



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie,  
l'energia e lo sviluppo economico sostenibile



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO



## Ricerca di Sistema elettrico

Selezione della tecnica più promettente  
basata sull'utilizzo di materiali a  
cambiamento di fase (PCM) per migliorare  
le performance di sistemi di refrigerazione  
commerciali di tipo residenziale

Carmine Cancro, Gabriele Ciniglio, Luigi Mongibello

Report RdS/PTR2019/062

SELEZIONE DELLA TECNICA PIÙ PROMETTENTE BASATA SULL'UTILIZZO DI MATERIALI A CAMBIAMENTO DI FASE (PCM) PER MIGLIORARE LE PERFORMANCE DI SISTEMI DI REFRIGERAZIONE COMMERCIALI DI TIPO RESIDENZIALE

Carmine Cancro, Gabriele Ciniglio, Luigi Mongibello

Con il contributo di: F. Apicella, M. Atrigna, M. Caliano, A. D'Angelo, C. Diletto, A. Matano, D. Mele, A. Ricca

Dicembre 2019

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - I annualità

Obiettivo: *N. 1 - Tecnologie*

Progetto: *1.5 - Tecnologie, tecniche e materiali per l'efficienza energetica ed il risparmio di energia negli usi finali elettrici degli edifici nuovi ed esistenti*

Work package: *4 - Reti energetiche integrate*

Linea di attività: *LA4.25 - Analisi numerica e sperimentale di soluzioni basate sull'integrazione di PCM all'interno di refrigeratori di tipo commerciale (1 di 3)*

Responsabile del Progetto: Giovanni Puglisi

Responsabile del Work package (LA4.16-LA4-33): Luigi Mongibello

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE .....	5
2 STATO DELL'ARTE SULL'IMPIEGO DI PCM PER L'ACCUMULO DI ENERGIA REFRIGERANTE .....	5
2.1 INTRODUZIONE .....	5
2.2 CLASSIFICAZIONE DEI MATERIALI PER ACCUMULI DI ENERGIA FRIGORIFERA.....	7
2.3 MATERIALI INORGANICI .....	7
2.4 MATERIALI ORGANICI .....	8
2.5 PCM COMPOSITI .....	9
2.6 PCM COMPOSITI E COMMERCIALI .....	10
2.7 UTILIZZO DELL'ACQUA COME PCM .....	11
3 CARATTERISTICHE DELLE VARIE TIPOLOGIE DI REFRIGERATORI COMMERCIALI PER USO RESIDENZIALE .....	12
3.1 GENERALITÀ.....	12
3.2 CICLO FRIGORIFERO A COMPRESSIONE, O DI KELVIN.....	13
3.3 CICLO A CASCATA.....	14
3.4 CICLO STIRLING.....	16
3.5 CICLO AD ASSORBIMENTO .....	17
3.6 TIPOLOGIA DI IMPIANTI REFRIGERATORI .....	19
3.7 CLASSIFICAZIONE DELLE MACCHINE A COMPRESSIONE DI VAPORE IN BASE ALLA SORGENTE O POZZO DI CALORE ESTERNO .....	19
3.8 POMPE DI CALORE E MACCHINE FRIGORIFERE A COMPRESSIONE DI VAPORE: MACCHINE AD AZIONAMENTO ELETTRICO (EHP).....	21
3.9 IMPIANTI VARIABLE REFRIGERANT VOLUME (VRV) O VARIABLE REFRIGERANT FLOW (VRF).....	23
4 INDAGINE BIBLIOGRAFICA SULLE METODOLOGIE PER L'INTEGRAZIONE DI PCM IN REFRIGERATORI DI TIPO COMMERCIALE E SELEZIONE DELLA TECNICA PIÙ PROMETTENTE .....	25
4.1 GENERALITÀ.....	25
4.2 CASO CON PCM INTEGRATO NELL'EVAPORATORE .....	25
4.3 CASO CON PCM INTEGRATO NEL CONDENSATORE .....	27
4.4 ULTERIORI CONSIDERAZIONI SUGLI ESEMPI RIPORTATI NEI PARAGRAFI PRECEDENTI.....	30
5 CONCLUSIONI .....	30
6 BIBLIOGRAFIA.....	31

## Sommario

In questo documento sono dettagliate le attività svolte durante il primo anno del Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 per quanto concerne l'analisi numerica e sperimentale di soluzioni innovative basate sull'utilizzo di PCM al fine di migliorare le performance di refrigeratori di tipo commerciale. In particolare, in questo report sono descritte le tre fasi di studio che si sono succedute nel corso della prima annualità del piano triennale. La prima fase ha riguardato l'analisi dello stato dell'arte relativo all'impiego di materiali a cambiamento di fase (PCM) per l'accumulo di energia refrigerante, con particolare attenzione sia verso le applicazioni realizzate che verso le caratteristiche dei materiali utilizzati. Nella seconda fase sono state analizzate le caratteristiche principali delle varie tipologie di refrigeratori commerciali utilizzati a livello residenziale, evidenziando i tratti distintivi del funzionamento per ogni tipologia di sistema per la produzione di energia refrigerante presente sul mercato. Infine, nella terza e ultima fase di questo studio sono state ricercate nella più recente letteratura le metodologie per l'integrazione di PCM in sistemi di refrigerazione di tipo commerciale. In questa fase, l'attenzione è stata rivolta soprattutto ai sistemi per il "personal cooling", ovvero ai sistemi di raffrescamento utilizzati per creare condizioni di confort in un ambiente limitato, generalmente rappresentato dal volume occupato da una postazione di relax (poltrona, divano) o da una singola postazione di lavoro. In quest'ultima fase, inoltre, sono state anche selezionate le tipologie di soluzioni innovative basate sull'integrazione di PCM in sistemi commerciali che saranno analizzate sia numericamente che sperimentalmente nel corso del secondo e del terzo anno del piano triennale. In base ai risultati che si otterranno, saranno progettate una o più soluzioni che possano essere energeticamente vantaggiose e commercialmente competitive sia dal punto di vista dei consumi energetici che da quello commerciale nel breve/medio periodo.

## 1 Introduzione

I sistemi di accumulo dell'energia termica possono svolgere un ruolo fondamentale nel miglioramento dell'efficienza dei sistemi energetici. Le applicazioni tipiche dello stoccaggio termico riguardano lo stoccaggio di energia solare, il recupero di calore nei processi industriali e l'ottimizzazione del funzionamento dei sistemi di poli-generazione industriale e residenziale. Tuttavia, negli ultimi anni, a causa dell'elettrificazione dei sistemi di condizionamento dell'aria, i sistemi di accumulo termico distribuito sono anche impiegati nello sviluppo di programmi di gestione della domanda elettrica, poiché possono consentire lo spostamento del carico elettrico di picco, e di conseguenza migliorare la flessibilità della rete in caso di elevata percentuale di elettricità prodotta da fonti energetiche rinnovabili.

I sistemi di accumulo dell'energia termica possono essere suddivisi in tre categorie: sistemi di accumulo termico a energia sensibile, a calore latente, e sistemi chimici. Ad oggi, tra i tre diversi tipi di sistemi di accumulo di energia termica sopra citati, solo il primo e il secondo possono essere economicamente convenienti. Inoltre, tra i sistemi di accumulo termico a calore sensibile e latente, quelli a calore latente (sistemi LHTES), basati sull'assorbimento e sul rilascio di calore quando un materiale a cambiamento di fase (PCM) subisce una transizione di fase, hanno il vantaggio di avere densità di accumulo termico più elevate rispetto ai sistemi di accumulo di calore sensibili convenzionali, e di assorbire e rilasciare energia termica a temperatura quasi costante.

In questo contesto si inserisce la presente attività di ricerca che prevede l'analisi numerica e sperimentale di soluzioni basate sull'integrazione di PCM all'interno di refrigeratori di tipo commerciale. In particolare, in questo report sono descritte le tre fasi di studio che si sono succedute nel corso della prima annualità del piano triennale. Nella prima parte del report sono riportate le risultanze di un'analisi dello stato dell'arte relativo all'impiego di materiali a cambiamento di fase (PCM) per l'accumulo di energia refrigerante, con particolare attenzione sia verso le applicazioni realizzate che verso le caratteristiche dei materiali utilizzati. Nella seconda parte vengono riepilogate le caratteristiche principali delle varie tipologie di refrigeratori commerciali utilizzati a livello residenziale. Infine, nella terza e ultima parte di questo documento sono riportate le risultanze di un'indagine bibliografica sulle metodologie per l'integrazione di PCM in sistemi di refrigerazione di tipo commerciale. Nell'ultima parte di questo report, inoltre, sono anche specificate le tipologie di soluzioni innovative basate sull'integrazione di PCM in sistemi commerciali che saranno analizzate sia numericamente che sperimentalmente nel corso del secondo e del terzo anno del piano triennale.

## 2 Stato dell'arte sull'impiego di PCM per l'accumulo di energia refrigerante

### 2.1 Introduzione

La tecnologia di accumulo del freddo sta gradualmente guadagnando attenzione in tutto il mondo ed è stata ampiamente utilizzata in varie applicazioni come la conservazione degli alimenti, la conservazione del ghiaccio, il trasporto di materiali sensibili alla temperatura e il condizionamento dell'aria.

Da un punto di vista legato al risparmio energetico, l'applicazione più interessante è sicuramente quella dello stoccaggio di energia fredda asservito ai sistemi di condizionamento dell'aria. È infatti noto che l'energia necessaria per la climatizzazione degli edifici rappresenta mediamente il 40% del carico totale di elettricità ed in particolare che l'energia utilizzata per il condizionamento estivo rappresenta circa l'85% dei consumi elettrici degli edifici in estate.

Il principio di funzionamento di tale tecnologia è molto semplice e si basa essenzialmente sull'introduzione, rispetto al circuito classico del condizionatore (Figura 2.1), di un sistema di accumulo in parallelo all'evaporatore (Figura 2.2).

In questa ultima configurazione, l'acqua fredda prodotta all'evaporatore, invece di alimentare il sistema di distribuzione interno dell'edificio, va nel sistema di accumulo che così viene caricato. Tipicamente tale operazione, che è il ciclo di carico dell'accumulo ed è indicato con C1 in Figura 2.2, avviene quando le

condizioni ambientali sono più favorevoli e quindi l'EER del condizionatore è più alto (es. di notte), oppure quando si ha a disposizione dell'energia elettrica in eccesso rispetto agli assorbimenti dell'edificio, ad esempio prodotta da un impianto fotovoltaico.

In condizioni sfavorevoli al funzionamento del condizionatore (ad esempio quando la temperatura ambiente è molto alta) e/o quando non si ha a disposizione energia da impianti FER, si fa raffreddare l'acqua facendola passare all'interno dell'accumulo e non nell'evaporatore, in modo da tenere spento il condizionatore e scaricare l'accumulo freddo (ciclo di scarico indicato con C2 in Figura 2.2).

È ovvio che, a seconda delle particolari esigenze che si vengono a creare, è possibile che il sistema funzioni anche in configurazioni diverse da quelle semplici precedentemente esposte. Ad esempio è possibile che il condizionatore funzioni a pieno regime alimentando sia la rete di distribuzione del freddo che il sistema di accumulo, oppure che l'accumulo lavori in supporto all'evaporatore per produrre acqua fredda da inviare ai sistemi di distribuzione.

