



Ricerca di Sistema elettrico

Caratterizzazione sperimentale di letti di materiali adsorbenti innovativi in cicli aperti e upgrading dell'apparato dimostratore sperimentale

G.L. Guizzi - M. Manno - A. Zaccagnini - M. Salvatori - S. Bellocchi

CARATTERIZZAZIONE SPERIMENTALE DI LETTI DI MATERIALI ADSORBENTI INNOVATIVI IN CICLI APERTI E UPGRADING DELL'APPARATO DIMOSTRATORE SPERIMENTALE.

G.L. Guizzi - M. Manno - A. Zaccagnini - M. Salvatori - S. Bellocchi
(Dipartimento di Ingegneria Industriale - Università degli Studi di Roma "Tor Vergata")

Settembre 2018

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2017

Area: Efficienza energetica e risparmio di energia negli usi finali elettrici e interazione con altri vettori energetici

Progetto: Processi e macchinari industriali

Obiettivo: B.1 Materiali innovativi per lo sviluppo di sistemi per il recupero energetico da cascami termici in ambito industriale

Responsabile del Progetto: Ing. Ilaria Bertini, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione *"Sviluppo di sistemi per il recupero energetico da cascami termici a bassa temperatura. Verifica sperimentale del sistema di contenimento in bulk del materiale adsorbente innovativo e caratterizzazione sperimentale dell'impianto dimostrativo"*

Responsabile scientifico ENEA: Dott.ssa Marzia Pentimalli

Responsabile scientifico Dipartimento di Ingegneria Industriale - Università degli Studi di Roma "Tor Vergata": Ing. Michele Manno



Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 CARATTERIZZAZIONE SPERIMENTALE LETTI ADSORBENTI.....	10
2.1 MODALITÀ DI CONDUZIONE DELLE PROVE SPERIMENTALI E DELL'ANALISI DEI DATI.....	10
2.2 RISULTATI.....	14
2.2.1 <i>Adsorbimento</i>	14
2.2.2 <i>Confronto con i dati ENEA</i>	19
2.2.3 <i>Cinetica</i>	21
3 UPGRADING APPARATO SPERIMENTALE.....	29
3.1 LETTO DI MATERIALE ADSORBENTE (MOF) E FILTRO HEPA.....	32
3.2 PLENUM UNIFICATO CONDENSATORE-UMIDIFICATORE-RISCALDATORE.....	34
3.3 VENTILATORE CIRCUITO AERAUICO AD ELEVATE PRESTAZIONI.....	35
3.4 SISTEMA DI TERMOSTATAZIONE DEL CIRCUITO AERAUICO.....	36
3.5 SISTEMA DI TERMOSTATAZIONE DEL CIRCUITO ACQUA.....	38
3.6 ASSEMBLAGGIO FINALE.....	39
4 CONCLUSIONI E FASI DI SVILUPPO SUCCESSIVO.....	40
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	42

Sommario

Il presente documento intende descrivere i risultati di una caratterizzazione sperimentale di letti di materiali adsorbenti innovativi di tipo MOF (Metal Organic Frameworks) in cicli aperti condotta mediante un apparato dimostratore denominato STEAM - *Sistema Termico per Essiccazione d'Aria mediante Materiali adsorbenti avanzati* (di proprietà dell'Enea e sviluppato presso i laboratori del Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università degli Studi di Roma "Tor Vergata"), e il successivo upgrading dello stesso apparato.

Tali attività di ricerca si inquadrano nel percorso di sviluppo di una tecnologia innovativa definita nell'ambito del PAR 2015, basata sull'impiego di materiali adsorbenti avanzati e finalizzata al recupero di cascami entalpici a bassa temperatura (aria umida) nel settore agroalimentare, specificatamente nella fase di essiccazione del processo di produzione della pasta alimentare.

Adottando la soluzione tecnologica proposta, grazie all'integrale recupero dei cascami entalpici internamente allo stesso processo di essiccazione, si realizza di fatto un parziale trasferimento dei consumi termici di un essiccatore verso quelli elettrici con una riduzione complessiva del consumo di energia primaria.

L'apparato STEAM è stato progettato e realizzato — in una prima versione provvisoria — nel corso della precedente annualità PAR2016, appositamente per la caratterizzazione preliminare (a pressione atmosferica) dei letti adsorbenti e del ciclo termodinamico che sono alla base della metodologia proposta.

Dopo una breve introduzione nel primo capitolo, che richiama gli elementi essenziali della tecnologia e inquadra il lavoro svolto dal gruppo di ricerca dell'Università degli Studi di Roma "Tor Vergata" (UTV) nel quadro dell'Accordo di collaborazione con l'ENEA, nel secondo capitolo vengono presentati i promettenti risultati ottenuti nella caratterizzazione sperimentale di un letto fluido di materiale adsorbente di tipo Al-Fumarato in termini di capacità massime di adsorbimento e cinetiche dei processi di adsorbimento e desorbimento.

Nel terzo capitolo vengono quindi descritti nel dettaglio e motivati tutti gli interventi migliorativi implementati sull'apparato STEAM che sostanzialmente hanno riguardato sia il layout, che è stato notevolmente rivisto riposizionando le diverse unità di trattamento dell'aria (riscaldatore, condensatore, umidificatore), sia i condotti, i plenum e le valvole del circuito, realizzati ora in acciaio inox garantendo una tenuta fino a 1,5 bar assoluti.

Infine nelle conclusioni viene riassunto lo stato di avanzamento dello sviluppo della metodologia di efficientamento proposta e fornita un'indicazione delle linee di sviluppo future.

1 Introduzione

La lettura del presente documento presuppone la conoscenza degli elementi essenziali della tecnologia di efficientamento energetico dei processi di essiccazione della pasta definita dal gruppo di ricerca dell'Università degli Studi di Roma "Tor Vergata" (UTV) nel quadro dell'Accordo di collaborazione con l'ENEA nelle due precedenti annualità. Pertanto pur rimandando per maggiori dettagli ai documenti relativi — rispettivamente *“Metodologie innovative per il recupero di cascami termici a bassa temperatura nel settore agroalimentare mediante materiali adsorbenti avanzati”* (Report RDS/PAR2015/058) e *“Apparato sperimentale per la caratterizzazione di letti adsorbenti innovativi in cicli aperti per il recupero di cascami termici in processi di essiccamento industriale”* (Report RDS/PAR2016/102) — si ritiene utile in questa introduzione richiamare preliminarmente i principi di funzionamento della metodologia di recupero dei cascami entalpici in questione nonché una breve descrizione dell'apparato sperimentale STEAM - *Sistema Termico per Essiccazione d'Aria mediante Materiali adsorbenti avanzati* come realizzato nella versione originale, prima dell'upgrading.

Metodologia di recupero dei cascami entalpici

La metodologia è stata ideata per realizzare il recupero dei cascami entalpici e idrici associati ad un generico processo di essiccazione della pasta e si basa su un ciclo che può considerarsi derivato dall'unione di un ciclo aperto (generalmente utilizzato per la deumidificazione dell'aria) per il quale il flusso di aria da deumidificare mediante *adsorbimento* è quello generato dall'essiccatore, e da uno chiuso (generalmente utilizzato per la realizzazione di sistemi a pompa di calore) per il quale la *rigenerazione* del materiale adsorbente avviene ad elevata temperatura con contestuale recupero al condensatore del calore a temperatura medio-alta.

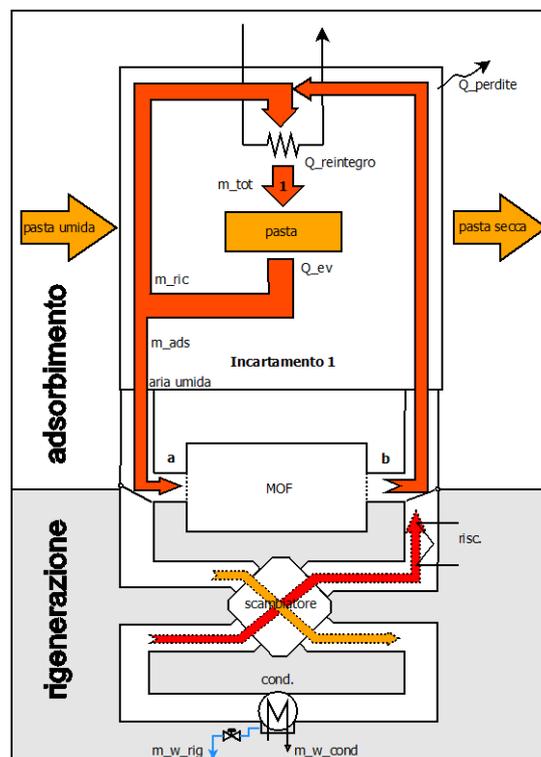


Figura 1.1 Schema rappresentativo dei flussi di calore e di massa per una singola sezione di un essiccatore

Nella **Figura 1.1** viene riportato uno schema rappresentativo del funzionamento di una generica sezione di un impianto di essiccazione della pasta che adotti il sistema di recupero proposto.

Nella fase di *adsorbimento* (parte alta della figura) il letto adsorbente (MOF) viene investito da una portata di aria umida estratta dalla sezione dell'essiccatore che viene pertanto deumidificata e riscaldata dallo stesso calore generato nel processo di adsorbimento; a valle del MOF tale flusso di aria viene quindi reimmesso a monte della pasta da trattare previa miscelazione con il flusso di ricircolo ed eventuale ulteriore riscaldamento.

Nella successiva fase di *rigenerazione* – che viene attivata quando il letto adsorbente è giunto a saturazione e deve pertanto cedere l'umidità precedentemente adsorbita prima di riacquistare la capacità di deumidificare altra aria – le valvole in prossimità delle diramazioni “a” e “b” modificano la loro posizione mettendo il MOF in collegamento con la parte bassa del circuito. In tale condizione di funzionamento il MOF viene investito (in verso opposto al precedente) da aria molto calda e a ridotto contenuto di vapore che pertanto, rigenerando il MOF, viene umidificata e raffreddata; l'aria umida in uscita dal letto adsorbente incontra quindi un recuperatore termico (*scambiatore*) dove cede parte del calore residuo, subendo un ulteriore raffreddamento, poi arriva al *condensatore* dove si verifica la condensazione della quota di vapore acqueo estratto dal MOF; l'aria, ripristinato il contenuto di umidità iniziale, viene preriscaldata ripassando per lo stesso *scambiatore* di calore a flussi incrociati e quindi, passando per la sezione di alimentazione del processo (“risc.” in figura) subisce un riscaldamento ad alta temperatura che la riporta alle condizioni iniziali per essere inviata nuovamente al MOF.

Al condensatore avviene sia il recupero del calore di condensazione (nella forma di calore sensibile associato al flusso m_w_{cond} che raffredda il condensatore) ad una temperatura sensibilmente inferiore a quella di alimentazione, sia il contestuale recupero del vapore condensato (m_w_{rig}).

La funzionalità dello *scambiatore* è quella di operare un recupero termico interno al ciclo, che permette di ridurre il quantitativo di calore richiesto ad alta temperatura in alimentazione che verrebbe quindi recuperato a temperatura inferiore al condensatore; pertanto sebbene la sua presenza risulti indispensabile per la sostenibilità energetica dell'applicazione, esso non ha molta rilevanza ai fini della caratterizzazione dei letti e del ciclo termodinamico.

Apparato sperimentale STEAM

Sulla base di quanto sopra l'apparato sperimentale STEAM è stato definito comprendendo tutti i principali componenti strettamente indispensabili ai fini delle attività di ricerca in essere, mentre sono stati esclusi quelli (come lo scambiatore per il recupero termico interno al ciclo) non indispensabili, che avrebbero esclusivamente introdotto complicazioni impiantistiche e incrementato i costi di realizzazione dell'apparato; per lo stesso motivo anche dal punto di vista funzionale si è adottata una logica di semplificazione del sistema.

Con riferimento all'esigenza di caratterizzare i materiali in bulk si è dimensionato l'apparato in modo da riuscire a processare un quantitativo di MOF superiore di almeno due ordini di grandezza rispetto ai campioni che venivano utilizzati da ENEA nelle attività parallele di caratterizzazione dei materiali in laboratorio, così da poter evidenziare possibili effetti di scala.

In **Figura 1.2** viene presentato il layout dell'apparato realizzato e montato presso i laboratori del Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università degli Studi di Roma “Tor Vergata”, nel corso della seconda annualità.

L'apparato consiste sostanzialmente in un circuito aerulico chiuso, a configurazione variabile grazie all'impiego di n° 6 valvole, realizzato mediante condotti che connettono quattro componenti fondamentali

nei quali si realizzano tutte le trasformazioni termodinamiche previste per il flusso di aria umida. Tali componenti sono:

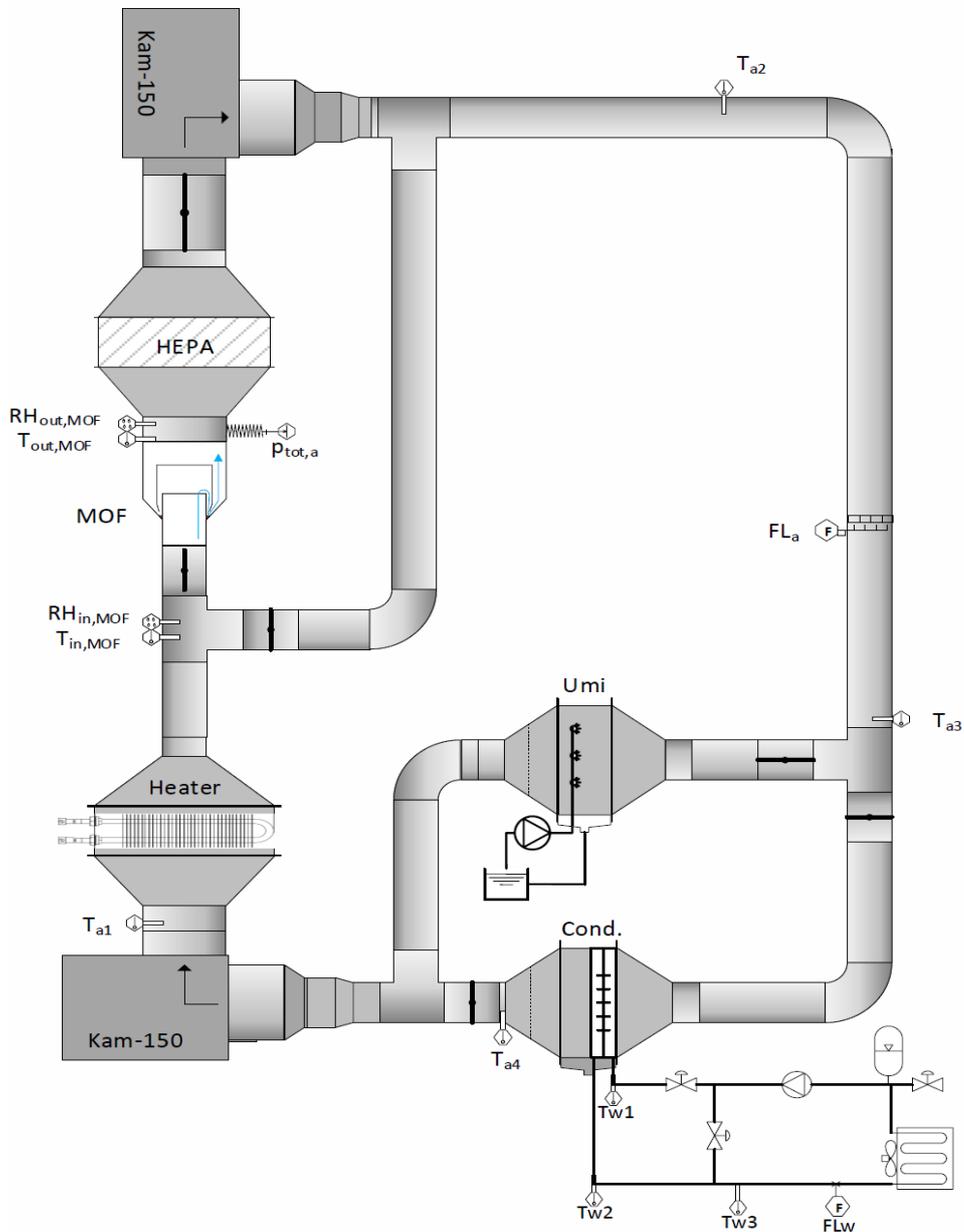


Figura 1.2 Layout precedente versione del sistema STEAM.

- *Letto MOF*, che deumidifica e riscalda l'aria umida in fase di adsorbimento e la umidifica e raffredda in fase di rigenerazione; il confinamento del materiale adsorbente costituente il letto è realizzato mediante l'inserimento di un sifone a monte e un filtro HEPA a valle del letto stesso.
- *Riscaldatore (Heater)*, che riscalda l'aria compensando con continuità le dispersioni verso l'esterno al fine di raggiungere e mantenere costante, sui valori impostati per le diverse fasi previste (pre-test, adsorbimento e rigenerazione), la temperatura del flusso umido; inoltre fornisce il calore di alimentazione del processo nella fase di rigenerazione del MOF.
- *Umidificatore (Umi)*, umidifica e raffredda l'aria nella fase di adsorbimento del MOF simulando il passaggio dell'aria sulla pasta da essiccare.

