

**Alma Mater Studiorum - Università di Bologna**

---

**SCUOLA DI INGEGNERIA E ARCHITETTURA**

Dipartimento di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Meccanica

**Tesi di laurea**

in

**IMPATTO AMBIENTALE DEI SISTEMI ENERGETICI**

**Metodologia di ottimizzazione di miscele di  
fluidi organici per applicazioni ORC a basso  
GWP**

**CANDIDATO:**  
Riccardo Alleori

**RELATORE:**  
Prof. Andrea De Pascale

**CORRELATORI:**  
Ing. Saverio Ottaviano  
Ing. Valerio Mariani

---

Anno Accademico 2021-2022



## Abstract

I sistemi energetici che sfruttano fonti disponibili a medio-bassa entalpia, operando attraverso un ciclo ORC (Organic Rankine Cycle), hanno assunto un ruolo centrale nella produzione di energia e nel recupero di calore. I fluidi organici impiegati in questi sistemi possono essere di diverso tipo e, negli anni, si è assistito ad una costante ricerca della specie migliore che sia in grado di massimizzare la resa energetica e minimizzare l'impatto ambientale in termini di GWP. Il futuro, però, sembra sempre più appartenere a miscele di questi fluidi, pertanto nel presente lavoro di tesi si è stabilita una metodologia di ricerca della miscela ottimale in base al campo di applicazione di interesse. A tal scopo, si è implementato un modello numerico di ottimizzazione, basato su una logica Bayesiana, che è in grado di restituire la miscela ottimale massimizzando una funzione multi-obiettivo. Quest'ultima è costituita dalle proprietà principali che caratterizzano i fluidi organici e per ottenerle il modello ha bisogno di applicare delle mixing rules, ovvero delle formulazioni matematiche utilizzate per calcolare il valore numerico di una determinata grandezza appartenente ad una miscela. La definizione e la verifica delle mixing rules adoperate all'interno del modello di ottimizzazione si pone dunque come un passaggio fondamentale per garantire la validità di quest'ultimo. Un'importante proprietà delle miscele è il glide, il quale è calcolato dall'algoritmo di ottimizzazione grazie all'utilizzo del modello VLE non ideale, implementato e validato all'interno di questo lavoro di tesi, che determina la temperatura di saturazione del liquido e del vapore ad una specificata pressione. Infine, il modello di ottimizzazione è stato impiegato per la ricerca di una miscela ottimale a basso GWP per la sostituzione dell'R134a nel campo delle applicazioni ORC. Tra le diverse soluzioni generate dal modello di ottimizzazione, ne sono state individuate due di maggiore interesse: la miscela con il punteggio della funzione obiettivo più alto e la miscela a zero contenuto di R134a migliore secondo l'algoritmo.

# Indice

<b>1</b>	<b>Introduzione .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Metodologia .....</b>	<b>15</b>
2.1	Implementazione di un modello di ottimizzazione.....	16
2.1.1	Metodo Bayesiano .....	17
2.1.2	Funzionamento e scopo del modello .....	20
2.2	Grandezze fondamentali e Mixing Rules .....	24
2.2.1	Grandezze termofisiche di riferimento .....	24
2.2.2	Grandezze complesse .....	27
2.2.3	Mixing Rules .....	32
2.3	Validazione delle Mixing Rules .....	37
2.3.1	Grandezze trivial .....	38
2.3.2	Grandezze non-trivial .....	43
2.3.3	Grandezze complesse: Numero di Jacob.....	58
2.4	Modello VLE non ideale .....	59
2.4.1	Funzionamento del modello.....	63
2.4.2	Validazione del modello.....	68
<b>3</b>	<b>Applicazione al caso studio.....</b>	<b>77</b>
3.1	Analisi dei risultati.....	80
<b>4</b>	<b>Conclusioni .....</b>	<b>89</b>
	<b>Bibliografia.....</b>	<b>94</b>
	<b>Appendice A .....</b>	<b>99</b>

# 1 Introduzione

Col trascorrere degli anni, la domanda di energia nel mondo è sempre più elevata a causa dell'aumento della popolazione e dello sviluppo economico, ed in futuro è destinata ad esserlo sempre di più. L'industria energetica è dunque chiamata ad aumentare la produzione, ma, al tempo stesso, a garantire anche il minor impatto ambientale possibile in termini di emissioni di inquinanti e gas serra.

In tal scenario, hanno acquisito un ruolo sempre più importante i sistemi energetici ORC (Organic Rankine Cycle), che permettono di convertire il calore disponibile a medio-bassa entalpia in energia elettrica. Per garantire la massima efficienza termodinamica, il fluido operante all'interno di questi impianti è di natura organica ed è fondamentale anche che esso sia compatibile con l'eco-sistema (non deve contribuire alla distruzione dell'ozono che si trova negli strati più alti dell'atmosfera e contribuire il meno possibile al surriscaldamento globale.) e con il facile utilizzo nell'impianto. Pertanto deve essere: inerte, atossico, poco infiammabile, stabile chimicamente.

In un contesto attuale in cui il riscaldamento globale ha assunto un ruolo centrale anche nelle politiche europee e mondiali, la ricerca di fluidi organici che possano garantire sia efficienza energetica negli impianti ORC che basso impatto ambientale è la tematica principale affrontata in questo lavoro tesi.

La conversione di calore in potenza elettrica tramite un ciclo organico Rankine fu usata per la prima volta nel XIX secolo, quando Frank Ofeldt sviluppò un motore elettrico, basato sul ciclo Rankine, che usava nafta al posto dell'acqua. È però a partire dalle ultime due decadi che lo sviluppo delle tecnologie ORC sta crescendo notevolmente, data, soprattutto, la necessità di aumentare l'efficienza energetica riducendo al minimo gli sprechi [1]. Come intuibile dal suo nome, il ciclo termodinamico su cui si basano questi sistemi energetici è il ciclo Rankine, ovvero un ciclo composto da due trasformazioni isobare e due isoentropiche (ciclo ideale), come mostrato nel diagramma T-s in Figura 1

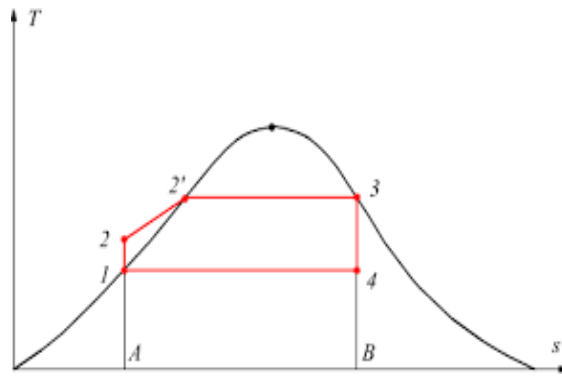


Figura 1 Ciclo Rankine nel diagramma T-S

Per quanto detto, gli ORC risultano essere dunque particolarmente adatti per numerose applicazioni che forniscono calore in un range di temperatura tra gli 80 °C e i 300 °C (Figura 2): dal recupero di calore proveniente dai grandi impianti a vapore ed a gas, a quelli geotermici; passando dagli impianti alimentati ad energia solare e dagli apparati di combustione di biomasse e rifiuti. La potenza elettrica che riescono a generare va dai 10 kW ai 10 MW circa [2].

Da un punto di vista impiantistico, gli ORC si presentano solitamente in due configurazioni standard. La più semplice la si può osservare in Figura 3(a) [3] ed è formata da 4 componenti principali: la pompa, l'evaporatore, la turbina ed infine il condensatore.

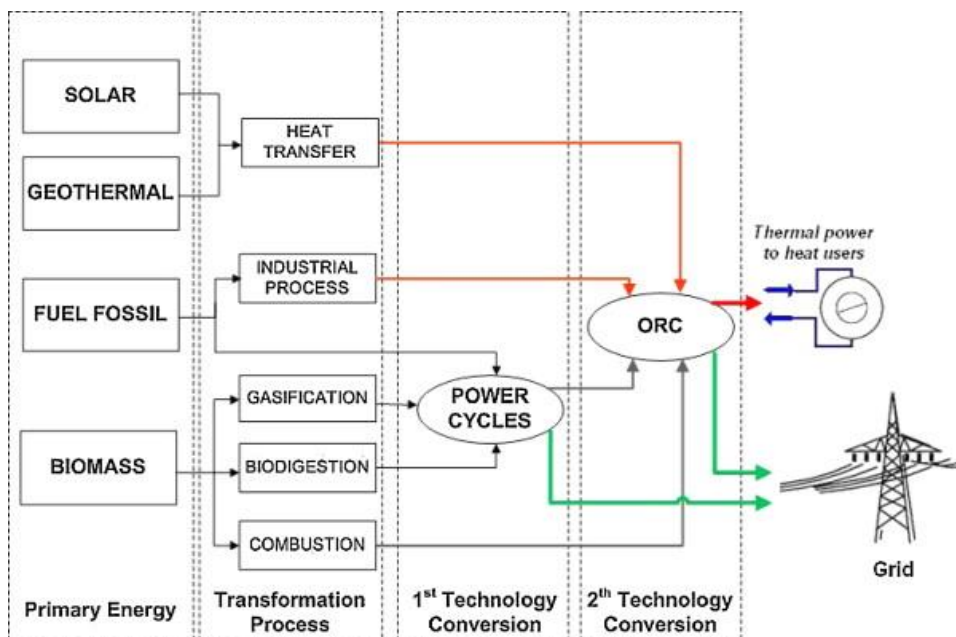


Figura 2: Diagramma delle possibili applicazioni degli ORC, in base alla sorgente di energia [4].

Il principio di funzionamento prevede che il fluido allo stato liquido venga portato ad una pressione più alta dalla pompa per poter entrare poi nell'evaporatore. Qui scambia calore con una sorgente esterna e raggiunge una temperatura più elevata, che gli permette di uscire dall'evaporatore allo stato gassoso ed esser immesso in una turbina. Grazie all'espansione che avviene in quest'ultimo componente, si ottiene il lavoro dal fluido e quindi potenza meccanica, la quale poi andrà convertita da un alternatore in potenza elettrica. Per completare il ciclo, il gas entra nel condensatore dissipando energia ed esce sottoforma di liquido a bassa temperatura e pronto per iniziare di nuovo il ciclo. La seconda configurazione (Figura 3(b)) prevede, invece, la presenza di un ulteriore recuperatore di calore posto a valle dell'espansore. Con l'aggiunta di questo componente si riesce a raggiungere un'efficienza del ciclo superiore, poiché si effettua il preriscaldamento 2-2' del fluido in uscita dalla pompa sfruttando il calore del fluido in uscita dalla turbina 4-4'.

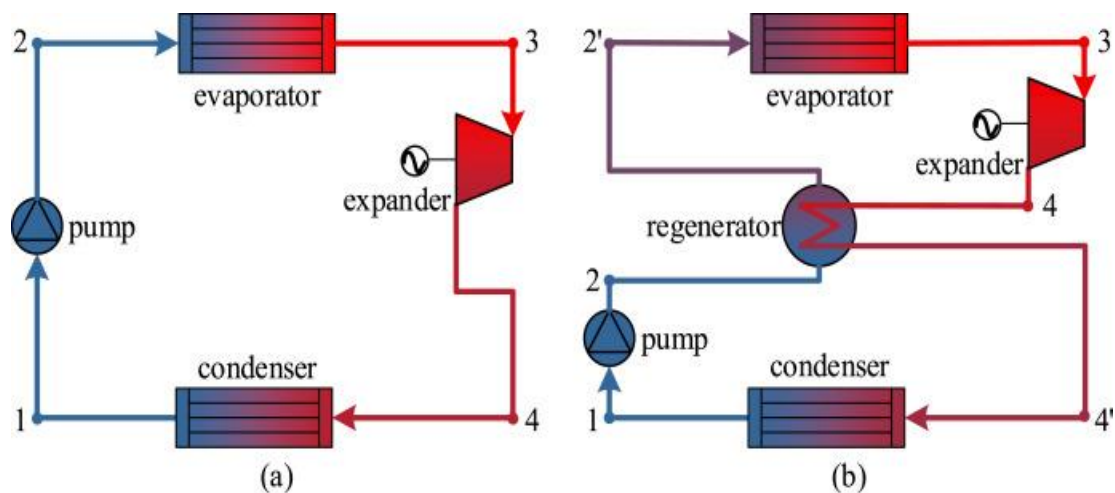


Figura 3: Schema di un impianto ORC semplice (a) e con recupero interno di calore (b) [3]

Nel classico ciclo Rankine, il fluido di lavoro è l'acqua poiché garantisce:

- Stabilità termica e chimica
- Bassa viscosità (minor lavoro richiesto alla pompa)
- Alti valori di calore latente e calore specifico
- Alto valore di temperatura critica (373.9 °C)
- Non infiammabilità
- Atossicità

- Impatto ambientale nullo
- Grande abbondanza sulla Terra e quindi anche molto economico

Per questi motivi, l'acqua risulta essere il fluido ideale per impianti di grande taglia, destinati a lavorare con alte temperature e alte potenze prodotte [5].

Tuttavia, quando la temperatura di sorgente non è elevata, come accade ad esempio negli impianti geotermici, l'acqua non risulta essere più il fluido ideale da far lavorare all'interno del ciclo. Infatti, risulterebbe necessario un surriscaldamento che porti il fluido in condizioni di vapore surriscaldato per evitare la condensazione in turbina, con conseguente rischio di danneggiamento delle palette. Inoltre, la pressione di condensazione è minore della pressione ambiente alle normali temperature di condensazione e c'è quindi il rischio di infiltrazioni d'aria nell'impianto. Infine, da un punto di vista economico, la realizzazione dell'impianto potrebbe risultare poco conveniente in relazione all'energia netta prodotta. Questa osservazione è dovuta soprattutto al costo della turbina, la quale richiederebbe più stadi visto l'elevato salto entalpico che dovrebbe compiere. Per tali ragioni, il fluido utilizzato negli impianti ORC è di natura organica, caratterizzato da un alto valore della massa molare e bassa temperatura critica e di ebollizione. I vantaggi che comporta l'utilizzo di questi fluidi piuttosto che l'acqua, sono:

- Minor calore richiesto durante il processo di evaporazione (la differenza di entropia tra il liquido saturo e il vapore saturo è molto più piccola per i fluidi organici, di conseguenza lo è anche l'entalpia di vaporizzazione);
- Il processo di evaporazione avviene a temperature e pressioni relativamente basse;
- Il processo di espansione avviene nella regione di vapore;
- Minor valore del rapporto tra la pressione di evaporazione e quella di condensazione, che permette di avere turbine più semplici e quindi meno costose.

Queste considerazioni possono essere osservate meglio nel diagramma T-s riportato in Figura 4 [5] in cui saltano subito all'occhio: la differenza tra la pendenza della curva di



vapore saturo dell'acqua con quella dei fluidi organici e la minore temperatura critica di quest'ultimi.

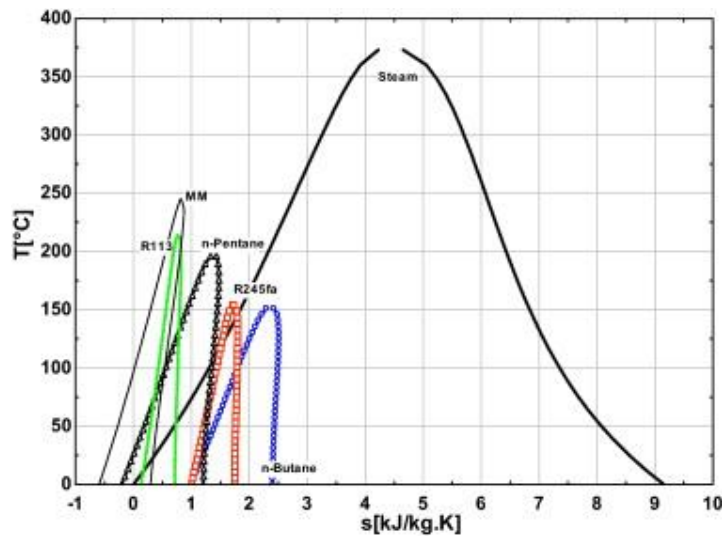


Figura 4: Diagramma T-s per l'acqua e per alcuni fluidi organici [5]

È comunque bene specificare che non tutti i fluidi organici hanno una curva di saturazione come quella raffigurata in Figura 4. Infatti, anche in questo caso, la differenza principale sta nella pendenza della curva di vapore saturo nel diagramma T-s (Figura 5). Per tal motivo distinguiamo i fluidi in:

- “wet” se  $\frac{ds}{dT} < 0$
- “dry” se  $\frac{ds}{dT} > 0$
- Isoentropici se  $\frac{ds}{dT} = 0$

Come da definizione, all'aumentare del valore della derivata dell'entropia determinata rispetto alla temperatura corrisponde un incremento della pendenza della curva di saturazione del vapore. Tale incremento comporta un notevole restringimento della campana di saturazione, da cui derivano ulteriori conseguenze: la riduzione del calore richiesto durante la fase di evaporazione e il fatto che le palette dell'espansore non vadano incontro a danneggiamento per cavitazione, poiché lavorano sicuramente con un fluido in condizioni di vapore saturo

Per le ragioni elencate in precedenza, la tendenza è quella di scegliere, per le applicazioni ORC, fluidi organici “dry” o isoentropici.

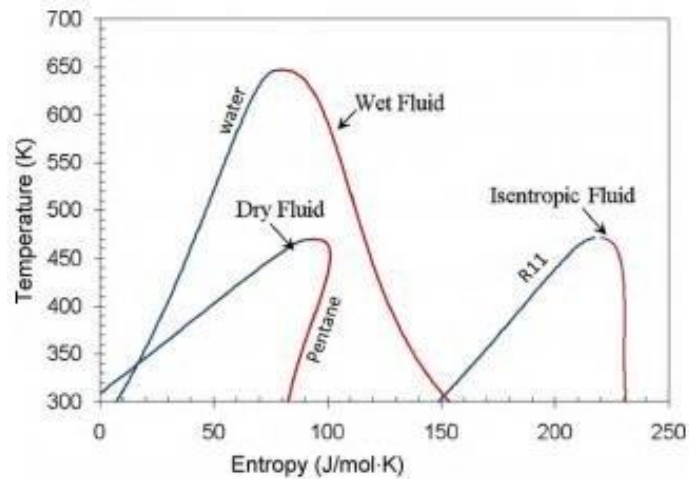


Figura 5: Diagramma T-s per fluidi wet , isoentropici e dry [6]

Tipicamente i fluidi impiegati nei cicli ORC sono: fluidi frigoriferi (es. R134a, R245fa), idrocarburi (es. Benzene, Isobutano, Iso-pentano) e silossani (es. MM, MDM, M2DM). Essi vengono selezionati accuratamente in base alla temperatura a cui è disponibile la fonte di calore e perciò in base alle proprietà termodinamiche richieste.

I fluidi frigoriferi sono un prodotto di sintesi, ottenuti dalla combinazione di idrocarburi con gli alogeni (tipicamente Cloro e Fluoro). Sono ampiamente diffusi, non solo per il recupero di energia da fonti di calore, ma, ovviamente, anche nell'ambito della refrigerazione e degli impianti di condizionamento. Nel corso della storia, questi fluidi hanno subito diversi cambiamenti dal punto di vista chimico, dovendo andare incontro alle richieste prestazionali e ambientali che sono state richieste. Inizialmente i fluidi refrigeranti erano tutti naturali (anidride carbonica, acqua, ammoniaca..) ed è solo nel 1930 che per la prima volta venne realizzato il primo fluido refrigerante sintetico, che fu commercializzato sotto il nome di "Freon". Questi fluidi erano derivati dal metano ( $\text{CH}_4$ ) e dall'etano ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) per sostituzione degli atomi di idrogeno con atomi di cloro e di fluoro, dando vita a quelli che vengono definiti Cloro-Fluoro-Carburi (CFC) e Idro-Cloro-Fluoro-Carburi (HCFC). Grazie alle loro caratteristiche termofisiche e alla loro stabilità e sicurezza si affermarono rapidamente. Tuttavia, con il tempo, cominciarono a prender rilevanza le tematiche ambientali, con particolare attenzione rivolta all'assottigliamento dello strato di ozono nelle parti più alte dell'atmosfera e l'effetto serra. Nel 1974, i premi Nobel per la chimica, Rowland e Molina, scoprirono l'effetto distruttivo sull'ozono stratosferico dei CFC ed in particolare del cloro in essi contenuto

[7]. In seguito a questa scoperta, fu definito un indice che potesse quantificare la capacità ozono lesiva di un refrigerante: l'ODP (Ozone Depletion Potential) (Equazione(1)). Questo indice è utilizzato ancora oggi e prende come riferimento la quantità di ozono distrutta dal fluido refrigerante R11(CFC).

$$ODP = \frac{\int_0^T m_{03,i} dT}{\int_0^T m_{03,R11} dT} \quad (1)$$

Il valore dell'indice è quindi il rapporto tra la massa di ozono distrutta dalla sostanza in esame e la massa di ozono distrutta dal fluido R11 in un intervallo temporale  $dT$  che solitamente è pari a 100 anni.

Le esigenze ambientali richiedevano dunque l'eliminazione del cloro per evitare di contribuire ulteriormente al danneggiamento dell'ozono. Nel 1987 il Protocollo di Montreal [8], entrato in vigore nel 1989, fu il primo accordo a livello internazionale che stabiliva la progressiva riduzione nel tempo dell'uso dei CFC fino alla cessata produzione entro il 2000. Il Protocollo venne più volte ridiscusso nelle riunioni svolte dalle parti aderenti avvenute negli anni a seguire. Così, in virtù delle allarmanti condizioni dell'ozono, si sancì l'anticipazione del bando dei CFC e, inoltre, si segnalò la dannosità degli HCFC sempre in termini di lesività dell'ozono. Dopo la scoperta di Rowland e Molina ed il Protocollo di Montreal, le industrie si gettarono alla ricerca di soluzioni nuove e fu così che vennero introdotti sul mercato i fluidi refrigeranti: HFC (Idro-Fluoro-Carburi) e PFC (Per-Fluoro-Carburi). Fin da subito, furono apprezzati per le loro proprietà termodinamiche e per la loro debole azione ozono lesiva, rendendoli ampiamente preferibile alla generazione di fluidi precedente, caratterizzata dalla presenza di atomi di Cloro nella struttura molecolare. Ciononostante, nel 1998, alla Conferenza mondiale di Kyoto [9], fu stabilito che anche i refrigeranti basati sul legame Fluoro-Carbonio dovevano essere inclusi tra le sostanze responsabili dell'effetto serra. Il contributo di una sostanza ad aumentare il surriscaldamento globale è fornito dall'indice GWP (Global Warming Potential), il quale non è altro che una misura relativa di quanta energia intrappola nell'atmosfera una determinata massa di gas ad effetto serra, in confronto all'energia intrappolata dalla stessa massa di CO<sub>2</sub> in uno specifico intervallo di tempo (normalmente 100 anni) [10]. Tale indice è definito nell'Equazione (2):

$$GWP = \frac{\int_0^T a_i dT}{\int_0^T a_{CO_2} dT} \quad (2)$$

A titolo di esempio, si riportano in Tabella 1 alcuni valori del GWP di alcune sostanze, calcolati con la libreria termodinamica CoolProp [11] per un intervallo temporale di 100 anni:

*Tabella 1: esempi di alcuni valori di GWP forniti dalla libreria di CoolProp [11] per diverse sostanze di diversa natura*

<b>Sostanza (famiglia chimica)</b>	<b>GWP<sub>100</sub></b>
CO <sub>2</sub>	1
Metano (HC)	25
Propano (HC)	3
R11 (CFC)	4750
R134a (HFC)	1300
R125 (HFC)	3500
R22 (HCFC)	1810
R32 (HFC)	675
R1234yf (HFO)	4

Alla luce di ciò, per limitare l'impatto dei refrigeranti sull'ambiente, l'Unione Europea emanò nel 2006 il Regolamento 842 [12] sugli F-gas, in cui fu imposto il controllo periodico degli impianti funzionanti con HFC per limitarne il rischio di fughe, e quindi, di impatto sull'ambiente. In seguito, le sempre più gravose condizioni climatiche dovute al surriscaldamento globale, portarono 195 paesi a stipulare l'accordo di Parigi nel 2015. Questo accordo si pose come obiettivo di limitare il riscaldamento globale al di sotto dei 2°C entro la fine del secolo. Sempre nello stesso anno, venne pure emanato il regolamento 517/2014 sugli F-gas: si imposero ulteriori restrizioni all'utilizzo degli HFC, vietando la vendita e l'uso di alcune sostanze all'interno di nuove apparecchiature. Fu anche stabilita la graduale riduzione di operatività degli HFC entro il 2030, ponendo come obiettivo un consumo minore del 79% rispetto al 2015. A tal riguardo in Figura 6 è mostrato proprio qual è il percorso intrapreso nella produzione e commercializzazione degli HFC a partire dal 2015. In ordinata infatti è presente la percentuale di HFC presente nel mercato riferita al suo massimo raggiunto nell'anno

2015. Da quest'anno in poi, come si diceva poc'anzi, c'è stata e ci sarà una diminuzione progressiva di tale percentuale fino ad arrivare al 2030.

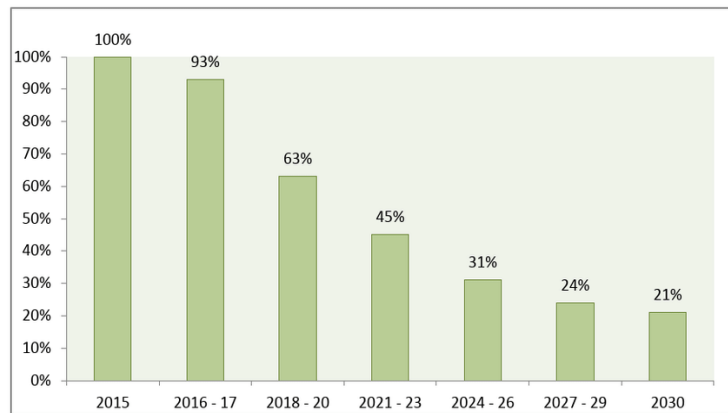


Figura 6: Grafico che mostra il 'phase down' degli HFC a partire dal 2015 fino al 2030 [13]

Per rendere la molecola di refrigerante più instabile chimicamente una volta liberata in atmosfera, al fine di ottenere una sua più rapida decomposizione e una minore concentrazione nel tempo (con benefici effetti sull'effetto serra), si è provveduto a creare dei legami chimici più deboli tra gli atomi dei componenti. Questa è la principale novità portata dalla più recente generazione di refrigeranti: le HFO (Idro-Fluoro-Olefine). L'introduzione delle HFO, ha reso la ricerca scientifica molto attiva perché questi refrigeranti sembrerebbero soddisfare le necessità di solo una parte delle applicazioni legate alle macchine a ciclo inverso, lasciando scoperti settori cruciali (ad esempio pompe di calore ad alta temperatura e cicli in cascata). Inoltre, molte di queste HFO si sono rivelati infiammabili, aprendo dunque il dibattito inerente alla sicurezza. [14]

Ricapitolando, è quindi possibile classificare i fluidi refrigeranti utilizzati nei vari campi di applicazione (ORC, condizionamento, frigoriferi...) in 4 generazioni che sono ben visibili in Figura 7: dai primi refrigeranti di origine naturale ('whatever worked' così definiti da J.M. Calm [15]), ai CFC e HCFC passando agli HFC, terminando con gli HFO.

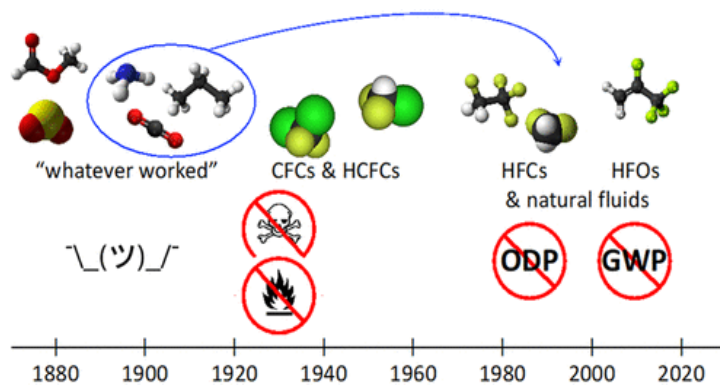


Figura 7: Schema delle 4 generazioni di fluidi refrigeranti nel corso del tempo [16]

Nonostante le varie tappe di evoluzione che hanno riguardato questi fluidi, ancora oggi non si è arrivati ad una sostanza pura che riesca a soddisfare tutti i requisiti richiesti. Lo studio di nuove possibili composizioni chimiche è quindi ancora in corso, tuttavia gli spazi in cui muoversi per poter garantire ecosostenibilità e prestazioni sono sempre più ristretti. Per motivi di compatibilità ambientale, da una parte risulta necessario eliminare le sostanze come il cloro per poter garantire che l'indice ODP sia uguale a zero, dall'altra si richiede una riduzione della presenza del fluoro che, una volta liberato in atmosfera, contribuisce all'effetto serra. Inoltre, non devono venir meno le limitazioni imposte su atossicità e bassa infiammabilità. Purtroppo quest'ultima è spesso in contrasto con la richiesta di un basso valore del GWP: ne sono un esempio gli idrocarburi e le HFO. [17]

In questo contesto, negli anni hanno preso sempre più quota soluzioni che prevedono miscele di diversi fluidi puri appartenenti anche a specie chimiche differenti. Una miscela è dunque un composto costituito da più refrigeranti puri e, a seconda del numero di componenti, si ottengono miscele binarie, ternarie, quaternarie fino ad arrivare, solitamente, a miscele composte da un massimo di cinque elementi.

Tra le soluzioni più interessanti e di rilievo ci sono miscele di HFC e idrocarburi, di HFC ed HFO oppure miscele ternarie/quaternarie che contengono tutte e tre le specie. Infatti, nonostante l'impossibilità a breve di utilizzare gli HFC come fluidi puri nei vari campi di applicazione, risulta comunque vantaggioso il loro impiego nelle miscele in termini di prestazioni e di riduzione dell'infiammabilità, così da bilanciare eventuali mancanze di altre specie chimiche.

Avendo introdotto l'importanza delle miscele in questi settori, è necessario ricordare che le miscele possono essere classificate prendendo in considerazione il loro comportamento durante il processo di trasformazione di fase. In tal suddivisione, si possono quindi individuare due diverse categorie di miscele: azeotropiche e zeotropiche. Le prime sono quelle miscele che si comportano come fluidi puri durante il cambiamento di fase e pertanto hanno un glide pari a zero, ovvero non vi è differenza tra la temperatura di saturazione del liquido e quella del vapore alla stessa pressione. Al contrario, le miscele zeotropiche si distinguono dalle altre perché hanno un glide diverso da zero. A seconda dell'applicazione e delle esigenze si preferisce una piuttosto che l'altra, ma tale aspetto verrà approfondito meglio nel capitolo "Metodologia" nel paragrafo 2.4 dedicato appunto all'importanza del conoscere le temperature di saturazione delle miscela.

Ad oggi, dunque, sono ancora gli Idro-Fluoro-Carburi (HFC), puri o in miscele, ad avere la fetta più grande del mercato sia per applicazioni ORC che, soprattutto, per applicazioni nell'ambito della refrigerazione. Tra i più noti ed utilizzati, si possono citare: L'R245fa, le miscele R404a e R410a ed infine l'R134a.