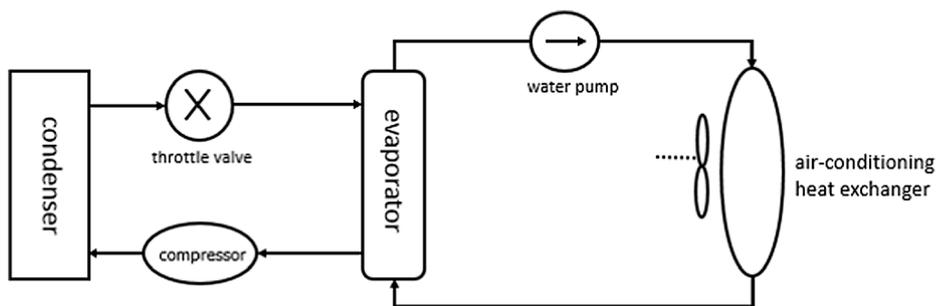


Figura 2.1. Schema di principio di funzionamento di un condizionatore classico.

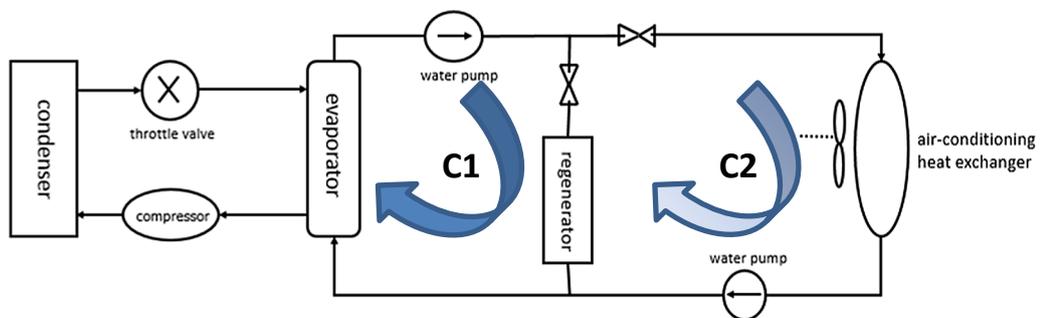


Figura 2.2. Schema di principio di funzionamento di un condizionatore con accumulo di freddo

Pertanto, l'adozione della tecnologia di accumulo del freddo presenta i seguenti vantaggi:

1. svolge il ruolo di "spostamento del carico di picco", in quanto utilizzando l'energia accumulata di notte, consente di ridurre considerevolmente gli assorbimenti elettrici massimi che si registrano nel cuore del giorno
2. riduce la taglia delle apparecchiature di refrigerazione, poiché esse vengono dimensionate per un carico frigorifero più basso rispetto a quello che si avrebbe se fossero costrette a funzionare nelle condizioni ambientali più sfavorevoli
3. riduce i costi operativi e prolunga la vita del sistema, in quanto ne consente l'utilizzo in condizioni più favorevoli di funzionamento che ne riducono i consumi ed il logorio ed inoltre consentono di sfruttare direttamente l'energia rinnovabile prodotta da impianti FER.

Generalmente, il materiale a cambiamento di fase liquido-solido (PCM – Phase Change Material) è il tipo principale di materiale di accumulo di energia. Durante il processo di accumulo di energia, i PCM presentano

alcuni vantaggi unici, come una fluttuazione del volume relativamente piccola, una temperatura operativa stabile e un'alta densità di accumulo di energia. Negli ultimi anni, molti studi si sono concentrati sulla preparazione e sul rafforzamento della conduttività termica di vari PCM convenzionali e dei nuovi PCM compositi e sulla simulazione e progettazione delle prestazioni di accumulatori/scambiatori di calore al fine di massimizzare l'efficienza del sistema di condizionamento.

In base alla temperatura a cambiamento di fase dei PCM, il sistema di condizionamento può essere classificato come sistema di condizionamento a bassa temperatura ( $1^{\circ}\text{C} < T < 5^{\circ}\text{C}$ ), convenzionale ( $T \sim 7^{\circ}\text{C}$ ) oppure ad alta temperatura ( $10^{\circ}\text{C} < T < 15^{\circ}\text{C}$ ).

## 2.2 Classificazione dei materiali per accumuli di energia frigorifera

Le metodologie per l'accumulo dell'energia frigorifera sono essenzialmente suddivise in tre categorie principali: per calore sensibile, per calore latente e di tipo termochimico. L'accumulo per calore latente può essere ulteriormente classificato nei tipi: gas-liquido, gas-solido e liquido-solido in base al cambiamento di fase che il PCM subisce. In realtà, i PCM solido-liquidi rappresentano la principale tipologia e quella maggiormente diffusa anche a livello commerciale.

Inoltre, i materiali possono essere classificati come inorganici, organici e compositi, ossia ottenuti mediante miscelazione di vari componenti: uno schema riepilogativo è mostrato in Figura 2.3.

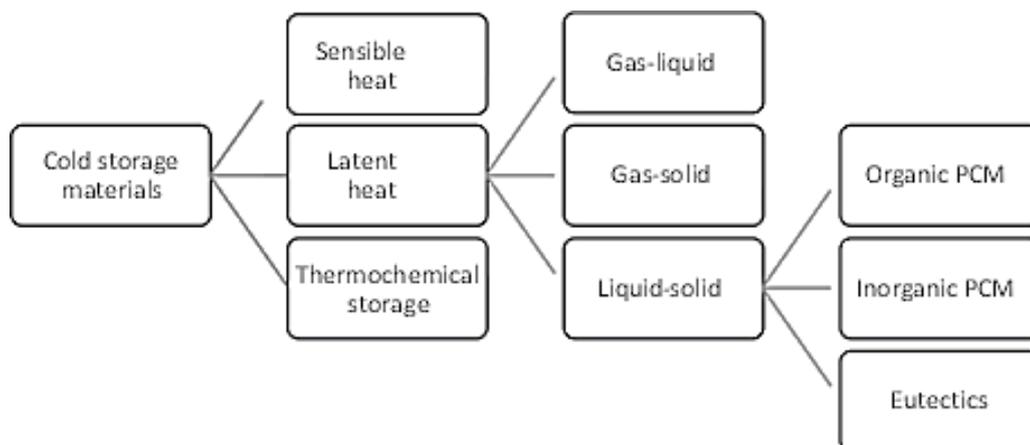


Figura 2.3. Schema riepilogativo dei mezzi per l'accumulo dell'energia frigorifera

## 2.3 Materiali inorganici

I materiali inorganici utilizzati come accumulo di energia sono i sali idrati, i sali, i metalli e le leghe. Solitamente, i metalli e le leghe vengono utilizzati per l'immagazzinamento di energia alle alte temperature, mentre i sali idrati sono utilizzati alle basse temperature. Tali componenti hanno le proprietà di alta conducibilità, elevato calore latente di fusione per unità di volume e alta densità di accumulo termico.

Tuttavia, la maggior parte degli idrati presenta problemi di sotto-raffreddamento e segregazione di fase. Inoltre, sia la capacità di conservazione a freddo che la stabilità della temperatura non appaiono costanti dopo ripetuti cicli di funzionamento.

I sali idratati maggiormente appropriati per il condizionamento sono indicati nella Tabella 2.1:  $\text{LiClO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ha il punto di fusione più basso e il calore latente più alto.

**Tabella 2.1. Principali materiali inorganici usati come accumulo di energia frigorifera.**

Materiale	Punto di fusione (°C)	Calore latente (kJ/Kg)	Ref
<b>LiClO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O</b>	8	253	[1]
<b>NaCl·NaSO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O</b>	11	163	[2]
<b>ZnCl<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O</b>	10		[3]
<b>K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O</b>	13		[3]

## 2.4 Materiali organici

I principali materiali organici utilizzati per l'accumulo del freddo sono la paraffina, gli acidi grassi, ed i polioli. La paraffina è un idrocarburo saturo con la struttura  $C_nH_{2n+2}$ . Le paraffine il cui numero di carbonio è compreso tra  $C_5$  e  $C_{15}$  sono a temperatura ambiente allo stato liquido, mentre quelli aventi un numero di atomi di carbonio superiore si trovano allo stato solido. La paraffina ha proprietà chimiche stabili, elevata sicurezza, facilità di adattamento alla forma dei contenitori e facilità di reperimento. Tuttavia, presenta lo svantaggio di una bassa conduttività termica. Le proprietà della paraffina sono mostrate nella Tabella 2.2: il composto  $C_{14}H_{30}$  ha il punto di fusione più basso e il più alto calore latente di fusione.

**Tabella 2.2. Caratteristiche tecniche delle paraffine usate per accumulo di energia frigorifera.**

Materiale	Punto di fusione (°C)	Calore latente (kJ/Kg)	Ref
<b>Paraffina C<sub>15</sub>-C<sub>16</sub></b>	8	153	[4]
<b>C<sub>14</sub>H<sub>30</sub></b>	6	230	[5]
<b>C<sub>15</sub>H<sub>32</sub></b>	10	212	[5]

L'acido grasso ha la formula chimica di  $(CH_3CH_2)_{2n} COOH$  e ha caratteristiche simili alla paraffina anche in riferimento al calore latente di cambiamento di fase. I processi di fusione e solidificazione sono totalmente reversibili, inoltre, durante il processo di cambiamento di fase non vi sono fenomeni sotto-raffreddamento e segregazione di fase.

Il suo prezzo non è elevato, tuttavia ha lo svantaggio di una bassa conduttività termica.

Le proprietà dell'acido grasso sono mostrate nella Tabella 2.3: le temperature di cambiamento di fase sono comprese nell'intervallo 7–18 ° C. In particolare, l'acido formico ha il punto di fusione più basso e il calore latente più elevato. Rispetto alla paraffina, tale scelta consentirebbe di adattare l'impianto a differenti condizioni di lavoro.

**Tabella 2.3. Caratteristiche tecniche degli acidi grassi usati per accumulo di energia frigorifera.**

Materiale	Punto di fusione (°C)	Calore latente (kJ/Kg)	Ref
<b>Propyl palmitate</b>	10	186	[6]
<b>N-Pentadeca</b>	10	205	[7]
<b>Isopropyl palmitate</b>	11	95-100	[8]
<b>Isopropyl stearate</b>	14-18	140-142	[8]
<b>Oleic acid</b>	13,6	138	[9]
<b>Pelargonic</b>	12,3	127	[10]
<b>Formic acid</b>	7,8	247	[11]

I polioli o polialcoli sono composti chimici che contengono più gruppi ossidrilici: essi presentano i vantaggi di avere piccole variazioni di volume, nessuna perdita e resistenza all'invecchiamento. Tuttavia hanno temperatura di cambiamento di fase elevata, ridotto calore latente e costi elevati. Un esempio di poliolo utilizzabile per accumulo di energia frigorifera che si può trovare in letteratura [12], è il PEG-E400, avente punto di fusione a 8°C e calore latente pari a 99,6 kJ/kg.

## 2.5 PCM compositi

Tabella 2.4. Caratteristiche tecniche dei PCM compositi usati per accumulo di energia frigorifera.