- *Condensatore (Cond.)*, nella fase di rigenerazione raffredda il flusso di aria fino alla saturazione e poi condensa parte dell'umidità in esso contenuta deumidificando il flusso stesso; nello stesso componente avviene anche l'estrazione del condensato (non riportata nello schema).

La variazione di configurazione per la realizzazione delle due diverse fasi di adsorbimento e rigenerazione nello specifico prevede:

- la chiusura delle valvole a monte e a valle del condensatore e l'apertura di quella a monte dell'umidificatore per realizzare la fase di *adsorbimento* che richiede l'impiego dell'umidificatore, come rappresentato in **Figura 1.2**;
- l'apertura delle due valvole a monte e a valle del condensatore e la chiusura di quella a monte dell'umidificatore, per realizzare la fase di *rigenerazione* che richiede appunto l'impiego del condensatore.

Vi è poi una diramazione parallela al tratto contenente il letto MOF che permette di realizzare il by-pass del letto tramite chiusura delle due valvole a monte e a valle del predetto tratto e l'apertura della valvola della stessa diramazione; tale configurazione risulta utile, se non indispensabile, nelle fasi di preparazione dei test per portare la miscela di aria e vapore alle condizioni di temperatura e umidità desiderate senza interagire con il materiale adsorbente.

Attività condotte nella terza annualità

Il presente rapporto tecnico descrive quindi i risultati ottenuti nel corso della terza annualità (PAR 2017) che inizialmente ha visto l'esecuzione di una prima campagna di prove sperimentali condotte con l'apparato STEAM, volta a caratterizzare il comportamento termofisico di un letto fluido di materiale adsorbente di tipo Al-Fumarato sia in termini di massimo adsorbimento di vapore acqueo sia di cinetiche dei processi di adsorbimento e desorbimento.

Le prove, condotte in diverse condizioni operative con variazione delle condizioni termoigrometriche del flusso di aria umida, hanno permesso di verificare (ove possibile) una buona rispondenza dei risultati ottenuti con quelli riportati in letteratura per detto materiale e soprattutto con quelli registrati da ENEA nelle prove di laboratorio con piccoli quantitativi dello stesso MOF.

Complessivamente le indagini condotte hanno pertanto permesso di confermare l'effettiva funzionalità del materiale trattato in condizioni termodinamicamente confrontabili con quelle previste dal sistema di recupero in studio, come già si era potuto verificare precedentemente con i risultati sperimentali registrati da ENEA con campioni di laboratorio.

La caratterizzazione del MOF dal punto di vista cinetico era di fondamentale importanza soprattutto al fine di colmare la sostanziale carenza di informazioni in letteratura (riscontrata nell'analisi bibliografica condotta su tali materiali nella corso della prima annualità [3,10,15,17]), particolarmente significativa in relazione ai parametri che regolano le cinetiche delle reazioni di adsorbimento e desorbimento.

Tali parametri risultano infatti indispensabili per valutare l'effettiva percorribilità della soluzione tecnologica dal punto di vista industriale e sono discriminanti in fase di selezione del materiale stesso, in quanto cinetiche troppo lente comportano la realizzazione di apparecchiature caratterizzate da ingombri elevati che potrebbero superare quelli massimi consentiti per l'applicabilità impiantistica.

Un altro aspetto che si voleva analizzate era la presenza di eventuali effetti di scala. Infatti, come riportato in letteratura [16], i materiali adsorbenti in condizioni di *bulk* (come i letti adottati nello STEAM), possono manifestare scostamenti anche significativi rispetto a quanto atteso sulla base delle caratteristiche dei materiali adsorbenti che li costituiscono.

Le differenti condizioni operative dell'apparato STEAM rispetto a quelle utilizzate nelle prove di laboratorio condotte dall'ENEA non hanno però verificato tale eventualità, anzi in termini di cinetiche le evidenze sperimentali ottenute con i letti sono risultate migliori di quelle ottenute da ENEA. Molto probabilmente il fatto osservato è riconducibile alla maggiore efficacia di scambio termico ed igrometrico tra letto MOF e flusso di aria dell'apparato STEAM rispetto a quanto avveniva nel sistema sperimentale di laboratorio costituito da una bilancia termica flussata.

Successivamente alla conclusione della prima campagna sperimentale, sulla base dei buoni risultati ottenuti e di un'analisi critica di alcune problematiche di deterioramento precoce dei condotti dell'apparato riscontrate al termine della campagna stessa, si è valutata l'opportunità di procedere direttamente alla individuazione, progettazione e implementazione di interventi migliorativi del banco prova (comunque previsti dal piano di lavoro), prima di effettuare la campagna sperimentale con il secondo materiale, il CAU-10-H (Al), al fine di poterla condurre poi in migliori condizioni.

Completando lo sviluppo del dimostratore sono state quindi implementate quelle migliorie capaci di ampliare il campo di indagine sperimentale, in particolare la tenuta dell'involucro per poter lavorare in leggera sovrappressione, fino a circa 0,5 bar relativi.

Per la realizzazione delle modifiche individuate, che hanno richiesto importanti lavorazioni di saldatura, ci si è avvalsi dell'officina specializzata Poligamma S.r.l. di Pomezia (RM) dove il sistema, una volta smontato, è stato pertanto trasportato e successivamente riassembleto e testato (test di tenuta).

Dopo il rientro presso i laboratori dell'Università sono potute ripartire le attività sperimentali che si ritiene potranno essere portate avanti per ulteriori approfondimenti anche a valle del PAR2017.

2 Caratterizzazione sperimentale letti adsorbenti

In questo capitolo verranno presentati i risultati delle prove svolte utilizzando l'apparato sperimentale STEAM nella versione originale, cioè prima del suo upgrading.

Le attività sperimentali sono state condotte al fine di caratterizzare le fasi di adsorbimento e desorbimento di un letto fluido di materiale assorbente costituito da 50 g di polvere di Al-Fumarato, prodotto dalla MOFTechnologies, selezionato congiuntamente con il gruppo di lavoro ENEA sulla base delle evidenze sperimentali delle attività di laboratorio condotte nel corso della seconda annualità (PAR2016). In particolare la campagna di prove e la successiva analisi dei dati sono state rivolte a:

1. Verificare i possibili scostamenti del comportamento del materiale in bulk rispetto a quanto registrato da ENEA con prove su campioni del medesimo materiale in scala di laboratorio (0.1 g).
2. Caratterizzare le cinetiche dei processi di adsorbimento e desorbimento in termini qualitativi e quantitativi.

Nel paragrafo 2.1 vengono illustrate le modalità di esecuzione delle prove, le routine implementate nel sistema di controllo per il calcolo delle grandezze derivate e l'approccio all'analisi dei dati.

Nel paragrafo 2.2 vengono invece illustrati i principali risultati ottenuti; in particolare le valutazioni inerenti la tematica di indagine di cui a precedente punto uno sono riportate nel paragrafo 2.2.2, mentre quelle inerenti il punto due vengono presentate nel paragrafo 2.2.3.

2.1 Modalità di conduzione delle prove sperimentali e dell'analisi dei dati

L'esecuzione di prove sperimentali sull'apparato STEAM ha richiesto l'adozione di procedure ben definite, al fine di caratterizzare le fasi di assorbimento e desorbimento partendo da condizioni certe e fissate del flusso di aria umida circolante nei condotti aeraulici che investe il MOF.

Una prova completa consta della successione di un processo di carica (adsorbimento) e uno di scarica (desorbimento) del materiale, entrambi preceduti da una fase preparatoria necessaria a portare il sistema in condizioni di inizio processo.

La procedura con cui si svolge l'adsorbimento consiste nei seguenti passaggi:

1. Preparazione del circuito aeraulico: tale fase viene condotta escludendo sia il tratto di circuito con il letto di materiale da testare, sia il tratto del condensatore. In sequenza viene messo in funzione il ventilatore, selezionata la temperatura di funzionamento ed attivati i riscaldatori elettrici. Successivamente viene attivata la pompa dosatrice per l'umidificazione del flusso di aria fino al raggiungimento delle condizioni desiderate.
2. Registrazione dei parametri operativi: verificata la stazionarietà del sistema in un periodo temporale di 2-3 minuti circa, si avvia il log dei dati su file.
3. Flussaggio del letto di materiale adsorbente: in rapida successione vengono aperte le due valvole lato aria che mantenevano isolato il letto al fine di avviare la fase di adsorbimento.
4. Monitoraggio dei parametri operativi: durante tutto il processo di adsorbimento vengono monitorati tutti i dati acquisiti; il processo si considera esaurito quando le due temperature $T_{in,MOF}$ e $T_{out,MOF}$, così come le umidità relative $RH_{in,MOF}$ e $RH_{out,MOF}$, tendono a coincidere e a portarsi a stazionarietà, indicando che il materiale è saturo.

5. Chiusura della fase di adsorbimento: verificata la stazionarietà del sistema e dunque l'esaurirsi dell'effetto utile, in rapida successione viene aperta la valvola di by-pass e chiuse le valvole a monte e valle del letto con il materiale adsorbente.
6. Arresto della registrazione dei parametri operativi.

Terminata la fase di adsorbimento viene svolta in rapida successione la fase di desorbimento, seguendo la procedura descritta di seguito:

1. Preparazione del circuito idraulico: in prima istanza si procede all'accensione del circolatore e del ventilatore posto sullo scambiatore esterno. Successivamente viene regolata la portata di acqua nel circuito fino alle condizioni desiderate, manovrando opportunamente la valvola a monte del circolatore.
2. Preparazione del circuito aeraulico: mantenendo il ventilatore attivo si imposta la nuova temperatura di funzionamento. Il flusso di aria, in una prima fase, viene fatto fluire sia nell'umidificatore (senza ulteriore immissione di acqua) che nel condensatore. In tal modo si asporta l'acqua residua nel tratto precedentemente utilizzato per umidificare l'aria. Raggiunte le condizioni di stazionarietà viene escluso il tratto dell'umidificatore, si procede con la fase successiva.
3. Registrazione dei parametri operativi: verificata la stazionarietà del sistema in un periodo temporale di 2-3 minuti circa, si avvia il log dei dati su file.
4. Flussaggio del letto di materiale adsorbente: in rapida successione vengono aperte le due valvole lato aria che mantenevano isolato il letto al fine di avviare la fase di desorbimento.
5. Monitoraggio dei parametri operativi: per mezzo del software di acquisizione si monitora in real time la fase di desorbimento. Il processo di rigenerazione del materiale si considera terminato nel momento in cui il materiale si è portato in equilibrio con il flusso di aria che lo investe. In queste condizioni $T_{in,MOF}$ e $T_{out,MOF}$, così come $RH_{in,MOF}$ e $RH_{out,MOF}$, tendono a coincidere e a portarsi a stazionarietà.
6. Chiusura della fase di desorbimento: verificata la stazionarietà del sistema e dunque l'esaurirsi dell'effetto utile, in rapida successione viene aperta la valvola di by-pass e chiuse le valvole a monte e valle del letto con il materiale rigenerato.
7. Arresto della registrazione dei parametri operativi.

L'esecuzione delle prove sperimentali viene seguita dalla fase di analisi dei dati raccolti. Questa è stata condotta con l'ausilio di software atti all'elaborazione di dati, quali Matlab/Simulink ed Excel. In particolare in ambiente Simulink è stato implementato un sistema di equazioni atte a risolvere il bilancio di massa tra ingresso e uscita del letto di materiale oggetto di sperimentazione. Tali equazioni sono brevemente presentate nel paragrafo seguente.

Bilancio di massa

La caratterizzazione delle fasi di adsorbimento e desorbimento viene effettuata attraverso la misura della quantità di acqua elaborata. Questa risulta essere nel caso in esame una misura indiretta, frutto dell'elaborazione di più dati oggetto di una misura diretta.

Per completezza in **Tabella 1** sono riassunte tutte le grandezze misurate e memorizzate tramite il programma di acquisizione sviluppato per la specifica applicazione.

La prima grandezza in input al sistema di equazioni implementato è la portata volumetrica FL_a , misurata dal flussimetro all'interno del circuito aerulico. Da questa è necessario ricavare la portata massica del flusso trattato \dot{m}_{tot} e dividere tale portata nelle due componenti gassose che la compongono: l'aria secca (\dot{m}_a) ed il vapore d'acqua (\dot{m}_v).

Nello svolgimento del bilancio di massa si assume che la portata di aria secca \dot{m}_a si mantenga costante, mentre a variare sarà solo la componente di vapore acqueo \dot{m}_v . Tale aliquota varia all'interno del circuito per effetto di umidificazione, condensazione e per effetto del materiale oggetto di sperimentazione nelle fasi di adsorbimento e desorbimento. I valori di \dot{m}_a , \dot{m}_v e \dot{m}_{tot} sono calcolati a partire dalla portata volumetrica come mostrato di seguito:

$$\dot{m}_{tot} = FL_a \rho_a$$

$$\dot{m}_a = \frac{\dot{m}_{tot}}{1 + w}$$

$$\dot{m}_v = \dot{m}_{tot} - \dot{m}_a$$

dove ρ_a e w sono rispettivamente la densità e l'umidità specifica del flusso valutati nel punto di misurazione della portata volumetrica.

L'umidità specifica, in un dato punto del circuito, è ricavabile a partire dalla misura della temperatura, dell'umidità relativa e della pressione statica in quel particolare punto. Nell'implementazione del bilancio questo parametro è stato ricavato facendo ricorso all'uso della libreria CoolProp come riportato a titolo di esempio:

```
W_in_MOF=calllib('CoolProp','HAPropsSI','W','T',T_in_MOF+273.15,'R',RH_in_MOF,'P',p_tot)
```

```
W_out_MOF=calllib('CoolProp','HAPropsSI','W','T',T_out_MOF+273.15,'R',RH_out_MOF,'P',p_tot)
```

In particolare per il calcolo delle portate massiche è stata utilizzata l'umidità specifica in uscita dal letto MOF in quanto, a meno di effetti di condensazione parassita sulle condotte, è pari all'umidità specifica nel punto di misura del flusso di aria.

Allo stesso modo il calcolo della densità del flusso di aria umida è stato condotto con l'utilizzo della libreria sopra citata a partire dalla misura della temperatura in prossimità del flussimetro, della pressione statica e dell'umidità specifica a valle del letto MOF.

A partire dalla conoscenza di questi parametri si è proceduto al calcolo della portata di acqua adsorbita/desorbita durante il processo oggetto di misura, secondo il bilancio mostrato di seguito:

$$\dot{m}_{w,ads/des} = \dot{m}_a (w_{out,MOF} - w_{in,MOF}) + M_a \frac{d\bar{w}}{dt}$$

Il termine differenziale rappresenta la variazione di umidità specifica nel tempo all'interno del volume di controllo considerato. L'effetto di questo contributo è caratteristico del regime transitorio mentre risulta ininfluente in stazionarietà. Data la intrinseca non stazionarietà della trasformazione misurata si è preferito

non trascurare il termine differenziale. Nello specifico si è considerata la variazione nel tempo dell'umidità specifica media \bar{w} tra monte e valle del letto di materiale adsorbente.

La quantità M_a rappresenta la massa di aria secca nel tratto di circuito compreso fra l'inizio del letto MOF e la seconda sonda termo-igrometrica, calcolata come segue:

$$M_a = \bar{\rho}V$$

dove V è il volume del tratto considerato, mentre $\bar{\rho}$ è la densità media dell'aria secca. Il primo parametro nel caso in esame è stato calcolato a partire dalla geometria delle condotte, che sono state riportate in ambiente CAD; da questo è stato infine estrapolato il volume interno delle condotte. La densità media è stata invece valutata a partire dalla media delle temperature registrate dalle sonde termo-igrometriche. Nota $\dot{m}_{w,ads/des}$ si ricava la massa totale M_w adsorbita o desorbita dal materiale per integrazione nel tempo, imponendo un valore iniziale nullo come rappresentato dall'equazione:

$$M_w(t) = - \int_0^t \dot{m}_{w,ads/des} dt$$

Si noti che, data la definizione precedente della portata di acqua trattata $\dot{m}_{w,ads/des}$, questa risulta negativa in adsorbimento e positiva in desorbimento. Quindi, M_w aumenterà in adsorbimento e diminuirà in desorbimento.

