo di energia e delle emissioni di CO₂; le emissioni si riducono al 33% (67% di riduzione) rispetto a quelle del processo alimentato da combustibili fossili. Nel caso in cui il sistema elettrico sia completamente decarbonizzato, le emissioni del processo azionato dalla pompa di calore si riducono a zero.

È chiaro che con l'aumento delle quote di rinnovabili nel mix elettrico, l'implementazione delle pompe di calore diventa un'opzione robusta, solida e senza rimpianti per l'industria.

1. L'uomo, la refrigerazione e l'ambiente

Viviamo in un'epoca geologica chiamata Antropocene nella quale ogni azione umana contribuisce ad un impatto ambientale che ha effetti negativi sull'ambiente terrestre.

I danni alla biosfera provocati dalle attività umane sono risultati evidenti a partire dalla transizione industriale, iniziata con la scoperta e l'utilizzo dei combustibili fossili. La responsabilità dell'uomo inizia dalla prima rivoluzione industriale, dove si è verificato un aumento dell'intensità e dell'impronta ecologica della società umana, una dominazione dei processi biologici, chimici e geologici sulla Terra.

L'insieme dei gas che circonda la Terra viene rappresentato dall'atmosfera. Escludendo il vapore acqueo, che è presente in un quantitativo variabile, la frazione rimanente dell'atmosfera al livello del suolo è composta dal 78% azoto (N_2), 20.9% di ossigeno (O_2), e la restante parte di altri gas, come Argon (Ar) e anidride carbonica (CO_2). L'antropizzazione dell'atmosfera è dovuta a tutti i gas nocivi che vengono rilasciati in essa e che hanno portato a molti cambiamenti. Sostanze tossiche continuano a essere immesse nell'atmosfera dalle industrie di tutto il mondo. I processi di combustione, che avvengono nelle industrie, negli impianti di riscaldamento e nei trasporti, immettono ingenti quantità di anidride carbonica, di anidride solforosa (SO_2) e di biossido di azoto (NO_2) nell'atmosfera, modificandone sensibilmente la struttura chimico-fisica. Ne conseguono perciò processi di alterazione degli equilibri ambientali molto gravi, come l'effetto serra e il buco dell'ozono.²

1.1 L'evoluzione della refrigerazione

Durante il XIX secolo l'invenzione della macchina del freddo rivoluziona il settore della conservazione degli alimenti, contribuendo però, in modo diretto, all'inquinamento atmosferico.

La prima macchina frigorifera brevettata risulta essere del 1851 ed attribuita allo statunitense John Gorrie; tuttavia, la prima vera realizzazione di un ciclo frigorifero "chiuso", cioè con recupero del gas evaporato, è da attribuire al francese Charles Tellier, il quale nel 1876 implementò una nuova tecnologia che venne utilizzata per il trasporto di carne dall'Argentina alla stessa Francia.

L'invenzione del primo frigorifero domestico risale al 1915 quando lo statunitense Alfred Mellowes realizzò un frigorifero analogo a quello dei giorni nostri, ossia dotato di un compressore che produceva il freddo localmente e autonomamente.

I fluidi vettori, di prima generazione, inizialmente utilizzati a tale scopo erano di origine naturale, come l'ammoniaca (NH_3), l'acqua (H_2O), l'anidride solforica (SO_2) e l'anidride carbonica (CO_2), ma anche il cloruro di metile (CH_2Cl_2) e l'etere dietilico ($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$), questi ultimi furono presto abbandonati a causa della loro alta infiammabilità. La pericolosità dell'utilizzo di tali fluidi spinse i produttori a proporre sul mercato nuovi refrigeranti, che garantissero una maggiore sicurezza all'uso, portando così al rilascio sul mercato dei primi fluidi clorurati, i CFC (CloroFluoriCarburi), o più comunemente chiamati *Freon* e denominati di seconda generazione, nella quale rientrano anche gli HCFC (IdroCloroFluoriCarburi). Si procedette, successivamente, al rilascio di fluidi di terza generazione gli HFC (IdroFluoroCarburi). Per ultimi, sono stati introdotti i fluidi di quarta generazione, gli HFO (IdroFluoroOlefine), molti di questi fluidi sono ancora al vaglio di numerosissimi studi. Questi fluidi, che grazie alla presenza di cloro e fluoro sono caratterizzati da buone proprietà termodinamiche, non tossici, non infiammabili e da costi contenuti, dominarono la scena per diversi anni, fino agli anni Settanta

quando per la prima volta si iniziò ad interrogarsi sul possibile impatto ambientale che questi potessero avere.³

È il 1974 quando due scienziati, Rowland e Molina, illustrano la loro teoria secondo la quale il cloro contenuto nei CFC agisce da elemento distruggitore dello strato di ozono atmosferico. L'assottigliamento di quest'ultimo porta ad una maggiore incidenza dei raggi ultravioletti del sole sulla Terra. Per tale teoria Rowland e Molina vennero insigniti del Premio Nobel per la chimica.

Le esigenze ambientali richiedevano quindi l'eliminazione del cloro per evitare di contribuire ulteriormente al danneggiamento dell'ozono: le tecnologie industriali possedute, però, non permettevano di rinunciare tutto ad un tratto ed in maniera così drastica all'utilizzo del cloro per la produzione dei refrigeranti.

Anche se il ciclo frigorifero risulta essere un ciclo chiuso, esso lavora ad una pressione maggiore di quella atmosferica che porta ad avere un limite sulle tenute con possibile rilascio in atmosfera dei fluidi frigoriferi, oltre al possibile rilascio di questi sia in fase di costruzione che in fase di smaltimento degli stessi.

Nel 1984 viene firmata la *Convenzione di Vienna* e nel 1987 il *Protocollo di Montreal*, entrato in vigore nel 1989, primo accordo a livello internazionale che stabiliva la progressiva riduzione nel tempo dell'uso dei CFC fino ad una diminuzione del 50% della produzione e dei consumi entro il 1999; nel 1992 la Comunità Economica Europea approvò un Regolamento europeo che decretò il 31 dicembre 1994 come ultimo giorno di produzione dei CFC ed introdusse le prime tappe per la messa al bando degli HCFC. Nel 1998, alla *Conferenza mondiale di Kyoto*, viene deciso di includere anche i refrigeranti HFC poiché vennero individuati come sostanze responsabili dell'effetto serra.

Ad oggi l'obiettivo, dettato dall'Unione Europea è quello di ridurre il consumo di HFC del 79% rispetto al 2010 entro il 2030.⁴

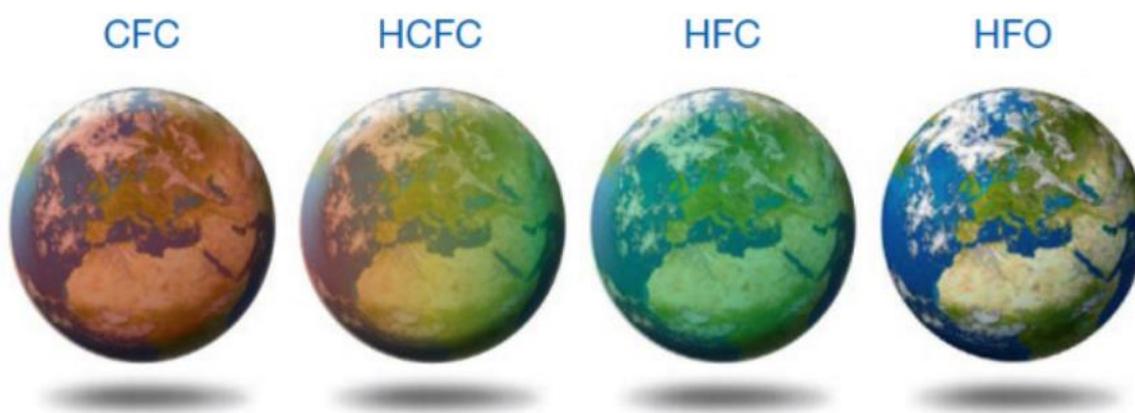


Figura 1 - Sviluppo dei fluidi refrigeranti e il loro impatto ambientale

1.2 Il buco nell'Ozono

Il termine “buco nell'ozono” viene utilizzato per descrivere la riduzione dello spessore di strato di ozono presente nell'atmosfera.

L'ozono (termine greco che significa “che ha odore”) è un gas formato da tre atomi di ossigeno (O_3): pur essendo nocivo e tossico per l'uomo al livello del suolo, l'ozono si trova nell'atmosfera, precisamente nella parte più esterna, la stratosfera, dove va a formare uno strato di circa una ventina di chilometri di spessore, chiamato appunto ozonofera.⁵

Lo strato di ozono funge da filtro per le radiazioni ultraviolette, contribuendo ad attenuare l'intensità dei raggi solari UV di tipo B e C, mentre gli UV-A non risentono molto dell'azione dell'atmosfera. L'ozono è molto importante soprattutto per quanto riguarda la protezione degli UV-B che risultano essere dannosi per l'essere umano e per gli animali, in quanto queste radiazioni possono innescare formazioni di melanomi e altre tipologie di tumori, ma anche eliminare importanti quantitativi di fitoplancton, che si trova alla base della catena alimentare marina.⁶

La formazione dell'ozono è governata dal *Meccanismo di Chapman* ed avviene a circa 30 km di altezza, in corrispondenza della zona equatoriale dove l'irraggiamento solare, che funge da catalizzatore, risulta più rilevante.

Il meccanismo è principalmente dettato da un equilibrio termodinamico che si viene ad instaurare.

Fase iniziale - La molecola di ossigeno interagisce con le radiazioni UV con una lunghezza d'onda di circa 240 nm, passando ad uno stato eccitato e scindendosi in due atomi di ossigeno, producendo molto calore.

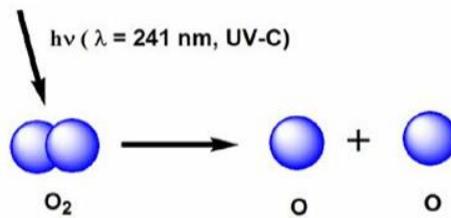


Figura 2 - Formazione atomo di ossigeno

Fase di Propagazione - L'atomo di ossigeno molto reattivo, reagisce con l'ossigeno molecolare, dando origine all'ozono atmosferico.

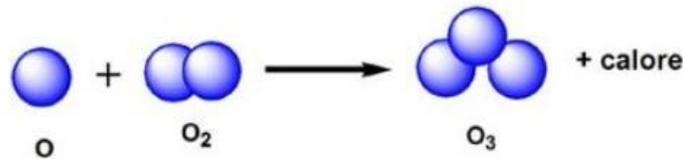


Figura 3 - Formazione ozono

Fase di schermatura - in questa ultima fase del ciclo le molecole di ozono che si formano assorbono le radiazioni UV-B e UV-C riportando così alla formazione di ossigeno molecolare e del radicale ad alta reattività, producendo calore. Questa fase permette così di schermare i raggi UV e di risaldare il pianeta.

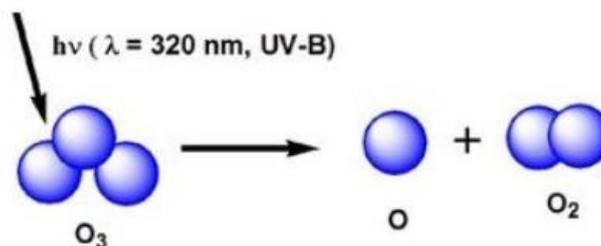


Figura 4 - Rottura molecola di ozono a causa di raggi UV

Alcuni atomi di ossigeno reagiscono con molecole integre di ozono, andandolo a distruggere con conseguente formazione di due molecole di ossigeno.



Figura 5 - Rottura molecola di ozono a causa di atomo di ossigeno

Per riassumere, l'ozono nella stratosfera viene continuamente formato, decomposto e riformato durante le ore diurne attraverso una serie di reazioni che procedono simultaneamente. L'ozono viene prodotto nella stratosfera in virtù delle radiazioni UV della luce solare idonee a dissociare parte delle molecole di O₂ formando ozono. L'ozono gassoso filtra gli UV-B e gli UV-C presenti nella luce solare e in questo processo viene provvisoriamente distrutto.

Esistono altri meccanismi alla base della distruzione della molecola di ozono, in particolare ci sono delle molecole, generalmente indicate con X, che reagiscono con l'ozono sottraendo a questo un atomo di ossigeno. Queste molecole fungono da catalizzatori per la distruzione di molecole di O₃ poiché accelerano la reazione per la formazione di O₂. La presenza di queste molecole X è aumentata inavvertitamente a causa dell'uomo, immettendo al livello del suolo dei particolari gas che contengono molecole di cloro e bromo⁷; la conseguenza è che la molecola X viene rigenerata e può partecipare ad un'altra sequenza determinando così la distruzione di altre molecole di ozono; il cloro rappresenta uno dei costituenti fondamentali dei refrigeranti CFC e HCFC.⁸

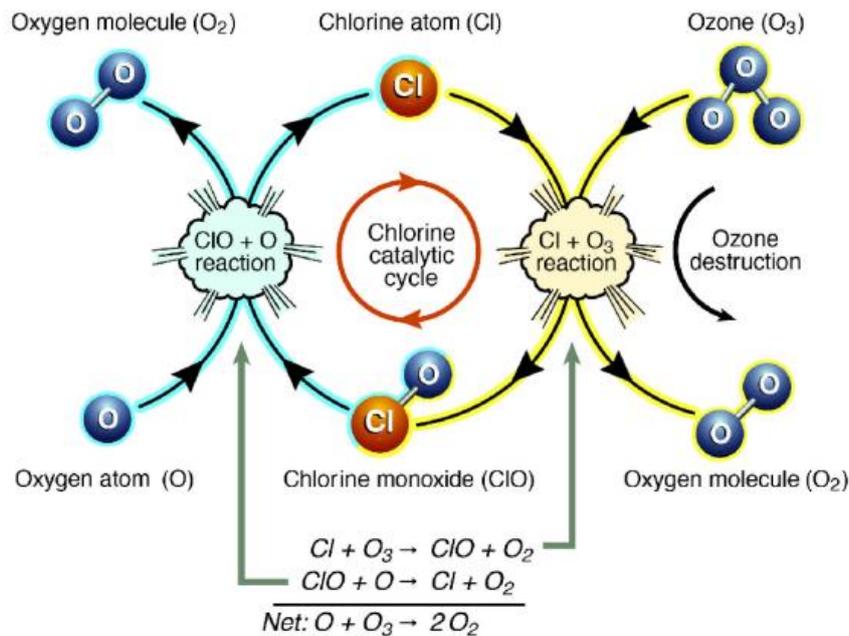


Figura 6 - Ciclo di distruzione dell'ozono da parte del cloro

Il già citato, *Protocollo di Montreal*, entrato in vigore nel 1989, riguardava tutte quelle sostanze che possiedono il potere di ridurre lo strato di ozono, ed aveva l'obiettivo di proteggere l'ozonofera andando, gradualmente, ad eliminare la produzione di queste sostanze, chiamate *ozone depleting substances* (ODS). Il protocollo riguarda più di 100 sostanze con un elevato *ozone depleting potential* (ODP), indice dell'effetto distruttivo sull'ozono da parte di una sostanza, comparato con il composto di riferimento, il CFC R11; tra cui per l'appunto i CFC, gli HCFC ed i cosiddetti halon, ovvero bromofluorocarburi, solitamente utilizzati negli estintori. Tale indice può essere ricavato a seguito di valutazioni sulla struttura chimica della sostanza e sul tempo di vita della stessa in atmosfera. I CFC hanno ODP circa uguale a 1.1, i bromofluorocarburi, data la maggior reattività del Br rispetto al Cl, hanno ODP compreso tra 5 e 15. Gli HCFC invece hanno in genere un ODP molto basso, circa 0.005 - 0.2, a causa del fatto che non riescono a raggiungere lo strato di ozono nella stratosfera una volta emessi ma si decompongono nella troposfera.

In Europa il commercio e l'utilizzo di queste sostanze è controllato da un regolamento, noto come "Regolamento sull'ozono"; questo è più ambizioso del

protocollo di Montreal, andando a presentare un programma di eliminazione più rapido e comprendendo non soltanto sostanze sfuse ma anche tutte quelle contenute in prodotti e apparecchiature.⁹

1.3 L'effetto serra

L'effetto serra è il fenomeno senza il quale la vita per come la conosciamo adesso non sarebbe possibile. Rappresenta il processo di riscaldamento globale del nostro pianeta dovuto alla presenza di alcuni gas nell'atmosfera terrestre. Grazie a questo fenomeno il clima sulla Terra è ospitale per la vita e la temperatura media si attesta così sui 15°C, senza di esso la temperatura sulla terra si attesterebbe intorno ai -15°C, quindi al di sotto del punto di congelamento dell'acqua.¹⁰

Tutto questo avviene grazie ai gas presenti nell'aria, chiamati appunto gas serra; i gas naturali che influenzano maggiormente l'effetto serra risultano essere metano (CH₄), anidride carbonica e vapore acqueo che vanno ad accumularsi a ridosso dello strato più esterno dell'atmosfera. All'effetto naturale di questi gas si aggiunge l'effetto indesiderato legato alle emissioni dei processi industriali e dei trasporti che sfruttano l'ossidazione dei combustibili fossili; la presenza di questi ulteriori gas innalza ulteriormente la temperatura media del pianeta, andando a scaturirne il riscaldamento globale, uno dei principali problemi ambientali della nostra epoca storica.

A questa categoria di gas, che contribuiscono al riscaldamento globale, appartengono per le loro caratteristiche di gas fluorurati (appunto gli F-gas), i fluidi HFC. L'eliminazione graduale delle ODS ha portato all'aumento dell'uso di alcuni gas fluorurati, in particolare nella refrigerazione e nelle pompe di calore, poiché queste sostanze hanno proprietà simili alle ODS ma non influiscono sulla diminuzione dello strato di ozono. Di conseguenza le emissioni di gas fluorurati in Europa, di cui oltre il 90% è rappresentato da HFC, sono aumentate di circa il 70% tra il 1990 e il 2014, anno in cui si raggiunse il picco massimo di emissioni. I

provvedimenti per un'eliminazione graduale degli HFC a livello europeo iniziano proprio dal Regolamento UE n°517 del 2014 più comunemente chiamato regolamento F-gas, fissando di ridurre le emissioni di due terzi entro il 2030 rispetto ai livelli del 2014; le disposizioni di questo regolamento, estese a nuovi soggetti, apparecchiature e prodotti, risultano essere punti chiavi riguardanti i fluidi frigoriferi come il controllo delle perdite, obblighi di recupero e controllo dell'uso degli F-gas.¹¹ L'obiettivo principale dell'UE di raggiungere la neutralità climatica entro il 2050 è già legge e nel pacchetto "Fit for 55", che descrive in dettaglio come raggiungere l'obiettivo: rientra anche l'utilizzo limitato degli HFC.¹²

A livello mondiale i 197 Paesi facenti parte del Protocollo di Montreal hanno firmato *l'emendamento di Kigali* (2016), dove le parti hanno sancito l'eliminazione progressiva della produzione e dell'utilizzo degli idrofluorocarburi, con l'obiettivo di ridurre il consumo di HFC di oltre l'80% nel corso dei prossimi 30 anni.¹³

1.4 Indici di impatto ambientale

A causa dell'elevato impatto ambientale dei fluidi frigoriferi sintetici CFC, HCFC e HFC, che come già spiegato sono responsabili di danni ambientali (soprattutto riguardante lo strato dell'ozono la seconda generazione, mentre più impattanti sull'effetto serra i fluidi di terza generazione) sono stati sviluppati alcuni indici di compatibilità ambientale.

1.4.1 ODP (Ozone Depletion Potential)

È l'indice utilizzato per quantificare la capacità distruttiva di ciascun fluido refrigerante nei confronti dell'ozono, definito come il rapporto tra la perdita globale di ozono della sostanza considerata e la perdita globale di ozono dovuta ad una sostanza di riferimento, della stessa massa. La relativa scala è quindi riferita al fluido R11.

1.4.2 GWP (Global Warming Potential)

Indica la quantità di energia radiante nella fascia dell'infrarosso che il gas refrigerante può assorbire. Esprime così il contributo all'effetto serra di un gas serra relativamente alla CO₂, il cui GWP è pari ad 1; nella pratica esprime il contributo al riscaldamento globale dovuto ad un rilascio istantaneo di 1 kg di gas riferito ad 1 kg di CO₂. Ogni valore di GWP è calcolato per uno specifico intervallo di tempo (generalmente in 20, 100 o 500 anni).

1.4.3 Tossicità ed infiammabilità

Sono stati sviluppati specifici indicatori riguardanti le caratteristiche di sicurezza per l'utilizzo di determinati fluidi, valutando e classificando tossicità e infiammabilità.

La classificazione di sicurezza dei refrigeranti è definita da ASHRAE (American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers) e avviene mediante l'utilizzo di due simboli alfanumerici.

Una lettera, utilizzata per indicare la tossicità, suddividendo i fluidi in due classi:

- Classe A: denota fluidi a bassa tossicità, appartengono a questa classe tutti i fluidi che non risultano tossici in concentrazioni pari o inferiori a 400 ppm;
- Classe B: denota fluidi di alta tossicità, appartengono a questa classe i fluidi che risultano tossici in concentrazioni al di sotto dei 400 ppm.

Il numero, invece, viene utilizzato per indicare l'infiammabilità, suddividendo i fluidi in tre classi:

- Classe 1: fluidi non infiammabili, che non presentano propagazione di fiamma in aria alla temperatura di 60°C e alla pressione atmosferica;

- Classe 2: fluidi a bassa infiammabilità, ovvero refrigeranti che presentano un limite inferiore di infiammabilità superiore a $0.10 \frac{kg}{m^3}$ a 21°C e pressione atmosferica ed un calore di combustione inferiore a $19000 \frac{kJ}{kg}$;
- Classe 3: fluidi ad alta infiammabilità, ovvero refrigeranti che presentano un limite inferiore di infiammabilità minore o uguale a $0.10 \frac{kg}{m^3}$ a 21°C e pressione atmosferica ed un calore di combustione maggiore o uguale a $19000 \frac{kJ}{kg}$;¹⁴

L'ASHRAE ha recentemente aggiornato la matrice di classificazione della sicurezza per includere una nuova sottoclasse di infiammabilità 2L, per i refrigeranti di classe 2 che bruciano molto lentamente.¹⁵

		SAFETY GROUP	
F L A M M A B I L I T Y	Higher Flammability	A3	B3
	Lower Flammability	A2 A2L*	B2 B2L*
	No Flame Propagation	A1	B1
		Lower Toxicity	Higher Toxicity
		INCREASING TOXICITY	

* A2L and B2L are lower flammability refrigerants with a maximum burning velocity of ≤ 3.9 in./s (10 cm/s).

Figura 7 - Matrice ASHRAE

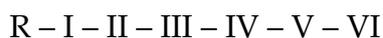
Un esempio di fluidi refrigeranti più conosciuti ed utilizzati con la loro classe di sicurezza, possono essere: il CFC R11 e il HCFC R22 appartenenti alla classe A1, l'HCFC R142b di classe A2, l'HFC R134a appartenente alla classe A2L ed R245fa di classe B1; tra i fluidi altamente infiammabili e quindi di classe A3 oppure B3 troviamo esserci quasi esclusivamente gli idrocarburi, come R600 e R601.

2. I fluidi refrigeranti

In questo capitolo si intende fare una panoramica dei principali fluidi refrigeranti utilizzati in questo settore, analizzandoli famiglia per famiglia; inoltre, si evidenziano anche i criteri di scelta, ambientali e chimico-fisici.

2.1 Nomenclatura dei fluidi refrigeranti

I vari fluidi sintetici puri sono classificati all'interno della già citata normativa statunitense ASHRAE ¹⁶, precisamente nello standard 34, e comunemente indicati con una sigla, costituita solitamente dalla lettera R, seguita da numeri e lettere in funzione della composizione chimica della molecola:



Dove:

- R, sta per refrigerante;
- I, si pone una "C" in caso di derivati ciclici, oppure "E" in caso di etere, si omette se non sono presenti queste caratteristiche;
- II, numero di legami doppi meno uno, se uguale a zero si omette;
- III, numero di atomi di carbonio meno uno, vale 1 per i derivati dell'etano e 0 per i derivati del metano;
- IV, numero atomi di idrogeno più uno;
- V, numero atomi di fluoro;
- VI, vanno inserite una o più lettere dell'alfabeto minuscole o una lettera maiuscola a seconda della molecola del fluido in esame. Questo perché è possibile ottenere refrigeranti con la stessa composizione chimica, ma con differente struttura molecolare, per cui è necessario distinguerli. Ad esempio, si pone un "a" nel caso di un isomero posizionale asimmetrico.

Con l'introduzione di nuovi fluidi refrigeranti, con il passare del tempo e la ricerca ininterrotta per arrivare al fluido con le migliori caratteristiche chimico-fisiche e allo stesso tempo con un minore livello di impatto ambientale, si è introdotto l'utilizzo delle sigle CFC, HCFC, HFC, e HFO.

Per i fluidi differenti dai refrigeranti sintetici puri, viene utilizzato lo stesso metodo di denominazione, ma questi vengono suddivisi in base alla famiglia di appartenenza secondo un numero di serie:

- Serie 200 per i propani;
- Serie 400 per miscele zeotropiche;
- Serie 500 per miscele azeotropiche;
- Serie 600 per composti organici;
- Serie 700 per composti inorganici.

2.2 Caratteristiche generali dei fluidi frigoriferi

I fluidi frigoriferi, oltre a rispettare certi parametri ambientali, come ODP uguale a zero e GWP solitamente preferibilmente minore di 1 se possibile, devono presentare delle buone caratteristiche fisiche e chimiche, che migliorano le prestazioni del ciclo termodinamico, presentando le seguenti caratteristiche¹⁷:

- Essere chimicamente stabile ed inerte nelle condizioni di lavoro che interessano il ciclo frigorifero;
- Deve evaporare e condensare a temperature e pressioni adatte al campo di utilizzo ed il punto di funzionamento del diagramma di fase deve cadere al di sopra del punto triplo;
- All'interno del campo di lavoro deve mantenere una pressione maggiore della pressione atmosferica per evitare che entri aria umida all'interno del ciclo;

- Per presentare un basso consumo di energia al compressore occorre che il rapporto di compressione tra le pressioni di evaporazione e compressione sia basso.
- Deve avere un elevato calore specifico del vapore, così da non presentare una temperatura di uscita dal compressore eccessivamente elevata, allo stesso momento questo non deve essere troppo elevato da provocare separazione di liquido nella fase di compressione e perdite in quella di laminazione;
- Deve presentare un elevato calore latente alla temperatura di evaporazione così da non dover utilizzare portate maggiori;
- Deve avere un'elevata densità, a cui corrispondono portate volumetriche basse per unità di flusso termico;
- Deve essere poco costoso e con i più bassi livelli possibili di tossicità ed infiammabilità.

2.3 CFC

Con la sigla CFC si comprendono tutti quei fluidi, in uso fino a qualche anno fa, composti da tre tipi di elementi chimici: il cloro, il fluoro e ovviamente il carbonio; da qui la loro denominazione di clorofluorocarburi.

Questi fluidi sono stati inventati negli anni '30 dall'americano Thomas Midgley e da allora sono stati utilizzati e prodotti in grandi quantità come refrigeranti per impianti frigoriferi e condizionatori per l'aria, ma anche come propellenti per bombolette di aerosol, agenti schiumogeni, solventi e come detergenti per l'industria elettronica.¹⁸

I CFC rientrano nella categoria di fluidi sintetici, poiché non si trovano in natura, ma sono prodotti chimicamente in laboratorio. Essi derivano da idrocarburi semplici, come metano (CH_4) ed etano (C_2H_6) per sostituzione di tutti gli atomi di idrogeno con atomi di cloro e fluoro.

Le caratteristiche di questi fluidi sono molteplici, e mostrano importanti proprietà:

- Sono fluidi molto stabili chimicamente, mantenendo inalterate le loro proprietà in diverse condizioni;
- Non risultano tossici per l'uomo, e sono inodore;
- Garantiscono un buon rendimento della macchina frigorifera in rapporto al quantitativo di impiego;
- Possiedono in generale un basso punto di ebollizione alla pressione atmosferica;
- Non pongono problemi particolari di utilizzo, come la solubilità con gli oli minerali lubrificanti del compressore;
- Presentano dei costi contenuti.

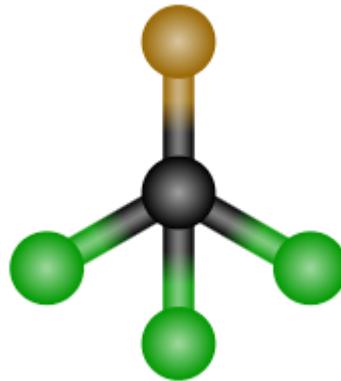


Figura 8 - Struttura chimica del R11

Uno dei fluidi più utilizzati facente parte di questa categoria è l'R11, il triclorofluorometano (CCl_3F), che ha un punto di ebollizione elevato (rispetto alla maggioranza dei fluidi refrigeranti) e quindi può essere utilizzato in sistemi che funzionano a bassa pressione, rendendo la progettazione meccanica di tali sistemi meno impegnativa rispetto a fluidi refrigeranti come R12 o R22 che richiedono una pressione maggiore

Per queste ragioni i CFC sono stati utilizzati in tutti i campi della refrigerazione senza limitazioni, fino al 1987 dove il protocollo di Montreal impose limiti sulla produzione e utilizzo per l'impatto che questi avevano sullo strato di ozono, fino alla completa eliminazione.

2.4 HCFC

Gli idroclorofluorocarburi, come i CFC, fanno parte dei fluidi sintetici: a differenza dei fluidi completamente alogenati, negli HCFC gli atomi di idrogeno non sono tutti sostituiti da quelli di cloro e fluoro, ma soltanto una parte, con la formazione di fluidi parzialmente alogenati. Questi fluidi sono considerati di transizione, andando a sostituire i clorofluorocarburi prima dell'avvento dei fluidi di nuova generazione.¹⁹

Dal punto di vista ambientale questi risultano essere meno nocivi rispetto ai CFC nei confronti delle molecole di ozono, poiché la presenza di atomi di idrogeno conferisce alla molecola maggiore instabilità ed una volta emessa in atmosfera tende a decomporsi rapidamente con una diretta diminuzione di probabilità che raggiunga lo strato più alto dell'atmosfera ed intacchino lo strato di ozono; allo stesso tempo la differenza di struttura non va ad incidere sulla sua stabilità chimica e fisica del fluido, rendendolo anch'esso adatto ad un circuito frigorifero. Inoltre, mostrano di avere una vita media dieci volte inferiore a quella dei suoi predecessori liberi in atmosfera.

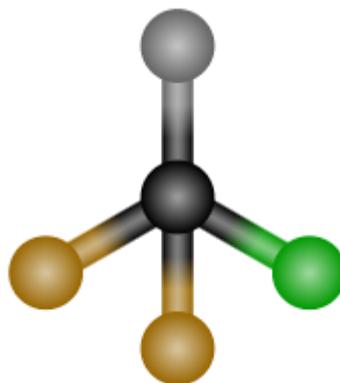


Figura 9 - Struttura chimica del R22

Il fluido appartenente a questa famiglia che è risultato tra i più diffusi ed utilizzati per le sue proprietà è l'R22, ovvero il clorodifluorometano (CHF_2Cl).

Gli HCFC contenendo cloro risultano avere comunque un impatto non nullo sullo strato di ozono, mostrando appunto un valore di ODP diverso da zero; per questo, allo stesso modo dei CFC, sono stati inseriti nella lista dei composti pericolosi per l'ambiente e quindi soggetti quindi al protocollo di Montreal.

2.5 HFC

Gli idrofluorocarburi, refrigeranti di terza generazione, sono anch'essi dei fluidi sintetici studiati in laboratorio, come i suoi predecessori. Sono sempre fluidi derivati da idrocarburi, ma a differenza dei CFC e HCFC, gli atomi di idrogeno di cui sono composti sono sostituiti solamente in parte da atomi di fluoro e non si ha quindi la presenza di cloro: questo attribuisce loro un valore di ODP pari a zero e quindi risultano avere un impatto nullo sullo strato di ozono.

Tuttavia, anche gli HFC non sono del tutto eco-compatibili in quanto il loro rilascio in atmosfera contribuisce ad aumentare l'effetto serra ed il riscaldamento globale, presentando un valore di GWP medio-alto, che dipende da fluido a fluido.²⁰

Per tale ragione l'Unione Europea ha deciso per una graduale loro eliminazione, soprattutto in quei circuiti dove possono essere sostituiti da altre tipologie di refrigeranti meno inquinanti (ossia che presentano un valore del GWP molto più basso), prefissando l'obiettivo al 2030 dove la quantità di HFC immessa in commercio potrà essere il 21% di quella relativa al 2015.

Il successo di questo tipo di refrigeranti non è stato finora esaltante, soprattutto per quanto riguarda l'utilizzo come fluidi puri. Questo è dovuto soprattutto al fatto che i fluidi HFC non offrono nella maggior parte dei casi prestazioni comparabili con i refrigeranti CFC e HCFC, per cui l'operazione di retrofit dei vecchi impianti, operazione durante la quale si modifica il vecchio impianto in modo da permettergli di lavorare con il nuovo fluido, può risultare difficile e non sempre realizzabile.

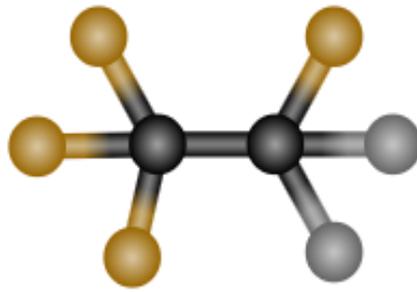


Figura 10 - Struttura chimica del R134a

Il fluido HFC maggiormente diffuso, e risulta essere uno dei pochi HFC che si è imposto sul mercato e che viene utilizzato come puro, è l'R134a, ovvero il tetrafluoroetano (F_3C-CH_2-F). Esso ha proprietà simili all'R12, fluido appartenente alla famiglia dei CFC, che rappresenta il refrigerante di scelta per il condizionamento dell'aria per le automobili, ma è impiegato anche per applicazioni domestiche e per la refrigerazione commerciale.

2.6 HFO

Le idrofluoroolefine sono i fluidi refrigeranti di quarta generazione, gli ultimi studiati, e molti di essi sono ancora in fase di sviluppo; questi sono stati opportunamente studiati per rispettare le stringenti direttive del protocollo di Kyoto in materia di emissioni di gas ad effetto serra. Rispetto ai gas della precedente generazione, sono in grado di abbattere il GWP di alcune migliaia di volte, andando a mantenere lo stesso valore di ODP nullo. Infatti, la struttura chimica dei refrigeranti HFO non presenta atomi di cloro e sono composti da idrogeno, fluoro e carbonio. In virtù proprio della loro struttura chimica, poiché presentano il doppio legame carbonio-carbonio, risultano essere instabili e molto reattivi una volta rilasciati in atmosfera, ciò comporta un minor impatto sull'effetto serra, mostrando valori di $GWP \leq 1$, che gli vale l'appellativo di refrigeranti "ecologici".²¹

Sono generalmente utilizzati in forma pura nelle applicazioni di climatizzazione automotive o miscelati anche con refrigeranti della generazione precedente, per

abbassarne l'impatto ambientale specifico, nella refrigerazione e nella climatizzazione sia in ambito residenziale che industriale.

Oltre agli aspetti ambientali, uno dei vantaggi importanti dei gas HFO risiede nella grande compatibilità con gli attuali impianti di climatizzazione e condizionamento, il che li rende un retrofit perfetto non solo in termini funzionali ma anche prestazionali.²²

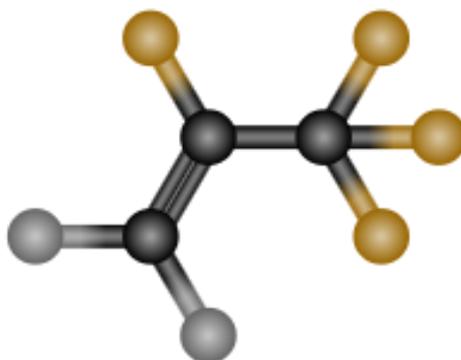


Figura 11 - Struttura chimica del R1234yf

Una tipologia di questi fluidi ampiamente utilizzato è l'R1234yf, ovvero il tetrafluoropropene ($\text{CH}_2=\text{CF}-\text{CF}_3$); esso viene impiegato nei climatizzatori degli autoveicoli dato che in base alle normative europee i nuovi modelli non possono più impiegare l'R134a. Esso è adatto al retrofit dell'R134a ma richiede modifiche al circuito frigorifero soprattutto per quanto riguarda gli evaporatori, andando però a presentare migliori prestazioni dell'R134a.

La sua classe di sicurezza ASHRAE è A2L (leggermente infiammabile) e perciò richiede recuperatori, cercafughe ed altra strumentazione specifica. Ha bassa tossicità e non risulta cancerogeno, anche se non deve essere bruciato. Inoltre, possiede un GWP < 1.

Ci sono altri fluidi di quarta generazione che sono già in commercio ed utilizzati in vari ambiti, come R1234ze, R1233zd, nel campo delle pompe di calore si sta affermando l'R1336mzz che risulta anche non infiammabile.

2.7 Le miscele

Quando si combinano due fluidi aventi la stessa natura chimica, fra loro inerti, si ottiene una miscela le cui proprietà dipendono da quelle dei componenti; a seconda del numero di componenti si possono avere miscele binarie, ternarie, quaternarie o addirittura con cinque elementi. Tale miscelazione e le relative percentuali dei componenti vengono studiate per ottenere nuovi fluidi con prestazioni sempre migliori, più sicuri e più compatibili con l'ambiente.

È possibile classificare le miscele in azeotropiche, zeotropiche e miscele quasi azeotropiche.