Materiale	Punto di fusione (°C)	Calore latente (kJ/Kg)	Ref
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :H <sub>2</sub> O:NaCl:NH <sub>4</sub> Cl:Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·10H <sub>2</sub> O:H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> :Na <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> :Min UGel200 (32.5:41.4:6.66:6.16:2.6:1.73:0.25:8.7 wt%)	12,8		[13]
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O + NaCl + NH <sub>4</sub> Cl	7,5	121	[13]
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O + NaCl + NH <sub>4</sub> Cl + Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·10H <sub>2</sub> O + NH <sub>4</sub> Br	9.5-10	179	[13]
90:10C-L Acid:P (vol.%)	13,3	142,2	[14] [15]
70:30C-L Acid:P (vol.%)	11,3	149,2	[14] [15]
50:50C-L Acid:P (vol.%)	10,2	157,8	[14] [15]
90:10C-L Acid: Methyl Salicylate (mol.%)	12,5	126,7	[14] [15]
90:10C-L Acid:Cineole (mol.%)	12,3	111,6	[14] [15]
90:10C-L Acid:Eugenol (mol.%)	13,9	117,8	[14] [15]
76%Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O(wt%)	9,3	114,4	[16]
Hexadecane–Tetradecane (2:1–2:3 vol%)	5,3-10	148	[17] [18]
C14,C15,C16,C17,C18 (33.4:47.3:16.3:2.6:0.4 wt%)	7	158,3	[19]
HS-1/HS-4/HS-8/HS-9	6,48-8,14	143,2-147	[20]
Paraffin blend (n = 15–16)	8	147-153	[21]
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O + NaCl + NH <sub>4</sub> Cl (32.5:41.4:6.66:6.16 wt%)	13	146	[22]
CaCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O + CaBr <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	14	140	[22]
Capric–lauric acid pentadecane (90:10 mol.%)	13,3	142	[15]
Mixture of alkane and water	9,5	157	[23]
lauryl alcohol-octioic acid	6,2	173,2	[24]

I PCM compositi sono composti da due o più componenti con proprietà chimiche e fisiche diverse, attraverso un determinato processo tecnologico. Di solito, hanno proprietà migliori rispetto ai singoli componenti di origine.

Miscelando diversi materiali organici, oppure anche materiali organici e inorganici, è possibile ottenere un range di temperature di transizione più ampio (in funzione della specifica applicazione), con opportuni valori di calore latente.

Le proprietà dei PCM compositi per l'accumulo del freddo sono mostrate nella Tabella 2.4, dove, "wt" rappresenta il rapporto di massa, "vol" rappresenta il rapporto di volume e "mol" rappresenta il rapporto molare. Tali componenti sono più utilizzati della paraffina e dell'acido grasso nell'accumulo del freddo, proprio perché possono soddisfare la maggior parte della domanda gamme di temperature di cambiamento di fase da 6 °C a 15 °C. Il calore latente dei PCM compositi, invece, risulta relativamente basso.

## 2.6 PCM compositi e commerciali

Dato il loro continuo sviluppo ed utilizzo, sono progressivamente emerse sul mercato alcune tipologie di PCM commerciali. Ad esempio in Germania la Ditta SchumannSasol ha sviluppato una serie di PCM in paraffina, commercializzata sotto il marchio Rubitherm.

I principali produttori sono elencati nella Tabella 2.5 e le proprietà di alcuni PCM commerciali sono elencate nella Tabella 2.6. Le proprietà ottenute sono molto buone, ma l'aspetto da migliorare al fine di avere una elevata diffusione di tali prodotti, è sicuramente il prezzo che oggi appare ancora troppo alto.

Come visto, i PCM possono svolgere un ruolo importante nell'accumulo e nell'utilizzo intelligente dell'energia. Per un effettivo sviluppo commerciale ad ampio raggio, è necessario però lavorare su alcuni aspetti specifici come:

1. Sviluppare PCM con temperature di transizione di fase e valori di calore latente appropriati alle specifiche applicazioni richieste dal mercato
2. Realizzare materiali che abbiano una elevata stabilità chimico-fisica
3. Migliorare la conduttività termica dei PCM utilizzando materiali come grafite, SiO<sub>2</sub>, polvere di metallo per migliorare la velocità di trasferimento del calore
4. Migliorare le tecnologie di packaging dei PCM, ad esempio basandosi sull'esperienza dei materiali porosi, che consentano di ridurre le perdite dai sistemi di incapsulamento

**Tabella 2.5. Principali produttori di PCM commerciali e range di temperature di transizione coperte.**

Società	Range di temperatura dei PCM prodotti	Tipologie di PCM prodotti
RUBITHERM ( <a href="http://www.rubitherm.de">www.rubitherm.de</a> )	-3°C – 100°C	29
Cristopia ( <a href="http://www.cristopia.com">www.cristopia.com</a> )	-33°C – 27°C	12
TEAP ( <a href="http://www.teappcm.com">www.teappcm.com</a> )	-50°C – 78°C	22
Doerken ( <a href="http://www.doerken.de">www.doerken.de</a> )	-22°C – 28°C	2
Mitsubishi Chemical ( <a href="http://www.mfc.co.jp">www.mfc.co.jp</a> )	-9,5°C – 118°C	6
Climator ( <a href="http://www.climator.com">www.climator.com</a> )	-18°C – 70°C	9
EPS Ltd ( <a href="http://epsLtd.co.uk">epsLtd.co.uk</a> )	-114°C – 164°C	61

**Tabella 2.6. Caratteristiche di alcuni PCM commerciali.**

Nome commerciale del PCM	Produttore	Punto di fusione (°C)	Calore latente (kJ/Kg)	Densità (kg/m <sup>3</sup> )	Conduttività (W/mK)
ClimSel C7	Climator AB	7	130		
PureTemp 8	PureTemp	8	180	860	
PureTemp 12	PureTemp	12	185	860	
PCM-OM 11P	SAVENR	11	260	1060	
PCM-OM 08P	SAVENR	8	190	1050	
RT 8	Rubitherm	8	180		
RT 9	Rubitherm	9	160		
RT 10	Rubitherm	10	150		
RT 12	Rubitherm	12	150		
RT 10 HC	Rubitherm	10	195		
S10	Cristopia	10	155	1470	0,43
A8	EPS Ltd	8	150	773	0,21
A9	EPS Ltd	9	140	775	0,21

## 2.7 Utilizzo dell'acqua come PCM

L'elemento più comunemente utilizzato per accumulare energia alle basse temperature è l'acqua. Essa viene stoccata sia in forma liquida in grossi serbatoi coibentati, che in forma di ghiaccio. In tal caso l'acqua è da considerarsi come un vero e proprio PCM in quanto il ghiaccio viene prodotto durante le ore non di punta quando il prezzo dell'elettricità è basso (di solito dopo mezzanotte). Durante le ore di punta, invece, quando il prezzo dell'elettricità è elevato, l'acqua refrigerata all'interno dei tubi viene fatta passare attraverso il serbatoio di stoccaggio del ghiaccio e viene pompata all'interno del circuito di raffreddamento dell'edificio (processo di scarico). Alcuni studi di settore [25] hanno dimostrato che, in media, le quantità di consumo annuo di elettricità e di emissioni di CO<sub>2</sub> di un sistema ITES (Ice Thermal Energy Storage), rispetto a un sistema di raffreddamento convenzionale, sono inferiori rispettivamente del 9% e del 9,8%. Inoltre, il costo aggiuntivo del sistema ITES rispetto a un sistema convenzionale è recuperabile in meno di 4 anni. Di seguito si riporta uno schema di funzionamento classico per questa tipologia di impianti.

In alcune recenti esperienze [26] è stata studiata una nuova tecnica che utilizza addirittura azoto liquido (LN<sub>2</sub>) prodotto da fonti di energia rinnovabile, o energia elettrica in eccesso, per fornire raffreddamento ed energia alle case domestiche.

Il confronto con un sistema di condizionamento convenzionale ha dimostrato che, ai prezzi attuali di LN<sub>2</sub>, il suo utilizzo per soddisfare le esigenze di raffreddamento degli edifici residenziali è fattibile e consente di risparmiare fino al 36% rispetto ai sistemi di condizionamento convenzionali.

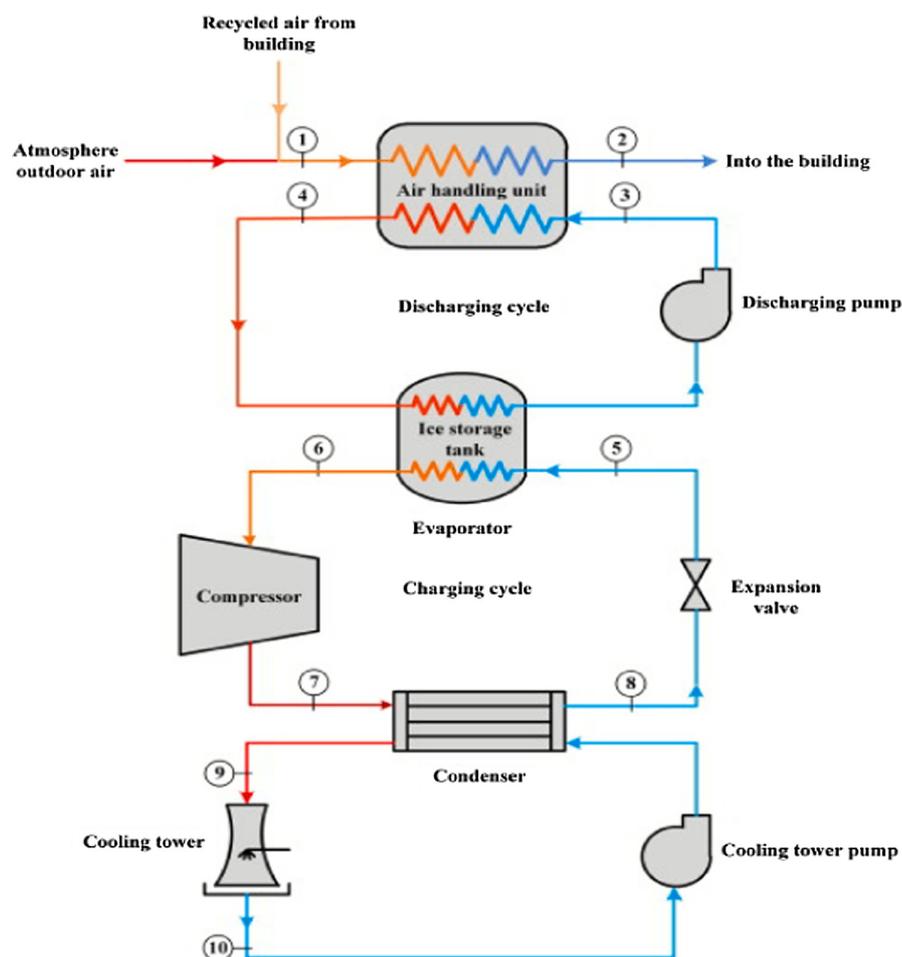


Figura 2.4. Schema di principio di funzionamento di un sistema ITES.

### 3 Caratteristiche delle varie tipologie di refrigeratori commerciali per uso residenziale

#### 3.1 Generalità

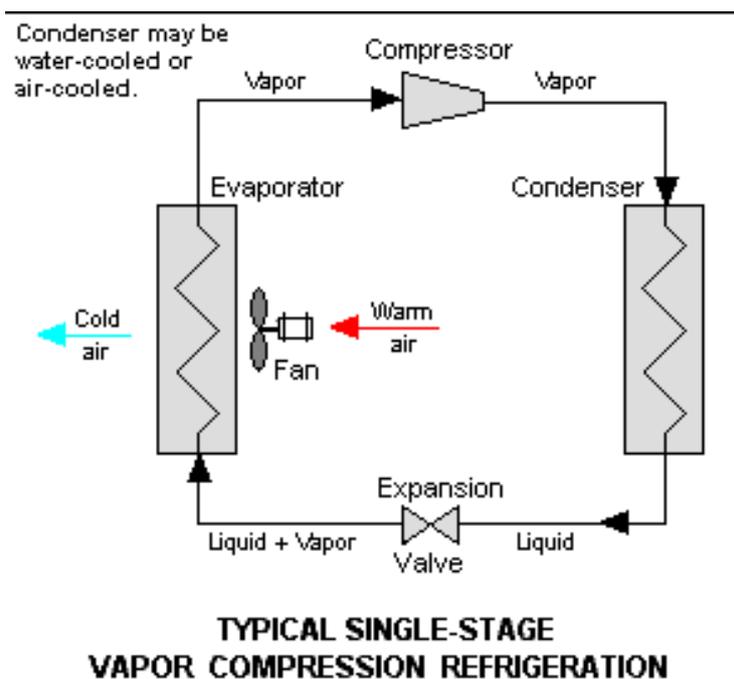
Un chiller (refrigeratore o gruppo frigorifero) è una macchina termica che sfruttando la compressione e l'espansione di gas particolari, detti gas frigoriferi (ammoniaca o freon, composto chimico derivato dal metano e dall'etano e appartenente alla famiglia degli alogenuri alchilici, chiamati impropriamente anche clorofluorocarburi, CFC), consente di sottrarre calore a un fluido, molto spesso acqua.