Il fluido frigorifero R245fa è comunemente adoperato nei sistemi energetici a recupero di energia disponibile a medio-bassa temperatura (circa 80°C), grazie alle sue proprietà termodinamiche, di stabilità chimica, bassa infiammabilità e tossicità e valore trascurabile dell'indice ODP. Tuttavia, possiede un alto GWP, pari a 1030. Pertanto, si stanno cercando soluzioni alternative, soprattutto nel campo delle HFO. Una possibile opzione "eco-friendly" per queste applicazioni potrebbe essere rappresentata dal fluido R1233zd(E), che fa parte, a punto, della famiglia delle Idro-Fluoro-Olefine [18].

La miscela R404a è composta interamente da HFC: R125, R143a, R134a. Per anni è stata la miscela principe nella refrigerazione commerciale, ma dal 1 Gennaio 2020 ne è stato proibito l'uso in quanto il suo GWP è elevatissimo, circa 4000. Molti impianti lo hanno sostituito con la CO<sub>2</sub>, con gli idrocarburi o con miscele di CO<sub>2</sub> e HFC/HFO. Un'altra soluzione adoperata è l'R449a che è una miscela quaternaria composta da tre HFC e un HFO.

Un'altra miscela composta interamente da HFC e largamente utilizzata è la R410a. In particolare, è formata da R32 ed R125 e trova ampio spazio nei climatizzatori split. Anche in questo caso, a causa di un valore del GWP maggiore di 2000, si stanno adottando soluzioni alternative, visto anche che dal 2025 non sarà più possibile utilizzare questa miscela per queste applicazioni [19]. Come principale candidata a prendere il suo posto, si può citare l'R466a che ha gli stessi componenti della R410a, ma con l'aggiunta di un fluido estinguente (CF3I) che conferisce alla miscela una limitata infiammabilità e un minore GWP. Per impianti di condizionamento di piccola taglia ha invece preso un ruolo importante il propano. [20]

L'R134a è sicuramente uno dei più utilizzati tra tutti i fluidi frigoriferi, questo perché riesce a soddisfare le richieste di diversi campi di applicazione: dalla refrigerazione domestica a fluido di lavoro in cicli ORC per medie temperature. Utilizzato anche negli impianti di condizionamento dei veicoli omologati prima del 1 Gennaio 2011. In quest'ultimo campo, è stato sostituito principalmente dall'R1234yf, mentre nella refrigerazione domestica si fa spesso utilizzo dell'isobutano (anche in miscela). Per quel che concerne la sostituzione dell'R134a negli impianti ORC, si sta ricorrendo spesso alle HFO come l'R1234ze oppure a miscele che possono contenere: HFO, HFC e, a volte, minime percentuali di idrocarburi.

Nel campo delle applicazioni frigorifere e degli impianti di condizionamento, le proposte per sostituire fluidi frigoriferi non più idonei (perlopiù HFC) sono molte. Questo è dettato anche dal fatto che probabilmente, ad oggi, queste applicazioni hanno rappresentato il settore principale in cui utilizzare i fluidi frigoriferi, di conseguenza ci sono stati maggiori investimenti anche sulla ricerca. Questo discorso non può essere ripetuto per il campo delle applicazioni ORC, in tal senso è fondamentale potenziare la ricerca poiché questi sistemi energetici stanno sempre più acquisendo un ruolo fondamentale. Con queste premesse, questo lavoro di tesi si focalizzerà sulla ricerca di un metodo che possa aiutare ad individuare miscele ottimali a seconda dell'utilizzo, senza trascurare l'impatto ambientale. In particolare, nell'elaborato, il metodo proposto verrà applicato agli impianti ORC.

Generalmente, possono essere perseguiti due diversi tipi di approccio: sperimentale o matematico. Nel primo caso si parte da delle ipotesi iniziali, spesso dettate



dall'esperienza, e poi si procede, appunto, attraverso la sperimentazione. Il vantaggio è che si può avere il controllo delle variabili che si vogliono monitorare attraverso la diretta misurazione; tuttavia si richiede la presenza di un apparato sperimentale e la ripetizione di più esperimenti per la validazione di ciò che si è ipotizzato, e questo porta ad un costo di investimento non superfluo. Nel secondo caso, invece, si implementa un modello analitico che preveda ciò che dovrebbe emergere dalla realtà se ci fosse una sperimentazione, pertanto è basato su delle formule matematiche e leggi fisiche e chimiche. In letteratura è possibile trovare alcuni esempi di applicazione di un modello matematico per l'ottimizzazione dei sistemi ORC. Un interessante esempio lo si può trovare in J. Schilling et al. [21] in cui viene proposto un modello complesso, ma molto completo. Infatti, l'ottimizzazione in questo caso non è soltanto basata sui parametri termodinamici, ma anche su parametri di costo dell'impianto. Con questo metodo, non solo si identifica qual è la migliore miscela per un determinato obiettivo che si vuol perseguire (ad esempio la potenza netta generata con determinate condizioni di impianto), ma anche le migliori soluzioni in termini di componentistica del sistema in rapporto al costo. Un altro esempio di implementazione di un modello che ottimizzi una funzione multi-obiettivo per applicazioni ORC, si può trovare in X. Xia et al. [22]. In questo caso, la ricerca è mirata ad una particolare configurazione di impianto ORC, definito a cascata, con una parte dell'sistema che lavora ad alta temperatura e l'altra a bassa temperatura. Il modello che viene proposto individua la migliore coppia di fluidi puri da far lavorare all'interno dei due cicli operanti a diversa temperatura, selezionandoli in base alla loro temperatura di ebollizione. L'ottimizzazione è eseguita tenendo conto delle prestazioni termodinamiche, economiche ed infine ambientali. Infine, come ulteriore ed ultimo esempio, si può far riferimento al modello analitico sviluppato in S. Wang et al. [23] per la scelta del fluido migliore in un impianto ORC applicato ad una sorgente geotermica. In particolare, viene utilizzato un approccio che permette di individuare la migliore miscela, in determinate condizioni di impianto, assegnando dei coefficienti alle funzioni obiettivo. Ovvero si stabilisce se dare, ad esempio, maggiore importanza alle prestazioni termodinamiche piuttosto che a quelle economiche. La variazione di questi coefficienti, definiti "pesi", permette che, anche con le stesse condizioni di impianto, il fluido ottimale sia differente di caso in caso.

In questa tesi viene utilizzato un approccio di tipo numerico, che va alla ricerca di una miscela ottimale, per determinate condizioni di impianto, attraverso l'implementazione di una funzione obiettivo da massimizzare. Per identificare la miscela più performante per un impianto ORC, è stato necessario selezionare i fluidi puri che potranno comporla e definire delle regole di miscelazione per calcolare le proprietà di maggiore interesse per la miscela. Questa attività è stata svolta utilizzando il linguaggio di programmazione Python [24], con il supporto delle librerie open source CoolProp e commerciale REFPROP [25]. Il modello implementato sarà dunque in grado di individuare la miscela che più si avvicina alle prestazioni desiderate, rispettando i vincoli imposti dall'utente arbitrariamente sulla base di considerazioni ingegneristiche di impianto e l'importanza di alcuni vincoli ambientali.

## 2 Metodologia

Nel presente capitolo è racchiuso il complesso dei fondamenti teorici sui quali si basa il metodo che ha portato allo sviluppo ed utilizzo dell'ottimizzatore.

La prima parte è dedicata alla descrizione dell'algoritmo, specificando in cosa consiste un ottimizzatore ed il perché ha un ruolo così centrale in questo elaborato. Non prima di aver spiegato qual è la logica di fondamento con cui lavora il modello numerico in questione, si vedrà nello specifico il funzionamento e le possibili applicazioni.

Per poter generare una miscela ottimale, l'algoritmo ha bisogno di conoscere due informazioni fondamentali: le grandezze caratteristiche di ogni fluido puro che può comporre la miscela e le regole di miscelazione per ricavare determinate proprietà. Pertanto, vi sarà un paragrafo in cui verranno descritte le grandezze maggiormente rappresentative per i fluidi organici, con una breve analisi relativa all'effetto che hanno sugli elementi di un impianto ORC. Dopo di ciò, sempre all'interno di questo paragrafo, verranno introdotte le regole di miscelazione, comunemente conosciute in letteratura come "Mixing Rules", di cui farà uso l'ottimizzatore per ricavare le grandezze fondamentali di una miscela.

Dunque, per giustificare la scelta di determinate "Mixing Rules" all'interno del codice sorgente del modello di ottimizzazione, queste verranno validate per 53 miscele commerciali selezionate dal database accessibile online W-Refrigerant [26].

Infine, quando si parla di miscele va ricordata l'importanza del concetto di "glide", che determina se una miscela è zeotropica o azeotropica. Il calcolo del glide si basa sulla differenza tra la temperatura di saturazione del liquido e quella del vapore ad una data pressione, per tale ragione, verrà proposto un modello numerico in grado di calcolare sia l'una che l'altra una volta stabilita la pressione. Non prima di aver introdotto la teoria e le equazioni che sono alla base del suddetto algoritmo, anche in questo caso si procederà dapprima con la validazione dei risultati ottenuti e si proseguirà poi con il calcolo effettivo del glide, confrontando il valore determinato tramite differenza delle due temperature di saturazione restituite dal modello con il dato effettivo fornito da REFPROP. L'aggiunta di questo modello numerico di calcolo della temperatura di

saturatione al modello di ottimizzazione risulta fondamentale in quanto permette di affinare la ricerca della miscela ottimale in base all'applicazione scelta.

## **2.1 Implementazione di un modello di ottimizzazione**

Il focus principale di questa tesi è rappresentato dalla realizzazione di un modello numerico che possa essere in grado di individuare il miglior fluido organico da applicare in base alla destinazione d'uso. Tale necessità, nasce sia dall'esigenza di ridurre notevolmente l'impatto ambientale dei fluidi attualmente in commercio (principalmente HFC ad alto GWP), che dall'attuale carenza di proposte alternative ai fluidi al momento utilizzati, nell'ambito degli impianti ORC. Proprio per quest'ultima ragione, la ricerca effettuata in questo elaborato si concentra principalmente sulla ricerca di miscele applicabili nei cicli ORC.

Il modello di ottimizzazione è stato implementato in Python, un linguaggio di programmazione di "alto livello", orientato a oggetti, adatto, tra i molteplici usi, a sviluppare scripting e computazione numerica. Per quel che concerne il calcolo delle proprietà, si è invece fatto uso delle librerie di CoolProp e di REFPROP.

Coolprop è una libreria open source sviluppata principalmente da Ian Bell, Jorrit Wronski e Sylvain Quoilin. Nella libreria sono implementate [11]:

- Equazioni di stato di fluidi puri e pseudo-puri e proprietà di trasporto per 122 componenti;
- Proprietà delle miscele usando formulazioni di elevata accuratezza dell'energia di Helmholtz;
- Correlazione delle proprietà di fluidi incomprimibili e brine;
- Routine psicrometrica di elevatissima accuratezza;
- Interfaccia user-friendly sulle funzionalità complete di NIST REFPROP;
- Equazioni cubiche di stato (Soave-Redlich-Kwong o SRK, Peng-Robinson o PR).

REFPROP è l'acronimo di "REFerence fluid PROPERTIES". È una libreria sviluppata dal National Institute of Standards and Technology (NIST), che permette il calcolo delle

proprietà termodinamiche dei più importanti fluidi puri industriali e delle loro miscele [25]. REFPROP è basato sui più accurati modelli di calcolo e molteplici dati empirici, al momento disponibili, per fluidi puri e miscele. Tali caratteristiche, la rendono la libreria di termodinamica più utilizzata in campo industriale e nella ricerca scientifica.

Le due librerie qui descritte, sono fondamentali per permettere di conoscere le proprietà delle miscele che verranno generate dal modello di ottimizzazione. Più nello specifico, la libreria di CoolProp verrà impiegata per ricavare le grandezze fondamentali dei fluidi puri che compongono la miscela, mentre la libreria di REFPROP sarà perlopiù utilizzata per la verifica dei risultati ottenuti, e dunque per validare le mixing rules.

L'ottimizzatore che viene implementato è un potente strumento che permette di trovare la soluzione che più si avvicina al valore di una funzione obiettivo, pertanto riesce a risolvere un problema del tipo:

$$\max_{x \in A} F(x)$$

Per poter funzionare al meglio, appesantendo il meno possibile il calcolo computazionale, ha quindi bisogno di basarsi su un approccio statistico che gli permetta di raggiungere la soluzione di ottimo senza aver bisogno di un alto numero di tentativi. Nel modello in questione, l'approccio statistico utilizzato fa riferimento all'inferenza statistica secondo Bayes.

### **2.1.1 Metodo Bayesiano**

Per poter spiegare in maniera esaustiva il funzionamento dell'ottimizzatore, risulta utile far luce sulla teoria della probabilità a cui fa fede: la statistica Bayesiana. In particolare, l'inferenza Bayesiana interpreta la probabilità come una misura della credibilità o della fiducia che un dato evento possa verificarsi. L'idea di base dell'inferenza Bayesiana consiste nel fare una stima della probabilità di un dato evento (probabilità a priori) ed aggiornare continuamente questa stima tenendo conto delle informazioni che emergono nel corso del processo considerato (probabilità a posteriori). In questo modo, man mano che si accumulano sempre più dati, si va a perfezionare il modello rendendolo sempre più preciso. Il fondamento di questo approccio è costituito dal teorema di Bayes, che fornisce un metodo per adeguare il livello di fiducia di una data ipotesi, a seguito

dell'acquisizione di una nuova informazione. Esso può essere enunciato come in Equazione (3):

$$P(A|E) = \frac{P(E|A)P(A)}{P(E)} \quad (3)$$

In cui:

- A è un'ipotesi di avvenimento ed E è l'evento considerato
- P(A) è la probabilità a priori, che non tiene conto di alcuna informazione riguardante l'evento E
- P(A|E) è la probabilità a posteriori, la quale deriva dall'osservazione dell'evento E
- P(E|A) è la probabilità condizionata di E, noto A.

Intuitivamente, il teorema descrive il modo in cui le opinioni nell'osservare A siano arricchite dall'aver osservato l'evento E.

Questa interpretazione si discosta dal concetto di inferenza classica, conosciuta anche con il nome di “frequentistica”, la quale presuppone che le probabilità siano la frequenza di particolari eventi casuali che si vengono a verificare dopo una lunga serie di prove ripetute. Se si dovesse perciò identificare la principale differenza tra i due approcci, si potrebbe dire che: la statistica frequentistica cerca di eliminare l'incertezza fornendo stime, la statistica Bayesiana cerca di preservare e perfezionare l'incertezza adeguando le probabilità di un dato evento alla luce dei fatti.

La Figura 8 e la Figura 9 aiutano a capire il funzionamento di un modello di ottimizzazione Bayesiano. L'algoritmo risulta essere una combinazione della strategia di esplorazione delle soluzioni definita come “Upper Confidence Bound” (UCB) ed un Processo Gaussiano (GP) utilizzato come “modello surrogato” di una determinata funzione obiettivo [27]. La definizione di un Processo Gaussiano deriva dalla teoria della probabilità ed afferma che questo è un processo stocastico tale che tutte le sue variabili aleatorie che lo definiscono hanno una distribuzione di probabilità congiunta gaussiana (normale). Esso è determinato attraverso la sua media e la sua covarianza e, nell'inferenza Bayesiana, il Processo Gaussiano è impiegato per definire la distribuzione delle probabilità a priori. L'algoritmo ha poi bisogno di una cosiddetta

“funzione di acquisizione” che gli permetta di andare alla ricerca del massimo valore della funzione obiettivo. Questo ruolo è svolto dall’Upper Confidence Bound che utilizza il limite superiore dell’intervallo di fiducia della distribuzione delle probabilità a posteriori per guidare l’esplorazione dei punti successivi. Dunque, ciò che differenzia questo modello dagli altri, sta proprio nella natura probabilistica Bayesiana, che gli permette di costruire la distribuzione delle probabilità a posteriori del “modello surrogato”, al fine di raggiungere la soluzione migliore. Ad ogni step iterativo il Processo Gaussiano si aggiorna ed influisce nella strategia di esplorazione per determinare il punto di osservazione successivo. Quindi, con il crescere del numero di iterazioni (acquisizione dati), la funzione surrogata si migliora e l’algoritmo percepisce questo miglioramento, capendo quale spazio delle soluzioni andare ad esplorare per raggiungere la soluzione di ottimo.

Perciò si può definire una funzione di strategia di acquisizione dei punti  $\alpha_{GP\_UCB}$ , attraverso l’Equazione (4):

$$\alpha_{GP\_UCB}(X, K) = \mu(X) + K \cdot \sigma(X) \quad (4)$$

In cui  $X$  è il punto in cui si sta esplorando la funzione e  $K$  è un coefficiente che definisce quanto “peso” dare alla predizione effettuata dal Processo Gaussiano. Mentre  $\mu$  ed  $\sigma$  rappresentano rispettivamente la media e la deviazione standard nel modello predittivo. [27]

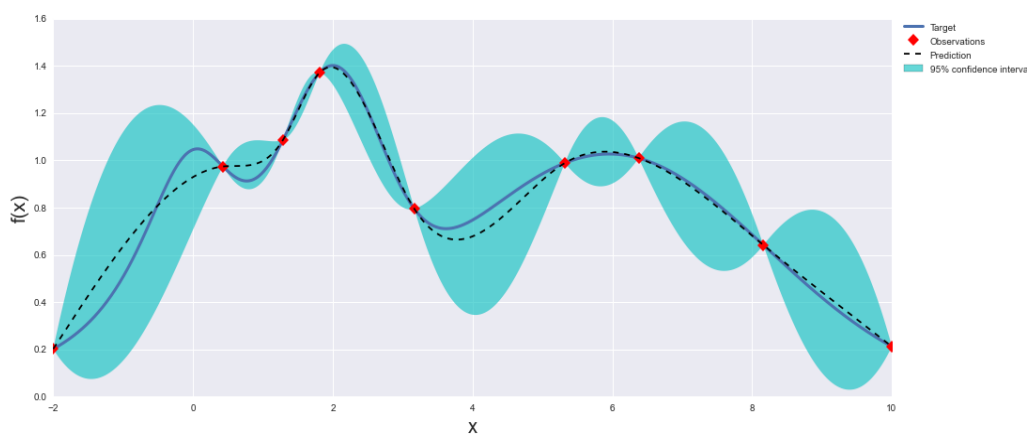


Figura 8: Ottimizzatore Bayesiano per una funzione obiettivo (linea continua) con Processo Gaussiano rappresentato dall’area colorata. La linea tratteggiata raffigura la soluzione predetta dal risolutore surrogato.

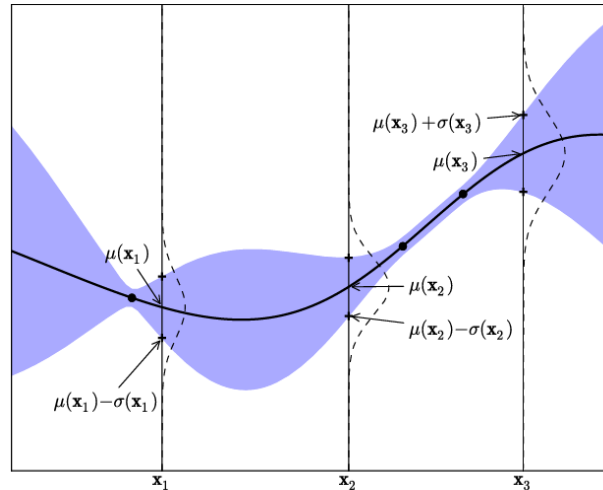


Figura 9: Processo Gaussiano con tre punti di osservazione. La linea nera continua rappresenta il valor medio predetto dal Processo Gaussiano utilizzato come modello surrogato della funzione obiettivo, mentre l'area colorata mostra l'intervallo di confidenza di essa. Dalla Gaussiana sovrapposta (linea tratteggiata) si nota il valor medio ed la deviazione standard del Processo Gaussiano applicato ai punti  $x_1$ ,  $x_2$  e  $x_3$  [28]

Pertanto, un ruolo molto importante lo assume il numero di iterazioni che si vogliono far fare al modello per poter trovare la soluzione di ottimo. In particolare, è bene specificare, che è necessario scegliere non solo il numero di iterazioni totali, ma anche il numero di iterazioni casuali. Queste ultime vengono utilizzate per esplorare un più ampio spazio di soluzioni, in modo tale che, una volta terminata questa fase, l'ottimizzatore si possa concentrare sulle soluzioni migliori e cercare quella di ottimo nell'intorno di esse. Non solo però: proprio perché il modello è basato sul metodo Bayesiano, alcune iterazioni verranno spese dall'ottimizzatore per cercare altre soluzioni che non siano nell'intorno di quelle migliori che erano state individuate nella prima parte della ricerca. Così facendo: se il tentativo fatto non restituisce buoni risultati l'algoritmo accantonerà quella soluzione, ma se invece dovesse restituire un alto valore della funzione obiettivo, l'algoritmo comincerà ad esplorare anche quello spazio di soluzioni.

### 2.1.2 Funzionamento e scopo del modello

Una volta che è stata chiarita la logica che si cela dietro al modello di ottimizzazione presente in questo elaborato, si può procedere osservando più nel dettaglio come questo è implementato nel linguaggio di programmazione Python. Andando poi a stabilire quali potrebbero essere i possibili utilizzi.



Come primo passo, è bene definire subito qual è la funzione multi-obiettivo che l'algoritmo deve massimizzare, specificando poi nel dettaglio il significato dei termini che compaiono in essa ed aggiungendo altre informazioni utili alla massimizzazione dell'efficienza dell'algoritmo.

La funzione multi-obiettivo è la seguente (Equazione (5)):

$$F = 100 - \frac{\sqrt{\sum_i w_i \varepsilon_i^2}}{\sqrt{\sum_i w_i}} \quad (5)$$

In cui, per ogni  $i$ -esimo "target", definito come il valore obiettivo da raggiungere,  $\varepsilon$  corrisponde alla percentuale di errore relativo tra il valore predetto dall'algoritmo ed il valore di riferimento. Mentre  $w$  è un coefficiente che assegna il peso che ha una determinata proprietà nel calcolo della funzione obiettivo [27].

Come sopraddetto, con "target" si intende il valore di una specifica proprietà (ad esempio la temperatura critica) che l'ottimizzatore deve cercare di raggiungere nel comporre la miscela. Si definisce funzione multi-obiettivo proprio perché i "target" da soddisfare sono più di uno. Numerosi obiettivi da perseguire, da una parte corrispondono, solitamente, ad un'accuratezza maggiore della miscela restituita dal modello, ma dall'altra, richiedono un maggior numero di iterazioni e quindi un costo computazionale più elevato. Risulta quindi importante trovare il giusto compromesso sul numero di "target" da massimizzare, selezionando le proprietà più rappresentative cercando di evitare le ridondanze, che peggiorerebbero le prestazioni dell'ottimizzatore

Se nel modello dell'ottimizzatore sono presenti  $n$  "target", il numero dei pesi  $w$  sono  $n+1$ . Infatti, uno di essi è dedicato alla "simplicity" della miscela, ovvero un parametro relativo al numero di fluidi puri che possono comporre il composto finale. In particolare, assegnando un peso alto a questa proprietà, l'algoritmo tenderà di formare una miscela con un minimo numero di componenti. Al contrario, se il peso non è elevato, l'ottimizzatore cercherà più approfonditamente miscele costituite da un maggior numero di sostanze. I pesi possono assumere valori compresi nell'intervallo 0.5 e 3, fuori da questo intervallo non si apprezzano cambiamenti influenti.

Qualora si volesse affinare la ricerca delle soluzioni, nel modello sono presenti due “function handles” che permettono di indirizzare l’algoritmo verso un campo più ristretto in cui individuare la miscela ottimale, senza sprecare iterazioni in punti ritenuti, probabilmente, non ottimali. Tali funzioni sono “bound” e “probe”. Con la prima, si definisce l’intervallo di concentrazioni in massa che può assumere un fluido puro all’interno della miscela. Con la seconda funzione, invece, si suggerisce all’algoritmo di cercare soluzioni nell’intorno di un certo valore della concentrazione in massa per un dato fluido puro che può costituire la miscela.

A questo punto, non resta che fornire all’ottimizzatore la lista di fluidi puri da cui attingere per poter comporre la miscela. Per fare questo, c’è bisogno di identificare una serie di criteri di selezione dei fluidi puri, che permetta di sceglierli sia da un punto di vista qualitativo che quantitativo. Ad esempio, un criterio di selezione potrebbe essere il valore del GWP, oppure la temperatura critica che deve essere compresa in un certo intervallo di temperature. È bene specificare che, così come avviene per i “target” ed i pesi, anche l’identificazione dei fluidi puri da inserire nella lista è dipendente principalmente dal campo di applicazione.

Una volta che sono stati fissati i pesi, i target ed è stata stilata la lista di fluidi puri che possono comporre la miscela, si può procedere alla compilazione del codice sorgente. L’algoritmo ricaverà dalla lista dei fluidi puri tutte le grandezze che sono necessarie per poter applicare le mixing rules incluse nel codice. Quest’ultime, sono delle regole basate su relazioni matematiche, utili a stimare una determinata grandezza appartenente ad una miscela, a partire dalle informazioni che si hanno riguardo ai fluidi puri. Attraverso le mixing rules l’algoritmo restituirà le miscele che hanno un valore della funzione multi-obiettivo più vicino possibile a quello massimo, ovvero 100, cioè il caso in cui la miscela multi-componente identificata dall’ottimizzatore, ha valori di proprietà e indici di prestazione esattamente pari al riferimento. Il paragrafo 2 del presente capitolo esaminerà più nel dettaglio le grandezze fondamentali dei fluidi organici e preciserà le mixing rules adoperate nell’ottimizzatore.

Il modello di ottimizzatore proposto in questa tesi è pensato per individuare miscele ottimali nelle applicazioni ORC in funzione dei parametri di impianto, come ad esempio la temperatura a cui è disponibile la sorgente di calore. Tuttavia, non c’è alcun limite sul

campo di applicazione, infatti l'algoritmo è perfettamente capace di ricercare miscele anche per applicazioni destinate a non lavorare in un ciclo ORC, bensì, ad esempio, in un ciclo frigorifero. Questo è possibile poiché il modello analitico è svincolato dalla destinazione d'uso della miscela, il suo compito è "semplicemente" quello di massimizzare la funzione obiettivo. Quest'ultima, a sua volta, sarà dipendente dai dati di input imposti dall'utente, quali: "target", lista fluidi puri e pesi. L'utente è dunque libero di scegliere l'area di interesse in termini di utilizzo della miscela attraverso la corretta selezione dei dati di input.

Dal momento in cui si individua il campo di applicazione della miscela che si vuole ottenere, l'ottimizzatore può essere impiegato principalmente per due scopi:

- a) Per sostituire un fluido già in commercio ma destinato al "phase-out"
- b) Per individuare la miscela ottimale in funzione dell'utilizzo che se ne vuol fare

Il caso a) riguarda tutti quei fluidi di cui si ha già un feed-back positivo in termini di prestazioni in un determinato campo di applicazione, ma che a causa del loro impatto ambientale non potranno essere più utilizzati. Con queste premesse, si fissano le condizioni di operatività dell'impianto e si impostano come "target" le proprietà fondamentali che possiede il fluido da sostituire. Inoltre, si aggiunge un ulteriore vincolo che limiti il campo di ricerca a soluzioni con basso valore di GWP. Così facendo, l'ottimizzatore tenterà di creare una miscela che si avvicini il più possibile alle caratteristiche termofisiche del fluido di riferimento, bilanciando il suo impatto ambientale.

Nel caso b) si impiega l'ottimizzatore per andare alla ricerca di una miscela che abbia le caratteristiche migliori per il tipo di applicazione considerato. Dunque, i valori "target" saranno rappresentati da delle proprietà caratteristiche che dovrebbe avere un fluido ottimale. Ad esempio, considerando sempre un'applicazione nei cicli ORC, si potrebbe pensare di assegnare un valore basso della viscosità per diminuire le perdite di carico negli scambiatori; oppure di stabilire un valore piuttosto elevato per il calore latente, così da migliorare l'assorbimento di energia da parte del fluido. [29]

## 2.2 Grandezze fondamentali e Mixing Rules

Per poter generare una miscela ottimale, il modello di ottimizzazione deve conoscere quali “target” deve cercare di raggiungere per massimizzare la funzione obiettivo. Questi ultimi, come già ribadito nel paragrafo precedente, sono riconducibili alle grandezze caratteristiche di un fluido. Pertanto, in questo paragrafo, vengono definite sia le grandezze fondamentali di un fluido organico operante in un ciclo ORC che le regole di miscelazione utilizzate per poter calcolare tali grandezze anche per le miscele.

### 2.2.1 Grandezze termofisiche di riferimento

Le proprietà termofisiche di un fluido di lavoro influenzano notevolmente le prestazioni di un sistema energetico operante in un ciclo ORC ed impattano considerevolmente anche dal punto di vista ambientale ed economico.

In Tabella 2 vengono racchiuse tutte le grandezze termofisiche fondamentali selezionate attraverso ricerche in letteratura nell’ambito delle applicazioni ORC. Saranno dunque queste proprietà ad individuare il fluido organico ottimale in base alle condizioni di lavoro del ciclo.

*Tabella 2: Grandezze caratteristiche di un fluido organico con i rispettivi riferimenti bibliografici in cui è possibile trovare maggiori dettagli riguardo la loro importanza all'interno di un ciclo ORC*

<b>Proprietà</b>	<b>Riferimento</b>
Punto critico ( $T_{cr}$ e $P_{cr}$ )	[30]
Massa Molare ( $M$ )	[31]
Densità ( $\rho$ )	[32]
Viscosità dinamica ( $\nu$ )	[33]
Calore specifico a pressione costante ( $C_p$ )	[34]
Calore latente di vaporizzazione ( $H_{lv}$ )	[35]
Conducibilità termica ( $\lambda$ )	[36]
Global Warming Potential (GWP)	[37]

A questo punto, si può passare ad un’analisi più approfondita delle singole proprietà che compaiono in Tabella 2 ed esaminare meglio il loro effetto nel ciclo:

- **Punto critico**

Il punto critico viene definito attraverso due grandezze fondamentali: pressione critica ( $P_{cr}$ ) e temperatura critica ( $T_{cr}$ ). Quest'ultima, soprattutto, è un parametro particolarmente esaminato nei diversi studi scientifici ed è una grandezza talmente importante che autori come H. Wang [38] la utilizzano come unico criterio di scelta per un fluido. In Figura 10 è possibile notare il punto critico  $P_c$  nel diagramma T-s: si può ben vedere che oltre un certo valore della temperatura e della pressione una sostanza non può più esistere come miscela bifase gas-liquido.

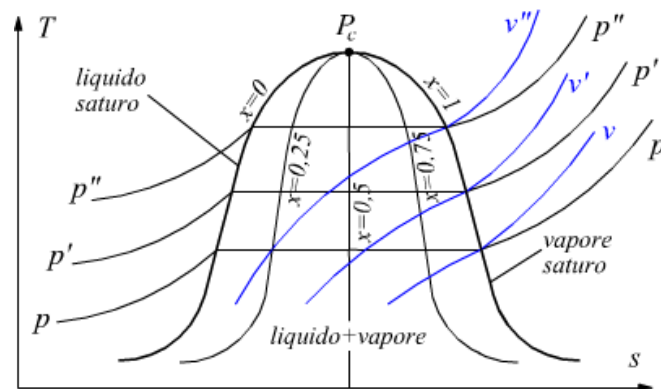


Figura 10: Diagramma T-s di un fluido ("wet") in cui è possibile notare il punto critico  $P_c$

Quando la temperatura critica di un fluido è alta, il salto entalpico sfruttabile in turbina è maggiore e quindi maggiore è anche la potenza prodotta. Inoltre, anche l'efficienza termica dipende dalla temperatura critica: tanto più la temperatura di sorgente è vicina alla temperatura critica del fluido, più alto sarà il valore dell'efficienza termica [39]

- **Massa Molare**

È una proprietà caratteristica di un fluido che è indipendente dalla temperatura e quindi dallo stato fisico in cui esso si trova. La sua influenza si nota ad esempio nel lavoro di espansione, il quale tende ad essere inversamente proporzionale alla massa molare. I fluidi più "pesanti" (come i fluidi frigoriferi o, ancor più, i silossani) permettono di avere meno problemi con la velocità periferica della turbina ed un numero limitato di stadi. Questo va dunque a beneficio dei costi e dell'efficienza della turbina [32]. Tuttavia, la combinazione di alto valore di massa molare ed un'elevata pressione critica comporta maggiori aree di scambio nell'evaporatore [31].