- Le miscele azeotropiche sono generalmente binarie e si comportano come un fluido puro, cioè condensano a pressione costante ed evaporano a temperatura costante, e la composizione della miscela allo stato di vapore e liquido è praticamente uguale. In un ciclo di refrigerazione, il compressore aumenta le pressioni, dalla pressione di evaporazione alla pressione di condensazione. L'evaporazione e la condensazione hanno luogo a una pressione costante durante il cambiamento di stato. Una singola temperatura definisce la pressione di evaporazione o la pressione di condensazione.
- Le miscele non azeotropiche, note anche come miscele zeotropiche, presentano una variazione di temperatura significativa durante un cambiamento di stato a pressione costante, quali la condensazione e l'evaporazione. Inoltre, se in equilibrio, la composizione allo stato di vapore e allo stato liquido sarà diversa. Il termine "glide" (scorrimento) è ampiamente utilizzato per descrivere la variazione di temperatura durante il processo di evaporazione e condensazione. Ciò può provocare una variazione nella composizione della miscela, il cosiddetto frazionamento, sia durante la fase di carica che nel caso di fughe, in quanto diminuisce il contenuto del componente più volatile. A sua volta tale variazione di composizione può comportare due effetti negativi:

- una diminuzione delle prestazioni di funzionamento delle macchine;
- la trasformazione della miscela in sostanza infiammabile, nel caso in cui uno dei componenti lo sia.²³

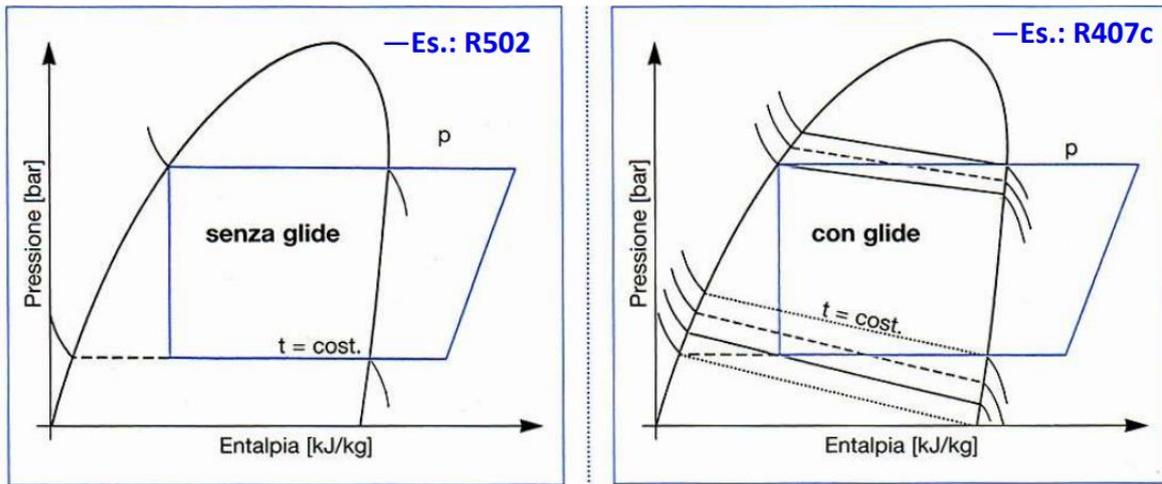


Figura 12 - Differenza di comportamento di miscela azeotropica e zeotropica su diagramma p-H

- Le miscele quasi azeotropiche, infine, presentano un leggero glide della temperatura durante il cambiamento di fase in misura da non provocare effetti sulle prestazioni e la sicurezza dell'impianto.

2.8 Fluidi refrigeranti naturali

I fluidi refrigeranti naturali sono stati le prime tipologie di refrigeranti utilizzati per lo studio e lo sviluppo dei cicli frigoriferi. Questi sono fluidi di lavoro naturali che si trovano nella biosfera, ma la loro pericolosità legata alla tossicità, infiammabilità ed esplosività portò allo studio di nuovi fluidi più sicuri per l'uomo.

Ad oggi sono tornati ad essere utilizzati in grandi quantità ed in svariati impieghi soprattutto per gli effetti trascurabili che questi hanno sull'ambiente, presentando ODP nulli e GWP molto piccoli e rappresentando alternative valide ai fluidi sintetici visti sopra. Le prestazioni ottenibili sono generalmente più basse rispetto a quelle dei fluidi sintetici; tuttavia, la riduzione sia delle spese per la produzione che dell'impatto ambientale, sta nettamente favorendo il loro studio e il loro impiego.

I refrigeranti naturali più comuni ed utilizzati sono l'ammoniaca, l'anidride carbonica e gli idrocarburi.

Ammoniaca

Questa viene identificata dall'ASHRAE con la sigla R717. Essa risulta essere il primo fluido frigorifero utilizzato nelle macchine a compressione di vapore. L'ammoniaca alla pressione atmosferica è un gas incolore che non contribuisce né al buco dell'ozono, avendo un ODP pari a zero, né al riscaldamento globale, dove anche qui mostra un valore nullo per quanto riguarda il GWP. Inoltre, presenta delle caratteristiche buone dal punto di vista economico ed anche da quello termodinamico, poiché offre eccellenti proprietà di trasporto del calore, avendo un calore latente di evaporazione molto elevato. Tale sostanza è caratterizzata tuttavia da un'elevata tossicità, corrosività ed esplosività che la rendono un fluido pericoloso, inserendola nella categoria di rischio ASHRAE B2, per l'appunto altamente tossica e poco infiammabile. Nonostante queste problematiche, l'ammoniaca è molto diffusa ed utilizzata in impianti industriali di media e grande potenzialità, in particolare per il raffreddamento, congelazione e conservazione degli alimenti. L'utilizzo nel campo della climatizzazione è in continuo sviluppo e sono nati i primi edifici pubblici con condizionamento dell'aria basato sull'ammoniaca.

Anidride carbonica

L'anidride carbonica, tecnicamente chiamata R744, come refrigerante risale a circa 150 anni fa, per poi essere lasciata da parte a favore dei fluidi sintetici: per questo ancora oggi ci sono aspetti tecnologici che devono essere chiariti e risolti prima di un suo utilizzo su grande scala. Come gli altri fluidi frigoriferi naturali presenta un impatto ambientale basso, con un ODP nullo ed ovviamente il valore di GWP pari ad uno. La CO₂ è un gas non infiammabile, sostanzialmente non tossico e non pericoloso per l'uomo se non inalato in grandi quantità, nella categoria di rischio

ASHRAE è infatti nella fascia A1. Essa presenta una temperatura critica molto bassa e questo ne consegue l'utilizzo in un ciclo transcritico, ovvero con la temperatura di fine compressione superiore di quella critica. I campi d'impiego più interessanti sono quelli dei condizionatori per autoveicoli, degli impianti di refrigerazione commerciale e delle pompe di calore per il riscaldamento dell'acqua sanitaria.

Idrocarburi

Gli idrocarburi, denominati HC, sono stati maggiormente considerati, così come per tutti gli altri refrigeranti naturali (ammoniaca, anidride carbonica), da quando si è scoperto che i fluidi CFC e HCFC risultano essere dannosi per l'ozono atmosferico mentre quelli HFC contribuiscono in maniera piuttosto considerevole all'effetto serra. Essi non contengono né cloro né fluoro, essendo costituiti unicamente da carbonio e idrogeno, mostrando un valore di ODP nullo e un GWP che varia in base all'idrocarburo, comunque non superiore a cinque, risultando largamente accettabili. Per tale motivo si sono affermati non solo come fluidi di lavoro negli impianti frigoriferi ma anche come gas per la produzione delle schiume isolanti per le macchine frigorifere. Tuttavia, il loro elevato grado di infiammabilità a contatto con aria ha sempre limitato il loro impiego per queste tipologie di utilizzo fino ad alcuni anni fa, infatti gli idrocarburi si posizionano nella classificazione di sicurezza ASHRAE nella categoria A3. A favore dell'utilizzo degli idrocarburi ci sono sicuramente le buone proprietà di trasporto del calore.

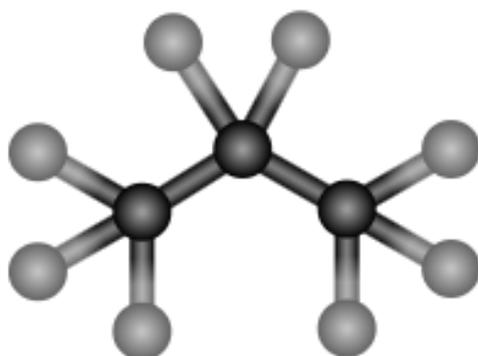


Figura 13 - Struttura chimica del R290

Ad oggi la maggioranza di frigoriferi domestici presentano il ciclo frigorifero che lavora con isobutano, tecnicamente R600a, mentre il propano, R290, si sta facendo strada per sostituire completamente l'R22, utilizzato per lo più nella refrigerazione commerciale, nelle pompe di calore e nei frigo-bar.

3. La pompa di calore

In questo capitolo si affronteranno le generalità delle pompe di calore e degli impianti frigoriferi in generale, per fornire una panoramica del prodotto e del progetto che si svilupperà, partendo dalla teoria alla base del loro funzionamento.

*“Con il termine pompa di calore si intende un’installazione che, operando con continuità, preleva calore da una sorgente a temperatura più bassa, e lo rende disponibile per l’utilizzo esterno ad una temperatura mediamente superiore”.*¹⁷

3.1 Il primo e secondo principio della termodinamica

Il primo principio della Termodinamica afferma che l’energia è una grandezza che si conserva, che può essere scambiata e trasformata da una forma all’altra (termica, elettrica, meccanica), ma non creata né distrutta, affermando che “l’aumento dell’energia interna di un sistema è uguale al trasferimento di calore al sistema meno il lavoro svolto dal sistema”.²⁴

Per convenzione, il trasferimento di calore al sistema e il lavoro vengono considerati positivi quando questi vengono forniti al sistema. Si ottiene:

$$\Delta U = Q + W$$

(3.1)

Sebbene l’energia assuma molte forme, la quantità totale di energia è costante e quando l’energia scompare in una forma appare contemporaneamente in altre forme.

Nell’applicazione di questa legge a un determinato processo, la sfera d’influenza del processo è divisa in due parti: il sistema e l’ambiente circostante. La regione in cui

avviene il processo è definita sistema; tutto ciò con cui il sistema interagisce è l'ambiente circostante.

Un sistema può essere di qualsiasi dimensione; i suoi confini possono essere reali o immaginari, rigidi o flessibili. Spesso un sistema è costituito da un'unica sostanza, in altri casi può essere complesso. In ogni caso, le equazioni della termodinamica sono scritte con riferimento a un sistema ben definito. In questo modo si concentra l'attenzione sul particolare processo di interesse e sulle apparecchiature e i materiali direttamente coinvolti nel processo. Tuttavia, la prima legge si applica al sistema e all'ambiente circostante, non al solo sistema. Per qualsiasi processo, la prima legge richiede:

$$\Delta(\text{Energia del sistema}) + \Delta(\text{Energia dell'ambiente circostante}) = 0$$

(3.2)

dove l'operatore di differenza " Δ " indica cambiamenti finiti delle quantità racchiuse tra parentesi. Il sistema può cambiare nella sua energia interna, nella sua energia potenziale o cinetica e nell'energia potenziale o cinetica delle sue parti finite.

Nel contesto della termodinamica, il calore e il lavoro rappresentano l'energia in transito attraverso il confine che divide il sistema dall'ambiente circostante e non sono mai immagazzinati o contenuti nel sistema. Le energie potenziale, cinetica e interna, invece, risiedono e sono immagazzinate nella materia. Il calore e il lavoro rappresentano flussi di energia verso o da un sistema, mentre l'energia potenziale, cinetica e interna rappresentano quantità di energia associate a un sistema. In pratica, l'equazione (3.1) assume forme particolari adatte a specifiche applicazioni.²⁵ Il primo principio della termodinamica è essenzialmente un principio della conservazione dell'energia, ed il suo enunciato non escluderebbe l'eventualità che un corpo più freddo possa cedere spontaneamente calore ad uno più caldo. Infatti, tenendo conto solo del computo delle energie in gioco nelle trasformazioni e della loro costanza, esso non si preoccupa del verso in cui tali trasformazioni avvengono. Per chiarire questo fenomeno, si ha bisogno della seconda legge della termodinamica, introducendo una funzione di stato, l'entropia.

L'entropia (S) è una proprietà intrinseca di qualsiasi sistema in equilibrio interno, ed è funzionalmente correlata alle variabili di stato misurabili che caratterizzano il sistema. Le variazioni differenziali di entropia sono date da:

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$$

(3.3)

Dove S è l'entropia del sistema ed Q_{rev} è la quantità di calore assorbita o ceduta in maniera reversibile e isoterma dal sistema a temperatura T .

Uno degli enunciati della seconda legge della termodinamica è il seguente:

“la variazione di entropia di qualsiasi sistema e dell'ambiente circostante, considerati insieme, e risultante da qualsiasi processo reale, è positiva e si avvicina a zero quando il processo si avvicina alla reversibilità”, matematicamente

$$\Delta S_{totale} \geq 0$$

(3.4)

La seconda legge riassume l'osservazione universale che ogni processo procede in una direzione tale che la variazione di entropia totale ad esso associata è positiva; il valore limite di zero è raggiunto solo da un processo reversibile. Non è possibile alcun processo per il quale l'entropia totale diminuisca. L'utilità pratica della seconda legge è illustrata dall'applicazione a due processi molto comuni. Il primo mostra la sua coerenza con l'esperienza quotidiana del passaggio del calore dal caldo al freddo. Il secondo mostra come essa stabilisca i limiti per la conversione del calore in lavoro da parte di qualsiasi dispositivo.

In primo luogo, consideriamo il trasferimento diretto di calore tra due serbatoi di calore, corpi immaginati in grado di assorbire o respingere quantità illimitate di calore senza variazioni di temperatura. L'equazione per la variazione di entropia di un serbatoio di calore deriva dall'equazione (3.3). Poiché T è costante, l'integrazione dà:

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

(3.5)

Una quantità di calore Q viene trasferita a o da un serbatoio alla temperatura T .

Siano le temperature dei serbatoi T_H e T_C con $T_H > T_C$. La quantità di calore Q , trasferita da un serbatoio all'altro, è la stessa per entrambi i serbatoi. Tuttavia, Q_H e Q_C hanno segno opposto: positivo per il calore aggiunto a un serbatoio e negativo per il calore estratto dall'altro. Pertanto, $Q_H = -Q_C$ e le variazioni di entropia dei serbatoi a T_H e a T_C sono:

$$\Delta S_H = \frac{Q_H}{T_H} = -\frac{Q_C}{T_H} \quad \text{e} \quad \Delta S_C = \frac{Q_C}{T_C}$$

(3. 6), (3. 7)

Sommando queste due variazioni di entropia si ottiene:

$$\Delta S_{totale} = \Delta S_H + \Delta S_C = -\frac{Q_C}{T_H} + \frac{Q_C}{T_C} = Q_C \left(\frac{T_H - T_C}{T_H T_C} \right)$$

(3. 8)

Poiché il processo di trasferimento di calore è irreversibile, l'equazione (3.4) richiede un valore positivo per ΔS_{totale} , e quindi,

$$Q_C(T_H - T_C) > 0$$

(3. 9)

Con la differenza di temperatura positiva, anche Q_C deve essere positivo, il che significa che il calore fluisce verso il serbatoio a T_C , cioè dalla temperatura più alta a quella più bassa. Questo risultato è conforme all'esperienza universale secondo cui il calore fluisce dalla temperatura più alta a quella più bassa. Si noti inoltre che ΔS_{totale} diventa più piccolo al diminuire della differenza di temperatura. Quando T_H è solo infinitamente superiore a T_C , il trasferimento di calore è quasi reversibile e ΔS_{totale} si avvicina a zero.^{25,26}

Il secondo principio, quindi, può anche essere formulato con l'enunciato di Clausius: "Non è possibile costruire una macchina che funzioni secondo una trasformazione ciclica il cui solo effetto sia quello di prelevare calore da una sorgente più fredda e cederlo a una sorgente più calda".

3.2 Il ciclo di Carnot

Il calore può essere utilizzato in modo molto più produttivo rispetto al semplice trasferimento da una temperatura a una più bassa. Infatti, il lavoro utile è prodotto da innumerevoli motori che utilizzano il flusso di calore come fonte di energia.

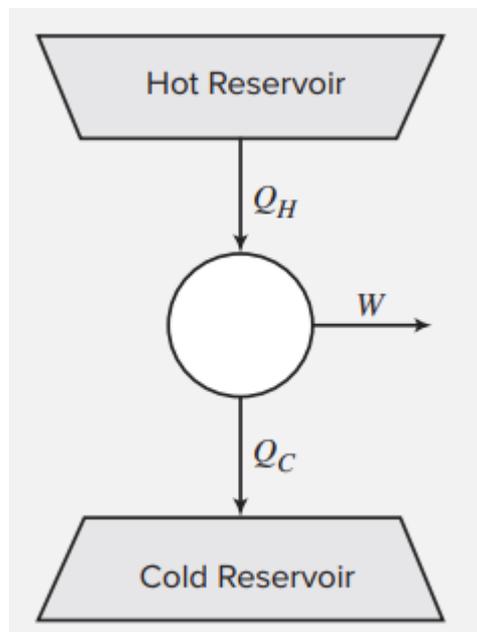


Figura 14 - Schema operativo di funzionamento di un Ciclo di Carnot

La seconda legge impone restrizioni sulla quantità di calore assorbito che può essere convertito in lavoro, e qui ci proponiamo di stabilire questa relazione. Immaginiamo che la macchina riceva calore da un serbatoio di calore a temperatura più elevata, T_H , e scarichi calore in un serbatoio a temperatura più bassa a T_C . La macchina è considerata il sistema e i due serbatoi di calore costituiscono l'ambiente circostante. Le quantità di lavoro e di calore in relazione alla macchina e ai serbatoi di calore sono mostrate nella Fig. 14.

Per quanto riguarda la macchina, la prima legge si può scrivere come:

$$\Delta U = Q + W = Q_H + Q_C + W$$

(3. 10)

Poiché la macchina funziona inevitabilmente a cicli, le sue proprietà in un ciclo completo non cambiano. Pertanto, $\Delta U = 0$ e $W = -Q_H - Q_C$. In altre parole, lo stato medio della macchina rimane costante nel tempo; qualsiasi energia entri dal serbatoio a temperatura più alta (Q_H) deve uscire come lavoro (W) o come trasferimento di calore al serbatoio a temperatura più bassa (Q_C), lasciando invariato

lo stato della macchina. Per lo stesso motivo, l'entropia della macchina rimane costante.

La variazione di entropia dell'ambiente circostante è uguale alla somma delle variazioni di entropia dei serbatoi. Poiché la variazione di entropia della macchina in un ciclo è pari a zero, la variazione totale di entropia è quella dei serbatoi di calore. Pertanto,

$$\Delta S_{totale} = -\frac{Q_H}{T_H} - \frac{Q_C}{T_C} \quad (3.11)$$

Si noti che Q_C e W , rispetto alla macchina, sono entrambi negativi, mentre Q_H è positivo. Combinando questa equazione con quella per W per eliminare Q_H si ottiene:

$$W = T_H \Delta S_{totale} + Q_C \left(\frac{T_H - T_C}{T_C} \right) \quad (3.12)$$

Questo risultato fornisce il lavoro prodotto da una macchina termica entro due limiti. Se essa è totalmente inefficace, $W = 0$; l'equazione si riduce quindi al risultato ottenuto per il semplice trasferimento di calore tra i due serbatoi di calore, vale a dire:

$$\Delta S_{totale} = -Q_C \left(\frac{T_H - T_C}{T_H T_C} \right) \quad (3.13)$$

La differenza di segno riflette semplicemente il fatto che Q_C è riferito alla macchina, mentre in precedenza era riferito al serbatoio a temperatura inferiore. Pertanto, qui Q_C è un numero negativo e ΔS_{totale} è, come sempre, positivo.

Se il processo è reversibile sotto tutti gli aspetti, allora $\Delta S_{totale} = 0$ e l'equazione si riduce a:

$$W = Q_C \left(\frac{T_H}{T_C} - 1 \right) \quad (3.14)$$

Una macchina termica che funziona come descritto in modo completamente reversibile è molto particolare e viene chiamata *macchina di Carnot*. Le caratteristiche di questo macchina ideale furono descritte per la prima volta da Carnot nel 1824.

Si noti ancora una volta che Q_C è un numero negativo, in quanto rappresenta il calore trasferito dalla macchina. Questo rende W negativo, in accordo con il fatto che il lavoro non viene fornito alla macchina, ma viene prodotto da essa. Chiaramente, per qualsiasi valore finito di W , anche Q_C è finito. Ciò significa che parte del calore trasferito alla macchina dal serbatoio a temperatura più alta deve inevitabilmente esaurirsi nel serbatoio a temperatura più bassa. Questa osservazione può essere formalizzata: “una macchina termica che, funzionando in ciclo, non produce alcun effetto (nel sistema e nell'ambiente circostante) se non l'estrazione di calore da un serbatoio e l'esecuzione di una quantità equivalente di lavoro non è possibile”.

La seconda legge non proibisce la produzione continua di lavoro a partire dal calore, ma pone un limite alla quantità di calore che viene assorbita in un processo ciclico e che può essere convertita in lavoro.

Combinando l'equazione (3.14) con $W = -Q_H - Q_C$ per eliminare prima W e poi Q_C si ottengono le equazioni di Carnot:

$$-\frac{Q_C}{T_C} = \frac{Q_H}{T_H} \tag{3.15}$$

$$\frac{W}{Q_H} = \frac{T_C}{T_H} - 1 \tag{3.16}$$

L'efficienza termica di una macchina termica è definita come il rapporto tra il lavoro prodotto e il calore fornito alla macchina. Rispetto ad essa, il lavoro W è negativo. Quindi,

$$\eta \equiv -\frac{W}{Q_H} \tag{3.17}$$

Unendo l'ultima equazione insieme all'equazione (3.16), l'efficienza termica di una macchina di Carnot risulta essere:²⁴⁻²⁶

$$\eta_{Carnot} = 1 - \frac{T_C}{T_H}$$

(3.18)

3.3 Il ciclo di Carnot inverso

Poiché una macchina di Carnot è reversibile, può essere fatta funzionare al contrario; il ciclo di Carnot viene quindi percorso nella direzione opposta e diventa una *pompa di calore* reversibile che opera tra gli stessi livelli di temperatura e con le stesse quantità Q_H , Q_C e W della macchina, ma invertendo la direzione, come illustrato nella Fig. (15).

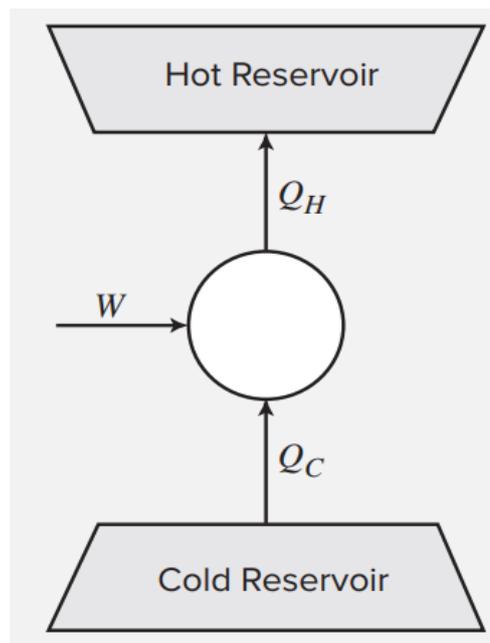


Figura 15 - Schema operativo di funzionamento di un Ciclo inverso di Carnot

Quando una macchina funzionante secondo un ciclo inverso viene fatta operare avendo come scopo primario la sottrazione di energia termica alla sorgente fredda essa viene denominata "macchina frigorifera".

Quando una macchina funzionante secondo un ciclo inverso viene fatta operare avendo come scopo primario la cessione di energia termica alla sorgente calda essa viene denominata "pompa di calore".¹⁷

Il principio operativo su cui si basa la pompa di calore, del tutto analogo a quello del tradizionale impianto frigorifero, può essere rappresentato in un diagramma temperatura-entropia (T-S) oppure viene anche utilizzato in quest'ambito il diagramma pressione-entalpia (p-h).

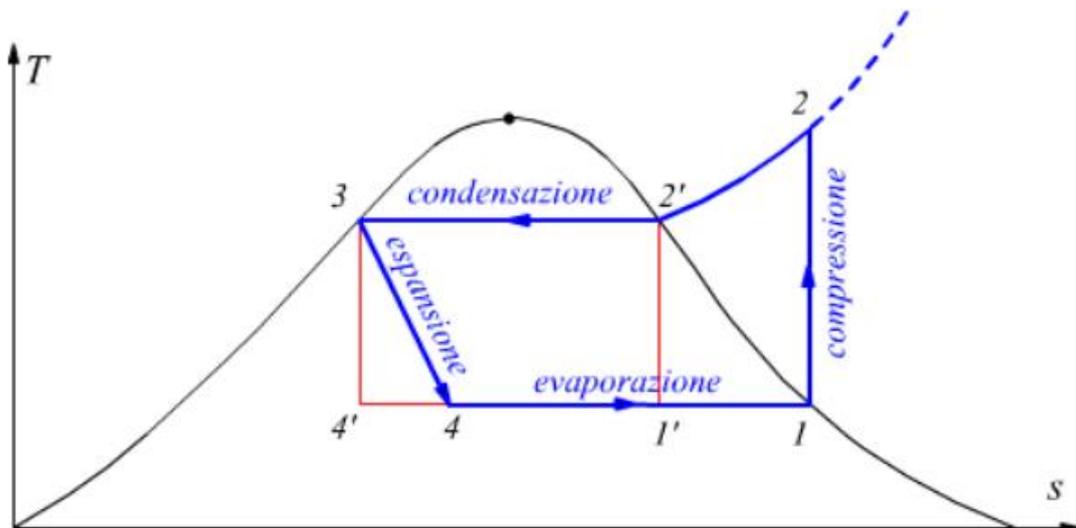


Figura 16 - Ciclo inverso di Carnot rappresentato in un diagramma T-S

In figura 16 si possono notare due differenti cicli, il ciclo inverso ideale di colore rosso ed il ciclo inverso riproducibile nella realtà, in blu, anche se sempre con delle approssimazioni, come l'isoentropica per il compressore.

Andando ad analizzare il ciclo inverso ideale si possono distinguere quattro fasi distinte:

- Compressione adiabatica 1' - 2': il refrigerante che si trova alla pressione p_1 subisce un aumento di pressione grazie ad un lavoro meccanico eseguito da un compressore, raggiungendo la pressione p_2 e di conseguenza un incremento di temperatura fino alla T_2 , con il lavoro preso pari a:

$$|W_{1'-2'}| = h_{2'} - h_{1'}$$

(3. 19)

- Cessione di calore isoterma 2' - 3: in questa fase avviene la condensazione del liquido all'interno di uno scambiatore di calore, cedendo all'esterno calore, questo equivale:

$$Q_{2'-3} = Q_H = h_{2'} - h_3$$

(3. 20)

- Espansione adiabatica 3 – 4': a partire dallo stato di liquido saturo nel punto 3, il fluido si espande in maniera isoentropica dalla pressione p_2 alla pressione p_1 , fase che può essere eseguita con una turbina ed il lavoro in questo caso vale:

$$W_{3-4'} = h_3 - h_{4'} \quad (3.21)$$

Nei cicli frigoriferi spesso viene utilizzata una valvola di laminazione, in questo caso poiché viene considerata isoentalpica $W_{3-4'}$ varrà zero.

- Assorbimento di calore isoterma 4' – 1': il fluido refrigerante viene fatto evaporare in uno scambiatore di calore, assorbendo dall'esterno del calore, pari a:

$$Q_{4'-1'} = Q_C = h_{1'} - h_{4'} \quad (3.22)$$

Come sottolineato nel paragrafo precedente, tutte le trasformazioni che avvengono nel ciclo di Carnot sono reversibili, i processi reversibili adiabatici hanno luogo a entropia costante; quindi, il ciclo di Carnot consiste in due processi a entropia costante e due a temperatura costante. Dato che la reversibilità di queste trasformazioni non può essere riprodotta nella realtà, il ciclo frigorifero di Carnot, ovvero il ciclo inverso, è puramente ideale.

L'impossibilità di realizzare nella realtà un ciclo inverso di Carnot è dovuta principalmente a due cause:

- Difficoltà relative all'espansione del refrigerante in presenza di un elevato contenuto di fase liquida;
- La compressione di una miscela di liquido e vapore sarebbe di difficile realizzazione pratica trattando contemporaneamente le due fasi.

3.4 COP (Coefficient Of Performance)

L'efficienza di un ciclo inverso a pompa di calore viene rappresentata dal Coefficient Of Performance, chiamato comunemente COP. Esso è definito come il rapporto tra l'effetto energetico utile e l'energia necessaria per ottenerlo:

$$COP = \frac{\text{calore ceduto al condensatore}}{\text{energia elettrica assorbita al compressore}} = \frac{|Q_H|}{W} \quad (3.23)$$

Come espresso dal primo principio della termodinamica, il lavoro di un fluido che opera in un ciclo mostra un $\Delta U = 0$ e infatti si ottiene:

$$W = -(Q_C + Q_H) \quad (3.24)$$

dove sappiamo che Q_C è un numero positivo mentre Q_H è negativo, poiché ceduto; quindi, da $|Q_H| = -Q_H$ si ottiene:

$$COP = \frac{Q_H}{Q_H + Q_C} \quad (3.25)$$

Dall'equazione 3.15, ovvero l'equazione di Carnot si ricava:

$$Q_C = -\frac{Q_H T_C}{T_H} \quad (3.26)$$

In questo modo l'equazione del COP massico teorico può essere scritta come:

$$COP = \frac{T_H}{T_H - T_C} = \frac{1}{1 - \frac{T_C}{T_H}} \quad (3.27)$$

che è uguale al reciproco del rendimento termico di un motore termico ideale.

Il coefficiente di prestazione del ciclo è quindi funzione delle temperature dei due serbatoi e si evince che il suo valore è sempre maggiore di uno. Un basso valore di T_H comporta un valore maggiore di COP, dall'altra parte un valore elevato di T_C produce una riduzione del denominatore e di conseguenza aumenta il valore del coefficiente di prestazione. Si può concludere che un ΔT , tra la temperatura di condensazione e quella di vaporazione, minore porta ad un COP maggiore.

3.5 Principali tipologie di pompe di calore

Una classificazione per quanto riguarda le tipologie di pompe di calore può essere fatta in base al tipo di ciclo termodinamico alla base del suo funzionamento, e le suddivide principalmente in due modelli:

- Ciclo a compressione di vapore;
- Ciclo ad assorbimento.

3.5.1 Ciclo a compressione di vapore

La pompa di calore più diffusa è quella cosiddetta “a compressione di vapore”. Per capirne il funzionamento bisogna tenere presente due fenomeni:

- quando una sostanza passa dalla fase liquida alla fase vapore assorbe una quantità di calore: il calore di vaporizzazione. La vaporizzazione avviene dunque con sottrazione di calore dall’ambiente esterno. Al contrario, quando una sostanza passa dalla fase vapore alla fase liquida, cioè condensa, cede calore: il calore di condensazione. La condensazione avviene dunque con cessione di calore all’esterno.

- Per ogni sostanza pura la vaporizzazione o la condensazione possono avvenire per una certa pressione soltanto ad una ben definita temperatura che resta costante per tutto il tempo durante il quale ha luogo il fenomeno.

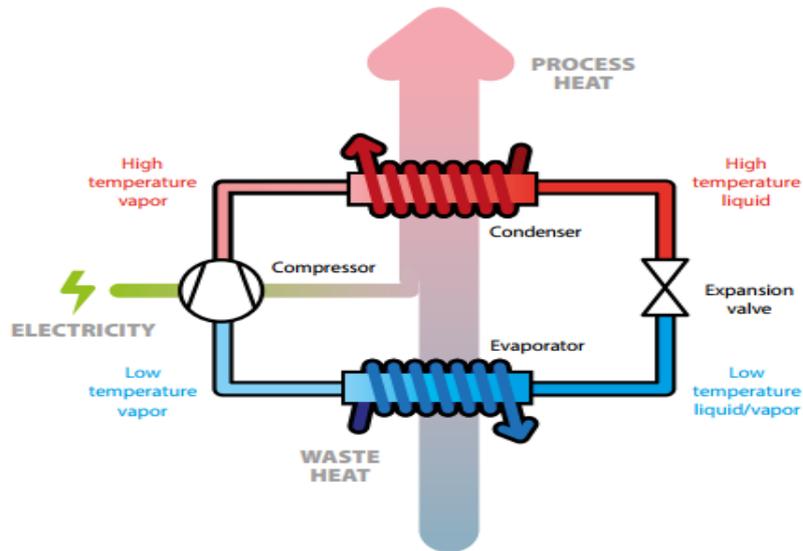


Figura 17 - Layout di una pompa di calore a compressione di vapore

Il circuito elementare di una pompa di calore a compressione di vapore è dunque costituito da un evaporatore, dove un fluido frigorifero idoneo evapora idealmente alla temperatura della sorgente fredda, da un compressore che porta il vapore di questo fluido ad una pressione più alta e ad una temperatura maggiore, dove è necessario fornire il lavoro necessario a comprimere il fluido, questo lavoro è solitamente fornito da un motore elettrico poiché è conveniente rispetto ad un motore a combustione dove la conversione in energia risulta avere un'efficienza minore; e da un condensatore dove il vapore condensa cedendo calore ad una temperatura più alta. Il condensato ritorna all'evaporatore attraverso una strozzatura (valvola di laminazione) nella quale il fluido subisce un brusco e repentino calo di pressione; come è possibile vedere nella *figura 17*.

È molto utile riuscire a rappresentare queste trasformazioni in un diagramma di stato del fluido frigorifero. Tale diagramma consente di identificare attraverso due variabili di stato tutte le altre proprietà che caratterizzano il fluido in una determinata condizione. Un diagramma molto diffuso ed utile è basato sulle due proprietà pressione ed entalpia. È facile a questo punto tracciare su questo diagramma p-h il ciclo termodinamico equivalente al ciclo di colore blu visto precedentemente sul diagramma T-S in *figura 16*.²⁷

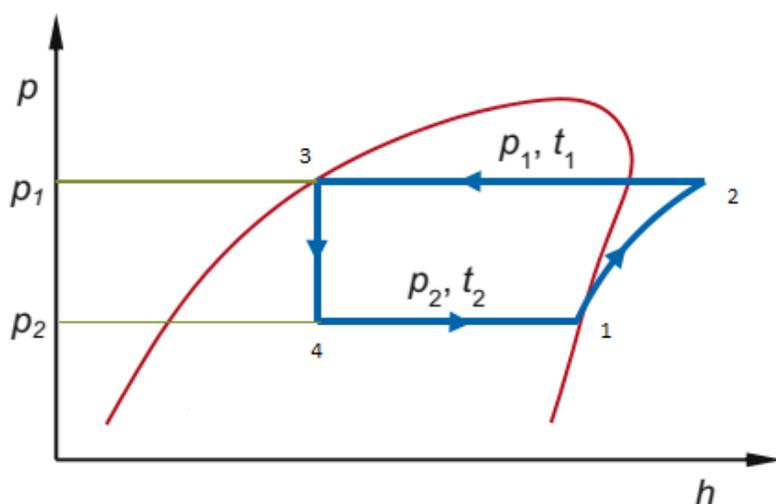


Figura 18 - Ciclo a compressione di vapore, rappresentato sul diagramma p-h¹⁴

Si può partire dal vapore saturo che lascia l'evaporatore, punto 1, questo viene portato ad una pressione maggiore dal compressore, questo processo, se condotto idealmente, è ad entropia costante e si può seguire la curva isoentropica che passa dal punto 1, arrivando al punto 2; nella realtà però sappiamo che l'efficienza isoentropica del compressore è minore di 1. La condizione del punto 2 è al di fuori della campana del vapore umido. È infatti vapore surriscaldato e si trova ad una temperatura più alta di quella di condensazione. Esso viene prima raffreddato nel condensatore (desurriscaldato), poi condensa a temperatura costante fino ad arrivare al punto 3 di liquido saturo, infine subisce un processo di laminazione in una valvola in cui non si manifesta variazione di entalpia.²⁸

3.5.2 Ciclo ad assorbimento

Sul mercato sono oggi disponibili anche pompe di calore che si basano su un differente ciclo termodinamico rispetto a quello di Carnot. Si tratta delle pompe di calore ad assorbimento, che hanno come più evidente e importante differenza quella di utilizzare prevalentemente una fonte di energia termica al posto di lavoro meccanico di compressione; la fonte di energia termica può essere ad esempio un combustibile come metano o GPL. Le pompe di calore ad assorbimento sono delle unità con la medesima funzione delle pompe di calore tradizionali: riscaldare un fluido ad alta temperatura sfruttando una sorgente a bassa temperatura e un lavoro (in questo caso il lavoro è fornito tramite energia termica). La differenza maggiore tra le pompe di calore ad assorbimento e le pompe di calore a compressione è l'assenza della fase di compressione. Infatti, in questa tipologia di macchine la fase di compressione è totalmente sostituita con due fasi distinte: la generazione e l'assorbimento. Le pompe di calore ad assorbimento sfruttano la solubilità e l'elevata affinità tra due sostanze, di cui una funziona da refrigerante, cioè da fluido operativo, e l'altra da assorbente, per realizzare un ciclo dove l'energia introdotta è prevalentemente termica.^{29,30}

Le sostanze utilizzate maggiormente in tali impianti sono:

- Acqua (fluido operativo) e bromuro di litio (assorbente);
- Ammoniaca (fluido operativo) e acqua (assorbente).

Di seguito è descritto un tipico ciclo ad assorbimento che utilizza ammoniaca ed acqua, mostrato in figura.

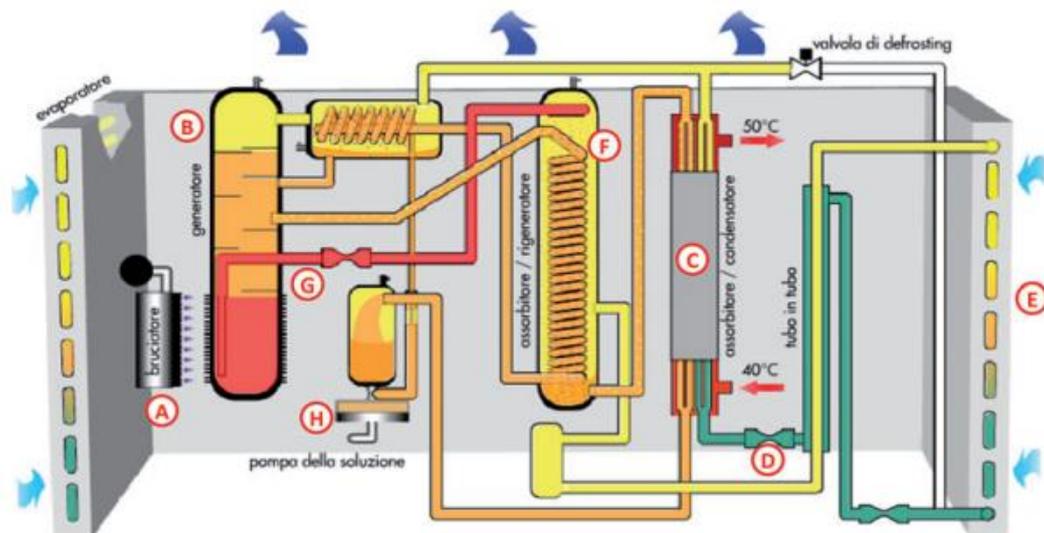


Figura 19 - Ciclo ad assorbimento di una pompa di calore a gas

La fonte energetica primaria, (un bruciatore (A) o altra fonte di energia termica), è utilizzata per aumentare la temperatura della soluzione refrigerante-assorbente. Questo innalzamento di temperatura crea la separazione dei due componenti per evaporazione all'interno della colonna di distillazione(B), il complesso bruciatore e colonna viene chiamato generatore. Questo ha la funzione del compressore nelle unità elettriche. Dopo la separazione, il fluido refrigerante in forma di vapore attraversa il rettificatore, dove si separa dalle ultime parti di assorbente presenti ed entra nello scambiatore di calore, solitamente viene utilizzato un fascio tubiero (C): questo è l'equivalente del condensatore delle pompe di calore elettriche. In questo scambiatore avviene la condensazione e quindi la cessione di calore latente dal fluido primario al fluido secondario: l'acqua. Questo passaggio costituisce il primo effetto utile della macchina.