Noti i parametri $\dot{m}_{w,ads/des}$ e M_w è possibile calcolare la quantità percentuale di acqua adsorbita/desorbita e la relativa cinetica conoscendo il quantitativo di materiale contenuto nel letto.

$$\text{uptake: } \theta(t) = \frac{M_w(t)}{M_{MOF}}$$

$$\text{cinetica: } K(t) = \frac{d\theta(t)}{dt} = \frac{\dot{m}_{w,ads/des}}{M_{MOF}}$$

Nelle equazioni sopra esposte compare il termine $\theta(t)$, che rappresenta la quantità di acqua adsorbita o desorbita per unità di materiale adsorbente e in letteratura viene denominato con il termine *uptake*.

La misura della massa di MOF utilizzato viene effettuata prima che questo venga caricato nel circuito STEAM per le prove sperimentali. Tale misura viene effettuata in bilancia da banco previa rigenerazione del materiale effettuata in forno a 120 °C per 8 ore.

Tabella 1 Tabella riassuntiva delle grandezze misurate in STEAM

Misura	Unità di misura	Descrizione
T_{a1}	°C	Temperatura aria in ingresso al riscaldatore
$T_{in\ MOF}$	°C	Temperatura aria in ingresso al letto MOF
$T_{out\ MOF}$	°C	Temperatura aria uscita dal letto MOF

Misura	Unità di misura	Descrizione
T_{a3}	°C	Temperatura aria in ingresso al condensatore/umidificatore
T_{a4}	°C	Temperatura aria in uscita dal condensatore
T_{w1}	°C	Temperatura dell'acqua in ingresso al condensatore
T_{w2}	°C	Temperatura dell'acqua in uscita dal condensatore
$RH_{in\ MOF}$	%	Umidità relativa dell'aria in ingresso al letto MOF
$RH_{out\ MOF}$	%	Umidità relativa dell'aria in uscita dal letto MOF
FL_a	m ³ /h	Portata volumetrica di aria umida
FL_w	l/min	Portata volumetrica di acqua
$p_{tot,a}$	kPa	Pressione statica dell'aria

2.2 Risultati

In questo paragrafo vengono esposti i risultati salienti ricavati dalla campagna di sperimentazione condotta sull'apparato STEAM, caricato con 50 g di MOF Al-Fumarato fornito da ENEA. In particolare nel paragrafo 2.2.1 vengono espresse le misure relative ad una prova esemplificativa dell'adsorbimento con la funzione di rappresentare in maniera qualitativa e quantitativa gli andamenti dei parametri caratteristici misurati nel corso delle prove sperimentali. Nel paragrafo 2.2.2 invece viene riportato un confronto qualitativo tra i dati ricavati da ENEA in condizioni di laboratorio su bilancia termo-gravimetrica ed i dati ricavati in bulk con l'apparato sopra descritto. Infine nel paragrafo 2.2.3 viene presentato lo studio sulla cinetica di adsorbimento e desorbimento del MOF oggetto di misura. Nello specifico viene presentata l'analisi svolta di tipo qualitativo e di tipo quantitativo sulla base del modello comportamentale proposto all'interno del paragrafo.

2.2.1 Adsorbimento

Come introdotto, si procede a mostrare gli andamenti nel tempo delle grandezze oggetto di misura diretta e indiretta relativi alla fase di adsorbimento di 50 g di Al-Fumarato.

Le prime grandezze qui espresse sono le temperature a monte e a valle del letto di materiale adsorbente. In **Figura 2.1** viene riportato il confronto fra le temperature $T_{in,MOF}$ (curva blu) e $T_{out,MOF}$ (curva arancione). Come mostrato dall'andamento, $T_{in,MOF}$ si mantiene pressoché costante nel corso della prova grazie al controllo PID che agisce sui riscaldatori elettrici, mentre $T_{out,MOF}$ aumenta a causa del calore generato dall'Al-Fumarato in adsorbimento. Quando il materiale giunge all'equilibrio con l'aria non viene più

generato calore, per cui la temperatura $T_{out,MOF}$ decresce fino a portarsi prossima a $T_{in,MOF}$ con un piccolo ΔT negativo dovuto al calore disperso nel tratto di circuito considerato.

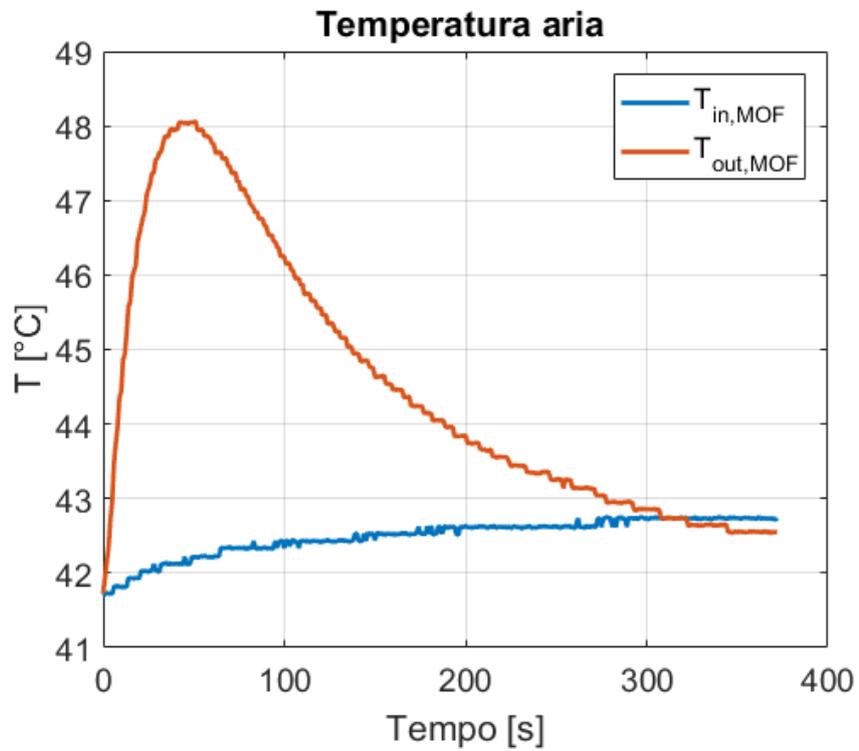


Figura 2.1 - Confronto fra $T_{in,MOF}$ e $T_{out,MOF}$ in adsorbimento

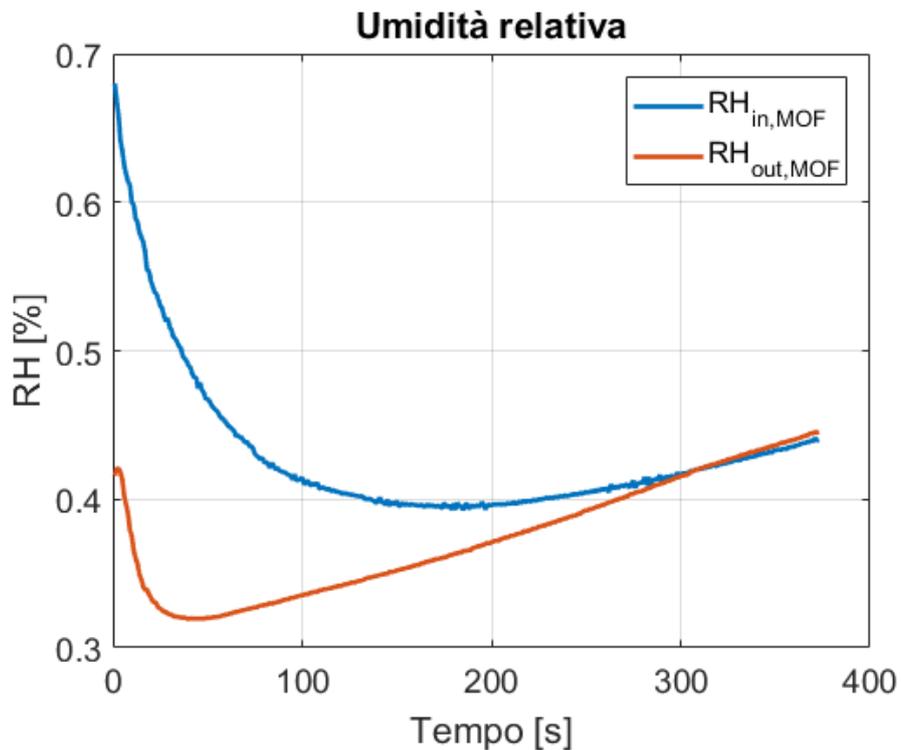


Figura 2.2 - Confronto fra $RH_{in,MOF}$ e $RH_{out,MOF}$ in adsorbimento

In **Figura 2.2** viene presentato il confronto fra $RH_{in,MOF}$ (curva blu) e $RH_{out,MOF}$ (curva arancione).

Nella prova sperimentale in esame si nota che dopo aver portato il circuito a condizioni di umidità relativa pari a circa il 70% è stata fermata l'umidificazione dell'aria. In tal modo all'apertura del letto si è potuto misurare l'effetto del materiale adsorbente senza altri apporti di acqua nel resto del circuito. Risulta evidente il salto di umidità relativa tra ingresso ed uscita ed il suo progressivo annullarsi all'equilibrio tra aria e Al-Fumarato.

In **Figura 2.3**, invece, si presenta il confronto fra le umidità specifiche $w_{in,MOF}$ (curva blu) e $w_{out,MOF}$ (curva arancione), calcolate tramite le librerie di CoolProp a partire dai corrispondenti dati di temperatura e umidità relativa. Entrambe le curve decrescono poiché diminuisce il quantitativo totale di acqua contenuto nell'aria all'interno del circuito. Si nota però l'effetto utile del materiale testato in termini di differenza di umidità specifica tra ingresso ed uscita nei primi 100 secondi di funzionamento; tale salto di umidità si annulla quando il materiale giunge ad equilibrio con l'aria che lo investe. Rispetto ai dati precedenti bisogna notare come l'umidità specifica permetta di individuare in maniera più precisa l'intervallo di tempo nel quale si mostra l'effetto utile del materiale. La temperatura e dunque l'umidità relativa a cui è correlata risentono invece delle capacità termiche dei materiali coinvolti nello scambio termico, ragion per cui mostrano andamenti meno netti e dilatati nel tempo.

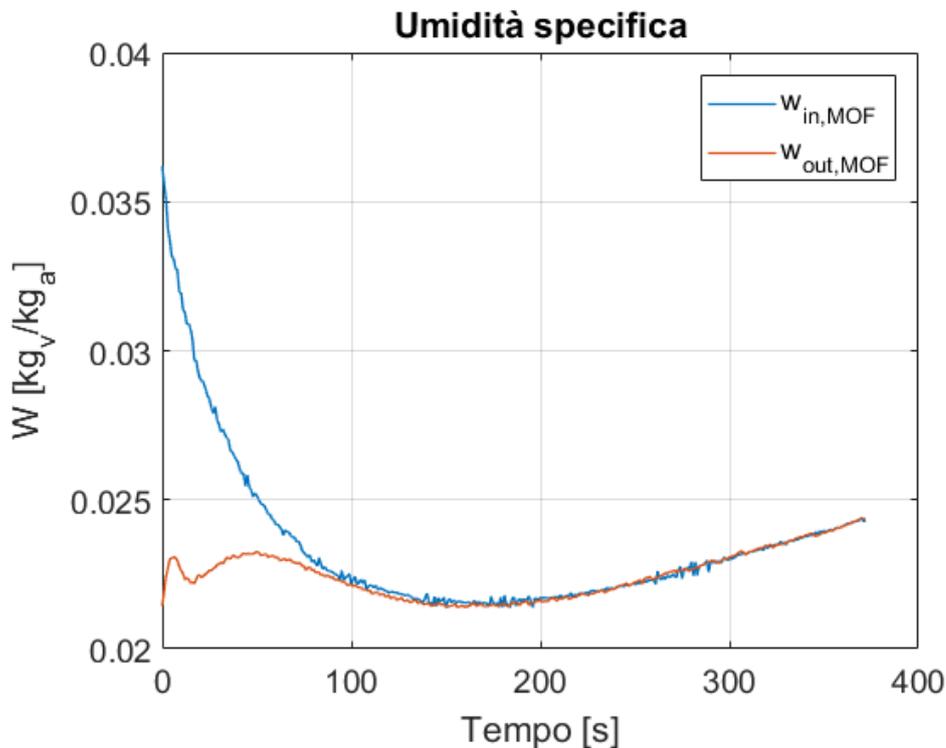


Figura 2.3 - Confronto fra $w_{in,MOF}$ e $w_{out,MOF}$ in adsorbimento

A partire dai valori di umidità specifica e del flusso di aria umida (riportato in **Figura 2.4**), come detto in precedenza, viene calcolata la portata di acqua adsorbita $\dot{m}_{w,ads/des}$, il cui andamento nel tempo viene esposto in **Figura 2.5**. Si ricorda che la portata $\dot{m}_{w,ads/des}$, date le assunzioni fatte, è negativa in fase di adsorbimento.

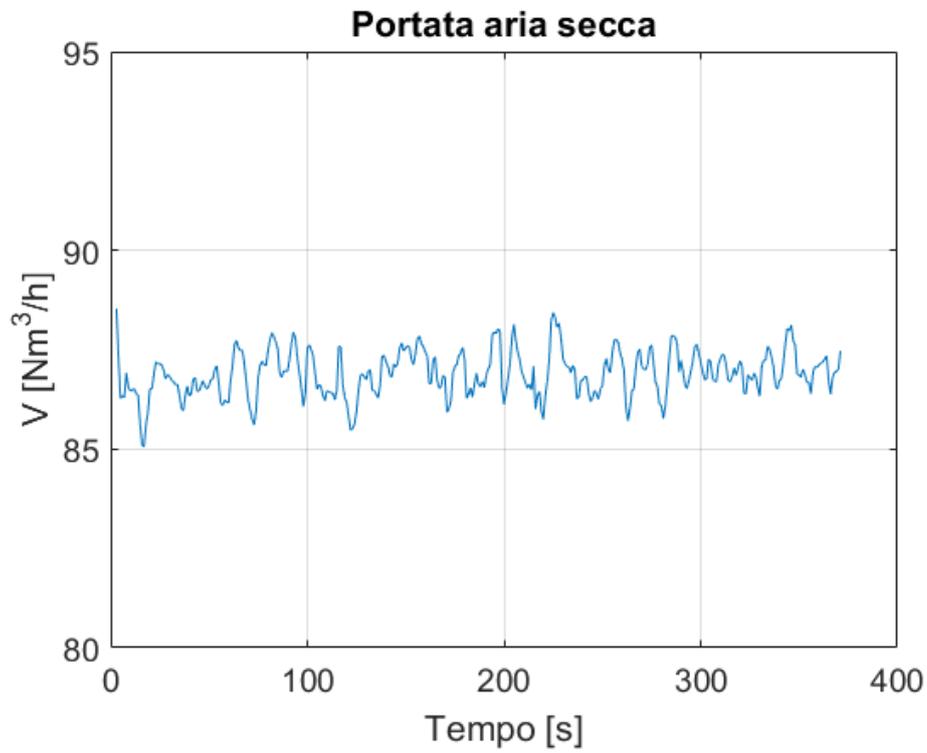


Figura 2.4 Misura della portata di aria secca espressa come portata volumetrica in condizioni normali (con densità aria pari a $1.293 \text{ kg}/\text{m}^3$)

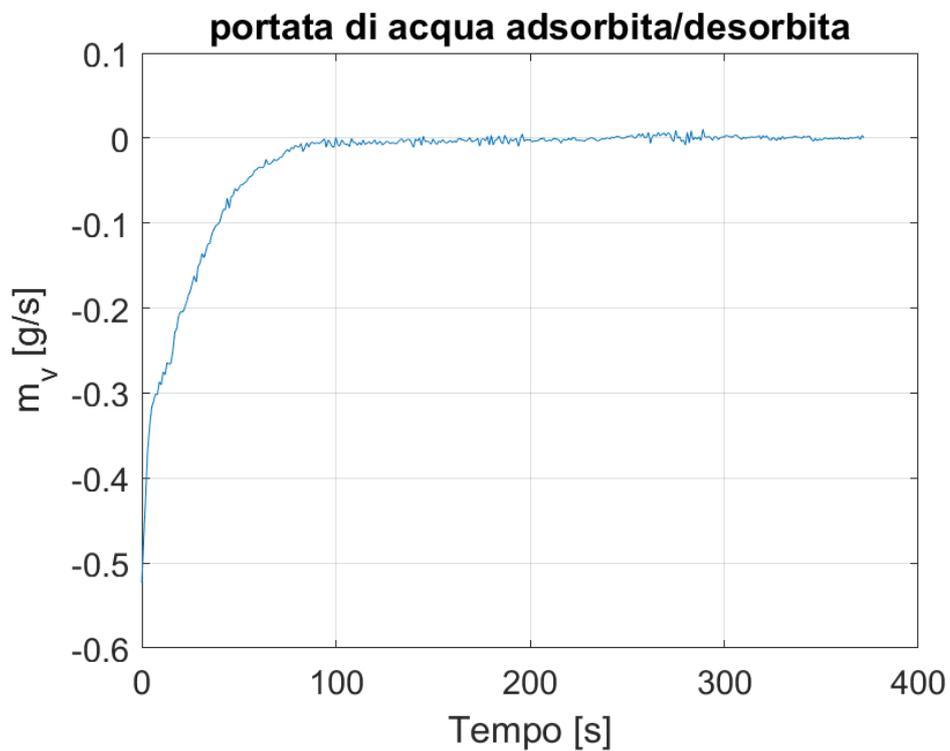


Figura 2.5 - Portata di acqua adsorbita

Dalla conoscenza dei parametri termo-fisici sopra richiamati si può rappresentare la trasformazione che ha luogo all'interno del letto adsorbente su di un diagramma psicrometrico, come riportato in **Figura 2.6**. Da questa rappresentazione si evidenzia l'andamento di temperatura e umidità relativa e specifica in un solo grafico. Come mostrato finora la curva blu rappresenta il flusso in ingresso mentre la curva rossa quello in uscita dal letto con il MOF. Si nota in prima analisi che il sistema di controllo ha mantenuto la temperatura in ingresso sostanzialmente invariata mentre l'umidità è scesa fino a portarsi in sostanziale equilibrio con il materiale adsorbente oggetto di test. Per evidenziare la trasformazione si è proceduto ad inserire dei punti medi rappresentativi di una frazione temporale dell'intera prova. In particolare la prova è stata suddivisa in 5 parti di pari durata; tali punti sono qui rappresentati dalle croci in neretto. Sostanzialmente la trasformazione avviene nella prima parte della prova come mostrato dalla pendenza delle rette che congiungono i punti medi tra ingresso e uscita del letto. In particolare la pendenza della retta rappresentativa delle trasformazioni nella prima parte della prova risulta essere maggiore della pendenza della retta blu che invece rappresenta una curva isoentalpica.