- **Densità**

La densità è una grandezza fortemente dipendente dalle condizioni di temperatura e pressione a cui si trova il fluido. Questa proprietà influenza molto i parametri di efficienza e perdita dei singoli componenti dell'impianto come ad esempio il condensatore o la turbina. Generalmente, ad un basso valore della densità (alto volume specifico) ne consegue un aumento delle dimensioni della turbina e degli scambiatori di calore. A tal proposito, è molto interessante ciò che viene proposto in uno studio di Macchi e Perdichizzi [40] nel quale si propone un indice, il Size Parameter (SP) (Equazione(6)), per correlare le dimensioni dell'espansore alla densità:

$$SP = \frac{\sqrt{\dot{m}_{out}}}{\frac{\sqrt{\rho_{out}}}{\sqrt[4]{\Delta H_{is}}}} \quad (6)$$

Da questa relazione, si evince che il “Size Parameter” è funzione della densità in uscita dalla turbina e del salto entalpico effettuato. La densità è ovviamente strettamente correlata anche alla portata massica  $\dot{m}$  tramite l'Equazione (7):

$$\dot{m} = \rho A c \quad (7)$$

Dove A è la sezione di passaggio del fluido e c la sua velocità. A parità di velocità del fluido e di sezione di passaggio, maggiori densità si traducono in maggiori valori di portata massica che, come noto, è direttamente proporzionale alla potenza prodotta dalla turbina (Equazione (8)):

$$W_t = \dot{m} \Delta H_{is} \eta_t \quad (8)$$

In cui i termini  $W_t$  e  $\eta_t$  rappresentano la potenza generata dalla turbina ed il rendimento meccanico ad essa correlato.

- **Viscosità dinamica**

La viscosità dinamica è correlata alle perdite di energia del sistema: bassi valori della viscosità, sia del fluido allo stato liquido che allo stato di vapore, permettono di ridurre al minimo le perdite negli scambiatori di calore e nei condotti.

- **Calore specifico e calore latente**

Per ottenere un migliore rendimento del ciclo è richiesto un valore relativamente elevato del calore latente di vaporizzazione, mentre è esattamente l'opposto per quel che concerne il calore specifico a pressione costante. Tale considerazione è dovuta in virtù della definizione del Numero di Jacob, il quale verrà discusso nel sottoparagrafo 2.2.2. Un alto valore del calore latente implica un migliore assorbimento di energia da parte del fluido nell'evaporatore, mentre un valore contenuto del calore specifico a pressione costante dovrebbe diminuire il lavoro speso dalla pompa, aumentando indirettamente il lavoro netto. Tuttavia, è bene specificare che quest'ultima relazione è frutto soltanto di dati sperimentali, in quanto non vi è una formulazione diretta che legghi il lavoro della pompa al calore specifico [32].

- **Conducibilità termica**

Generalmente un alto valore di conducibilità termica genera un maggiore coefficiente globale di scambio termico (HTC), dal quale dipendono le dimensioni degli scambiatori. Dunque, al fine di ottenere scambiatori di dimensioni più contenute si raccomandano fluidi con alti valori di conducibilità termica.

- **Global Warming Potential**

Come già discusso nella parte introduttiva dell'elaborato, il GWP (Equazione (2)) è un parametro fondamentale per tener conto dell'energia intrappolata da una determinata massa di gas ad effetto serra in un definito intervallo temporale. Dunque, non è una proprietà che influisce nel rendimento del ciclo, ma deve necessariamente essere basso per poter soddisfare le normative vigenti sull'impatto ambientale.

### **2.2.2 Grandezze complesse**

Le grandezze convenzionali appena descritte, possono sicuramente esser tutte considerate come validi criteri per la selezione di un fluido. Tuttavia, sceglierne una unica come rappresentativa delle intere prestazioni del ciclo è, come facilmente intuibile, svantaggioso. Per tal motivo esistono dei parametri, definibili come "grandezze complesse", che combinano alcune delle grandezze convenzionali sopracitate, nell'intento di mettere in evidenza alcune caratteristiche ritenute necessarie

nella scelta del fluido. In questa tesi, viene approfondito il significato di tre grandezze complesse: “Numero di Jacob”, “Figure of Merit” e “Molecular Complexity”.

- **Numero di Jacob (o Jakob) e Figure of Merit**

È un parametro adimensionale utilizzato per lo studio del fenomeno del trasferimento del calore durante un cambiamento di fase da liquido a gas. È costituito dal rapporto tra calore latente e calore sensibile, come si può vedere nell'Equazione (9):

$$Ja = \frac{C_p \Delta T}{H_{lv}} \quad (9)$$

$C_p$  è il calore specifico a pressione costante valutato alla media aritmetica tra le temperature all'evaporatore ed al condensatore;  $\Delta T$  è la differenza di temperatura tra evaporatore e condensatore;  $H_{lv}$  è il calore latente di vaporizzazione (calcolato alla temperatura di vaporizzazione).

In C. Kuo et al. [41] si dimostra come il Numero di Jacob sia correlato all'efficienza termodinamica del ciclo. In particolare, vengono analizzati 18 fluidi appartenenti a diverse famiglie che vengono riportati in Tabella 3:

*Tabella 3: Fluidi selezionati nell'elaborato di C.Kuo et al. [41]*

<b>Fluido</b>	<b>Specie</b>
R718	Acqua
Etanolo	Alcol
R113	CFC
R141b	HCFC
R11	CFC
R601	HC
R601a	HC
R123	HCFC
R245fa	HFC
R600	HC
R114	CFC
R600a	HC
R717	Ammoniaca



R236fa	HFC
RC318	PFC
R152a	HFC
R12	CFC
R22	HCFC

Dalla Figura 11 si può vedere come, una volta che vengono fissate le temperature di vaporizzazione e condensazione, l'efficienza termica dell'impianto è crescente al decrescere del Numero di Jacob, ovvero l'efficienza è maggiore tanto più il Numero di Jacob si avvicina allo zero. Inoltre, si può osservare, come ci si poteva aspettare analizzando la formulazione del Numero di Jacob (Equazione (9)), che il rendimento termico è dipendente dalla temperatura di vaporizzazione: nella parte alta della figura viene riportata la sperimentazione condotta con una temperatura di vaporizzazione pari a 130°C, mentre in basso quest'ultima è pari a 80°C. Nel primo caso emerge un rendimento termico di circa il doppio rispetto all'altro.

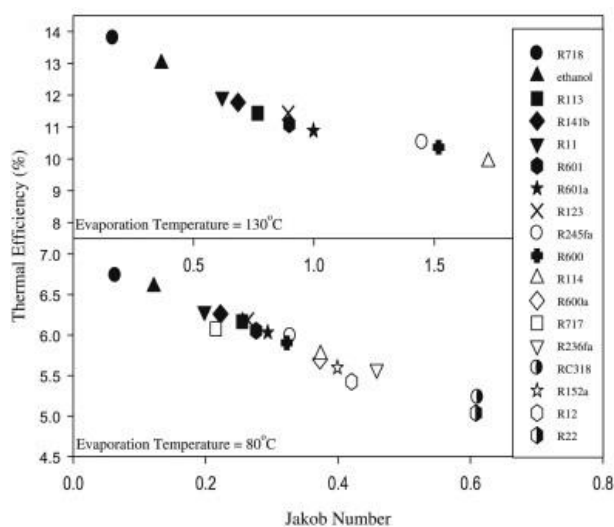


Figura 11: Influenza del Numero di Jacob sul rendimento termico del sistema fissando la temperatura di condensazione a 45°C e la temperatura di vaporizzazione sia a 130°C (in alto) che a 80°C (in basso)

[41]

Per confrontare i diversi fluidi al variare della temperatura di condensazione e di vaporizzazione, C. Kuo et al. [41] propone un altro parametro adimensionale definito

come “Figure of Merit” che è il risultato della combinazione tra Numero di Jacob e il rapporto tra le temperature di condensazione e vaporizzazione:

$$FOM = Ja^{0.1} \left( \frac{T_{cond}}{T_{vap}} \right)^{0.8} \quad (10)$$

In Figura 12 si può vedere quale sia la correlazione tra l’efficienza termica e la Figure of Merit. Come accadeva per il Numero di Jacob, le prestazioni del sistema sono tanto maggiori quanto è minore il valore della FOM. La validazione è stata effettuata variando la temperatura di condensazione in un intervallo tra i 25°C ed i 45°C e la temperatura di evaporazione tra gli 80°C e i 130°C.

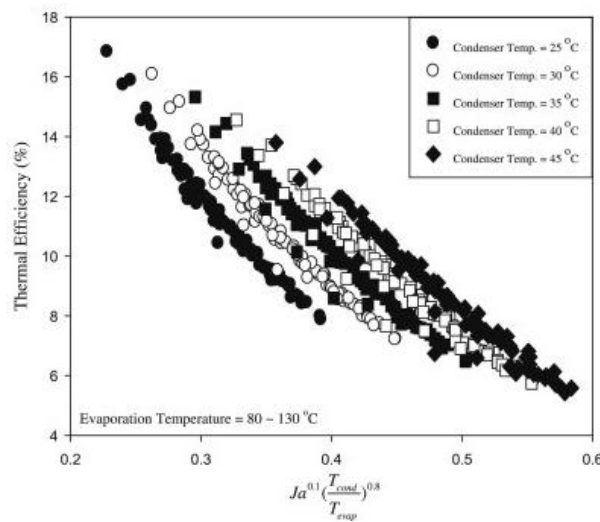


Figura 12: Influenza della variazione delle temperature di scambio termico sull’efficienza termica del sistema con la valutazione della Figure of Merit presente sull’asse delle ascisse. [41]

- **Molecular Complexity**

Una possibile classificazione dei fluidi di lavoro per applicazioni ORC è individuata dalla campana di saturazione di tali sostanze nel piano (T, s). A tal proposito, si può introdurre il parametro  $\sigma$  che definisce la complessità molecolare del fluido attraverso l’Equazione (11):

$$\sigma = \frac{T_{cr}}{R} \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_{vs@Tr=0.7} \quad (11)$$

In cui:

- $T_{cr}$  è la temperatura critica
- $R$  è la costante universale dei gas
- $\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{vS@Tr=0.7}$  è la derivata prima dell'entropia rispetto alla temperatura valutata nel punto di vapore saturo ad una temperatura ridotta pari al 70% della temperatura critica.

Per definizione questo parametro è indice della complessità geometrica della molecola del fluido. La complessità molecolare  $\sigma$  può assumere sia valori negativi che positivi, dividendo in categorie i fluidi: “wet”, “dry” e isoentropici (si rimanda alla spiegazione di questi termini nel capitolo introduttivo). In base al valore della  $\sigma$ , si otterranno le seguenti informazioni sul fluido:

- Se  $\sigma < -4$  la molecola è definita semplice, la pendenza della curva di vapore saturo è negativa e pertanto il fluido è “wet”. Un esempio sono l'acqua e l'ammoniaca.
- Se  $\sigma > 4$  la molecola è complessa, la pendenza della curva di vapore saturo è positiva, dunque il fluido è secco (dry). Un esempio ne sono i silossani.
- Se  $-4 < \sigma < 4$  la curva di vapore saturo è pressoché verticale: fluidi isoentropici. Un esempio ne sono l'R134a e il butano, che sono formati da molecole moderatamente complesse.

Con un valore alto e positivo di questa grandezza adimensionale, aumenta anche la capacità termica molare grazie al contributo della vibrazione degli atomi. Come conseguenza di ciò, nel ciclo termodinamico si osservano principalmente questi tre aspetti:

1. La pendenza della curva di vapore saturo aumenta
2. Il preriscaldamento del liquido acquisisce importanza rispetto alla fase di evaporazione poiché la campana è sempre più stretta a conseguenza del punto 1
3. Il de-surriscaldamento in fase di scarico del calore necessita l'installazione di un recuperatore per ottenere rendimenti ottimali.

Se si vuol osservare più nel dettaglio come la complessità molecolare è legata alle altre grandezze fondamentali del fluido, ci si accorge che all'aumentare di essa:

- 1) La temperatura critica è solitamente più elevata
- 2) Il fattore acentrico aumenta (parametro che aiuta a caratterizzare una sostanza pura)
- 3) La pressione critica diminuisce

La complessità molecolare è uno dei parametri di cui tener conto nella fase di selezione del fluido per una determinata applicazione. In Invernizzi et al. [39] si è studiato come questo parametro influisce sul rendimento di un ciclo ORC, utilizzato come bottomer di un impianto con microturbina a gas. Dall'articolo emerge che il rendimento termodinamico del ciclo è maggiore all'aumentare di  $\sigma$ , come conseguenza della più alta temperatura critica che si riscontra nelle molecole complesse, la quale influisce positivamente sull'efficienza. D'altra parte però, l'aumento della molecular complexity risulta negativa per il rendimento di recupero. Per tali motivi, solitamente, si preferisce utilizzare fluidi dalla complessità molecolare non troppo elevata. Tuttavia, quest'ultima affermazione, non può esser interpretata come una legge assoluta poiché la selezione del fluido dipende comunque dalla tipologia di sorgente di calore.

### **2.2.3 Mixing Rules**

Le grandezze convenzionali di cui si è parlato fin ora sono facilmente reperibili in letteratura per i fluidi puri e per tutte le miscele commerciali grazie alla libreria termodinamica di REFPROP. Tuttavia, qualora si volesse generare una miscela “da zero”, è necessario definire delle affidabili regole di miscelazione che restituiscano il valore di determinate grandezze convenzionali che si vuol conoscere. Questo è ovviamente un passaggio fondamentale per poter comprendere quanto una nuova miscela, di cui non si ha nessun feedback, possa esser prestazionale all'interno di un qualsiasi ciclo termodinamico, in particolare negli ORC. Si possono quindi definire “Mixing Rules”, letteralmente “regole di miscelazione“, quelle formulazioni matematiche che hanno come fine ultimo il calcolo di una determinata grandezza per una miscela a partire dalle grandezze caratteristiche dei fluidi puri che la compongono.

Dopo un'attenta ricerca nella letteratura scientifica, sono state dunque individuate le mixing rules che si potessero adattare al meglio al modello di ottimizzatore, senza renderlo troppo complesso già dall'inizio del suo sviluppo. Per questo motivo, come criteri di scelta principali sono stati utilizzati la semplicità e la generalità, ma senza trascurare, ovviamente, l'affidabilità. Infatti, molte delle mixing rules che si trovano negli articoli scientifici sono di natura semi-empirica e necessitano di parametri da calibrare su dei dati che molto spesso non sono facili da reperire oppure non adatti alla destinazione d'uso di interesse. Un esempio è rappresentato dalla mixing rule per la conducibilità termica utilizzata da Fouad [36] e riportata nell'Equazione (12) che è valida sia per i puri che per le miscele:

$$\lambda = \lambda^{trans}(T, \rho) + \lambda^{int}(T) \quad (12)$$

Per questa regola di miscelazione, la conducibilità termica è la somma di due contributi: quello traslazionale ( $\lambda^{trans}$ ) e quello interno ( $\lambda^{int}$ ). La formula in questione risulta essere molto attendibile, ma il calcolo dei due contributi è basato su una serie di coefficienti empirici che vengono resi disponibili solo per alcuni fluidi e che quindi ne rende impossibile l'utilizzo in termini generali, ovvero quando si fa uso in miscela di sostanze di cui non si hanno questo tipo di dati. Purtroppo, in molte altre mixing rules sulla conducibilità termica, emerge lo stesso problema suddetto, mentre altre non risultano applicabili ai sistemi ORC. Per tale motivo, si è deciso di non implementare nel modello di ottimizzazione una mixing rule per la conducibilità termica, escludendola dunque dai target.

Il discorso è diverso per tutte le altre grandezze convenzionali elencate nella Tabella 2, poiché, in questo caso, si è riusciti ad individuare delle regole di miscelazione semplici e affidabili, senza doversi raccomandare a parametri sperimentali. A seguire vengono riportate in Tabella 4 le proprietà fondamentali da inserire nel modello di ottimizzazione:

*Tabella 4: Grandezze fondamentali presenti nel modello di ottimizzazione riportate con il corrispettivo metodo di calcolo*

GRANDEZZA	METODO DI CALCOLO	

Temperatura critica	$T_{CR} = \sum_{i=1}^N x_i T_{cr,i}$	(13)
Pressione critica	$P_{CR} = \sum_{i=1}^N x_i P_{cr,i}$	(14)
	$P_{CR} = \sum_{i=1}^N w_i P_{cr,i}$	(15)
Massa molare	$\frac{1}{M_{MIX}} = \sum_{i=1}^N \frac{w_i}{M_i}$	(16)
Densità	$\frac{1}{\rho_{MIX}} = \sum_{i=1}^N \frac{w_i}{\rho_i}$	(17)
Viscosità dinamica	$\nu = \nu_0 + \Delta\nu$	(18)
Calore specifico a pressione costante	$Cp_{mix} = \sum_{i=1}^N w_i Cp_{,i}$	(19)
Calore latente di vaporizzazione	$Hlv_{mix} = \sum_{i=1}^N w_i Hlv_i$	(20)
GWP	$GWP_i = \sum_{i=1}^N w_i GWP_i$	(21)
Glide	Modello VLE non ideale	Paragrafo 2.4

Come si può vedere nella tabella proposta, oltre alle mixing rules necessarie al calcolo delle grandezze convenzionali, è presente anche il calcolo del glide, al quale si giunge grazie al modello VLE non ideale di cui si parla in maniera molto dettagliata nel Paragrafo 2.4.

In merito alle mixing rules, si può invece notare che l'Equazione (13) deriva dalla relazione di W. Kay [42] ed è l'unica tra le nove proposte, insieme ad una delle due utilizzate per la pressione critica (Equazione (14)), che impiega la frazione molare  $x_i$  per

il calcolo della grandezza. Mentre la quasi totalità delle altre si affida alla composizione in massa  $w_i$  dell' $i$ -esimo fluido puro che compone la miscela. Massa molare e densità sono calcolate attraverso il reciproco della sommatoria dei rapporti tra la composizione in massa del fluido puro che compone la miscela e il valore della corrispettiva grandezza (Equazione (16) e (17)). Calore latente e specifico, così come il GWP, sono ricavati grazie alla sommatoria dei prodotti tra  $w_i$  e le rispettive grandezze per ogni fluido puro presente nella miscela considerata (Equazione (19) (20) e (21)).

Per quanto riguarda la pressione critica, in letteratura non sono state trovate mixing rules specifiche, poiché, spesso, quando si parla di punto critico, il criterio di selezione di un fluido si basa sulla temperatura critica piuttosto che la pressione. D'altra parte, sono molto più rappresentative le pressioni a cui lavora l'impianto (condensazione ed evaporazione) rispetto a quella critica per individuare la sostanza adatta. Comunque, per cercare di ottenere una maggiore completezza sulle informazioni del fluido individuato dall'ottimizzatore, in questo lavoro di tesi sono state testate due mixing rules (Equazione (14) e (15)), basandosi sulle altre regole di miscelazione presenti in Tabella 4.

La regola di miscelazione più complessa è senza dubbio quella che riguarda la viscosità dinamica (Equazione (18)), che è calcolata attraverso la "Free Volume Theory" [43]: la viscosità dinamica è la somma tra il termine "dilute gas"  $\nu_0$  e il termine correttivo "dense-state"  $\Delta\nu$ .

Per calcolare il termine "dilute gas" viene utilizzata la teoria di Chapman-Enskog modificata da Chung [44]:

$$\nu_0 = (4.0785 \times 10^{-5}) \frac{(M \cdot T)^{1/2}}{V_c^{1/3} \cdot \Omega^*} F_c \quad (22)$$

Dove  $M$  è la massa molare espressa in g/mol;  $T$  è la temperatura in K,  $V_c$  è il volume molare critico in  $\text{cm}^3/\text{mol}$ ;  $\Omega^*$  è l'integrale di collisione ridotto, esplicitato nell'Equazione (23):

$$\Omega^* = \frac{1.16145}{T^{*0.14874}} + \frac{0.52487}{\exp(0.77320T^*)} + \frac{2.16178}{\exp(2.43787T^*)} - 6.435 \cdot 10^{-4} T^{*0.14874} \sin(18.0323T^* - 7.27371) \quad (23)$$

In cui  $T^*$  è pari a :

$$T^* = 1.2593 \frac{T}{T_{cr}} \quad (24)$$

$F_c$  è un fattore empirico introdotto da Chung et al. [44] per non trascurare gli effetti della struttura del fluido e della polarità. È dato dall'Equazione (25):

$$F_c = 1 - 0.2756\omega + 0.059035\mu_r^4 + k \quad (25)$$

$\omega$  è il fattore acentrico,  $\mu_r$  è il momento di dipolo adimensionalizzato e  $k$  è fattore correttivo per l'effetto del legame a idrogeno, rispettivamente descritti dalle Equazioni (26) e (27):

$$\mu_r = \frac{131.3\mu}{\sqrt{V_c T_c}} \quad (26)$$

$$k = 0.0682 + 0.276659 \left( \frac{17n_{OH}}{M} \right) \quad (27)$$

In cui  $\mu$  è il momento di dipolo in Debay e  $n_{OH}$  è il numero di gruppi OH presenti nel composto. Per fluidi non associativi  $k$  è pari a 0.

Per le miscele è possibile calcolare il termine  $\eta_0$  grazie all'Equazione (28):

$$\nu_{0,mix} = \exp \left[ \sum_{i=1}^N x_i \ln(\eta_{0,i}) \right] \quad (28)$$

Per quel che riguarda il calcolo del termine correttivo “dense-state”  $\Delta\nu$  si rimanda alla pubblicazione di E. Macchi e A. Predichizzi [40] poiché in questo lavoro di tesi è stato considerato trascurabile: per le miscele commerciali analizzate il termine dense-state non costituisce un contributo apprezzabile nel range di temperatura analizzato e la viscosità totale risulta, come si vedrà in seguito, approssimabile al termine  $\nu_0$ .



## 2.3 Validazione delle Mixing Rules

Per poter applicare le mixing rules al modello di ottimizzazione, si è passati dapprima alla validazione di tali equazioni attraverso la comparazione dei risultati ottenuti tramite le regole di miscelazione con quelli ritenuti esatti forniti da REFPROP. Per questa fase si è scelto di analizzare 53 miscele commerciali (binarie, ternarie o quaternarie) di cui si possiede un ampio numero di informazioni grazie al database online di W-Refrigerant.com (**Appendice A**). Più nello specifico, le 53 miscele possono essere composte da tutte le famiglie di fluidi refrigeranti conosciute (CFC, HFC, HCFC, PFC, HFO) e da alcuni idrocarburi (ad esempio il propano o l'etano), lasciando dunque fuori i silossani. Il totale dei fluidi puri che possono comporre le 53 miscele è di 23.

La validazione delle regole di miscelazione è effettuata nel linguaggio di programmazione Python seguendo una definita procedura. Inizialmente vengono ricavate tutte le grandezze fondamentali per ognuno dei 23 fluidi puri grazie alla libreria termodinamica di CoolProp. In particolare, questo è possibile grazie alla funzione PropsSI integrata a questa libreria, che permette di estrarre le grandezze termodinamiche di interesse espresse nel Sistema Internazionale di misura. Dopo di ciò, si passa all'applicazione delle mixing rules per il calcolo delle medesime grandezze appartenenti alle 53 miscele. Con l'intento di capire l'affidabilità, e quindi la validità, delle mixing rules che poi sarebbero state utilizzate nel modello di ottimizzazione, si è utilizzata di nuovo la funzione PropsSI, ma questa volta avvalendosi della possibilità di interazione fornita da CoolProp con la libreria termodinamica di REFPROP. Quest'ultima, infatti, permette, tra le altre funzioni, di procurarsi le grandezze convenzionali di un cospicuo numero di fluidi puri e soprattutto di miscele di essi. A questo punto, è possibile confrontare i risultati ottenuti dall'applicazione delle mixing rules con i dati effettivi forniti da REFPROP per ognuna delle 53 miscele commerciali.

Prima di procedere con l'analisi della validazione delle mixing rules, è bene specificare che all'interno di questo lavoro è presente una bipartizione delle proprietà termofisiche rappresentative per un fluido organico: una grandezza viene definita "trivial" se dipende solamente dalla natura del fluido, come ad esempio la temperatura critica o la massa molare; viene definita "non-trivial" se invece è funzione di altri parametri termodinamici, come ad esempio il calore specifico e la densità.

### 2.3.1 Grandezze trivial

Con grandezze trivial si intendono quelle grandezze indipendenti da proprietà termodinamiche. Per estrarre queste grandezze, dunque, non è necessario specificare particolari input nella funzione PropsSI di CoolProp, se non il nome del fluido. Esempi di queste grandezze sono:

- Temperatura critica
- Pressione critica
- Massa molare
- Global Warming Potential
- Fattore acentrico
- Momento di dipolo
- ODP

Di queste proprietà è stata effettuata la validazione delle mixing rules di: temperatura critica, pressione critica e massa molare.

#### 2.3.1.1 Temperatura critica

In Figura 13 viene rappresentato il confronto tra la temperatura critica calcolata per le 53 miscele attraverso le mixing rules e quella ricavata grazie alla libreria di REFPROP. Sull'asse delle ordinate si trova  $|T_{CR\_MR} - T_{CR\_REFPROP}|$ , in cui  $T_{CR\_calcolata}$  è ricavata dall'Equazione (13). Lungo l'asse delle ascisse sono riportate le miscele identificate da un numero che va da 1 a 53. Come si può vedere, con la mixing rule per la temperatura critica, si riesce ad ottenere un valore che nella maggior parte dei casi è molto vicino a quello effettivo. Infatti, per 47 miscele su 53 il valore della temperatura critica ricavato con l'Equazione (13) si discosta dal dato reale di meno di 10K e circa l'85% delle miscele è anche al di sotto dei 5K di differenza.

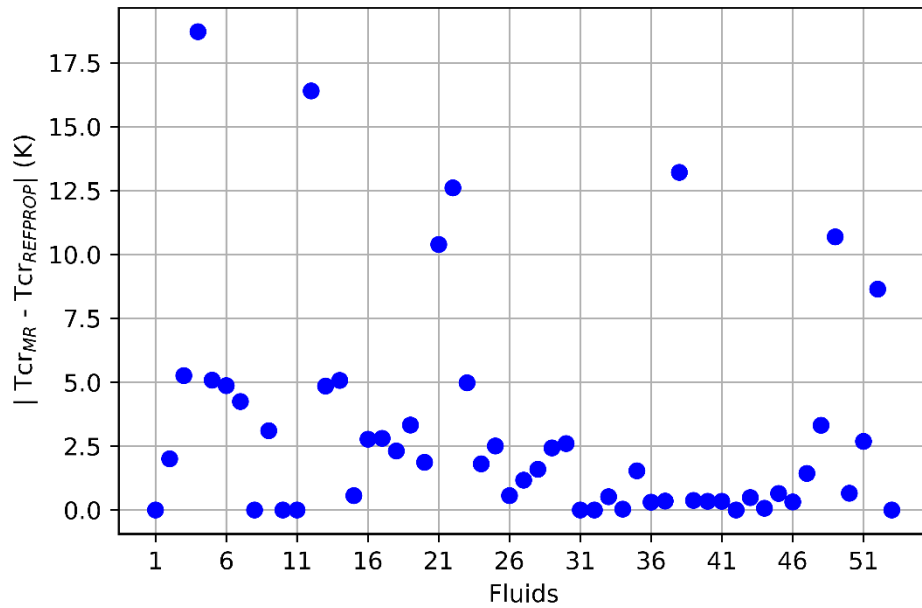


Figura 13: Differenza in valore assoluto tra la temperatura critica calcolata con equazione di Kay (13) e la temperatura critica ricavata da REFPROP

Quando si parla di temperatura ha poco senso riferire l'errore di calcolo in termini relativi, bensì è molto più corretto ragionare in termini di differenza assoluta definita come  $|\text{valore calcolato} - \text{valore reale}|$ . Più nel dettaglio, le miscele la cui temperatura critica calcolata si differenzia per più di 10K dal dato effettivo sono riportate in Figura 14. Si noti che per la miscela R509a la differenza nel calcolo è di circa 19K, il quale è un errore piuttosto alto e dunque da non trascurare, stesso discorso vale per la miscela R504 che è affetta da un errore assoluto di calcolo pari a circa 16K.

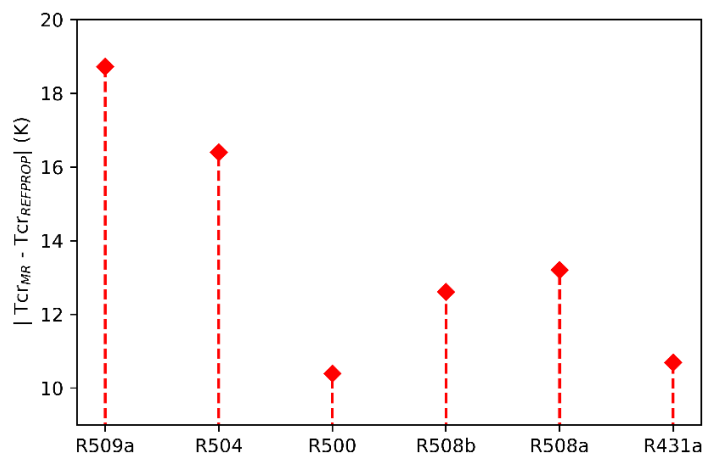


Figura 14: Miscele per cui  $|T_{cr\_MR} - T_{cr\_REFPROP}|$  è maggiore di 10K

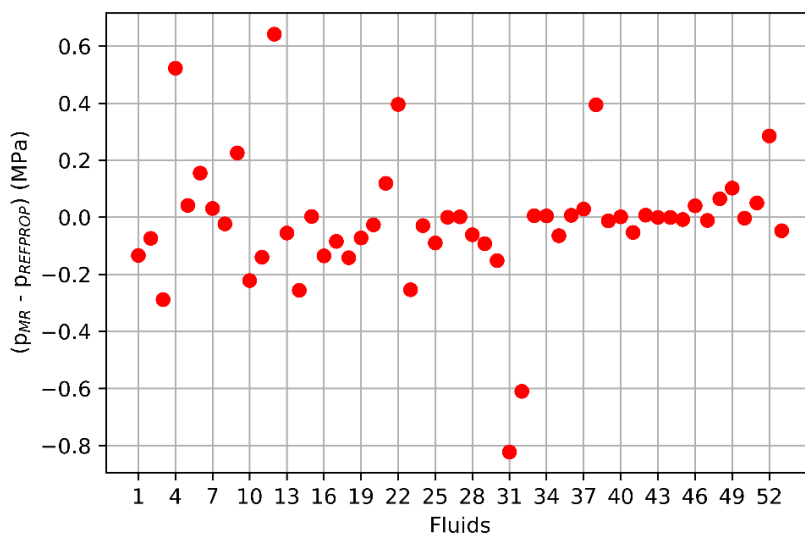
Nonostante tali osservazioni, si può ritenere che il metodo di calcolo della temperatura critica risulti affidabile per la maggior parte delle miscele analizzate e quindi può essere applicato al modello di ottimizzazione.