Il refrigerante dopo essere uscito dal condensatore passa attraverso una prima sezione di laminazione (D), in uno scambiatore "tubo in tubo" e una seconda sezione di laminazione dove diminuisce progressivamente di pressione e dove si ha un abbassamento della temperatura venendo portato fino alle condizioni ideali per cambiare nuovamente di stato passando alla fase gassosa. Nella batteria alettata (E) il refrigerante, prelevando calore dall'aria dell'ambiente esterno, evapora. In questa parte del circuito la pompa di calore importa all'interno del ciclo una porzione di energia.

L'ammoniaca evaporata nella batteria alettata, dopo essersi surriscaldata nello scambiatore "tubo in tubo" entra nel pre-assorbitore dove, incontrandosi con l'assorbente nebulizzato (l'acqua), dà luogo alla reazione di assorbimento vera e propria. L'assorbimento è una reazione chimica esotermica che per evolvere necessita di veder asportata l'energia termica emessa. Nel pre-assorbitore tale energia viene parzialmente utilizzata per preriscaldare la soluzione acqua-ammoniaca prossima a rientrare nel generatore. Per completare la reazione d'assorbimento, la soluzione viene inviata nuovamente allo scambiatore di calore a fascio tubiero (C). In questa fase del ciclo lo scambiatore funge da assorbitore e consente di cedere al fluido termovettore dell'impianto termico una considerevole quantità di energia termica che costituisce il secondo effetto utile della macchina. La soluzione acqua ammoniacale uscente dallo scambiatore di calore (C) viene inviata dalla pompa delle soluzioni (H) nuovamente al generatore, passando nuovamente per il pre-assorbitore e il rettificatore dove si preriscalda recuperando calore dal ciclo stesso. Nel generatore ricomincia quindi il ciclo frigorifero ora descritto.³¹

4. Componenti della pompa di calore a compressione di vapore

In questo capitolo verranno descritte le apparecchiature più utilizzate per la realizzazione di una pompa di calore a compressione di vapore; come descritto nel capitolo precedente, i componenti principale di essa sono tre:

- Scambiatori di calore;
- Compressore;
- Valvola di laminazione.

4.1 Scambiatori di calore

Secondo le leggi naturali della fisica, l'energia presente in un sistema tende sempre ad un valore minimo. Fino a quando esisterà una differenza di temperatura tra due corpi, il calore lascerà il corpo o il liquido caldo per essere trasferito in quello freddo. Gli scambiatori di calore sono, quindi, apparecchiature in grado di realizzare uno scambio di energia termica tra due fluidi a diverse temperature. A seconda dell'utilizzo che si necessita, quindi alla soluzione da implementare e alla potenza termica da fornire, esistono differenti soluzioni impiantistiche, caratterizzate da differenti tipologie di scambiatori. Le due tipologie di scambiatori di calore maggiormente utilizzate risultano essere:

- Scambiatori a piastre;
- Scambiatori a fascio tubiero;
- Batterie alettate.

Altre due tipologie di scambiatori che occasionalmente potrebbero essere prese in considerazione sono gli scambiatori a tubi coassiali, che non verranno analizzati poiché appunto meno utilizzati in questo ambito.

Lo scambiatore di calore è un componente molto importante nei circuiti dove è previsto uno scambio termico tra un fluido caldo e un fluido freddo, ed è per questo che prevedere una regolare manutenzione permette di ottenere una vita utile più lunga e tempi di fermo macchina meno consistenti. Uno dei parametri fondamentali per il dimensionamento di uno scambiatore di calore è il *fouling factor*, o fattore di sporramento. Negli scambiatori di calore a fascio tubiero, i valori di questo fattore da tenere in considerazione, sono dettati dalle regole di dimensionamento degli scambiatori stessi.

I fluidi che transitano all'interno degli scambiatori possono creare dei depositi sulle pareti interne, riducendo di conseguenza l'efficienza di scambio termico. A seconda della natura e della purezza del fluido il fenomeno è più o meno accentuato; per motivi di sicurezza, in fase di progettazione e selezione degli scambiatori di calore viene considerato un coefficiente di sporramento che permette di sovradimensionare lo scambiatore. Ciò viene fatto in modo tale da compensare il fenomeno del deposito sulle pareti dello scambiatore.

Il calcolo del coefficiente di sicurezza dipende da una serie di fattori che vengono tenuti in considerazione durante la fase di progettazione:

- Velocità dei fluidi all'interno dello scambiatore;
- Livello di purezza del fluido (presenza di particelle e solidi sospesi);
- Tipologia di fluido;
- Turbolenza del fluido.

Per loro natura, gli scambiatori a piastre hanno dei valori di *fouling factor* molto più bassi rispetto agli scambiatori a fascio tubiero, in quanto il moto dei fluidi è più turbolento e la loro velocità all'interno dei canali è molto più elevata. La combinazione di queste due caratteristiche riduce il fenomeno dello sporramento della superficie di scambio.

Questo fenomeno comporta diverse conseguenze negative, tra cui:

- Aumento delle differenze di temperature tra fluido caldo e fluido freddo, con conseguente aumento dei costi di esercizio;

- Riduzione dell'efficienza di scambio termico;
- Aumento delle perdite di carico;

4.1.1 Scambiatori a piastre

Gli scambiatori a piastre furono prodotti inizialmente intorno agli anni '20 e da allora hanno trovato un largo impiego in molti settori. Lo scambiatore a piastre consiste in una serie di piastre parallele che vengono sovrapposte opportunamente, permettendo la formazione di una serie di canali di passaggio per i fluidi tra le piastre stesse.

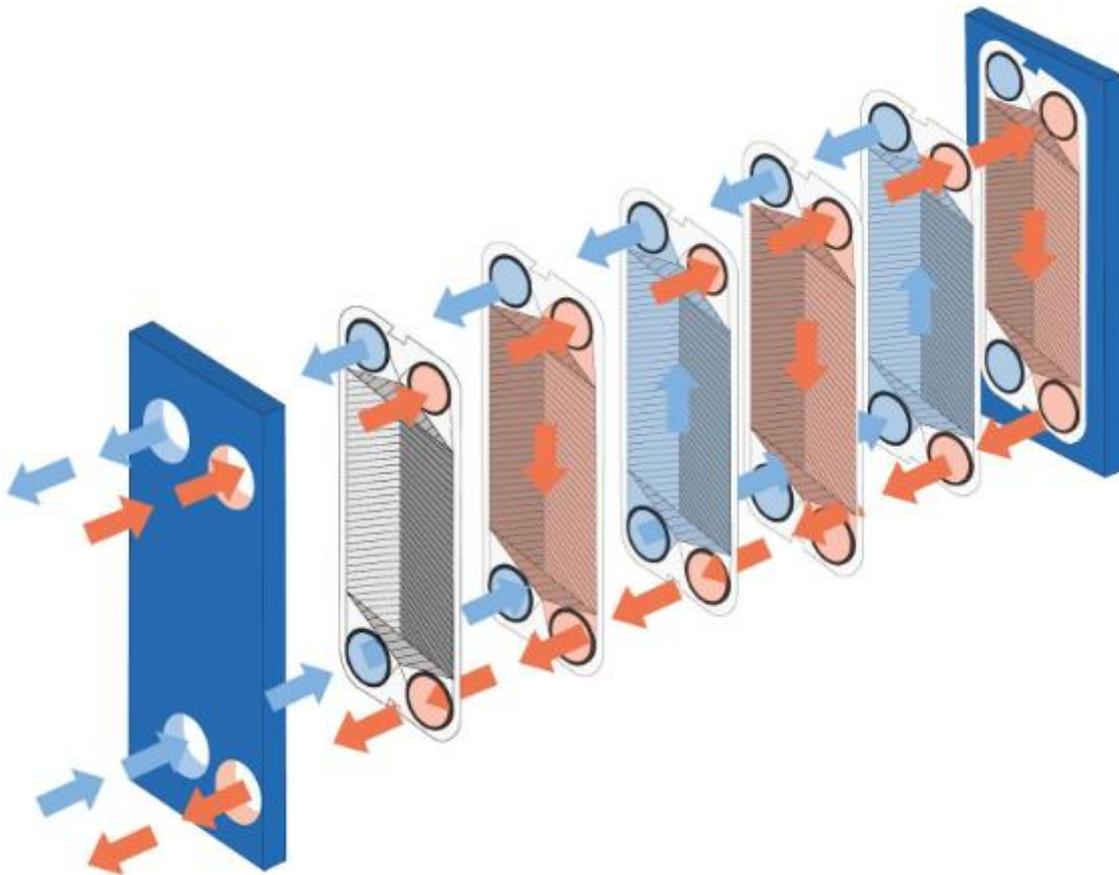


Figura 20 - Andamento dei fluidi in uno scambiatore a piastre

L'intercapedine che si crea tra due piastre adiacenti costituisce il canale in cui scorre il fluido. Il fluido caldo e quello freddo percorrono lo scambiatore a canali alterni in modo che una piastra sia sempre a contatto da un lato con il fluido caldo e dall'altro col fluido freddo. In corrispondenza degli angoli della piastra ci sono i fori che

permettono l'ingresso e l'uscita dei fluidi. Una piastra può avere dimensioni che vanno dai pochi decimetri quadrati fino a 2 o 3 metri quadrati. Il numero di piastre per scambiatore va dalla decina fino a qualche centinaio, raggiungendo così aree di scambio fino a migliaia di metri quadrati. La *figura 20* mostra l'andamento dei fluidi all'interno dello scambiatore. I fluidi vengono suddivisi in più flussi paralleli e possono realizzare una controcorrente perfetta.

Generalmente queste piastre sono corrugate per aumentare la turbolenza, la superficie di scambio e conferire rigidità meccanica allo scambiatore. La corrugazione viene ottenuta per stampaggio a freddo di lamiera con spessori da 0.3 a 1,2 mm. I materiali più utilizzati per le piastre sono l'acciaio inossidabile (AISI 304, 316), il titanio e l'alluminio; la scelta del materiale dipende principalmente da compatibilità ed inattaccabilità chimica al contatto con i vari fluidi e dalla resistenza alla corrosione. Le corrugazioni presenti all'interno della piastra impongono al fluido un percorso tortuoso e definiscono la spaziatura tra due piastre adiacenti, che può andare da 1 mm a 5 mm. La corrugazione delle piastre può essere di diversi tipi, ognuna caratterizzata da coefficienti di convezione termica e perdite di carico differenti. È necessario, quindi, operare la scelta sulla base del compromesso fra tali fattori.

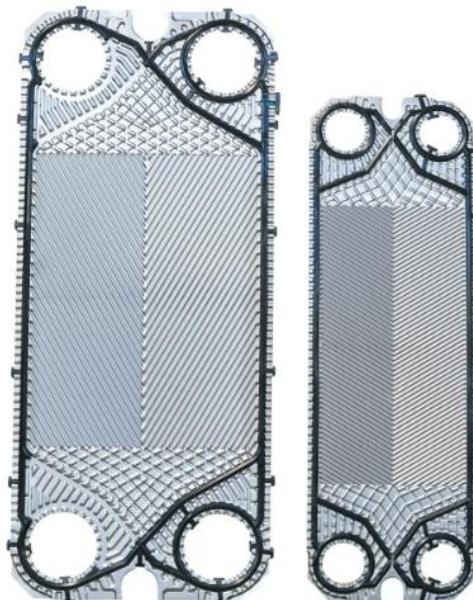


Figura 21 - Piastra di uno scambiatore a piastre

I fluidi possono attraversare i canali in serie (soluzione poco usata) o in parallelo realizzando configurazioni in controcorrente o equicorrente. La configurazione in serie si impiega quando si ha una portata piccola per ogni fluido ma con un salto termico elevato: il problema principale è l'elevata perdita di carico e il controcorrente non perfetto da realizzare. La configurazione con canali in parallelo e in controcorrente viene usata per grandi portate con salti di temperatura modesti: ed è la più utilizzata. Quando c'è una differenza elevata tra le portate (oppure tra il valore massimo delle perdite di carico ammissibili) dei due fluidi è possibile far

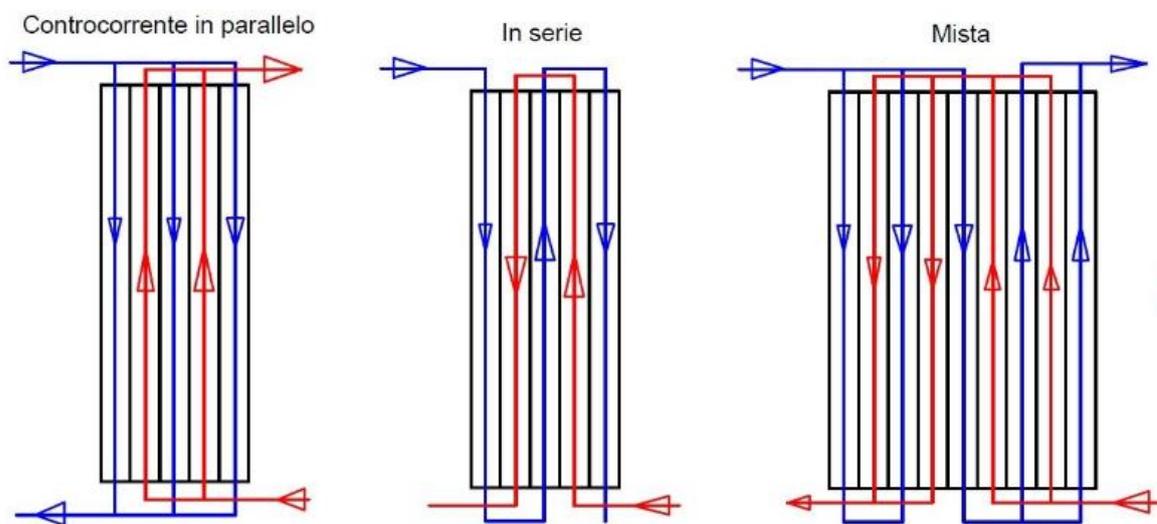


Figura 22 - Le tre configurazioni di uno scambiatore a piastre

percorrere lo scambiatore due volte dal fluido con portata minore (o che consente perdite più elevate) in modo da equilibrare i valori delle cadute di pressione o delle portate specifiche nei canali. La figura 22 illustra le diverse configurazioni di configurazione: in parallelo, in serie e mista.

Uno dei problemi più importanti per gli scambiatori a piastre è la disuniformità di alimentazione dei diversi canali in parallelo. Infatti, il fluido tende a distribuirsi in quantità maggiore nei primi canali rispetto agli ultimi. All'aumentare del numero delle piastre la distribuzione peggiora comportando una diminuzione delle prestazioni globali dello scambiatore.

Esistono due tipi fondamentali di scambiatori a piastre: i saldobrasati (BPHE - Brazed Plate Heat Exchanger) e quelli con guarnizione (PHE - Plate Heat Exchanger).³²

Plate Heat Exchanger

Nei PHE le piastre vengono impaccate a pressione mediante testate e tiranti, la tenuta è garantita da guarnizioni. Le guarnizioni, oltre alla tenuta servono ad indirizzare i fluidi e vengono alloggiare lungo dei solchi presenti sui bordi delle piastre. Le temperature massime di utilizzo degli scambiatori a guarnizione sono comprese tra 80°C e 200°C mentre le pressioni possono arrivare a 25 bar.

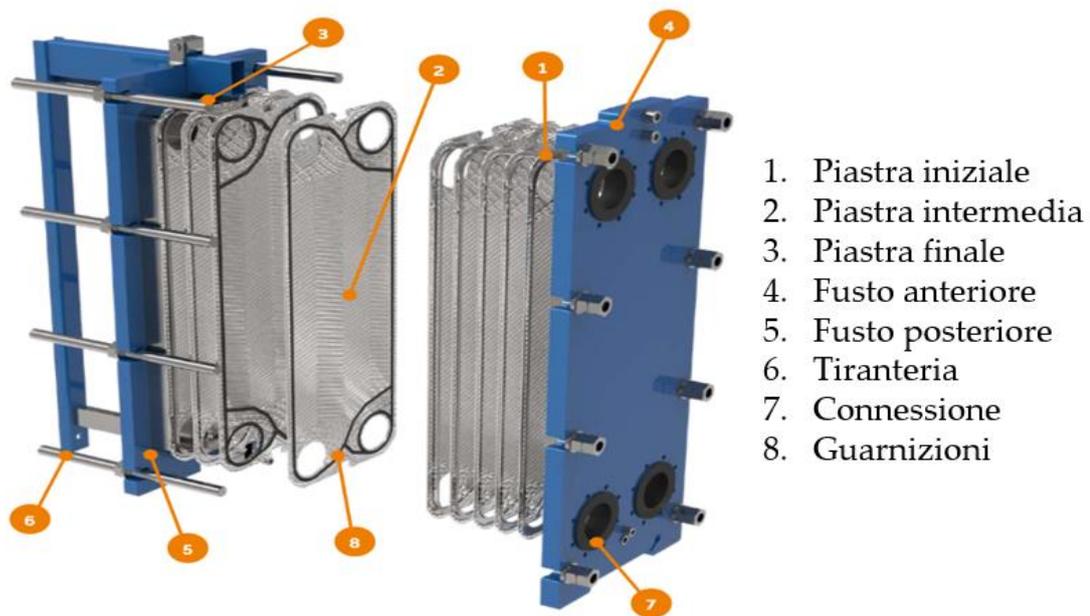


Figura 23 - Scambiatore a piastre con guarnizione (PHE)

Il fattore chiave e determinante che discrimina l'utilizzo degli scambiatori a piastre è la guarnizione, disponibili in vari tipi di gomme butiliche o siliconiche, che permette l'accoppiamento e la tenuta delle piastre stesse. Inoltre, è tale elemento che garantisce l'immiscibilità fra i fluidi coinvolti nel processo di scambio termico, anche grazie alla presenza degli sfiati che permettono di dirigere verso l'esterno dello scambiatore le eventuali perdite che possono presentarsi: in tal modo si impedisce completamente l'inquinamento di un fluido rispetto all'altro.³³

Le caratteristiche principali di questi tipi di scambiatori sono:

- facile e rapido smontaggio per operazioni di pulizia e controllo;
- adeguamento a condizioni d'impiego variabili aggiungendo o togliendo piastre termiche per modificare il flusso termico installato;
- le perdite di fluido dovute a non perfetta tenuta delle guarnizioni non vanno a contaminare l'altro fluido ma vanno verso l'esterno;
- possibilità di utilizzo di materiali che mal si adattano alla saldatura, come il titanio;
- le guarnizioni limitano i valori della pressione e temperatura massima
- costi elevati a causa della progettazione degli stampi, presse e di tutto il processo produttivo;
- costi elevati delle guarnizioni.

Brazed Plate Heat Exchanger

Gli scambiatori di calore a piastre saldobrasate non hanno testate, tiranti e le guarnizioni di tenuta perché le piastre vengono saldobrasate in forno a temperature dell'ordine dei 1000°C. Questa tipologia di scambiatori permette di lavorare con delle temperature più elevate e soprattutto pressioni più elevate in confronto agli scambiatori di calore che presentano la guarnizione. In fase di assemblaggio viene messo tra le piastre, solitamente in acciaio AISI 304 o AISI 316, un foglio di materiale brasante (rame o nichel), il pacco viene pressato e successivamente messo in forno per qualche ora. Lo scambiatore BPHE si presenta più compatto, leggero e meno ingombrante di uno con guarnizioni. Le unità brasate in rame possono funzionare a temperature fino a 195°C e pressioni fino a 31 bar. Gli scambiatori di calore a piastre saldobrasate al nichel possono utilizzare acqua deionizzata, fluidi ad elevata purezza e fluidi corrosivi e funzionare a temperature fino a 350°C e pressioni fino a 16 bar. La brasatura, quindi, assolve sia la funzione delle guarnizioni che quella del telaio.

In questi scambiatori generalmente vengono utilizzate piastre con corrugazioni a spina di pesce, le quali vengono assemblate alternando le direzioni delle

corrugazioni in modo da creare il reticolo di contatto. I punti di incrocio tra le corrugazioni di due piastre accoppiate formano un fitto reticolo di punti di contatto che conferiscono la tenuta in pressione e inducono dei flussi vorticosi che migliorano lo scambio termico. In questo modo la turbolenza dei fluidi è elevata anche per basse velocità nominali di ingresso e il deflusso passa da laminare a turbolento per basse portate specifiche.^{32,34}



Figura 24 - Scambiatore a piastre saldobrasato (BPHE)

4.1.2 Scambiatori a fascio tubiero

Gli scambiatori a fascio tubiero, in inglese *shell and tube*, sono una delle tipologie di scambiatori più diffusa ed utilizzata nelle industrie chimiche e petrolchimiche; questi, come gli scambiatori a piastre, permettono il trasferimento del calore dal fluido caldo a quello freddo senza che questi entrino in contatto tra di loro: un fluido scorrerà all'interno dei tubi, chiamato "lato tubi", l'altro fluido all'esterno dei tubi, ovvero nel "lato mantello".

Questi scambiatori sono costituiti da un fascio compatto di tubi fissati alle estremità, per mandrinatura o per saldatura, su due piastre tubiere generalmente circolari;

questo fascio di tubi è alloggiato dentro un corpo cilindrico detto mantello o fasciame.

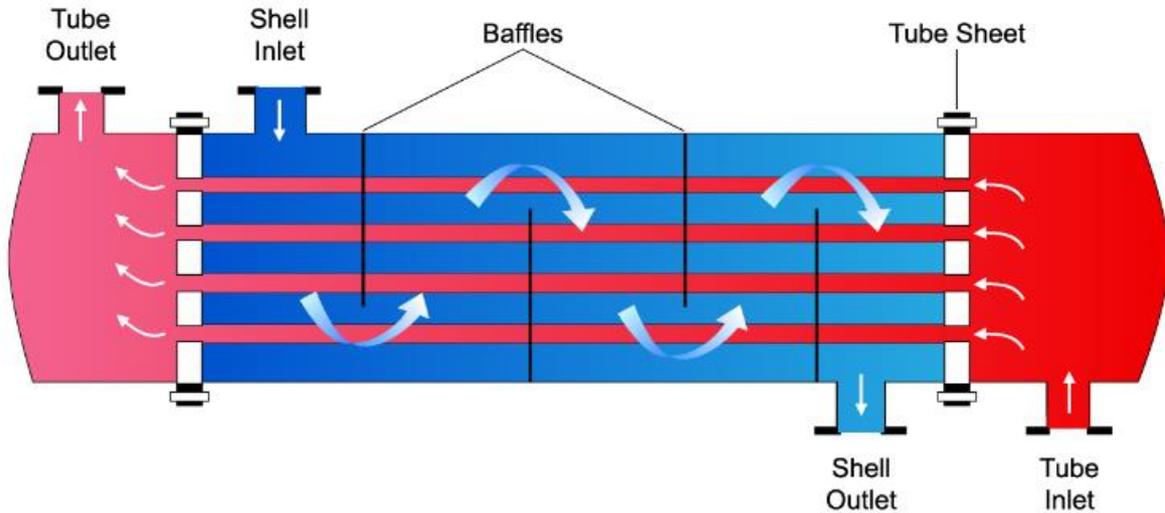


Figura 25 - Scambiatore a fascio tubiero

Il lato mantello può presentare, come in *figura 25*, dei baffles, cioè dei setti separatori chiamati “diaframmi”, i quali hanno il duplice compito di sostenere i tubi e di creare una turbolenza interna al fasciame al fine di aumentare lo scambio termico e ridurre i depositi. Questi scambiatori possono inoltre essere progettati sia a singolo passaggio lato tubi, che a più passaggi: questo lo si può realizzare grazie a setti divisori all’interno delle testate. Il numero dei passaggi nei tubi e il numero di diaframmi lato mantello è scelto così da ottenere valori sufficientemente elevati dei coefficienti di convezione e contemporaneamente perdite di carico accettabili.

I tipi standard di scambiatori di calore a fascio tubiero sono regolati dalla Tubular Exchangers Manufacturers Association o TEMA³⁵. Per definire tutti i progetti di scambiatori di calore, TEMA ha diviso l’apparecchio in tre parti principali: la testata anteriore, il guscio e la testata posteriore, identificandoli con lettere, come è possibile visualizzare in figura.

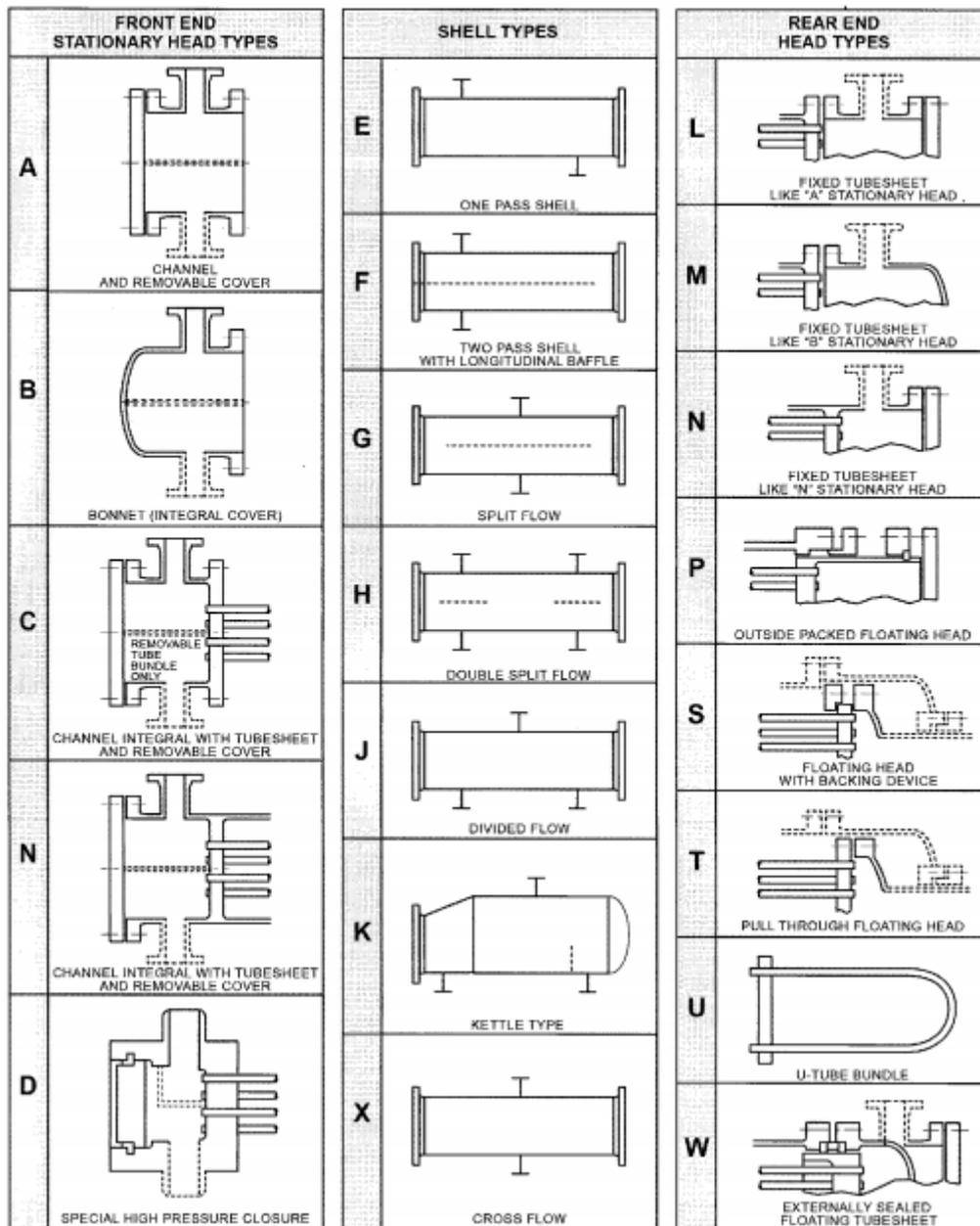


Figura 26 - Tipologie di scambiatori standard TEMA

Di seguito si parlerà solo degli scambiatori di calore standard TEMA più comuni: gli scambiatori con tubi ad U, con piastra tubiere fisse (o a teste fisse) e gli scambiatori di calore a testa flottante; inoltre molto utilizzato in caso di evaporazione di un fluido il mantello di tipo K, lo scambiatore è infatti chiamato Kettle.

Scambiatore a piastre tubiere fisse (o a teste fisse)

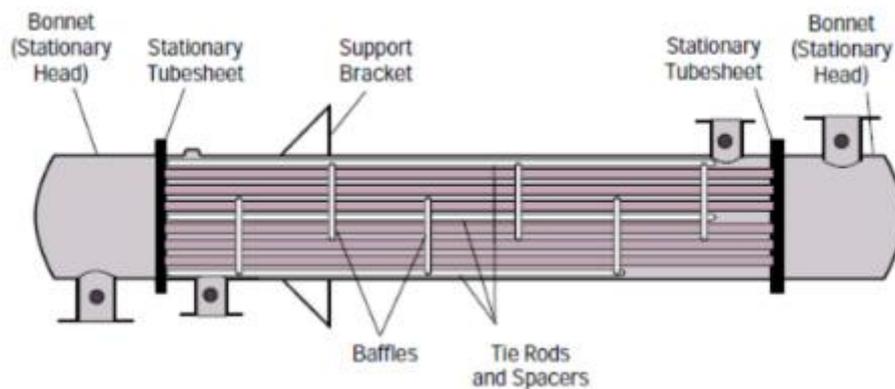


Figura 27 - Scambiatore a piastre tubiere fisse

Lo scambiatore a piastre tubiere fisse (il più comune è il BEM) utilizza due piastre tubiere fisse che sono saldate direttamente al mantello. Sono la versione più economica del design a fascio tubiero, in quanto sono i più facili da produrre. Tuttavia, poiché i tubi sono fissati rigidamente al mantello tramite le piastre tubiere, l'espansione viene impedita, con la presenza di elevate sollecitazioni assiali: per ovviare a questo problema, in presenza di differenze di temperatura elevate tra i flussi lato tubi e lato mantello, si può prevedere un giunto di espansione (expansion joint) sul mantello. Un altro svantaggio dei modelli a piastra tubiera fissa è che non è possibile accedere all'esterno dei tubi per la pulizia: il fluido lato mantello utilizzato non deve sporcare l'esterno dei tubi, altrimenti l'efficienza dello scambiatore di calore diminuirà.

Scambiatori con tubi ad U

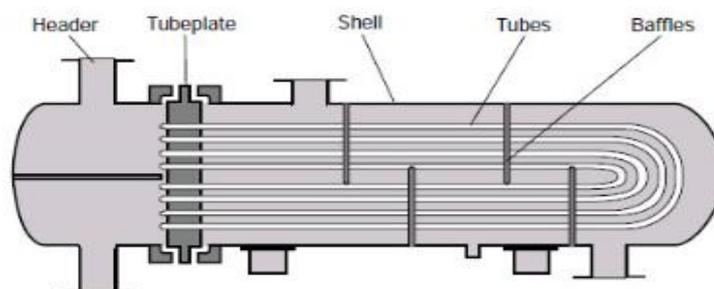


Figura 28 - Scambiatore con tubi ad U

La *figura 28* mostra il layout tipico degli scambiatori con tubi a U e mostra da dove deriva il loro nome (il più comune è il BEU). Il fascio di tubi è costituito da tubi continui che si piegano a forma di "U" e sono fissati al mantello mediante una sola piastra tubiera. Il fluido lato tubi fluisce dalla metà superiore della testata, attraversa i tubi a U, poi esce dalla metà inferiore della testata, creando un design intrinseco a più passaggi (minimo due). La curva dei tubi consente l'espansione termica senza l'utilizzo di giunti di espansione, in quanto il lato della curva è libero di muoversi all'interno del guscio e ha spazio per espandersi e contrarsi. Sono eccellenti quando si utilizzano differenze di temperatura elevate in cui si prevede un'espansione; l'unico aspetto negativo di questi scambiatori è che le loro curve sono difficili da pulire, la restante parte dei tubi invece è accessibile poiché questa tipologia di scambiatori presenta il mantello estraibile. Hanno un costo più elevato rispetto agli scambiatori a teste fisse.

Scambiatore a testa flottante

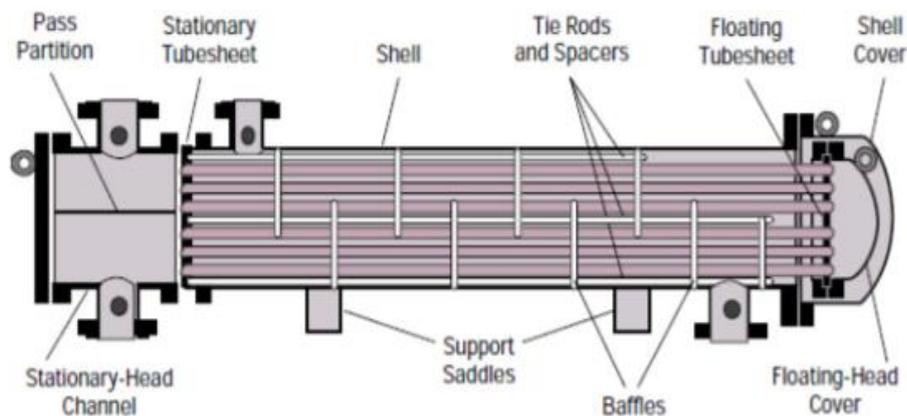


Figura 29 - Scambiatore a testa flottante

Lo scambiatore a testa flottante (il più comune è il BES) combina gli aspetti migliori di entrambi i modelli precedenti. Un'estremità dei tubi è mantenuta fissa all'alloggiamento con una piastra tubiera fissa, ma l'altra parte è libera di espandersi grazie a un componente noto come piastra tubiera flottante. Questa parte consente ai tubi di espandersi con l'aumento delle temperature, senza dover effettuare la curva ad U. Gli operatori possono accedere ai tubi andando ad agire sulla testata flottante

e questo facilita la pulizia; allo stesso tempo si può sopportare una differenza di temperatura elevata senza temere di rompere il dispositivo e senza la necessità del giunto di espansione. Lo scambiatore a testa flottante è quindi il miglior scambiatore di calore in termini di efficienza e manutenzione, ma naturalmente ha un costo più elevato rispetto ai precedenti.

Kettle

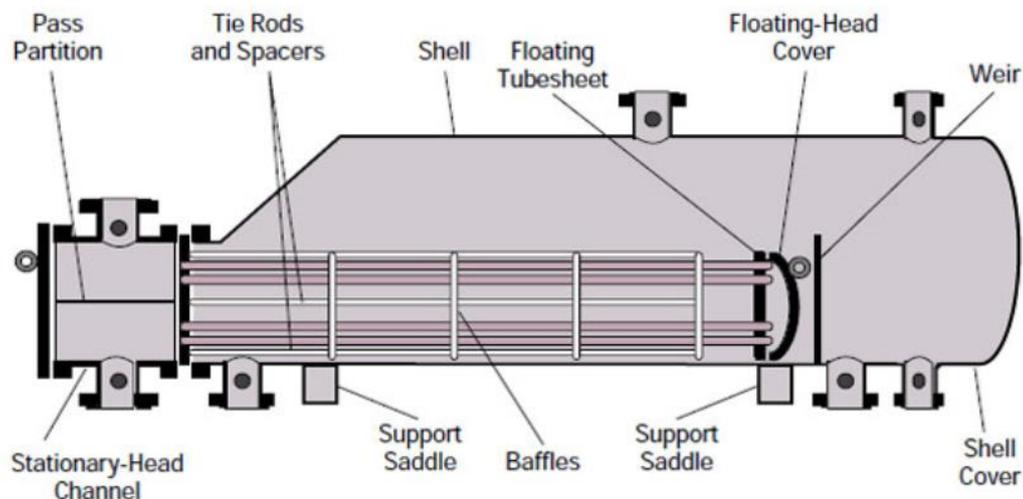


Figura 30 - Kettle

Gli scambiatori di calore di tipo Kettle, noti principalmente come reboiler, vengono spesso utilizzati nelle raffinerie all'interno del gruppo della colonna di distillazione. Potrebbe essere necessario pompare il liquido, proveniente ad esempio dalla colonna di distillazione, nello scambiatore oppure potrebbe esserci un battente di liquido sufficiente per convogliare il liquido al suo interno a causa della differenza di pressione.

In questo scambiatore di calore, il vapore scorre attraverso il fascio tubiero ed esce dopo aver condensato. Il liquido invece scorre attraverso il lato mantello, andando a creare una pozza di liquido bollente. Il mantello presenta un diametro più grande del fascio di tubi, e questo consente la separazione dal vapore dalle goccioline di liquido per gravità. I kettle sono abbastanza affidabili e possono gestire un'elevata vaporizzazione fino all'80%. Il fascio di tubi può essere di tipo ad U.

4.1.3 Batterie alettate

Nell'ambito della climatizzazione, le batterie alettate sono una soluzione per lo scambio termico molto utilizzata. Quando lo scambio di calore avviene fra liquido-aria questi scambiatori possono risultare molto efficienti.



Figura 31 - Batteria alettata

Questa tipologia di scambiatori è costituita da:

- Una serie di tubi, dove è molto utilizzato il rame come materiale, all'interno dei quali scorre uno dei fluidi coinvolti nel processo di scambio;
- Un fascio compatto di alette, tipicamente in alluminio, disposto trasversalmente rispetto ai tubi, intorno il quale scorrerà l'altro fluido coinvolto nello scambio termico.