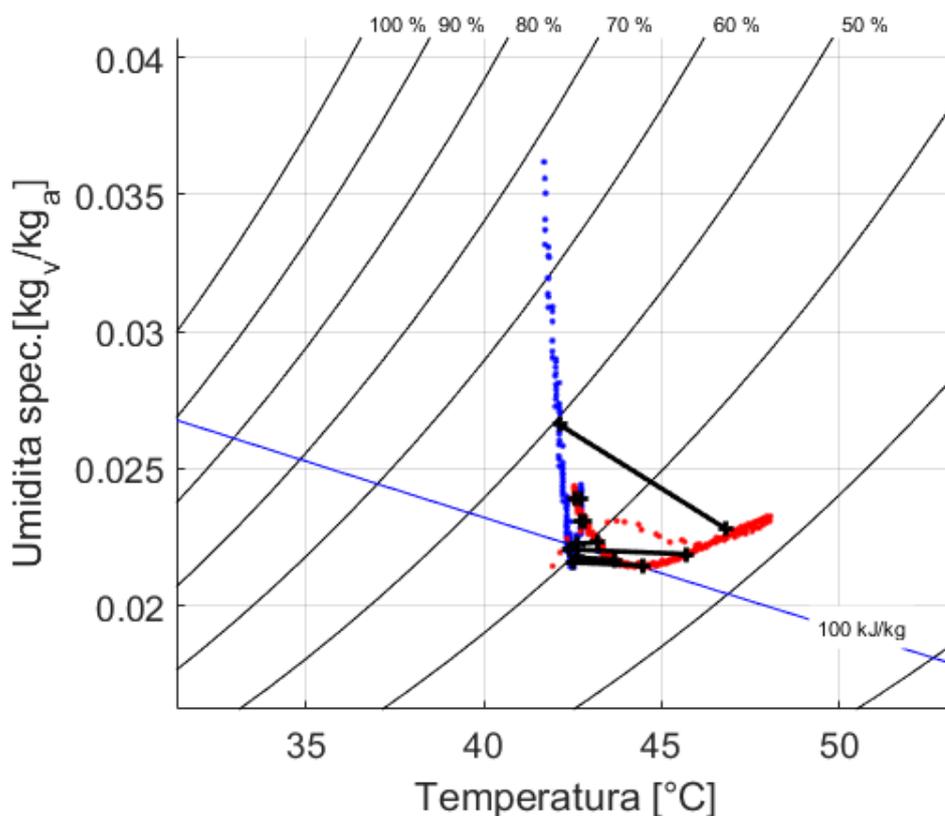


Figura 2.6 Rappresentazione dei punti caratteristici della trasformazione su diagramma psicrometrico.

Infine la portata di acqua adsorbita viene integrata ricavando il valore di $M_w(t)$. Tale valore viene convenientemente rappresentato come adsorbimento percentuale di acqua per unità di materiale adsorbente. Nel caso in esame è stato testato un quantitativo di materiale pari a 50 g da cui si ricava l'andamento di **Figura 2.7**. Come detto in precedenza la quota di acqua presente nel materiale adsorbente prima della prova viene convenientemente posta pari a zero, per cui in questa analisi viene valutata la sola quota di variazione percentuale di acqua adsorbita nel tempo tra inizio e fine della prova sperimentale.

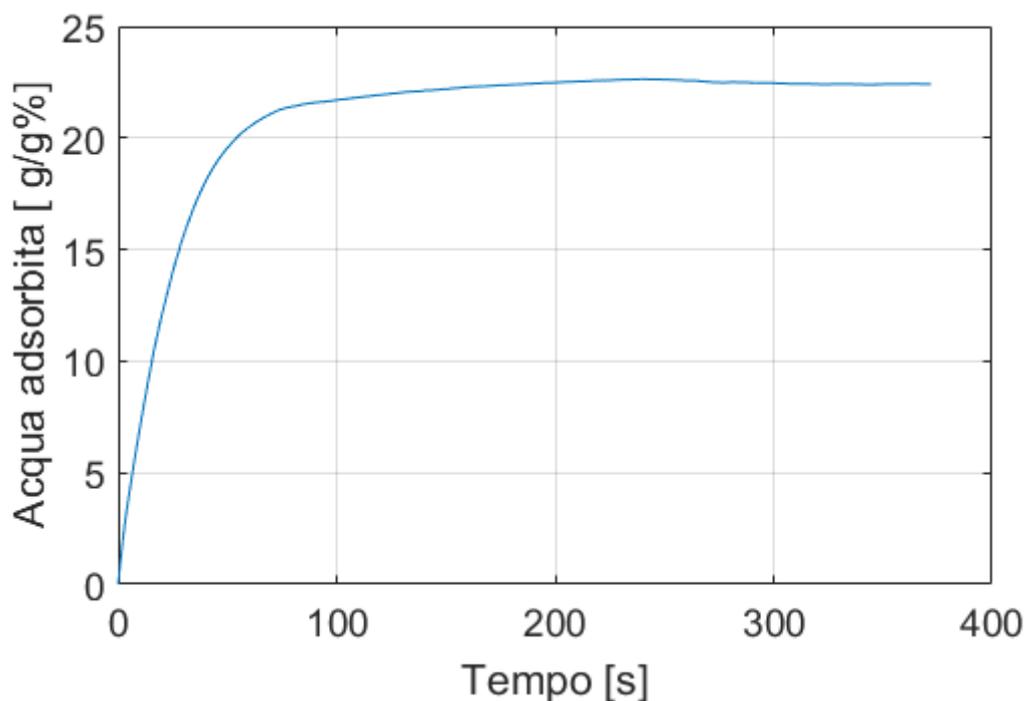


Figura 2.7 - Andamento del quantitativo percentuale di acqua adsorbita su materiale adsorbente

2.2.2 Confronto con i dati ENEA

In questo paragrafo si procede a mostrare un rapido ma significativo confronto tra i dati raccolti da ENEA e quelli ricavati dall'apparato STEAM. Tale confronto andrà a mostrare le differenze in termini di massimo quantitativo di acqua adsorbita/desorbita e la relativa velocità, dunque la cinetica della trasformazione.

In particolare in [Figura 2.8](#) e [Figura 2.9](#) sono mostrati rispettivamente gli andamenti nel tempo dell'adsorbimento e del desorbimento dell'Al-Fumarato sia nelle condizioni di laboratorio (prove effettuate da ENEA) che nelle condizioni di bulk del letto presente nell'impianto STEAM.

Le prove qui confrontate sono state condotte alla medesima temperatura di esercizio. Come si può notare nel primo dei due grafici non è stata inserita la curva relativa alla prova di adsorbimento a 85 °C in bulk in quanto l'apparato STEAM non ha permesso di raggiungere condizioni stabili di funzionamento a questa temperatura con umidità relativa superiore al 70%. Per questo i dati ricavati a questa temperatura non sono stati considerati pienamente attendibili rimandando tale confronto alle fasi successive di lavoro.

Riguardo i valori di adsorbimento/desorbimento massimi i grafici mostrano un piccolo disallineamento delle prove in bulk rispetto a quanto misurato da ENEA in quanto sia nelle prove di desorbimento che nelle prove di adsorbimento non sono mai state raggiunte le condizioni di secchezza o saturazione del flusso per oggettivi limiti impiantistici. Inoltre come esposto nel precedente paragrafo l'analisi dei dati e del quantitativo di acqua trattata per l'apparato STEAM sono stati svincolati dalla stima del quantitativo iniziale di acqua contenuta nel materiale. Per cui si ritengono accettabili ed in linea i valori massimi di acqua adsorbita/desorbita in quanto sottostimati per effetto di tali considerazioni.

Tornando all'analisi di questi dati si può notare in entrambi i casi una notevole differenza in termini di cinetica. Tale comportamento si può imputare alle diverse condizioni con cui sono state svolte le prove. In particolare, nelle prove in laboratorio il materiale è stato posto in una termobilancia nella quale il materiale stesso veniva lambito da un flusso di azoto secco, nel caso di prove cinetiche in desorbimento, e quasi saturo (umidità relativa superiore a 80%) nelle prove cinetiche in adsorbimento. Nel caso delle prove in

bulk nell'apparato STEAM, invece, il materiale viene flussato in maniera uniforme evitando l'insorgenza di eventuali gradienti e aumentando notevolmente l'efficienza di scambio, quindi favorendo il processo stesso.

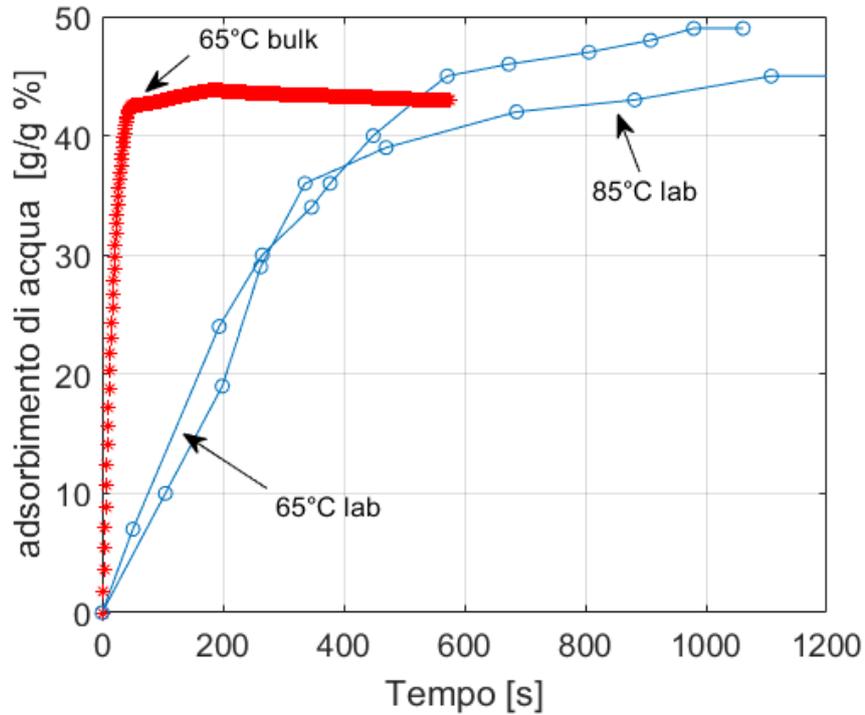


Figura 2.8 Confronto dell'andamento nel tempo dell'adsorbimento percentuale di acqua tra le prove in bulk (su impianto STEAM) e le prove di laboratorio condotte da ENEA

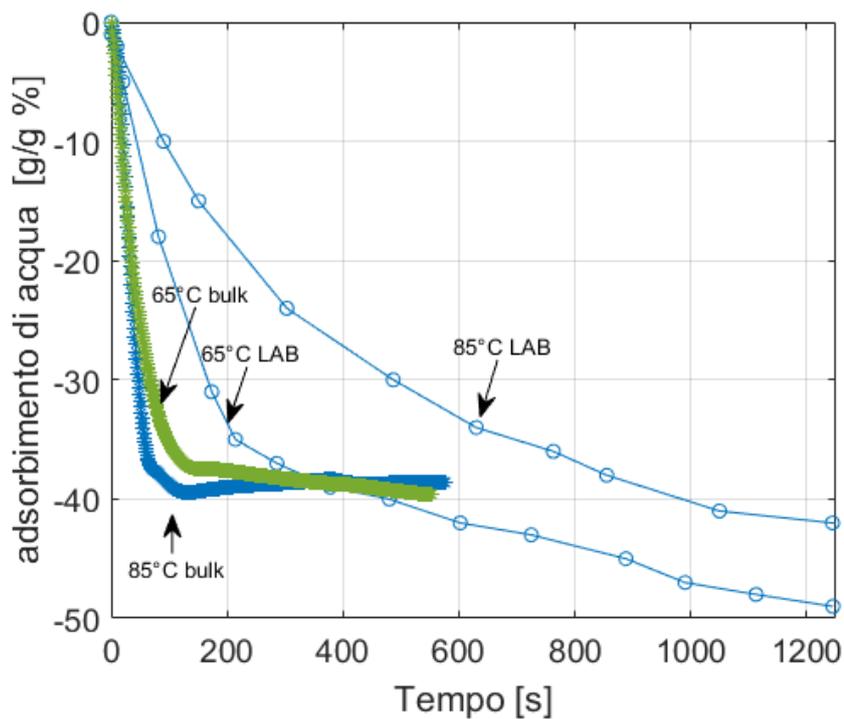


Figura 2.9 Confronto dell'andamento nel tempo del desorbimento percentuale di acqua tra le prove in bulk (su impianto STEAM) e le prove di laboratorio condotte da ENEA

2.2.3 Cinetica

Analisi qualitativa

Come mostrato in precedenza dopo aver verificato sostanzialmente la congruenza relativa al valore massimo di acqua adsorbita/desorbita si è proceduto a intensificare l'analisi della cinetica della trasformazione in quanto rappresenta il parametro di maggior interesse dal punto di vista applicativo.

Ripartendo dai dati sopra esposti si è proceduto a ricavare altri dati per mostrare soprattutto qualitativamente l'andamento della cinetica al variare dei due parametri che è possibile controllare sull'apparato sperimentale:

- Temperatura di funzionamento
- Umidità relativa in input

Questi risultati sono mostrati in **Figura 2.10** e **Figura 2.11** da cui in primo luogo si ricava la sussistenza di una sensibilità significativa alla variazione di tali parametri, in particolare per il desorbimento.