### 2.3.1.2 *Pressione critica*

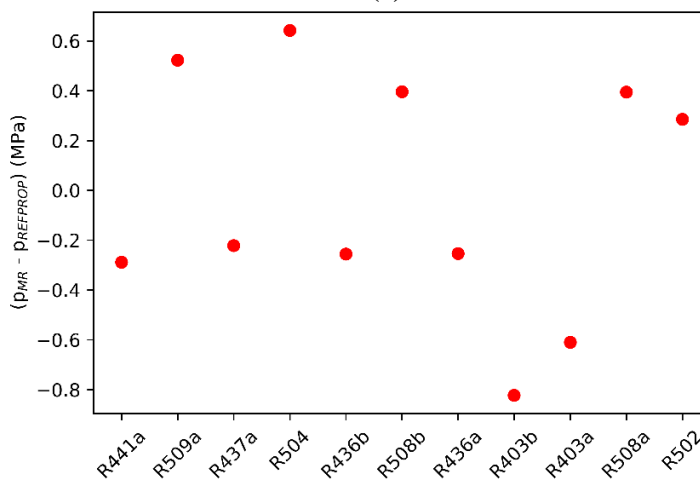
In assenza, nella letteratura, di vere e proprie mixing rules per la pressione critica si è provato ad ipotizzarle tramite le Equazioni (14) e (15) basandosi sulle regole di miscelazione maggiormente utilizzate per le altre grandezze fondamentali. Il risultato delle simulazioni con la mixing rule (14) si può osservare in Figura 15(a): in ordinata si trova la differenza tra il valore della pressione critica calcolata tramite mixing rule e quello ricavato da REFPROP, mentre in ascissa sono presenti tutte le miscele. Definendo l'errore relativo percentuale tramite l'Equazione (29):

$$E_{\%} = \frac{|valore\ calcolato - valore\ reale|}{valore\ reale} \cdot 100 \quad (29)$$

In Figura 15(b) vengono individuate le miscele per cui tale tipologia di errore appena definita è riferita al valore della pressione critica e risulta maggiore del 5%. Da quest'ultimo grafico si può vedere che sono 11 le miscele che oltrepassano questo limite, tra cui anche le miscele: R509a, R508a, R508b e R504 che erano quelle maggiormente critiche anche per la mixing rule della temperatura critica.



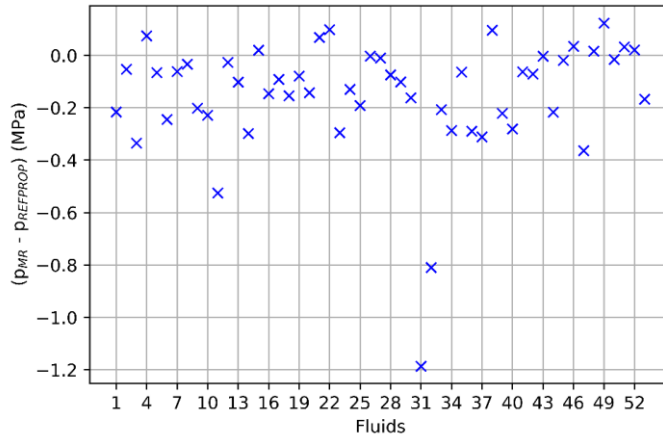
(a)



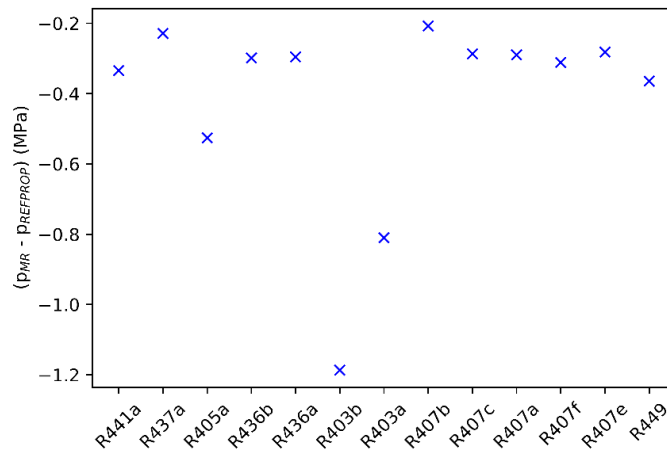
(b)

Figura 15: Differenza tra valore della pressione critica calcolata con equazione (14) e la pressione critica ricavata da REFPROP (a). Miscele per cui l'errore percentuale rispetto al dato effettivo è maggiore del 5%(b)

In Figura 16(a) e in Figura 16(b) viene ripetuta la stessa tipologia di analisi ma per l'Equazione (15). Si può notare come, in questo caso, la mixing rule sembra adattarsi bene alle miscele azeotropiche (serie 500), infatti nessuna di quelle prese in esame presenta un errore relativo percentuale di calcolo maggiore del 5%. Tuttavia, rispetto alla mixing rule descritta dall'Equazione (13), si ha un maggior numero di miscele (tredici) che superano la soglia di errore accettabile dapprima definito. In particolare, la differenza più grande tra valore calcolato e valore reale della pressione critica si registra per le miscele 403a e 403b, dove per la prima delle due si arriva addirittura ad una differenza tra i due valori della pressione pari a 1.2 MPa.



(a)



(b)

Figura 16: Differenza tra valore della pressione critica calcolata con equazione (15) e la pressione critica ricavata da REFPROP (a). Miscela per cui l'errore percentuale rispetto al dato effettivo è maggiore del 5%(b)

Introducendo il concetto di errore relativo tramite Equazione (30) in cui  $x_{cal}$  è il valore calcolato con la mixing rule e  $x_{reale}$  è il valore effettivo della grandezza:

$$\bar{E}_{rel} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left( \frac{|x_{cal,i} - x_{reale,i}|}{x_{reale,i}} \right) \quad (30)$$

Emerge che tale errore risulta esser pari a 0.0310 per la mixing rule descritta dall'Equazione (14), mentre è uguale a 0.0878 per quella riferita all'Equazione (15). Pertanto, la regola di miscelazione (13) formata dal prodotto tra la pressione critica del

fluido che compone la miscela e la sua concentrazione molare si è rivelata la migliore tra le due.

### 2.3.1.3 Massa molare

Da quanto emerge in Figura 17 si può affermare che il valore calcolato dalla mixing rule per la massa molare è molto preciso, tanto che è perfettamente sovrapponibile nel grafico al dato effettivo ricavato da REFPROP. Ne consegue che tale regola di miscelazione è senza dubbio idonea ad esser integrata al modello di ottimizzazione.

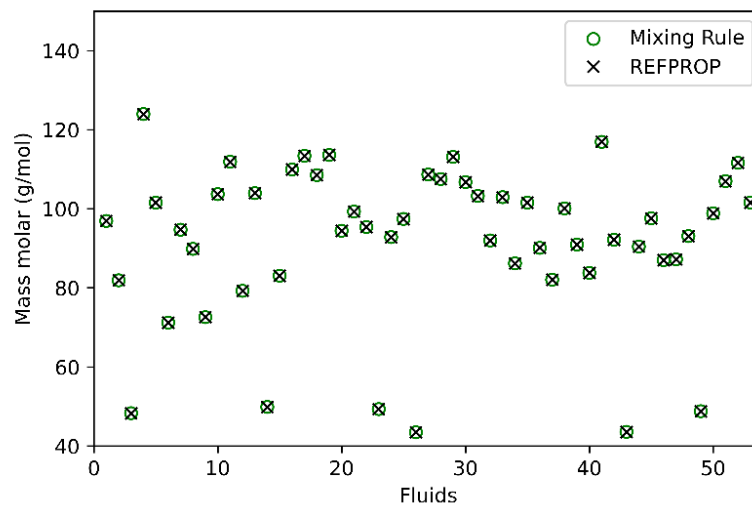


Figura 17: Valori della massa molare calcolati tramite mixing rule (16) e ricavati da REFPROP per le 53 miscele commerciali

### 2.3.2 Grandezze non-trivial

Con grandezze “non-trivial” si intendono quelle grandezze che sono dipendenti da altri parametri termodinamici, quali, ad esempio, pressione e temperatura. Dunque, è necessario impostare due input aggiuntivi (in aggiunta al nome del fluido) in argomento alla funzione PropsSI di CoolProp, al fine di calcolare la grandezza desiderata. Per ogni grandezza analizzata, vengono individuati due parametri tra pressione, titolo e temperatura da introdurre come input alla funzione PropsSI. In particolare, per il valore della pressione si fa riferimento alla pressione atmosferica normale ( $P = 101325 \text{ Pa}$ ), mentre per il valore del titolo viene espresso ricordando la sua definizione che si trova nell’Equazione (31):

$$X = \frac{m_v}{m_v + m_L} \quad (31)$$

Dove  $m_v$  è la massa di vapore e  $m_L$  è la massa di liquido. Quindi, si ha una condizione di liquido saturo quando  $X = 0$ , mentre per  $X = 1$  si ricade nella zona di vapore saturo. Infine, per quanto riguarda la temperatura, si è optato per la sua variazione all'interno di un intervallo discreto, definito nel seguente modo:

- Estremo inferiore:  $T_r = 0.7 \cdot T_{cr}$  (°C)
- Estremo superiore:  $T_r = 0.8 \cdot T_{cr}$  (°C)
- Cento punti di campionamento equi spazati tra i due estremi

Da questo momento, si può quindi definire la temperatura ridotta  $T_r$  come il rapporto tra la temperatura considerata e la temperatura critica del fluido. Determinando così l'intervallo di temperatura, alcune delle 53 miscele selezionate all'inizio di questo lavoro di tesi non è possibile esaminarle, poiché CoolProp non è in grado di determinare le grandezze per temperature maggiori di quella critica. Da una prima considerazione, si potrebbe osservare che l'intervallo di temperatura definito è sempre inferiore alla temperatura critica della miscela e che quindi non dovrebbero sussistere tali problemi. Ciononostante, questa condizione non è necessariamente vera per tutti fluidi puri che compongono la miscela. A dimostrazione di ciò si riporta in Tabella 5 la composizione della miscela R441a con le temperature critiche dei fluidi puri che la compongono. Utilizzando la regola di miscelazione per la temperatura critica (Equazione(13)), che si è rivelata essere affidabile, ne consegue che la temperatura critica di questa miscela è pari a 111.987°C, ovvero 385.137K. Prendendo come range di temperatura quello definito poc'anzi, si ottiene come estremo inferiore una temperatura di 351.54K e come estremo superiore 362.64K. Tale intervallo contiene temperature maggiori della temperatura critica di uno dei suoi componenti, l'etano, e per questo motivo CoolProp restituisce un messaggio di errore che non permette il calcolo di alcune delle grandezze non triviali.

Tabella 5: Composizione della miscela R441a con le temperature critiche dei fluidi che la compongono

Componente	Frazione in massa	$T_{cr}$ (K)
------------	-------------------	--------------



Propano	0.5480	369.89
n-Butano	0.3610	425.125
Isobutano	0.0600	407.817
Etano	0.0310	305.322

Tale situazione si ripete anche per altre miscele e ciò comporta, come si accennava in precedenza, ad una diminuzione del numero di miscele analizzate quando tra gli input della funzione PropsSI di CoolProp si inserisce l'intervallo di temperatura. D'altra parte però, bisogna sottolineare, che il range di temperatura è scelto con questo criterio per una ragione: nella selezione dei fluidi per applicazioni ORC è molto frequente il riferimento ad una temperatura ridotta pari al 70÷80% della temperatura critica espressa in °C, per individuare una temperatura di vaporizzazione che sia compatibile con la temperatura di sorgente.

Con queste premesse, si può ora passare all'analisi dei risultati per le seguenti grandezze: densità, calore specifico, calore latente di vaporizzazione e viscosità.

#### 2.3.2.1 Densità

Per il calcolo della densità sono utilizzati come input la pressione e l'intervallo di temperatura, pertanto, per le ragioni elencate sopra, la validazione riguarda soltanto 31 delle 53 miscele totali. L'andamento della mixing rule per la densità (Equazione (17)) riproduce molto bene l'andamento effettivo di questa grandezza calcolata con REFPROP. A conferma dell'affidabilità di questa regola di miscelazione, in Figura 18 si riporta come esempio il plot della densità in funzione della temperatura per il fluido R414a: i due andamenti risultano quasi sovrapposti.

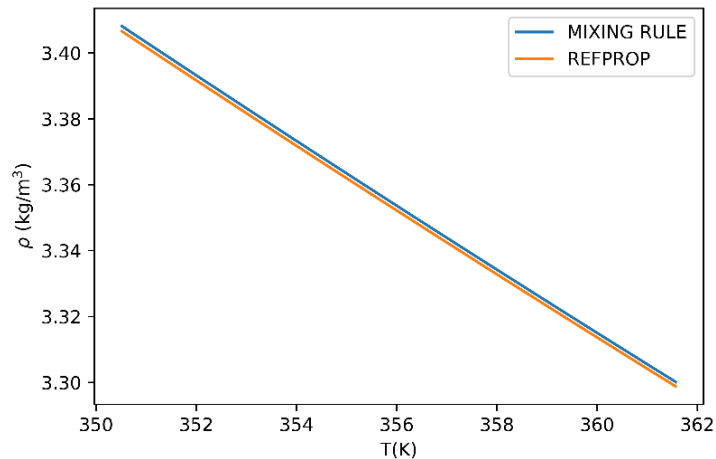


Figura 18: Andamento della densità per il fluido R414a calcolato sia con la mixing rule (17) che con REFPROP

Per dimostrare gli eccellenti risultati che si ottengono con questa mixing rule, in Figura 19 è raffigurato un grafico a dispersione (“parity plot”) che compara il valore della densità effettivo sull’asse delle ascisse a quello calcolato presente sull’asse delle ordinate. La linea di equazione  $y = x$  rappresenta la perfetta corrispondenza tra valore calcolato e valore reale, mentre le altre due rette delimitano la regione di errore nell’intervallo  $\pm 5\%$ . Analizzando i risultati per tutte le 31 miscele, in corrispondenza di tre temperature ridotte che sono esattamente l’estremo inferiore, l’estremo superiore e la media aritmetica dell’intervallo considerato, si nota come tutti i punti siano all’interno della regione di tolleranza di errore.

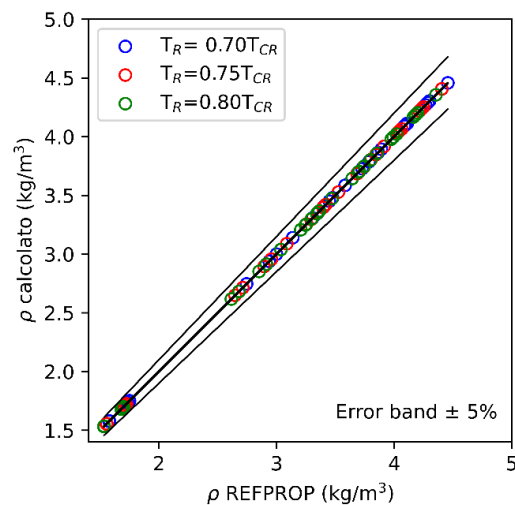


Figura 19: Parity plot per la densità alle temperature ridotte di 0.7, 0.75 e 0.8  $T_{cr}$ .

### 2.3.2.2 *Calore specifico a pressione costante*

Per quanto riguarda il calore specifico a pressione costante, la validazione della mixing rule (18) si effettua calcolando:

- a)  $C_p$  in condizioni di liquido saturo
- b)  $C_p$  in condizioni di vapore saturo

Ciascuno dei valori viene ricavato in due modalità differenti che si distinguono per i parametri di input utilizzati nella funzione, ovvero:

- i. Titolo e intervallo di temperatura
- ii. Titolo e pressione

- a)  $C_p$  in condizioni di liquido saturo

I risultati ottenuti per il  $C_p$  della fase liquida sono molto differenti a seconda degli input immessi nella funzione di CoolProp, e quindi di quale punto si vuol analizzare nel diagramma T-s del fluido. Iniziando la validazione dal caso (i.), che i risultati ottenuti sono molto variegati. Si riporta che in alcune miscele l'errore relativo percentuale medio calcolato (Equazione (30)) in tutto il range di temperatura per ogni fluido è anche sotto all'1.6%, come ad esempio accade per l'R450a e l'R411b, ma per alcuni fluidi si raggiunge circa il 50% (R406a). In Figura 20 viene riportato, in funzione della temperatura, l'andamento del  $C_p$  del liquido saturo calcolato attraverso la regola di miscelazione (linea continua) e da REFPROP (linea tratteggiata) per due delle 31 miscele analizzate. Si nota che per l'R450a i due trend sono molto simili, mentre per l'R406a le due correlazioni non seguono gli stessi valori, con una divergenza maggiore man mano che la temperatura aumenta.

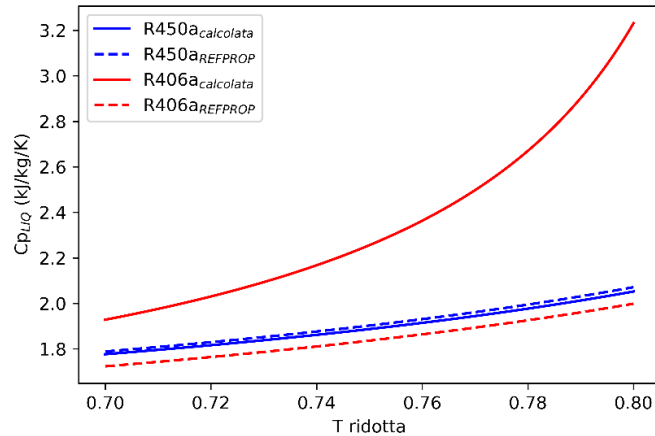
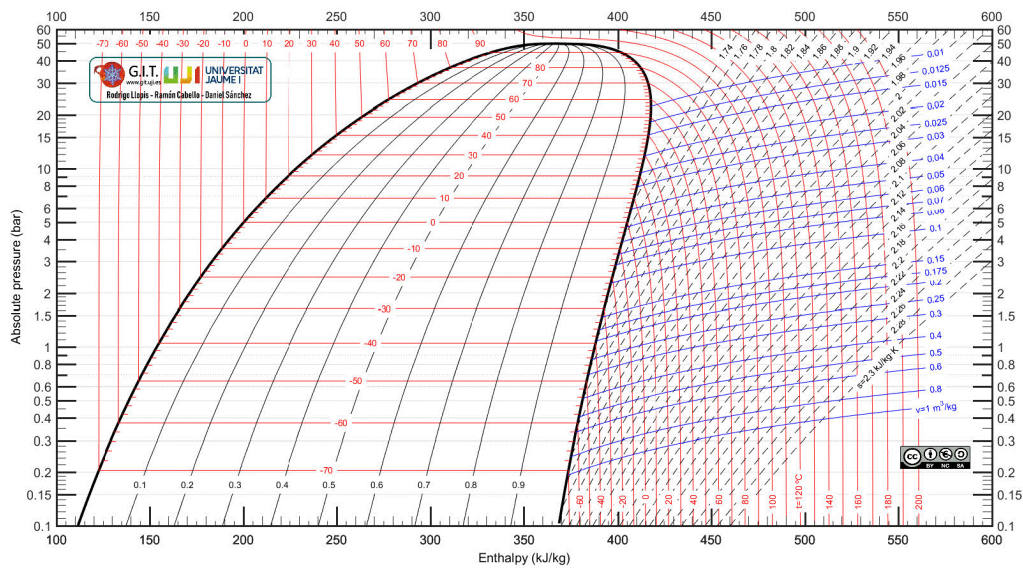
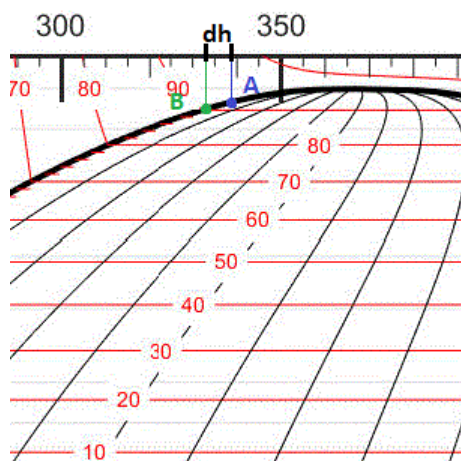


Figura 20: Confronto tra il  $C_p$  della fase liquida calcolato tramite mixing rule (19) per l'R450a e l'R406a e la grandezza ricavata da REFPROP.

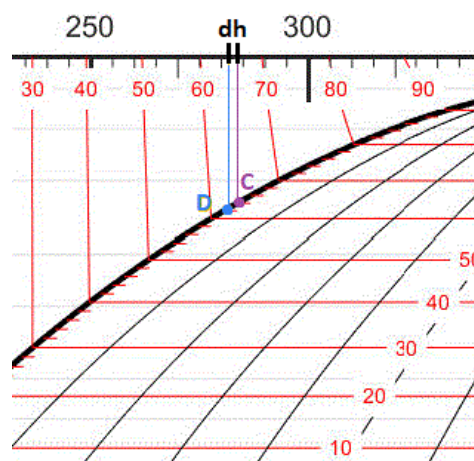
Molte delle miscele esaminate mostrano l'andamento evidenziato per l'R406a. La causa di ciò potrebbe esser ricercata nella temperatura a cui si vuol calcolare il  $C_p$  della miscela. Per capire meglio, si prenda ancora come esempio il fluido R406a, che è una miscela ternaria con una temperatura critica di 386.70K e composta da R22, R142b e isobutano. Volendo calcolare il suo calore specifico in fase liquida nell'intervallo di temperature ridotte 0.7 e 0.8 (riferite ai °C), ci si accorge che l'estremo superiore di tale range è pari a 364K, che è un valore di temperatura particolarmente vicino alla temperatura critica di uno dei suoi componenti: l'R22 ( $T_{cr} = 369.3K$ ). Ricordando che il  $C_p$  può esser calcolato come  $\frac{dh}{dT}$ , dove  $h$  è l'entalpia e  $T$  la temperatura, si può notare dal diagramma P-h (Figura 21(a)) del fluido R22 che il valore del  $C_{p,LIQ}$  è soggetto ad un forte incremento in prossimità della temperatura critica del fluido, poiché la curva di saturazione tende ad appiattirsi. Ciò è visibile in modo ancor più chiaro nei dettagli estrapolati dal diagramma P-h presenti in Figura 21(b) e Figura 21(c) in cui si analizza il  $dh$  a parità di  $dT$  in punti diversi della curva di saturazione: appare abbastanza evidente che il  $dh$  generato dai punti A e B, vicini alla temperatura critica, è maggiore di quello ottenuto dai punti C e D. Dal momento che la mixing rule del calore specifico a pressione costante è una semplice media pesata, e nel caso della miscela R406a la presenza in massa del R22 è pari al 55%, ne consegue che il calcolo di tale grandezza risulta esser fortemente sovrastimato in corrispondenza delle temperature più vicine a quella critica.



(a)



(b)



(c)

Figura 21: Diagramma P-h del fluido R22 [45](a) con zoom in due diversi punti della curva di saturazione: vicino alla temperatura critica (b) e in una regione lontano dalla  $T_{cr}$  (c).

Si può quindi dedurre che il calcolo del calore specifico a pressione costante del liquido saturo risulti, in generale, errato quando l'intervallo di temperature considerato cade vicino alla temperatura critica di uno dei componenti della miscela.

Un altro esempio ancor più lampante lo si trova in Figura 22, dove è raffigurato l'andamento del  $C_p$  calcolato con la regola di miscelazione e tramite REFPROP per il fluido R422d: si osserva come fino ad una temperatura ridotta di circa  $0.78 T_{cr}$  la mixing rule ricalchi bene l'andamento reale, ma da questo punto in poi la differenza tra i due valori aumenta drasticamente.

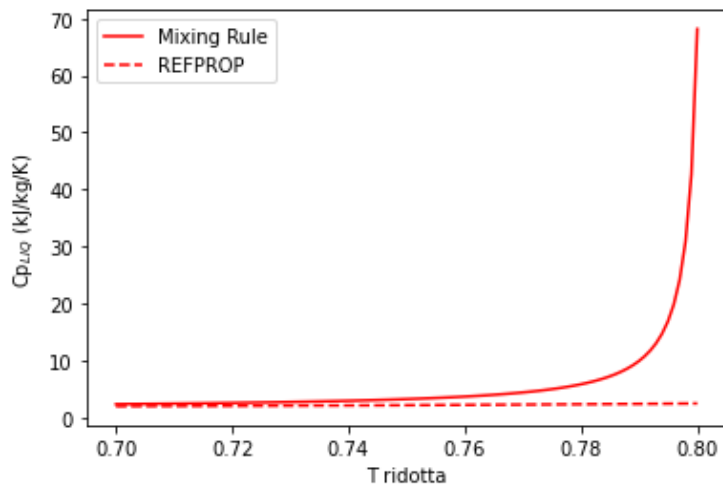


Figura 22: Andamento del  $C_p$  del liquido saturo per l'R422d

Alla luce di ciò, un'analisi più interessante, riguardo l'affidabilità della mixing rule del  $C_p$  per la fase liquida, è possibile farla osservando il parity plot di Figura 23, prendendo come punti di campionamento tre diverse temperature ridotte. Si nota che più ci si avvicina alla temperatura critica e maggiore è lo scostamento tra valore calcolato e valore reale, per le cause sopra descritte. D'altro canto, si osserva che ad una  $T_R = 0.7 T_{CR}$  molti dei punti rimangono nell'intervallo di errore  $\pm 5\%$  o, comunque, al limite della banda. La correlazione peggiora già per  $T_R = 0.75 T_{CR}$ , fino a risultare largamente errata per la maggior parte dei fluidi quando  $T_R = 0.8 T_{CR}$ . Tale comportamento, ovviamente, porta ad incrementare notevolmente l'errore relativo medio lungo tutto il range di temperatura per ogni miscela. Si può quindi concludere che la mixing rule del calore specifico a pressione costante del liquido saturo nel caso (i.) fornisce buoni risultati solo se si rimane lontani dalla temperatura critica, poiché questa condizione porta ad una marcata divergenza tra il valore calcolato e quello effettivo.

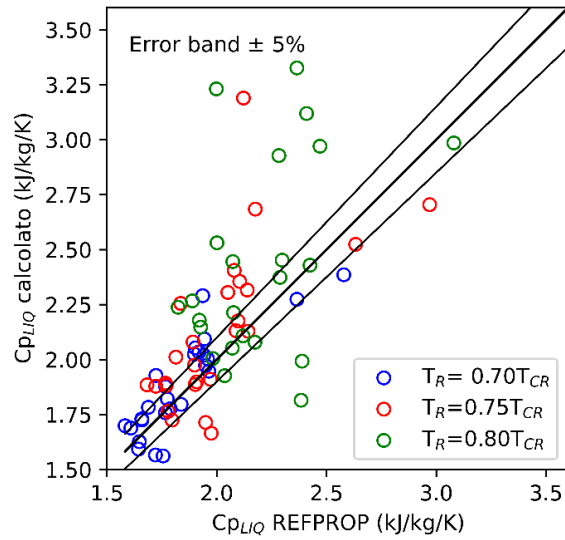


Figura 23: Parity plot del  $C_p$  della fase liquida al variare della temperatura ridotta per tutte le 31 miscele analizzate.

Ben altri risultati si ottengono invece se gli input della funzione PropsSI sono il titolo e la pressione atmosferica (ii.). Infatti, come si riscontra da Figura 24, i valori calcolati tramite mixing rule per il  $C_p$  del liquido saturo risultano essere molto simili ai valori reali generati da REFPROP. Inoltre, si osservi che sull'asse delle ascisse sono presenti i fluidi identificati da un numero che va da 1 a 53, poiché in questo caso, non impostando come input la temperatura, le miscele analizzate sono tutte quelle selezionate dall'inizio dal database di W-Refrigerant.com.

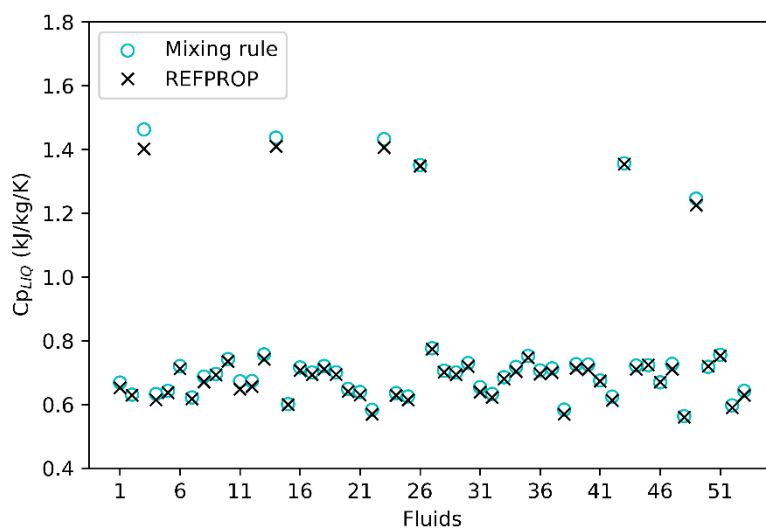


Figura 24 : Valori del  $C_p$  per il liquido saturo calcolato tramite mixing rule (19) e ricavati da REFPROP per le 53 miscele commerciali

Come visibile dal parity plot di Figura 25, i valori calcolati, per ognuna delle 53 miscele, del calore specifico a pressione costante riferito al liquido saturo in condizioni di pressione atmosferica rientrano nell'intervallo di errore  $\pm 5\%$ .

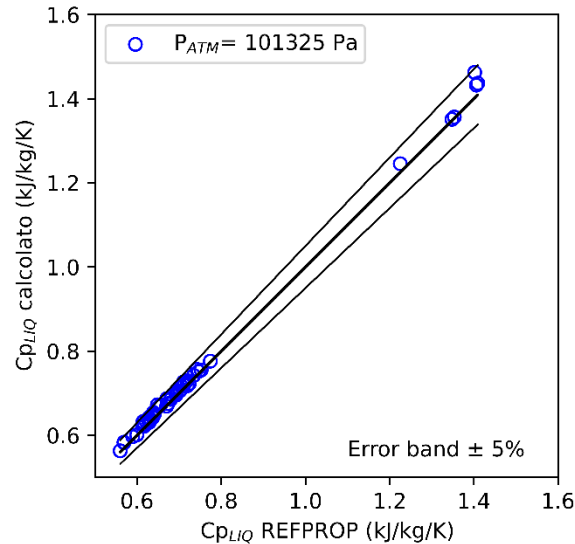


Figura 25: Parity plot del  $C_p$  in condizioni di liquido saturo a pressione atmosferica

c)  $C_p$  in condizioni di vapore saturo

La stessa metodologia di analisi condotta per il  $C_p$  del liquido saturo viene replicata anche per le condizioni di vapore saturo. Anche in questo caso, si parte dal calcolo della grandezza stabilendo come input il titolo (uguale a 1) e il range di temperatura ridotta che va dal 70% all'80% della temperatura critica (i.). Come accadeva per il liquido saturo, la regola di miscelazione riproduce abbastanza bene l'andamento della grandezza nel range di temperatura considerato per alcune miscele, ma per altre non è così. Ad esempio l' $\bar{E}_{rel}$  per le miscele R428a e 411b è al di sotto dello 0.005, mentre per le miscela R402a si arriva allo 0.664, ovvero quasi il 67% di errore relativo percentuale. A dimostrazione di ciò, in Figura 26 si osserva che gli andamenti lungo il range di temperatura della mixing rule e del valore effettivo del  $C_{p,VAP}$  per l'R411b hanno una differenza impercettibile. Al contrario, per l'R402a lo scostamento è molto marcato ed evidente soprattutto per  $T_R = 0.8T_{CR}$  dove il valore calcolato è ben 3.6 volte più grande di quello reale.