I tubi sono inseriti nel pacco di alette e fissate mediante mandrinatura (una deformazione plastica) permettendo così il contatto tra tubo e aletta; su un lato le tubazioni sono libere e vengono collegate tra loro mediante curve di rame brasate realizzando la circuitazione desiderata.

Le batterie alettate si caratterizzano per una serie di parametri:

- la disposizione dei tubi: essi possono essere disposti in modo sfalsato o meno all'interno del pacco alettato e possono essere disposti su più ranghi, aumentando la larghezza della batteria;

- il diametro dei tubi: le tubazioni possono essere caratterizzate da differenti diametri, più o meno ampi, a seconda della pressione sviluppata dal fluido che li attraversa;
- il passo delle alette: a seconda della potenza termica da scambiare e delle perdite di carico relative al fluido che attraversa il pacco alettato, il passo delle alette può essere più o meno ampio;
- la forma delle alette: possono essere di forma liscia, corrugata, intagliata.

Il funzionamento di una batteria alettata è definito da due parametri fondamentali: la capacità di scambio termico e la perdita di carico che deriva dal tipo di batteria utilizzata.

È necessario evidenziare il fatto che la scelta della batteria alettata da impiegare è guidata dal trade-off fra questi parametri, in quanto il coefficiente di convezione termica, da cui dipende la potenza termica scambiata dalla batteria, aumenta con l'aumento delle perdite di carico del fluido che l'attraversa; allo stesso modo si nota come a parità di perdite di carico il comportamento di alette con intagli speciali sia migliore.³⁶

4.2 Compressore

Il compressore ha il compito di comprimere il gas refrigerante, aspirato dall'evaporatore, alla pressione necessaria per la condensazione. Sono disponibili le più disparate costruzioni di compressori sebbene, in funzione del loro settore d'utilizzo, ogni tipologia evidenzia vantaggi e svantaggi.

In funzione dell'impiego e considerando i costi, si distingue tra le seguenti tre forme costruttive di compressore:

Compressori aperti: Il motore e il compressore sono gruppi di costruzione diversi. L'albero motore del compressore esce senza perdite di gas dall'involucro, dove viene collegato direttamente, o mediante una cinghia, al motore. Oltre che i motori elettrici esistono anche i motori a combustione.

Compressori ermetici: Il motore e il compressore rappresentano un'unica unità. A differenza di quello semiermetico, i compressori ermetici sono montati in un involucro completamente saldato. Il raffreddamento del motore avviene di regola attraverso il gas refrigerante aspirato (raffreddamento a gas aspirato). In caso di guasto è necessaria la completa sostituzione del compressore.

Compressori semiermetici: Il motore e il compressore formano un'unica unità. L'albero di trasmissione è completamente collegato al motore all'interno dell'involucro. Il raffreddamento del motore elettrico avviene o attraverso il gas refrigerante aspirato (raffreddamento a gas aspirato), o attraverso l'involucro con aria o acqua. Per ridurre l'attrito e l'usura, e per sigillare le perdite nella camera di compressione, i compressori sono solitamente lubrificati con olio. Il fluido frigorifero si mescola dunque con l'olio: questo può accumularsi notevolmente, specialmente durante le fasi in cui il compressore non è in funzione. Quando il compressore viene riavviato, la miscela di olio e fluido frigorifero produce schiuma; per evitare ciò, il serbatoio dell'olio può essere riscaldato, in modo che il fluido frigorifero disciolto in esso evapori a sufficienza.

Compressori senza olio (oil-free): I compressori senza olio sono compressori che, grazie alla particolare progettazione e costruzione, non richiedono lubrificazione a olio. Il vantaggio principale di questi compressori è rappresentato dal fatto che nessun olio circola assieme al fluido nel circuito refrigerante. In questo modo si elimina il problema di ritorno d'olio nel sistema.³⁷

I compressori sono tradizionalmente classificati secondo due grandi famiglie:

- Compressori volumetrici
- Compressori centrifughi

I primi sono decisamente quelli maggiormente impiegati. La compressione viene attuata sostanzialmente intrappolando un certo volume di gas alla pressione di aspirazione, riducendo progressivamente lo spazio a disposizione ed aumentando quindi la pressione. Le principali tipologie sono:

- Alternativi o a pistoni;

- Scroll;
- A vite.

4.2.1 Compressori alternativi

Il compressore alternativo è costituito essenzialmente da un cilindro entro il quale scorre un pistone che comprime il volume del gas aspirato. Tale cilindro, chiuso nella parte superiore mediante una piastra, presenta due aperture dotate di valvole; queste consentono di collegare alternativamente il compressore al condotto di aspirazione e al condotto di mandata. Il gas viene aspirato all'interno del cilindro durante la fase di discesa del pistone, raggiunto il punto morto inferiore (PMI) la valvola di aspirazione verrà chiusa e il pistone risalendo ridurrà il volume comprimendo così il gas. Raggiunta la pressione desiderata la valvola di mandata si aprirà facendo fuoriuscire il gas, questo avviene quando il pistone raggiunge il punto morto superiore (PMS).

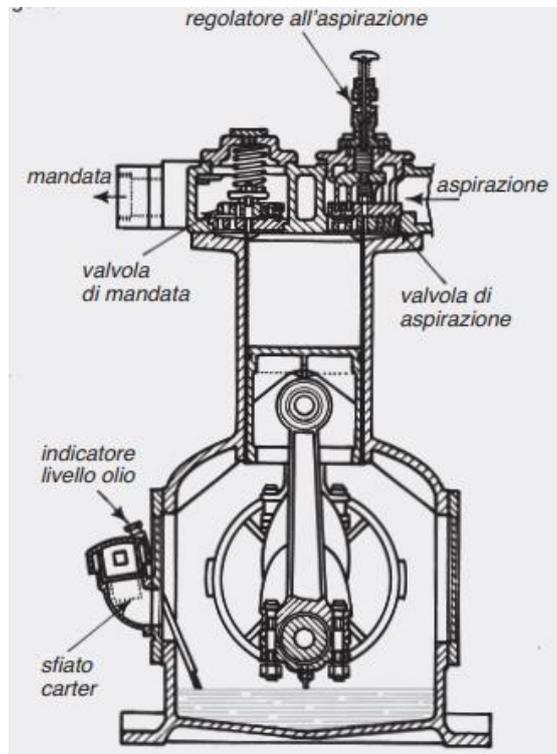


Figura 32 - Compressore alternativo

Alla base del funzionamento vi è un meccanismo di biella e manovella; il pistone è collegato ad un albero, il quale trasforma il moto rotativo del motore, generalmente di tipo elettrico, in un moto alternativo.

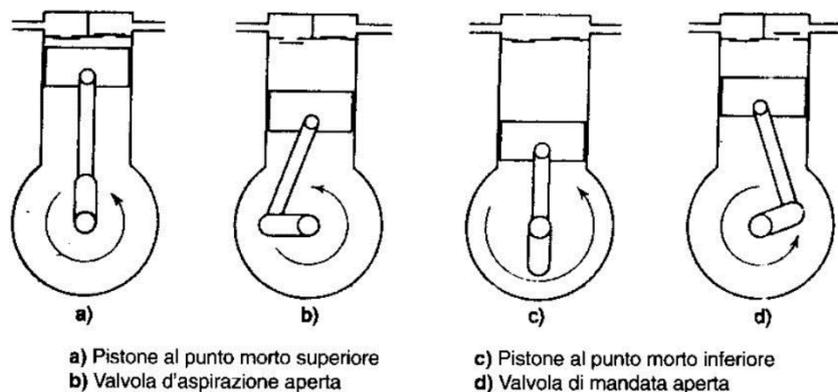


Figura 33 - Funzionamento compressore alternativo

Il funzionamento di tali compressori è discontinuo e il rendimento volumetrico, come noto, diminuisce con l'aumentare del rapporto delle pressioni.

Da un punto di vista tecnologico si è osservato che l'elevata differenza tra la pressione di mandata e quella di aspirazione crea notevoli carichi sui supporti striscianti. Al fine di limitare questi inconvenienti e aumentare la vita utile del compressore, le varie case produttrici hanno attuato diverse soluzioni come, per esempio, il bilanciamento degli alberi, sistemi di compensazione delle pressioni tra muffola di aspirazione e di mandata, ricorso a compressione bistadio, ecc.

L'efficienza reale del processo di compressione è influenzata da:

- perdite di carico attraverso le valvole e i condotti interni al compressore;
- trafiletti attraverso i cilindri;
- fenomeni di scambio termico del gas durante il processo di compressione.³⁸

4.2.2 Compressori scroll

Sono compressori di tipo volumetrico, i quali comprimono il gas refrigerante trasferendolo semplicemente dalla aspirazione alla mandata; il termine inglese "Scroll" (spirale) è stato adottato per definire una tipologia di compressori rotativi

che effettua la compressione del gas grazie all'azione combinata di due spirali evolventi accoppiate tra di loro.

Nei compressori Scroll, anche detti "a spirale orbitante", la prima spirale rimane fissa mentre la seconda compie un movimento orbitale. La compressione ottenuta è

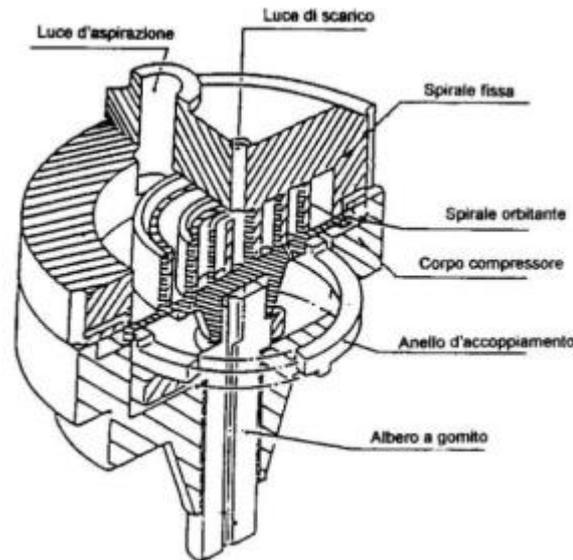


Figura 34 - Sezione della testata di un compressore scroll

estremamente uniforme evitando così le classiche "pulsazioni" caratteristiche dei compressori alternativi.

Per poter essere realizzati in modo da funzionare con la necessaria efficienza, i compressori scroll richiedono delle tolleranze molto contenute, ottenibili soltanto con macchine utensili capaci di lavorazioni di elevata precisione; ciò spiega perché soltanto dalla fine degli anni '80 questa tecnologia sia diventata disponibile sul mercato, anche se la sua ideazione risale ad un inventore francese, un certo Léon Creux che lo brevettò nel lontano 1905.

I compressori sono costituiti da una spirale fissa, una spirale mobile, un anello di accoppiamento, un albero a gomito ed un involucro che contiene tutti questi elementi. Le spirali sono sistemate l'una dentro l'altra, in modo tale da essere a contatto fra loro in diversi punti e formare, durante il moto, una serie di sacche a forma di falce fra i due elementi. Il profilo delle due spirali è ad evolvente: durante la compressione, la spirale mobile, mossa dall'albero a gomito, orbita senza attrito attorno alla spirale fissa; le sacche tra le due spirali vengono spinte verso il centro

delle due e allo stesso tempo il loro volume si riduce. Quando la sacca raggiunge il centro della spirale, il fluido, costretto in un piccolo volume, ha acquistato la pressione necessaria per essere scaricato, il gas si dirige così verso la zona di uscita, denominata luce di scarico. Durante il processo di compressione, viene compresso simultaneamente il fluido contenuto in molte sacche dando luogo ad un processo uniforme, evitando vibrazioni e pulsazioni come invece avviene nei compressori alternativi. I compressori scroll possono essere lubrificati a olio o essere oil-free: questi ultimi sono particolarmente adatti per le applicazioni con aria compressa in cui è necessaria una qualità dell'aria secca e pulita senza contaminazione da olio nella camera di compressione.



Figura 35 - Fasi principali di uno scambiatore scroll

4.2.3 Compressori a vite

Un tipo di compressore molto utilizzato, soprattutto quando si ha la richiesta di grandi potenze, è quello a vite. In commercio ne esistono di diverse tipologie, ma il suo funzionamento è sempre basato sull'ingranaggio a doppia vite con iniezione di olio lubrificante, che permette di intrappolare il gas negli interstizi che si creano.

Il fluido viene aspirato a partire dalla zona di aspirazione ed è quindi spinto verso la zona assialmente opposta con volumi che si riducono progressivamente. I compressori a vite sono caratterizzati da due viti controrotanti, dette maschio e femmina, in modo da trasportare e comprimere il fluido all'interno dei lobi in accoppiamento. Queste sono poste all'interno di un contenitore (carter) nel quale fluisce sia il fluido frigorigeno che il lubrificante.



Figura 36 - Viti maschio e femmina del compressore a vite

Il funzionamento del compressore a vite è schematizzato in *figura 37*: il fluido è portato dall'ingresso verso l'uscita per effetto della rotazione delle viti e contemporaneamente viene compresso con rapporto di compressione funzione della distanza degli assi delle viti. Una particolarità interessante dei compressori a vite è la loro capacità di variare il carico di lavoro dal 10 al 100% del valore nominale con continuità e non a gradini, come già visto per i compressori alternativi. Ciò viene realizzato mediante un cassetto che, posto al di sopra del carter, fa da bypass per il fluido refrigerante, mettendolo in comunicazione direttamente con l'uscita. La posizione del cassetto viene stabilita dal sistema di regolazione in funzione del carico di lavoro.

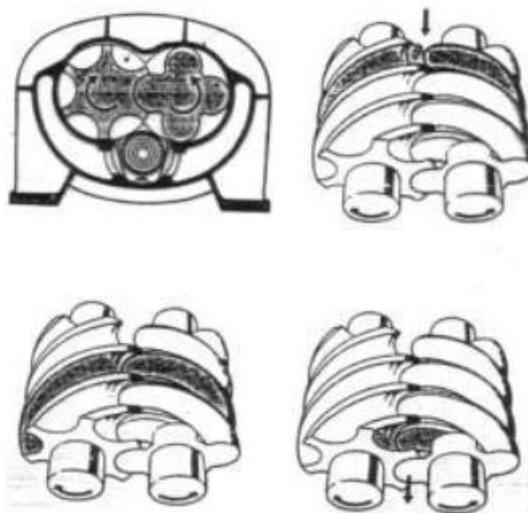


Figura 37 - Funzionamento compressore a vite

La potenza di spunto a carichi ridotti può essere maggiore rispetto ai compressori alternativi. Questa caratteristica di variazione continua del carico rende questi compressori molto comodi nelle applicazioni impiantistiche che richiedono un forte adattamento al carico in condizioni molto variabili. Questi compressori hanno un sistema corposo di separazione dell'olio di lubrificazione, sono relativamente rumorosi (ai regimi estremi) ma presentano un buon rendimento di compressione ed un elevato rendimento volumetrico. Inoltre, la temperatura di mandata di questi compressori è notevolmente inferiore a quella dei compressori alternativi o a pistoncini.³⁹

Un grosso problema per questi compressori è la tenuta: si deve infatti evitare il fluire del refrigerante dalla zona di alta pressione a quella di bassa. Per tale motivo, le lavorazioni delle viti devono essere fatte con elevatissima precisione e si deve garantire la presenza di lubrificante, il quale svolge un'azione sigillante.

4.2.4 Compressori centrifughi

In generale nei compressori centrifughi l'effetto di compressione è dovuto alla forza centrifuga esercitata sul gas da un elemento girante a velocità relativamente elevata. All'effetto di spinta centrifuga si aggiunge la trasformazione a valle della girante dell'energia cinetica acquistata dal gas in energia di pressione per progressiva riduzione di velocità in un elemento diffusore.

Il compressore centrifugo consiste essenzialmente di un corpo o carcassa, contenente una girante che imprime un'alta velocità all'aria, ed un diffusore, costituito solitamente da un certo numero di canali divergenti nei quali l'aria è rallentata, con conseguente aumento di pressione statica.

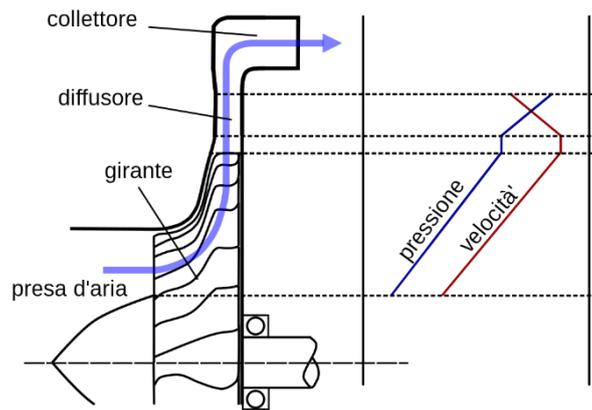


Figura 36 - Schema compressore centrifugo

La girante può essere a singolo o doppio ingresso: in tal caso il disco rotorico è palettato su entrambe le facce. Quest'ultima configurazione è stata impiegata soprattutto nei primi motori aeronautici per sopperire alla relativamente bassa portata del compressore centrifugo per un dato ingombro assiale. L'aria viene aspirata assialmente dalla parte centrale della girante e fatta ruotare velocemente dalla palettatura. In ogni punto del flusso attraverso la girante, la pressione statica aumenta dal centro all'estremità della pala per equilibrare la forza centrifuga.

L'ulteriore aumento di pressione statica avviene nel diffusore, nel quale l'elevata velocità dell'aria all'estremità della girante è ridotta all'incirca al valore che aveva all'ingresso. Per quanto riguarda la pressione di ristagno, essa aumenta nella girante e diminuisce nel diffusore (perdite per attrito). Solitamente il compressore è progettato per realizzare metà dell'aumento di pressione statica nel rotore e metà nel diffusore (cioè con grado di reazione $R=1/2$). Le giranti dei moderni compressori centrifughi raggiungono velocità molto alte all'estremità delle pale e ciò comporta sforzi elevati.

Nelle macchine ad alto rapporto di compressione è opportuno che le pale siano curvate all'indietro, anziché radiali, per limitare le perdite. Per molto tempo i progettisti furono costretti a progettare palettature radiali perché quelle curve non sopportavano gli sforzi prodotti dalle forze centrifughe e tendevano a piegarsi. Attualmente, grazie all'impiego di materiali migliori, è possibile impiegare palettature inclinate all'indietro di circa $30/40^\circ$.⁴⁰

4.3 Valvola di laminazione

La laminazione può essere analizzata con l'effetto Joule Thompson con il quale si fa passare un fluido da una pressione maggiore ad una minore attraverso uno strozzamento del condotto o mediante una valvola di laminazione appositamente predisposta.

L'effetto Joule Thompson è caratterizzato dal coefficiente definito da:

$$\mu_{JT} \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_h \quad (4.1)$$

che può essere positivo, negativo o nullo a seconda delle proprietà del fluido e il campo di temperature e pressioni iniziali. Dal punto di vista impiantistico interessa definire la differenza di temperatura che subisce il fluido:

$$T_u - T_i = \int_{p_i}^{p_u} \mu_{JT} dp \quad (4.2)$$

Se $\mu_{JT} > 0$ allora si ha una diminuzione di temperatura mentre se è $\mu_{JT} < 0$ si ha un aumento di temperatura.

La laminazione viene realizzata con speciali organi, detti di laminazione, che rivestono notevole importanza negli impianti frigoriferi.³⁹

La valvola di laminazione è un organo statico che rende possibile l'espansione irreversibile di un fluido frigorifero, la cui entalpia iniziale è uguale a quella finale. È, quindi, considerata come un dispositivo che permette una trasformazione approssimativamente isoentalpica, in grado di raffreddare il refrigerante (solitamente $\mu_{JT} > 0$) e di portarlo ad una pressione minore.

In un ciclo frigorifero si determina il calo di pressione dalla zona ad alta pressione, in cui avviene la condensazione (o il raffreddamento) del fluido, alla zona di bassa pressione in cui avviene l'evaporazione con l'acquisizione di calore utile da parte dello stesso refrigerante.

La valvola di laminazione nella realtà è un organo di strozzamento particolare che degrada l'energia di pressione in attrito viscoso e permette di mantenere costante

l'entalpia del fluido: essa rappresenta un regolatore di portata che si adegua al valore risultante dall'equilibrio dei tre organi fondamentali del circuito, ovvero: compressore, evaporatore, condensatore. L'obiettivo è quello di permettere al compressore di far fluire dall'evaporatore la stessa portata di refrigerante che la valvola di espansione porta all'evaporatore stesso. Un eventuale sbilanciamento tra le portate deve essere solo temporaneo, concesso solo durante il transitorio, in modo da non creare effetti di sottopressioni o di sovrappressioni all'imbocco o all'uscita dei componenti scambianti.

Un organo di laminazione che è non correttamente impiegato e/o selezionato, avrà come risultato in un funzionamento problematico e prestazioni non soddisfacenti. Per esempio, una valvola sottodimensionata non alimenterà sufficientemente l'evaporatore e le prestazioni del sistema frigorifero risulteranno non adeguate. Una valvola sovradimensionata, non riuscendo a controllare la quantità di refrigerante, ne provocherà il ritorno in forma liquida all'aspirazione del compressore con l'effetto di provocarne la rottura meccanica. In entrambe le situazioni possono verificarsi danni irreversibili ed economicamente onerosi se non si interviene rapidamente sulle vere cause del problema.⁴¹

Esistono diverse tipologie di valvole di laminazione in commercio, che si differenziano per il principio di funzionamento e per le condizioni del fluido frigorifero che devono trattare.

Le valvole di laminazione si classificano in base alla loro funzionalità principalmente in due grandi gruppi:

- Valvole termostatiche: rilevano la temperatura del vapore surriscaldato all'uscita dell'evaporatore e variano in feedback la portata di refrigerante in modo da renderla costante. Ciò permette al ciclo frigorifero di adattarsi alle variazioni di carico termico sull'evaporatore e di sfruttare più efficacemente la superficie di scambio termico. Possono essere di tipo meccanico o elettronico, ma sempre accoppiate con un motore elettrico passo - passo in

grado di far variare con continuità l'apertura della valvola ed evitare la pendolazione.

- Valvole a pressione costante: mantengono costante la pressione all'evaporatore durante tutto il ciclo di funzionamento del compressore. È possibile variare entro certi limiti il valore della pressione di riferimento attraverso la rotazione della vite di regolazione di cui è dotata.

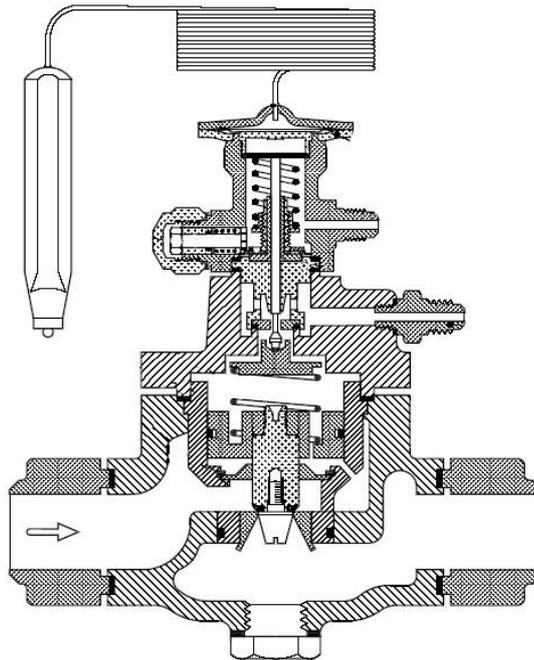


Figura 37 - Sezione di una valvola di laminazione

5. Configurazioni e fluidi refrigeranti utilizzati nelle pompe di calore ad alta temperatura

Il tipo di refrigerante che viene utilizzato e la configurazione del ciclo termodinamico hanno un'influenza decisiva sulla progettazione di una pompa di calore ad alta temperatura, indicate come High Temperature Heat Pumps (HTHPs).

5.1 Diverse configurazioni utilizzate nelle HTHP

In letteratura, negli ultimi cinque anni il numero di pubblicazioni riguardante questo argomento è aumentato notevolmente, indicando che le HTHP sono un argomento di ricerca emergente. Si sono registrati miglioramenti dell'efficienza energetica e quindi maggiori valori di COP, in particolare con l'introduzione di un IHX (internal heat exchanger), di un eiettore, di un espansore o di cicli a due o più stadi.

Le configurazioni di HTHP che verranno brevemente analizzate e descritte in questo lavoro sono principalmente destinate al recupero di calore di scarto, anche se ci sono pompe di calore di grandi dimensioni, ad esempio, per l'alimentazione delle reti di riscaldamento, che vanno ad utilizzare fonti di calore naturali come l'acqua di mare, di falda o di lago. Pertanto, in questo caso la temperatura della sorgente di calore varia solitamente da 40°C fino a 100°C, mentre il condensatore dissipa il calore cedendolo in un range di temperatura tra i 100°C e i 160°C, temperature che possono essere utilizzate per la produzione di vapore a bassa e media pressione. Le prime due configurazioni, in *figura 40* che si vanno ad analizzare sono state studiate da Arpagaus et al. [42].

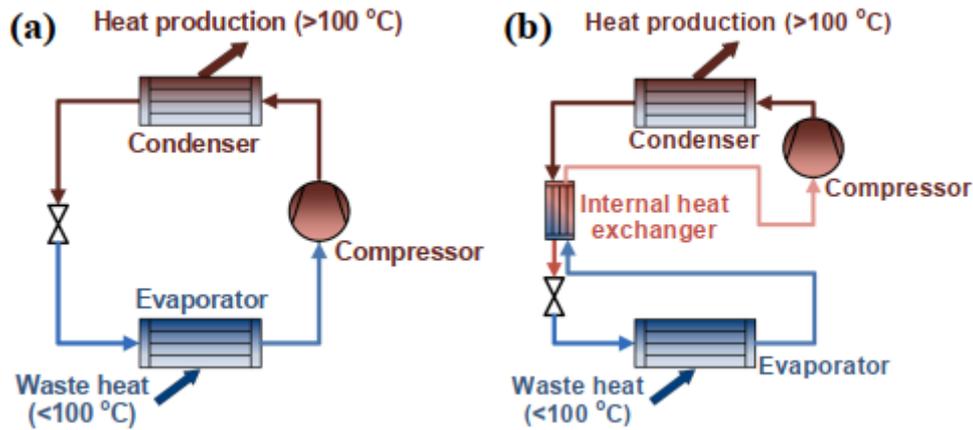


Figura 39 - Ciclo singolo stadio senza IHX (a) e con IHX (b)

Nel loro lavoro si va a confrontare la configurazione standard a singolo stadio ed una configurazione a singolo stadio ma con l'aggiunta di uno scambiatore addizionale (internal heat exchanger, IHX), che va ad incrementare le performance del ciclo, andando ad scambiare calore tra il vapore saturo uscente dall'evaporatore che verrà surriscaldato ed il liquido uscente dal condensatore che verrà così sottoraffreddato; in tal modo dopo la laminazione di quest'ultimo si ottiene un titolo di vapore minore. Essi sono andati ad analizzare e confrontare i valori di COP ottenuti a varie temperature della sorgente di calore; come si evince dal grafico sottostante, si ha un incremento di COP quando viene inserito l'IHX nel ciclo della pompa di calore, inoltre l'andamento conferma quanto discusso nei capitoli

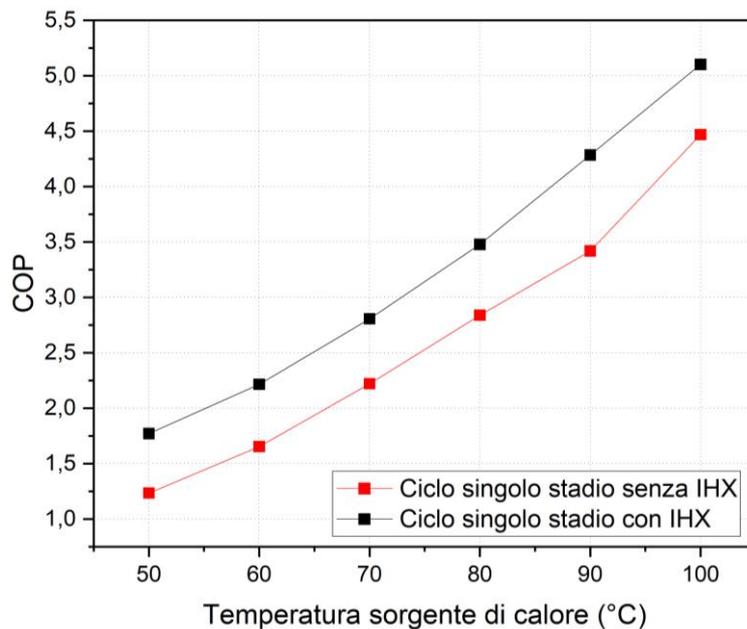


Figura 38 - Variazione di COP nei cicli con e senza IHX

precedenti in fase di definizione del COP, ovvero, quando la temperatura della sorgente di calore aumenta (a parità di temperatura lato caldo) si ha un aumento del COP.⁴²

Inoltre, l'aggiunta di questo scambiatore porta ad una variazione del ciclo termodinamico che possiamo meglio notare nel diagramma p-h.

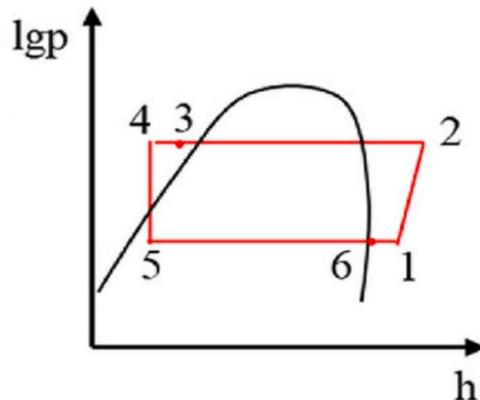


Figura 40 - Diagramma p-h ciclo singolo stadio con IHX

In questo caso si evince che in uscita dal condensatore (punto 3) il fluido viene ulteriormente raffreddato, segmento 3-4, dalla portata che viene aspirata da parte del compressore che acquista calore, ottenendo un surriscaldamento significativo, segmento 6-1. Questo surriscaldamento ha il vantaggio di evitare al compressore l'aspirazione di fluido liquido, ma comporta il fatto che lo stesso compressore necessita di operare con temperature maggiori, soprattutto in termini di temperatura di scarico. Gli stessi risultati sono stati evidenziati da Jiang et al. [43] affermando che il ciclo monostadio dotato di IHX migliora l'entalpia del vapore all'ingresso del condensatore, aumentando così anche lo scambio termico nel condensatore.⁴³

Come conseguenza dei risultati precedenti, Mateu-Royo et al. [46] hanno selezionato diverse configurazioni di cicli avanzati con diverse condizioni operative di HTHP; questi cicli sono ovviamente più complessi di quelli mostrati in precedenza, con lo scopo di ottimizzare i flussi di calore e ottenere dei coefficienti di prestazioni più elevati, ad esempio la presenza di due compressori anziché uno. Tutte le configurazioni includono un IHX per garantire la compressione a secco e migliorare le prestazioni dei sistemi. I cicli analizzati sono:

- Ciclo monostadio con economizzatore e compressione parallela (*SS economizer + PC*). Vengono aggiunti un compressore supplementare (compressore parallelo, PC) e un economizzatore. Una frazione di liquido sottoraffreddato viene evaporata e surriscaldata dall'economizzatore e introdotta nel PC per essere scaricata all'ingresso del condensatore. Il vapore compresso del PC viene miscelato con il vapore scaricato dal compressore principale prima di entrare nel condensatore.

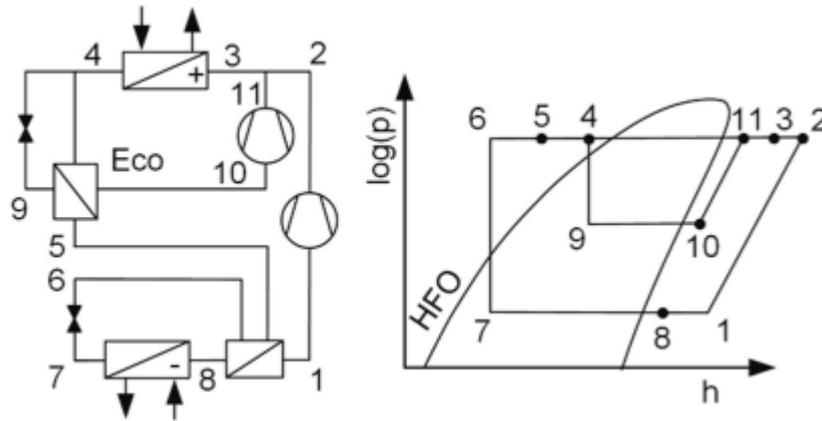


Figura 41 - *SS Economizer + PC*

- Ciclo monostadio con eiettore (*SS Ejector*). Un eiettore viene utilizzato per ridurre l'irreversibilità del dispositivo di espansione, combinando le correnti dell'uscita dell'evaporatore e del liquido sottoraffreddato. La riduzione dell'irreversibilità migliora le prestazioni del sistema.

Un serbatoio è collegato all'uscita dell'eiettore e porta il vapore saturo all'ingresso dell'IHX e il liquido saturo, che post espansione, arriva all'evaporatore.

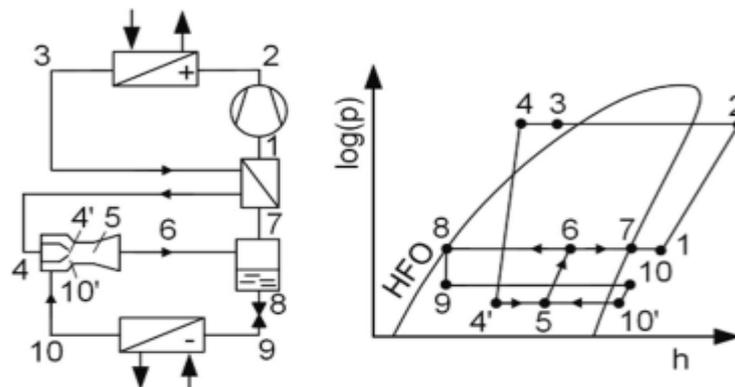


Figura 42 - *SS Ejector*

Si fa presente che un eiettore è una macchina senza organi in movimento. Seguendo la numerazione riportata in *figura 45*, il fluido ad alta pressione, detto fluido primario (3), espande e accelera attraverso l'ugello di espansione, detto motive nozzle, determinando all'uscita dell'ugello una zona di depressione (4). Tale differenza di pressione richiama il fluido secondario (8) attraverso la camera di aspirazione, determinandone il cosiddetto trascinamento. All'interno della camera di miscelamento a sezione costante (10) il fluido secondario viene accelerato grazie alla notevole quantità di moto che caratterizza il fluido primario. Nel diffusore l'elevata energia cinetica di cui è dotato il flusso viene convertita in energia di pressione (5). Il processo di mescolamento non è completamente reversibile a meno che i due fluidi all'ingresso della camera di mescolamento non abbiano la stessa velocità. Tuttavia, se non ci fosse questa differenza non potrebbe avvenire il trasferimento di quantità di moto dal fluido primario a quello secondario.⁴⁴

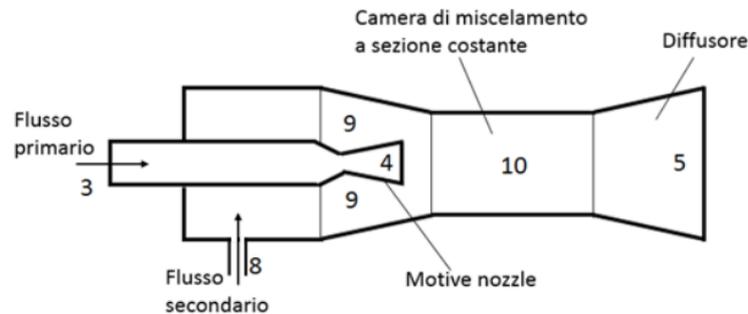


Figura 43 - Funzionamento eiettore

- Ciclo a cascata a due stadi (*TS Cascade*). Due cicli base, ognuno con IHX sono collegati da uno scambiatore di calore a cascata, che funziona da evaporatore per il ciclo ad alto stadio (HS) e come condensatore nel ciclo a basso stadio (LS). In ciascuno degli stadi può essere utilizzato il fluido refrigerante più adatto; quindi, si possono utilizzare due fluidi refrigeranti differenti, ma anche lo stesso per entrambi i cicli.

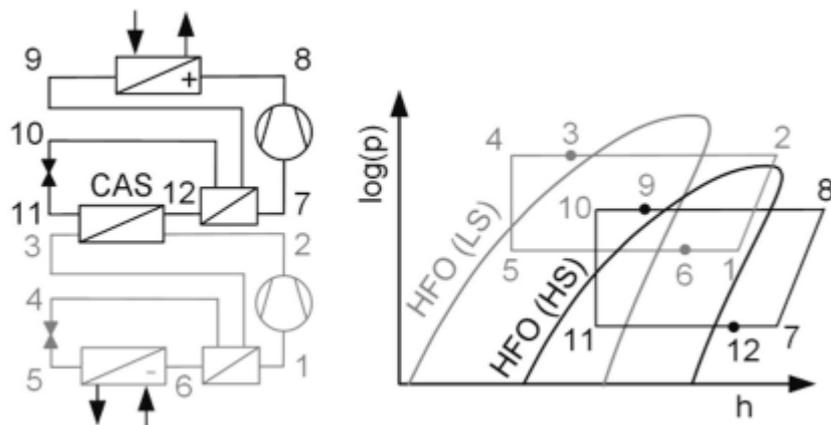


Figura 44 - TS Cascade

- Ciclo a due stadi con economizzatore (*TS Economizer*), utilizzato per grandi salti di temperatura. Questa configurazione separa la compressione in due fasi con due compressori in serie, riducendo il rapporto di pressione di ciascun componente e, quindi, aumentando l'efficienza energetica. Nel processo di compressione intermedio, viene iniettato il vapore surriscaldato dell'economizzatore. Questo fenomeno riduce la temperatura di scarico del compressore ad alto stadio (HS). Questo ciclo è ampiamente utilizzato nell'industria, essendo già impiegato, da alcuni produttori di HTHP.