Vengono comunemente impiegati nell'industria di processo e in applicazioni di termoregolazione industriale, laddove il processo produttivo richiede di raggiungere e mantenere temperature molto basse e livelli di raffreddamento spinto.

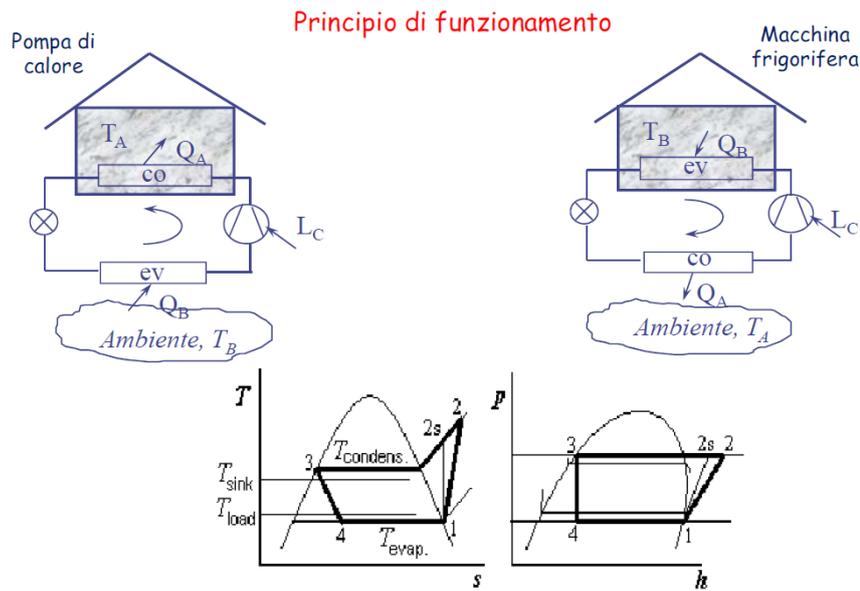
Un ciclo frigorifero è un ciclo termodinamico in grado di trasferire calore da un ambiente a bassa temperatura a uno a temperatura superiore.

La macchina che compie un ciclo frigorifero può essere interpretata, e utilizzata:

- ✓ come macchina frigorifera, con lo scopo di sottrarre calore da un ambiente freddo trasferendolo a uno caldo, raffreddandolo, rispetto alle sue condizioni naturali (questo effetto è quindi utilizzato nei frigoriferi e nei condizionatori d'aria).
- ✓ come pompa di calore il cui scopo è fornire calore a un ambiente caldo, prelevandolo da un ambiente più freddo.



In ambedue gli utilizzi, occorre erogare un lavoro per far funzionare il ciclo, ovvero per erogare calore al punto caldo del ciclo (effetto utile della macchina funzionante come pompa di calore, tale calore è la somma del calore rimosso dal punto più freddo del ciclo e il lavoro erogato) e assorbire calore dal punto più freddo (effetto utile della macchina funzionante come frigorifero). Si definisce coefficiente di prestazione (COP) o efficienza frigorifera ( $\epsilon$ ) di un impianto frigorifero il rapporto tra la potenza frigorifera (effetto utile) e la potenza spesa. Un impianto si dice a "pompa di calore" quando il proprio ciclo consente anche di riscaldare gli ambienti interni della abitazione, prelevando il calore da una fonte esterna e trasferendola all'interno dell'ambiente climatizzato. Una "Macchina frigorifera" si dice tale quando il proprio ciclo consente di sottrarre calore all'interno dell'ambiente climatizzato e scaricarlo all'esterno. (Figura 3.1).



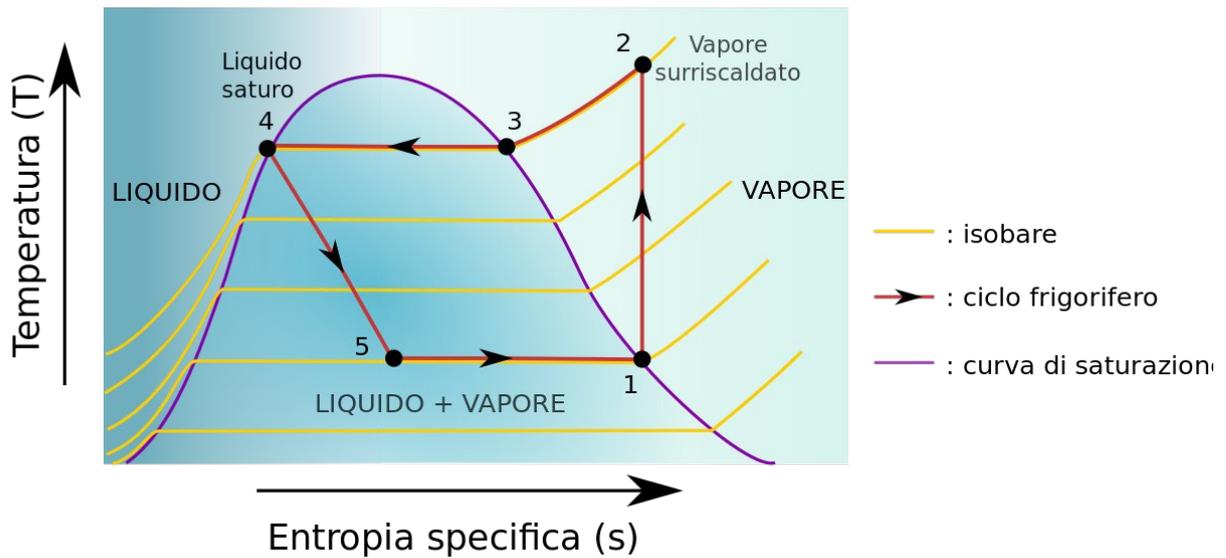
**Figura 3.1. Principio di funzionamento degli impianti.**

Requisiti fondamentali per le sostanze di lavoro delle pompe di calore a compressione:

- $T_{critica} > T_{ambiente}$
- andamento favorevole della curva di saturazione liquido-vapore nel piano  $(p, T)$
- elevata entalpia latente di evaporazione
- basso volume specifico del vapore
- stabilità chimica, inerzia verso i materiali
- bassa tossicità, ininfiammabilità
- basso costo

### 3.2 Ciclo frigorifero a compressione, o di Kelvin

Nel Ciclo frigorifero Kelvin si applica un lavoro di compressione per far passare un fluido dallo stato gassoso al liquido; la compressione e il cambiamento di stato producono calore, che è estratto dal ciclo; successivamente il liquido è fatto espandere ed evaporare, sottraendo calore nel cambiamento di stato inverso; il liquido in evaporazione (ed espansione) produce quindi il voluto effetto frigorifero.



- 1 - 2: Compressione del vapore
- 2 - 3: Raffreddamento del vapore surriscaldato nel condensatore
- 3 - 4: Condensazione del vapore
- 4 - 5: Raffreddamento del liquido
- 5 - 1: La miscela liquido+gas è completamente vaporizzata nell'evapora

Nel ciclo frigorifero a compressione è essenziale quindi l'impiego di un fluido di ciclo, che sia nelle condizioni di condensare ed evaporare ciclicamente: è quindi importante la scelta del tipo di fluido per conciliare la temperatura del corpo freddo con quella della sorgente calda. Tra i primi fluidi di ciclo vi è stata l'ammoniaca, che ha il vantaggio di avere un calore latente particolarmente alto, ma è corrosiva e tossica; dal 1931 per molti anni sono stati utilizzati alcuni alogenuri alchilici, detti commercialmente Freon (marchio registrato dalla E. I. du Pont de Nemours and Company), recentemente (1990) proibiti dal protocollo di Montréal. Oggi si cerca di usare fluidi meno inquinanti tipo HFC, e HFE.

### 3.3 Ciclo a Cascata

Nei cicli frigoriferi a compressione di vapore con temperature di evaporazione al di sotto dello zero di alcune decine di gradi Celsius, risulta utile adoperare fluidi frigoriferi diversi in modo da sfruttare al meglio le caratteristiche termodinamiche di ciascun fluido. I cicli frigoriferi a cascata realizzano appunto questa opportunità.

La Figura 3.2 descrive schematicamente un sistema frigorifero a cascata funzionante con una generica coppia di fluidi frigoriferi. L'intero sistema si compone di due distinti circuiti detti di alta temperatura e di bassa temperatura, connessi termicamente tramite uno scambiatore di calore detto condensatore di cascata (cascade condenser). Questo funge da evaporatore per il fluido operante nella parte ad alta temperatura del ciclo e da condensatore per il fluido operante nella parte a bassa temperatura.

Nel condensatore a temperatura  $T_C$  viene rigettata verso l'ambiente, supposto a temperatura  $T_0$ , la potenza termica  $Q_H$  che è data dalla somma del lavoro del compressore di alta temperatura e della potenza assorbita nel condensatore di cascata. L'evaporatore produce l'effetto frigorifero  $Q_L$  alla temperatura di evaporazione  $T_E$ , utilizzato dalla utenza a temperatura  $T_{CL}$ . Tale potenza termica, più il lavoro del compressore di bassa temperatura, equivale alla potenza termica assorbita dall'evaporatore di alta nel condensatore di cascata.  $T_{MC}$  e  $T_{ME}$  rappresentano rispettivamente le temperature di condensazione e di evaporazione nel condensatore di cascata.

Parametri caratteristici nello studio delle prestazioni di un ciclo frigorifero a cascata, sono le temperature di evaporazione e condensazione e la differenza di temperature tra i due fluidi nel condensatore di cascata.

Nella Figura 3.3 sono mostrati i diagrammi temperatura-entropia e pressione-entalpia relativi ad un ciclo a cascata realizzato con una coppia di fluidi di determinate caratteristiche termofisiche.