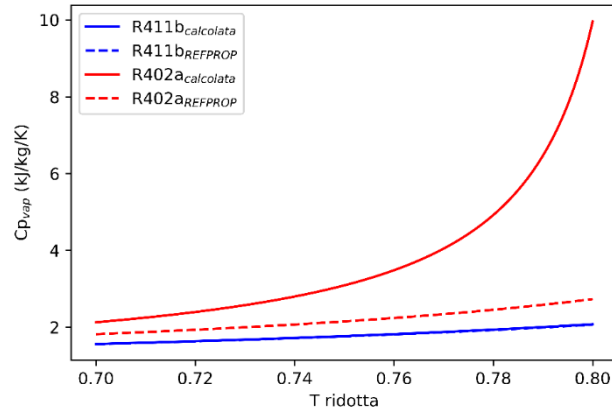


Figura 26: Confronto tra il  $C_p$  della fase vapore calcolato tramite mixing rule (19) per le miscele R402a e R411b con la grandezza ricavata da REFPROP

Ancora una volta si conferma la tendenza a manifestare scostamenti maggiori all'aumentare della temperatura e dunque rimane valido il discorso che era stato fatto in precedenza per il  $C_p$  del liquido saturo: quando l'intervallo di temperature considerato cade vicino alla temperatura critica di uno dei componenti della miscela, la mixing rule perde la sua affidabilità. Ciò è visibile dal parity plot riportato in Figura 27: rispetto alla condizione di liquido saturo i risultati sono leggermente peggiori, ma anche qui i punti a temperatura più bassa risultano essere o dentro la banda di errore tollerabile o non molto distanti da essa. In generale, questo non vale già a partire da una  $T_R = 0.75 T_{CR}$  e viene estremizzato ad una  $T_R = 0.80 T_{CR}$ , dove i punti all'interno della regione di tolleranza sono pochi.

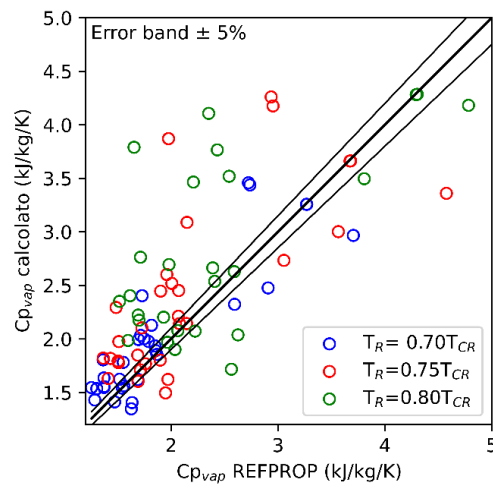


Figura 27: Parity plot del  $C_p$  del vapore saturo al variare della temperatura ridotta per le 31 miscele analizzate.

Se invece si analizzano i risultati che derivano dalla scelta di altri parametri di input (ii.), si evince che la mixing rule (19) sembra esser affidabile al confronto con il valore effettivo della grandezza. Questo è ben visibile in Figura 28, dove in ascissa compaiono le miscele commerciali identificate da un numero (sono di nuovo 53, poiché tra gli input della funzione non c'è la temperatura) e in ordinata i valori numerici del  $C_p$  del vapore saturo. Si nota all'istante che la discrepanza tra il valore generato da REFPROP ed il valore calcolato tramite mixing rule (18) è minima.

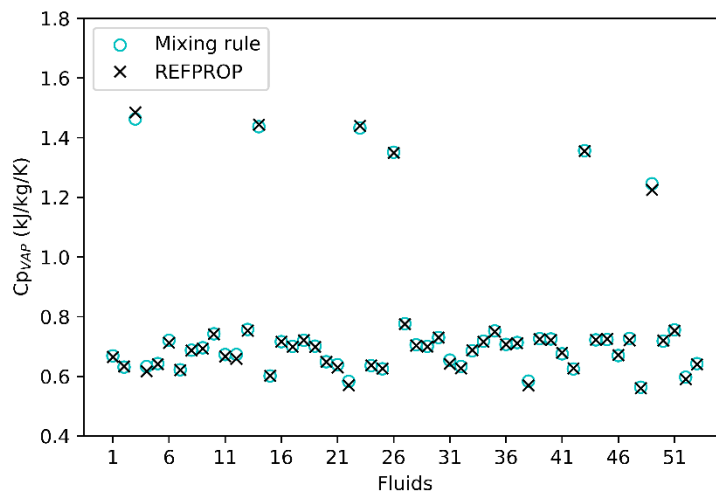


Figura 28: Valori del  $C_p$  per il vapore saturo calcolato tramite mixing rule (19) e ricavati da REFPROP per le 53 miscele commerciali

Gli ottimi risultati ottenuti, possono esser di nuovo visti attraverso un parity plot che confronti i valori del  $C_{p,vap}$  calcolati (asse delle ordinate) con quelli effettivi (asse delle ascisse) e in cui la retta  $y = x$  rappresenta la perfetta coincidenza dei valori. Perciò, osservando Figura 29 si riesce ad apprezzare l'affidabilità della mixing rule in questione alle condizioni di vapore saturo e pressione atmosferica, in quanto tutti i punti sono all'interno del range di tolleranza  $\pm 5\%$ .

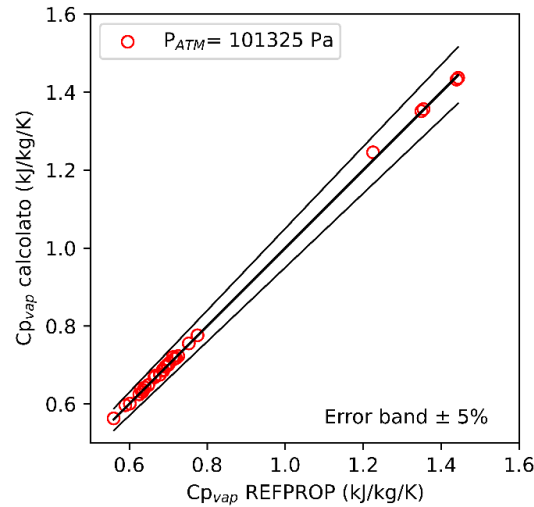


Figura 29: Parity plot del  $C_p$  in condizioni di vapore saturo a pressione atmosferica

### 2.3.2.3 Calore latente di vaporizzazione

Il calore latente di vaporizzazione è calcolabile attraverso la differenza di entalpia tra lo stato di vapore saturo e quello di liquido saturo ad una fissata temperatura, ovvero (Equazione (32)):

$$HLV = h_v - h_L \quad (32)$$

Poiché la temperatura è chiaramente uno degli input della funzione PropsSI, le miscele per cui si esegue la validazione sono 31 anziché 53 per la motivazione data nel sottoparagrafo 2.3.2.

Il risultato del confronto tra il valore di calore latente di vaporizzazione calcolati tramite mixing rule e il valore effettivo della grandezza, è molto buono per diverse miscele come l'R411b, l'R417b e l'R433c che mostrano un errore relativo medio percentuale minore dell'1%. Tuttavia, per alcune delle 31 miscele gli errori relativi medi sono più elevati, in particolare per le miscele azeotropiche R500 e R507a in cui si arriva appena oltre lo 0.20 di  $\bar{E}_{rel}$  e anche per la miscela R431a ( $\bar{E}_{rel} = 0.281$ ). In Figura 30 vengono riportati come esempio gli andamenti del calore latente di vaporizzazione, calcolato ed effettivo, in funzione della temperatura. I valori della mixing rule sono molto simili al valore effettivo della grandezza nel caso del fluido R417b; mentre ciò non accade per l'R500, anche se l'andamento è molto simile.

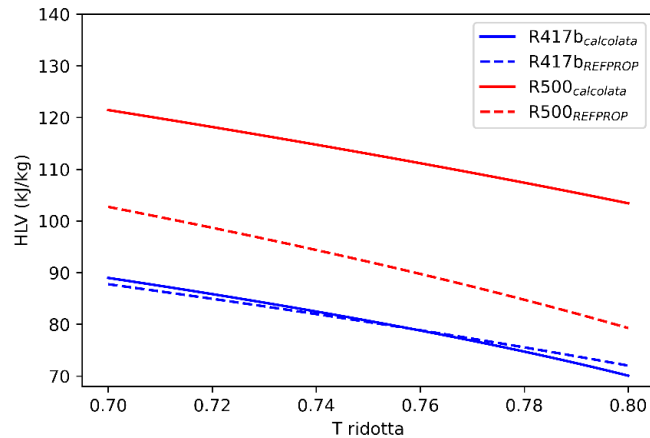


Figura 30 : Confronto tra l'HLV calcolato tramite mixing rule (20) per le miscele R417b e R500 con la grandezza ricavata da REFPROP

Il parity plot di Figura 31 mostra come, a differenza di quanto accadeva ad esempio per il calore specifico a pressione costante, questa volta non c'è una tendenza generale dell'errore a crescere all'aumentare della temperatura. Molti dei punti si trovano all'interno della regione di tolleranza dell'errore percentuale relativo o comunque di poco al di fuori, salvo alcune eccezioni rappresentate dalle miscele R500, R507a e R431a.

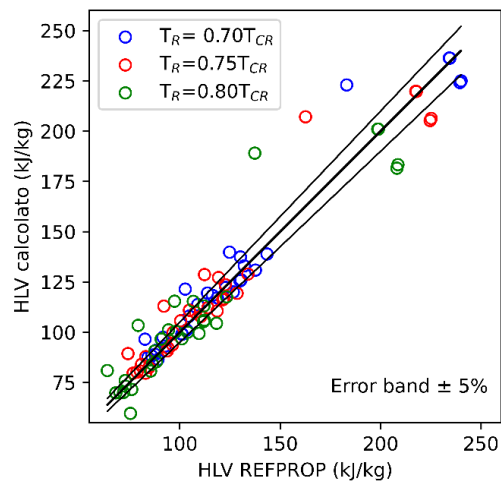


Figura 31: Parity plot dell'HLV al variare della temperatura ridotta per 31 miscele commerciali

#### 2.3.2.4 Viscosità dinamica

L'ultima mixing rule delle grandezze non-trivial che è rimasta da validare è quella della viscosità dinamica definita nell'equazione (18), ricordando che si è deciso di trascurare

il termine correttivo  $\Delta\nu$  (dense-state). Anche in questo caso, poiché nella funzione PropsSI di CoolProp si è impostato come uno degli input la temperatura, le miscele esaminate sono 31. Calcolando l'errore medio relativo in percentuale lungo tutto l'intervallo di temperatura definito per ognuna delle 31 miscele, emerge che nessuno di essi è maggiore del 10%. In Figura 32 si osservano gli andamenti della viscosità dinamica calcolata ed effettiva (fornita da REFPROP) per due diverse miscele: per il fluido R422c le due linee sono pressoché sovrapposte, a sottolineare l'affidabilità della mixing rule scelta nonostante la mancanza di un termine, che però si è rivelato poco influente; per il fluido 431a, invece, i valori non coincidono ma l'andamento è lo stesso.

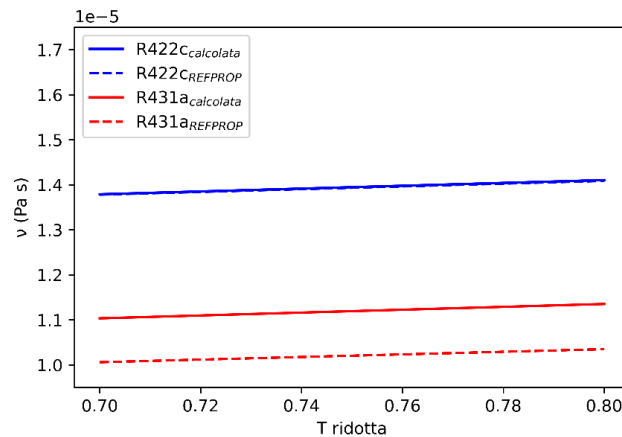


Figura 32: Confronto tra la viscosità dinamica calcolata tramite mixing rule (18) per le miscele R422c e R431a con la grandezza ricavata da REFPROP

Procedendo ad un'analisi più generale, che dia prova di quanto possa esser affidabile la mixing rule della viscosità dinamica, si osservi Figura 33. Come accadeva per la mixing rule del calore latente di vaporizzazione, non c'è nemmeno qui la tendenza dell'errore relativo di crescere all'aumentare della temperatura. Infatti, in generale, i risultati possono esser considerati buoni poiché la quasi totalità dei punti, sia a  $T_R = 0.70 T_{CR}$  che a  $T_R = 0.75 T_{CR}$  e  $T_R = 0.80 T_{CR}$ , rimangono all'interno della banda di errore di tolleranza del  $\pm 5\%$  oppure al confine di essa.

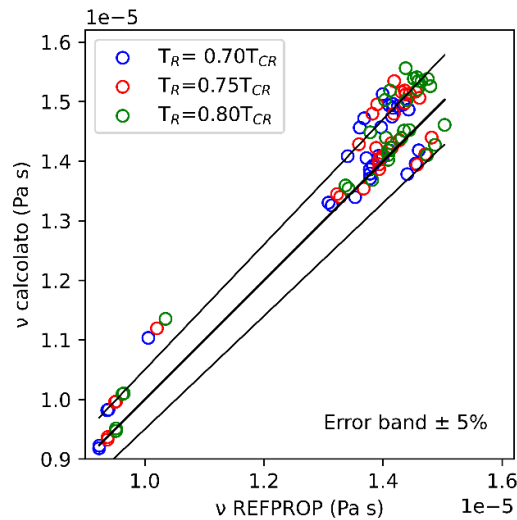


Figura 33 Parity plot della viscosità dinamica ( $\nu$ ) al variare della temperatura ridotta per 31 miscele commerciali

### 2.3.3 Grandezze complesse: Numero di Jacob

Al fine di completare la validazione delle mixing rules che definiscono le grandezze caratteristiche di un fluido organico, come ultimo step l'attenzione si focalizza sul Numero di Jacob, che è definito tramite la combinazione di più grandezze fondamentali quali: calore latente di vaporizzazione e calore specifico a pressione costante (Equazione (9)). Si ricorda che questo numero adimensionale è molto utile, poiché è correlabile al rendimento del ciclo ORC, in particolare al diminuire del suo valore, l'efficienza termodinamica cresce.

Innanzitutto, è necessario individuare le condizioni operative del fluido, pertanto si assume una temperatura di condensazione  $T_{cond} = 30^{\circ}C$  fissa per tutte le miscele per cui si calcola il Numero di Jacob. Per quanto concerne, invece, la temperatura di vaporizzazione, essa si considera variabile da miscela a miscela ed è pari a  $T_{vap} = 0.7 T_{cr}$  ( $^{\circ}C$ ). Inoltre, al fine di garantire un sufficiente  $\Delta T$  tra fase di condensazione e di vaporizzazione, si è imposto che:  $T_{vap} - T_{cond} > 10^{\circ}C$ , ovvero che  $T_{vap} > 40^{\circ}C$ .

Una volta identificate le temperature operative, possono esser ricavati, tramite mixing rules e libreria di REFPROP, il calore latente di vaporizzazione ed il calore specifico a pressione costante. Quest'ultimo viene calcolato alla media aritmetica tra le due

temperature in cui avviene il cambiamento di fase e, per semplicità, alla pressione atmosferica.

A causa dei vincoli riguardanti la temperatura di vaporizzazione, il numero di miscele di cui è possibile calcolare il Numero di Jacob è di 47. Come si può notare dal parity plot di Figura 34, il Numero di Jacob calcolato attraverso le mixing rules per ognuna delle 47 miscele rientra, nella maggior parte dei casi, nella regione di errore tollerabile. Le eccezioni sono rappresentate principalmente da sette miscele: R403a, R403b, R431a, R500, R502 e soprattutto R509a e R504. È bene osservare che l'errore è dovuto perlopiù al calcolo del calore latente di vaporizzazione, il quale per queste miscele si discosta particolarmente dal valore reale.

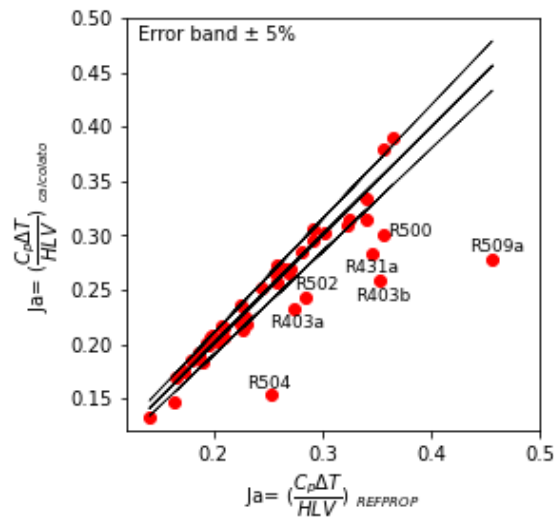


Figura 34 Parity plot del Numero di Jacob per 47 miscele commerciali, impostando:  $T_{cond} = 30^{\circ}\text{C}$  e  $T_{vap} = 0.7 T_{cr}$

## 2.4 Modello VLE non ideale

In quest'ultima parte del capitolo riguardante la metodologia, il focus si sposta sull'importanza del conoscere la temperatura di saturazione delle miscele. Infatti, come già era stato anticipato nel capitolo introduttivo di questa tesi, il fenomeno del "glide" assume un ruolo rilevante nella scelta della miscela ottimale in funzione del tipo di applicazione. A tale scopo viene chiarito maggiormente il significato del glide, esaminando più da vicino qual è la differenza tra una miscela azeotropica ed una miscela zeotropica. Una miscela si definisce azeotropica quando la temperatura di

ebollizione coincide con la temperatura di rugiada. Queste miscele si comportano come fluidi puri, pertanto la composizione della fase di gas sarà uguale a quella della fase di liquido durante il cambiamento di fase. Grazie a questa proprietà, in un ciclo ORC, la temperatura di condensazione o di evaporazione rimarrà costante, come è possibile osservare in Figura 35(a). In Figura 35(b) viene invece riportato il diagramma della temperatura, per una data pressione costante, di una miscela binaria in funzione della sua composizione X e Y. In particolare, si può notare che la miscela è azeotropica se la sua composizione X e Y è pari a  $X_m$  e  $Y_m$ . Mentre, per tutte le altre composizioni, la miscela perde questa caratteristica.

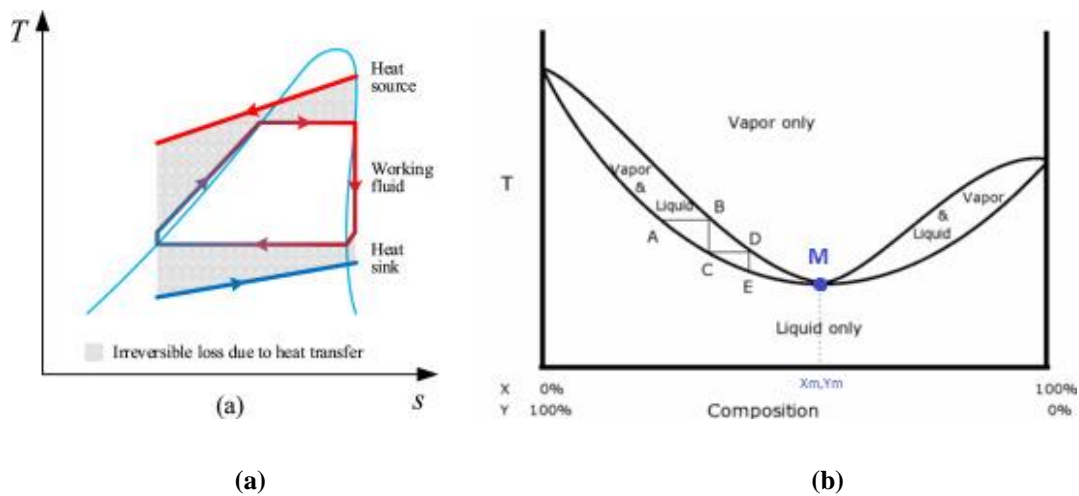


Figura 35: diagramma T-s di un ciclo Rankine per una miscela azeotropica (a), diagramma temperatura-composizione di una miscela binaria qualsiasi (b)

Una miscela si definisce zeotropica quando la temperatura di ebollizione non coincide con la temperatura di rugiada. La differenza tra suddette temperature, viene chiamata “glide”. In generale, quindi, si può affermare che una miscela è zeotropica se  $T_g \neq 0$  durante il cambiamento di fase. Perciò, nelle fasi di condensazione ed evaporazione di un ciclo ORC, la composizione della fase gassosa e della fase liquida cambia. Questo comportamento è causato dalle differenti temperature di ebollizione dei componenti ad una data pressione. Più nel dettaglio: durante l’evaporazione, il componente con minore temperatura di ebollizione vaporizzerà prima; durante la condensazione, il componente con la più alta temperatura di ebollizione diventerà liquido prima dell’altro. [3]

Per spiegare meglio questo concetto, si può prendere come esempio una miscela binaria R134a/R245fa e osservare il suo diagramma temperatura vs composizione (Figura



36(a)). La prima cosa che si nota è che per qualsiasi composizione della miscela, non esiste un punto in cui la miscela è azeotropica. Ipotizzando di lavorare con una miscela con composizione in massa di R134a pari a  $x_0$ , è possibile approfondire meglio cosa accade durante il passaggio di fase da liquido a vapore (dal punto A al punto E) sotto condizioni di pressione costante ( $P = 1000 \text{ kPa}$ ). Nel momento in cui la miscela si trova nel punto C, il sistema è bifase e con differenti composizioni di miscela in fase gassosa e liquida rispetto a quella iniziale. Infatti, la miscela in fase gas si presenta con una frazione in massa di R134a pari a  $x_f$  (maggiore di  $x_0$ ); mentre la miscela in fase liquida possiede una frazione in massa di R134a uguale a  $x_b$  (minore di  $x_0$ ). Questo comportamento è dovuto proprio al fatto che l'R134a è caratterizzato da una temperatura di ebollizione minore di quella del fluido R245fa [3].

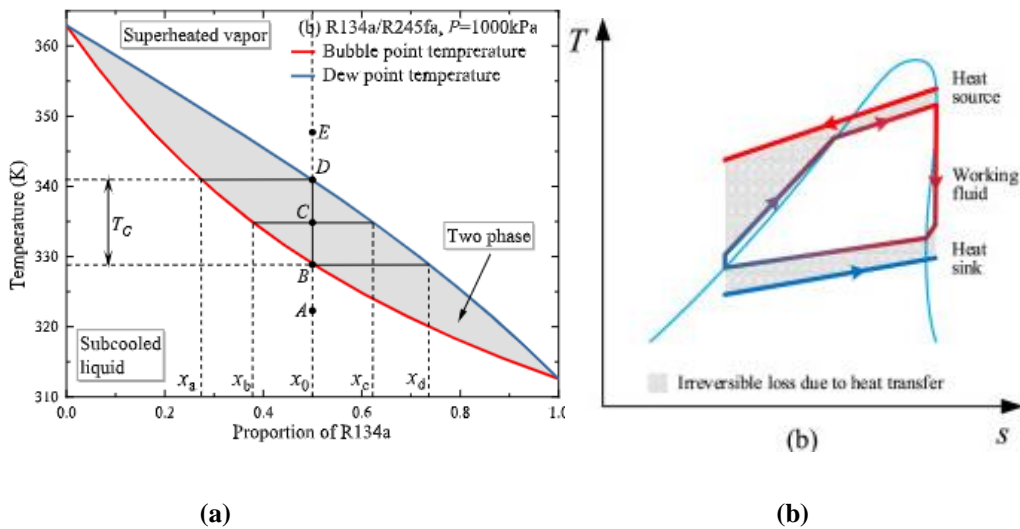


Figura 36: Diagramma temperatura-composizione per una miscela R134a/R245fa (a), diagramma T-s per una miscela zeotropica operante in un ciclo ORC (b)

In Figura 36(b) è possibile osservare dal diagramma T-s di un ciclo ORC, come la temperatura durante il cambiamento di fase non rimanga costante. Questo andamento della temperatura segue meglio l'andamento della sorgente di calore e del sistema di raffreddamento, rispettivamente nel corso dell'evaporazione e della condensazione. Tale peculiarità viene interpretata come un effetto benefico volto a diminuire le perdite causate dalle irreversibilità del sistema nel corso degli scambi di calore. Quindi l'utilizzo delle miscele zeotropiche garantisce migliori prestazioni in termini di efficienza exergetica, mentre dal punto di vista dell'efficienza termica non è possibile

arrivare ad una conclusione a priori. Quest'ultima infatti è più strettamente legata alla pendenza della curva di saturazione nel diagramma T-s ed al valore del calore latente nel processo di cambiamento di fase. Se da un punto di vista termodinamico sembra poter esser un vantaggio lavorare con miscele zeotropiche, va anche considerato che la presenza di un glide abbassa la temperatura media logaritmica, costringendo ad aumentare le aree di scambio per gli scambiatori, incrementando i costi di investimento iniziale [3]. A completamento di tale ragionamento, se si ragionasse a parità di temperatura media di cambiamento di fase ed a parità del coefficiente globale di scambio termico, in realtà si assisterebbe ad un aumento della temperatura media logaritmica che comporterebbe il chiaro vantaggio nell'utilizzo delle miscele zeotropiche, in quanto ci sarebbe un incremento del flusso termico. Tuttavia, quando si parla di miscele zeotropiche si deve tener conto che c'è una penalizzazione del coefficiente di scambio termico che è di entità approssimativamente proporzionale al glide che essa genera. Dunque, ne consegue che le miscele zeotropiche sono, in generale, leggermente sfavorite nei confronti delle miscele azeotropiche ai fini dello scambio termico in cambiamento di fase, a causa dei gradienti di concentrazione che si manifestano in prossimità delle superfici di scambio, introducendo resistenze termiche di tipo diffusivo. A titolo di esempio si consideri ciò che avviene durante la condensazione di un fluido zeotropico: la fase altobollente si separa prima ed in prossimità della superficie di scambio la miscela in fase vapore si arricchisce nelle frazioni più difficili da condensare: tale condizione provoca un effetto che si considera analogo alla presenza di infiltrazioni d'aria all'interno del condensatore. D'altra parte, si è constatato che si può limitare questa problematica agendo sulla velocità di attraversamento del vapore all'interno dei tubi [46]. Pertanto la scelta di una miscela zeotropica piuttosto che azeotropica deve esser fatta tenendo in considerazione numerose variabili, sia termodinamiche (temperatura di sorgente, scegliere se preferire un migliore rendimento termico piuttosto che exergetico...) che economiche, senza tralasciare l'aspetto ambientale.

L'intero ragionamento che è stato appena fatto va a rimarcare l'importanza di conoscere il glide per le miscele. Perciò, l'idea è quella di definire un modello di calcolo in grado di ricavare le temperature di saturazione di liquido e vapore di una miscela. Così facendo, attraverso la differenza tra i due valori ottenuti, si può risalire al glide ed

integrarlo nel processo di ottimizzazione come vincolo ulteriore. Nel presente lavoro di tesi, viene implementato il modello numerico di calcolo per la temperatura di saturazione, sia del liquido che del vapore, della miscela (Modello VLE non ideale). Pertanto, seguirà una delucidazione sulle equazioni e sulle leggi fisiche e chimiche che si celano dietro al modello VLE (Vapor-Liquid Equilibrium) implementato nel linguaggio di programmazione di Python. Successivamente, si procederà alla validazione di tale modello di calcolo, tramite l'applicazione di esso alle 53 miscele commerciali presenti in W-Refrigerant.com e il confronto con le temperature di saturazione del liquido e del vapore calcolate attraverso la libreria termodinamica di REFPROP. Infine, il processo di validazione terminerà con il confronto tra il glide ottenuto dalle temperature di saturazione fornite dal modello ed il glide effettivo della miscela.

#### **2.4.1 Funzionamento del modello**

L'implementazione del modello numerico per il calcolo della temperatura di saturazione è effettuata nel linguaggio di programmazione di Python e, come era stato fatto per il modello di ottimizzazione, è necessario individuare la funzione obiettivo per risolvere il problema, che in questo caso riguarda l'equilibrio liquido-vapore. La condizione di equilibrio tra le due fasi è individuata dal potenziale chimico, il quale deve essere, per ogni componente della miscela, uguale sia per il vapore che per il liquido. Il potenziale chimico è strettamente correlato all'energia libera di Gibbs, la quale, a sua volta introduce al concetto di fugacità, ovvero la tendenza di un fluido a “fuggire” o ad espandersi isotericamente. In termodinamica, questa grandezza fisica è utilizzata per studiare il trasferimento di materia in un sistema multifase che esplicita lo scostamento di comportamento di un fluido reale rispetto ad un fluido ideale. Dunque, è possibile definire la condizione di equilibrio liquido-vapore tramite l'equazione (33):

$$f_i^V = f_i^L \quad (33)$$

In cui  $f_i$  esprime, appunto, la fugacità dell' $i$ -esimo componente puro all'interno della miscela.

Nel caso in cui la miscela fosse una soluzione liquida ideale, cioè una soluzione in cui le interazioni che sussistono tra i diversi componenti sono della stessa entità delle

interazioni che si hanno tra molecole dello stesso componente, la fugacità è pari alla pressione delle condizioni a cui si fa riferimento. Questo caso è descritto dalla ben nota legge di Raoult (Equazione (34)):

$$p_i = x_i p_i^0 \quad (34)$$

Essa stabilisce che la pressione parziale  $p_i$  di un fluido puro in una miscela a  $n$  componenti, ad una determinata temperatura, è funzione lineare della sua pressione di vapore  $p_i^0$  e della frazione molare  $x_i$ . Quindi, la condizione di equilibrio mostrata nell'equazione (33), nel caso di miscele formate da fluidi ideali, diventa:

$$y_i p_i^0 = x_i p_i^0 \quad (35)$$

Dove  $y_i$  rappresenta la frazione molare del vapore e  $x_i$  la frazione molare del liquido.

Riferendosi, invece, al caso più generale di soluzioni di fluidi reali, la fugacità è esprimibile attraverso l'Equazione (36):

$$f_i = x_i \Phi_i p \quad (36)$$

In cui  $\Phi_i$  viene definito come coefficiente di fugacità dell' $i$ -esimo componente ed è funzione della pressione, della temperatura e della composizione delle fasi.

A questo punto, è possibile stabilire la condizione di equilibrio liquido-vapore per una miscela non-ideale attraverso il metodo dei coefficienti di "dual-fugacity" e che viene riportato nell'Equazione (37):

$$y_i \Phi_i^V p = x_i \Phi_i^L p \quad (37)$$

Per completezza, è bene specificare che quest'ultima equazione potrebbe esser perfezionata con l'aggiunta di un coefficiente di attività  $\gamma$  e di un fattore correttivo che prende il nome di: "fattore di Poynting". L'equazione completa sarebbe dunque:

$$y_i \Phi_i^V p = \gamma_i x_i \Phi_i^L p \exp\left(\frac{V_i^L (p - p_i^{sat})}{RT}\right) \quad (38)$$

Il fattore di Poynting  $\exp\left(\frac{V_i^L (p - p_i^{sat})}{RT}\right)$  assume un valore diverso da 1 solo se  $p$  ha dei valori molto elevati, mentre il coefficiente di attività  $\gamma$  è funzione delle condizioni

termodinamiche della miscela ed è correlato anch'esso all'Energia di Gibbs. Quest'ultima espressione dell'equilibrio vapore-liquido (Equazione (38)) è la più generale e la più accurata, ma è anche più pesante a livello computazionale e più complessa da implementare. Il metodo dei coefficienti di dual-fugacity (Equazione(37)) risulta essere più semplice sia concettualmente che in termini di calcolo. Tuttavia, qualora le equazioni di stato (che a breve verranno introdotte) non dovessero fornire buone corrispondenze sulla densità del liquido e del vapore, i risultati forniti da questo metodo potrebbero essere inaccurati [47]. Dunque, il modello di calcolo della temperatura di bolla e di rugiada implementato in questa tesi, segue come condizione di equilibrio l'approccio descritto dall'Equazione (37).