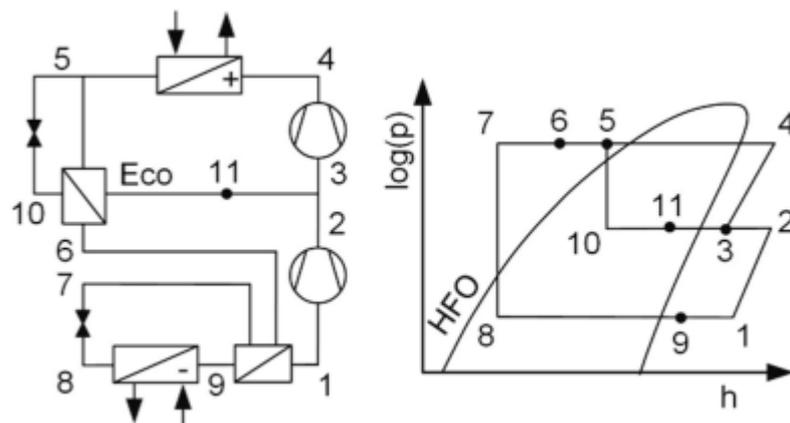


Figura 45 - TS Economizer

- Ciclo a due stadi con flash tank (*TS Flash Tank*). Anche questa configurazione divide il processo di compressione in due compressori e l'iniezione di vapore nel processo intermedio. Tuttavia, questo ciclo utilizza un serbatoio flash invece di un economizzatore chiuso, iniettando vapore saturo anziché surriscaldato.

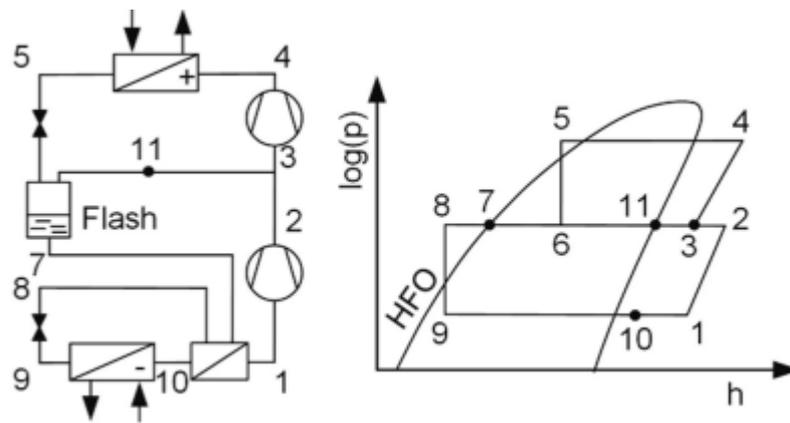


Figura 46 - TS Flash Tank

- Ciclo booster a due stadi (*TS Booster*). Questa configurazione è simile a quella a due stadi con l'economizzatore, ma include un evaporatore tra questo componente e il compressore HS di aspirazione. L'evaporatore aggiuntivo consente di recuperare il calore residuo da due fonti di calore con livelli di temperatura diversi.

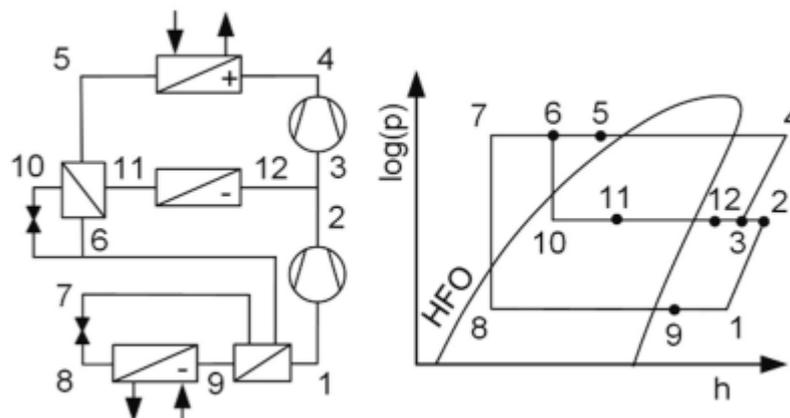


Figura 47 - TS Booster

- Ciclo di estrazione a due stadi (*TS Extraction*). In questa configurazione il processo di condensazione è suddiviso in due condensatori che operano a condizioni di pressione diverse. Ciò offre un vantaggio significativo ai processi con un'elevata escursione termica tra la temperatura di ingresso e quella di uscita del fluido termico secondario nel condensatore.

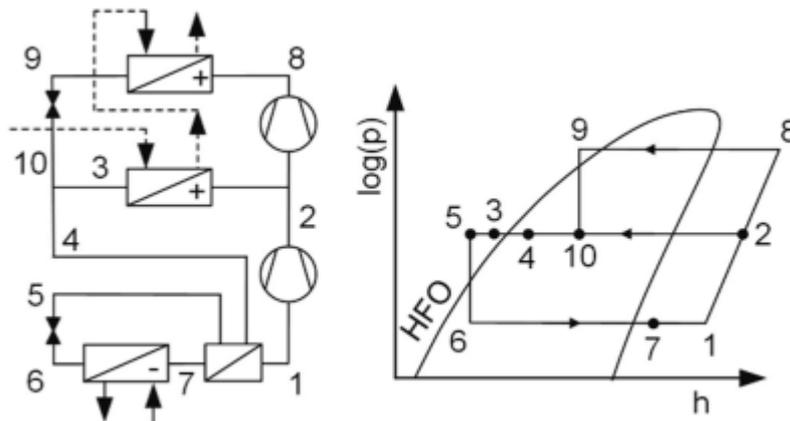


Figura 48 - TS Extraction

Sono quindi state confrontate queste configurazioni considerando di cedere calore ad un fluido alla temperatura di 130°C effettuando dei salti di temperatura differenti. Per questo studio si è ovviamente scelto un unico fluido per tutte le configurazioni, così da poter confrontare le soluzioni; il fluido scelto è l'HFC-245fa, la sua temperatura critica di 154°C ha fatto sì che sia stato uno dei fluidi più utilizzati per soluzioni di HTHP poiché permette di lavorare con un ciclo subcritico, ovvero al di sotto della temperatura critica del fluido refrigerante fino ad alte temperature. Esso ha anche mostrato ottime proprietà termodinamiche, essendo però un HFC presenta un GWP molto elevato e pari a 1030, inoltre la sua classe di appartenenza ASHRAE è la B1, rientrando nella lista dei fluidi ad alta tossicità ma non infiammabili.⁴⁵ Dato il suo alto valore di GWP e le leggi dell'Unione Europea, si sta cercando il giusto fluido sostitutivo per effettuare queste stesse operazioni che fino ad oggi sono state sviluppate utilizzando l'HFC-245fa, le specifiche si possono trovare nella *tabella 1* presente nel prossimo paragrafo.

Le configurazioni sono state quindi analizzate con il software REFPROP (nel capitolo successivo viene spiegato meglio il suo utilizzo) ed il software EES (Engineering Equation Solver). I risultati dei confronti delle diverse configurazioni studiate hanno mostrato, come è possibile vedere dal grafico sottostante, che la configurazione *SS Economizer + PC* fornisce il COP più elevato; questo però avviene soltanto quando l'escursione termica è ridotta. Infatti, il salto di temperatura che si effettua con una pompa di calore influisce notevolmente sulle configurazioni da scegliere. In particolare, si nota che al di sopra dei 60°C di salto termico, la

configurazione più efficiente, ovvero con un valore di COP maggiore rispetto alle altre è la configurazione *TS Cascade*, seguita dalla *TS Flash Tank*. La combinazione di due compressori che operano con refrigeranti diversi e l'ottimizzazione della pressione intermedia portano a spiegare questo risultato.⁴⁶

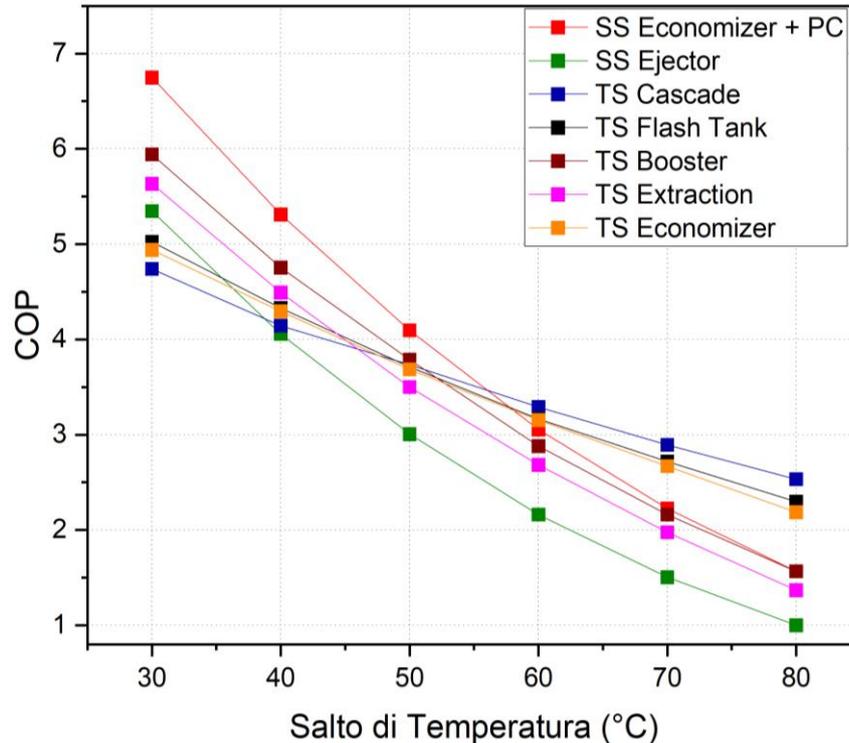


Figura 49 - Confronto delle diverse configurazioni

Infine, si possono confrontare le tre configurazioni che sembrerebbero le migliori, poiché mostrano i valori più elevati di COP, in base alla temperatura della sorgente che cede calore e alla temperatura al quale viene ceduto il calore, e come si può notare dalla *figura 52* si evince che la configurazione *TS Cascade* si conferma la configurazione corretta quando si ha bisogno di alti salti termici e quando si hanno delle alte temperature alle quali viene ceduto il calore. Il ciclo *TS Flash Tank* potrebbe essere più appropriato quando si hanno basse temperature alle quali viene ceduto il calore e medio-bassi salti di temperatura. Possono essere invece utilizzati cicli *SS Economizer + PC* quando si utilizzano sorgenti ad alta temperatura.

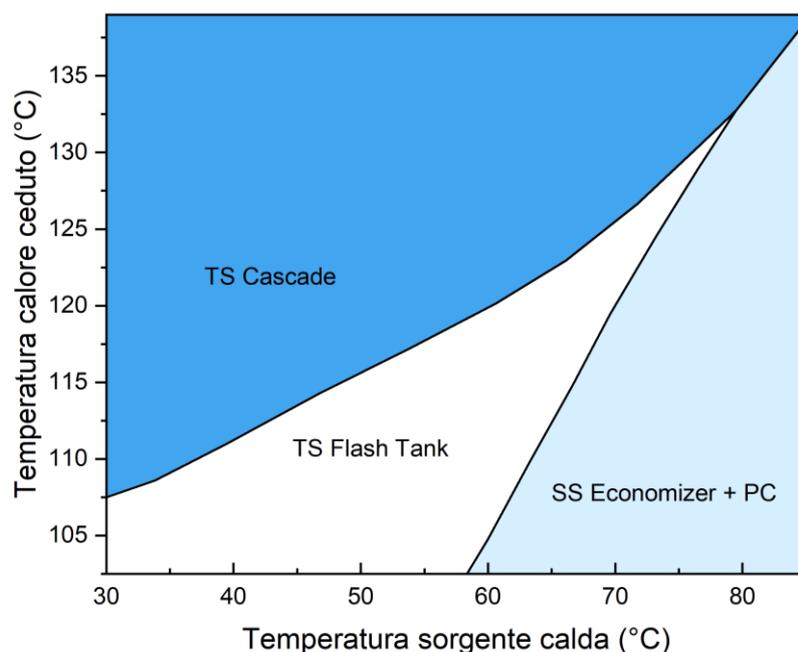


Figura 50 - Cicli ottimali in base alla temperatura della sorgente calda e alla quale viene ceduto il calore

5.2 Fluidi refrigeranti per le HTHP

Il refrigerante che viene utilizzato deve essere adatto alle condizioni operative, come ad esempio temperature e pressioni adeguate, deve essere efficiente dal punto di vista energetico, disponibile in commercio e, soprattutto, rispettoso per l'ambiente. Di conseguenza, sappiamo che esso dovrà presentare un basso potenziale di riscaldamento globale (GWP) e un potenziale di riduzione dell'ozono (ODP) preferibilmente nullo o trascurabile. Inoltre, poiché le HTHP industriali vanno a lavorare a temperature elevate, essi devono avere una temperatura critica sufficientemente alta da consentire la condensazione del fluido nel ciclo subcritico. Come anticipato l'idrofluorocarburo HFC-245fa è il refrigerante principale utilizzato nelle HTHP industriali fino ad oggi. Tuttavia, il suo valore GWP è elevato e probabilmente sarà eliminato (o ridotto) nei prossimi anni. I refrigeranti naturali, insieme alle idrofluoroolefine (HFO) e alle idroclorofluoroolefine (HCFO) sintetiche, facenti parte dei refrigeranti di quarta generazione, presentano un basso GWP e dovrebbero andare a sostituire gli HFC. Le principali alternative all'HFC-245fa nelle applicazioni delle HTHP sono HFO-1366mzz(Z), HFO-1234ze(Z),

HCFO-1233zd(E), HCFO-1224yd(Z), nonché gli idrocarburi HC-601 (n-pentano), HC-601a (iso-pentano) e HC-600 (n-butano). Anche se gli HCFO sono clorurati, il loro ODP è appena trascurabile a causa della loro breve vita nell'atmosfera.

Tra i refrigeranti HFO, l'HFO-1336mmz(Z) offre la temperatura critica più elevata, 171,3°C, ad una pressione relativamente bassa di 29 bar. Questo refrigerante non è infiammabile, presenta bassa tossicità e appartiene al gruppo di sicurezza A1, ha un ODP pari a zero, un GWP di 2 e una vita atmosferica di 22 giorni e risulta essere tra i più adatti ad applicazioni che utilizzano il recupero del calore di scarto come sorgente. Il suo isomero, HFO-1336mzz(E), ha un GWP di circa 18, una temperatura critica di 137.7°C. L'HFO-1234ze(Z) è considerato leggermente infiammabile, poco tossico e inserito quindi nel gruppo di sicurezza A2L e presenta una temperatura critica di 150.1°C.

Tabella 1 - Proprietà dei fluidi refrigeranti a basso GWP ed HFC-245fa

	T _{critica} (°C)	P _{critica} (Mpa)	NBP (°C)	Peso molecolare ($\frac{g}{mol}$)	ODP	GWP	ASHRAE Safety Class
HFC-245fa	154	3,65	15,1	134	0	1030	B1
HFO- 1336mzz(Z)	171,4	2,9	33,4	164,1	0	2	A1
HFO- 1336mzz(E)	137,7	3,15	7,5	164,1	0	18	A1
HFO- 1234ze(Z)	150,1	3,53	9,8	114	0	<1	A2L
HCFO- 1233zd(E)	166,5	3,62	18,3	130,5	0,00034	1	A1
HCFO- 1224yd(Z)	155,5	3,33	14,6	148,5	0,00012	<1	A1
HC-600a	134,9	3,6	-11,7	58,1	0	4	A3
HC-601	196,6	3,37	36,1	72,2	0	4	A3
HC-601a	187,8	3,33	27,8	72,2	0	4	A3

Una caratteristica di alcuni dei refrigeranti citati è una pendenza positiva della curva del vapore saturo, quindi avente $\frac{dT}{ds} > 0$. Per questo motivo, è necessario un surriscaldamento minimo del vapore per garantire la compressione a secco ad alte temperature, al fine di evitare la presenza di gocce di liquido in aspirazione con possibili danni al compressore. HCFO-1224yd(Z) e HCFO-1233zd(E) hanno pendenze della curva di saturazione T-S simili a quelle dell'HFC-245fa e, essendo basso il valore $\frac{dT}{ds}$, per la compressione a secco è necessario un grado di surriscaldamento minimo. Al contrario, l'HFO-1336mzz(Z) necessita di un grado di surriscaldamento più elevato per garantire una compressione a secco, richiedendo un ciclo di compressione del vapore modificato.⁴⁷

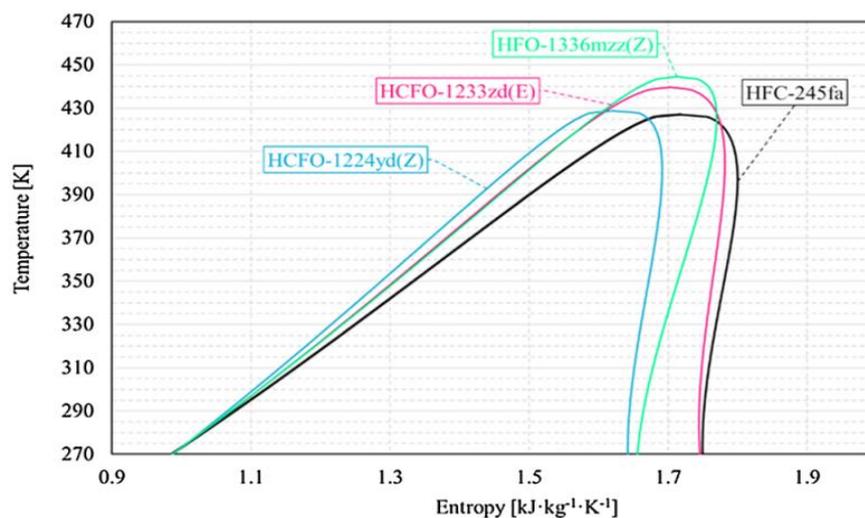


Figura 51 - Diagramma T-S di vari fluidi refrigeranti

Un ciclo progettato con uno scambiatore di calore interno (IHX) sembra essere l'opzione più conveniente. Come si è letto nel paragrafo precedente, infatti, diversi studi e in diverse applicazioni di compressione del vapore hanno dimostrato che un ciclo con IHX risulta essere la soluzione migliore anche per ovviare al problema dell'aspirazione di goccioline da parte del compressore.

Navarro-Esbrí et al. [46] sono andati a studiare alcuni dei refrigeranti sopra citati, andando ad utilizzare la configurazione *TS Economizer* come presentato nella figura 54. I test sono effettuati alle stesse temperature a cui sono state valutate le differenti configurazioni precedenti. Si evince che a temperature più basse, ovvero con il salto termico minore, l'HFO-1336mzz(Z) e l'HC-601 raggiungono i valori di COP più

elevati. Mentre il COP dell'HFO-1336mzz(Z) diminuisce notevolmente con l'aumento del salto di temperatura, quello dell'HC-601 presenta una riduzione minore. Quest'ultimo refrigerante continua a presentare le prestazioni energetiche più elevate anche a temperature più elevate, per questo è tra i maggiori candidati per lo sviluppo delle prossime HTHP industriali. Inoltre, i risultati sono stati confrontati con i valori di COP ottenuti utilizzando l'HFC-245fa, mostrando dei valori maggiori per alcuni di questi fluidi, come per l'appunto HC-601.

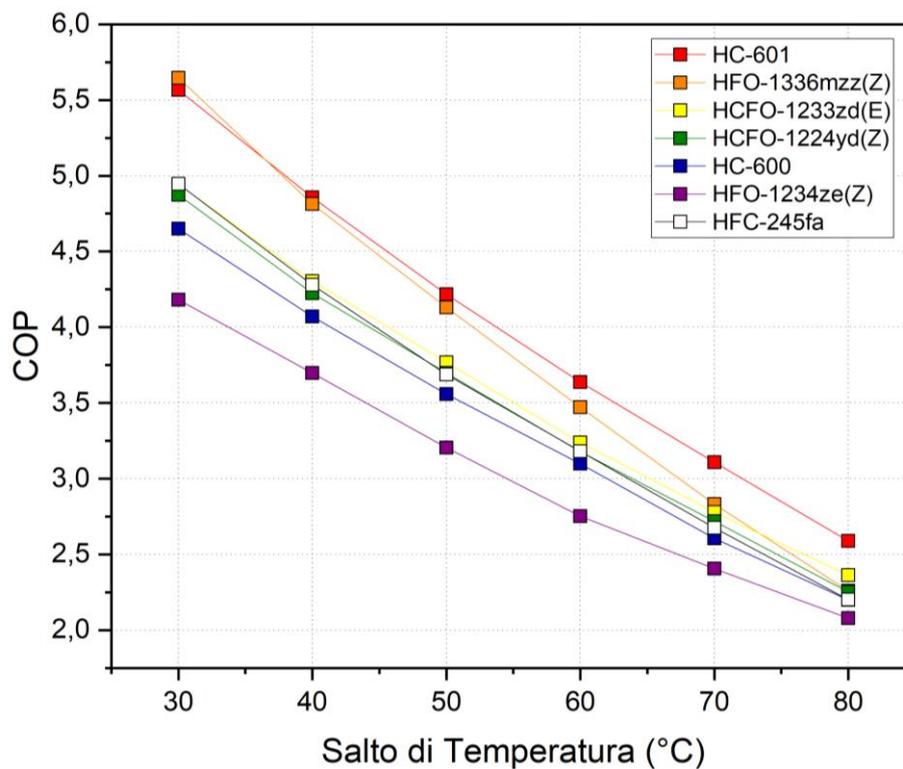


Figura 52 - Refrigeranti a confronto

6. Caso studio

In questo capitolo si andranno a descrivere le scelte effettuate per lo studio di una pompa di calore ad alta temperatura che utilizza come fonte di calore una corrente di processo, descritta nel paragrafo successivo, che attualmente, trovandosi alla temperatura di circa 60°C, viene condensata con acqua di raffreddamento in un main condenser, con la conseguente perdita di calore differentemente valorizzabile; questo calore verrà così utilizzato nel ciclo della HTHP per la produzione di vapore acqueo a 4.5 barg, con temperatura di 155.5°C.

Nel capitolo precedente si evince come i migliori risultati in termini di efficienza si ottengono con la configurazione *TS Cascade* che vede un doppio ciclo di compressione di vapore in cascata; questa sarà quindi la configurazione presa in esame, andando a studiare attraverso il software Aspen HYSYS il miglior fluido refrigerante con cui si ottiene il valore più elevato di COP.

6.1 Tecnologia di processo per la produzione di stirene

Monomero di Stirene

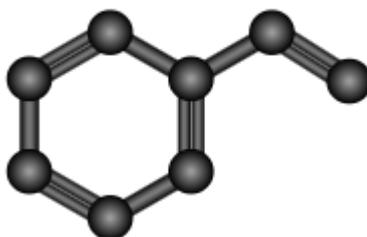


Figura 53 - Monomero di stirene

Lo stirene è un idrocarburo aromatico. A temperatura ambiente è un liquido oleoso trasparente, dal caratteristico odore dolciastro; è debolmente tossico e infiammabile. Insolubile in acqua, si scioglie nei più comuni solventi organici.

Lo stirene si ottiene, a livello industriale, principalmente come deidrogenazione dell'etilbenzene, a sua volta ottenuto dall'alchilazione di benzene con etilene. Lo stirene è il composto base per la produzione del polistirene, un polimero molto diffuso e dalle svariate applicazioni.

Reazione di deidrogenazione dell'etilbenzene

Il monomero di stirene è prodotto con la deidrogenazione dell'etilbenzene usando catalizzatori disponibili in commercio e impiegando un sistema di reazione proprietario di Versalis.



La reazione porta alla formazione di una molecola di stirene e una molecola di idrogeno; essa è endotermica e per questo motivo avviene con aggiunta di vapore come vettore termico.

Altri sottoprodotti di reazione sono toluene, benzene, metano, CO, CO₂, etilene, AMS (alfa-metil stirene), PA (fenil-acetilene) e gas pesanti.

Individuazione della corrente in esame nel processo

Versalis, la società chimica del gruppo Eni, produce stirene e polistirene nel proprio sito di Mantova dagli anni '60.

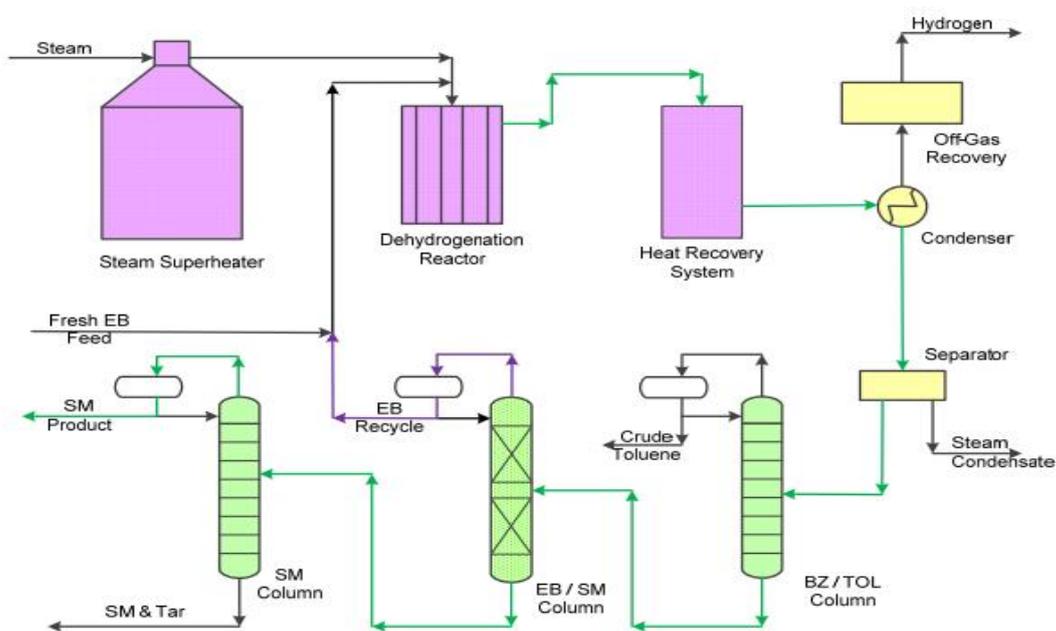


Figura 54 - Schema di processo dell'impianto di stirene

Il benzene è alchilato con etilene in reattori catalitici per ottenere etilbenzene; i sottoprodotti sono trasformati in etilbenzene in altri reattori tramite reazioni differenti.

L'etilbenzene è deidrogenato a stirene in reattori catalitici: la reazione è endotermica e con aumento del numero di moli; quindi, avviene ad alta temperatura e a bassa pressione per favorire la conversione a stirene. Alla fine del treno di reazione i prodotti vengono condensati e l'idrogeno allontanato in fase gas. La corrente da condensare che si trova ad una temperatura di circa 60°C è stata presa in esame in questo studio. Attualmente il calore latente della corrente è ceduto ad una corrente di acqua di raffreddamento, venendo così perso nell'ambiente. Si è quindi pensato di poter utilizzarlo in una pompa di calore come sorgente a bassa temperatura.

Di seguito le specifiche della corrente in esame:

Tabella 2 - Specifiche corrente di processo

T (°C)	60.73
P (bar)	0.29
Peso Molecolare $\left(\frac{kg}{kmole}\right)$	36.09

La corrente è composta da etilbenzene, stirene, acqua ed altre sostanze in piccole parti.

Per lo studio, poiché la portata di questa corrente è molto elevata, si è stabilito un valore di potenza termica che il fluido condensante doveva cedere al fluido refrigerante pari a 2000 kW, corrispondente a una portata del fluido di processo pari a $10800 \frac{kg}{h}$.

6.2 Analisi teorica del ciclo termodinamico tramite software REFPROP

Si ricorda che la scelta della configurazione è ricaduta sulla *TS Cascade*, costituita come descritto in precedenza da due cicli base uno lavora ad pressioni più elevate (HS) ed uno a pressioni inferiori (LS), entrambi con la presenza di uno scambiatore

denominato IHX, e collegati tra di loro da uno scambiatore che effettua lo scambio di calore tra il fluido ad alta pressione e quello a bassa pressione. In figura si riporta lo schema già visto per questa configurazione.

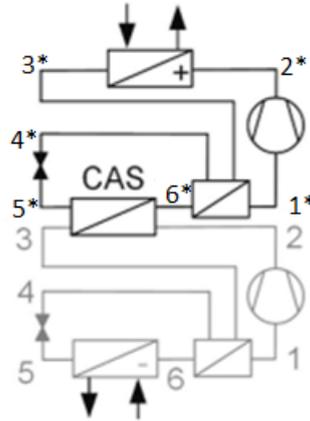


Figura 55 - Configurazione scelta, TS Cascade

Per valutare il comportamento dei diversi fluidi nel ciclo termodinamico si è utilizzato il software REFPROP.

REFPROP è l'acronimo di REference Fluid thermodynamic and transport PROPERTIES. È un software sviluppato dal National Institute of Standard and Technology (NIST) e permette di ottenere tabelle e grafici per il calcolo delle proprietà termodinamiche e di trasporto di numerosi fluidi di importanza industriale e delle loro miscele, in particolare refrigeranti e idrocarburi.

6.2.1 Condizioni al contorno e assunzioni

- I fluidi refrigeranti nel sistema della pompa di calore sono da considerarsi allo stato stazionario;
- Le perdite di calore di tutti i componenti del sistema sono state considerate trascurabili;
- Le perdite di carico dello scambiatore di calore e quelle delle tubazioni sono state trascurate;
- Il processo di laminazione nella valvola è assunto isoentalpico;
- Il processo di compressione è stato considerato con un'efficienza isoentropica pari al 100% nello sviluppo del ciclo teorico sul software REFPROP;

- Il ΔT medio dello scambio termico tra il fluido refrigerante e il fluido di processo (scambiatore con la sorgente a bassa temperatura) e tra il fluido refrigerante e il vapore acqueo (scambiatore col fluido ad alta temperatura) è stato assunto, in entrambi i casi, pari a 5°C ;
- La temperatura di riferimento intermedia di tentativo T_i , utilizzata per lo scambio di calore tra il ciclo HS e il ciclo LS nello scambiatore intermedio, è stata scelta come suggerito da Navarro-Esbrí et al. [48]:

$$T_i = \frac{T_{out,HS} + T_{in,LS}}{2} \quad (6.1)$$

con $T_{out,HS}$ la temperatura di uscita dal condensatore del fluido refrigerante ad alta pressione ed $T_{in,LS}$ la temperatura in ingresso nell'evaporatore del fluido refrigerante a bassa pressione;

Alla temperatura appena calcolata verrà aggiunto una differenza di temperatura di $\pm 5^\circ\text{C}$ per ottenere un ΔT tra le due correnti di 10°C .

6.2.2 Bilanci termodinamici

In questo paragrafo verranno mostrati i bilanci che, assieme ai vincoli di cui sopra, hanno portato all'elaborazione dei due cicli ideali in cascata, bassa (LS) e alta (HS) pressione che sono stati sviluppati nel software REFPROP.

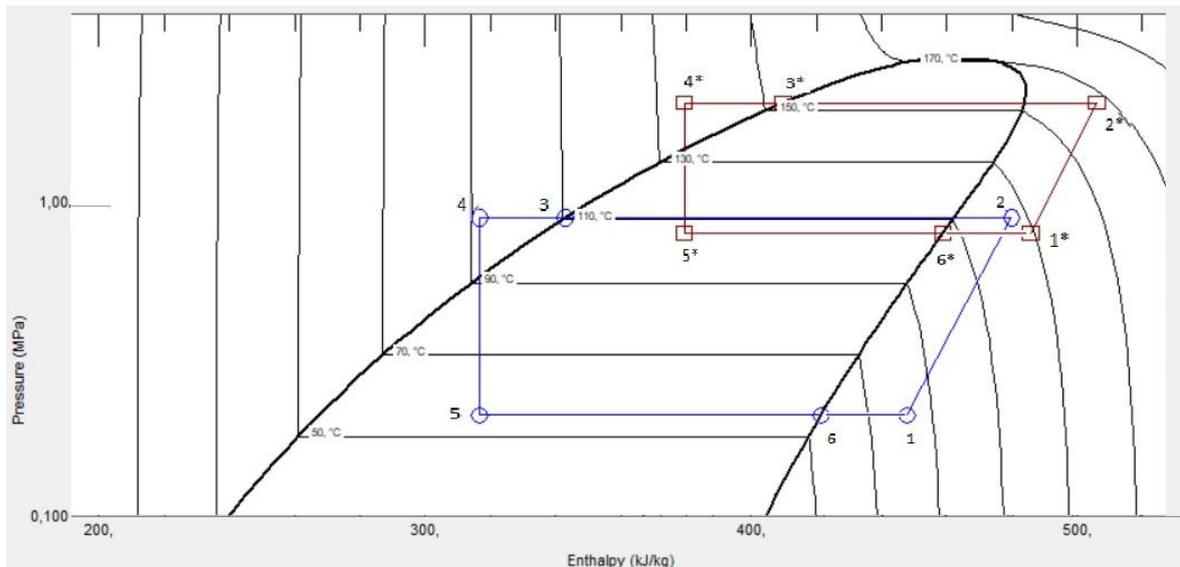


Figura 56 - Diagramma p-h con cicli HS ed LS implementati in REFPROP

- L'evaporatore è uno degli scambiatori fondamentali della pompa di calore, nel quale il fluido di processo condenserà cedendo calore al fluido refrigerante, che si ipotizza completamente evaporato all'uscita; il calore scambiato risulterà:

$$Q_{evap} = \dot{m}_{fluido-processo} \cdot (h_{fluido-in} - h_{fluido-out}) \quad (6.2)$$

$$Q_{evap} = \dot{m}_{LS} \cdot (h_6 - h_5) \quad (6.3)$$

con Q_{evap} il calore scambiato all'evaporatore, $\dot{m}_{fluido-processo}$ portata fluido di processo utilizzata, \dot{m}_{LS} portata del fluido refrigerante nel ciclo a bassa pressione, h rappresenta il valore dell'entalpia nei corrispondenti punti riportati in pedice;

- IHX (internal heat exchanger), inserito all'interno del ciclo a bassa pressione, scambia calore sottoraffreddando il fluido da un lato e surriscaldandolo dall'altro:

$$Q_{IHX-LS} = \dot{m}_{LS} \cdot (h_1 - h_6) \quad (6.4)$$

$$Q_{IHX-LS} = \dot{m}_{LS} \cdot (h_3 - h_4) \quad (6.5)$$

con Q_{IHX-LS} il calore scambiato nello scambiatore IHX del ciclo a bassa pressione;

- Il compressore nel ciclo a bassa pressione fornisce lavoro come di seguito:

$$W_{LS} = \frac{\dot{m}_{LS} \cdot (h_2 - h_1)}{\eta_{isoLS}}$$

(6. 6)

con W_{LS} il lavoro svolto dal compressore del ciclo che lavora a pressione inferiore ed η_{isoLS} efficienza isoentropica del compressore;

- Lo scambiatore intermedio utilizzato per unire i due cicli LS e HS nella configurazione *TS Cascade*, chiamato infatti anche “scambiatore cascata”, condensa il fluido del ciclo inferiore a bassa pressione ed evapora il fluido ad alta pressione; anche in questo caso il fluido uscente si considera completamente evaporato:

$$Q_{cascata} = \dot{m}_{LS} \cdot (h_2 - h_3)$$

(6. 7)

$$Q_{cascata} = \dot{m}_{HS} \cdot (h_{6^*} - h_{5^*})$$

(6. 8)

con $Q_{cascata}$ il calore scambiato allo scambiatore intermedio che collega i due cicli, \dot{m}_{HS} portata del fluido refrigerante nel ciclo ad alta pressione;

- La valvola di laminazione, come ipotizzato, è considerata isoentalpica, per cui:

$$h_4 = h_5$$

(6. 9)

- Il compressore nel ciclo ad alta pressione fornisce lavoro come di seguito:

$$W_{HS} = \frac{\dot{m}_{HS} \cdot (h_{2^*} - h_{1^*})}{\eta_{isoHS}}$$

(6. 10)

con W_{HS} il lavoro svolto dal compressore del ciclo che lavora a pressione superiore ed η_{isoHS} efficienza isoentropica del compressore;

- Il condensatore è lo scambiatore dove condenserà il fluido refrigerante ad alta pressione cedendo il suo calore all'acqua per la produzione di vapore e si può scrivere:

$$Q_{cond} = \dot{m}_{HS} \cdot (h_{2^*} - h_{3^*}) \quad (6.11)$$

$$Q_{cond} = \dot{m}_{acqua} \cdot (h_{vapore} - h_{acqua}) \quad (6.12)$$

con Q_{cond} calore scambiato nel condensatore e ceduto all'acqua per la produzione di vapore, \dot{m}_{acqua} portata di acqua;

- La valvola di laminazione, come nel caso precedente, è considerata isoentalpica, per cui:

$$h_{4^*} = h_{5^*} \quad (6.13)$$

6.2.3 Cicli ideali in REFPROP

Prima dell'implementazione della pompa di calore in Aspen HYSYS, si sono realizzati i due cicli della configurazione in cascata in REFPROP, andando a descrivere il ciclo ideale, individuando pressioni e temperature di utilizzo. I fluidi elencati nel capitolo 5 (*tabella 1*), sono i refrigeranti che hanno riscontrato le efficienze più elevate per soluzioni ad alta temperatura, ma allo stesso tempo non tutti i fluidi possono essere utilizzati nel ciclo ad alta pressione in questo studio. La divisione tra i fluidi utilizzabili nel ciclo HS e quelli utilizzabili nel ciclo LS è dettata dalla temperatura critica degli stessi. Avendo come obiettivo la produzione di vapore a 4.5 barg, alla temperatura di 155.5°C e considerando un margine minimo di 5°C per lo scambio di calore nel condensatore, si avrà quindi bisogno di una temperatura di condensazione del refrigerante di 160.5°C. I refrigeranti che presentano una temperatura critica inferiore a 160.5°C non sono adatti per il ciclo ad alta pressione, quelli che mostrano una temperatura critica superiore possono essere presi in esami anche per il ciclo a pressione inferiore.

Inoltre, non tutti i fluidi della *tabella 1* sono stati analizzati, poiché si sono presi in considerazione solo fluidi con GWP circa pari a zero e ODP pressoché nullo e che presentavano dei valori elevati di COP negli studi analizzati in fase di ricerca. I fluidi utilizzati per questa analisi e suddivisi in base alla loro $T_{critica}$ sono riportati nella seguente tabella:

Tabella 3 - Suddivisione fluidi per cicli HS e LS

Ciclo HS e LS	$T_{critica}$ (°C)	Ciclo LS	$T_{critica}$ (°C)
HFO-1336mzz(Z)	171.4	HFO-1234ze(Z)	150.1
HCFO-1233zd(E)	166.5	HC-600a	134.9
HC-601	196.6		
HC-601a	187.8		

6.2.4 Specifiche dei fluidi refrigeranti

Di seguito vengono mostrate le specifiche dei fluidi refrigeranti che si sono ottenute tramite sviluppo dei cicli ideali in REFPROP.