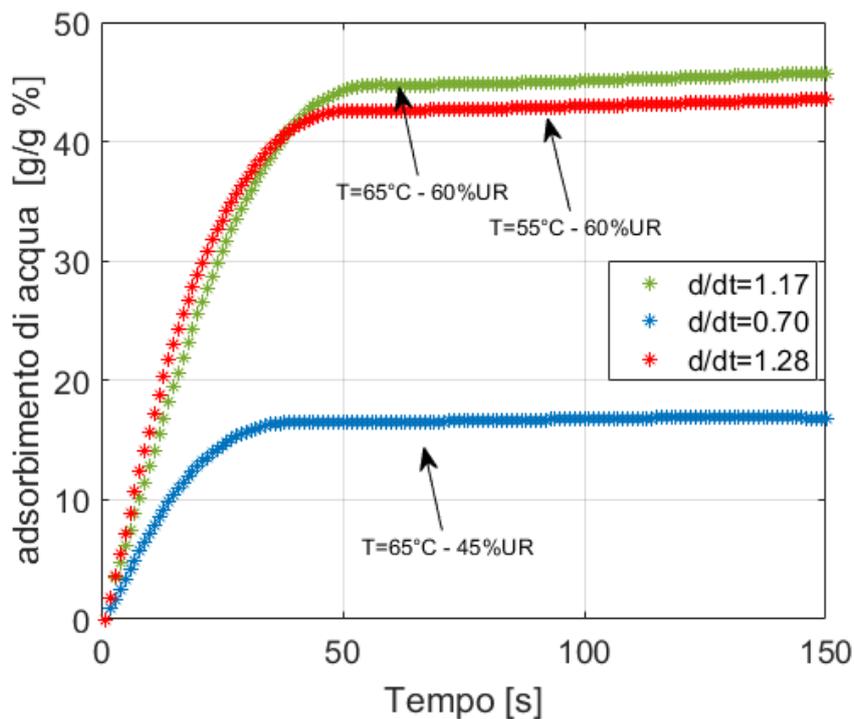


Figura 2.10 Confronto dell'andamento di adsorbimento dell'acqua a diverse condizioni di umidità relativa e temperatura

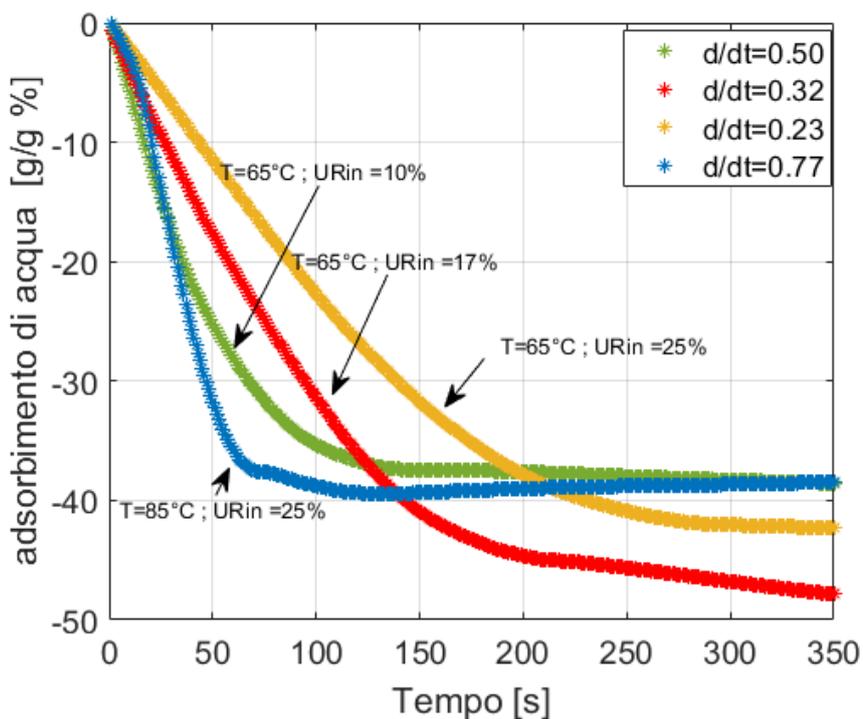


Figura 2.11 Confronto dell'andamento di desorbimento dell'acqua a diverse condizioni di umidità relativa e temperatura

Nello specifico, come si osserva dai due grafici, a pari umidità relativa il materiale ha una cinetica sensibilmente migliore all'aumentare della temperatura soprattutto nel desorbimento (Figura 2.11).

A pari temperatura, invece, la cinetica aumenta in maniera considerevole in entrambi i casi all'incrementarsi del divario tra umidità relativa dell'aria e corrispondente valore di equilibrio per il MOF a quella temperatura, come atteso considerando che questa è la forza motrice del processo. Pertanto nel caso dell'adsorbimento si ha l'incremento della cinetica al crescere dell'umidità relativa e, viceversa, in fase di desorbimento la cinetica cresce al diminuire dell'umidità relativa.

Negli stessi grafici vengono riportati in legenda i valori — come detto molto promettenti — delle velocità di adsorbimento specifiche, espresse come variazione nel tempo della percentuale di acqua adsorbita o desorbita per unità di massa di MOF, e stimate come la pendenza media della fase utile corrispondente ai primi 40-80 secondi in cui è possibile linearizzare l'andamento.

Modello cinetico

Dallo studio di questi dati si è proceduto ad effettuare un'analisi più approfondita ricavando altri parametri per via sperimentale e, nell'ottica di poter descrivere il comportamento cinetico dell'Al-Fumarato, si è deciso di ricorrere ad un modello teorico di tipo LDF (*linear driving force*), che ben si presta a descrivere l'andamento nel tempo del processo di adsorbimento/desorbimento in condizioni dinamiche di funzionamento.

Tale modello è basato sulla descrizione del fenomeno di diffusione, governato dalle leggi di Fick. Le ipotesi del modello LDF sono la temperatura uniforme del materiale adsorbente e una conduttività termica infinita per lo stesso, in modo tale da trascurare lo scambio di calore. Di seguito si mostrano le equazioni alla base di questo modello, descrittive dell'andamento nel tempo della quantità di acqua trattata per unità di materiale $\theta(t)$ e della relativa cinetica $K(t)$:

$$\theta(t) = \frac{M_w(t)}{M_{MOF}}$$

$$\theta(t) = \theta_{iniziale} + (\theta_{massimo} - \theta_{iniziale})(1 - e^{-kt})$$

$$K(t) = \frac{d(\theta)}{dt} = k(\theta_{massimo} - \theta(t))$$

dove M_w è la massa di adsorbato; M_{MOF} è la massa di adsorbente; $\theta_{iniziale}$ è la quantità di adsorbato su adsorbente a tempo zero e $\theta_{massimo}$ è la quantità di adsorbato su adsorbente che si ottiene all'equilibrio ed è quindi rappresentativa della curva caratteristica del materiale. Infine, il parametro k caratterizza l'andamento nel tempo della trasformazione ed è funzione delle condizioni di scambio tra adsorbente e adsorbato e delle proprietà del materiale stesso.

Tale parametro rappresentativo della cinetica può essere valutato a partire dalla conoscenza di un parametro termofisico (legato alle condizioni di scambio tra adsorbente e adsorbato) ed un parametro caratteristico del materiale adsorbente ovvero rispettivamente, la diffusività dell'adsorbato nell'adsorbente ed il raggio medio delle particelle di adsorbente, come mostrato di seguito:

$$k = \frac{15D_s}{R_p^2} = \frac{15D_{so}}{R_p^2} e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

dove:

- D_{so} è la costante di diffusività dell'acqua nel materiale adsorbente;
- R_p è il raggio medio delle particelle adsorbenti;
- E_a è l'energia di attivazione del processo di adsorbimento/desorbimento;
- R è la costante universale dei gas;
- T è la temperatura assoluta del materiale adsorbente.

In particolare la diffusività rappresenta un parametro di difficile valutazione per cui si è proceduto a considerare il fattore moltiplicativo dell'esponenziale come un parametro unico pari a k_0 come mostrato di seguito:

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Secondo questo modello il comportamento capacitivo di un materiale adsorbente è simile alla carica/scarica di un condensatore, secondo un'analogia elettrica. In quest'ottica l'adsorbente/condensatore si carica e si scarica di adsorbato partendo da un $\theta_{iniziale}$ e terminando ad un $\theta_{massimo}$ che raggiunge asintoticamente portandosi all'equilibrio con l'adsorbato. L'andamento è caratterizzato dal termine esponenziale contenente il parametro k che ricorda l'inverso della costante di tempo del condensatore $1/\tau$, e come questa l'unità di misura è pari a s^{-1} .

Il parametro k , quindi, determina l'andamento della *cinetica* e dalla formula si evince la sua dipendenza dalla temperatura: k aumenta all'aumentare di T , il che vuol dire che al crescere di T deve crescere anche la pendenza della curva di adsorbimento/desorbimento

L'obiettivo sarà quello di adattare al meglio questo modello al caso del MOF Al-Fumarato, per poter fornire un riferimento nel dimensionamento di letti adsorbenti di interesse tecnologico in ambito industriale come proposto nella prima annualità del presente progetto.

Per poter verificare e ricavare i valori descrittivi della cinetica si è proceduto ad effettuare uno studio tramite fitting dei risultati sperimentali, come esposto di seguito.

Analisi numerica

L'analisi numerica, sulla base del modello sopra esposto, è stata condotta effettuando il fitting dei dati sperimentali. Tale analisi è stata svolta in ambiente Matlab; nello specifico si è fatto ricorso all'utilizzo dell'applicazione "Curve Fitting". In questa applicazione si è proceduto ad inserire di volta in volta i dati delle singole prove sperimentali ed a questi è stato associato l'andamento riportato nelle equazioni di seguito:

$$\theta(t) = (\theta_{massimo} - \theta_{iniziale})(1 - e^{-kx})$$

$$y = a(1 - e^{-kx})$$

Come introdotto nel paragrafo precedente il parametro k varia in funzione della temperatura del materiale considerato. In questo caso la temperatura a cui viene associato è pari a quella rilevata all'uscita dal letto, $T_{out\ MOF}$. Il processo di fitting restituisce quindi un valore medio di k rappresentativo della singola prova sperimentale, al quale si associa un valore medio di $T_{out\ MOF}$ per la successiva analisi.

In **Figura 2.12** viene mostrata l'interfaccia della applicazione "Curve Fitting" in cui si nota il fitting dei dati di adsorbimento percentuale di acqua nel tempo. In particolare i dati mostrati sono relativi alla prova in adsorbimento presentata nel paragrafo 2.2.1.

Nella figura in alto è visibile la "custom equation" impostata, mentre a sinistra vengono visualizzati i valori dei parametri a e k , nonché il valore del coefficiente di determinazione R^2 indice della correttezza del processo di fit dei dati. Per le prove in esame sono stati considerati validi i risultati con coefficiente di determinazione R^2 maggiore del 95% andando a scartare le prove con valore minore.

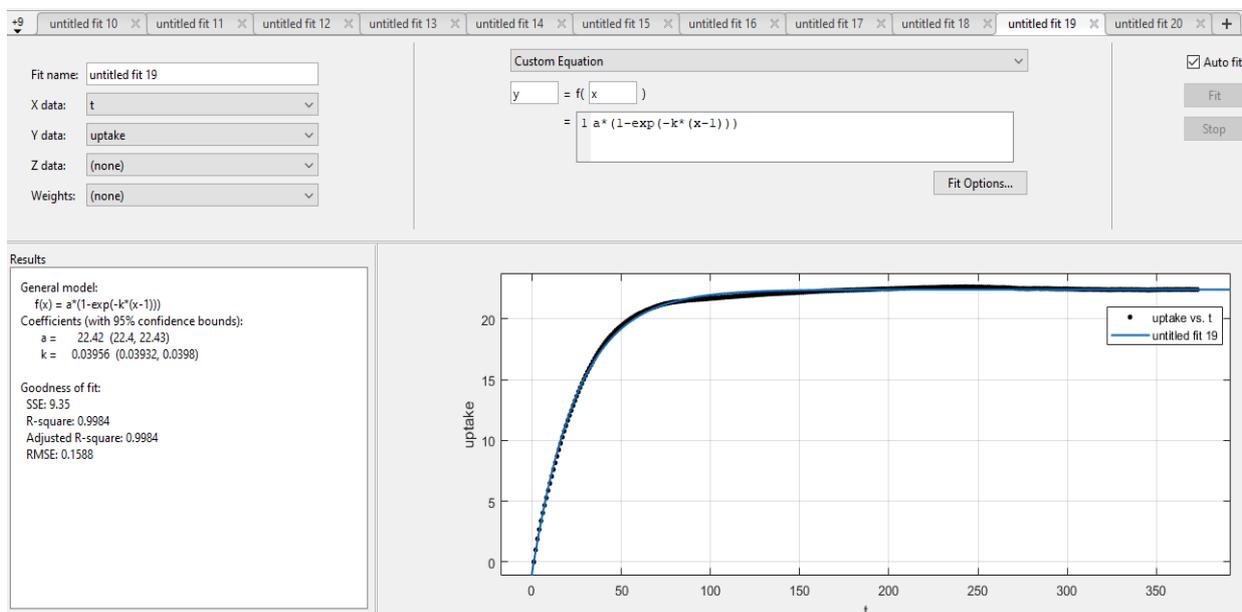


Figura 2.12 - Interfaccia di "Curve Fitting" relativa alla prova di adsorbimento sopra esposta

Ripetendo questa operazione per un campione di n prove, svolte sia in adsorbimento che in desorbimento, si è giunti a definire un vettore contenente le n -esime $T_{out\ MOF}$ medie, e un corrispondente vettore contenente gli n -esimi valori di k come riportato in Tabella 2 e Tabella 3 rispettivamente per la fase di adsorbimento e desorbimento.

Tabella 2 Valori del coefficiente della cinetica k a diverse temperature per la fase di adsorbimento

T_out_mean [K]	k ADS [1/s]
315.65	0.0352
315.65	0.0385
327.15	0.0359
326.15	0.0340
324.15	0.0364
332.15	0.0437
333.15	0.0483
332.65	0.0421
329.15	0.0384
344.15	0.0489
344.15	0.0532

Tabella 3 Valori del coefficiente della cinetica k a diverse temperature per la fase di desorbimento

T_out_mean [K]	k DES [1/s]
312.15	0.0197
310.15	0.0196
327.15	0.0236
326.15	0.0200
322.15	0.0156
338.15	0.0272
350.15	0.0376
343.15	0.0297
338.15	0.0201

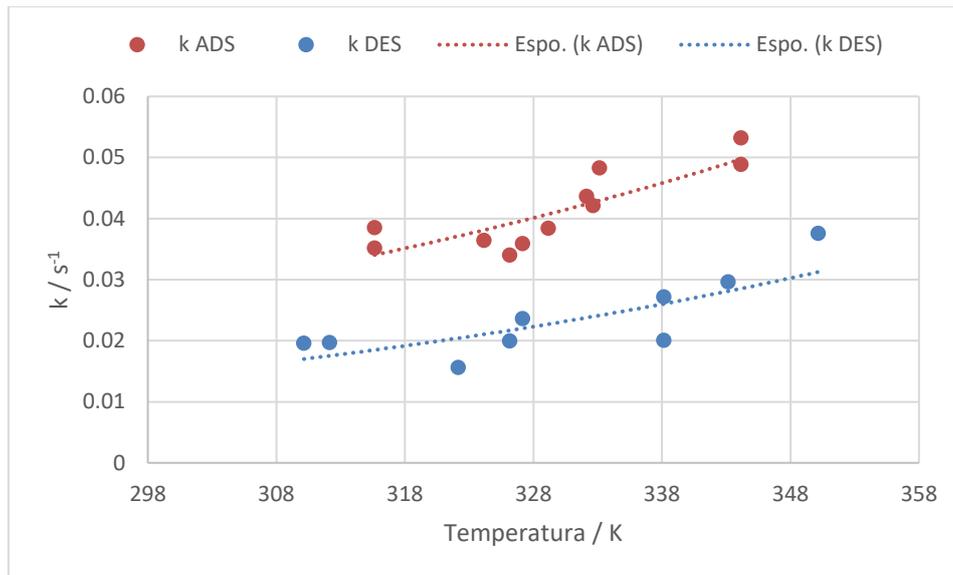


Figura 2.13 Confronto degli andamenti del parametro k in funzione della temperatura tra adsorbimento (in rosso) e desorbimento (in blu)

Nel grafico di **Figura 2.13** viene riportato un confronto tra i valori del parametro di cinetica k per la fase di adsorbimento e quella di desorbimento. Il grafico permette di evidenziare un sensibile scostamento tra il comportamento in adsorbimento e quello in desorbimento da cui si ricava che la fase di adsorbimento ha un valore del parametro k e quindi una cinetica da 1,5 a 2 volte maggiore della cinetica in desorbimento, a pari temperatura di funzionamento.

In seconda analisi si nota che l'andamento dei parametri risulta essere crescente con la temperatura come atteso dal modello matematico.

Da questi dati risulta però poco conveniente ricavare tramite un ulteriore fit un valore del parametro k_0 e dell'energia di attivazione E_a utilizzando l'equazione:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right).$$

Infatti, la procedura di fitting darebbe delle curve con parametro R^2 minore dell'80% dunque con incertezza troppo elevata sul valore dei parametri sopra citati. Alla luce di questa elevata incertezza si è imposto un valore di energia di attivazione preso da letteratura [22] per il materiale Al-Fumarato, pari a:

$$E_a = 36660 \text{ J/mol}.$$

Da questo valore si è ricavato di conseguenza il parametro k_0 . Qualitativamente si è associata a questo valore la temperatura media di funzionamento come fatto per il parametro k . I valori numerici sono presentati in Tabella 4 e Tabella 5 rispettivamente per la fase di adsorbimento e desorbimento.