In aggiunta, la condizione di equilibrio liquido-vapore può esser scritta attraverso il rapporto di equilibrio  $K_i$  (Equazione(39)):

$$K_i = \frac{\Phi_i^L}{\Phi_i^V} = \frac{y_i}{x_i} \quad (39)$$

I coefficienti di fugacità del vapore e del liquido, possono esser calcolati attraverso le equazioni di stato, ricordando che esse non sono altro che delle leggi costitutive che descrivono lo stato fisico della materia in determinate condizioni. A titolo di esempio, si riporta (Equazione (40)) una delle equazioni di stato più semplici e conosciute che è la legge dei gas perfetti (legge di Clapeyron):

$$pV = nRT \quad (40)$$

Essa individua le condizioni fisiche di un gas ideale correlandone le funzioni di stato. Le variabili che compaiono in questa legge sono: la pressione ( $p$ ), il volume ( $V$ ), il numero di moli ( $n$ ) che definisce la quantità di sostanza, la costante dei gas ( $R$ ) e la temperatura assoluta ( $T$ ). Si ricorda che questa equazione di stato è in grado di descrivere anche il comportamento dei gas reali, ma sotto opportune condizioni di pressione e temperatura.

Tornando al modello di calcolo della temperatura di saturazione, più nello specifico, alla determinazione dei coefficienti di fugacità, si può dire che in questo caso non può essere sicuramente utilizzata la legge dei gas perfetti, ma nemmeno l'equazione di Van der Waals [48] in quanto non adatta. Pertanto, al fine di garantire l'accuratezza nel calcolo, i

coefficienti di fugacità sono calcolati attraverso l'Equazione (41), la quale è ricavata tramite l'equazione cubica di stato di Soave-Redlich-Kwong (SKR) [27].

$$\Phi = \exp \left[ \beta_i(Z - 1) - \ln(Z - 1) - \frac{A}{B}(\alpha_i - \beta_i) \cdot \ln \left( 1 + \frac{B}{Z} \right) \right] \quad (41)$$

Dove:  $Z$  è il fattore di comprimibilità;  $A$ ,  $B$ ,  $\alpha$  e  $\beta$  sono coefficienti che includono costanti, pressione e temperatura di equilibrio e altri due parametri che derivano dall'equazione di stato di Soave-Redlich-Kwong.

Il fattore di comprimibilità è possibile ricavarlo attraverso l'equazione cubica (Equazione (42)):

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2) \cdot Z - AB = 0 \quad (42)$$

La quale, ovviamente, presenta tre soluzioni ma solo due di queste sono di interesse: la soluzione complessa è quella da scartare.

Prendendo in esame il calcolo della temperatura di saturazione del liquido e riguardando l'Equazione (37), si nota che, una volta che la pressione di esercizio è stata scelta, le incognite rimaste sono i coefficienti di fugacità e la composizione molare  $y_i$  del vapore per l' $i$ -esimo componente della miscela (la composizione del liquido  $x_i$  è conosciuta). Dunque, per completare il sistema di equazioni che l'algoritmo deve risolvere si aggiunge il bilancio della massa di vapore (Equazione (43)):

$$\sum_{i=1}^N y_i = 1 \quad (43)$$

Il sistema che l'algoritmo deve risolvere è implicito, infatti la temperatura di saturazione che si sta cercando non compare direttamente nelle equazioni del sistema, ma da essa dipendono le altre variabili incognite e per questo motivo nel sistema compaiono  $n+1$  equazioni. Una volta impostate le condizioni iniziali del liquido, l'algoritmo trova le soluzioni del sistema, attraverso la funzione *fsolve* della libreria open source Scipy-optimize. Il modello calcola dapprima la soluzione iniziale in un array composto da: i fattori di comprimibilità, la composizione molare nella fase vapore e la temperatura di bolla ottenuta tramite media pesata del prodotto tra le composizioni molari e tutte le temperature di bolla (ad una determinata pressione) di ogni componente. Per la

composizione molare nella fase vapore la soluzione di tentativo è fornita imponendo  $y_i = K_i x_i$ , calcolando il rapporto di equilibrio  $K_i$  tramite l'equazione di Wilson [49] riportata qui sotto (Equazione (44)):

$$K_i = \frac{p_{cr,i}}{p} \exp \left[ 5.37(1 - \omega_i) \cdot \left( 1 - \frac{T_{cr,i}}{T} \right) \right] \quad (44)$$

In cui il pedice “cr” indica il valore critico della grandezza in questione e  $\omega$  è il fattore acentrico del fluido.

Dopo di ciò, l'algoritmo comincia a ricercare altre soluzioni per tentativi, poiché sicuramente la prima iterazione non fornisce una stima esatta della temperatura di saturazione. Per fare questo, all'interno del codice del modello, si definiscono due variabili denominate *mytol* e *myiter* che sono legate al numero di iterazioni che l'algoritmo deve eseguire. In particolare, *mytol* rappresenta un vincolo sulla qualità della soluzione: quando la soluzione relativa all'i-esimo tentativo differisce da quella dell'iterazione precedente per un valore minore di *mytol*, l'algoritmo termina la ricerca di soluzioni. Nel modello *mytol* è pari a  $10^{-3}$ , che è un valore molto restrittivo per la ricerca della temperatura, tuttavia va ricordato che tra le incognite vi è anche la concentrazione molare del vapore  $y_i$ , la quale richiede proprio quel margine di tolleranza nella soluzione indicato da *mytol*. Congiuntamente al vincolo sulla qualità delle iterazioni, viene aggiunto il numero massimo di tentativi che l'algoritmo può compiere: quest'ultimo è attribuito dalla variabile *myiter*. Nella stragrande maggioranza dei casi, l'algoritmo termina la sua ricerca una volta giunto al numero massimo di tentativi identificato da *myiter* e non per il raggiungimento del vincolo sulla qualità, poiché risulta esser troppo piccola la differenza di 0.001K di temperatura, tra una soluzione e l'altra, da soddisfare in un numero abbastanza limitato di iterazioni. Alla fine del processo di calcolo, il modello restituisce la temperatura di bolla del fluido.

Il modello appena descritto per il calcolo della temperatura di saturazione del liquido, è applicabile anche dal lato vapore. La differenza sostanziale sta nel fatto che, per questo calcolo, si assume per conosciuta la composizione molare del vapore  $y_i$ , mentre è incognita la composizione molare del liquido  $x_i$ . Pertanto è sufficiente invertire il

modello, imponendo  $x_i = y_i/K_i$ , e sostituire il bilancio della massa di vapore (Equazione (43)) con quello del liquido (Equazione (45)):

$$\sum_{i=1}^N x_i = 1 \quad (45)$$

Con questa semplice variazione, il modello restituisce la temperatura di rugiada anziché la temperatura di bolla.

## 2.4.2 Validazione del modello

Per capire se il modello di calcolo della temperatura di saturazione di una miscela liquida risulta esser affidabile, è necessario applicarlo alle 53 miscele commerciali selezionate dal database di W-Refrigerant.com. Come già fatto in precedenza per la validazione delle mixing rules che determinano le grandezze fondamentali di una miscela, il valore della temperatura di saturazione, del liquido o del vapore, che è ricavato dal modello viene confrontato con il valore determinato tramite REFPROP alle medesime condizioni, ovvero di pressione atmosferica. Sia per il calcolo della temperatura di bolla che per quello inerente al punto di rugiada, alle variabili che individuano il numero di iterazioni del modello, *mytol* e *myiter*, si assegna rispettivamente il valore di  $10^{-3}$  e 300.

### 2.4.2.1 Temperatura di bolla

Proseguendo con lo stesso modus operandi utilizzato per la validazione delle mixing rules delle grandezze non-trivial, i risultati ottenuti per il calcolo della temperatura di saturazione del liquido a pressione atmosferica vengono plottati in un parity plot (Figura 37). In ascissa si trova la temperatura di saturazione del liquido effettiva, ottenuta tramite REFPROP, mentre in ordinata vi è la medesima grandezza, ma calcolata grazie al modello implementato in Python. La retta  $y = x$ , che rappresenta la perfetta corrispondenza dei due valori, è racchiusa in un intervallo di tolleranza del  $\pm 5\%$ . Come si può notare dal grafico, tutti i 53 punti sono all'interno della banda di errore. Se ci si fermasse a questa analisi del grafico, ne conseguirebbe che il modello di calcolo implementato in Python per ricavare la temperatura di saturazione del liquido possiede un'ottima accuratezza.



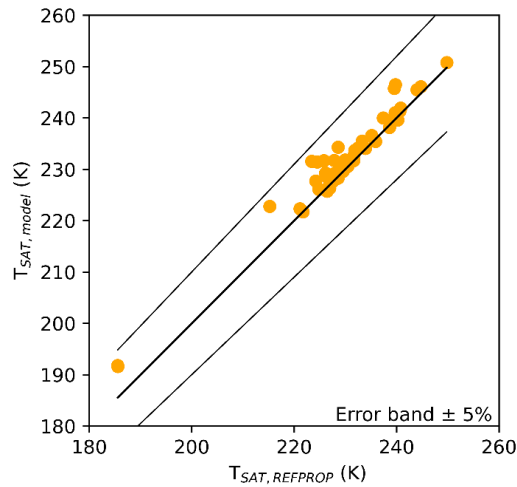


Figura 37 Parity plot della temperatura di bolla calcolata tramite modello numerico e REFPROP per le 53 miscele commerciali ( $P=P_{atm}$ )

Tuttavia, come era stato già ribadito riguardo alla validazione della mixing rule della temperatura critica (Sottoparagrafo 2.3.1.1), quando si parla di temperatura più che l'errore relativo è interessante analizzare l'errore assoluto, definito in questo caso come  $|T_{SAT,model} - T_{SAT,REFPROP}|$ .

Nella rigorosa ipotesi in cui si considera accettabile un errore assoluto  $< 3K$ , ciò che ne consegue è quello che si vede in Figura 38, in cui vengono plottate le miscele che hanno un temperatura di saturazione del liquido calcolata che si differenzia per più di 3K da quella effettiva.

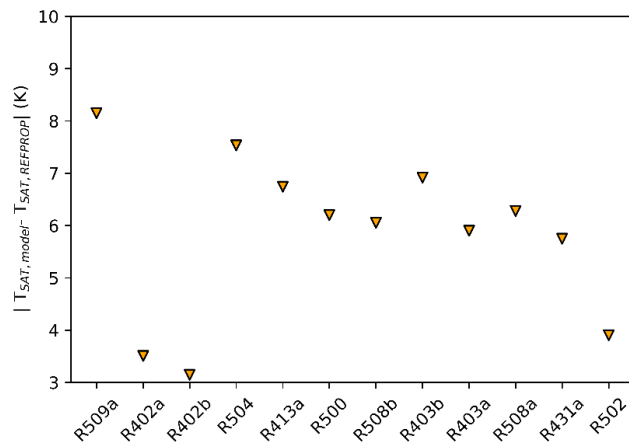


Figura 38: Miscele che hanno una differenza in valore assoluto tra la temperatura di saturazione del liquido ( $P = P_{atm}$ ) calcolata con il modello e la temperatura di saturazione del liquido ricavata da REFPROP superiore ai 3K

Le miscele per cui  $|T_{SAT,model} - T_{SAT,REFPROP}| > 3K$  sono in totale 12, di cui 3 di queste restano sotto una soglia dei 5K di differenza dal dato effettivo e tutte al sotto dei 10K. Gli scostamenti più evidenti riguardano le miscele: R509a, R504, R508a, R508b, R500, R413a, R431a, R403a e R403b. Si nota come, la maggior parte di queste siano risultate problematiche anche durante la validazione delle mixing rules, sia delle grandezze trivial che non-trivial. Da un'analisi più approfondita sugli errori di calcolo della temperatura di bolla della miscela a pressione atmosferica, si nota che, riferendosi alle varie famiglie di fluidi, quando la miscela è costituita da PFC, l'errore assoluto è solitamente maggiore di 5.5K. Questo è ben visibile da Figura 39, dove vengono plottate le temperature di saturazione del liquido, calcolate dal modello e da REFPROP, delle miscele che hanno come componente un PFC. Si noti che in sei su otto di queste:  $|T_{SAT,model} - T_{SAT,REFPROP}| > 5K$ , come si vede anche dal grafico precedente di Figura 38.

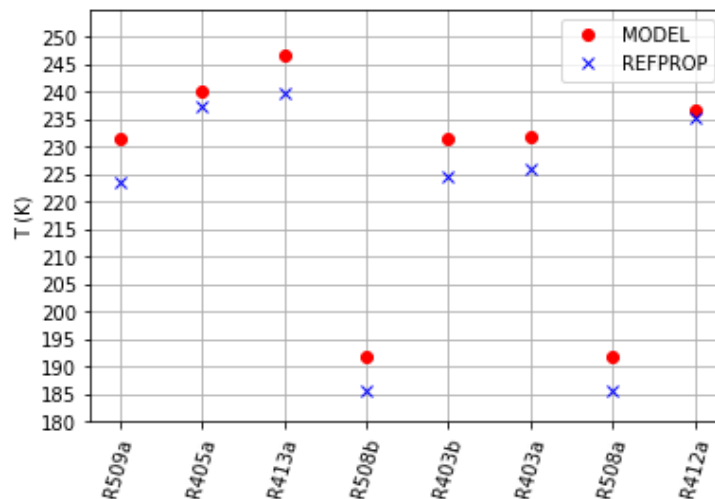


Figura 39: Temperatura di bolla calcolata dal modello e ricavata da REFPROP per miscele che hanno come componente un PFC.

Guardando più da vicino le miscele che hanno come componente un PFC, si osserva che l'errore assoluto rispetto alla temperatura di bolla effettiva è più consistente quando il fluido puro PFC è componente di una miscela binaria (R509a, R508a, R508b) oppure di una miscela ternaria con la presenza di un idrocarburo in quantità ridotte, minori del 5% in massa (R403a, R403b e R413a). Quando invece fa parte di una miscela ternaria, ma non è combinato con un idrocarburo (R405a e R412a) i risultati sono molto buoni.

Una considerazione simile può essere fatta anche per le miscele che, tra i loro componenti, presentano un fluido CFC. A tal proposito, in Figura 40, sull'asse delle ascisse si trovano le miscele che hanno come uno dei componenti un fluido della famiglia dei CFC, mentre sull'asse delle ordinate si trova la temperatura di saturazione del vapore in Kelvin. Come si può vedere anche dal grafico, i fluidi CFC sono presenti solo in 4 delle 53 miscele commerciali esaminate e fanno parte solo di miscele azeotropiche binarie. Soprattutto, però, si osserva che per tre miscele su quattro il valore della temperatura di bolla fornita dal modello si differenzia per più di 3K da quella effettiva di REFPROP. L'unica miscela che non presenta questo errore di calcolo è l'R501, la quale è l'unica delle quattro ad avere una composizione in massa del fluido CFC (R12 in questo caso) abbondantemente minore del 50%.

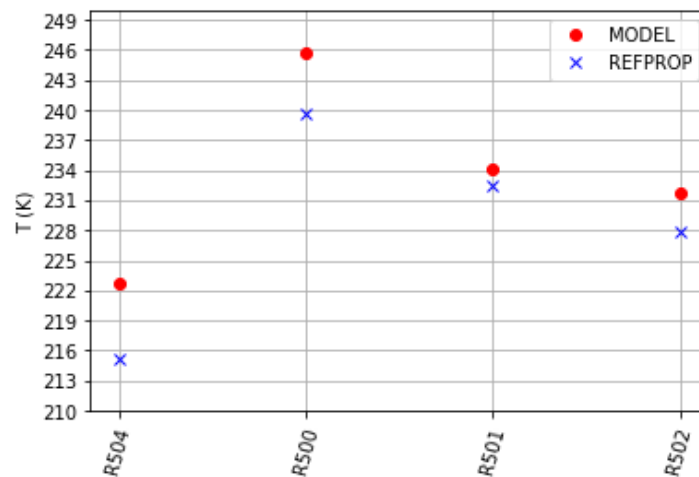


Figura 40: Temperatura di bolla calcolata dal modello e ricavata da REFPROP per miscele che hanno come componente un CFC.

Da questa disamina emerge dunque che gli errori di calcolo del modello potrebbero anche essere legati alla composizione chimica della miscela, poiché, come si è visto, la presenza di fluidi appartenenti alla famiglia dei PFC o dei CFC spesso conduce a scostamenti maggiori rispetto al valore effettivo della grandezza. Da questa osservazione ne consegue che i fluidi appartenenti alle famiglie dei PFC e dei CFC verranno poi esclusi, nel momento dell'applicazione al caso studio, dalla lista dei fluidi che si compone per formulare i surrogati. D'altra parte, però, i CFC sarebbero stati scartati a priori, poiché tra i criteri di selezione vi è necessariamente la richiesta di un potenziale di distruzione dell'ozono (ODP) nullo, cosa che non accade per questa specie di fluidi frigoriferi. Inoltre, anche i PFC sarebbero stati con ogni probabilità esclusi

dalla lista dei fluidi selezionabili dall'ottimizzatore in quanto possiedono valori di GWP troppo elevati per esser controbilanciati.

Nel complesso si può dunque giudicare positivamente la validazione del modello di calcolo per la temperatura di saturazione del liquido, in quanto molti dei valori ricavati si differenziano per meno di 3K dal valore effettivo.

#### 2.4.2.2 Temperatura di rugiada

La validazione del modello di calcolo della temperatura di saturazione del vapore, inizia partendo, come fatto in precedenza per l'analisi della temperatura di bolla, da un punto di vista più generale che si può osservare dal parity plot di Figura 41. Per ognuna delle 53 miscele, la temperatura di rugiada determinata tramite modello rimane nell'intervallo di errore di tolleranza del 5% rispetto al valore fornito dalla libreria di REFPROP. Dunque, ragionando in termini di errore relativo, si potrebbe dedurre che il modello riesce a stimare con una buona precisione la temperatura di saturazione del vapore a pressione atmosferica

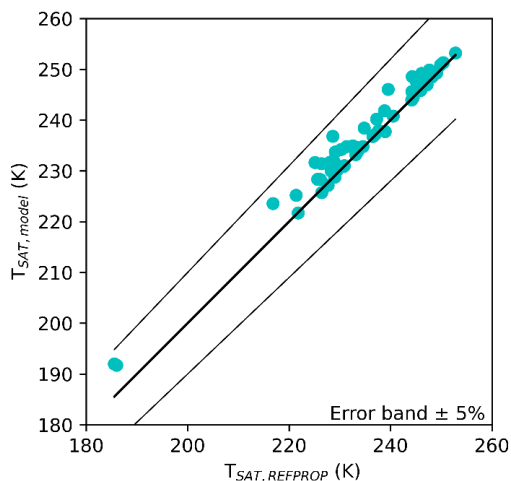


Figura 41: Parity plot della temperatura di rugiada calcolata tramite modello numerico e REFPROP per le 53 miscele commerciali ( $P=P_{atm}$ )

Se la disamina, invece, si concentra in termini di errore assoluto e si analizza quest'ultimo quando è maggiore di 3K, allora ciò che emerge è quello che viene riportato in Figura 42.

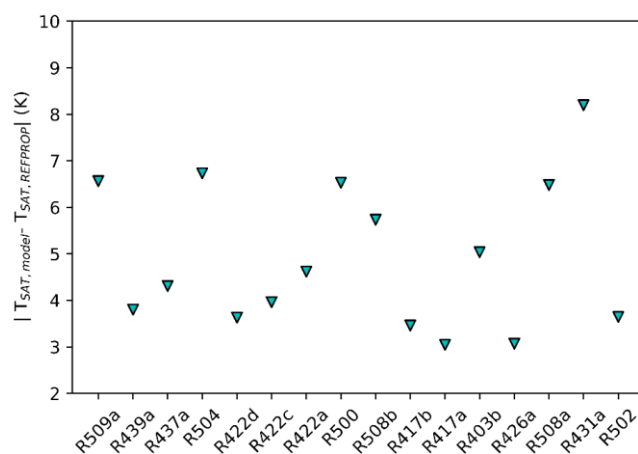


Figura 42: Miscele che hanno una differenza in valore assoluto tra la temperatura di saturazione del liquido ( $P = P_{atm}$ ) calcolata con il modello e la temperatura di saturazione del liquido ricavata da REFPROP superiore ai 3K

Il numero di miscele per cui:  $|T_{SAT,model} - T_{SAT,REFPROP}| > 3K$  è di sedici, ma ben nove di esse rimangono sotto la soglia dei 5K di errore assoluto. Analizzando, invece, le miscele per cui:  $|T_{SAT,model} - T_{SAT,REFPROP}| > 5K$ , emerge che esse sono: R509a, R504, R508a, R508b, R500, R431a, e R403b. Ritornando alla validazione del modello di temperatura di bolla (2.4.2.1), si ricorda che, anche in quel caso, tutte queste miscele superavano il valore di soglia di 5K di errore assoluto. Pertanto, resta valida la considerazione fatta riguardo la possibile dipendenza dalle specie chimiche che compongono la miscela.

A valle di questa disamina, anche per quanto riguarda la validazione del modello di calcolo della temperatura di rugiada della miscela, si possono ritenere soddisfacenti i risultati ottenuti.

Si può quindi concludere che il modello implementato per il calcolo della temperatura di saturazione, sia del liquido che del vapore, di una miscela è sufficientemente accurato e preciso, pertanto è giustificato il suo utilizzo all'interno del modello di ottimizzazione. In Figura 43 si riassumono i risultati ottenuti per entrambi i modelli: in ascissa si trovano le 53 miscele commerciali identificate da un numero, mentre in ordinata è presente la differenza tra il valore calcolato e la temperatura di saturazione ricavata da REFPROP. Come si era visto in precedenza, sia per il punto di rugiada che per il punto di bolla valutati a pressione atmosferica, la massima deviazione dal valore effettivo è di

poco superiore agli 8K (8.15K per la temperatura di bolla e 8.20K per la temperatura di rugiada).

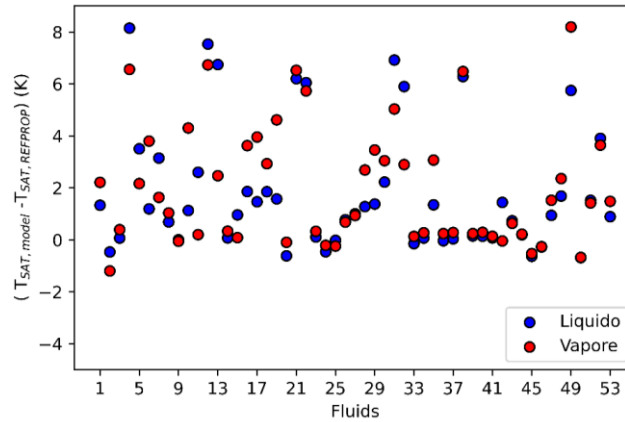


Figura 43: Differenza tra la temperatura di saturazione (del liquido o del vapore) calcolata tramite modello ed effettiva per 53 miscele commerciali.

#### 2.4.2.3 Glide

A questo punto, una volta che è stata verificata l'affidabilità dell'algoritmo che determina la temperatura di saturazione, è giunto il momento di aggiungere il calcolo del glide definito come (Equazione (46)):

$$T_{glide} = T_{sat,V} - T_{sat,L} \quad (46)$$

In cui,  $T_{sat,V}$  è la temperatura di saturazione del vapore e  $T_{sat,L}$  è la temperatura di saturazione del liquido.

Durante il corso di questo elaborato è stato più volte ripetuto qual è il significato del glide e la sua importanza per le miscele, perciò l'idea è quella di inserire il calcolo del glide anche all'interno del modello di ottimizzazione sviluppato in Python visto nel paragrafo 2.1. Prima di procedere, è però indispensabile una verifica dei valori ottenuti confrontandoli con i valori effettivi del glide ricavati da REFPROP. Da una prima analisi emerge che, per diverse miscele, il glide calcolato con i valori restituiti dal modello risulta esser prossimo al valore reale di questa grandezza e in alcuni casi anche congruente come per l'R427a. A tal proposito, sono state selezionate le miscele per cui  $|T_{glide,model} - T_{glide,REFPROP}| < 0.5K$  e poi riportate nel grafico di Figura 44 in cui in ordinata compare proprio il glide calcolato tramite l'Equazione (46), utilizzando

prima i valori delle temperature di saturazione restituiti dal modello e dopo quelli forniti di REFPROP.

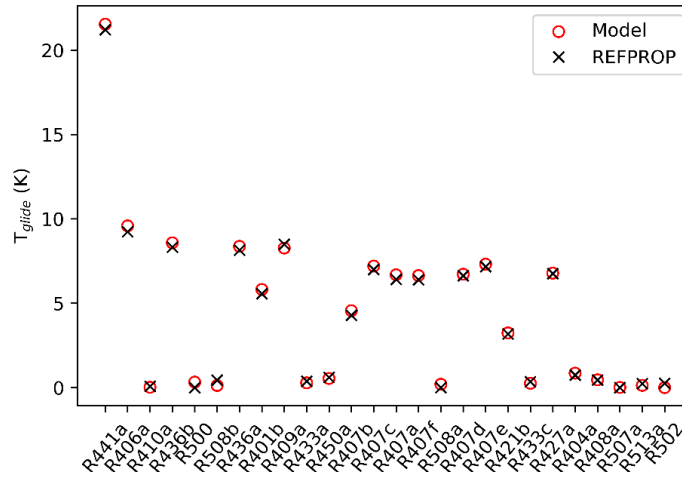


Figura 44: Miscele analizzate per cui  $|T_{glide,model} - T_{glide,REFPROP}| < 0.5K$

Spostando invece l'analisi sui risultati considerati peggiori, in Figura 45 è presente il grafico per le miscele in cui il calcolo del glide con i valori restituiti dal modello si differenzia per più di 2K dal dato reale. Si osserva che il numero di tali miscele è nove e il massimo scostamento dal valore di REFPROP si ha per la miscela R413a ed è di 4K: un errore assoluto sicuramente non trascurabile.

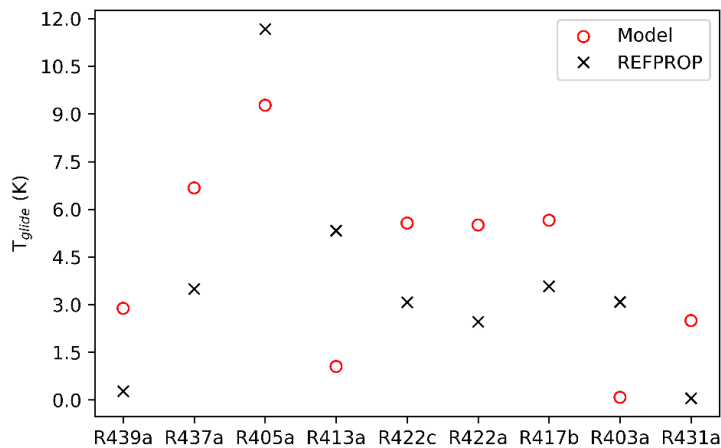


Figura 45: Miscele analizzate per cui  $|T_{glide,model} - T_{glide,REFPROP}| > 2K$

Un'ulteriore conferma della validità dei risultati ottenuti, si può acquisire osservando le miscele considerate azeotropiche per definizione e controllare se effettivamente abbiano

un glide pari a zero. A tal scopo, in Figura 46 si riportano i glide delle miscele azeotropiche calcolati tramite modello e REFPROP. Come si può notare tutti i glide rientrano in un intervallo che parte da 0K e non supera mai 1.75K, che è il limite massimo in cui generalmente si considera una miscela ancora azeotropica. Dal grafico emerge dunque che il calcolo del glide attraverso le temperature di saturazione determinate con il modello numerico risulta essere attendibile anche per le miscele azeotropiche.

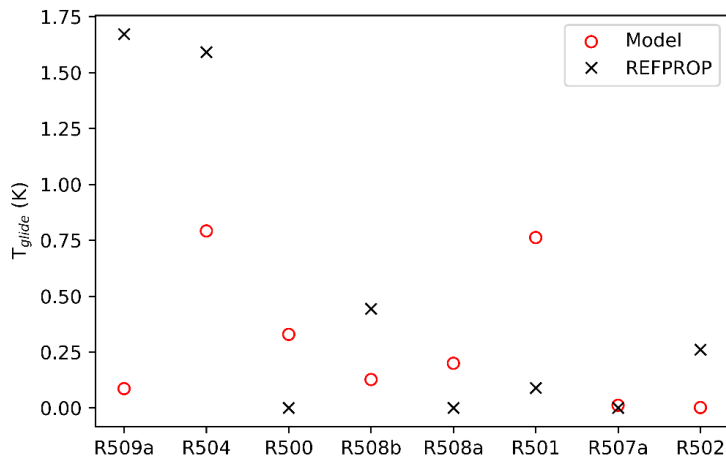


Figura 46: Glide delle miscele azeotropiche

In definitiva, visto il buon numero di miscele che mostrano buoni risultati sul glide calcolato, a volte anche molto vicini al glide effettivo, si può concludere che il calcolo del glide tramite i valori delle temperature di saturazione determinate attraverso il modello può essere integrato all'algoritmo di ottimizzazione, al fine di aggiungere ulteriore precisione nella ricerca della miscela ottimale che più si adatta all'applicazione considerata.



### 3 Applicazione al caso studio

Arrivati a questo punto, in cui tutti gli strumenti necessari alla determinazione della miscela ottimale sono stati definiti, è giunto il momento di impiegare il modello di ottimizzazione per testarne la sua validità e capire meglio, con un esempio pratico, il potenziale che questo algoritmo possiede. In particolare, in questo lavoro di tesi, l'ottimizzatore è utilizzato per la ricerca di una miscela che sia in grado di sostituire in retrofit di un'impianto l'R134a per applicazioni ORC, poiché tale fluido è destinato al phase-out nei prossimi anni a causa del valore troppo elevato di GWP. Dunque, nel presente capitolo verrà dapprima descritto il settaggio iniziale dell'ottimizzatore, specificando quali sono i target che determinano la funzione multi-obiettivo e i corrispettivi pesi assegnategli, dopo di ciò si passerà alla definizione dei possibili fluidi puri che l'algoritmo miscela alla ricerca della soluzione ottimale. E infine si concluderà con l'analisi delle miscele generate dall'algoritmo che più si avvicinano alle caratteristiche volute.