Tabella 4 - Specifiche HFO-1336mzz(Z)

HFO-1336mzz(Z)						
LS						
	<i>Temperatura</i> (°C)	<i>Pressione</i> (Mpa)	<i>Densità</i> ($\frac{kg}{m^3}$)	<i>Entalpia</i> ($\frac{kJ}{kg}$)	<i>Entropia</i> ($\frac{kJ}{kg K}$)	<i>Stato – frazione di vapore</i>
1	87,04	0,21	12,21	452,65	1,78	Superheated
2	123,00	0,89	54,92	477,05	1,78	Superheated
3	110,00	0,89	1101,10	342,10	1,43	0
4	87,76	0,89	1184,60	310,90	1,35	Subcooled
5	55,00	0,21	47,67	310,90	1,36	0,28
6	55,00	0,21	13,81	421,45	1,69	1
HS						

	<i>Temperatura</i> (°C)	<i>Pressione</i> (Mpa)	<i>Densità</i> ($\frac{kg}{m^3}$)	<i>Entalpia</i> ($\frac{kJ}{kg}$)	<i>Entropia</i> ($\frac{kJ}{kg K}$)	<i>Stato – frazione di vapore</i>
1*	138,75	0,71	38,718	498,04	1,85	Superheated
2*	180,00	2,40	161,24	518,78	1,85	Superheated
3*	160,50	2,40	808,87	423,79	1,63	0
4*	135,99	2,40	1005,7	380,00	1,52	Subcooled
5*	100,00	0,71	107,15	380,00	1,54	0,41
6*	100,00	0,71	46,534	454,95	1,74	1

Tabella 5 - Specifiche HCFO-1233zd(E)

HCFO-1233zd(E)						
LS						
	<i>Temperatura</i> (°C)	<i>Pressione</i> (Mpa)	<i>Densità</i> ($\frac{kg}{m^3}$)	<i>Entalpia</i> ($\frac{kJ}{kg}$)	<i>Entropia</i> ($\frac{kJ}{kg K}$)	<i>Stato – frazione di vapore</i>
1	85,18	0,34	16,02	469,36	1,84	Superheated
2	130,00	1,29	62,72	497,56	1,84	Superheated
3	110,00	1,29	1013,10	341,51	1,43	0
4	103,24	1,29	1039,90	331,75	1,40	Subcooled
5	55,00	0,34	47,60	331,75	1,42	0,37
6	55,00	0,34	18,06	441,60	1,75	1
HS						
	<i>Temperatura</i> (°C)	<i>Pressione</i> (Mpa)	<i>Densità</i> ($\frac{kg}{m^3}$)	<i>Entalpia</i> ($\frac{kJ}{kg}$)	<i>Entropia</i> ($\frac{kJ}{kg K}$)	<i>Stato – frazione di vapore</i>
1*	127,89	1,04	48,52	499,57	1,85	Superheated
2*	180,00	3,28	182,16	522,60	1,85	Superheated
3*	160,50	3,28	696,88	428,71	1,64	0

4*	147,03	3,28	857,62	398,00	1,57	Subcooled
5*	100,00	1,04	107,29	398,00	1,58	0,50
6*	100,00	1,04	56,26	469,49	1,77	1

Tabella 6 - Specifiche HC-601

HC-601						
LS						
	<i>Temperatura</i> (°C)	<i>Pressione</i> (Mpa)	<i>Densità</i> ($\frac{kg}{m^3}$)	<i>Entalpia</i> ($\frac{kJ}{kg}$)	<i>Entropia</i> ($\frac{kJ}{kg K}$)	<i>Stato – frazione di vapore</i>
1	86,32	0,19	4,70	447,89	1,36	Superheated
2	122,00	0,74	19,18	502,34	1,36	Superheated
3	110,00	0,74	523,77	190,49	0,55	0
4	87,91	0,74	553,08	130,20	0,39	Subcooled
5	55,00	0,19	20,73	130,20	0,40	0,25
6	55,00	0,19	5,26	387,60	1,18	1
HS						
	<i>Temperatura</i> (°C)	<i>Pressione</i> (Mpa)	<i>Densità</i> ($\frac{kg}{m^3}$)	<i>Entalpia</i> ($\frac{kJ}{kg}$)	<i>Entropia</i> ($\frac{kJ}{kg K}$)	<i>Stato – frazione di vapore</i>
1*	143,15	0,59	13,71	555,69	1,51	Superheated
2*	180,00	1,90	50,33	603,93	1,51	Superheated
3*	160,50	1,90	438,57	344,43	0,92	0
4*	130,07	1,90	498,68	248,00	0,69	Subcooled
5*	100,00	0,59	52,590	248,00	0,70	0,29
6*	100,00	0,59	16,258	459,23	1,27	1

Tabella 7 - Specifiche HC-601a

HC-601a						
LS						
	<i>Temperatura</i> (°C)	<i>Pressione</i> (Mpa)	<i>Densità</i> ($\frac{kg}{m^3}$)	<i>Entalpia</i> ($\frac{kJ}{kg}$)	<i>Entropia</i> ($\frac{kJ}{kg K}$)	<i>Stato – frazione di vapore</i>
1	85,01	0,24	6,11	443,31	1,35	Superheated
2	120,00	0,89	23,96	494,28	1,35	Superheated
3	110,00	0,89	513,79	208,75	0,61	0
4	88,71	0,89	543,93	150,39	0,45	Subcooled
5	55,00	0,24	24,66	150,39	0,47	0,27
6	55,00	0,24	6,82	385,21	1,18	1
HS						
	<i>Temperatura</i> (°C)	<i>Pressione</i> (Mpa)	<i>Densità</i> ($\frac{kg}{m^3}$)	<i>Entalpia</i> ($\frac{kJ}{kg}$)	<i>Entropia</i> ($\frac{kJ}{kg K}$)	<i>Stato – frazione di vapore</i>
1*	143,19	0,72	16,95	553,36	1,52	Superheated
2*	180,00	2,22	61,35	598,67	1,52	Superheated
3*	160,50	2,22	418,86	365,51	0,98	0
4*	130,26	2,22	487,58	267,00	0,75	Subcooled
5*	100,00	0,72	59,759	267,00	0,76	0,31
6*	100,00	0,72	20,310	455,65	1,27	1

Tabella 8 - Specifiche HFO-1234ze(Z)

HFO-1234ze(Z)						
LS						
	<i>Temperatura</i> (°C)	<i>Pressione</i> (Mpa)	<i>Densità</i> ($\frac{kg}{m^3}$)	<i>Entalpia</i> ($\frac{kJ}{kg}$)	<i>Entropia</i> ($\frac{kJ}{kg K}$)	<i>Stato – frazione di vapore</i>
1	83,84	1,13	51,51	450,08	1,78	Superheated
2	125,00	3,03	151,45	470,94	1,78	Superheated
3	100,00	3,03	777,25	355,59	1,47	0
4	84,45	3,03	926,77	323,39	1,38	Subcooled
5	55,00	1,13	166,68	323,39	1,40	0,33
6	55,00	1,13	61,29	417,88	1,68	1

Tabella 9 - Specifiche HC-600a

HC-600a						
LS						
	<i>Temperatura</i> (°C)	<i>Pressione</i> (Mpa)	<i>Densità</i> ($\frac{kg}{m^3}$)	<i>Entalpia</i> ($\frac{kJ}{kg}$)	<i>Entropia</i> ($\frac{kJ}{kg K}$)	<i>Stato – frazione di vapore</i>
1	88,57	0,77	16,93	697,10	2,54	Superheated
2	131,00	2,38	58,03	746,74	2,54	Superheated
3	110,00	2,38	404,32	499,39	1,90	0
4	88,89	2,38	458,84	430,00	1,71	Subcooled
5	55,00	0,77	56,68	430,00	1,74	0,32
6	55,00	0,77	19,89	627,22	2,34	1

I diagrammi p-h relativi a questi fluidi sono riportati nell'appendice A.

6.3 Sviluppo della pompa di calore con il software HYSYS

Aspen HYSYS è un simulatore di processi chimici sviluppato da AspenTech utilizzato per modellare matematicamente i processi chimici, dalle operazioni unitarie agli impianti chimici completi e alle raffinerie. HYSYS è in grado di eseguire molti dei calcoli fondamentali dell'ingegneria chimica, compresi quelli relativi al bilancio di massa, bilancio energetico, equilibrio vapore-liquido, trasferimento di calore, trasferimento di massa, cinetica chimica, frazionamento e caduta di pressione. HYSYS è ampiamente utilizzato nell'industria e nel mondo accademico per la simulazione dinamica e stazionaria, la progettazione dei processi, la modellazione delle prestazioni e l'ottimizzazione degli stessi.

6.3.1 Lista componenti e scelta del "fluid package"

Il primo step per l'utilizzo del software HYSYS, e quindi per l'implementazione della pompa di calore, è quello di redigere una lista di componenti nell'apposita sezione. Questo software permette di scegliere i componenti dal suo database chiamato appunto "HYSYS Databanks", dove però non sono presenti tutti i fluidi refrigeranti in esame: questi, infatti, sono stati aggiunti andando a cercarli in base al loro peso molecolare, temperatura e pressione critica nella banca dati chiamata "Aspen Properties Databanks". I fluidi inseriti con questo metodo alternativo sono stati tutti i fluidi refrigeranti scelti che non rientrano nella categoria degli idrocarburi.

Il secondo step da affrontare è la scelta del "pacchetto termodinamico" adatto a descrivere i fluidi utilizzati nella simulazione. Il "fluid package" scelto ed utilizzato nelle simulazioni effettuate è quello che vede l'utilizzo dell'equazione di stato di Peng-Robinson.

L'equazione di stato Peng-Robinson (PR EOS) è stata sviluppata nel 1976 presso l'Università di Alberta da Ding-Yu Peng e Donald Robinson per soddisfare i seguenti obiettivi:⁴⁹

- I parametri dovrebbero essere esprimibili in termini di proprietà critiche e fattore acentrico.
- Il modello dovrebbe fornire una ragionevole precisione in prossimità del punto critico, in particolare per i calcoli del fattore di compressibilità e della densità del liquido.
- Le regole di miscelazione non dovrebbero impiegare più di un singolo parametro di interazione binaria, che dovrebbe essere indipendente da temperatura, pressione e composizione.
- L'equazione dovrebbe essere applicabile a tutti i calcoli di tutte le proprietà dei fluidi nei processi di gas naturale.

6.3.2 Schema di processo e ricerca della configurazione finale

Una volta caricato ed impostato i componenti e scelto il pacchetto termodinamico, si arriva allo step successivo, quello che vede la costruzione dello schema di processo. Le apparecchiature da aggiungere al flowsheet sono le stesse di cui si è parlato nei capitoli precedenti, ovvero:

- due compressori;
- cinque scambiatori di calore;
- due valvole di laminazione.

Nel ciclo ad alta pressione è richiesto dal software l'operatore Recycle che, come si può notare, è inserito nella corrente 2*; questo operatore viene utilizzato dal sistema per andare a regolare il flusso "ipotizzato" ottenendo, con alcune iterazioni automatiche, un flusso calcolato.

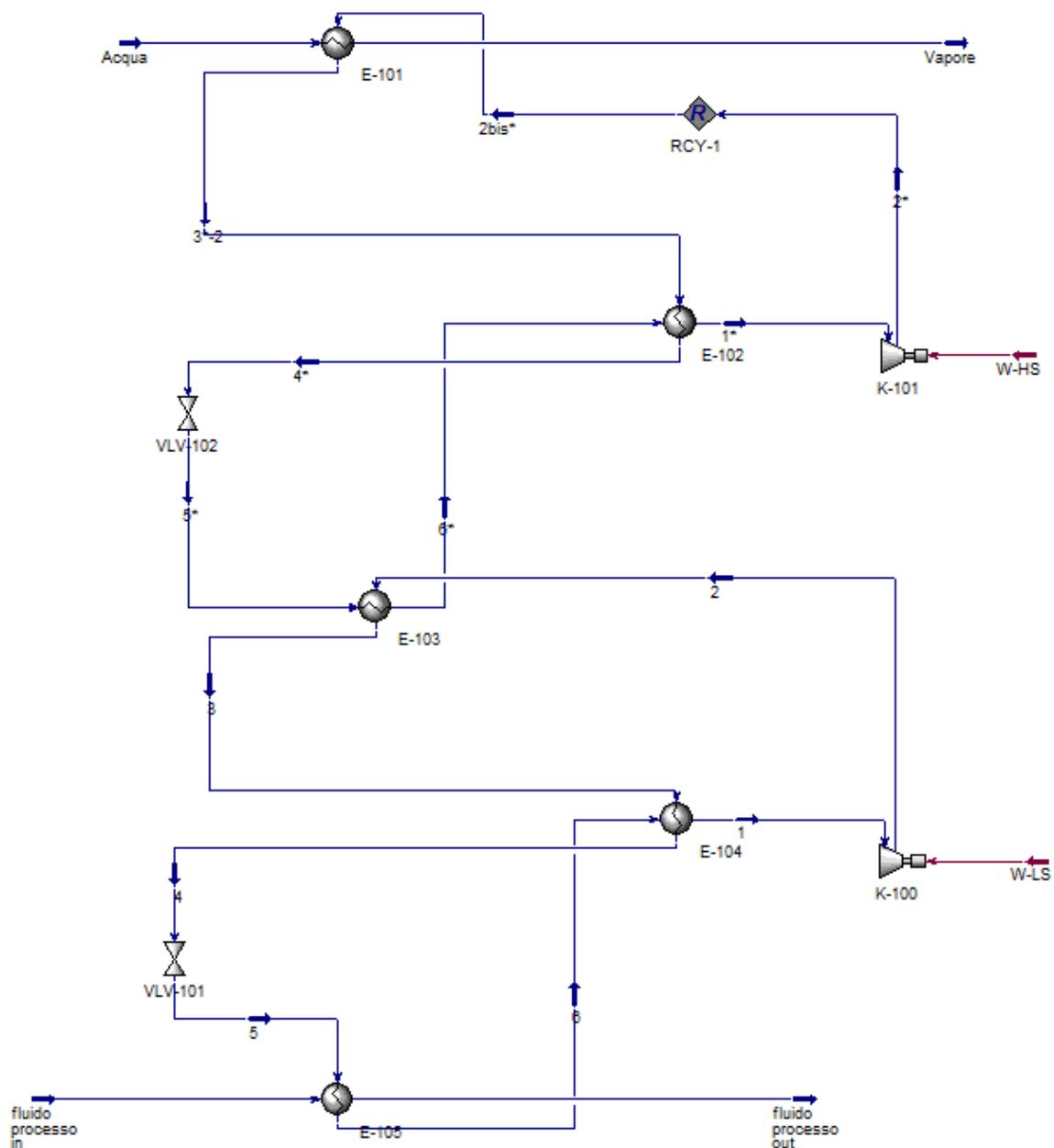


Figura 57 - Schema di processo in HYSYS con RCY-1 operatore Recycle

I vincoli utilizzati per la realizzazione dello schema di processo sono circa gli stessi utilizzati nella realizzazione del ciclo ideale in REFPROP; unica differenza con i precedenti è l'efficienza isoentropica dei due compressori. A differenza di una efficienza pari ad 1 come nel caso precedente, in questo caso si è utilizzata un'efficienza più reale, suggerita da HYSYS e pari a 0.75. Si è scelto questo valore volendo rimanere conservativi poiché, confrontando l'efficienza con diversi articoli in letteratura, ed anche con quella che si potrebbe stimare basandosi sul rapporto di

compressione, come da equazione utilizzata da Yang et al. [50], il valore sembrerebbe attestarsi intorno ad 0.8.

$$\eta_{iso} = 0.1090 \cdot (\ln(\gamma))^3 - 0.5247 \cdot (\ln(\gamma))^2 + 0.8577 \cdot \ln \gamma + 0.3727 \quad (6.14)$$

Si sono così realizzati i seguenti cicli con i differenti fluidi refrigeranti andando a formare diverse coppie di fluidi, così da poter analizzare quale coppia lavori meglio.

Tabella 10 - Coppie di fluidi differenti che sono state analizzate

Fluido LS	Fluido HS
HFO-1336mzz(Z)	HFO-1336mzz(Z)
HCFO-1233zd(E)	HCFO-1233zd(E)
HC-601	HC-601
HC-601a	HC-601a
HC-601a	HC-601
HC-601	HC-601a
HFO-1234ze(Z)	HC-601
HFO-1336mzz(Z)	HC-601
HC-600a	HC-601
HFO-1336mzz(Z)	HC-601a
HC-601	HFO-1336mzz(Z)
HC-601a	HFO-1336mzz(Z)

Una volta realizzati, i differenti cicli sono stati ottimizzati. Questa ottimizzazione si basa sul fatto che la temperatura intermedia, T_i , presa come descritta dall'equazione 6.1, è un valore di tentativo che ovviamente potrebbe non portare al ciclo più efficiente, quindi al valore di COP più elevato. Questo è dovuto dal fatto che il COP, come si è visto, si basa sulla potenza erogata dai compressori. Essa è ovviamente influenzata dal salto di pressione che questi devono far compiere al fluido, dipendendo quindi dal rapporto di compressione. I salti di pressione ai quali si

ottiene un COP maggiore andranno a determinare quindi la temperatura intermedia effettiva, propria di ogni ciclo, quindi di ogni coppia di fluidi esaminati. Per trovare la configurazione ottimale di ogni coppia di fluido è stata utilizzata la funzione “Case Studies” implementata nel software utilizzato. Questa permette di scegliere delle variabili indipendenti che possono variare in un range preimpostato e delle variabili dipendenti che saranno utilizzate per controllare alcune specifiche utilizzate per scegliere le iterazioni che soddisfano i vincoli richiesti: quanto descritto in seguito chiarisce il concetto.

Nei casi specifici sono state inserite, come variabili dipendenti, la pressione della corrente 2, della corrente 6* e la frazione di vapore della corrente 5. I dati di tutte le iterazioni effettuate sono stati riportati in file Excel dove sono state selezionate soltanto quelle che soddisfacevano i seguenti vincoli:

- $T_4 > T_1$ e $T_{4*} > T_{1*}$ per non avere presenza di incrocio termico in entrambi gli scambiatori IHX di bassa ed alta pressione;
- La differenza di temperatura, quindi il ΔT , tra T_3 e T_{6*} maggiore di 5°C;
- Il titolo di vapore delle correnti 6 e 6* pari ad 1, così che le correnti 1 e 1* siano sempre vapore surriscaldato per assicurare che i compressori non aspirino goccioline di liquido.

Tra le soluzioni che rispettavano questi vincoli è stata scelta la soluzione con il valore di COP maggiore. Ottenendo così i seguenti risultati:

Tabella 11 - Risultati COP delle pompe di calore con le differenti coppie di fluidi

Fluido LS	Fluido HS	COP
HFO-1336mzz(Z)	HFO-1336mzz(Z)	2.178
HCFO-1233zd(E)	HCFO-1233zd(E)	2.335
HC-601	HC-601	2.454
HC-601a	HC-601a	2.381
HC-601a	HC-601	2.431
HC-601	HC-601a	2.398
HFO-1234ze(Z)	HC-601	2.248

HFO-1336mzz(Z)	HC-601	2.377
HC-600a	HC-601	2.281
HFO-1336mzz(Z)	HC-601a	2.302
HC-601	HFO-1336mzz(Z)	2.336
HC-601a	HFO-1336mzz(Z)	2.339

Dai risultati si evince che il miglior valore di COP risulta essere la pompa di calore realizzata con l'HC-601 (n-pentano), sia per il ciclo a bassa pressione sia per quello ad alta pressione.

Si riportano quindi di seguito le specifiche delle correnti con il fluido scelto:

Tabella 12 - Specifiche correnti HC-601 configurazione finale

Corrente	Stato - Frazione di vapore	Temperatura (°C)	Pressione (Mpa)	Portata massica (kg/h)
1	Superheated	91.13	0.185	30050
2	Superheated	140.0	0.850	30050
3	0	116.7	0.850	30050
4	Subcooled	92.47	0.850	30050
5	0.2815	53.67	0.177	30050
6	1	53.67	0.177	30050
1*	Superheated	141.8	0.750	52670
2*	Superheated	179.0	2.00	52670
3*	0	162.9	2.00	52670
4*	Subcooled	143.6	2.00	52670
5*	0.3475	110.8	0.750	52670
6*	1	110.8	0.750	52670

Questa configurazione così realizzata porta alla produzione di **5335 kg/h** di vapore saturo a 4.5 barg. I due cicli di alta e bassa pressione, con queste specifiche portano al seguente diagramma p-h.

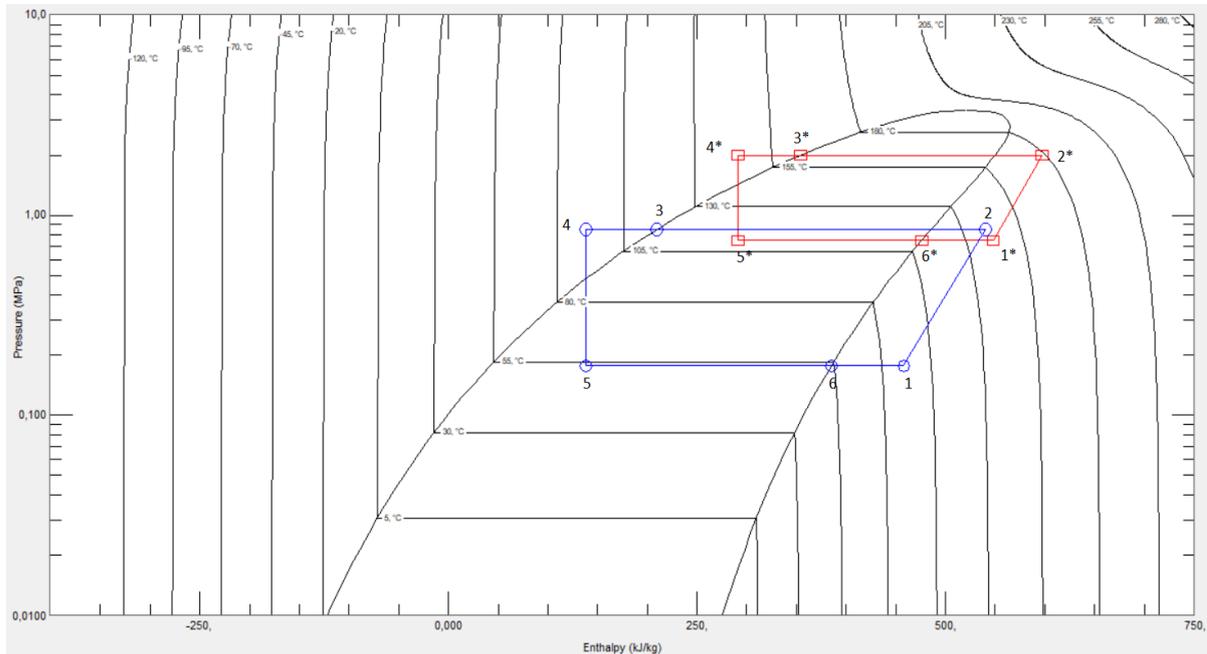


Figura 58 - Diagramma p-h della pompa di calore realizzata in HYSYS con HC-601

6.4 Apparecchiature per la realizzazione della pompa di calore

Compressori

Per identificare la tipologia di compressori che meglio si adatta alla soluzione scelta sono stati contattati dei fornitori, alcuni dei quali trattano direttamente gruppi frigoriferi e pompe di calore, altri invece sono produttori diretti di diverse tipologie di compressori. Le aziende contattate sono state: Clauger, Mayekawa MYCOM ed Howden.

Di seguito nella tabella le specifiche, prese da HYSYS, dei due compressori.

Tabella 13 - Specifiche compressori

<i>Compressore</i>	T_{in} (°C)	T_{out} (°C)	P_{in} (bar)	P_{out} (bar)	<i>Portata</i> <i>ingresso</i> $\left(\frac{m^3}{h}\right)$	<i>Portata</i> <i>uscita</i> $\left(\frac{m^3}{h}\right)$	<i>Potenza</i> <i>elettrica</i> (kW)
HS - K-101	141.8	179.0	7.5	20	2900	948	740
LS - K-100	91.13	140.0	1.77	8.5	6800	1415	697

Per il compressore del ciclo LS, quindi che lavora a pressioni e temperature minori, ovvero K-100 nello schema di processo, la scelta del compressore può ricadere su un compressore a vite; il mercato offre questa tipologia di macchine con range di funzionamento molto ampi: la potenza erogata nel nostro caso ricade perfettamente nel range delle potenze sviluppabili da questi compressori. Un accorgimento importante, per la soluzione di questo studio, è che il compressore rientri nella direttiva 2014/34/EU del parlamento Europeo, meglio conosciuto come direttiva ATEX, che riporta le direttive relative agli apparecchi e sistemi di protezione destinati a essere utilizzati in atmosfera potenzialmente esplosiva, come in questo caso dato l'utilizzo di un idrocarburo.⁵¹ Un esempio pratico è la pompa di calore sviluppata da IEA Technology Collaboration Programme on Heat Pumping

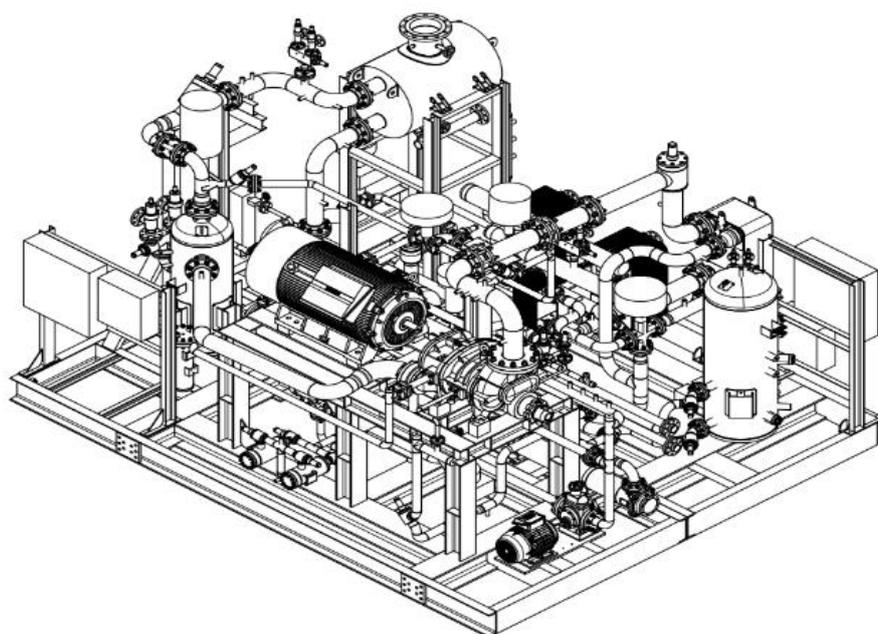


Figura 59 - Layout pompa di calore con compressore Mayekawa

Techologies (HPT TCP) in collaborazione con Mayekawa MYCOM; questa è stata progettata per la produzione di vapore a 145°C e va ad utilizzare un compressore a vite, ovviamente dell'azienda Mayekawa, di seguito si può notare il layout della pompa di calore realizzata.⁵²

Diversa risulta essere la situazione per il compressore del ciclo HS, poiché è stato riscontrato un vincolo tecnologico. Brunine et al. [53] ed Ommen et al. [54] hanno studiato il dominio di lavoro per la compressione di vapore nelle HTHP utilizzando diversi refrigeranti per temperature fino a 200°C. Hanno evidenziato i limiti delle tecnologie attualmente in commercio per elevate temperature ed elevate pressioni, che devono essere affrontati e superati con lo sviluppo tecnico.^{53,54} Essi hanno esaminato compressori di grandi produttori internazionali, per i quali erano disponibili i prezzi ed i limiti operativi, dove si è evidenziato che il degrado dell'olio lubrificante può porre limitazioni dovute alle alte temperature nel compressore: per ridurre l'usura e l'eccessivo degrado, le temperature di mandata dei compressori sono solitamente limitate a massimo 180°C.

Questa tesi è sostenuta anche da Kosmadakis et al. [42] che confermano il limite di temperatura al di sotto dei 180°C per l'olio lubrificante che solitamente risulta essere un poliestere.⁴²

Questo limite tecnologico è stato confermato anche dai fornitori contattati: anche se la temperatura di 180°C allo scarico non viene mai raggiunta, tutti hanno avuto difficoltà a individuare il giusto compressore che potesse essere usato con le specifiche di progetto. Durante lo sviluppo di questo studio si era cercato di rimanere al di sotto di questa temperatura limite; infatti, temperatura e pressione di mandata risultano essere, 179°C e 20 bar, tenendo sempre presente di aver utilizzato, durante la simulazione, un'efficienza dello 0.75. Gli stessi fornitori hanno però affermato che il limite attuale relativo alla temperatura di mandata nel futuro prossimo sarà superato poiché è il mercato che lo richiede: visto che le HTHP stanno diventando un argomento molto diffuso e centrale per un futuro verso la

decarbonizzazione, la ricerca tecnologica è ora indirizzata a superare i limiti delle macchine attuali, progettate in origine soprattutto per applicazioni frigorifere.

Scambiatori di calore

Gli scambiatori di calore sono stati dimensionati con il software HTRI, andando inserendo i fluidi utilizzati nello specifico scambiatore ed i dati in input richiesti dal software che possono essere le pressioni di lavoro, le temperature oppure i titoli di vapore nel caso di fluidi bifasici; si sono così effettuate diverse iterazioni per raggiungere il dimensionamento voluto. Sono stati dimensionati tre scambiatori di tipo kettle per E-101, quello che vede la produzione di vapore, E-103 per l'evaporazione del n-pentano del ciclo HS (con condensazione del fluido LS) ed E-105 per l'evaporazione del fluido LS; due fasci tubieri BEM per gli scambiatori IHX, ovvero E-102 presente nel ciclo HS ed E-104 nel ciclo LS. Il dimensionamento è stato effettuato secondo gli standard usati in azienda, dove il sovradimensionamento varia tra il 10 e 15% dell'area richiesta da calcolo.

Qui saranno riportate le specifiche rilevanti di questi scambiatori, mentre nell'appendice B si possono trovare i Data Sheet.

Tabella 14 - Dimensionamento scambiatori

Scambiatore - TEMA	Area (m²)	Diametro (m)	Lunghezza tubi (m)	Peso (kg)	Coefficiente di scambio U ($\frac{W}{m^2K}$)	LMTD (°C)	Calore scambiato Q (kW)
E-101 - BKU	771	1.60	4.267	23087	702	7.5	3630
E-102 - BEM	219	1.00	3.048	6150	268	20	1040
E-103 - BKU	644	1.35	5.486	18130	724	6.6	2763
E-104 - BEM	155	0.90	3.048	4000	173	25	585
E-105 - BKU	468	1.45	4.267	16200	821	6.2	2000

Il materiale che viene utilizzato per tutti gli scambiatori è l'acciaio al carbonio poiché non si hanno specifici problemi di corrosione o simili che richiederebbero invece l'utilizzo di acciaio INOX.

L'evaporatore di acqua per la produzione di vapore risulta essere quello che presenta le dimensioni più elevate, a causa soprattutto alla differenza media logaritmica, *LMTD*, tra i due fluidi non molto elevata; ciò è dovuto dal fatto che si è già alla pressione massima che porta ad avere in uscita dal compressore una temperatura di mandata poco minore di 180°C. Se il presente vincolo fosse abbattuto e superato, ci si potrebbe spingere a pressioni più alte e quindi a temperature più elevate: aumenterebbe il *LMTD*, ovviamente a discapito di COP, poiché per un salto di pressione maggiore, inevitabilmente dovrà essere erogata una maggior potenza dal compressore.

Valvole di laminazione

Per le valvole di laminazione non ci sono problemi per reperirle, ed essendo un'apparecchiatura statica e di dimensioni contenute il suo costo è ridotto. Per questi motivi non è stata fatta un'analisi dettagliata di queste.

6.5 Analisi ambientale

Per l'analisi ambientale nella situazione attuale di mix energetico (energia elettrica prodotta da fonti fossili ed energia rinnovabile) si è calcolata la quantità di CO₂ emessa (Carbon footprint) con la soluzione implementata, che vede una pompa di calore per la produzione di vapore, confrontandola, a parità di vapore prodotto, con l'utilizzo di una caldaia tradizionale alimentata a metano, valutando il quantitativo di combustibile che verrebbe utilizzato.

È stata così calcolata la quantità di CO₂ emessa relativa al consumo di energia elettrica: considerando le fonti energetiche primarie e l'efficienza relative alla centrale elettrica di stabilimento, il fattore di equivalenza per il Carbon Footprint è

pari a $0.328 \frac{\text{ton}_{CO_2}}{\text{MWh}}$. Sapendo che la potenza complessiva utilizzata dai due compressori equivale a 1440 kW, si è calcolata un'emissione annua (pari a 8760 ore/anno di lavoro) di CO₂ di 4137 tonnellate.

Per la stessa quantità di vapore prodotto con una caldaia tradizionale si valuta il consumo di metano per fornire la stessa quantità di calore da fornire all'acqua; il quantitativo di metano può essere così calcolato:

$$\dot{V}_{CH_4, reale} = \frac{Q_{cond}}{PCI_{CH_4}} \cdot \frac{1}{\eta_{caldaia}} \quad (6.15)$$

con $\dot{V}_{CH_4, reale}$ la portata volumetrica di metano reale, Q_{cond} il calore rilasciato nel condensatore E-101 pari a 3630 kW, PCI_{CH_4} rappresenta il valore del potere calorifico inferiore per il metano considerato pari a $8570 \frac{\text{kcal}}{\text{Nm}^3}$, mentre $\eta_{caldaia}$ il rendimento della caldaia è stato considerato pari a 0.85.

La quantità equivalente di CO₂ emessa è stata calcolata considerando la reazione di combustione da metano: $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$

Sono stati ottenuti valori di portata volumetrica di metano reale pari a $414 \frac{\text{Nm}^3}{h}$ ed una quantità di CO₂ emessa pari ad $7130 \frac{\text{ton}_{CO_2}}{\text{anno}}$. Il dato è perfettamente confrontabile con i dati riportati in letteratura che riportano l'emissione di CO₂ dalla combustione di metano ovvero $1.957 \frac{\text{ton}_{CO_2}}{\text{Nm}^3_{CH_4}}$.

I risultati evidenziano una conclusione molto importante: la soluzione studiata ed analizzata porta ad una riduzione di emissioni di anidride carbonica rispetto a un sistema tradizionale a caldaia di circa $3000 \frac{\text{ton}_{CO_2}}{\text{anno}}$. Con l'utilizzo futuro di energia elettrica da fonti rinnovabili, quindi con Carbon Footprint prossimo a zero, la riduzione di emissioni di CO₂ con sistemi elettrici, come la pompa di calore, sarà, nel caso specifico, pari a $7130 \frac{\text{ton}_{CO_2}}{\text{anno}}$.

Per indicare l'impatto ambientale complessivo di una macchina frigorifera, quindi anche di una pompa di calore, durante il suo funzionamento, si utilizza un altro indicatore ambientale, denominato Total Equivalent Warming Impact (TEWI). Il

TEWI tiene conto dell'impatto sul riscaldamento globale derivante dalle emissioni dirette e indirette ed è calcolato come somma di entrambi: l'effetto diretto del refrigerante rilasciato durante la vita del sistema e l'impatto indiretto delle emissioni di CO₂ derivanti dai combustibili fossili utilizzati per generare l'energia necessaria al funzionamento dell'apparecchiatura durante la sua vita. Il TEWI può essere calcolato utilizzando l'equazione seguente:

$$\begin{aligned} TEWI &= \text{emissioni dirette} + \text{emissioni indirette} = \\ &= (GWP \cdot L \cdot N + GWP \cdot m \cdot (1 - a)) + E_a \cdot \beta \cdot n \end{aligned}$$

(6. 16)

Dove:

L: percentuale di perdita annua di refrigerante nel sistema, in kg, presa come suggerito da esperti del settore del 5% · *m*;

m: massa totale del refrigerante caricato;

a: fattore di riciclo, in letteratura viene valutato pari ad 0.85 per la classe di idrocarburi;

N: vita del sistema, in anni: valore comune per queste apparecchiature è 15;

E_a: energia consumata, in kWh per anno

β: fattore di emissione di anidride carbonica, in $\frac{gCO_2}{kWh}$

n: tempo di funzionamento del sistema, in anni

I valori ottenuti, considerando il valore di GWP del n-pentano pari a 4, sono: per il TEWI diretto di 37 tonnellate di CO₂ e per quello indiretto pari a 4137 tonnellate, per un totale che fa risultare il valore di TEWI pari a 4174 tonnellate di anidride carbonica emessa. Si evince da questi valori che il parametro del TEWI indiretto è molto maggiore rispetto a quello diretto, questo è dovuto a due fattori: il primo che vede il valore di anidride carbonica emessa per unità di energia elevato: si auspica che questo cali drasticamente con il maggior utilizzo di energia elettrica da fonti rinnovabili; il secondo punto riguarda il valore di GWP basso per questo fluido che rende minimo il TEWI diretto.

6.6 Analisi economica

Per valutare i costi delle apparecchiature si è utilizzato un metodo che viene utilizzato in azienda per effettuare una prima valutazione dell'investimento. Partendo da un valore iniziale del costo dell'apparecchiatura viene tenuto conto di un coefficiente di installazione, dell'ingegneria e di una quota che va a considerare gli imprevisti, in modo da ottenere il costo finale dell'apparecchiatura installata (metodologia simile al Guthrie).

Per i compressori, i costi delle apparecchiature sono stati stimati considerando la potenza richiesta, confrontandoli con simili apparecchiature già presenti in impianto e acquistate in precedenza; come fatto presente queste apparecchiature devono essere certificate ATEX. Allo stesso modo sono stati stimati i costi di tre pompe che saranno utilizzate per il ricircolo del liquido non vaporizzato che viene reimpresso nei tre differenti kettle.

La valutazione del costo degli scambiatori invece si basa sul loro peso: ad oggi il costo di uno scambiatore in acciaio al carbonio è stimato in $15 \frac{\text{€}}{\text{kg}}$.

Il coefficiente di installazione è stato preso pari a 3 per i compressori, mentre è stato valutato più elevato e pari ad 4 per scambiatori e pompe; questo coefficiente è stato usato per risalire al costo dell'apparecchiatura montata con una semplice moltiplicazione con il costo dell'apparecchiatura. Il costo relativo alla progettazione, valutato insieme ai costi di cantiere, è stato considerato pari al 35% del costo dell'apparecchiatura montata mentre la quota di imprevisti è stata considerata del 20%, sempre del costo dell'apparecchiatura montata.