Tabella 4 Valori di k_0 per la fase di adsorbimento

T_out_mean [K]	k_0 (ads) [1/s]
315.65	41050
315.65	44940
327.15	25630
326.15	25320
324.15	29470
332.15	25440

T_out_mean [K]	k_0 (ads) [1/s]
333.15	27040
332.65	24070
329.15	25260
344.15	17930
344.15	19510

Tabella 5 Valori di k_0
per la fase di desorbimento

T_out_mean [K]	k_0 (des) [1/s]
312.15	26850
310.15	29250
327.15	16870
326.15	14860
322.15	13760
338.15	12510
350.15	11070
343.15	11290
338.15	9250

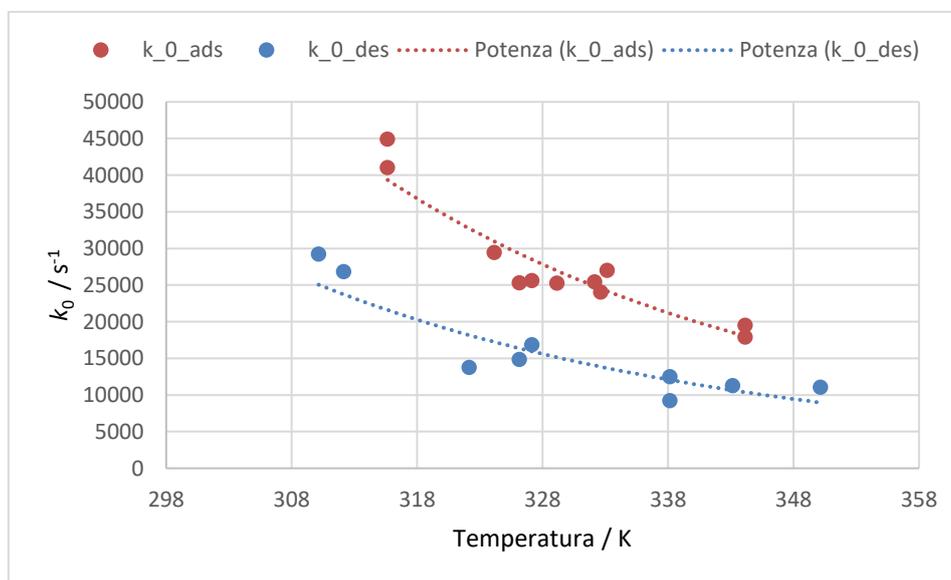


Figura 2.14 Confronto degli andamenti del parametro adimensionale k_0 in funzione della temperatura tra adsorbimento (in rosso) e desorbimento (in blu). I punti tratteggiati rappresentano qualitativamente un andamento del tipo a/T^b

In **Figura 2.14** viene presentato il confronto per via grafica dei parametri k_0 per la fase di adsorbimento (marker rossi) e desorbimento (marker blu). Dal grafico si nota in primo luogo che considerando l'energia di attivazione costante rispetto alla temperatura di esercizio, il parametro k_0 non risulta essere anch'esso costante ma dipendente dalla temperatura. Tale dipendenza non prevista dai modelli di cinetica più semplici implica la necessità di andare a modificare il modello matematico per poter descrivere questo

comportamento. In prima approssimazione tale dipendenza può essere espressa con la seguente equazione:

$$k_0 = \frac{a}{T^b}$$

Come in precedenza il numero di dati e la loro dispersione porta alla determinazione dei valori di a e b con coefficiente di determinazione R^2 minore dell'80%: dunque per una valutazione numerica si rimanda ad una più approfondita analisi dei modelli matematici relativi alla cinetica come introdotto dai più recenti studi presenti in letteratura sulla cinetica di materiali di tipo MOF [22,23,24].

3 Upgrading apparato sperimentale

I risultati incoraggianti frutto della prima fase di sperimentazione hanno portato a rivedere con interesse le caratteristiche costruttive dell'apparato al fine individuare, così come preventivato dal piano delle attività, quelle migliorie capaci di ampliare il campo di indagine sperimentale completando lo sviluppo del dimostratore.

Contestualmente l'ispezione visiva dei condotti dell'apparato (v [Figura 3.1](#)), effettuata in occasione della sostituzione del MOF oggetto di caratterizzazione, ha evidenziato un'evidente e diffusa alterazione delle pareti interne dei condotti in lamiera zincata (adottata come prima soluzione facilmente percorribile nei limiti di budget), con formazione e rilascio di polvere di consistenza simile al MOF utilizzato, il che ha inizialmente creato dubbi sulla sua natura.

Gli approfondimenti effettuati in collaborazione con l'ENEA, tramite analisi ai raggi X di campionature prese in più punti, hanno permesso di identificare la polvere dispersa come ossido di zinco e di verificare che il MOF risulta confinato in corrispondenza del letto. Come aspettato anche il letto è risultato leggermente inquinato dall'ossido di zinco trasportato dal flusso continuo di aria e progressivamente intrappolato nel filtro HEPA.



Figura 3.1 – Stato condotti STEAM; a sinistra un plenum ricoperto di ossido di zinco; a destra un plenum dopo il raschiamento dello strato di ossido

Si è pertanto valutato di intervenire su tali criticità in maniera sistematica e in via propedeutica rispetto alla prosecuzione delle attività con la caratterizzazione del secondo materiale, mirando a ottenere condizioni di maggior stabilità, accuratezza e flessibilità di utilizzo del sistema in un intervallo più ampio di condizioni operative.

A tale scopo sono state riconsiderate tutte le scelte progettuali, anche sulla scorta dell'esperienza maturata, arrivando a ridisegnare il circuito e il layout complessivo dell'impianto e le geometrie di alcuni componenti conseguendo un sostanziale upgrade per il banco di prova STEAM.

Le principali migliorie e modifiche introdotte — desumibili anche dal confronto dei due elaborati progettuali riportati nella precedente [Figura 1.2](#) (presentata nell'introduzione) e nella successiva [Figura 3.2](#) — possono riassumersi come segue:

- Utilizzo di condotti e plenum in acciaio inox 304 al posto di lamiera zincata;
- Utilizzo di connessioni tra le varie parti a tenuta con flange e raccordi clamp;
- Utilizzo di organi e componenti a tenuta (valvole e ventilatore) per sovrappressioni fino a 0.5 bar;
- Utilizzo di un ventilatore con prevalenza maggiore accoppiato ad inverter per modulare la portata;
- Termostatazione del circuito tramite riscaldatori flessibili esterni;
- Termostatazione del circuito acqua;
- Semplificazione circuitale con diminuzione di componenti e rami del circuito;
- Sistemi di aggancio e sgancio rapido per facilitare la sostituzione del letto e del relativo filtro;
- Facilità di installazione di sistemi alternativi per il contenimento del materiale adsorbente.

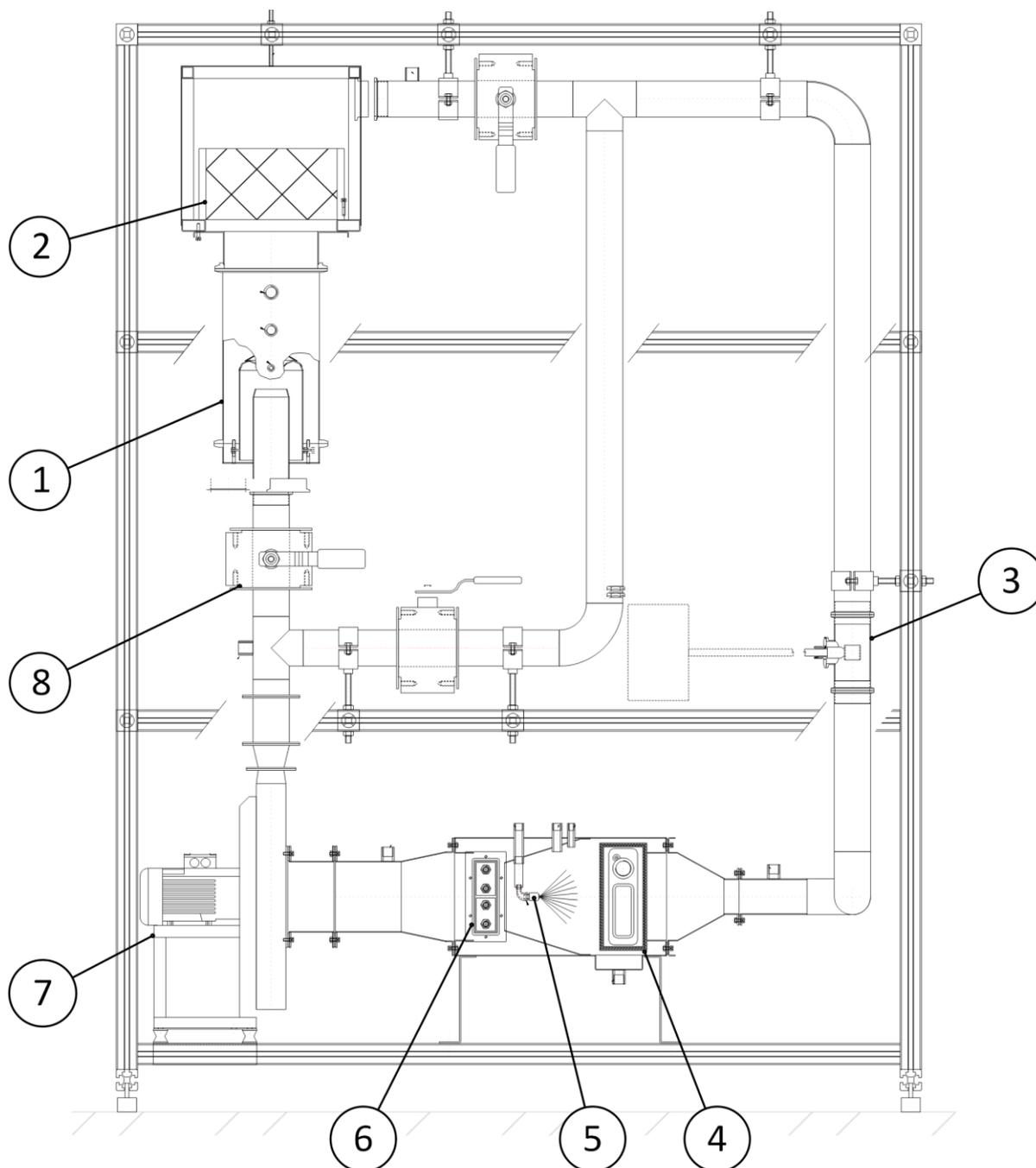


Figura 3.2 Disegno esecutivo con struttura di contenimento dell'apparato attuale

n.	Componente
1	Letto materiale adsorbente
2	Filtro Hepa
3	Supporto Flussimetro
4	Scambiatore aria-acqua
5	Ugello nebulizzatore
6	Riscaldatori elettrici
7	Ventilatore centrifugo a tenuta
8	Valvole a sfera a tenuta.

Nei seguenti paragrafi vengono forniti maggiori dettagli costruttivi e funzionali relativi alle nuove soluzioni adottate per i diversi sottosistemi e componenti, evidenziando i miglioramenti prestazionali da esse garantiti rispetto alla precedente versione del sistema STEAM.

3.1 Letto di materiale adsorbente (MOF) e filtro HEPA

La parte del circuito di maggior interesse è rappresentata senz'altro dal tratto oggetto di sperimentazione costituito sia dal letto di materiale adsorbente che dal relativo filtro. Questa sezione ha visto diverse modifiche rispetto a quanto progettato nella seconda annualità (PAR2016) riguardanti la qualità dei materiali, la tipologia di connessioni delle condotte, la geometria interna e la posizione delle sonde.

Rispetto a quest'ultimo punto, dalla precedente fase sperimentale si è potuto constatare come una parte di materiale adsorbente, data la sua consistenza, si fosse depositata sulla superficie del filtro trascinata dal flusso di aria. Di fatto la presenza di materiale adsorbente nel filtro ci porta a dover considerare quest'ultimo come parte integrante del letto stesso. Per questo la sonda di umidità e temperatura è stata spostata (già nella fase sperimentale prima dell'upgrading) a valle del filtro per poter effettuare una lettura comprensiva della parte di materiale presente in quest'ultimo. Lo spostamento del termoisgrometro per la misura dei parametri $T_{out\ MOF}$ e $RH_{out\ MOF}$ è stato altresì necessario al fine di evitare il rapido deterioramento delle misure dovuto alla presenza di particelle di materiale adsorbente che si depositano sulla superficie del sensore. Spostando il termoisgrometro a valle del filtro si hanno dunque letture più affidabili e precise in particolare dell'umidità relativa, parametro fondamentale per il calcolo delle prestazioni del materiale oggetto di studio.

Oltre a una revisione dei punti di inserzione delle sonde, le condotte hanno visto una sostanziale riprogettazione al fine di migliorare significativamente la tenuta e l'accessibilità alle parti interne. In particolare nella precedente fase sperimentale i componenti erano accoppiati per mezzo di flange e la tenuta era assicurata da materiale silconico di riempimento. Tale sistema portava una considerevole complessità nelle fasi di montaggio e smontaggio per poter intervenire all'interno del circuito.

La problematica è stata superata con l'adozione di sistemi di accoppiamento di tipo *clamp* sulle parti con sezione circolare e con flange rinforzate su quelle di sezione rettangolare. Le connessioni a *clamp* sono state inserite a monte, a valle e alla base del letto di materiale adsorbente nonché a valle del filtro. In questo modo il tratto può essere rimosso completamente o solo in parte. In particolar modo è possibile rimuovere il solo letto per effettuare il controllo o la sostituzione del materiale testato.

Il plenum che accoglie il filtro HEPA invece può essere aperto ed ispezionato agevolmente grazie alla presenza di un'ampia flangia posta frontalmente.

Le tenute sono garantite grazie all'uso di guarnizioni preformate in silicone.

Come mostrato in [Figura 3.3](#), internamente il percorso del flusso non è stato modificato ma sono state riviste le geometrie interne al letto per ridurre le perdite di carico e permettere una regolazione della sezione di passaggio sul fondo del letto stesso. La riduzione delle perdite di carico è stata attuata da una parte aumentando le sezioni di passaggio dell'aria e dall'altra eliminando ove possibile le fonti di perdite di carico concentrate.

Come accennato precedentemente, nella riprogettazione del letto è stato possibile inserire un sistema di regolazione del sifone che permette di variare la distanza tra la curva di inversione del flusso e la base fissa del letto. In pratica la regolazione di questo parametro influisce sulla sezione di passaggio alla base del letto e dunque sulla velocità di attraversamento del flusso. A partire dalla velocità del flusso in questa sezione si

può far variare il trascinarsi di materiale con comportamento più o meno turbolento. Per quanto riguarda le geometrie interne si può notare l'adozione di un finale conico sopra la curva del sifone che ha lo scopo di evitare la deposizione di particelle di materiale con conseguente esclusione dal flusso di aria da trattare.



Figura 3.3 Disegno esecutivo e foto del letto di materiale adsorbente in cui si mette in evidenza la geometria interna ed il sistema di regolazione del sifone.

Infine nella riprogettazione è stata prevista la predisposizione per l'alloggiamento e l'esecuzione di prove con sistemi di confinamento diversi da quello finora adottato.

Il plenum in cui viene alloggiato il filtro (v. **Figura 3.4**) infatti può essere proficuamente utilizzato per alloggiare altri possibili sistemi di contenimento e confinamento del materiale adsorbente mentre la curva di inversione del flusso può essere completamente rimossa dal letto per avere uno sbocco diretto sul sistema di confinamento da testare.



Figura 3.4 Foto interna del plenum con filtro Hepa montato

3.2 Plenum unificato Condensatore-Umidificatore-Riscaldatore

Al fine di rendere più veloci le prove, semplificando e razionalizzando il circuito si è proceduto a riposizionare i componenti per il condizionamento dell'aria in ingresso al letto del materiale oggetto dei test. Il controllo dei parametri di umidità e temperatura dell'aria necessari allo svolgimento delle prove di caratterizzazione del materiale passano attraverso l'uso dei componenti descritti nel precedente report [4] che assolvono le funzioni di riscaldamento, umidificazione e raffreddamento/condensazione.

Tali funzioni sono state raggruppate in un'unica unità di trattamento dell'aria che prevede in successione, rispetto al percorso del flusso di aria, le funzioni di condensazione, umidificazione e riscaldamento. Tali funzioni sono assolte dai medesimi componenti utilizzati nella precedente fase inseriti in un unico plenum. Quest'ultimo è stato realizzato in modo tale da permettere l'inserzione dei componenti sopra citati fissati tramite apposite flange che assolvono anche la funzione di ancoraggio al sistema.