Con l'intento di trovare una miscela che possa mantenere le caratteristiche prestazionali ma diminuire l'impatto ambientale dell'R134a, è ovvio che i target impostati nel modello di ottimizzazione non siano altro che i valori delle grandezze caratteristiche termofisiche dell'R134a. Perciò i target che l'algoritmo deve inseguire sono:

- Massa molare
- Temperatura critica
- Calore latente di vaporizzazione
- Viscosità dinamica
- Numero di Jacob
- Calore specifico a pressione costante del liquido saturo
- Calore specifico a pressione costante del vapore saturo
- Densità del liquido saturo
- Densità del vapore saturo
- Glide (pari a zero per l'R134a in quanto fluido puro)

Per le grandezze non-trivial è necessario specificare il valore della temperatura a cui sono calcolate, che in questo caso è pari a 343.892K (70.742°C), ovvero  $T_r=0.7 T_{cr}$  (°C). L'unica eccezione è rappresentata dal calore specifico a pressione costante, sia del liquido che del vapore saturo, che è stato determinato senza dare come input la temperatura, bensì la pressione, la quale si è assunta come riferimento quella atmosferica in condizioni normali. Mentre per il calcolo del Numero di Jacob è indispensabile considerare delle temperature di funzionamento dell'impianto ben precise, che in questo caso sono:

- $T_{\text{vap}} = 75^\circ\text{C}$
- $T_{\text{cond}} = 30^\circ\text{C}$

Il valore del peso di ognuno di questi target è stato regolato a seguito di diverse simulazioni, cercando di capire il giusto bilanciamento che permetta all'algoritmo di performare al meglio nella ricerca delle miscele ottimali. A conseguenza di diverse prove, sembra che il miglior set di pesi prevede l'assegnazione di un peso unitario per tutte le grandezze ad eccezione di quelli relativi al calore latente di vaporizzazione, al Numero di Jacob e alla densità del liquido saturo, i quali sono rispettivamente 1.25, 1.5 e 2. Non si dimentichi poi che tra i vari pesi da assegnare vi è anche quello relativo alla "simplicity", ovvero il parametro relativo al numero di fluidi puri che possono comporre la miscela e che per questa applicazione è impostato pari a 0.5, in modo tale da limitare il numero massimo di fluidi puri presenti nel composto a 5.

Oltre ai target da ottimizzare, vengono stabiliti anche due vincoli definiti "secondari" (o "light constraints"), che fanno sì che non tutte le miscele generate dal modello di ottimizzazione siano valide. Infatti, i vincoli secondari non rientrano nel processo Bayesiano di ricerca delle soluzioni che l'algoritmo deve seguire, ma rappresentano una sorta di filtro delle soluzioni: se la condizione imposta dal vincolo secondario non si verifica, il valore della funzione obiettivo va automaticamente a zero. In questo caso, i vincoli secondari da rispettare sono il valore del GWP e il glide (che è anche un target): il primo deve essere minore di 750 e il secondo minore di 2°C, poiché si sta cercando un possibile sostituto di un fluido puro e quindi è richiesta l'azeotropicità della miscela.

Una volta che sono stati specificati i target che costituiscono la funzione multi-obiettivo, è necessario definire la lista di fluidi puri dai quali l'algoritmo può attingere per generare la miscela ottimale. Per non appesantire troppo la parte computazionale del modello, si è scelto di limitare la rosa di fluidi puri a dieci. Il primo criterio di scelta prevede di scartare i fluidi appartenenti alle famiglie dei CFC e molti HCFC a causa del loro potenziale di distruzione dell'ozono (indice ODP) e anche i PFC visto il loro altissimo valore del GWP, oltre per il fatto che, nella validazione delle mixing rules, i risultati sono spesso poco attendibili; il secondo criterio di selezione impiegato è sulla base della temperatura critica, la quale deve essere superiore a quella scelta per la vaporizzazione. Dopo questa prima scrematura, i fluidi rimanenti vengono selezionati in base all'esperienza e all'utilizzo, cercando di creare un set ben bilanciato di fluidi appartenenti a diverse famiglie. Dunque, in conclusione, i fluidi puri che l'ottimizzatore può miscelare tra loro per ricercare la miscela ottimale sono: l'R134a, l'R32, l'R245fa, l'R1234yf, il propano, l'isobutano, l'R227ea, l'R152a, l'R142b e l'R1234ze(E). Si specifica che l'R134a è comunque tra i fluidi selezionati poiché si può comunque pensare ad un suo possibile impiego temporaneo, in quantità non troppo elevate, all'interno di una miscela per poter approfittare delle sue qualità prestazionali. Proprio per limitarne la presenza in miscela, si fa uso della handle function "bound" per indirizzare l'algoritmo verso la ricerca di soluzioni con una percentuale in massa di R134a non superiore al 50%.

Prima di procedere al lancio del modello di ottimizzazione, viene assegnato anche un valore al numero di iterazioni fatte pari a 250, di cui le prime 50 sono quelle definite "random", ovvero i tentativi casuali che l'algoritmo sfrutta per capire in quale spazio delle soluzioni andare a ricercare l'ottimo. Si ricorda che la scelta del corretto numero di iterazioni da far eseguire al modello è abbastanza delicata, in quanto bisogna raggiungere i risultati migliori possibili senza appesantire troppo il calcolo computazionale. Sia il numero di iterazioni che il valore dei pesi sono stabiliti a seguito di diversi test: quando si raggiunge il valore massimo della funzione obiettivo ed esso rimane stabile nelle seguenti prove, allora probabilmente si è raggiunto il giusto bilanciamento.

### 3.1 Analisi dei risultati

Ora che sono stati impostati i target e sono stati scelti i fluidi puri selezionabili dal modello di ottimizzazione per la creazione del surrogato, si può passare ad una disamina delle miscele che l'algoritmo genera cercando di massimizzare la funzione multi-obiettivo.

Dal miglior test dell'ottimizzatore emerge che il massimo valore raggiunto dalla funzione obiettivo è di 70.367 e il numero di miscele che soddisfano anche i vincoli secondari su GWP e glide sono 57. Di queste, però, alcune hanno un punteggio della funzione obiettivo basso, pertanto si sceglie di analizzare soltanto le miscele che hanno  $F > 60.0$ , le quali sono esattamente quarantaquattro. A tal riguardo, in Figura 47 sono riportate le composizioni in massa di ognuna delle quarantaquattro miscele. Quest'ultime sono presenti lungo l'asse delle ascisse ed identificate da un numero che va da 1 a 44 e disposte in ordine crescente in base al valore della funzione obiettivo. Quindi la miscela 1 presenta il valore più basso della funzione obiettivo, che in questo caso è 60.392, mentre alla miscela 44 corrisponde la soluzione migliore in termini di valori della funzione obiettivo, in questo caso 70.367. Quest'ultima, come si può vedere dal grafico, è costituita per il 42.34% da R134a e per il resto dall'R1234yf e dall'R1234ze(E), presenti rispettivamente al 16.21% e al 41.45%. Si può notare che, nella maggior parte dei casi, l'algoritmo tenta di generare miscele che hanno comunque una percentuale non trascurabile di R134a (che può arrivare anche al 47%) nella loro composizione, anche se ci sono alcune eccezioni come ad esempio la miscela 40. Tale comportamento era comunque prevedibile in quanto il modello va alla ricerca di un fluido che abbia le caratteristiche termodinamiche dell'R134a ed è quindi normale che, andando avanti con le iterazioni, l'algoritmo si accorga che le proprietà che sta cercando appartengano proprio ad uno dei fluidi puri che può utilizzare per creare la miscela. A conseguenza di ciò, è probabile che tenti di impiegarne il più possibile per raggiungere il massimo della funzione obiettivo. È altresì vero che non mancano miscele con un valore alto della funzione obiettivo (miscele: 38, 39, 40) in cui non si impiega l'R134a. Da questo grafico è possibile osservare anche che alcuni dei fluidi puri selezionati per la composizione, non vengono mai presi in considerazione dal modello di ottimizzazione per la creazione della miscela. Ne sono un esempio l'R245fa, l'R32 e il propano ma tra

questi si può citare anche l'R142b, poiché viene utilizzato solamente una volta e senza raggiungere valori particolarmente buoni della funzione obiettivo. Da questa osservazione ne deriva che sarebbe opportuno sostituire i fluidi puri non impiegati dall' algoritmo dalla lista dei selezionabili con altre sostanze per vedere se ci sono dei miglioramenti. Infatti, se si mantenesse invariata la lista, risulterebbe che il numero effettivo di fluidi puri che vengono utilizzati dall'ottimizzatore è minore dei dieci stabiliti. Infine, si noti che le miscele trovate dall'ottimizzatore sono composte da due fino ad un massimo di cinque fluidi puri, ma questo è un risultato previsto poiché è una conseguenza del valore della "simplicity" assegnato proprio per evitare che la miscela fosse eccessivamente complessa.

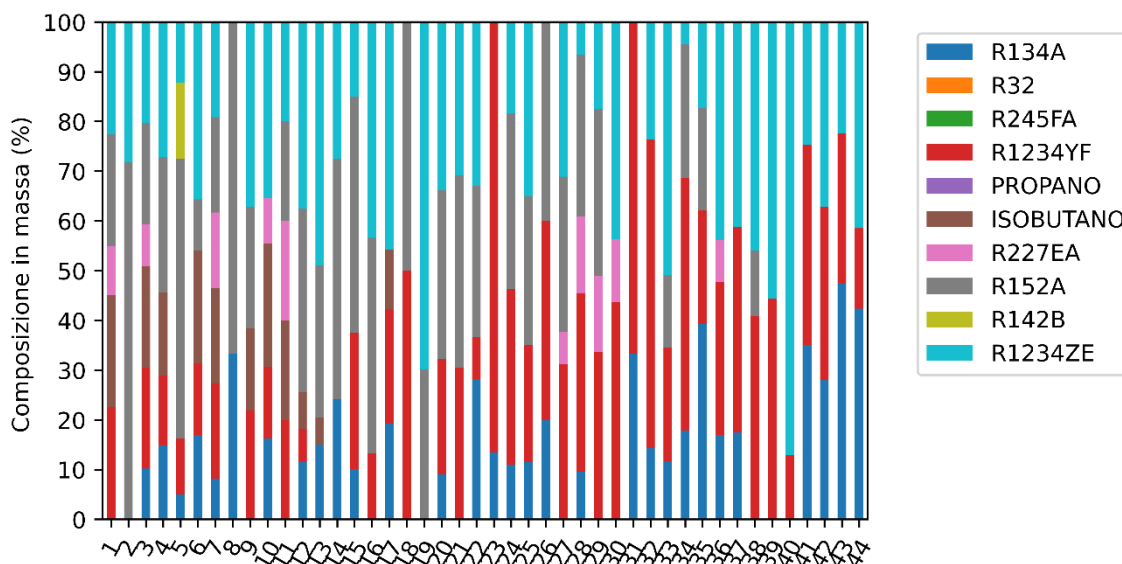


Figura 47: Composizione in massa delle miscele generate dal modello di ottimizzazione per sostituire l'R134a

I dieci fluidi puri che l' algoritmo può miscelare tra loro alla ricerca della composizione che più si avvicina alle caratteristiche dell'R134a, appartengono a 4 diverse famiglie di fluidi organici che sono: HC, HFC, HCFC e HFO. A tal riguardo, in Figura 48 viene analizzata nuovamente la composizione in massa delle quarantaquattro miscele, ma questa volta facendo riferimento alla specie di appartenenza. Quel che emerge è che tutte le miscele sono composte da almeno un componente che appartiene alla famiglia delle HFO. Un altro aspetto interessante si può legare alla presenza degli idrocarburi: il valore della funzione obiettivo non è mai elevato quando tra i componenti della miscela compare un idrocarburo. Anche la presenza dell'unico HCFC presente nella lista di

fluidi puri, ovvero l'R142b, sembra non essere la migliore scelta per ottenere una miscela ottimale in sostituzione dell'R134a. Ciò che è evidente è che le migliori miscele da un punto di vista del valore della funzione obiettivo sono formate solo dalla combinazione di HFC e HFO oppure solo da quest'ultimi.

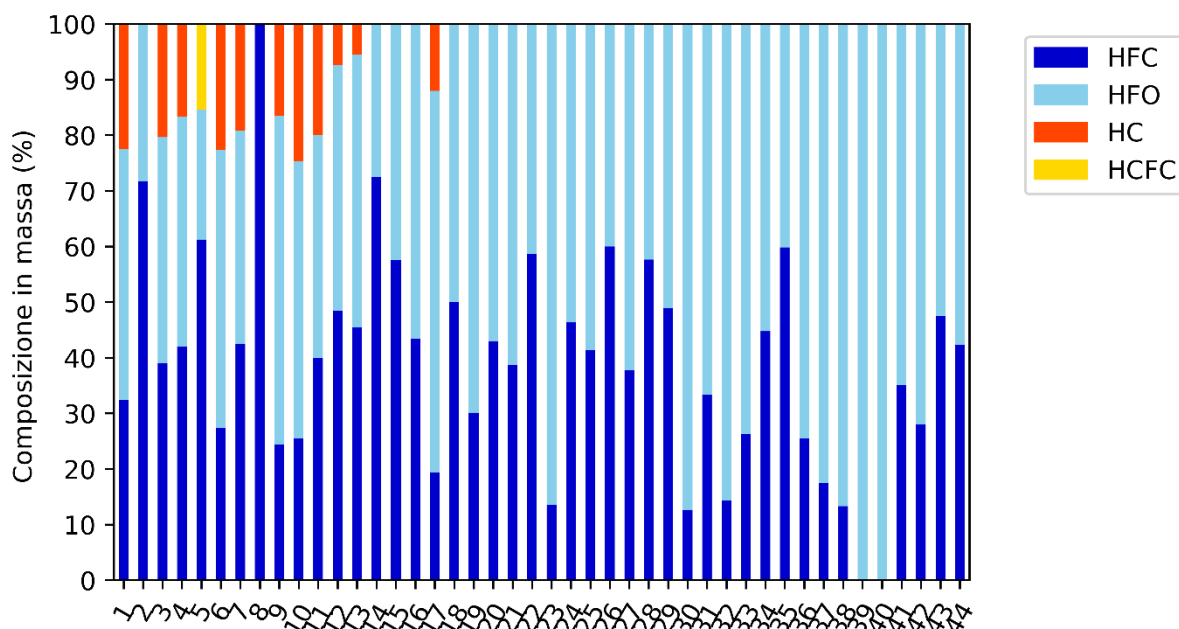


Figura 48: Famiglie di fluidi organici che compongono le miscele generate dal modello di ottimizzazione per sostituire l'R134a

Un vincolo estremamente importante che l'algoritmo deve rispettare per la generazione della miscela ottimale è costituito dal valore del GWP, che in questo caso deve essere minore di 750. Di sicuro questa condizione limita fortemente l'utilizzo di alcuni fluidi presenti nella lista dei dieci come L'R227ea, l'R142b o anche lo stesso R134a, in quanto il loro impiego nella miscela ne incrementerebbe l'impatto dal punto di vista ambientale. In Figura 49 si fa riferimento proprio ai valori del GWP caratteristici delle miscele generate dal modello numerico, confrontandoli con quello dell'R134a che è il fluido che si vuol sostituire proprio per il suo valore del GWP che lo porterà nei prossimi anni a non esser più idoneo, come fluido puro, nei vari campi di applicazione. Le migliori miscele da un punto di vista del valore di GWP sono le miscele 39 e 40, la quali, considerando che la numerazione delle miscele è la medesima utilizzata in precedenza, sono le uniche miscele binarie composte solo da olefine. Si può vedere che alcune delle miscele presentano ancora un GWP piuttosto alto, questo è probabilmente

dovuto alla costante e massiva presenza di fluidi, appartenenti alla famiglia degli HFC e HCFC, che contribuiscono fortemente all'effetto serra.

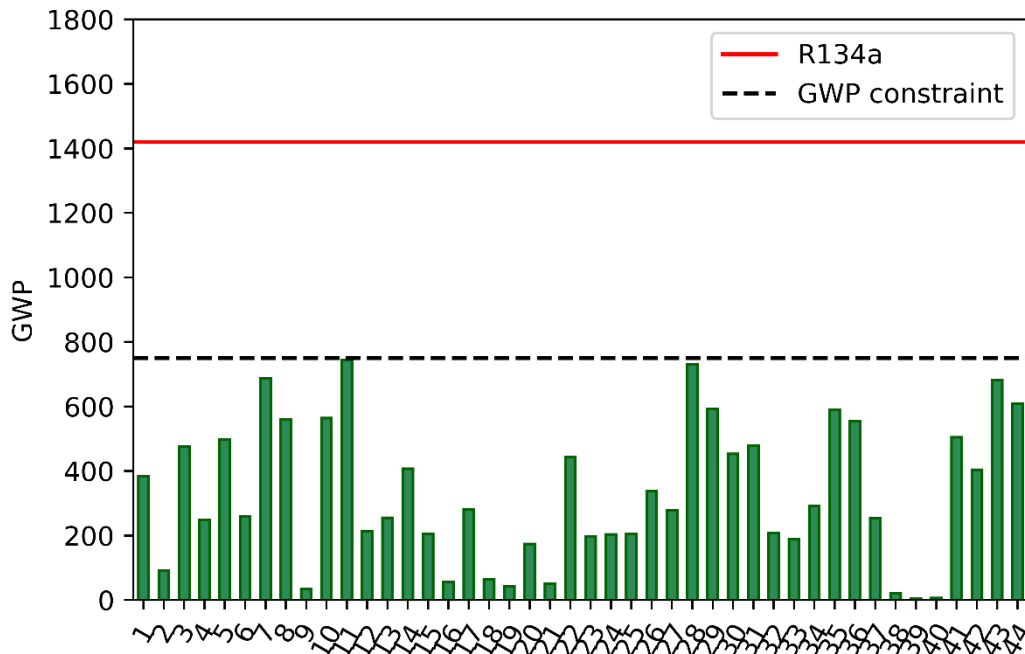


Figura 49: GWP delle miscele generate dal modello di ottimizzazione.

Come si è visto nel corso di questa tesi, il numero di Jacob è un parametro molto utile da poter correlare all'efficienza energetica del ciclo ORC. A tal riguardo, si ricorda che, più nel dettaglio, più questo parametro adimensionale ha un valore basso e maggiore è il rendimento del ciclo. Si ricorda anche che, per questa applicazione, le condizioni di impianto sulle quali viene calcolato il numero di Jacob sono le seguenti:

- $T_{\text{vap}} = 75^{\circ}\text{C}$
- $T_{\text{cond}} = 30^{\circ}\text{C}$
- Pressione atmosferica in condizioni normali ( $P = 101325 \text{ Pa}$ )

In Figura 50 si riportano i valori del numero di Jacob per ognuna delle quarantaquattro miscele analizzate finora per la ricerca di un fluido comparabile all'R134a. Dal confronto con il fluido puro R134a, si evidenzia che le miscele considerate dall'algorithmo migliori dal punto di vista del valore della funzione obiettivo hanno un numero di Jacob maggiore e dunque risultino peggiori in termini di rendimento a parità

di condizioni. D'altra parte, tra le miscele con un basso Numero di Jacob, va invece segnalata la miscela numero 21 che si distingue perché non ha tra i suoi componenti né l'R134a e né altri fluidi dal forte impatto ambientale. Infatti, questa miscela è composta dalle due olefine (R1234yf e R1234ze(E)) e dall'R152a: un Idro-Fluoro-Carburo dal valore contenuto del GWP (se confrontato agli altri fluidi della stessa famiglia).

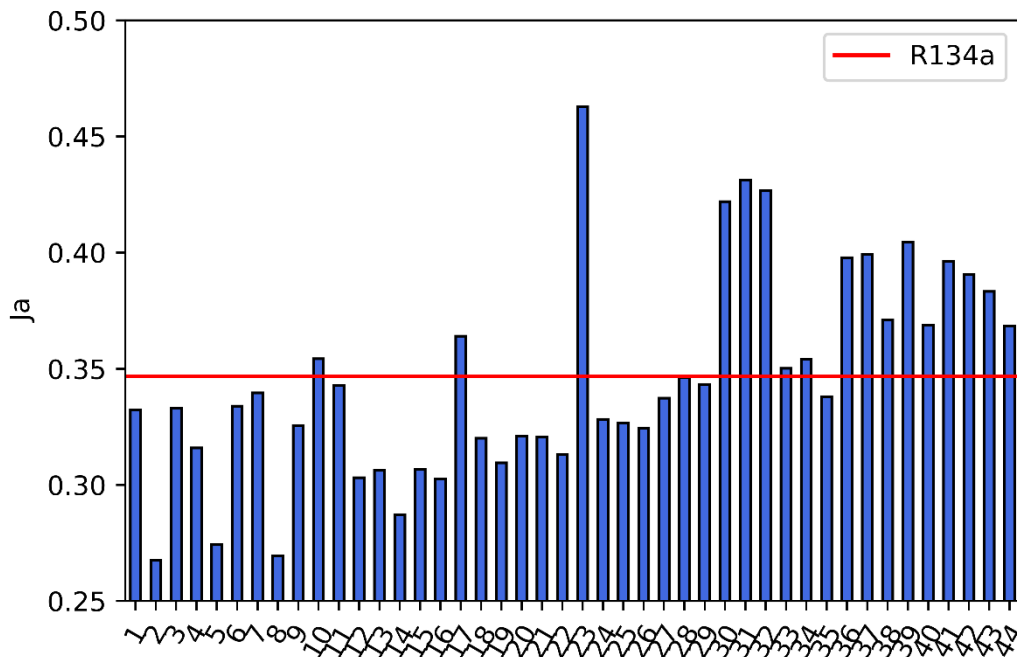


Figura 50: Numero di Jacob calcolato per le miscele generate dal modello di ottimizzazione

Tra le quarantaquattro miscele generate dal modello di ottimizzazione, si possono individuare due miscele da analizzare in modo più dettagliato: la miscela che secondo l'algoritmo è la migliore in base al punteggio della funzione obiettivo (miscela 44) e la miscela con valore della funzione obiettivo più alto tra quelle che non hanno come componente l'R134a (miscela 40).

La miscela 44, come già accennato in precedenza, è composta da tre sostanze pure, quali: l'R134a, l'R1234yf e l'R1234ze(E), presenti rispettivamente al 42.34%, al 16.21% e al 41.45% in massa all'interno della miscela. Il radar plot di Figura 51 sintetizza le caratteristiche principali della suddetta miscela, proposta dal modello di ottimizzazione, mettendole a confronto con quelle dell'R134a. Quel che si evince dal grafico è una buona capacità del modello di generare una miscela che abbia valori di



calore specifico a pressione costante e viscosità prossimi a quelle dei rispettivi target, rappresentati dai valori dalle medesime grandezze per l'R134a. Anche la temperatura critica può essere considerata pressoché simile per i due fluidi, infatti la differenza risulta essere di poco sopra ai 2K. Si evidenzia invece uno scostamento leggermente più marcato per quel che concerne il calore latente di vaporizzazione: l'R134a possiede un valore più elevato di questa grandezza portando beneficio al rendimento del ciclo (visibile anche dal grafico precedente di Figura 50 relativo al Numero di Jacob). Tuttavia, la più evidente differenza tra i due fluidi si manifesta nella densità, in particolare quella del vapore. Questo dato si ripercuote principalmente sulla portata dell'impianto, costringendo a cambiare alcuni componenti (ad esempio le tubazioni) qualora la si volesse mantenere invariata, oppure accettando di lavorare a portate massiche minori che generano ovviamente una potenza all'espansore inferiore.

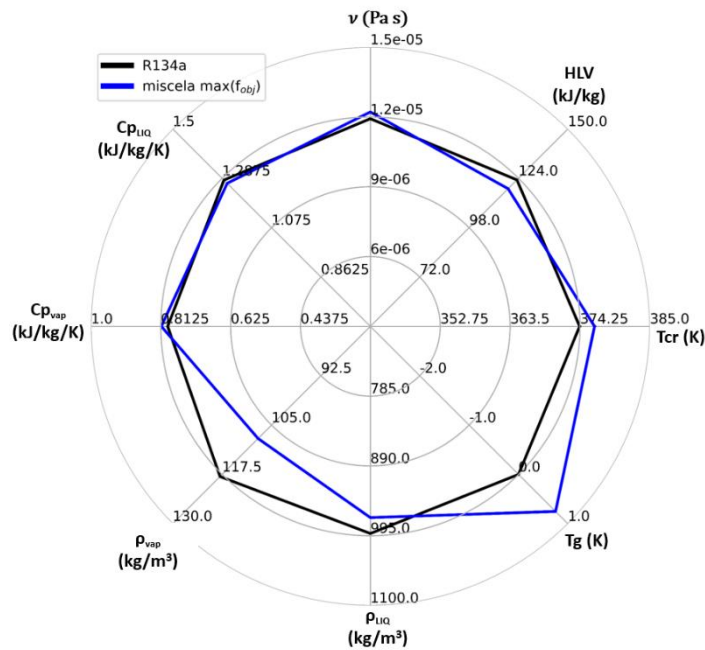


Figura 51: Radar plot della miscela ottimale secondo l'algoritmo (miscela #44)

L'analisi adesso passa alla miscela con il miglior punteggio della funzione obiettivo tra quelle che non hanno l'R134a tra i componenti. Il fluido in questione è la miscela 40, la quale è un composto binario formato dalle uniche due olefine presenti nella lista dei fluidi selezionabili: l'R1234yf e l'R1234ze(E), presenti in percentuale massica rispettivamente del 12.94% e dell'87.06%. Anche in questo caso si può procedere alla

disamina della miscela in questione osservando il radar plot di Figura 52. I valori delle varie grandezze non sono molto diversi da quelli ottenuti per la miscela di ottimo assoluto, dunque, anche in questo caso, i valori della viscosità dinamica e del calore specifico sono pressoché simili a quelli dell'R134a. Addirittura il valore del calore latente di vaporizzazione è più vicino a quello dell'R134a rispetto al caso rappresentato dalla miscela 44. Ciò che invece salta subito all'occhio, è la grande differenza tra i valori della densità del vapore dell'R134a e della miscela: si apprezzano circa  $20 \text{ kg/m}^3$  in meno di densità nella miscela generata dal modello di ottimizzazione. Questo comporta le medesime conseguenze già espresse in precedenza per la miscela 44, ma in questo caso in modo ancora più marcato.

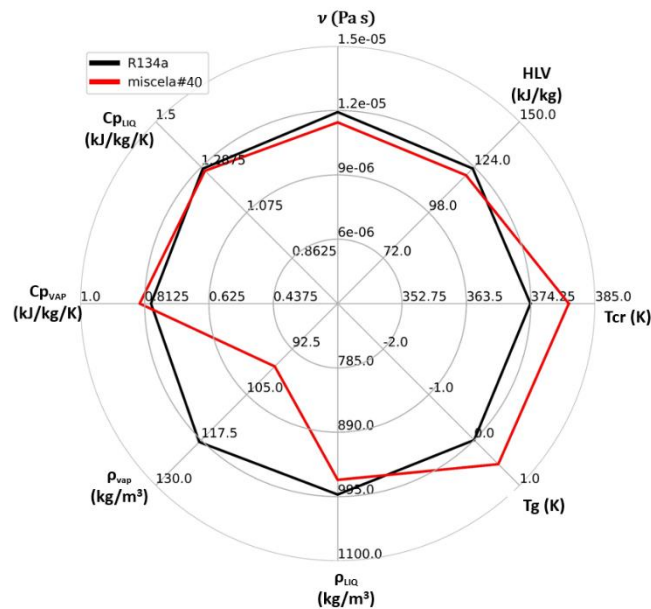


Figura 52: Radar plot della miscela sub-ottima che non presenta l'R134a tra i suoi componenti (miscela #40)

Probabilmente le miscele a zero contenuto di R134a sono di maggiore interesse nell'ottica di un futuro in cui questo fluido puro sarà sempre meno prodotto e commercializzato dalle industrie chimiche. Nello studio che è stato appena fatto si è considerata la miscela migliore in base al punteggio della funzione multi-obiettivo assegnatogli dal modello di ottimizzazione. Tuttavia, sarebbe bene affiancare a questo potente e utilissimo strumento, quale è l'ottimizzatore, una capacità interpretativa dei

dati che esso fornisce, in modo tale da individuare la soluzione ottimale non basandosi soltanto sul valore della funzione obiettivo ma anche su altre considerazioni. Ad esempio, rimanendo nell'ambito delle miscele a zero contenuto di R134a, se si guardasse alla miscela 21 soltanto in ottica di punteggio della funzione obiettivo si penserebbe che non può essere una miscela da essere presa in considerazione, in quanto inferiore di circa 3 punti percentuali dalla migliore tra quelle senza la presenza di R134a (miscela 40). Se invece si considerano il fattore ambientale rappresentato dal GWP e, soprattutto, il basso valore del Numero di Jacob ci si rende conto che nella realtà dei fatti, questa miscela, potrebbe essere una buona soluzione per sostituire l'R134a. Anche se, è altrettanto vero che alcune delle sue proprietà non sono analogamente buone come quelle di altre miscele che hanno valore della funzione obiettivo più alto come la miscela 40 prima analizzata. Questo per dire che comunque è sempre consigliato fare un'analisi più dettagliata delle miscele generate dall'algoritmo in base alle esigenze che richiedono le varie applicazioni e non fermarsi ad un'osservazione superficiale del valore della funzione obiettivo.

Infine, come ultima analisi, ci si può concentrare su una disamina in termini statistici dei risultati ottenuti al seguito del lancio del modello di ottimizzazione. A tal proposito, si può far riferimento al box plot di Figura 53 che per sua definizione descrive la distribuzione dei vari parametri tramite semplici indici di dispersione e di posizionamento. In ascissa si trovano le diverse grandezze fondamentali non complesse che sono inserite tra i target del modello di ottimizzazione, mentre in ordinata è presente il valore normalizzato della suddetta grandezza su quello dell'R134a. Per ognuna di queste grandezze è rappresentato un rettangolo da cui escono due segmenti dalla base. I due lati orizzontali in blu di ogni rettangolo rappresentano il primo e il terzo quartile, mentre il lato orizzontale in verde definisce la mediana. I segmenti al di fuori dai rettangoli determinano invece il minimo e il massimo dei valori che la grandezza assume considerando tutte le miscele generate. Infine, i punti che sono fuori dallo spettro di variazione attesa dei dati vengono riportati al di fuori dei segmenti di massimo e minimo e vengono definiti "outlier". In questo caso l'unico punto anomalo si manifesta per i valori relativi alla viscosità dinamica. Dal grafico emerge che tutte le miscele generate dall'algoritmo statisticamente hanno alcune grandezze come la temperatura critica e la viscosità che variano in un range piuttosto stretto nell'intorno di

quello definito dal target. Altre grandezze però variano in una forbice molto più ampia e ne sono un esempio la densità del vapore ed il calore latente di vaporizzazione. Un'altra informazione che spicca da questo grafico è che il calore specifico a pressione costante del liquido assume valori sempre maggiori rispetto a quello dell'R134a, mentre l'opposto accade per la densità del liquido.