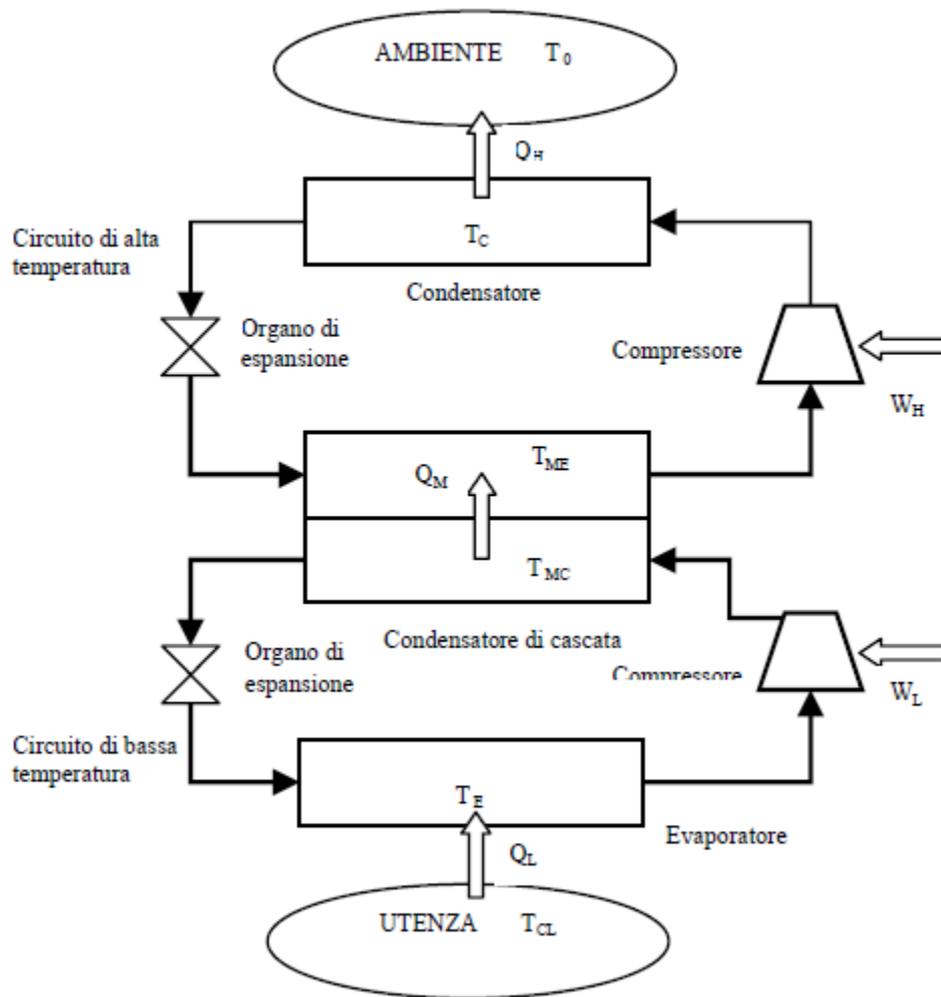


Figura 3.2. Schema di un sistema frigorifero a cascata.

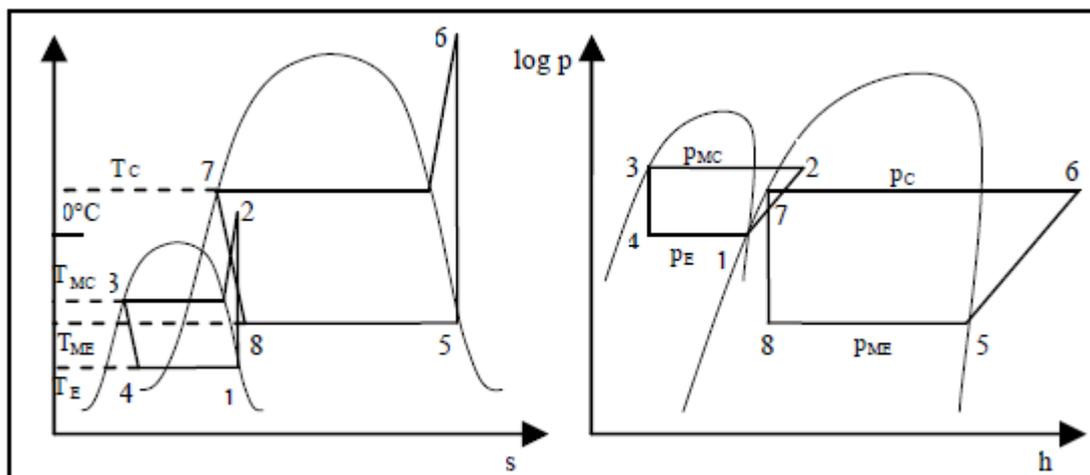


Figura 3.3. Diagrammi temperatura-entropia e pressione-entalpia per un sistema frigorifero a cascata

PRINCIPALI VANTAGGI

- ✓ COP potenzialmente superiore (+10÷15%), a parità di temperatura delle sorgenti
- ✓ Grande flessibilità, ottime prestazioni ai carichi parziali, riduzione ingombro.
- ✓ Possibilità di recuperare energia termica a temperature anche elevate, senza incidere significativamente sul COP, in particolare con sistemi a doppio stadio (o "in cascata")

### 3.4 Ciclo Stirling

Il ciclo Stirling inverso è una tecnologia di raffreddamento al cui interno si trova un sistema di compressione. Il motore Stirling inverso è di tipo beta, ovvero dotato di un pistone collegato ad un displacer all'interno di un cilindro. In **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** sono rappresentate le 4 fasi del ciclo Stirling inverso. Il principio di funzionamento è l'inverso di quello di un ciclo Stirling diretto per la produzione di potenza elettrica. L'effetto utile è la potenza termica asportata dalla sezione fredda, mentre la spesa energetica è data dalla potenza netta fornita al pistone (differenza tra la potenza fornita per la compressione e quella estratta dall'espansione). I componenti del sistema sono: un pistone, un displacer, due camere a disposizione del gas, due scambiatori di calore (uno per la fonte calda ed uno per la fonte fredda), un sistema di azionamento ed un rigeneratore, mentre il fluido di lavoro utilizzato è l'elio. Il pistone generalmente è azionato da un motore elettromagnetico lineare. Le 4 fasi vengono descritte guardando la Figura 3.4 da sinistra verso destra.

1. **Compressione isoterma.** Il gas compreso tra pistone e displacer cede calore all'ambiente o alla fonte ad alta temperatura grazie ad uno scambiatore di calore. Durante questo scambio termico la temperatura rimane costante e si ha una compressione del gas. Infatti, se esce potenza termica dal sistema e la temperatura rimane costante, il volume specifico diminuisce e la pressione aumenta. La compressione del gas fa muovere il pistone verso sinistra ed il displacer verso destra, facendoli avvicinare. Di conseguenza il gas, raggiunta la pressione finale dopo l'uscita di potenza termica dal sistema, viene spinto nel rigeneratore a causa di una riduzione del volume a sua disposizione.
2. **Raffreddamento isocoro.** Il gas entra nel rigeneratore che collega le due camere e fluisce verso sinistra raffreddandosi a volume costante.
3. **Espansione isoterma.** In modo analogo alla compressione isoterma, il gas riceve potenza termica dalla fonte a bassa temperatura che deve essere raffreddata (effetto utile), mentre la temperatura del gas rimane costante. Il volume specifico aumenta e quindi la pressione diminuisce. L'espansione del gas spinge il displacer verso destra facendolo avvicinare al pistone.
4. **Riscaldamento isocoro.** Il gas a bassa pressione che si è espanso entra nel rigeneratore andando verso destra. Nel rigeneratore il gas viene riscaldato a volume costante per poi entrare nuovamente nel volume tra displacer e pistone e ricominciare il ciclo.

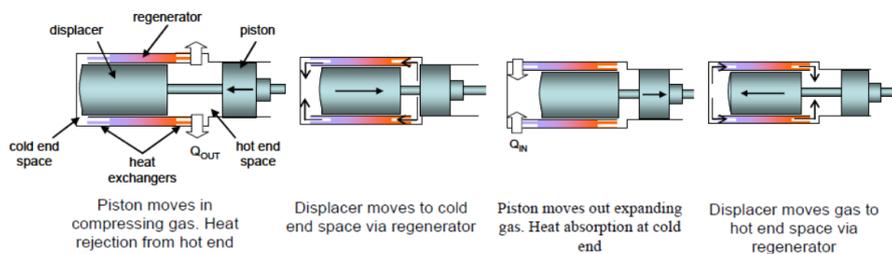


Figura 3.4. Ciclo Stirling inverso.

Il ciclo Stirling inverso viene applicato anche per il raffreddamento di sensori che operano nel campo infrarosso e per il raffreddamento di attuatori. Le temperature operative di queste applicazioni sono bassissime e quindi ben lontane dal campo di interesse. Questi sistemi sono anche applicati nei frigoriferi portatili o nei freezer di piccole dimensioni. Per i frigoriferi le temperature del sistema da raffreddare sono mantenute intorno agli 0 °C con un COP di 2÷3, mentre i freezer sono mantenuti ad una temperatura di -40 °C con un COP pari a 1. Le potenze termiche che possono essere asportate da tali sistemi variano tra 100 e 300 W e le dimensioni caratteristiche sono intorno ai 5 cm.

Grandezza	Valore	[u.m]
Fluido di lavoro	Elio	
T min	30÷273 (varia con l'applicazione)	K
COP	1÷7 (varia con l'applicazione)	
Costo	Elevato	
Affidabilità	Bassa (2 parti mobili: pistone and displacer)	
Dimensione caratteristica	≈5	cm
$\dot{Q}_{cooling}$	100÷300	W

Figura 3.5. Parametri del ciclo Stirling inverso.

### 3.5 Ciclo ad assorbimento

Oltre al ciclo frigorifero a compressione, ha impiego diffuso nelle industrie il ciclo frigorifero ad assorbimento, in cui si sfrutta il calore di dissoluzione di un soluto in un solvente che viene ciclicamente concentrato e diluito. Il ciclo ad assorbimento non ha particolare efficienza ma consente il raggiungimento di temperature particolarmente basse, fino a  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  con ammoniaca come refrigerante e acqua come assorbente; è molto impiegato nei casi in cui si disponga di recuperi termici industriali o recuperi termici da cogenerazione o in mancanza di energia elettrica necessaria all'azionamento del compressore per il ciclo a compressione di vapore. Si utilizzano come solvente l'acqua e soluto l'ammoniaca, che è il gas frigorifero, oppure come soluto l'acqua e come solvente il bromuro di litio, in questo caso il fluido frigorifero è il vapore d'acqua. Malgrado la relativa complicazione, il ciclo frigorifero ad assorbimento è stato ideato prima di quello a compressione, e si deve a Ferdinand Carré.