Il costo del refrigerante è considerato trascurabile poiché presente anche all'interno dello stabilimento.

Apparecchiature	Costo apparecchiatura	Coefficiente installazione	Costo apparecchiatura montata	Ingegneria + cantiere	Imprevisti	Totale
Compressore LS K-100	500.000 €	3	1.500.000 €	525.000 €	300.000 €	2.325.000 €
Compressore HS K-101	500.000 €	3	1.500.000 €	525.000 €	300.000 €	2.325.000 €
Condensatore E-101	470.000 €	4	1.880.000 €	658.000 €	376.000 €	2.914.000 €
IHX HS E-102	90.000 €	4	360.000 €	126.000 €	72.000 €	558.000 €
Scambiatore cascata E-103	370.000 €	4	1.480.000 €	518.000 €	296.000 €	2.294.000 €
IHX LS E-104	60.000 €	4	240.000 €	84.000 €	48.000 €	372.000 €
Evaporatore E-105	330.000 €	4	1.320.000 €	462.000 €	264.000 €	2.046.000 €
Pompa 1	30.000 €	4	120.000 €	42.000 €	24.000 €	186.000 €
Pompa 2	30.000 €	4	120.000 €	42.000 €	24.000 €	186.000 €
Pompa 3	30.000 €	4	120.000 €	42.000 €	24.000 €	186.000 €
TOTALE						
INVESTIMENTO						13.392.000 €

Figura 60 - Stima investimento per la pompa di calore sviluppata

Il totale del costo di investimento calcolato risulta essere di 13.392.000 €.

Una volta effettuata la stima dell'investimento si è potuto andare a calcolare il VAN, Valore Attuale Netto; questo rappresenta la somma algebrica dei flussi di cassa originati da un progetto, attualizzati sulla base del tasso di rendimento.

Il VAN è stato quindi calcolato per confronto con la produzione di vapore da una caldaia tradizionale a metano, valutando quindi anche l'investimento che non viene effettuato per la stessa. Il costo preliminare di una caldaia a metano con la giusta potenza per la produzione di $5000 \frac{kg}{h}$ di vapore risulta essere di circa 2.000.000 €. Questo costo viene quindi sottratto all'investimento ottenuto in precedenza, ottenendo un delta investimento pari a 11.392.000 €.

Sono stati poi valutati i costi variabili: in questa voce rientrano i costi per l'energia elettrica per i compressori ed i costi evitati se si fosse utilizzato metano per la caldaia. Le emissioni in atmosfera di biossido di carbonio incidono sui costi variabili (Carbon Tax): sono stati quindi ovviamente valutati i costi relativi alle emissioni descritte nel paragrafo precedente, tenendo in considerazione quelle emesse per la produzione di energia elettrica e quelle evitate dalla combustione di metano. Oltre a queste voci, è stata presa in esame anche la portata di acqua di raffreddamento non più utilizzata per condensare la corrente di processo. Quindi a parità di portata del fluido di processo, poiché come detto in precedenza non è stata considerata l'intera portata, che viene condensata nella pompa di calore: la portata di acqua di raffreddamento che viene risparmiata corrisponde a $21550 \frac{kg}{h}$.

Si riportano i dati utilizzati per effettuare questa analisi, forniti direttamente da Versalis:

- Per il prezzo del metano è stato fornito il dato di $450 \frac{\text{€}}{\text{ton}_{OCE}}$ (OCE = Olio Combustibile Equivalente; 1 kg OCE = 10000 kcal) che corrisponde ad $0.45 \frac{\text{€}}{\text{Nm}^3}$;
- Per l'energia elettrica si ha il prezzo di $110 \frac{\text{€}}{\text{MWh}}$;
- Il prezzo (Carbon Tax) delle emissioni di CO₂ è di $100 \frac{\text{€}}{\text{ton}_{CO_2}}$;
- Il prezzo dell'acqua di raffreddamento equivale a $50 \frac{\text{€}}{1000\text{m}^3}$.

Ottenendo una differenza dei costi variabili sopra descritti di 406.000 € annui. Per il calcolo del VAN è stato considerato un tasso di interesse dell'8%, l'ammortamento effettuato su 10 anni ed un percentuale di tasse pari al 50%. Il valore del VAN è stato calcolato con la seguente formula:

$$VAN = \sum \frac{VA}{(1+i)^{anno}}$$

(6.17)

Il risultato risulta essere negativo e pari ad -8.447.581 €.

Questo dato era atteso: il motivo è legato principalmente a due fattori:

- 1) le pompe di calore ad alta temperatura non hanno ancora un mercato e quindi i costi di investimento sono attualmente elevatissimi;
- 2) il costo dell'energia elettrica è attualmente funzione del costo delle fonti fossili (metano, petrolio, carbone): in futuro, il costo dell'energia elettrica da fonti rinnovabili sarà decisamente inferiore e slegato dal costo delle fonti fossili, con conseguente vantaggio dei sistemi che utilizzeranno energia elettrica rispetto a fonti fossili primarie

Ad oggi quindi si può dire che il risultato positivo che queste tecnologie apportano risulta essere maggiormente dal punto di vista ambientale.

7. Analisi di sensitività

L'analisi di sensitività in ambito tecno-economico permette di valutare la variazione degli economics di un progetto (ad esempio il costo di investimento, i costi variabili, ed il VAN) al variare di alcuni parametri definiti nelle basi di progetto (le basi di progetto sono l'insieme dei dati di input che definiscono i parametri chiave di una iniziativa industriale); con lo stesso criterio si può fare un'analisi di sensitività ambientale. Per il Caso Studio analizzato nel *Capitolo 6* sono state studiate due nuove soluzioni, una che vede la corrente di processo condensare a 80°C ed un'altra che vede la stessa corrente condensare a 100°C. Chiaramente, diminuendo il salto di temperatura tra la sorgente fredda (la corrente di processo) e la corrente calda (il vapore d'acqua da produrre), aumenterà di conseguenza il COP teorico della pompa di calore (in pratica, a parità di calore ceduto al fluido caldo, si riduce il salto di pressione, quindi la potenza e la taglia, dei compressori della pompa di calore). Queste nuove soluzioni sono state implementate tenendo fissa la portata di vapore prodotto (quindi il calore ceduto al condensatore della pompa di calore).

L'analisi di sensitività termodinamica è stata integrata con una più specificatamente economica variando anche i costi per energia elettrica e Carbon Tax per le emissioni di CO₂, basandosi su previsioni al 2050 rispettivamente comunicate da IRENA⁵⁵ (International Renewable Energy Agency) e IEA⁵⁶ (International Energy Agency). Sono stati variati, nell'analisi, anche i costi di investimento: la situazione attuale vede infatti dei prezzi molto elevati a causa della pandemia e del conflitto tra Russia e Ucraina: in futuro si attendono costi delle materie prime e dell'energia in calo, con conseguenti costi di investimento inferiori rispetto ad oggi

L'energia elettrica presa come riferimento sarà solo energia da fonti rinnovabili: questo, oltre ad abbattere i costi della stessa, fa sì che le emissioni di CO₂ siano ridotte ed approssimabili a zero.

Nell'analisi, le due nuove soluzioni studiate (80°C e 100°C della sorgente fredda), sono state messe a confronto con la soluzione studiata al Cap. 6.

Con la stessa procedura descritta nel *capitolo 6* si sono realizzati i calcoli per le due nuove soluzioni; per queste è stata utilizzata la stessa configurazione in cascata, quindi con lo stesso numero di apparecchiature; a differenza del Caso Studio base, è stata analizzata solamente la soluzione con il fluido refrigerante che aveva portato a valori ottimali il COP per il caso studio: si è quindi considerato il n-pentano, ovvero HC-601. Le specifiche di tutte le correnti sono riportate nell'*appendice C*, le tabelle dei valori dell'investimento ed il calcolo del VAN sono riportate nell'*appendice D*. Si può notare come varia il COP:

Tabella 15 - COP a differenti T di condensazione

Caso	COP
Caso Studio Base	2.45
Condensazione a 80°C	2.82
Condensazione a 100°C	3.45

Si nota la differenza di questi valori anche dall'istogramma sottostante:

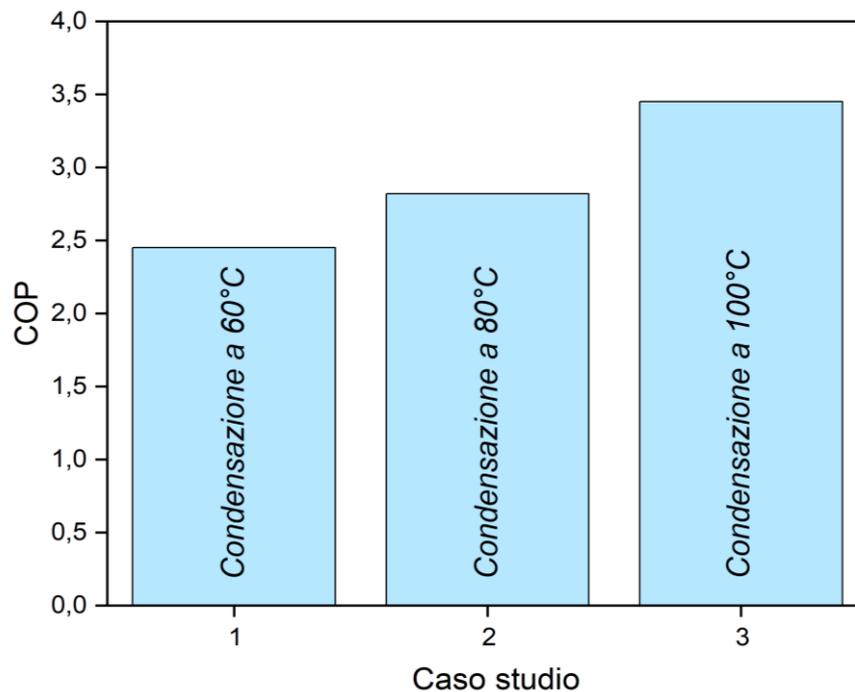


Figura 62 - Confronto COP

Come ci si aspettava, i COP delle due nuove soluzioni sono maggiori del COP visto nel caso studio al *Capitolo 6* (che era pari ad 2.45) poiché i salti di temperatura si riducono. Possiamo notare come varia questo valore in percentuale, dal Caso Studio Base al caso della condensazione a 80°C si ha un aumento del 15.1%, mentre confrontandolo con la condensazione a 100°C si arriva ad un aumento molto elevato che equivale al 40.8%. Mentre se si confrontano i due nuovi casi si ottiene un incremento del 22.3% in favore del caso che vede la condensazione alla temperatura più elevata. Inoltre nel caso studiato si è andati a considerare la stessa configurazione di due cicli in cascata anche per i nuovi casi, si potrebbe pensare, visti i salti termici minori, di valutare configurazioni monostadio, che potrebbe influenzare valori di COP ed aspetto economico della soluzione, con una richiesta di un minor numero di apparecchiature.

Analisi ambientale

Per l'analisi ambientale, si può affermare che, effettuando e valutando tutte le soluzioni con la stessa quantità di vapore prodotta, ovviamente sempre a 4.5 barg e 155.5°C, si ottiene la stessa quantità di CO₂ emessa dalla eventuale caldaia a metano che equivale a $7130 \frac{\text{ton}_{\text{CO}_2}}{\text{anno}}$; mentre, considerando 100% energia da fonti rinnovabili per questa analisi di sensitività, la quantità di biossido di carbonio sarà pari a zero. Se invece si vanno a considerare le emissioni attuali provenienti dal mix di energia utilizzato si avrebbero $3500 \frac{\text{ton}_{\text{CO}_2}}{\text{anno}}$ per il caso studiato con la condensazione ad 80°C e $2800 \frac{\text{ton}_{\text{CO}_2}}{\text{anno}}$ emesse per il caso che vede la condensazione a 100°C.

È possibile anche andare a calcolare il TEWI per queste soluzioni. Queste, mostrando il valore di TEWI indiretto pari a zero, poiché viene calcolato sulla quantità di CO₂ emessa per la produzione di energia elettrica che viene utilizzata, presentano valori di questo coefficiente molto bassi rispetto al valore calcolato nel Caso Studio base.

Tabella 16 - TEWI dei differenti casi

Caso energia rinnovabile	TEWI (ton_{CO_2})	TEWI (ton_{CO_2})
	Con fonti rinnovabili	Con mix di energia attuale
Condensazione a 60°C	37	4174
Condensazione a 80°C	32.1	3555
Condensazione a 100°C	32.5	2904

In tutti e tre i casi studiati si ha una riduzione maggiore del 99% del TEWI.

Nel seguente diagramma si nota la grande differenza con il Caso Studio base, dove le emissioni di anidride carbonica per la produzione di energia elettrica influenzano molto il TEWI.

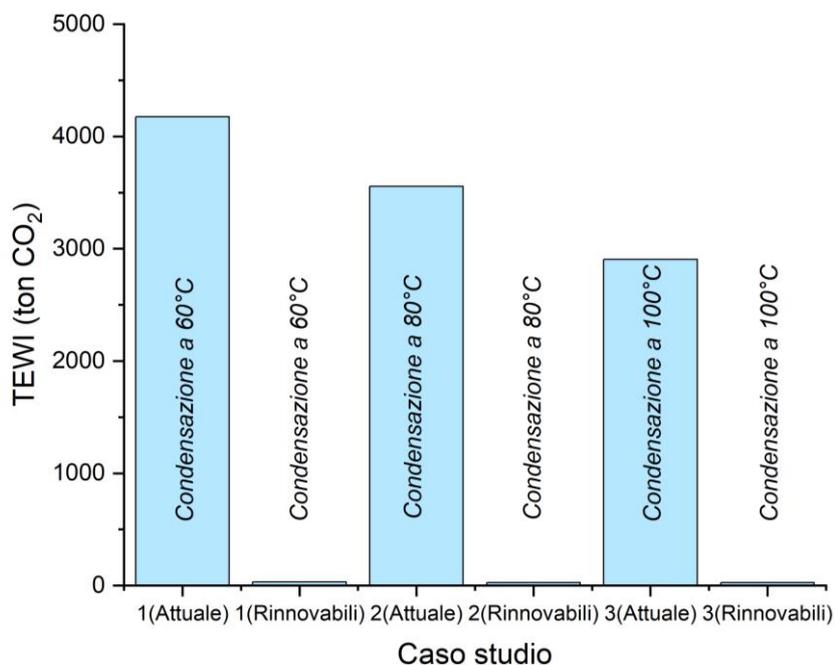


Figura 63 - Confronto TEWI

Analisi economica

Per quanto riguarda l'analisi economica, si riportano i dati che sono stati utilizzati per effettuare questa analisi; sono indicati solo i dati utilizzati in questo nuovo caso, per il metano, non avendo stime al 2050 si è lasciato il prezzo utilizzato in

precedenza di $0.45 \frac{\text{€}}{\text{Nm}^3}$, anche se si presuppone che questo aumenti e sarebbe un fattore ulteriore a supporto dell'analisi effettuata.

- Costo di uno scambiatore in acciaio al carbonio pari a $12 \frac{\text{€}}{\text{kg}}$;
- Per l'energia elettrica il prezzo al 2050 previsto da IRENA è di $31 \frac{\text{€}}{\text{MWh}}$;
- Il prezzo delle emissioni di CO₂ (Carbon Tax) previsto da IEA al 2050 è di $167 \frac{\text{€}}{\text{tonCO}_2}$.

In questo modo, dopo un dimensionamento di massima degli scambiatori di calore, sempre utilizzando il software HTRI, si è proceduto al calcolo del valore dell'investimento futuro, che possiamo notare in *tabella 17*: come atteso, questo è sicuramente minore del caso base, per i motivi descritti all'inizio del capitolo; inoltre si nota un calo dell'investimento all'aumentare della temperatura di condensazione poiché la potenza che i compressori devono fornire è minore, dato il minor salto di pressione: ciò porta ad un costo minore delle apparecchiature.

Tabella 17 - Investimento valutato per i differenti casi

Caso studio	Investimento totale
Caso Studio Base	13.392.000 €
Condensazione a 60°C	10.404.000 €
Condensazione a 80°C	9.443.000 €
Condensazione a 100°C	8.482.000 €

Dal Caso Studio Base si ha una diminuzione del 22.3% considerando la stessa temperatura di condensazione ma valutando l'investimento al 2050, una diminuzione del 29.5% rispetto al caso con condensazione a 80°C e si arriva ad una riduzione dell'investimento di 36.7% rispetto al caso con condensazione a 100°C.

Nel diagramma si nota la differenza tra tutti e quattro i casi studio esaminati: situazione Attuale (Caso Base del Cap. 6) e situazione futura a costi investimento ridotti e con Energia da fonti rinnovabili.

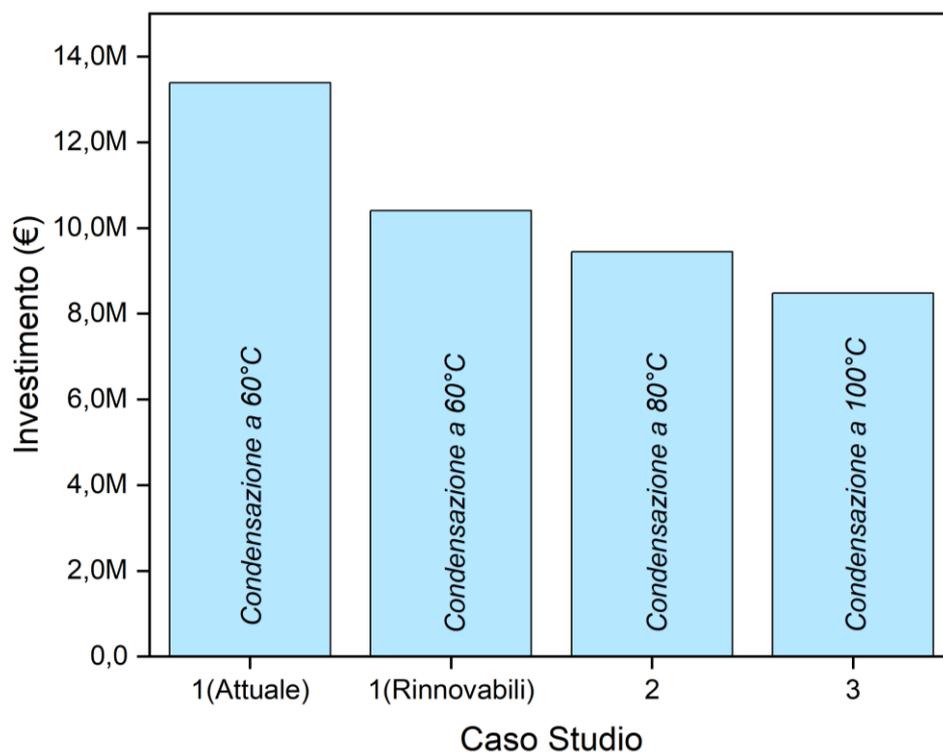


Figura 64 - Differenza investimento

Con lo stesso metodo già utilizzato per la valutazione del Valore Attuale Netto, è stato calcolato il VAN anche per questi differenti casi (situazione futura a costi investimento ridotti e con Energia da fonti rinnovabili), ottenendo i seguenti valori:

Tabella 18 - VAN valutato per i differenti casi

Caso studio	VAN
Caso Studio Base	-8.447.581 €
Condensazione a 60°C	335.635 €
Condensazione a 80°C	1.047.351 €
Condensazione a 100°C	1.860.613 €

Si passa da un VAN negativo di circa otto milioni di euro del caso precedente a VAN positivi. Questo è dovuto sia per il costo di investimento minore dato da un costo minore delle materie prime e dell'energia, sia, e soprattutto, per i minori costi variabili; questi, infatti, sono fortemente influenzati dal costo della CO₂ non emessa,

che passa da 100 a $167 \frac{\text{€}}{\text{tonCO}_2}$, e dal costo dell'energia elettrica che passa da 110 a $31 \frac{\text{€}}{\text{MWh}}$. I costi variabili (al 2050) hanno i seguenti nuovi valori:

Tabella 19 - Delta costi variabili valutati per i differenti casi

Caso studio	Delta costi variabili
Caso Studio Base	406.000 €
Condensazione a 60°C	2.292.688 €
Condensazione a 80°C	2.320.000 €
Condensazione a 100°C	2.380.000 €

È possibile vedere la differenza del VAN e dei delta costi variabili anche nel seguente grafico:

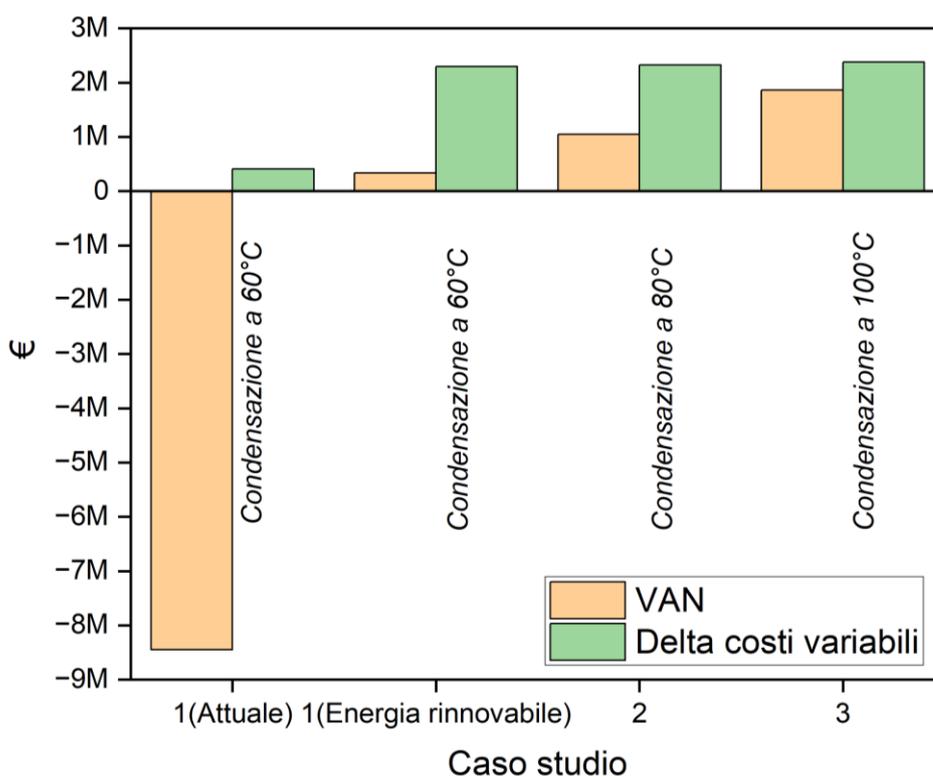


Figura 65 - Differenza del VAN e delta costi variabili dei differenti casi

8. Conclusioni

Lo studio di tesi effettuato in collaborazione con Versalis S.p.A. aveva l'obiettivo di valutare gli aspetti tecno-economici e ambientali di un recupero di calore da cascami termici industriali tramite pompa di calore ad alta temperatura (HTHP), per produzione di vapore d'acqua a 4.5 barg (corrispondenti a circa 155°C) a più elevato contenuto entalpico rispetto alla sorgente (cascami termici). Il vapore d'acqua, come è noto, è un fluido di servizio molto utilizzato nell'industria di processo.

Sono state prese in esame diverse configurazioni trovate in letteratura per la realizzazione di una HTHP; questa attenta analisi ha portato alla scelta della soluzione, denominata *TS Cascade*, che vede due cicli in cascata collegati da uno scambiatore di calore intermedio, che funge da condensatore per il ciclo a bassa pressione e da evaporatore per il ciclo ad alta pressione; entrambi presentano anche un IHX (uno scambiatore interno al ciclo) per migliorare l'efficienza globale della configurazione. Inoltre, sempre da articoli di letteratura, si sono evidenziati diversi fluidi refrigeranti (rispettosi delle più stringenti normative ambientali) che possono lavorare ad alta temperatura e allo stesso tempo mostrano un buon rendimento termodinamico.

I fluidi individuati sono stati poi studiati andando a realizzare, come primo step, dei cicli ideali con l'utilizzo del software REFPROP e, come secondo step, andando a implementare la configurazione scelta nel software HYSYS. Qui è stata scelta la soluzione che, con i giusti salti di pressione effettuati nei compressori per ogni specifico fluido, ha portato al valore di COP più elevato: ne è risultato un COP massimo pari a 2.45, utilizzando come fluido il n-pentano, in sigla HC-601.

Una volta scelta la soluzione ottimale, sono stati contattati fornitori di compressori ed effettuato il dimensionamento degli scambiatori di calore con il software HTRI;

è stato valutato poi l'impatto ambientale ed effettuata un'analisi economica del sistema a pompa di calore per la produzione di vapore rispetto ad una comune caldaia a metano per lo stesso servizio.

Come si evince dal *Capitolo 6*, quindi dal Caso Studio Base preso in esame per la produzione di vapore a 4.5 barg e 155.5°C con l'utilizzo di una pompa di calore, si può dire che, ad oggi, si possono evidenziare alcuni aspetti positivi e altri da migliorare. Sicuramente l'aspetto positivo riguarda l'impatto ambientale, poiché l'utilizzo di queste tecnologie porta ad una forte riduzione dell'emissione di anidride carbonica (soprattutto se si utilizza energia elettrica da fonti rinnovabili); allo stesso tempo, questi sistemi permettono di valorizzare del calore a bassa temperatura (60°C nel Caso Studio Base) che l'industria di processo ad oggi dissipa nell'ambiente, perdendone il contenuto entalpico; va segnalato che il mercato non è purtroppo ancora in grado di offrire, per alcune condizioni di lavoro, le idonee apparecchiature (compressori con elevata temperatura massima di mandata): c'è fiducia, tra gli operatori del settore, che si possa superare tale limite tecnologico nel breve periodo. Se l'analisi ambientale ha portato a risultati positivi, non si può dire la stessa cosa di quella economica: essa evidenzia un costo di investimento elevato, dato sia dal periodo storico in cui ci troviamo, sia dal fatto che le HTHP non sono disponibili oggi in commercio su larga scala; inoltre, il mix di energia elettrica ad oggi disponibile vede una grande quota proveniente da fonti fossili e una minore proveniente da fonti rinnovabili: questo causa un elevato prezzo dell'energia e non permette di ridurre significativamente le emissioni.

Nel *Capitolo 7* sono stati confrontati due nuovi casi, che vedono il fluido che cede calore condensare a 80°C e 100°C, con il Caso Studio Base, dove il fluido condensa a 60°C.

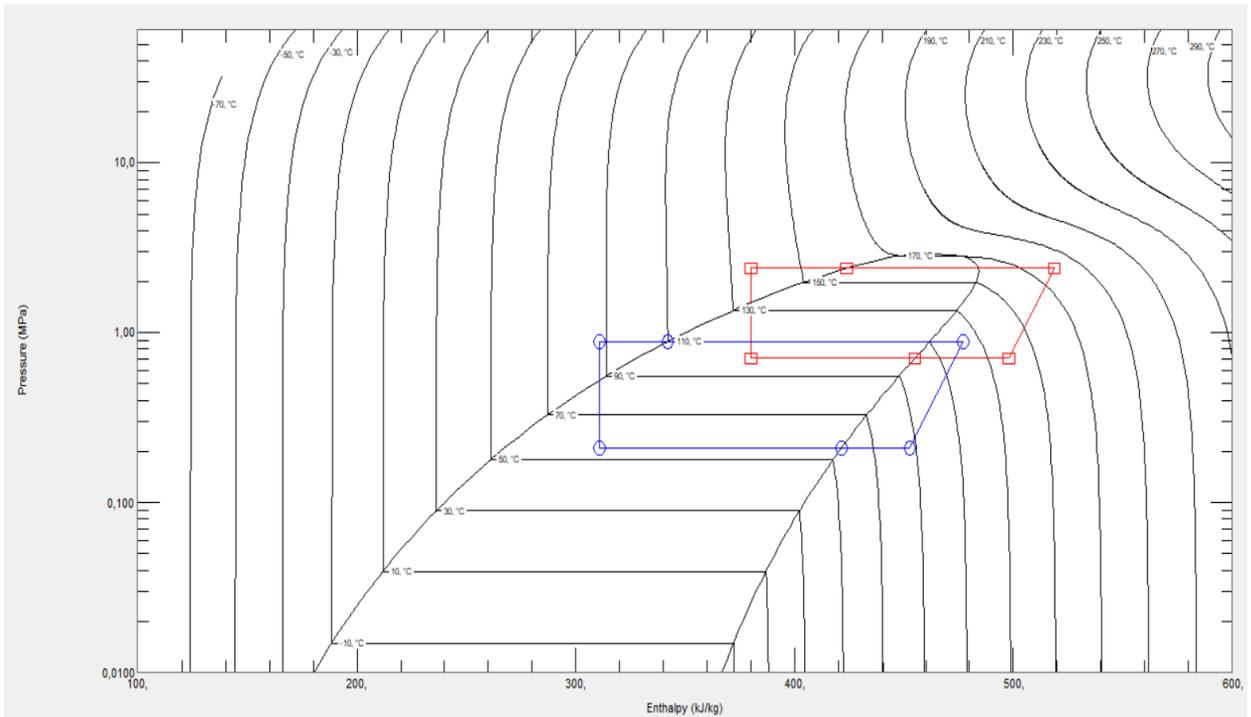
È stata effettuata un'analisi di sensitività in ottica futura, prendendo in riferimento valori ambientali ed economici al 2050, dove si nota come un costo minore di investimento (legato sia alla riduzione del costo dell'energia e delle materie prime,

sia per un'economia di scala dei sistemi HTHP), insieme a dei costi di esercizio minori (basati su prezzi bassi dell'energia elettrica proveniente da fonti rinnovabili), uniti all'aumento della Carbon Tax, portano, per effetto sinergico, a dei risultati positivi sia dal punto di vista economico, che ambientale.

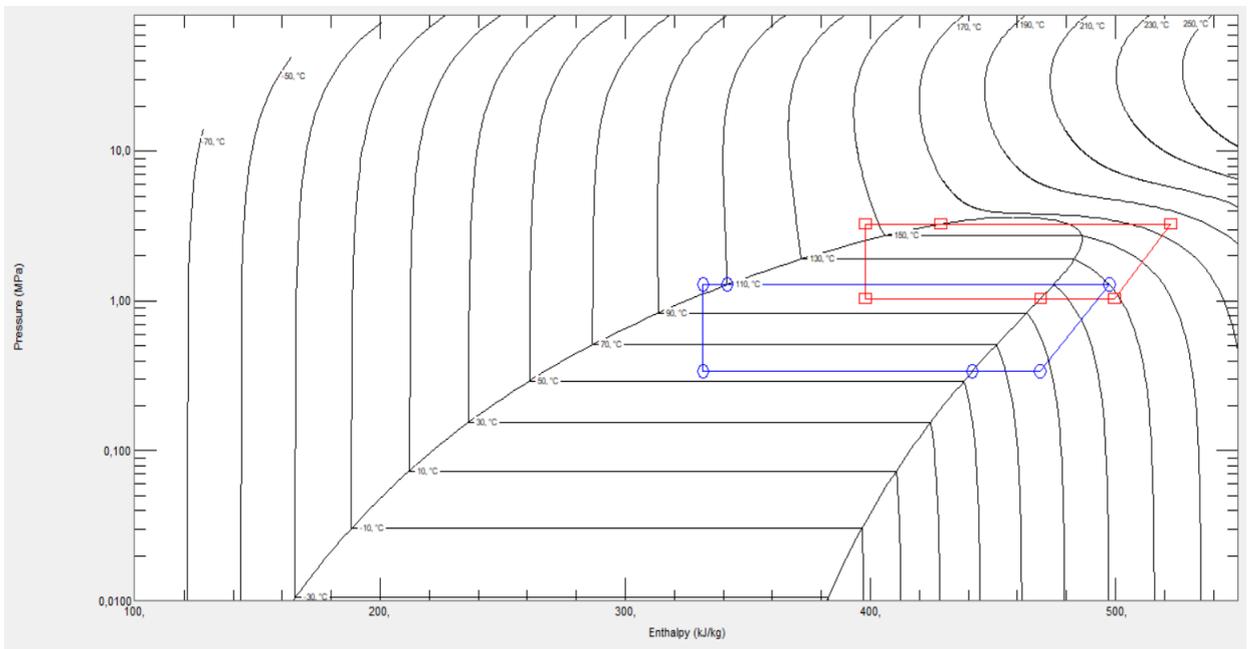
In conclusione, la pompa di calore studiata nel Caso Base apporta sicuramente benefici dal punto di vista ambientale e può giocare un ruolo centrale nella decarbonizzazione dei processi chimici. In futuro miglioramenti saranno presenti anche dal punto di vista economico grazie all'utilizzo di energia proveniente da fonti rinnovabili.