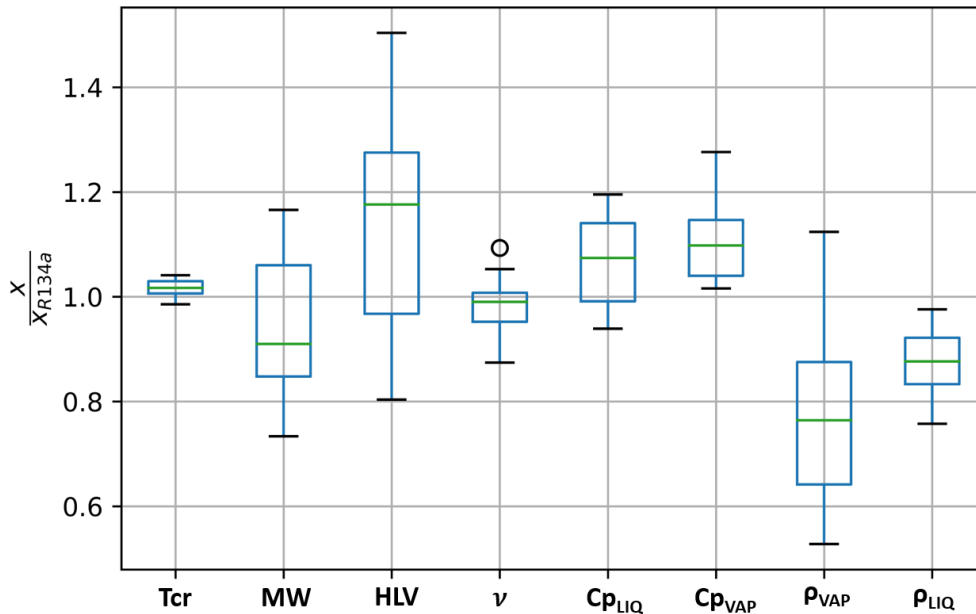


Figura 53: Box chart delle grandezze non complesse inserite tra i target del modello di ottimizzazione

Da quest'analisi si evidenzia come con il set di pesi e numero di iterazioni definito all'inizio del capito, il modello di ottimizzazione fatica generalmente a soddisfare i requisiti richiesti per la densità del vapore e del calore latente di vaporizzazione. Una possibile soluzione potrebbe consistere nell'aumentare i pesi relativi al calcolo di queste grandezze, ad ogni modo non si deve dimenticare che questo comporterebbe un probabile peggioramento di altre proprietà. Infatti, tale prova è stata effettuata nelle operazioni preliminari all'analisi dei risultati, ma non ha portato chiari ed evidenti miglioramenti che avrebbero giustificato un bilanciamento diverso dei pesi. Sicuramente, ciò che potrebbe aiutare al raggiungimento di risultati migliori, è la variazione della lista dei fluidi puri selezionabili dall'algoritmo per creare la miscela: sostituendo i fluidi puri non utilizzati, inserendo altri fluidi puri più adatti alla tipologia di applicazione porterebbe probabilmente una miglioria.

## 4 Conclusioni

Nel presente lavoro di tesi si sono esaminati nel dettaglio i sistemi energetici volti al recupero di energia da fonti di calore disponibili, generalmente, a temperature comprese tra gli 80°C e i 350°C. Tali sistemi operano grazie a cicli di lavoro ORC, i quali sfruttano le proprietà termodinamiche appartenenti ai fluidi organici. Quest'ultimi possono esser di varia natura e ad oggi la maggior parte di questi è utilizzato allo stato puro, ma per il futuro si stanno studiando sempre di più soluzioni che prevedono l'impiego di miscele. Tuttavia, le ricerche scientifiche su nuovi fluidi organici sono molto più incentrate in campi di applicazione diversi da quello degli ORC, come ad esempio sistemi frigoriferi o impianti di condizionamento. Per tale motivo, l'obiettivo che si è prefissati in questa tesi è quello di definire un modello numerico di ottimizzazione in grado di individuare la miscela ottimale in base al campo di applicazione, con una particolare attenzione rivolta ai sistemi ORC.

Il modello di ottimizzazione proposto per la ricerca della miscela ottimale è di tipo Bayesiano e per garantire il suo corretto utilizzo in base all'applicazione scelta, è stato necessario individuare: le grandezze fondamentali che caratterizzano un fluido organico e le regole di miscelazione essenziali per la determinazione di esse nelle miscele. Una volta che le mixing rules sono state definite si è passati ad un processo di validazione che ha previsto la comparazione tra il valore delle grandezze caratteristiche calcolato con quello effettivo fornito dalla libreria termodinamica di REFPROP, per una selezione di 53 miscele commerciali provenienti dal database di W-Refrigerant.com.

Per le grandezze triviali i risultati della validazione hanno evidenziato eccellenti corrispondenze nel calcolo della massa molare e, non altrettanto eccellenti ma comunque buone, nella determinazione delle grandezze caratteristiche nel punto critico ( $T_{cr}$  e  $P_{cr}$ ). Infatti, sia la mixing rule della pressione critica che quella della temperatura critica si sono mostrate affidabili per la maggior parte delle miscele esaminate, anche se, per alcune di esse, gli errori rispetto al dato effettivo si sono dimostrati non trascurabili. In aggiunta, si è notato che gli errori più significativi emersi dalla validazione della mixing rule sulla temperatura critica si mostravano per le miscele: R504, R508a, R508b, R509a. Tali miscele comparivano di nuovo tra quelle più critiche anche nella

validazione della mixing rule sulla pressione critica. Tra le proprietà da ottimizzare nel modello non è stata comunque inclusa la pressione critica, in quanto si è scelto di utilizzare una sola grandezza rappresentativa del punto critico del fluido e in questo caso si è optato per la temperatura critica, sia per i risultati più affidabili che per i riferimenti in letteratura che la definiscono più significativa rispetto alla pressione critica.

Per quel che concerne il calcolo delle grandezze non-trivial si richiedeva di specificare due parametri di input tra: pressione, titolo e temperatura. Per quest'ultima si è scelto di considerare come rappresentativo il range di temperatura ridotta che va dal 70% all'80% della temperatura critica della miscela, mentre per la pressione si è fatto riferimento alla pressione atmosferica in condizioni normali. Ottimi risultati sono emersi dalla validazione delle mixing rules riguardanti la densità e il calore specifico a pressione costante, sia del liquido che del vapore saturo, impostando come input aggiuntivo al titolo la pressione. Il calcolo della medesima grandezza sostituendo l'input della pressione con il range di temperatura non si è rivelato altrettanto buono. In tal caso, si è scoperto che la causa potrebbe essere legata ad alcune temperature appartenenti al range che risultano troppo prossime alla temperatura critica di uno dei componenti della miscela: in questa zona la curva di saturazione tende ad appiattirsi e, dunque, a generare un notevole incremento del  $dh$  relativo al componente in questione. Tale comportamento non trova riscontro nei dati reali relativi al  $C_p$  della miscela, mentre, poiché la mixing rule è una semplice media pesata, causa un anomalo aumento del valore della grandezza in questione. La validazione ha infatti mostrato come l'errore diventi sempre più consistente all'aumentare della temperatura. A causa di ciò, nell'algorithm di ottimizzazione si è deciso di inserire solamente il calcolo del calore specifico a pressione costante del liquido e del vapore saturo in condizioni di pressione ambiente e di non includere informazioni sulla temperatura. Comunque, in ottica futura potrebbe essere interessante capire se il problema è esclusivamente legato alla temperatura in cui si esegue il calcolo. Un'idea potrebbe essere quella di ripetere la validazione, ma soltanto su miscele che hanno tutti i componenti con temperatura critica sufficientemente lontana dalla temperatura di calcolo. Ovviamente la sfida è anche quella di capire quanto è necessario rimanere lontani dalla temperatura critica, ma qualora si arrivasse ad una soluzione che generi un riscontro positivo, a quel punto si

potrebbe utilizzare questa informazione sia come criterio di selezione per il set di fluidi che andranno a comporre il surrogato, oltre che come obiettivo da massimizzare nella funzione obiettivo. L'intervallo di temperatura definito è stato utilizzato anche come uno degli input per il calcolo del calore latente di vaporizzazione e della viscosità, ma in questo caso non è emersa nessuna correlazione che leghi l'errore alla temperatura. Si è invece evidenziato che la validazione ha raggiunto risultati soddisfacenti al netto di qualche errore più o meno rilevante. Infine, si è fatto anche un controllo dei risultati su una grandezza complessa, qual è il Numero di Jacob, per capire come si potesse propagare l'errore a seguito della combinazione di diverse mixing rules in un unico parametro. Il confronto tra il valore del Numero di Jacob calcolato per ogni miscela e quello ricavato da REFPROP si è dimostrato essere, anche in questo, molto buono per la maggior parte dei fluidi.

Considerando che il modello di ottimizzazione è pensato per generare delle miscele, a svolgere un ruolo fondamentale sono le temperature di saturazione del liquido e del vapore, essenziali per conoscere se una miscela possiede o no una caratteristica ritenuta molto importante: il glide. A tal fine, c'è stato bisogno di implementare un modello numerico di calcolo che restituisse la temperatura di bolla e la temperatura di rugiada di una miscela ad una determinata pressione. Prima di inserirlo all'interno del modello di ottimizzazione, il modello VLE non ideale è stato validato, per le 53 miscele commerciali, ricavando da esso le temperature di saturazione del liquido e del vapore a pressione atmosferica e confrontandole con i valori effettivi di tali grandezze. Ciò che è emerso dal processo di validazione è che il modello implementato sembra esser affidabile nel calcolo delle due temperature di saturazione, ma che riscontra delle criticità quando tra i componenti della miscela compaiono fluidi appartenenti o alla famiglia dei PFC o a quella dei CFC. Due famiglie che comunque non sarebbero state incluse nel set di fluidi selezionabili dal modello di ottimizzazione per generare la miscela, poiché ai PFC appartengono fluidi ad altissimo GWP mentre alla famiglia dei CFC vi fanno parte i fluidi con ODP maggiore di 0.

La conferma della validità del modello numerico di equilibrio liquido-vapore la si è avuta anche grazie al calcolo del glide, che ha rispecchiato, nella maggior parte dei casi, l'andamento reale della grandezza in questione.

L'intera parte di validazione del capitolo "Metodologia" è stata fondamentale per l'integrazione delle mixing rules e del modello di calcolo della temperatura di saturazione all'algoritmo di ottimizzazione, infatti questo ha permesso di avere le basi per lo studio di una prima applicazione del modello di ottimizzazione. Il caso studio ha riguardato la ricerca di una miscela ottimale per la sostituzione dell'R134a, uno dei fluidi puri attualmente più utilizzati e appartenente alla famiglia delle HFC e che è però destinato ad essere bandito dal commercio a causa del valore del GWP. Pertanto, il modello di ottimizzazione è stato tarato in modo tale da cercare miscele che avessero valori delle grandezze caratteristiche più vicini possibili a quelle dell'R134a, ma che rispettassero un vincolo impostato sul massimo valore del GWP. A tal scopo, l'algoritmo poteva accedere ad una lista composta da 10 fluidi puri: 5 HFC, 2 HC, 2 HFO e 1 HCFC. I risultati di questo studio hanno evidenziato che nella ricerca delle miscele ottimali in sostituzione dell'R134a, il modello di ottimizzazione raggiunge i migliori punteggi della funzione obiettivo miscelando le olefine con gli idrofluorocarburi. In particolare sono state individuate due miscele ottimali: la migliore secondo il modello di ottimizzazione (punteggio più alto della funzione obiettivo) e una sub-ottima caratterizzata dall'assenza di R134a tra i componenti. È bene sottolineare come sia molto importante non soffermarsi soltanto sul punteggio della funzione obiettivo per determinare la miscela ottimale in funzione dell'applicazione, bensì sia essenziale approfondire i risultati ottenuti prendendo in esame diverse miscele restituite dall'algoritmo. Per fare questo, si potrebbe stabilire un range di tolleranza arbitrario rispetto al punteggio massimo della funzione obiettivo, che determina quali miscele analizzare più dettagliatamente e andare poi a valutare, in base all'applicazione, quali sono le proprietà che si ritengono più significative per la sostanza che si vuole impiegare.

Il modello di ottimizzazione si è dimostrato essere un potente ed utile strumento per la ricerca delle miscele, tuttavia ci sono ancora diverse migliorie da implementare al fine di raggiungere un modello ancor più performante. Una di queste prevede un aggiornamento del set di fluidi da cui l'algoritmo attinge per trovare la miscela ottimale, infatti si è notato che alcuni dei dieci fluidi attualmente presenti in lista non viene mai impiegato dall'ottimizzatore, risultando quindi inutile ai fini della ricerca. Sostituendo tali fluidi con altri selezionati seguendo dei criteri in funzione del campo di applicazione



molto probabilmente si potranno raggiungere risultati migliori. Un altro punto di possibile miglioramento riguarda i target che compongono la funzione multi-obiettivo: si potrebbero eliminare alcune grandezze che risultano ridondanti come ad esempio il calore latente di vaporizzazione, in quanto implicitamente presente nella valutazione del Numero di Jacob; mentre si potrebbero aggiungere nuove grandezze caratteristiche come la conducibilità termica o l'infiammabilità, ovviamente dopo aver individuato e verificato le corrispettive mixing rules. Infine, per rendere la simulazione ancor più realistica, un'ulteriore modifica potrebbe essere quella di riferire le grandezze calcolate ad una pressione più caratteristica dell'impianto, come ad esempio quella di vaporizzazione, piuttosto che a quella atmosferica.

In conclusione: questa tesi aveva l'obiettivo di individuare una metodologia per la ricerca di miscele di fluidi organici ottimali in funzione della destinazione d'uso, con particolare attenzione rivolta alle applicazioni ORC, dove attualmente gli studi sono un passo indietro rispetto ad altri campi come quello degli impianti frigoriferi. Per quanto i risultati raggiunti siano apprezzabili, è bene specificare che questo lavoro svolge soltanto il ruolo di apripista di un progetto di ricerca più ampio, volto allo sviluppo di un modello di ottimizzazione sempre più complesso ma anche più utile ed efficace.

## Bibliografia

- [1] E. I. SRL, «[www.exergy-orc.com](https://www.exergy-orc.com),» [Online]. Available: <https://www.exergy-orc.com/it/tecnologia/orc/>. [Consultato il giorno 13 Gennaio 2023].
- [2] A. Landelle, N. Tauveron, P. Haberschill, R. Revellin e S. Colasson, «Organic Rankine cycle design and performance comparison based on experimental database,» *Applied Energy*, vol. 204, pp. 1172-1187, 2017.
- [3] W. Xu, R. Zhao, S. Deng, L. Zhao e S. S. Mao, «Is zeotropic working fluid a promising option for organic Rankine cycle: A quantitative evaluation based on literature data,» vol. 148, 2021.
- [4] F. Vélez, J. J. Segovia, M. Carmen Martín, G. Antolín, F. Chejne e A. Quijano, «A technical, economical and market review of organic Rankine cycles for the conversion of low-grade heat for power generation,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, pp. 4175-4189, 2012.
- [5] B. F. Tchanche, G. Lambrinos, A. Frangoudakis e G. Papadakis, «Low-grade heat conversion into power using organic Rankine cycles – A review of various applications,» *Renewable and Sustainable Energy Review*, vol. 15, pp. 3963-3979, 2011.
- [6] F. A. Babatunde e O. O. Sunday, «A Review of Working Fluids for Organic Rankine Cycle (ORC) Applications,» *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 413, 2018.
- [7] M. Molina e F. Rowland, «Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom-catalysed destruction of ozone,» *Nature*, vol. 249, pp. 810-812, 1974.
- [8] M. d. e. d. S. Energetica, «[www.mite.gov.it](https://www.mite.gov.it),» [Online]. Available: <https://www.mite.gov.it/pagina/il-protocollo-di-montreal>. [Consultato il giorno 01 2023].
- [9] «United Nations Climate Change,» [Online]. Available: <https://unfccc.int/resource/docs/convkp/kpeng.html>. [Consultato il giorno 16 Gennaio 2023].
- [10] «[arpae Emilia-Romagna](https://www.arpae.it/it/temi-ambientali/sostenibilita/strumenti-di-sostenibilita/altri-strumenti/carbon-footprint),» [Online]. Available: <https://www.arpae.it/it/temi-ambientali/sostenibilita/strumenti-di-sostenibilita/altri-strumenti/carbon-footprint>. [Consultato il giorno 16 Gennaio 2023].
- [11] «Welcolme to CoolProp,» [Online]. Available: <http://www.coolprop.org>. [Consultato il giorno Gennaio 2023].

- [12] «REGOLAMENTO (CE) n. 842/2006 DEL PARLAMENTO EUROPEO E DEL CONSIGLIO del 17 maggio 2006 su taluni gas fluorurati ad effetto serra (Testo rilevante ai fini del SEE),» 2006.
- [13] P. Saengsikhiao, J. Taweekun, K. Maliwan, S. Sae-ung e T. Theppaya, «The Replacement of the R404A Refrigeration System with The Environmentally Friendly R448A, to Improve Convenience Store Energy Efficiency in Thailand,» *Journal of Advanced Research in Fluid Mechanics and Thermal Sciences*, vol. 75, pp. 137-146, 2020.
- [14] G. Di Nicola, «Alla ricerca di refrigeranti a basso impatto ambientale». *Rinnovabili.it: il quotidiano sulla sostenibilità ambientale*.
- [15] J. M.Calm, «The next generation of refrigerants – Historical review, considerations, and outlook,» *International Journal of Refrigeration*, vol. 31, pp. 1123-1133.
- [16] M. O.McLinden e M. L.Huber, «(R)Evolution of Refrigerants,» *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 65, pp. 4176-4193, 2020.
- [17] I. H.Bell, P. A.Domanski, M. O.McLinden e G. T.Linteris, «The hunt for nonflammable refrigerant blends to replace R-134a,» *International Journal of Refrigeration*, vol. 104, pp. 484-495, 2019.
- [18] S. Araya, A. P. Wemhoff, G. F. Jones e A. S. Fleischer, «An experimental study of an Organic Rankine Cycle utilizing HCFO-1233zd(E) as a drop-in replacement for HFC-245fa for ultra-low-grade waste heat recovery,» *Applied Thermal Engineering*, vol. 180, 2020.
- [19] Y. Heredia-Aricapa, J. M.Belman-Flores, A. Mota-Babiloni, J. Serrano-Arellano e J. J.García-Pabón, «Overview of low GWP mixtures for the replacement of HFC refrigerants: R134a, R404A and R410A,» *International Journal of Refrigeration*, vol. 111, pp. 113-123, 2020.
- [20] «Interfred,» [Online]. Available: <http://www.interfred.it>. [Consultato il giorno Gennaio 2023].
- [21] J.Schilling, M.Entrup, M.Hopp, J.Gross e A.Bardow, «Towards optimal mixtures of working fluids: Integrated design of processes and mixtures for Organic Rankine Cycles,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 135, 2021.
- [22] X.X.Xia, Z.Q.Wang, N. Zhou, Y. H.Hu, J.P.Zhang e Y:Chen, «Working fluid selection of dual-loop organic Rankine cycle using multi-objective optimization and improved grey relational analysis,» *Applied Thermal Engineering*, vol. 171, 2020.
- [23] S.Wang, C.Liu, S.Zhang, Q.Li e E.Huo, «Multi-objective optimization and fluid selection of organic Rankine cycle (ORC) system based on economic-environmental-sustainable analysis,» *Energy Conversion and Management*, vol. 254, 2022.

- [24] «Python.org,» [Online]. Available: <https://www.python.org/>. [Consultato il giorno Novembre 2022].
- [25] «National Institute of Standards and Technology,» [Online]. Available: <https://www.nist.gov/srd/refprop>. [Consultato il giorno Gennaio 2023].
- [26] «W-Refrigerant,» [Online]. Available: <https://w-refrigerant.com/en/technology-en/tables/>. [Consultato il giorno Gennaio 2023].
- [27] V. Mariani, L. Pulga, G. M. Bianchi, S. Falfari e C. Forte, «Machine Learning-Based Identification Strategy of Fuel Surrogates for the CFD Simulation of Stratified Operations in Low Temperature Combustion Modes,» *Energies*, vol. 14, n. 4623, 2021.
- [28] E. Brochu, V. M. Cora e N. de Freitas, «arXiv.org,» 14 Dicembre 2010. [Online]. Available: <http://arxiv.org/pdf/1012.2599v1.pdf>. [Consultato il giorno Gennaio 2023].
- [29] A. I. Papadopoulos, M. Stijepovic e P. Linke, «On the systematic design and selection of optimal working fluids for Organic Rankine Cycles,» *Applied Thermal Engineering*, vol. 30, pp. 760-769, 2010.
- [30] M. Mohamadi-Baghmolaei, R. Azin, Z. Zarei e S. Osfour, «Presenting decision tree for best mixing rules and Z-factor correlations and introducing novel correlation for binary mixtures,» *Petroleum*, vol. 2, pp. 289-295, 2016.
- [31] M. Z. Stijepovic, P. Linke, A. I. Papadopoulos e A. S. Grujic, «On the role of working fluid properties in Organic Rankine Cycle performance,» *Applied Thermal Engineering*, vol. 36, pp. 406-413, 2012.
- [32] J. Bao, Zhao e L, «A review of working fluid and expander selections for organic Rankine cycle,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 24, pp. 325-342, 2013.
- [33] M. He, X. Qi, X. Liu, C. Su e N. Lv, «Estimating the viscosity of pure refrigerants and their mixtures by free-volume theory,» *International Journal of Refrigeration*, vol. 54, pp. 55-66, 2015.
- [34] D. Günther e F. Steimle, «Mixing rules for the specific heat capacities of several HFC-mixtures,» *International Journal of Refrigeration*, vol. 20, pp. 235-243, 1997.
- [35] H. Chen, D. Y. Goswami e E. K. Stefanakos, «A review of thermodynamic cycles and working fluids for the conversion of low-grade heat,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 14, pp. 3059-3067, 2010.
- [36] W. A. Fouad, «Thermal Conductivity of Pure Fluids and Multicomponent Mixtures Using Residual Entropy Scaling with PC-SAFT—Application to Refrigerant Blends,» *J. Chem. Eng.*

*Data*, vol. 65, pp. 5688-5697, 2020.

- [37] «EPA.gov,» [Online]. Available: <https://www.epa.gov/ghgemissions/understanding-global-warming-potentials>. [Consultato il giorno 31 Gennaio 2023].
- [38] H.Wang, J.Xu, X.Yang, Z.Miao e C.Yu, «Organic Rankine cycle saves energy and reduces gas emissions for cement production,» *Energy*, vol. 85, pp. 59-73, 2015.
- [39] C.Invernizzi, P.Iora e P.Silva, «Bottoming micro-Rankine cycles for micro-gas turbines,» *Applied Thermal Engineering*, n. 27, pp. 100-110, 2007.
- [40] E. Macchi e A. Perdichizzi, «Efficiency Prediction for Axial-Flow Turbines Operating with Nonconventional Fluids,» *J. Eng. Power*, vol. 103, n. 4, pp. 718-724, 1981.
- [41] C.Kuo, S.Hsu, K.Chang e C.Wang, «Analysis of a 50 kW organic Rankine cycle system,» *Energy*, vol. 36, pp. 5877-5885, 2011.
- [42] W.Kay, «Gases and Vapors At High Temperature and Pressure - Density of Hydrocarbon,» *Ind. Eng. Chem.*, pp. 1014-1019, 1936.
- [43] A.Allal, M.Moha-ouchane e C.Boned, «A New Free Volume Model for Dynamic Viscosity and Density of Dense Fluids Versus Pressure and Temperature,» *Physics and Chemistry of Liquids*, vol. 39, pp. 1-30, 2001.
- [44] T.Chung, M. Ajlan, L. L. Lee e K. E. Starling, «Generalized multiparameter correlation for nonpolar and polar fluid transport properties,» *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 27, pp. 671-679, 1988.
- [45] R. Llopis. [Online]. Available: [https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/2/24/R22\\_ph.gif](https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/2/24/R22_ph.gif). [Consultato il giorno Febbraio 2023].
- [46] F. Viola, «Unilab SRL,» [Online]. Available: <https://www.unilab.eu/it/articoli/technical-articles-it/termodinamica-ingegneria-it/glide-3-pratica-applicativa/>. [Consultato il giorno Marzo 2023].
- [47] M. Adewumi, «The Pennsylvania State University,» [Online]. Available: [https://www.e-education.psu.edu/png520/m17\\_p3.html](https://www.e-education.psu.edu/png520/m17_p3.html). [Consultato il giorno Febbraio 2023].
- [48] J. Van der Waals, «The equation of state for gases and liquids,» in *Nobel Lectures, Physics 1901-1921*, Amsterdam, Elsevier Publishing Company, 1967, pp. 254-267.
- [49] G. Wilson, «A modified Redlich-Kwong equation of state applicable to general physical data calculations,» in *Proceedings of the 65th AIChE National Meeting*, Cleveland, 1968.



## Appendice A

Miscela	Componenti	Massa (%)
R436a	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Propano</li> <li>• Isobutano</li> </ul>	(56%) (44%)
R436b	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Propano</li> <li>• Isobutano</li> </ul>	(52%) (48%)
R441a	<ul style="list-style-type: none"> <li>• etano</li> <li>• Propano</li> <li>• isobutano</li> <li>• nButano</li> </ul>	(3.1%) (54.8%) (6%) (36.1%)
R449	<ul style="list-style-type: none"> <li>• R32</li> <li>• R125</li> <li>• R1234yf</li> <li>• R134a</li> </ul>	(24.3%) (24.7%) (25.3%) (25.7%)
R513a	<ul style="list-style-type: none"> <li>• R134a</li> <li>• R1234yf</li> </ul>	(56%) (44%)
R450a	<ul style="list-style-type: none"> <li>• R134a</li> <li>• R1234ze(E))</li> </ul>	(42%) (58%)
R404a	<ul style="list-style-type: none"> <li>• R125</li> <li>• R143a</li> <li>• R134a</li> </ul>	(44%) (52%) (4%)
R407a	<ul style="list-style-type: none"> <li>• R32</li> <li>• R125</li> <li>• R134a</li> </ul>	(20%) (40%) (40%)
R407b	<ul style="list-style-type: none"> <li>• R32</li> <li>• R125</li> <li>• R134a</li> </ul>	(10%) (70%) (20%)
R407c	<ul style="list-style-type: none"> <li>• R32</li> <li>• R125</li> <li>• R134a</li> </ul>	(23%) (25%) (52%)
R407d	<ul style="list-style-type: none"> <li>• R32</li> <li>• R125</li> </ul>	(15%) (15%)

	<ul style="list-style-type: none"> <li>• R134a</li> </ul>	(70%)
R407e	<ul style="list-style-type: none"> <li>• R32</li> <li>• R125</li> <li>• R134a</li> </ul>	(25%) (15%) (60%)
R407f	<ul style="list-style-type: none"> <li>• R32</li> <li>• R125</li> <li>• R134a</li> </ul>	(30%) (30%) (40%)
R410a	<ul style="list-style-type: none"> <li>• R32</li> <li>• R125</li> </ul>	(50%) (50%)
R413a	<ul style="list-style-type: none"> <li>• R218</li> <li>• R134a</li> <li>• isobutano</li> </ul>	(9%) (88%) (3%)
R417a	<ul style="list-style-type: none"> <li>• R125</li> <li>• R134a</li> <li>• isobutano</li> </ul>	(46.6%) (50%) (3.4%)
R417b	<ul style="list-style-type: none"> <li>• R125</li> <li>• R134a</li> <li>• isobutano</li> </ul>	(79%) (18.3%) (2.7%)
R421b	<ul style="list-style-type: none"> <li>• R125</li> <li>• R134a</li> </ul>	(85%) (15%)
R422a	<ul style="list-style-type: none"> <li>• R125</li> <li>• R134a</li> <li>• isobutano</li> </ul>	(85.1%) (11.5%) (3.4%)
R422b	<ul style="list-style-type: none"> <li>• R125</li> <li>• R134a</li> <li>• isobutano</li> </ul>	(55%) (42%) (3%)
R422c	<ul style="list-style-type: none"> <li>• R125</li> <li>• R134a</li> <li>• isobutano</li> </ul>	(82%) (15%) (3%)
R422d	<ul style="list-style-type: none"> <li>• R125</li> <li>• R134a</li> <li>• isobutano</li> </ul>	(65.1%) (31.5%) (3.4%)



R426a	<ul style="list-style-type: none"> <li>• R125 (5.1%)</li> <li>• R134a (93%)</li> <li>• nButano (1.3%)</li> <li>• ipentano (0.6%)</li> </ul>
R427a	<ul style="list-style-type: none"> <li>• R32 (15%)</li> <li>• R125 (25%)</li> <li>• R143a (10%)</li> <li>• R134a (50%)</li> </ul>
R428a	<ul style="list-style-type: none"> <li>• R125 (77.5%)</li> <li>• R143a (20%)</li> <li>• Propano (0.6%)</li> <li>• isobutano (1.9%)</li> </ul>
R431a	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Propano (71%)</li> <li>• R152a (29%)</li> </ul>
R437a	<ul style="list-style-type: none"> <li>• R125 (19.5%)</li> <li>• R134a (78.5%)</li> <li>• nButano (1.4%)</li> <li>• nPentano (0.6%)</li> </ul>
R439a	<ul style="list-style-type: none"> <li>• R32 (50%)</li> <li>• R125 (47%)</li> <li>• isobutano (3%)</li> </ul>
R507a	<ul style="list-style-type: none"> <li>• R125 (50%)</li> <li>• R143a (50%)</li> </ul>
R508a	<ul style="list-style-type: none"> <li>• R23 (39%)</li> <li>• R116 (61%)</li> </ul>
R508b	<ul style="list-style-type: none"> <li>• R23 (46%)</li> <li>• R116 (54%)</li> </ul>
R401a	<ul style="list-style-type: none"> <li>• R22 (53%)</li> <li>• R152a (13%)</li> <li>• R124 (34%)</li> </ul>
R401b	<ul style="list-style-type: none"> <li>• R22 (61%)</li> <li>• R152a (11%)</li> <li>• R124 (28%)</li> </ul>

R402a	<ul style="list-style-type: none"> <li>• R125 (60%)</li> <li>• Propano (2%)</li> <li>• R22 (38%)</li> </ul>
R402b	<ul style="list-style-type: none"> <li>• R125 (38%)</li> <li>• Propano (2%)</li> <li>• R22 (60%)</li> </ul>
R403a	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Propano (5%)</li> <li>• R22 (75%)</li> <li>• R218 (20%)</li> </ul>
R403b	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Propano (5%)</li> <li>• R22 (56%)</li> <li>• R218 (39%)</li> </ul>
R405a	<ul style="list-style-type: none"> <li>• R22 (45%)</li> <li>• R152a (7%)</li> <li>• R142b (5.5%)</li> <li>• RC318 (42.5%)</li> </ul>
R406a	<ul style="list-style-type: none"> <li>• R22 (55%)</li> <li>• isobutano (4%)</li> <li>• R142b (41%)</li> </ul>
R408a	<ul style="list-style-type: none"> <li>• R125 (7%)</li> <li>• R143a (46%)</li> <li>• R22 (47%)</li> </ul>
R409a	<ul style="list-style-type: none"> <li>• R22 (60%)</li> <li>• R124 (25%)</li> <li>• R142b (15%)</li> </ul>
R412a	<ul style="list-style-type: none"> <li>• R22 (70%)</li> <li>• R218 (5%)</li> <li>• R142b (25%)</li> </ul>
R414a	<ul style="list-style-type: none"> <li>• R22 (51%)</li> <li>• R124 (28.5%)</li> <li>• isobutano (4%)</li> <li>• R142b (16.5%)</li> </ul>

R414b	<ul style="list-style-type: none"> <li>• R22 (50%)</li> <li>• R124 (39%)</li> <li>• isobutano (1.5%)</li> <li>• R142b (9.5%)</li> </ul>
R415a	<ul style="list-style-type: none"> <li>• R22 (82%)</li> <li>• R152a (18%)</li> </ul>
R501	<ul style="list-style-type: none"> <li>• R22 (75%)</li> <li>• R12 (25%)</li> </ul>
R504	<ul style="list-style-type: none"> <li>• R32 (48.2%)</li> <li>• R115 (51.8%)</li> </ul>
R509a	<ul style="list-style-type: none"> <li>• R22 (44%)</li> <li>• R218 (56%)</li> </ul>
R500	<ul style="list-style-type: none"> <li>• R12 (73.8%)</li> <li>• R152a (26.2%)</li> </ul>
R502	<ul style="list-style-type: none"> <li>• R22 (48.8%)</li> <li>• R115 (51.2%)</li> </ul>
R433a	<ul style="list-style-type: none"> <li>• propilene (30%)</li> <li>• Propano (70%)</li> </ul>
R433c	<ul style="list-style-type: none"> <li>• propilene (25%)</li> <li>• Propano (75%)</li> </ul>
R411b	<ul style="list-style-type: none"> <li>• propilene (3%)</li> <li>• R22 (94%)</li> <li>• R152a (3%)</li> </ul>