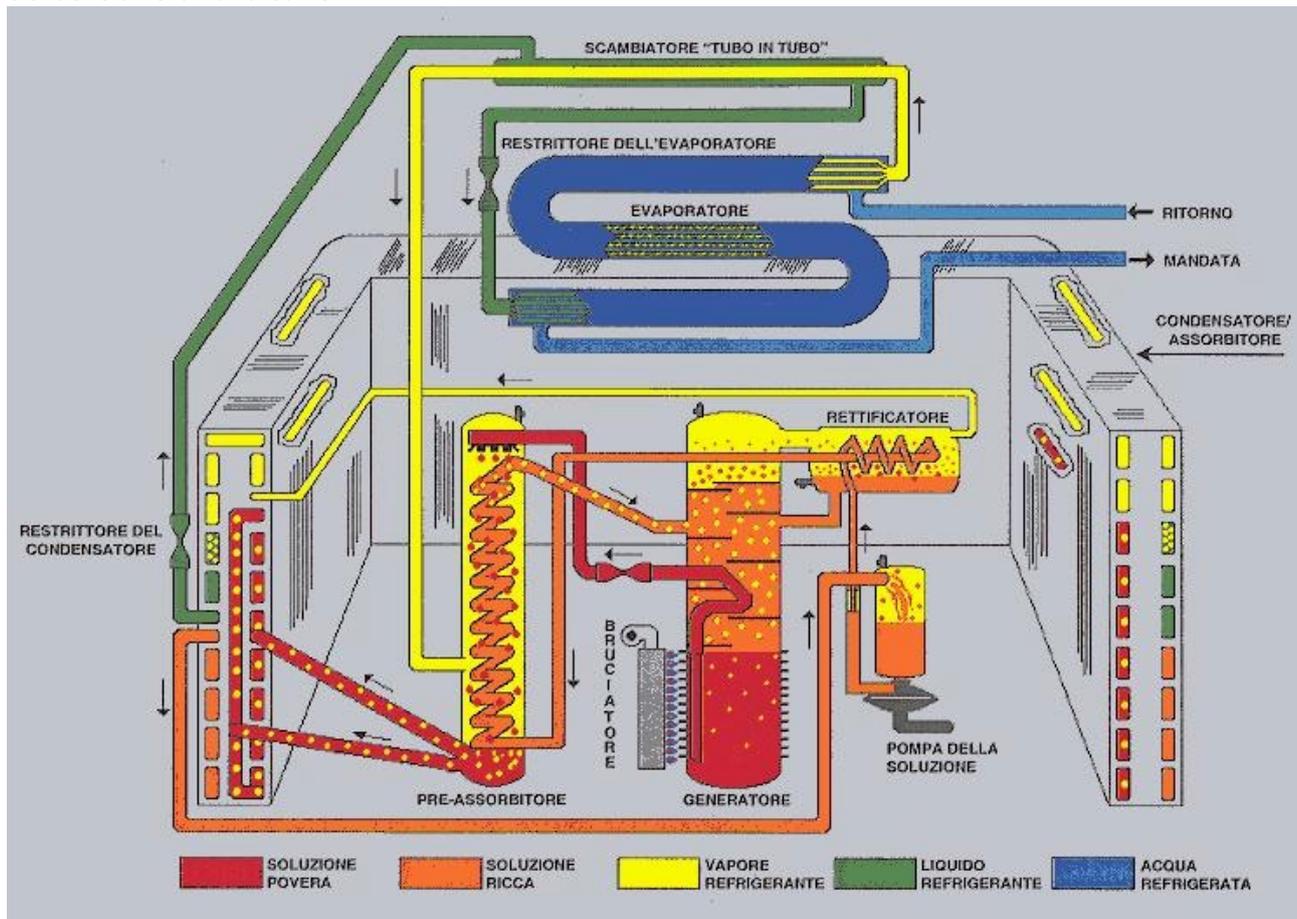


Figura 3.6. Schema di una macchina ad assorbimento.

Di seguito si descrive il funzionamento di un Refrigeratore d'acqua ad assorbimento del tipo schematizzato in Figura 3.6.

Un bruciatore di gas riscalda il serbatoio della macchina, denominato "Generatore".

All'interno del Generatore c'è una "miscela ricca", costituita da acqua e ammoniaca. Tale miscela riscaldata permette la separazione dell'ammonica (Temperatura di evaporazione -34°C).

All'uscita del Generatore c'è un recipiente "Rettificatore", nel quale avviene un'ulteriore purificazione dell'ammoniaca.

All'uscita del "Rettificatore" il vapore refrigerante (l'ammoniaca allo stato vapore) entra nel "Condensatore", che è una batteria alettata raffreddata da una ventola. Nel Condensatore avviene il passaggio di stato da vapore a liquido dell'ammoniaca.

All'uscita dello Condensatore c'è una valvola di laminazione e lo scambiatore delle soluzioni collegato all'"Evaporatore" (Scambiatore delle soluzioni).

Il vapore refrigerante viene convogliato in un ulteriore serbatoio, detto "Pre-assorbitore". In quest'ultimo serbatoio viene convogliata anche la soluzione "povera", molto simile all'acqua proveniente dal Generatore. Il riunirsi di questi due componenti consente di realizzare il fenomeno detto "ASSORBIMENTO" che consente di avere di nuovo una "miscela ricca" di acqua e ammoniaca.

All'uscita del Pre-assorbitore questa soluzione si trova ancora in una fase mista vapore liquido. Tale soluzione viene inviata di nuovo in una batteria alettata chiamata "Assorbitore".

Viene concluso l'assorbimento togliendo calore al fluido che si trova nel circuito e all'uscita dell'assorbitore viene inviata in un ulteriore recipiente che si trova prima della pompa delle soluzioni che è una pompa a membrana. La pompa delle soluzioni invia di nuovo la miscela al Generatore.

Come già anticipato, può essere utilizzata anche una soluzione costituita da acqua e bromuro di litio per realizzare un ciclo ad assorbimento.

Quest'ultima soluzione presenta le seguenti caratteristiche, alcune positive ed altre negative rispetto alla coppia acqua-ammoniaca.

Per quanto concerne il Bromuro di Litio derivano le seguenti osservazioni:

1. dalla forma delle curve di equilibrio, sul diagramma entalpia concentrazione, si riscontra che non risulta necessaria la colonna di rettifica in quanto il vapore prodotto dal generatore presenta una concentrazione praticamente unitaria (caratteristica positiva);
2. la pressione dell'intero circuito fluido è molto inferiore alla pressione atmosferica e quindi lavora sotto vuoto molto spinto ottenuto con involucri a tenuta di vuoto e mantenuto con una pompa da vuoto (caratteristica negativa);
3. essendo la parte volatile costituita da vapore d'acqua non è possibile produrre freddo a temperatura inferiore a 0°C (caratteristica negativa);
4. in particolari condizioni di temperatura si forma la cristallizzazione del bromuro di litio che blocca il funzionamento della macchina e richiede l'attivazione di una particolare procedura per la riattivazione (caratteristica negativa);
5. queste macchine hanno dimensioni e potenze considerevoli e quindi non sono previste per piccoli impianti (caratteristica negativa).

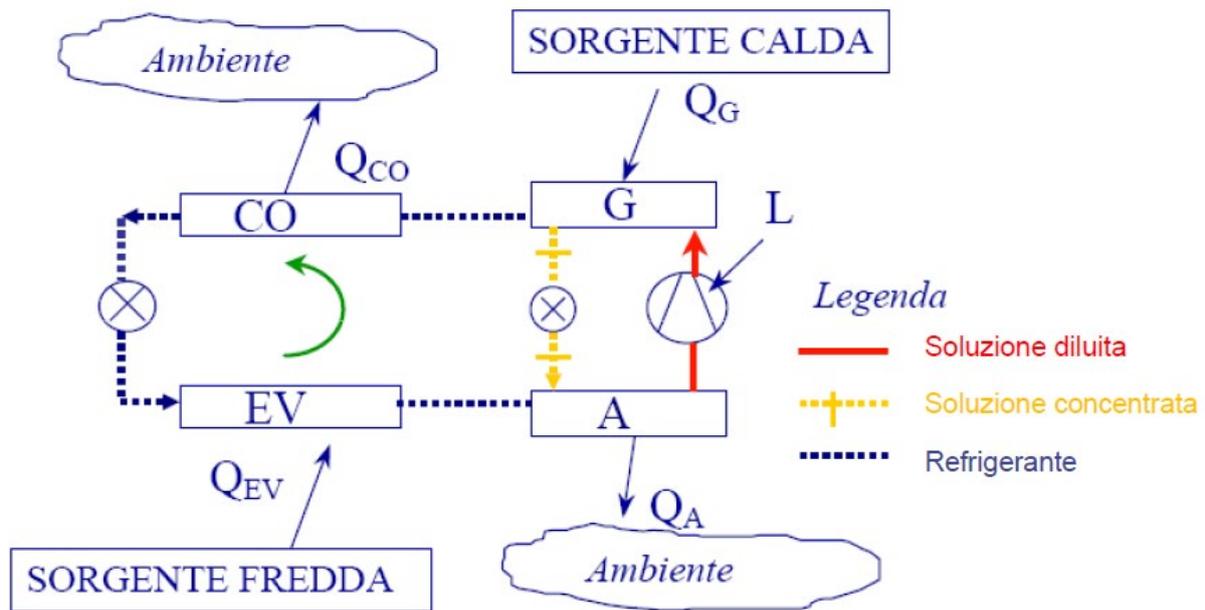


Figura 3.7. Schema di un ciclo termodinamico ad assorbimento

### 3.6 Tipologia di impianti refrigeratori

Gli impianti di refrigerazione possono essere classificati in base a vari criteri:

- ciclo termodinamico;
- serbatoio freddo e caldo con cui la macchina interagisce termicamente;
- tipologia di energia primaria utilizzata;
- fluido termovettore impiegato;
- servizio impiantistico svolto:
  - solo riscaldamento;
  - solo produzione di acqua calda sanitaria;
  - riscaldamento e produzione di acqua calda sanitaria.

In base al ciclo termodinamico, e quindi al principio di funzionamento, si distinguono:

- ✓ Macchine a compressione di vapore:
  - ad azionamento elettrico (EHP, ECH)
  - con motore endotermico (GHP, GCH)
- ✓ Macchine ad azionamento termico:
  - ad assorbimento (AHP, ACH)
  - ad adsorbimento (poco diffuse; per brevità non saranno trattate, così come i sistemi per il Dessicant Evaporative cooling, DEC)

In base alla sorgente esterna ed al fluido riscaldato/raffreddato, si possono avere i seguenti casi:

**Sorgente esterna**  
ARIA/ACQUA/TERRENO

**Fluido termovettore  
(riscaldato/raffreddato)**  
ARIA/ACQUA

### 3.7 Classificazione delle macchine a compressione di vapore in base alla sorgente o pozzo di calore esterno

Classificazione delle macchine a compressione di vapore può essere fatta in base alla sorgente o pozzo di calore esterno, o in altre parole l'ambiente esterno dove l'energia viene scambiata: ARIA / ACQUA / TERRENO (Figura 3.8).

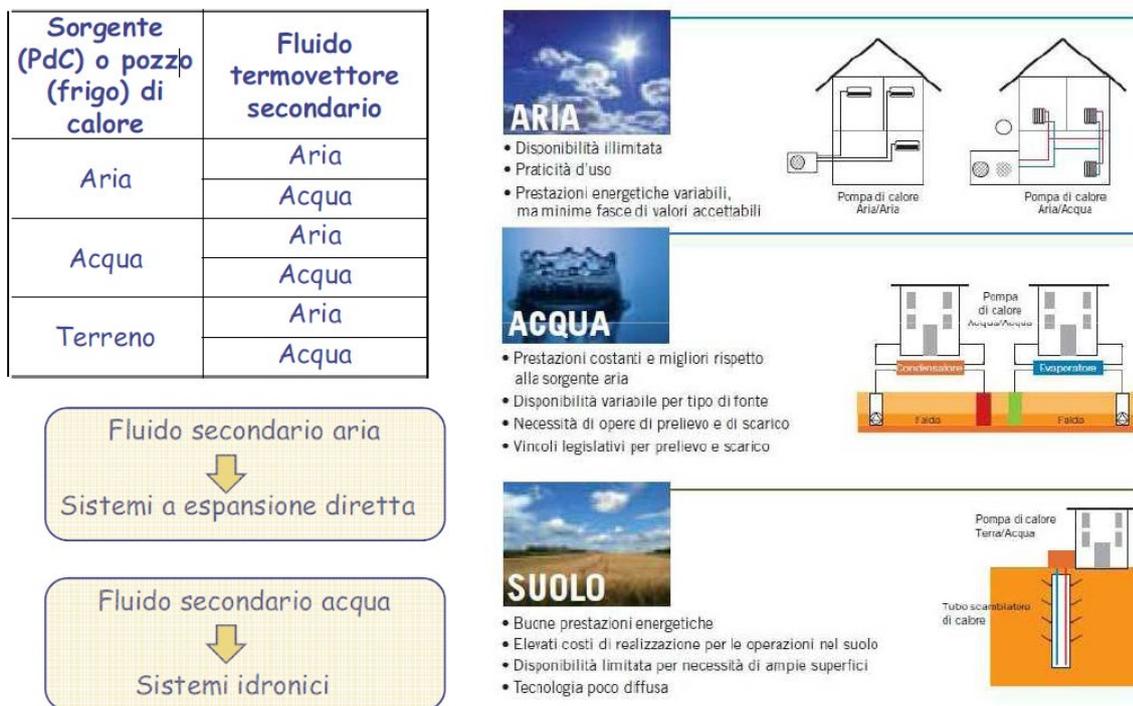


Figura 3.8. Classificazione delle macchine a compressione di vapore in base alla sorgente o pozzo di calore esterno.