Appendici

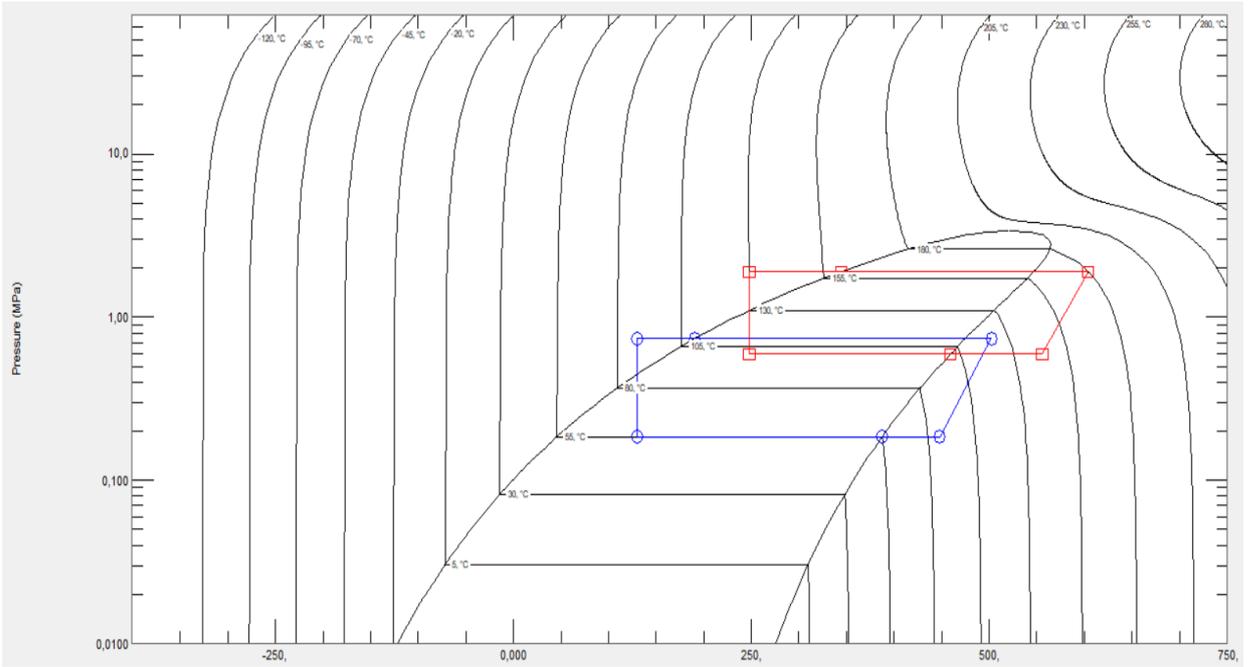
Appendice A: diagrammi termodinamici delle varie configurazioni studiate



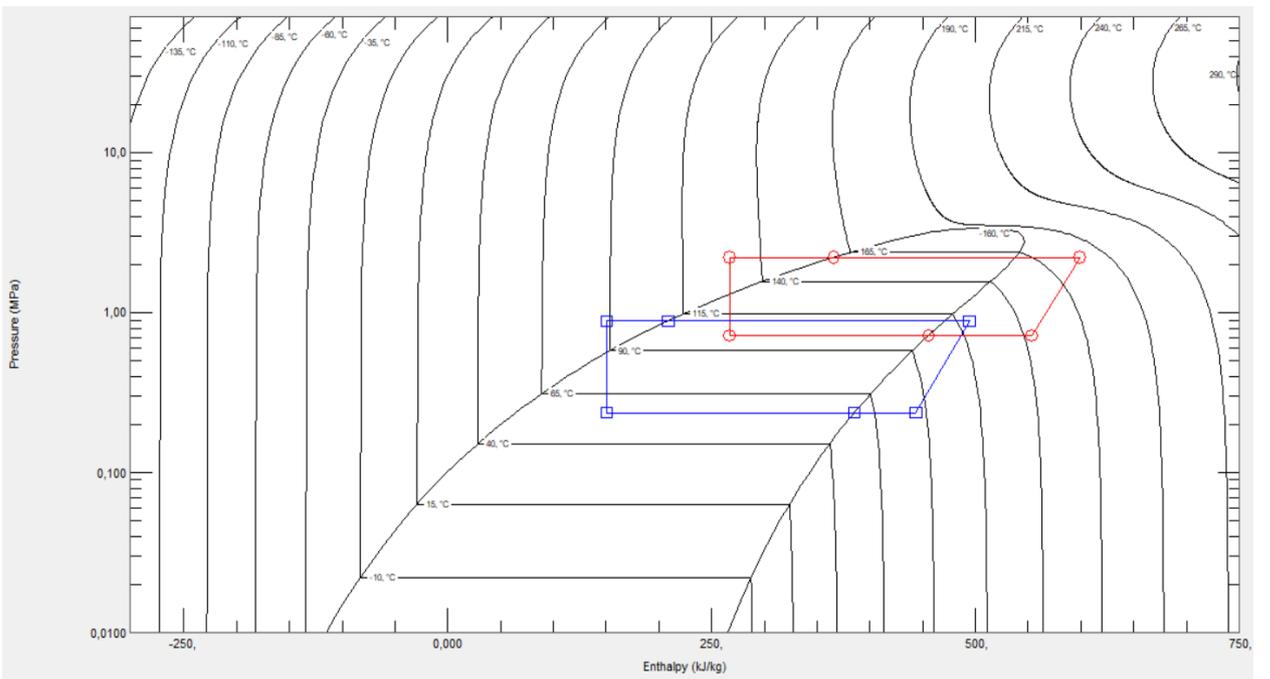
Appendice A - Figura 1 - Diagramma p-h HFO-1336mzz(Z)



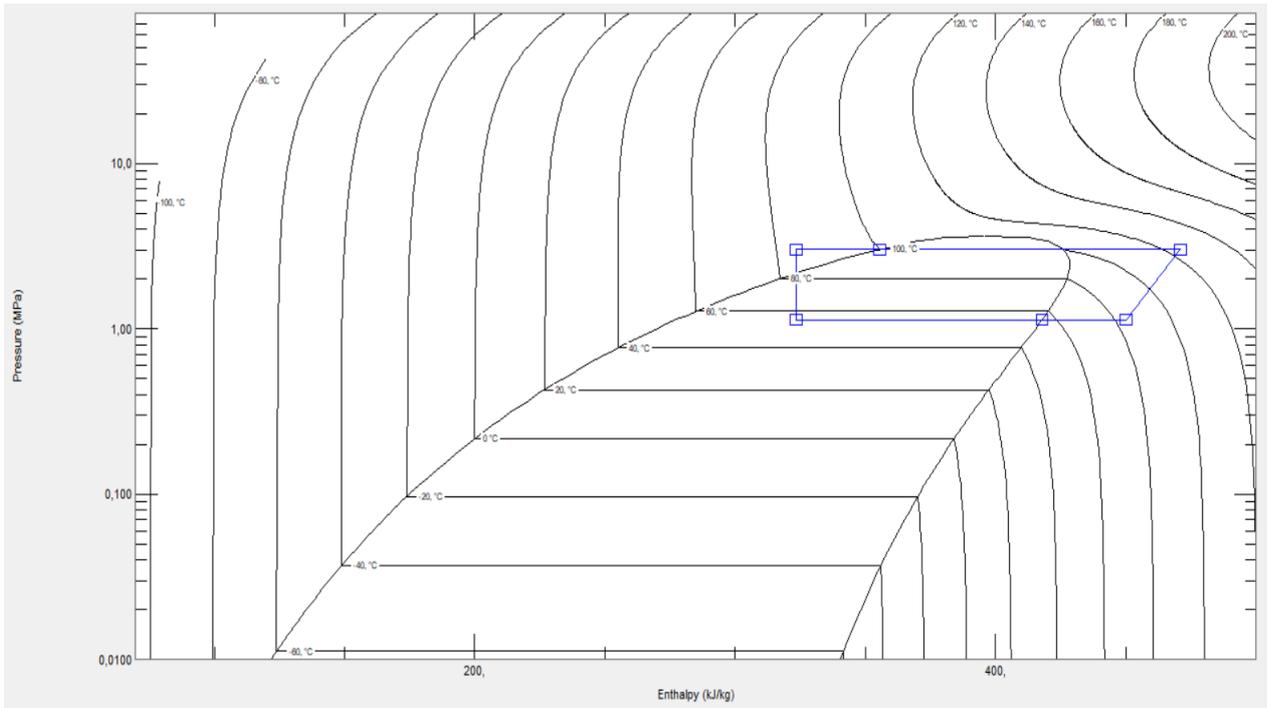
Appendice A - Figura 2 - Diagramma p-h HCFO-1233zd(E)



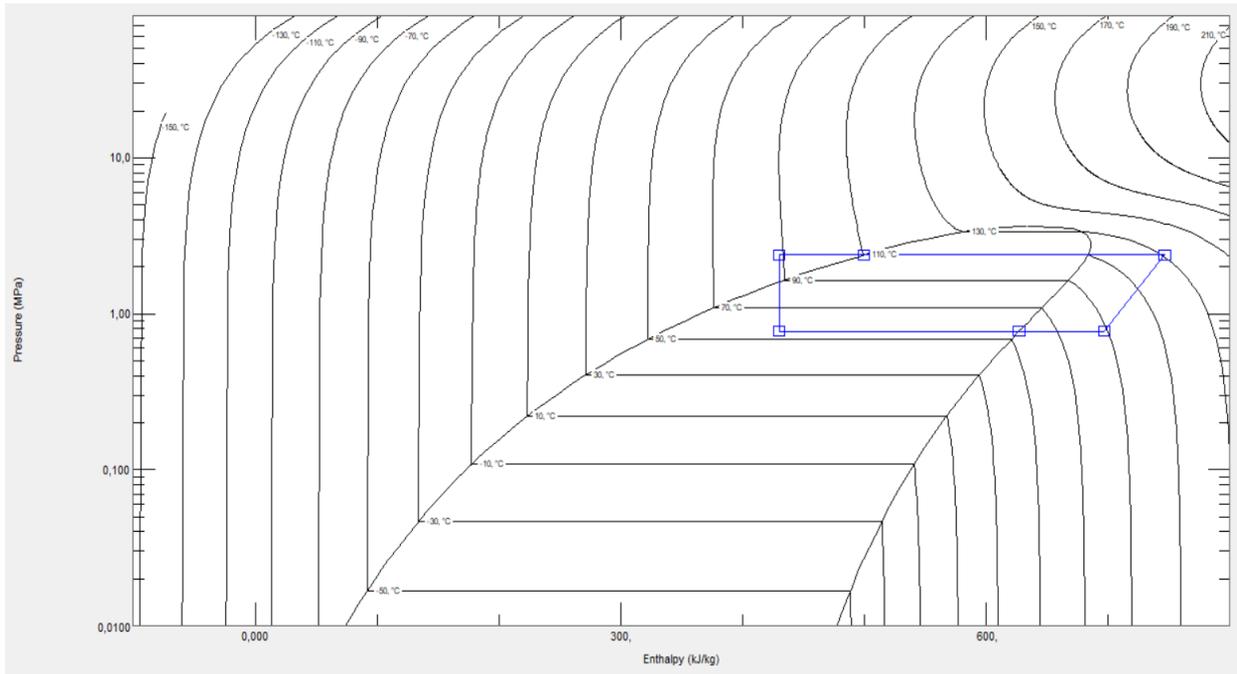
Appendice A - Figura 3 - Diagramma p-h HC-601



Appendice A - Figura 4 - Diagramma p-h HC-601a

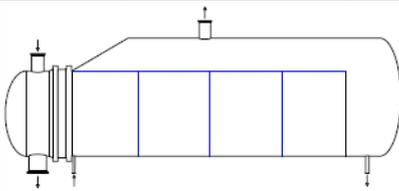


Appendice A - Figura 6 - Diagramma p-h HFO-1234ze(Z)

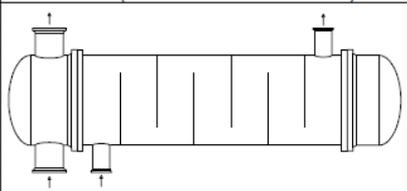


Appendice A - Figura 5 - Diagramma p-h HC-600a

Appendice B: Data Sheet scambiatori di calore

		HEAT EXCHANGER RATING DATA SHEET						Page 1			
		Released to the following HTRI Member Company:						SI Units			
Service of Unit			Item No.								
Type	BKU	Orientation	Horizontal	Connected In	1 Parallel	1 Series					
Surf/Unit (Gross/Eff)	807,79 / 771,24	m2	Shell/Unit	1	Surf/Shell (Gross/Eff)	807,79 / 771,24	m2				
PERFORMANCE OF ONE UNIT											
Fluid Allocation			Shell Side			Tube Side					
Fluid Name			Acqua			HC-601					
Fluid Quantity, Total			1,8949			14,560					
Vapor (In/Out)			0,00			80,00					
Liquid			100,00			20,00					
Temperature (In/Out)			100,00			155,46					
Density			958,57			2,9189 V/L 911,84					
Viscosity			0,2819			0,0142 V/L 0,1756					
Specific Heat			4,2156			2,4469 V/L 4,3249					
Thermal Conductivity			0,6780			0,0316 V/L 0,6829					
Critical Pressure											
Inlet Pressure			566,67			2000,0					
Velocity						0,14					
Pressure Drop, Allow/Calc						16,863					
Average Film Coefficient			3956,3			1391,3					
Fouling Resistance (min)			0,000086			0,000086					
Heat Exchanged			3,6284 MegaWatts			MTD (Corrected) 7,5 C					
Transfer Rate, Service			625,43 W/m2-K			Calculated 701,66 W/m2-K					
						Overdesign 12,19 %					
						Clean 813,52 W/m2-K					
CONSTRUCTION OF ONE SHELL				Sketch (Bundle/Nozzle Orientation)							
				Shell Side		Tube Side					
Design Pressure				517,11 kPaG		2137,4					
Design Temperature				132,22 C		210,00					
No Passes per Shell				1		2					
Flow Direction				Upward		Downward					
Connections		In mm	1 @ 35,052	1 @ 202,72							
Size & Rating		Out mm	1 @ 202,72	1 @ 304,80							
		Liq. Out mm	1 @ 52,502	1 @							
Tube No.	2106,0	OD	25,400 mm	Thk(Avg)	2,769 mm	Length	4,267 m	Pitch	31,750 mm	Tube pattern	30
Tube Type	Plain		Material	Carbon steel		Pairs seal strips	0				
Shell ID	1600,0 mm		Kettle ID	2219,5 mm		Passlane Seal Rod No.	0				
Cross Baffle Type	Support		%Cut (Diam)								
Spacing(c/c)	1368,9 mm		Inlet	mm		Impingement Plate	Circular plate				
Rho-V2-Inlet Nozzle	4012,0 kg/m-s2		Shell Entrance	666,48 kg/m-s2		Shell Exit	4,72 kg/m-s2				
			Bundle Entrance	kg/m-s2		Bundle Exit	kg/m-s2				
Weight/Shell	23087 kg		Filled with Water	44272 kg		Bundle	17157 kg				
Notes: Supports/baffle space = 3. (Lining materials are listed on the next page.)						Thermal Resistance, %		Velocities; m/s		Flow Fractions	
						Shell	17,74	Shellside	0,14	A	0,000
						Tube	64,49	Tubeside	0,46	B	1,000
						Fouling	13,75	Crossflow	0,11	C	0,000
						Metal	4,02	Window	0,00	E	0,000
										F	0,000

Appendice B - Figura 1 - Data Sheet condensatore E-101

HTRI		HEAT EXCHANGER RATING DATA SHEET						Page 1			
		Released to the following HTRI Member Company:						SI Units			
Service of Unit				Item No.							
Type	BEM			Orientation	Horizontal		Connected In	1 Parallel 1 Series			
Surf/Unit (Gross/Eff)	227,93 / 218,67		m ²	Shell/Unit	1		Surf/Shell (Gross/Eff)	227,93 / 218,67 m ²			
PERFORMANCE OF ONE UNIT											
Fluid Allocation			Shell Side			Tube Side					
Fluid Name			HC 601 liq sottoraffreddato HS			HC 601 vap surriscaldato HS					
Fluid Quantity, Total			kg/s			13,900					
Vapor (In/Out)			wt%			0,00		0,00		100,00	
Liquid			wt%			100,00		100,00		0,00	
Temperature (In/Out)			C			163,00		142,90		110,80	
Density			kg/m ³			437,77		474,32		21,041	
Viscosity			mN-s/m ²			0,0638		0,0772		0,0096	
Specific Heat			kJ/kg-C			3,7739		3,3447		2,3078	
Thermal Conductivity			W/m-C			0,0711		0,0759		0,0245	
Critical Pressure			kPa								
Inlet Pressure			kPa			2000,0				750,00	
Velocity			m/s					0,18		5,50	
Pressure Drop, Allow/Calc			kPa					3,248		4,911	
Average Film Coefficient			W/m ² -K			902,70				516,06	
Fouling Resistance (min)			m ² -K/W			0,000086				0,000086	
Heat Exchanged			1,0389 MegaWatts		MTD (Corrected)		20,4 C		Overdesign 15,11 %		
Transfer Rate, Service			232,68 W/m ² -K		Calculated		267,83 W/m ² -K		Clean 282,36 W/m ² -K		
CONSTRUCTION OF ONE SHELL						Sketch (Bundle/Nozzle Orientation)					
Design Pressure			kPaG			Shell Side		Tube Side			
Design Temperature			C			2137,4		758,42			
No Passes per Shell						1		2			
Flow Direction						Upward		Upward			
Connections		In	mm		1 @ 154,05		1 @ 304,80				
Size & Rating		Out	mm		1 @ 154,05		1 @ 304,80				
		Liq. Out	mm		@		1 @				
Tube No.	1071,0	OD	22,225	mm	Thk(Avg)	2,108	mm	Length	3,048	m	
Tube Type	Plain		Material		Carbon steel			Pairs seal strips	0		
Shell ID	1000,0		mm		Kettle ID		mm			Passlane Seal Rod No.	0
Cross Baffle Type	Perpend. Single-Seg.		%Cut (Diam)		20			Impingement Plate	None		
Spacing(c/c)	417,74		mm		Inlet	417,74		mm		No. of Crosspasses	7
Rho-V2-Inlet Nozzle	1270,4	kg/m-s ²		Shell Entrance		1094,7		kg/m-s ²		Shell Exit	1010,3
				Bundle Entrance		386,23		kg/m-s ²		Bundle Exit	356,47
Weight/Shell	6150,4	kg		Filled with Water		9351,9		kg		Bundle	3891,0
Notes:						Thermal Resistance, %		Velocities; m/s		Flow Fractions	
						Shell		29,67		Shellside	
						Tube		64,05		Tubeside	
						Fouling		5,15		Crossflow	
						Metal		1,13		Window	
										A	
										B	
										C	
										E	
										F	

Appendice B - Figura 2 - Data Sheet IHX HS E-102



HEAT EXCHANGER RATING DATA SHEET
Released to the following HTRI Member Company:

Service of Unit		Item No.					
Type	BKU	Orientation	Horizontal	Connected In	1 Parallel	1 Series	
Surf/Unit (Gross/Eff)	660,95 / 644,64	m2	Shell/Unit	1	Surf/Shell (Gross/Eff)	660,95 / 644,64	m2
PERFORMANCE OF ONE UNIT							
Fluid Allocation		Shell Side			Tube Side		
Fluid Name		HC-601 HS			HC-601 LS		
Fluid Quantity, Total		21,099			8,2164		
Vapor (In/Out)		34,00			100,00		
Liquid		66,00			0,00		
Temperature (In/Out)		109,83			140,00		
Density		21,418 V/L 522,13			21,596		
Viscosity		0,0096 V/L 0,1052			0,0103		
Specific Heat		2,3104 V/L 2,9423			2,4152		
Thermal Conductivity		0,0244 V/L 0,0850			0,0281		
Critical Pressure							
Inlet Pressure		759,92			850,00		
Velocity					0,28		
Pressure Drop, Allow/Calc					10,551		
Average Film Coefficient		2197,3			1893,7		
Fouling Resistance (min)		m2-K/W 0,000086			0,000086		
Heat Exchanged		2,7630 MegaWatts		MTD (Corrected) 6,6 C		Overdesign 11,73 %	
Transfer Rate, Service		647,66 W/m2-K		Calculated 723,60 W/m2-K		Clean 843,17 W/m2-K	
CONSTRUCTION OF ONE SHELL				Sketch (Bundle/Nozzle Orientation)			
Design Pressure		kPaG 758,42		Tube Side 827,37			
Design Temperature		C 260,00		171,11			
No Passes per Shell		1		2			
Flow Direction		Upward		Downward			
Connections		1 @ 254,51		1 @ 202,72			
Size & Rating		1 @ 304,80		1 @ 254,51			
Tube No.		1400,0		OD 25,400 mm		Thk(Avg) 2,769 mm	
Tube Type		Plain		Material Carbon steel		Pitch 31,750 mm	
Shell ID		1350,0 mm		Kettle ID 1895,2 mm		Tube pattern 30	
Cross Baffle Type		Support		%Cut (Diam)		Pairs seal strips 0	
Spacing(c/c)		1350,9 mm		Inlet mm		Passlane Seal Rod No. 0	
Rho-V2-Inlet Nozzle		2960,7 kg/m-s2		Shell Entrance 1739,1 kg/m-s2		Impingement Plate Circular plate	
Weight/Shell		18131 kg		Bundle Entrance kg/m-s2		No. of Crosspasses 1	
Notes: Supports/baffle space = 4.		Filled with Water		35963 kg		Shell Exit 46,23 kg/m-s2	
(Lining materials are listed on the next page.)				Bundle Exit kg/m-s2		Bundle 13315 kg	
		Thermal Resistance, %		Velocities; m/s		Flow Fractions	
		Shell 32,93		Shellside 0,28		A 0,000	
		Tube 48,86		Tubeside 0,92		B 1,000	
		Fouling 14,18		Crossflow 0,23		C 0,000	
		Metal 4,03		Window 0,00		E 0,000	
						F 0,000	

Appendice B - Figura 3 - Data Sheet Scambiatore cascata E-103



HEAT EXCHANGER RATING DATA SHEET
Released to the following HTRI Member Company:

Service of Unit		Item No.					
Type	BEM	Orientation	Horizontal	Connected In	1 Parallel	1 Series	
Surf/Unit (Gross/Eff)	159,31 / 154,99	m ²	Shell/Unit	1	Surf/Shell (Gross/Eff)	159,31 / 154,99	m ²
PERFORMANCE OF ONE UNIT							
Fluid Allocation		Shell Side			Tube Side		
Fluid Name		HC-601 liq sottoraffredato LS			HC-601 vap surriscaldato LS		
Fluid Quantity, Total		8,3000			8,3000		
Vapor (In/Out)		0,00			100,00		
Liquid		100,00			0,00		
Temperature (In/Out)		116,70			55,15		
Density		512,95			5,2734		
Viscosity		0,0988			0,0080		
Specific Heat		3,0115			1,8944		
Thermal Conductivity		0,0830			0,0171		
Critical Pressure							
Inlet Pressure		850,00			185,00		
Velocity					14,74		
Pressure Drop, Allow/Calc					5,692		
Average Film Coefficient		652,15			299,47		
Fouling Resistance (min)		0,000086			0,000086		
Heat Exchanged		0,5850 MegaWatts		MTD (Corrected)	24,9	C	Overdesign 14,21 %
Transfer Rate, Service		151,83 W/m ² -K		Calculated	173,41	W/m ² -K	Clean 179,29 W/m ² -K
CONSTRUCTION OF ONE SHELL				Sketch (Bundle/Nozzle Orientation)			
Design Pressure		Shell Side		Tube Side			
Design Temperature		148,89		121,11			
No Passes per Shell		1		2			
Flow Direction		Upward		Upward			
Connections		1 @ 102,26		1 @ 438,15			
Size & Rating		1 @ 102,26		1 @ 438,15			
Tube No.		655,00	OD	25,400	mm	Thk(Avg)	2,108
Tube Type		Plain		Material		Carbon steel	
Shell ID		900,00	mm	Kettle ID		mm	
Cross Baffle Type		Perpend.	Single-Seg.	%Cut (Diam)		25	
Spacing(c/c)		593,09	mm	Inlet		593,09	
Rho-V2-Inlet Nozzle		1991,0	kg/m-s ²	Shell Entrance		1040,1	
Weight/Shell		3999,0	kg	Filled with Water		6782,3	
Notes:		(Lining materials are listed on the next page.)		Thermal Resistance, %		Velocities; m/s	
				Shell		0,26	
				Tube		0,69	
				Fouling		0,32	
				Metal		0,70	
				Shellside		0,12	
				Tubeside		14,74	
				Crossflow		0,14	
				Window		0,24	
				A		0,073	
				B		0,757	
				C		0,038	
				E		0,131	
				F		0,000	

Appendice B - Figura 4 - Data Sheet IHX LS E-104

HTRI		HEAT EXCHANGER RATING DATA SHEET					Page 1	
		Released to the following HTRI Member Company:					SI Units	
Service of Unit			Item No.					
Type	BKU	Orientation	Horizontal	Connected In	1 Parallel	1 Series		
Surf/Unit (Gross/Eff)	480,44 / 468,35	m ²	Shell/Unit	1	Surf/Shell (Gross/Eff)	480,44 / 468,35	m ²	
PERFORMANCE OF ONE UNIT								
Fluid Allocation		Shell Side			Tube Side			
Fluid Name		HC-601			Fluido di processo			
Fluid Quantity, Total		11,434			3,0000			
Vapor (In/Out)		28,00			100,00			
Liquid		72,00			0,00			
Temperature (In/Out)		53,80			60,83			
Density		5,2097 V/L 589,74			0,3784			
Viscosity		0,0079 V/L 0,1690			0,0091			
Specific Heat		1,8880 V/L 2,5117			1,5695			
Thermal Conductivity		0,0169 V/L 0,1022			0,0223			
Critical Pressure								
Inlet Pressure		182,17			29,000			
Velocity					19,09			
Pressure Drop, Allow/Calc					1,409			
Average Film Coefficient		1324,0			2949,9			
Fouling Resistance (min)		m ² -K/W						
Heat Exchanged		2,0650 MegaWatts		MTD (Corrected)	6,2	C	Overdesign 14,84 %	
Transfer Rate, Service		715,37 W/m ² -K		Calculated	821,53	W/m ² -K	Clean 821,53 W/m ² -K	
CONSTRUCTION OF ONE SHELL				Sketch (Bundle/Nozzle Orientation)				
Design Pressure		kPaG		Shell Side		Tube Side		
Design Temperature		C		260,00		260,00		
No Passes per Shell		1		2				
Flow Direction		Upward		Downward				
Connections		In mm		1 @ 387,35		1 @ 844,55		
Size & Rating		Out mm		1 @ 488,95		1 @ 641,35		
		Liq. Out mm		1 @ 128,19		1 @		
Tube No.		1018,0	OD	31,750	mm	Thk(Avg)	2,769	
Tube Type		Plain		Material		Carbon steel		
Shell ID		1450,0		mm		Kettle ID		
Cross Baffle Type		Support		%Cut (Diam)		Impingement Plate		
Spacing(c/c)		1398,5		mm		No. of Crosspasses		
Rho-V2-Inlet Nozzle		521,13		kg/m-s ²		Shell Exit		
Weight/Shell		16201		kg		Filled with Water		
Notes: Supports/baffle space = 3.				36196		kg		
(Lining materials are listed on the next page.)				Bundle		10456		
				kg				
				Thermal Resistance, %		Velocities; m/s		
				Shell		62,05		
				Tube		33,73		
				Fouling		0,00		
				Metal		4,22		
				Shellside		0,39		
				Tubeside		19,09		
				Crossflow		0,32		
				Window		0,00		
				Flow Fractions				
				A		0,000		
				B		1,000		
				C		0,000		
				E		0,000		
				F		0,000		

Appendice B - Figura 5 - Data Sheet Evaporatore E-105

Appendice C: dati termodinamici refrigerante per la soluzione adottata

Appendice C - Tabella 1 - Specifiche correnti del fluido refrigerante HC-601 nella configurazione con fluido di processo condensante a 80°C

Corrente	Stato – Frazione di vapore	Temperatura (°C)	Pressione (Mpa)	Portata massica (kg/h)
1	Superheated	100.3	0.280	33630
2	Superheated	141.2	1.000	33630
3	0	124.7	1.000	33630
4	Subcooled	104.2	1.000	33630
5	0.2800	69.74	0.280	33630
6	1	69.74	0.280	33630
1*	Superheated	146.0	0.900	53390
2*	Superheated	177.0	2.000	53390
3*	0	162.9	2.000	53390
4*	Subcooled	146.2	2.000	53390
5*	0.3004	119.5	0.900	53390
6*	1	119.5	0.900	53390

Appendice C - Tabella 2 - Specifiche correnti del fluido refrigerante HC-601 nella configurazione con fluido di processo condensante a 100°C

Corrente	Stato – Frazione di vapore	Temperatura (°C)	Pressione (Mpa)	Portata massica (kg/h)
1	Superheated	110.2	0.470	35630
2	Superheated	137.3	1.050	35630
3	0	127.2	1.050	35630
4	Subcooled	113.3	1.050	35630
5	0.2100	90.08	0.470	35630
6	1	90.08	0.470	35630
1*	Superheated	147.0	0.950	55200
2*	Superheated	178.0	2.07	55200
3*	0	165.0	2.07	55200
4*	Subcooled	149.5	2.07	55200
5*	0.3164	122.2	0.950	55200
6*	1	122.2	0.950	55200

Appendice D: valore investimento e VAN

Apparecchiature	Costo apparecchiatura	Coefficiente installazione	Costo apparecchiatura montata	Ingengeria + cantiere	Imprevisti	Totale
Compressore LS K-100	500.000 €	3	1.500.000 €	525.000 €	300.000 €	2.325.000 €
Compressore HS K-101	500.000 €	3	1.500.000 €	525.000 €	300.000 €	2.325.000 €
Condensatore E-101	370.000 €	4	1.480.000 €	518.000 €	296.000 €	2.294.000 €
IHX HS E-102	100.000 €	4	400.000 €	140.000 €	80.000 €	620.000 €
Scambiatore cascata E-103	290.000 €	4	1.160.000 €	406.000 €	232.000 €	1.798.000 €
IHX LS E-104	60.000 €	4	240.000 €	84.000 €	48.000 €	372.000 €
Evaporatore E-105	260.000 €	4	1.040.000 €	364.000 €	208.000 €	1.612.000 €
Pompa 1	30.000 €	4	120.000 €	42.000 €	24.000 €	186.000 €
Pompa 2	30.000 €	4	120.000 €	42.000 €	24.000 €	186.000 €
Pompa 3	30.000 €	4	120.000 €	42.000 €	24.000 €	186.000 €
TOTALE INVESTIMENTO						11.904.000 €

Appendice D - Figura 1 - Investimento per la soluzione del Caso Studio Base con costi al 2050 per scambiatori

Apparecchiature	Costo apparecchiatura	Coefficiente installazione	Costo apparecchiatura montata	Ingengeria + cantiere	Imprevisti	Totale
Compressore LS K-100	450.000 €	3	1.350.000 €	472.500 €	270.000 €	2.092.500 €
Compressore HS K-101	450.000 €	3	1.350.000 €	472.500 €	270.000 €	2.092.500 €
Condensatore E-101	350.000 €	4	1.400.000 €	490.000 €	280.000 €	2.170.000 €
IHX HS E-102	100.000 €	4	400.000 €	140.000 €	80.000 €	620.000 €
Scambiatore cascata E-103	350.000 €	4	1.400.000 €	490.000 €	280.000 €	2.170.000 €
IHX LS E-104	60.000 €	4	240.000 €	84.000 €	48.000 €	372.000 €
Evaporatore E-105	140.000 €	4	560.000 €	196.000 €	112.000 €	868.000 €
Pompa 1	30.000 €	4	120.000 €	42.000 €	24.000 €	186.000 €
Pompa 2	30.000 €	4	120.000 €	42.000 €	24.000 €	186.000 €
Pompa 3	30.000 €	4	120.000 €	42.000 €	24.000 €	186.000 €
TOTALE INVESTIMENTO						10.943.000 €

Appendice D - Figura 2 - Investimento per la soluzione con condensazione a 80°C

Apparecchiature	Costo apparecchiatura	Coefficiente installazione	Costo apparecchiatura montata	Ingengeria + cantiere	Imprevisti	Totale
Compressore LS K-100	450.000 €	3	1.350.000 €	472.500 €	270.000 €	2.092.500 €
Compressore HS K-101	350.000 €	3	1.050.000 €	367.500 €	210.000 €	1.627.500 €
Condensatore E-101	290.000 €	4	1.160.000 €	406.000 €	232.000 €	1.798.000 €
IHX HS E-102	60.000 €	4	240.000 €	84.000 €	48.000 €	372.000 €
Scambiatore cascata E-103	370.000 €	4	1.480.000 €	518.000 €	296.000 €	2.294.000 €
IHX LS E-104	60.000 €	4	240.000 €	84.000 €	48.000 €	372.000 €
Evaporatore E-105	140.000 €	4	560.000 €	196.000 €	112.000 €	868.000 €
Pompa 1	30.000 €	4	120.000 €	42.000 €	24.000 €	186.000 €
Pompa 2	30.000 €	4	120.000 €	42.000 €	24.000 €	186.000 €
Pompa 3	30.000 €	4	120.000 €	42.000 €	24.000 €	186.000 €
TOTALE INVESTIMENTO						9.982.000 €

Appendice D - Figura 3 - Investimento per la soluzione con condensazione a 100°C

Investimento	10.404.000 €																				
deltaCosti variabili annui	- 2.292.688 €																				
i	8%																				
Anno	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11									
Investimento	- 5.202.000 €	- 5.202.000 €																			
Ammortamento		- 1.040.400 €	- 1.040.400 €	- 1.040.400 €	- 1.040.400 €	- 1.040.400 €	- 1.040.400 €	- 1.040.400 €	- 1.040.400 €	- 1.040.400 €	- 1.040.400 €	- 1.040.400 €	- 1.040.400 €	- 1.040.400 €	- 1.040.400 €	- 1.040.400 €	- 1.040.400 €	- 1.040.400 €	- 1.040.400 €	- 1.040.400 €	- 1.040.400 €
Delta costi variabili		2.292.688 €	2.292.688 €	2.292.688 €	2.292.688 €	2.292.688 €	2.292.688 €	2.292.688 €	2.292.688 €	2.292.688 €	2.292.688 €	2.292.688 €	2.292.688 €	2.292.688 €	2.292.688 €	2.292.688 €	2.292.688 €	2.292.688 €	2.292.688 €	2.292.688 €	2.292.688 €
Tasse (50%)		- 626.144 €	- 626.144 €	- 626.144 €	- 626.144 €	- 626.144 €	- 626.144 €	- 626.144 €	- 626.144 €	- 626.144 €	- 626.144 €	- 626.144 €	- 626.144 €	- 626.144 €	- 626.144 €	- 626.144 €	- 626.144 €	- 626.144 €	- 626.144 €	- 626.144 €	- 626.144 €
Netto		1.666.544 €	1.666.544 €	1.666.544 €	1.666.544 €	1.666.544 €	1.666.544 €	1.666.544 €	1.666.544 €	1.666.544 €	1.666.544 €	1.666.544 €	1.666.544 €	1.666.544 €	1.666.544 €	1.666.544 €	1.666.544 €	1.666.544 €	1.666.544 €	1.666.544 €	1.666.544 €
Flusso di cassa netto	- 5.202.000 €	- 5.202.000 €	1.666.544 €	1.666.544 €	1.666.544 €	1.666.544 €	1.666.544 €	1.666.544 €	1.666.544 €	1.666.544 €	1.666.544 €	1.666.544 €	1.666.544 €	1.666.544 €	1.666.544 €	1.666.544 €	1.666.544 €	1.666.544 €	1.666.544 €	1.666.544 €	1.666.544 €
Valore Attuale	- 5.202.000 €	- 4.816.667 €	1.428.793 €	1.322.956 €	1.224.960 €	1.134.222 €	1.050.205 €	972.412 €	900.382 €	833.687 €	771.932 €	714.752 €									
VAN	335.635 €																				

Appendice D - Figura 4 - VAN per la soluzione Caso Studio Base aggiornata

Bibliografia

1. Heat Roadmap Europe, E. Profile of heating and cooling demand in 2015. (2020).
2. Wikipedia. L'enciclopedia libera. Antropizzazione.
https://it.wikipedia.org/wiki/Antropizzazione#Antropizzazione_dell'atmosfera.
3. Mancini, M. & Zampetti, G. I gas refrigeranti in Italia - Impatto ambientale, quantitativi, gestione e recupero degli F-gas nel nostro Paese. (2012).
4. Interfred. Nascita, storia, evoluzione dei refrigeranti.
https://www.interfred.it/Aziende/Refrigeranti/Storia_normative.asp (2021).
5. Vesprini, B. & Verdecchia, S. Buco dell'ozono.
6. Interfred. Buco dell'ozono. https://www.interfred.it/Ambiente&Natura/Buco_ozono.asp (2001).
7. Vagge, V. Formazione, distruzione catalitica e non catalitica di ozono.
https://www.dima.unige.it/~denegri/PLS2/PENSIERO_SCIENTIFICO_DEF/OZONO/Pages/Formazione_dell'ozono.htm.
8. Annan, K. Effetti antropogenici sull'atmosfera: "Il buco dell'Ozono". (1987).
9. European Environment Agency. Ozone-depleting substances.
<https://www.eea.europa.eu/themes/climate/ozone-depleting-substances-and-climate-change-1/ozone-depleting-substances-2022> (2022).
10. EcoAge. Effetto serra. <https://www.ecoage.it/effetto-serra.htm>
11. Gazzetta ufficiale dell'Unione europea. Regolamento (UE) N.517/2014 del Parlamento Europeo e del (CE), del 16 Aprile 2014 sui gas fluorurati a effetto serra. (2014).
12. European Environment Agency. Fluorinated greenhouse gases.
<https://www.eea.europa.eu/publications/fluorinated-greenhouse-gases-2021> (2021).
13. Menale, C., Mariani, A., Pieve, M. & Trinchieri, R. Selezione e stima del rischio correlato all'uso di refrigeranti a basso GWP in Pompe di Calore per la climatizzazione residenziale. (2019).
14. Pavkovic, B. Refrigerant Properties. *Heat Pumps* (1988) doi:10.1016/b978-0-08-033462-2.50014-x.
15. ASHRAE. Update on New Refrigerants Designations and Safety Classifications. *ANSI/ASHRAE Standard 34-2019* (2020).
16. ASHRAE, S. 34. Number Designation and Safety Classification of Refrigerants. Preprint at (1997).
17. Cavallini, A. & Mattarolo, L. *Termodinamica applicata*. (1988).
18. Interfred. CFC: i refrigeranti del passato.
<https://www.interfred.it/Aziende/Refrigeranti/CFC.asp> (2020).
19. Interfred. HCFC: proibito l'uso dal 1 gennaio 2015.
<https://www.interfred.it/Aziende/Refrigeranti/HCFC.asp> (2014).

20. Interfred. HFC: drastica riduzione dei consumi entro il 2030.
<https://www.interfred.it/Aziende/Refrigeranti/HFC.asp> (2020).
21. Interfred. HFO: i refrigeranti di quarta generazione.
<https://www.interfred.it/Aziende/Refrigeranti/HFO.asp> (2018).
22. Gielle, G. HFO. <https://www.f-gas.it/hfo/> .
23. CNA-IMMERGAS. CORSO QUALIFICAZIONE Pompe di calore.
24. Lee, J. H. S. & Ramamurthi, K. *Fundamentals of Thermodynamics*. (2022).
25. Ness, J. M. S. H. C. van & Swihart, M. M. A. M. T. *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*. (2022).
26. R.Rota. Fondamenti di Termodinamica dell'Ingegneria Chimica. (2004).
27. Climaveneta. Il ciclo frigorifero.
28. Lazzarin, R. Pompe di Calore - Ferroli. (2015).
29. Enea. Pompe di calore. in *Climatizzazione Con Fonti Rinnovabili* (2012).
30. Blumatica. Pompe di calore.
31. Qualenergia. Pompe di calore per la climatizzazione.
<https://www.qualenergia.it/articoli/speciali-20120527-speciale-pompe-di-calore-per-climatizzazione-invernale-estiva/> (2012).
32. Gray, R. M. Plate heat exchangers. (1983).
33. FioriniGroup. Scambiatori di calore a piastre ispezionabili.
34. FioriniGroup. Scambiatori di calore a piastre saldobrasati.
35. Richard C, B. *TEMA 10th Edition. Standards of the Tubular Exchanger Manufacturers Assosiation* vol. TENTH EDIT (2019).
36. Fornasieri, E. Gli scambiatori a tubo alettato: Tecnologia e teoria di scambio termico - Dispensa Studio.
37. Dott, R. Pompe Di Calore. 2–7 (2013).
38. CentroGalileo. Il compressore. <https://www.centrogalileo.it/nuovaPA/Articoli/tecnicj/ARTICOLO CO2-03-07-07/compressori.htm>
39. Cammarata, G. Impianti termotecnici - volume iv condizionamento. (2016).
40. Gamma, F. Compressore Centrifugo.
41. Cattabriga, G. Valvola d'espansione termostatica. (2015).
42. Kosmadakis, G., Arpagaus, C., Neofytou, P. & Bertsch, S. Techno-economic analysis of high-temperature heat pumps with low-global warming potential refrigerants for upgrading waste heat up to 150 °C. *Energy Convers Manag* 113488 (2020)
doi:10.1016/j.enconman.2020.113488.

43. Jiang, J. *et al.* A review and perspective on industry high-temperature heat pumps. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 112106 (2022) doi:10.1016/j.rser.2022.112106.
44. Botticella, F., Mastrullo, R., Mauro, A. W. & Menna, L. Studio termodinamico , progettazione dei componenti principali e stima delle prestazioni energetiche in accordo con le normative vigenti per una pompa di calore con espansione tramite eiettore. (2014).
45. Climalife. R-245fa Thermal Properties. (2014).
46. Mateu-Royo, C., Arpagaus, C., Mota-Babiloni, A., Navarro-Esbrí, J. & Bertsch, S. S. Advanced high temperature heat pump configurations using low GWP refrigerants for industrial waste heat recovery: A comprehensive study. *Energy Convers Manag* (2021) doi:10.1016/j.enconman.2020.113752.
47. Mateu-royo, C., Navarro-esbrí, J., Mota-babiloni, A., Amat-albuixech, M. & Molés, F. Thermodynamic analysis of low GWP alternatives to HFC-245fa in high- temperature heat pumps : HCFO-1224yd (Z), HCFO-1233zd (E) and HFO- 1336mzz (Z). *Appl Therm Eng* (2019) doi:10.1016/j.applthermaleng.2019.02.047.
48. Navarro-Esbrí, J., Fernández-Moreno, A. & Mota-Babiloni, A. Modelling and evaluation of a high-temperature heat pump two-stage cascade with refrigerant mixtures as a fossil fuel boiler alternative for industry decarbonization. *Energy* (2022) doi:10.1016/j.energy.2022.124308.
49. Peng, D., Robinson, D. B., Peng, D. & Robinson, D. B. A New Two-Constant Equation of State A New Two-Constant Equation of State. (2002).
50. Yang, M., Li, T., Feng, X. & Wang, Y. A simulation-based targeting method for heat pump placements in heat exchanger networks. *Energy* (2020).
51. ParlamentoEU. Direttiva 2014/34/UE. (2014).
52. IEA&Mayekawa. Hydrocarbon Heat Pump / FC-compressor.
53. Brunin, O., Feidt, M. & Hivet, B. Comparison of the working domains of some compression heat pumps and a compression-absorption heat pump. *International Journal of Refrigeration* (1997) doi:10.1016/S0140-7007(97)00025-X.
54. Ommen, T., Jensen, J. K., Markussen, W. B., Reinholdt, L. & Elmegaard, B. Technical and economic working domains of industrial heat pumps: Part 1 - Single stage vapour compression heat pumps. *International Journal of Refrigeration* (2015) doi:10.1016/j.ijrefrig.2015.02.012.
55. IRENA Renewable Cost Database. *Renewable Power Generation Costs in 2020. International Renewable Energy Agency* (2020).
56. IEA. World Energy Outlook 2021. *IEA Publications* (2021).