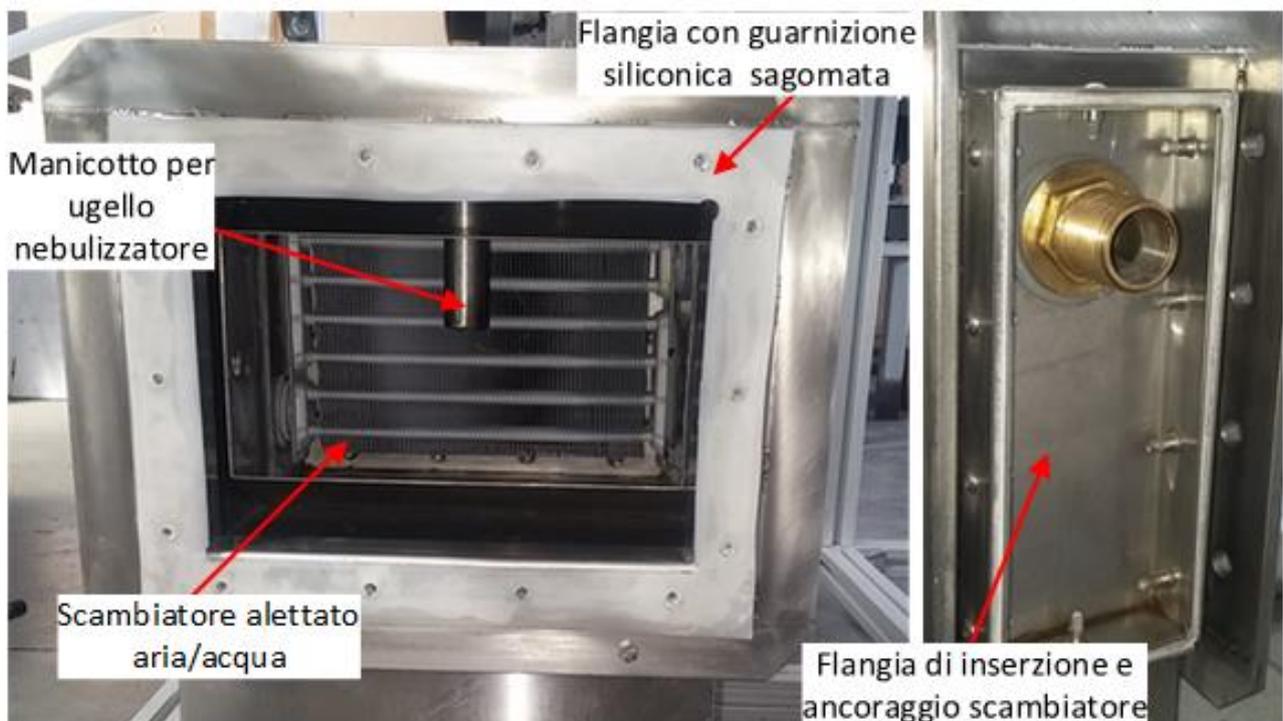


Figura 3.5 Parte interna del plenum di trattamento aria con scambiatore aria-acqua in evidenza



Figura 3.6 Riscaldatori elettrici montati su flangia di inserzione trasversale nel plenum

3.3 Ventilatore circuito aeraulico ad elevate prestazioni

Il ventilatore rappresenta un organo molto importante all'interno del circuito su cui si sono concentrate le attenzioni in fase di progettazione. Tale componente deve provvedere ad elaborare una portata di circa 100 m³/h con prevalenze dell'ordine delle centinaia di Pascal in condizioni di temperatura massima pari a 150-160 °C e una sovrappressione massima di 0,5 bar.

Tali condizioni hanno portato alla scelta di un ventilatore centrifugo della *Ferrari Ventilatori*, modello FA 351/2 R4B, opportunamente assemblato con sistemi di tenuta radiale sull'asse di rotazione. La curva caratteristica di funzionamento a velocità nominale viene riportata in **Figura 3.7**.

Nella precedente fase di lavoro il controllo della portata è stato effettuato per parzializzazione agendo sulle valvole a valle del ventilatore Fan1. A seguito dell'upgrading del sistema si è invece provveduto ad effettuare un controllo della portata per variazione del numero di giri del ventilatore sopra citato. La variazione del numero di giri viene effettuata per mezzo di un inverter TOSHIBA serie VFS15 400V.

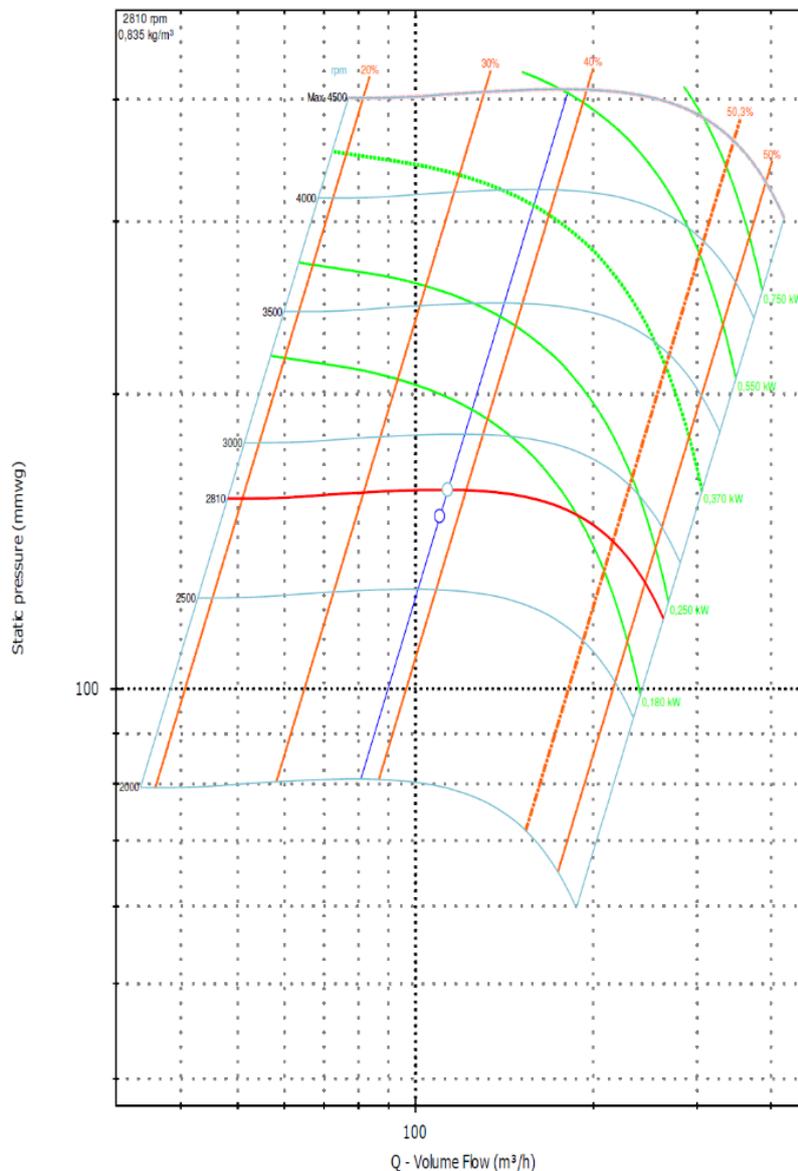


Figura 3.7 Curve caratteristiche di funzionamento del ventilatore utilizzato su apparato STEAM, come da specifiche del costruttore.

3.4 Sistema di termostatazione del circuito aeraulico

Nella precedente fase di lavoro si è potuto constatare che le perdite di calore verso l'ambiente hanno portato dei disturbi nella gestione dei parametri di controllo del flusso d'aria nel circuito aeraulico. In particolare, l'umidità risultava essere difficilmente gestibile all'aumentare della temperatura di esercizio, in quanto date le differenze di temperatura con l'esterno si venivano a creare dei punti freddi sui quali si aveva condensazione parassita. Inoltre, in fase di preparazione del circuito con letto e filtro esclusi si aveva una lenta ma sensibile perdita di calore, tale per cui all'apertura del letto per la misura delle fasi utili il tratto interessato risultava avere una temperatura sensibilmente diversa da quella del flusso in ingresso. Tale effetto rende ardua in particolare la valutazione del calore rilasciato dal materiale adsorbente in entrambe le fasi del processo. Per questi due motivi si è proceduto ad implementare un sistema di termostatazione delle parti di circuito interessate da condensazione parassita e del ramo di circuito

comprensivo di letto e plenum con filtro. Relativamente a quest'ultimo tratto si mostra una schematizzazione del sistema implementato in **Figura 3.8**.

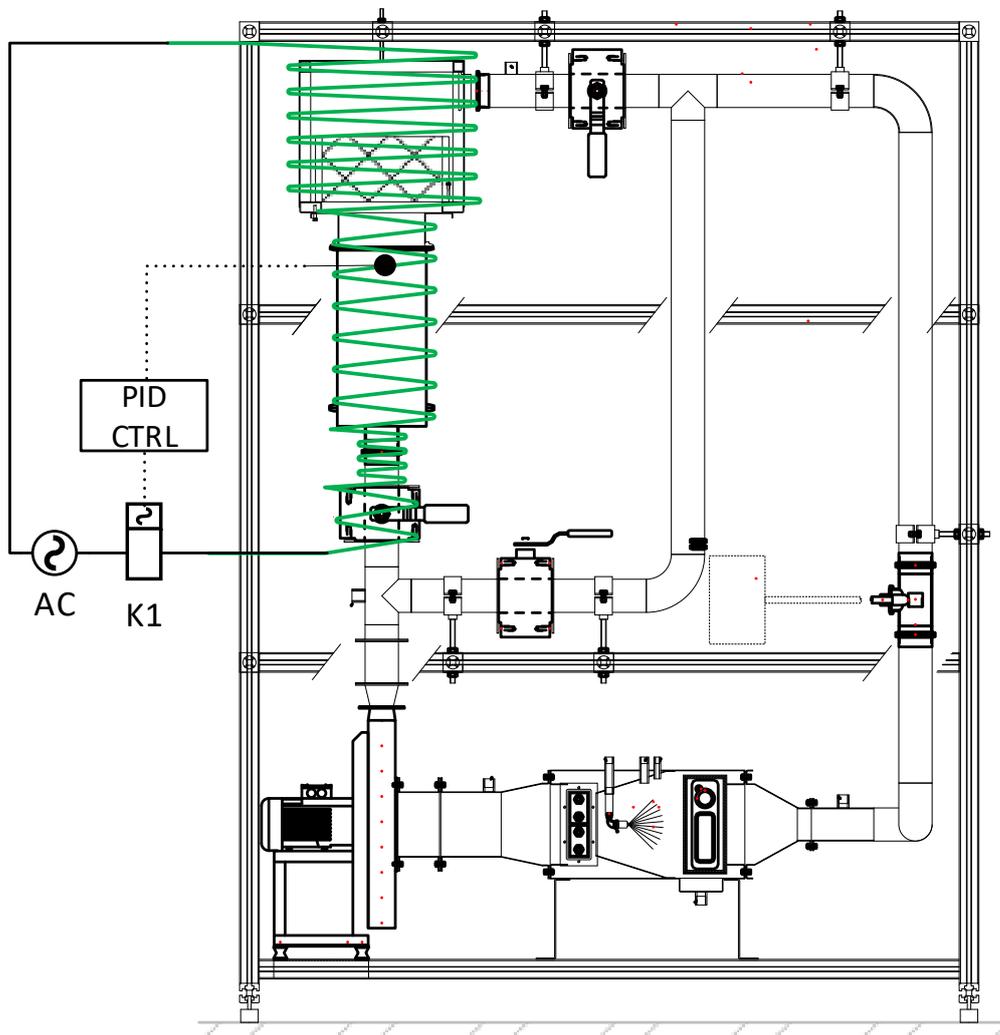


Figura 3.8 Rappresentazione schematica del sistema di termostatazione dell'apparato, in verde il cavo riscaldante.

Il sistema di termostatazione delle condotte aerauliche è stato implementato con l'utilizzo di cavi scaldanti avvolti sulle condotte. L'alimentazione di questi cavi è controllata per mezzo di relè e controllori PID retroazionati dalla lettura in temperatura di termocoppie posizionate sulle condotte da termostatare. In tal maniera è possibile avere misure più stabili, accurate e affidabili potendo eliminare l'effetto delle perdite di calore verso l'ambiente. In tabella sono elencati i componenti utilizzati per questo sottosistema:

Parte	Costruttore	Modello
Cavo scaldante	Thermtrace	20 TTCM 2 BO
Controllore PID	Love Controls	32B-53
Relè	OPTO	Z240D10-17



Figura 3.9 Foto del cavo scaldante avvolto sul condotto del letto MOF in fase di montaggio

3.5 Sistema di termostatazione del circuito acqua

Le problematiche riscontrate nel mantenimento di determinate condizioni operative all'interno del circuito passa anche attraverso la termostatazione dello scambiatore aria-acqua che in questo upgrading risulta essere sempre a contatto con il flusso di aria da controllare. In questa nuova configurazione è risultato necessario effettuare una modifica al circuito idraulico per poter inserire in serie agli scambiatori (presentati nel precedente report) un riscaldatore elettrico controllato per mezzo di un controllore PID come mostrato nello schema di **Figura 3.10**.

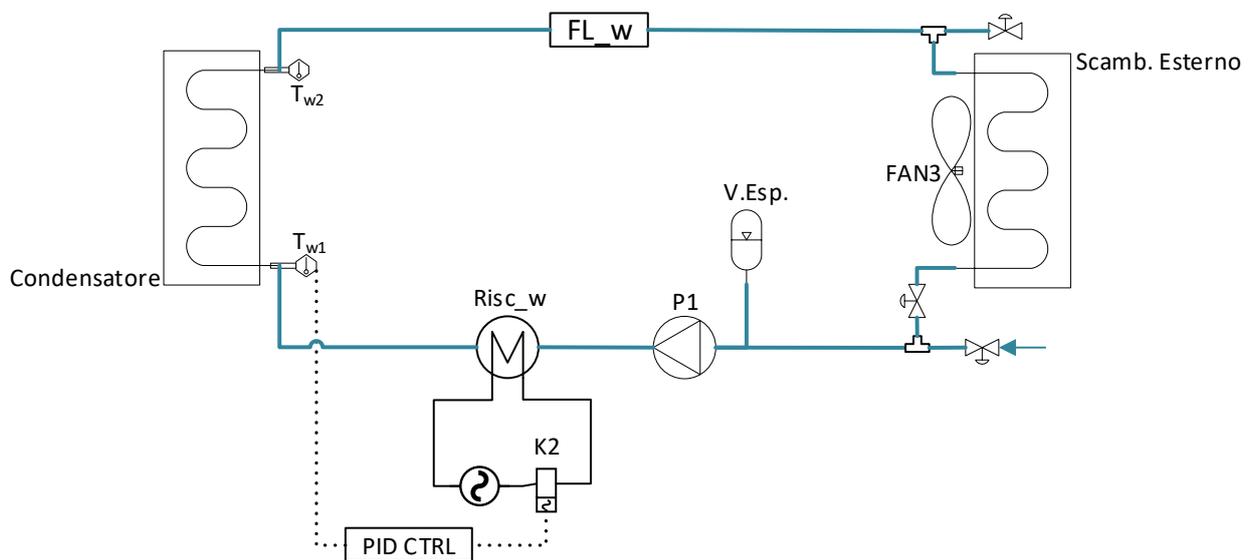


Figura 3.10 Schema del circuito idraulico con riscaldatore termostato

3.6 Assemblaggio finale

La realizzazione delle modifiche sopra descritte ha richiesto lo smontaggio dell'intero impianto e il suo trasporto presso l'officina specializzata Poligamma S.r.l. di Pomezia (RM). Al termine delle lavorazioni l'impianto è stato riassembleto nella stessa officina e quindi testato per la verifica della tenuta in presenza di personale dell'Università e dell'ENEA.

Verificata quindi la completa rispondenza alle specifiche di progetto, lo stesso è stato riportato presso i laboratori dell'Università (v. **Figura 3.11**) dove sono state ripristinate tutte le connessioni idrauliche ed elettriche e riposizionati tutti i sensori del sistema di monitoraggio. Constatato il corretto funzionamento del sistema di acquisizione dati sono potute ripartire le attività sperimentali.



Figura 3.11 Foto del nuovo sistema STEAM rimontato in laboratorio privo di coibentazione.

4 Conclusioni e fasi di sviluppo successivo

Le attività di ricerca svolte dal Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università degli Studi di Roma "Tor Vergata" (UTV) nell'ambito della terza annualità (PAR2017) dell'Accordo di collaborazione con l'ENEA, hanno riguardato nella prima parte una campagna sperimentale condotta mediante l'apparato STEAM e, nella seconda parte, l'upgrading dello stesso apparato.

I risultati ottenuti sperimentalmente sono stati estremamente positivi e in linea con le attese: infatti la caratterizzazione in bulk del materiale MOF "Al-Fumarato" ha mostrato cinetiche e adsorbimenti tali da poter ritenere il materiale di interesse tecnologico e meritevole di ulteriori investigazioni.

Tali rilevanze sperimentali hanno permesso soprattutto di constatare la sussistenza di un primo indispensabile requisito — ovvero la disponibilità di un idoneo materiale adsorbente — per l'applicabilità industriale della tecnologia di efficientamento energetico definita a livello teorico nel corso della prima annualità (PAR2015).

La tecnologia come noto è stata ideata per il recupero dei cascami entalpici ed idrici dei processi di produzione della pasta secca alimentare, ma è potenzialmente applicabile alla maggior parte dei processi produttivi, sia in ambito agroalimentare che in altri settori, purché includano fasi significative di essiccazione termica. È forse utile ricordare che la metodologia in questione richiede un leggero incremento dei consumi elettrici complessivi di impianto, ma comporta una significativa riduzione del consumo complessivo di energia primaria conseguita grazie al recupero completo di tutti i cascami entalpici generati, che risultano disponibili ad un livello di temperatura (prossimo ai 100 °C) idoneo all'impiego interno nello stesso processo di essiccazione.