Un'ulteriore distinzione tra gli impianti di condizionamento si può fare in base al fluido secondario che trasporta l'energia all'interno dell'abitazione.

Se l'impianto di condizionamento di una casa è costituito da un sistema di unità interne (split), all'interno degli split circola un fluido termovettore. Ogni split è costituito da una ventola che forza la circolazione dell'aria interna alla stanza a lambire uno scambiatore di calore, contenente il fluido termovettore dell'impianto di condizionamento. In tal modo l'aria interna della stanza viene raffreddata o riscaldata in base al tipo di funzionamento dell'impianto di condizionamento (rispettivamente l'impianto sta raffreddando oppure riscaldando). In questo caso l'impianto di climatizzazione è una pompa di calore Aria/Aria. Questi sistemi sono definiti ad "espansione diretta" (split, multisplit, VRV/VRF).

Se invece la pompa di calore che climatizza l'abitazione condiziona un fluido termovettore secondario costituito da acqua, il quale viene inviato nei vari scambiatori collocati nelle varie stanze dell'abitazione. Questi ultimi scambiatori raffreddano o riscaldano l'aria interna alle stanze. In questo caso l'impianto di condizionamento dell'abitazione si dice costituito da una pompa di calore Aria/Acqua. Questi ultimi sistemi sono definiti idronici (ad acqua).

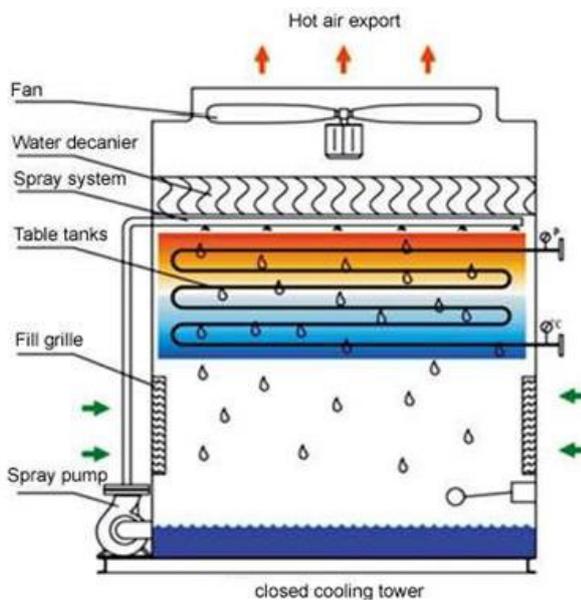
Le Caratteristiche dei sistemi sopradescritti sono:

- semplicità di installazione
- forte dipendenza delle prestazioni dalle condizioni climatiche, sia in inverno che in estate in inverno, problemi di formazione di brina all'evaporatore (sbrinamento ad inversione di ciclo e/o con batterie elettriche)
- ingombro e rumorosità dell'unità esterna

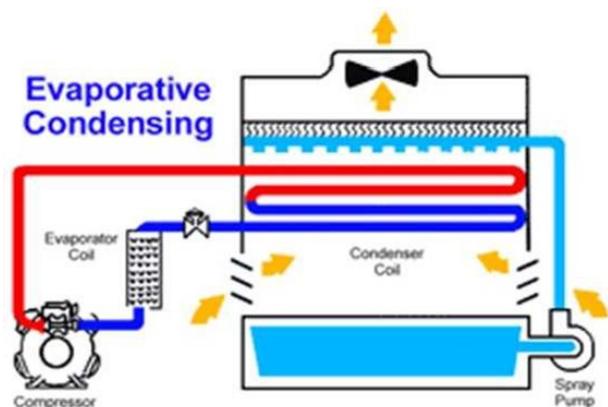
Per quanto riguarda gli impianti di taglia medio/grande, l'acqua è la sorgente esterna di elezione. L'impianto è più costoso, ma le prestazioni sono superiori e meno sensibili alle condizioni climatiche esterne.

Per la refrigerazione, l'alternativa all'acqua di falda, fiume, lago o mare è l'acqua di ricircolo, raffreddata con torri evaporative. Analoghe considerazioni valgono per l'impiego del terreno (o, per l'inverno, di acque termali) come sorgente termica. A parità di temperatura dell'aria ambiente, si può raffreddare meglio l'acqua di condensazione, raggiungendo  $T$  più basse (se il processo fosse perfettamente adiabatico, in teoria si potrebbe far uscire l'acqua ad una  $T = T_{bu}$  dell'aria). Gli inconvenienti sono dovuti alla necessità del reintegro dell'acqua che evapora. Ciò comporta un aumento del consumo di acqua da trattare chimicamente anche per evitare la proliferazione batterica

Possibile anche l'uso di torri a circuito chiuso, in cui il circuito dell'acqua di condensazione rimane separato dall'acqua di torre; si perde in efficienza, ma si evita di contaminare il circuito dell'acqua di condensazione. Oppure si utilizzano condensatori evaporativi, in cui nella torre viene direttamente raffreddato il refrigerante.



**Figura 3.9. Schema di torre evaporativa a circuito chiuso**



**Figura 3.10. Schema di condensatore evaporativo**

### 3.8 Pompe di calore e macchine frigorifere a compressione di vapore: macchine ad azionamento elettrico (EHP)

Per la climatizzazione estiva e la refrigerazione, le macchine frigorifere a compressione di vapore azionate elettricamente rappresentano la tecnologia di riferimento.

Per la produzione di energia termica (riscaldamento, produzione di acqua calda sanitaria, usi industriali) la pompa di calore rappresenta invece una soluzione potenzialmente in grado di assicurare una maggiore efficienza energetica rispetto a quella più diffusa e convenzionale, rappresentata dalle caldaie alimentate da combustibile fossile.

La scelta della taglia della pompa di calore è importante perché influisce:

- sulla frazione di energia che potrà essere coperta dalla macchina, a fronte di quella che dovrà essere fornita dal sistema di integrazione (back-up: caldaia, resistenze elettriche), meno efficiente: taglia maggiore comporta minori integrazioni;
- sul numero di ore di funzionamento a carico parziale e quindi sull'efficienza media stagionale: taglia maggiore comporta più ore di esercizio a carico parziale, con conseguente possibile penalizzazione dell'efficienza.

Ovviamente, il secondo aspetto è particolarmente rilevante in assenza di sistemi di regolazione efficienti (ovvero, in caso di parzializzazione con funzionamento ON/OFF, oppure strozzamento del compressore, etc.). Viceversa, l'uso di inverter permette di regolare la velocità del compressore, e quindi la potenza frigorifera, senza penalizzare troppo il COP della macchina, in un ampio intervallo di valori della potenza richiesta, limitando la parzializzazione di tipo dissipativo a poche ore di funzionamento, caratterizzate, tra l'altro, da una bassa richiesta di energia e quindi da una minore incidenza sul consumo complessivo stagionale. Risultati simili possono ottenersi con la suddivisione della potenza installata su più macchine, oppure con l'uso di gruppi con più compressori. Al fine di aumentare l'efficienza di sistemi a pompa di calore, si possono altresì implementare le seguenti tecniche: ridurre la temperatura di mandata dell'impianto (ad ex.: uso di impianti a pannelli radianti a pavimento); cercare sorgenti esterne a temperatura più alta possibile, ad ex.:

- flussi di scarto (aria di ventilazione)
- terreno, acqua di falda (sorgenti "geotermiche")
- acque superficiali: laghi, corsi d'acqua
- Fattore di carico della macchina:
- uso di inverter, suddivisione della potenza installata su più macchine
- necessità di sbrinamento della batteria esterna (nel caso di pompe di calore evaporanti in aria)

Si possono utilizzare sorgenti termiche a bassa entalpia come schematizzate nella Figura 3.11. Per tale tipo di soluzione gli extra-costi sono molto variabili, ma mediamente si aggirano intorno ad 1/3 del costo dell'impianto tradizionale, in buona misura dovuti alle opere di posa delle tubazioni esterne.

Per sonde orizzontali è necessaria in media una superficie di terreno pari a 2÷2,5 volte l'area netta da riscaldare, per il solo riscaldamento, o 3÷3,5 volte l'area netta da riscaldare se è previsto anche il raffrescamento estivo; il costo per la posa delle tubazioni è dell'ordine di 20-40 € per m<sup>2</sup> di terreno da sbancare. Per sonde verticali, il costo è compreso tra 40 e 65 € per metro di profondità (tubi a U o a doppia U)

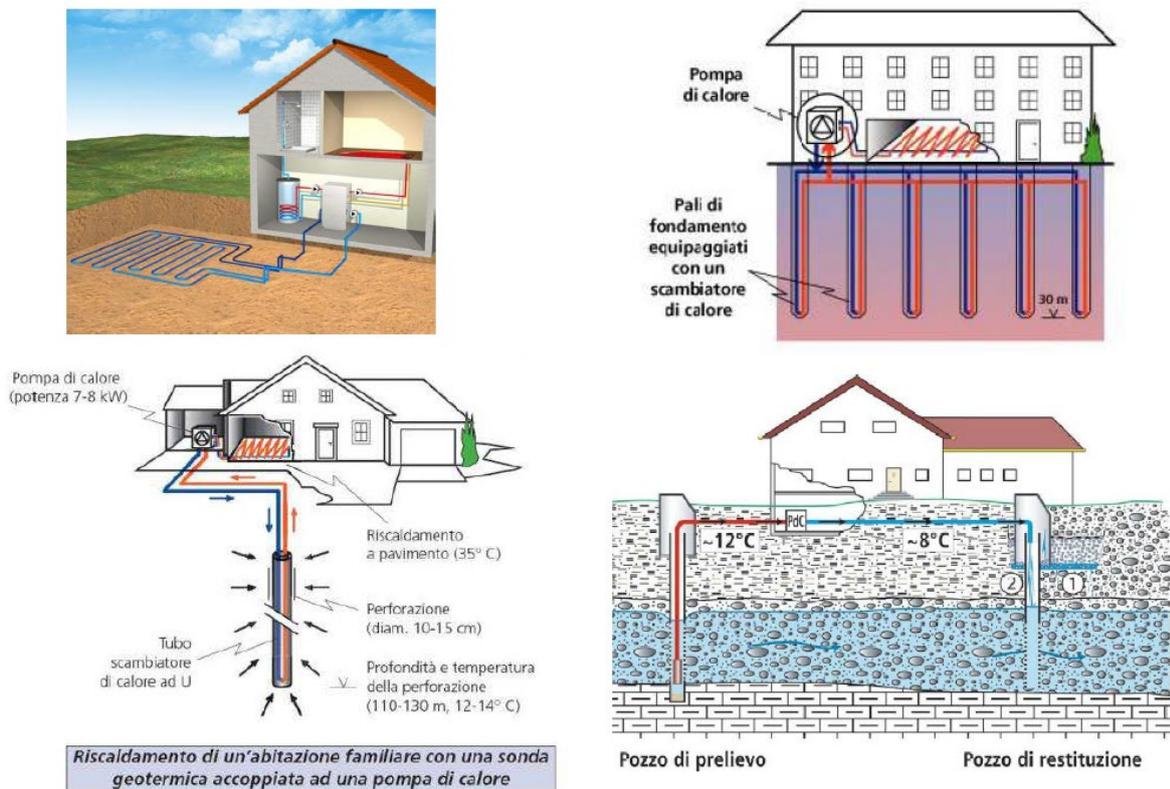


Figura 3.11. Uso di sorgenti geotermiche a bassa entalpia.