Sulla base dei parametri cinetici acquisiti sperimentalmente, considerando un valore medio di potenza termica elaborata in fase di adsorbimento pari a 10-15 kW/kg_{MOF}, si può ritenere che la quantità di materiale adsorbente (Al-Fumarato) necessario a trattare una tonnellata/ora di pasta secca, tenendo conto dei tempi di ciclo complessivi, sia pari a 11-16 kg_{MOF}. Se ne deduce che per un impianto di *grandi dimensioni* (dell'ordine delle 20 t/h) sarebbe necessaria una quantità compresa tra i 300 e 400 kg di materiale per far fronte ad un recupero sull'intero ciclo di essiccazione.

Il corrispondente volume occupato dal letto MOF, che dovrà essere suddiviso in almeno due sezioni lavoranti in opposizione di fase, sarebbe presumibilmente compreso tra i 4000 e i 10 000 litri; tale dato è chiaramente approssimativo in quanto molto variabile in funzione del sistema adottato per il confinamento dello stesso MOF, che di per sé occuperebbe tra i 900 e 1200 litri (volume della polvere in forma libera). In ogni caso le dimensioni dell'impianto sarebbero sostanzialmente confrontabili con quelle degli attuali sistemi di trattamento dell'aria a servizio di un essiccatore di tale taglia.

L'aspetto più critico rimane pertanto quello dei costi di produzione dei MOF, oggi elevato in quanto tali materiali sono attualmente disponibili solo con produzioni in scala laboratorio. Al riguardo si è però già avuto modo di osservare che i componenti di base dei materiali metallorganici (MOF) sono materiali comuni a priori non pregiati; pertanto, non essendovi un costo di partenza elevato che vincoli il costo di produzione su grande scala, è possibile attendersi lo sviluppo di processi produttivi industriali a basso costo nel momento in cui si formerà un'idonea domanda sul mercato.

A valle della chiusura della terza annualità, grazie alla disponibilità della nuova versione dell'apparato dimostratore sperimentale STEAM, si intende procedere con nuove campagne sperimentali che includano,

oltre alla già prevista caratterizzazione del materiale CAU-10-H (Al) per verificare eventuali vantaggi nell'utilizzo di tale materiale alternativo, l'esecuzione di ulteriori sperimentazioni tra le quali in particolare:

- prove cicliche di lunga durata finalizzate a una prima valutazione del comportamento del materiale selezionato tra i due indicati, durante cicli ripetuti di adsorbimento e rigenerazione;
- prove cicliche di adsorbimento/rigenerazione parziali appositamente definite per valutare la risposta del sistema al variare delle condizioni operative rispetto a quelle nominali e per effettuare una valutazione su effetti di isteresi (la cui presenza è comunque già stata verificata per entrambi i materiali in questione) e memoria.

Tutti i risultati delle analisi aggiuntive saranno utili a valutare i limiti di applicabilità del materiale selezionato e del sistema di recupero energetico ideato; al contempo permetteranno di compiere un ulteriore passo verso la completa validazione della tecnologia in fase di sviluppo.

Le attività verranno condotte con lo scopo di definire al meglio tutti gli elementi necessari per poter procedere, in futuro ma in tempi possibilmente rapidi, alla progettazione, realizzazione e sperimentazione in campo di un impianto pilota, da realizzare preferibilmente in collaborazione con uno o più soggetti industriali, quali produttori di essiccatori per pasta, produttori di pasta secca e possibilmente con il produttore del materiale MOF selezionato, che ha già dimostrato un particolare interesse per l'iniziativa.

5 Riferimenti bibliografici

1. G.L. Guizzi, M. Manno, A. Zaccagnini, M. Salvatori, *Metodologie innovative per il recupero di cascami termici a bassa temperatura nel settore agroalimentare mediante materiali adsorbenti avanzati*, Report RDS/PAR2015/058
2. S. Bellocchi, G.L. Guizzi, M. Manno, M. Pentimalli, M. Salvatori, A. Zaccagnini, *Adsorbent materials for low-grade waste heat recovery: Application to industrial pasta drying processes*, *Energy* 140 (2017), 729-745
3. M. Pentimalli, C. Alvani, M. Bellusci, A. La Barbera, F. Padella, F. Varsano, *Materiali adsorbenti innovativi per l'efficientamento energetico di processi nell'industria agroalimentare*, Report RDS/PAR2015/057
4. G.L. Guizzi, M. Manno, A. Zaccagnini, M. Salvatori, S. Bellocchi, "Apparato sperimentale per la caratterizzazione di letti adsorbenti innovativi in cicli aperti per il recupero di cascami termici in processi di essiccamento industriale" (Report RDS/PAR2016/102)
5. M. Pentimalli, C. Alvani, M. Bellusci, A. La Barbera, F. Padella, F. Varsano, "Analisi sperimentale delle caratteristiche chimico-fisiche e delle proprietà di adsorbimento dell'acqua di materiali innovativi per l'essiccamento industriale". (Report RDS/PAR2016/101)
6. Y.I. Aristov, *Challenging offers of material science for adsorption heat transformation: A review*, *Applied Thermal Engineering* 50 (2013) 1610–1618.
7. L.G. Gordeeva, Y.I. Aristov, *Composites 'salt inside porous matrix' for adsorption heat transformation: a current state-of-the-art and new trends*, *International Journal of Low-Carbon Technologies*, 7 (2012), 288–302.
8. G.A. Longo, *Sviluppi nelle tecnologie ad assorbimento e adsorbimento*, *Aicarr Journal*, ottobre (2013), 36-45.
9. G. Grossman, *Open cycle absorption and desiccant technology*, *International Sorption Heat Pump Conference (ISHPC11)*, 6-8 Aprile 2011 Padova, IIR/AICARR 2011, 3-12.
10. S.K. Henninger, F. Jeremias, J. Ehrenmann, C. Janiak, *Potential of PCPs/MOFs for the use in Adsorption heat pump processes*, *International Sorption Heat Pump Conference (ISHPC11)*, 6-8 Aprile 2011 Padova, IIR/AICARR 2011, 415-424.
11. L. Milatovich, G. Mondelli, *La Tecnologia della Pasta Alimentare*, 1990, Chiriotti Editore, Pinerolo, ISBN 88-85022-30-8.
12. J. Anderson, L. Westerlund, *Improved energy efficiency in sawmill drying system*, *Applied Energy* 113 (2014) 891–901.
13. B. Ye, J. Liu, X. Xu, G. Chen, J. Zheng, *A new open absorption heat pump for latent heat recovery from moist gas*, *Energy Conversion and Management*, 94 (2015), 438–446.
14. S. Misha, S. Mat, M.H. Ruslan, K. Sopian, *Review of solid/liquid desiccant in the drying applications and its regeneration methods*, *Renew Sustain Energy Rev*, 16 (2012), 4686–707.
15. M.F. de Lange, K.J. F. M. Verouden, T.J.H. Vlugt, J. Gascon, F. Kapteijn, *Adsorption-Driven Heat Pumps: The Potential of Metal–Organic Frameworks*, *Chemical Reviews*, 115 (2015), 12205–12250.
16. S.P. Malysenko, S.V. Mitrokhin, I.A. Romanov, *Effects of scaling in metal hydride materials for hydrogen storage and compression*, *Journal of Alloys and Compounds*, 645 (2015), S84–S88.
17. X. Zheng, T.S. Ge, R.Z. Wang, *Recent progress on desiccant materials for solid desiccant cooling systems*, *Energy* 74 (2014) 280-294.
18. Giovanni Longo, "Stato dell'arte e sviluppi futuri della "Sorption Technology": i sistemi a sostanze assorbenti liquide (assorbimento) e solide (adsorbimento) sia a circuito chiuso che a circuito aperto" *Aicarr Journal* n.22.
19. Kai Wang, Edward A. Vineyard, *Adsorption refrigeration*, *Ashrae Journal*, September 2011.
20. Oscar Rodrigo Fonseca Cevallos, *Adsorption Characteristics of Water and Silica Gel System for Desalination Cycle*, thesis, King Abdullah University of Science and Technology, Thuwal, Kingdom of Saudi Arabia, July 2012

21. Belal Dawoud ,Yuri Aristov, *Experimental study on the kinetics of water vapor sorption on selective water sorbents, silica gel and alumina under typical operating conditions of sorption heat pumps*, International Journal of Heat and Mass Transfer 46 (2003) 273–281
22. How Wei Benjamin Teo, Anutosh Chakraborty, Yuji Kitagawa, Sibnath Kayal, *Experimental study of isotherms and kinetics for adsorption of water on Aluminium Fumarate*, International Journal of Heat and Mass Transfer 114 (2017) 621–627.
23. Anutosh Chakraborty, Baichuan Sun, *An adsorption isotherm equation for multi-types adsorption with thermodynamic correctness*, Applied Thermal Engineering 72 (2014) 190e199
24. How Wei Benjamin Teo, Anutosh Chakraborty, Sibnath Kayal, *Post synthetic modification of MIL-101(Cr) for S-shaped isotherms and fast kinetics with water adsorption*, Applied Thermal Engineering 120 (2017) 453–462

**CV breve del gruppo di ricerca del Dipartimento di Ingegneria Industriale,
Università degli Studi di Roma "Tor Vergata"**

Giuseppe Leo Guizzi

Professore Ordinario di Sistemi per l'Energia e l'Ambiente presso l'Università degli Studi di Roma "Tor Vergata", attualmente Coordinatore del Corso di Studi in Ingegneria Energetica (carica ricoperta fin dal 2000), già Presidente del Corso di Laurea in Ingegneria Meccanica nel periodo 1986-1989. Membro della Giunta nazionale dei Professori di Macchine nel triennio 2002/2005.

Già membro della commissione istruttoria del Ministero dell'Industria per le iniziative di risparmio energetico, dei gruppi di lavoro del C.T.I. sulla "Combustione in Letto Fluidico" e sugli "Impianti a ciclo combinato".

Consulente scientifico del MIUR per i progetti di ricerca applicata nel settore dell'Ingegneria meccanica. Esperto dell'Autorità dell'Energia e del CCSE per la verifica degli impianti incentivati ai sensi del CIP 6. Consulente di numerose Aziende per iniziative nel settore dell'energia.

Coordinatore di progetti di ricerca Europei sull'idrogeno. Autore di oltre 70 lavori scientifici riguardanti: macchine idrauliche, impianti di potenza, cogenerazione e "repowering", soluzioni innovative per cicli a vapore (rigeneratore barometrico) e cicli misti gas-vapore (*Gas Injection Steam Cycle*), monitoraggio e diagnostica di impianti termoelettrici.

Michele Manno

Posizione attuale: si è laureato con lode in Ingegneria Meccanica nel 2000 presso il Politecnico di Torino, e nello stesso Ateneo ha conseguito il titolo di dottore di ricerca in Energetica nel 2004; attualmente in servizio come Ricercatore Confermato presso il Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università degli Studi di Roma "Tor Vergata", settore scientifico-disciplinare "Sistemi per l'Energia e l'Ambiente" (ING-IND/09).

Attività di ricerca: ha collaborato a numerosi progetti di ricerca nell'ambito del gruppo di lavoro coordinato dal prof. G.L. Guizzi (Ordinario di Sistemi per l'Energia e l'Ambiente presso l'Università degli Studi di Roma "Tor Vergata"), alcuni dei quali finanziati su bandi di ricerca nazionali o internazionali, aventi ad oggetto la modellazione e lo sviluppo di sistemi energetici avanzati finalizzati alla riduzione del consumo di energia primaria e di emissioni inquinanti e climalteranti.

Principali attività di ricerca:

- Progetto MECCANO: studio, sviluppo e sperimentazione di un sistema di climatizzazione a basso consumo per veicoli elettrici o ibridi. Progetto coordinato dal CRF (Centro Ricerche FIAT) e finanziato sul Bando Industria 2015 "Mobilità sostenibile" del Ministero per lo Sviluppo Economico.

- Progetto HP-ACS: studio, sviluppo e sperimentazione di un impianto frigorifero basato su pompa di calore a idruri metallici per veicolo adibito al trasporto di alimenti refrigerati. Il gruppo di ricerca dell'Università di Roma "Tor Vergata" non figura tra i partecipanti al progetto (finanziato nell'ambito del 7° Programma Quadro EU, ambito Capacities - Research for the benefit of SMEs) ma ha collaborato alle attività del progetto svolte da Labor srl, coordinatore del progetto.

- Progetto SEAKERS: studio, sviluppo e sperimentazione di un sistema di recupero di energia dai moti di sollevamento, beccheggio e rollio di imbarcazioni a vela. Progetto coordinato da Labor srl e finanziato nell'ambito del 7° Programma Quadro EU, ambito Capacities - Research for the benefit of SMEs.

- Progetto ATHENA: collaborazione con Labor srl allo studio e sviluppo di un sistema di generazione portatile basato su celle a combustibile PEM e stoccaggio di idrogeno in idruri chimici (boroidruro di sodio).
- Progetto FEMAG-C: studio e sviluppo di un sistema di propulsione ibrido per autotrazione con motore elettrico e celle a combustibile alimentate a idrogeno, per uso cittadino e affine. Progetto coordinato da Labor srl e finanziato dalla regione Lazio (L. 598/94).
- Progetto ECOCED: collaborazione con Metasystem spa per la valutazione dei consumi energetici derivanti dalla gestione di moderni Centri di Elaborazione Dati (CED) e studio di sistemi energetici (nell'ambito della generazione distribuita) volti alla riduzione di consumi, emissioni e costi derivanti dalla gestione dei CED.
- Progetti FEMAG, DEMAG, ENFUGEN, finanziati nell'ambito del 6° Programma Quadro EU, finalizzati allo studio di sistemi ibridi di generazione basati su celle a combustibile e supercondensatori, con stoccaggio di idrogeno in idruri metallici, per applicazioni sia mobili sia stazionarie.

Attività didattica: è titolare dall'A.A. 2011/12 del corso di Complementi di Macchine (6 CFU, insegnamento obbligatorio per il Corso di Laurea triennale in Ingegneria Energetica presso l'Università degli Studi di Roma "Tor Vergata") e dall'A.A. 2014/15 del corso di Energy Systems (6 CFU, corso di Laurea triennale in Engineering Sciences).

È inoltre coordinatore Erasmus per il Corso di Laurea triennale e Magistrale in Ingegneria Energetica.

Alessandro Zaccagnini

Attualmente assegnista di ricerca presso il Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università degli Studi di Roma "Tor Vergata", ha conseguito la Laurea triennale in Ingegneria Meccanica e la Laurea Magistrale in Ingegneria Energetica presso il medesimo Ateneo.

Ha partecipato a numerosi progetti di ricerca finanziati a livello europeo, nazionale e regionale, aventi ad oggetto temi legati al risparmio energetico e allo sviluppo di sistemi energetici avanzati.

Autore di 8 articoli presentati a convegni (nazionali e internazionali) e di 1 brevetto.

Marco Salvatori

Laureato in Ingegneria Energetica, titolare di assegno di ricerca presso il Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università degli Studi di Roma "Tor Vergata" nel periodo 2013-2015, partecipando in particolare alle attività del progetto SEAKERS, finanziato nell'ambito del 7° Programma Quadro EU, avente ad oggetto lo studio di un sistema di recupero di energia dai moti di sollevamento, beccheggio e rollio di imbarcazioni a vela, nonché al progetto MECCANO, coordinato dal CRF (Centro Ricerche FIAT) e finanziato sul Bando Industria 2015 "Mobilità sostenibile" del MiSE, riguardante lo studio di un sistema di climatizzazione a basso consumo per veicoli elettrici o ibridi. Progetto.

Nel periodo 2013/2015 presso la Labor srl ha partecipato al progetto UP-THERM, finanziato nell'ambito del 7° Programma Quadro EU, sullo sviluppo di un micro-cogeneratore in ambito domestico.

Autore di 3 articoli scientifici su rivista di rilevanza internazionale e di 1 contributo a convegno internazionale.

Sara Bellocchi

Laureata in Ingegneria Energetica, titolare di assegno di ricerca presso il Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università degli Studi di Roma "Tor Vergata" nel periodo 2016-2017, svolge attualmente il Dottorato di ricerca presso il medesimo dipartimento occupandosi prevalentemente di modellazione e analisi di scenari per la mobilità sostenibile. Ha svolto attività di ricerca in ambito di efficienza energetica, accumulo di energia, "green infrastructure", analisi di sistemi energetici, modellazione e simulazione di

sistemi integrati. Ha inoltre conseguito un diploma post-laurea in Ingegneria Mineraria presso Curtin University WASM, Australia, Perth.

Autrice di 3 articoli scientifici su rivista di rilevanza internazionale e di 2 contributi a convegno internazionale.