### 3.9 Impianti Variable Refrigerant Volume (VRV) o Variable Refrigerant Flow (VRF)

Gli impianti VRV o VRF sono dei sistemi ad espansione diretta, cioè sono caratterizzati dall'assenza di fluido termovettore intermedio. Questo determina un miglioramento del COP (a parità di ogni altra condizione). Inoltre la regolazione della potenza frigorifera avviene mediante modulazione della portata volumetrica del refrigerante (compressore ad inverter), che espande direttamente negli ambienti da servire. Il sistema è infatti formato da una unità esterna, dotata di compressore e di batteria di scambio in grado di funzionare indifferentemente da condensatore e da evaporatore, a cui sono collegate, mediante tre tubi, una serie di unità interne dotate di ventilatore, batteria di scambio, valvola termostatica elettronica e valvola di deviazione a cassetto. Ogni unità interna ha una valvola di controllo del refrigerante.

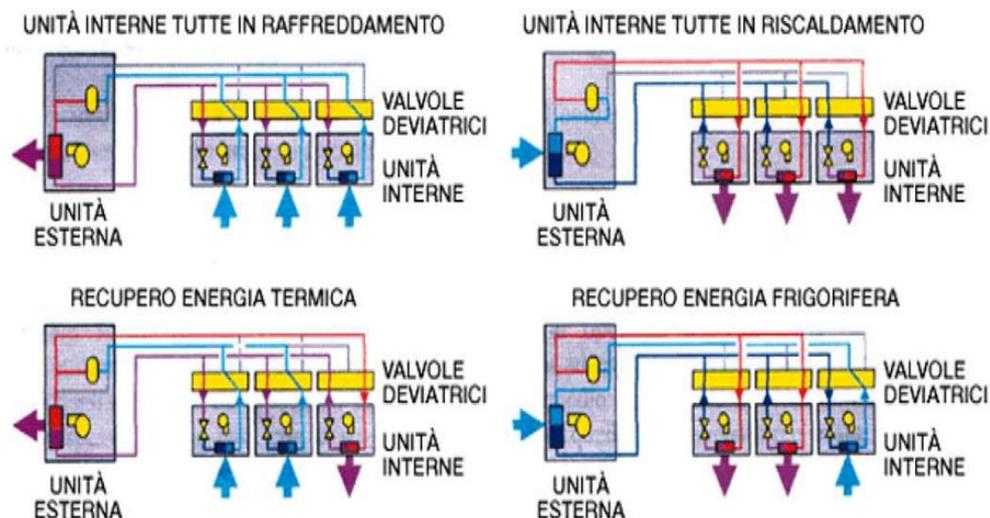


Figura 3.12. Schemi di funzionamento.

Con riferimento alla figura Figura 3.12, quando tutte le unità interne lavorano in raffreddamento l'unità esterna funge da condensatore, quelle interne da evaporatore e vengono utilizzate solamente due delle tre tubazioni.

Qualora parte delle unità interne debbano lavorare in riscaldamento, ma il carico predominante sia quello in raffreddamento, si attua il recupero di energia termica (solo in caso di impianti a 3 tubi): il vapore surriscaldato in uscita dal condensatore viene inviato parte all'unità esterna, che funge ancora da condensatore, e parte alle unità interne in riscaldamento, attraverso il terzo tubo dell'impianto.

Le batterie delle unità interne lavorano anch'esse da condensatore ed il liquido ad alta pressione in uscita da esse viene inviato, assieme a quello proveniente dalla batteria dell'unità esterna, alle batterie delle altre unità interne con funzione di evaporatore.

Quando i carichi sono contrapposti, ma la predominanza è in riscaldamento, vi è il recupero di energia frigorifera (solo in caso di impianti a 3 tubi). Il vapore surriscaldato in uscita dal compressore viene inviato esclusivamente alle batterie delle unità interne, con funzione di condensatore. Il liquido attraversa le valvole termostatiche, con riduzione di pressione, e viene inviato parte alla batteria dell'unità esterna, che funge da evaporatore, e parte alle batterie delle unità in raffreddamento, per poi ricongiungersi, attraverso la terza tubazione, sulla linea di aspirazione del compressore.

Quando, infine, tutte le unità interne lavorano in pompa di calore, il sistema torna a funzionare come un normale multi-split, impiegando due soli tubi con la batteria esterna in funzione di evaporatore e le batterie interne in funzione di condensatore.

In conclusione, per i sistemi VRV o VRF si riportano alcune considerazioni riepilogative:

- ✓ Si deve sempre cercare di lavorare tra sorgenti termiche con la minima differenza di temperatura possibile;
- ✓ l'impiego, in estate, di acqua di torre è certamente opportuno, in particolare per potenze elevate (oltre i 1000 kW): il costo dell'impianto è maggiore di circa il 20%, ma il COP medio può essere dal 50 al 100% più elevato;
- ✓ l'impiego di inverter comporta maggiori investimenti dell'ordine del 25%, mentre per un "dual compressor" il "delta" è del 10% circa: per sistemi da non parzializzare eccessivamente, può essere una valida alternativa;
- ✓ i sistemi polivalenti sono validi quando ci sono importanti richieste contemporanee di energia frigorifera e calore a bassa temperatura (post-riscaldamento, acqua calda sanitaria);
- ✓ come alternativa ai polivalenti idronici classici, i sistemi VRV (o VRF) possono essere interessanti, soprattutto per impianti di piccola e media taglia (< 1 MWf); in altri casi, va valutata la convenienza.

**CLASSIFICAZIONE DEGLI IMPIANTI FRIGORIFERI**

TIPO		Temperatura minima [°C]	Pressione alla temperatura minima [bar]	Potenza frigorifera [kW]
A compressione di gas (aria)		-25	1	10
A compressione di vapore	Ciclo semplice	-25	> 1	Con compressore volumetrico <ul style="list-style-type: none"> <li>• 0.1+30 ermetico</li> <li>• 30+250 semiermetico</li> <li>• 250+500 aperto</li> <li>• 400+3000 a viti</li> <li>• 3+350 rotativo</li> </ul> Con compressore centrifugo <ul style="list-style-type: none"> <li>• 300+6000 chiuso</li> <li>• 300+30000 aperto</li> </ul>
	Ciclo a doppia compressione e doppia laminazione	-60		
	Cicli in cascata	-150		
A compressione di vapore d'acqua	Ciclo semplice	0	0.006	30+3000
	In salamoia	-20	0.0013	
Ad assorbimento (fluido frigorifero + solvente)	H <sub>2</sub> O/LiBr	0	0.01	350+5000
	NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O	-60	0.2	5000+10000
Ad effetto termoelettrico (Peltier)		-103	-	< 7

**Figura 3.13. Tipologie di impianti frigoriferi.**

## 4 Indagine bibliografica sulle metodologie per l'integrazione di PCM in refrigeratori di tipo commerciale e selezione della tecnica più promettente

### 4.1 Generalità

In letteratura esistono svariati lavori riguardanti l'impiego di materiali a cambiamento di fase (PCM) all'interno di macchine di refrigerazione, sia per applicazioni relative al condizionamento dell'aria in ambienti interni residenziali o all'interno di veicoli per il trasporto di persone, sia nel caso di macchine utilizzate nell'ambito della refrigerazione degli alimenti. In questo contesto, i vari lavori che negli ultimi anni si sono occupati dell'integrazione di PCM in macchine per la refrigerazione hanno come obiettivo la ricerca di soluzioni progettuali energeticamente più efficienti e con un minore impatto ambientale rispetto alle soluzioni tradizionali. Inoltre, negli ultimi anni sono state anche analizzate soluzioni innovative con PCM integrato aventi come obiettivo la fruibilità e la trasportabilità del sistema di refrigerazione, oltre all'efficienza energetica e l'impatto ambientale. I suddetti obiettivi non possono essere raggiunti senza un'opportuna selezione dei materiali a cambiamento di fase da impiegare per ogni specifica applicazione, in funzione delle loro caratteristiche termofisiche come la temperatura di cambiamento di fase ed il calore latente di solidificazione, e delle loro caratteristiche chimiche di stabilità ai ripetuti cicli termici di fusione/solidificazione. Infatti, in ogni applicazione dove sono impiegati uno o più PCM è opportuno effettuare una completa caratterizzazione delle proprietà termofisiche e chimiche dei PCM, e di come tali proprietà si modificano con il tempo ed i cicli termici, al fine di scongiurare una degradazione non prevista delle caratteristiche termofisiche dei PCM, che non solo potrebbe azzerare i benefici legati alloro utilizzo, ma che potrebbe addirittura compromettere seriamente il funzionamento del sistema in cui il PCM è integrato.

Per quanto concerne l'integrazione di PCM in sistemi di refrigerazione, possiamo distinguere essenzialmente due importanti categorie di applicazioni, in base a come viene integrato il PCM nel sistema. La prima categoria è quella in cui rientrano le applicazioni con il PCM integrato nell'evaporatore, mentre la seconda è quella relativa alle applicazioni in cui il PCM è integrato nel condensatore. Alla prima categoria appartiene gran parte dei lavori riguardanti l'integrazione di PCM in sistemi di refrigerazione per alimenti, tipo frigoriferi e congelatori (freezer). Rispetto ai sistemi tradizionali, i sistemi con PCM integrato nell'evaporatore sono generalmente caratterizzati da basse fluttuazioni della temperatura all'evaporatore, da una maggiore inerzia dell'intero sistema in risposta alle fluttuazioni dei carichi, e da una più alta temperatura al condensatore, mentre, relativamente ai sistemi in cui il PCM è integrato al condensatore, questi sono generalmente caratterizzati da un COP più alto, da un minor consumo di energia primaria, da temperature e pressioni al condensatore più basse, e da un numero di cicli on-off del compressore sensibilmente più alto.

Nel prosieguo è descritto un recente lavoro in cui è analizzato un caso rappresentativo di sistema di refrigerazione con PCM integrato all'evaporatore, ed un altro con PCM integrato nel condensatore, in due paragrafi separati. Entrambi gli esempi sono relativi a sistemi di refrigerazione per il condizionamento ambientale all'interno di edifici.

### 4.2 Caso con PCM integrato nell'evaporatore

Gli autori Khalifa e Koz [27] hanno modellato e analizzato numericamente e sperimentalmente la solidificazione del PCM in un sistema di raffrescamento ambientale per un ambiente lavorativo di tipo "micro", in cui lo scambiatore di calore dell'evaporatore è immerso in un materiale a cambiamento di fase. Un sistema di raffrescamento ambientale di tipo "micro", o di tipo personale, è un sistema progettato per fornire energia refrigerante limitatamente alla postazione o allo spazio occupato da una singola persona all'interno di un ambiente dove, al fine di limitare i consumi energetici, il set-point della temperatura del termostato è impostato a livelli troppo alti per garantire un confort adeguato agli occupanti. Lo sviluppo di questo tipo di sistemi di refrigerazione, oltre ad avere come obiettivo il risparmio energetico, si fonda anche sul fatto che il confort termico incide in maniera notevole sulle performance dei lavoratori, e che le condizioni di confort possano variare anche tanto da persona a persona.

Il lavoro di questi autori si è basato su stime secondo cui, in un ufficio dove il set-point al termostato è stato portato da 22-23°C a 26-27°C per risparmiare energia, una potenza refrigerante di 50-60 W erogata tramite un flusso d'aria ad una determinata portata verso una postazione è sufficiente per garantire il confort termico alla persona che occupa quella postazione. Il problema è che, in generale, in un edificio adibito a uffici buona parte di uffici e delle postazioni si trovano in spazi interni non collegati all'ambiente esterno, in cui sistemi di raffrescamento di tipo personale, basati sulla tecnologia convenzionale a compressione di vapore, da un lato rimuoverebbero calore dalla postazione verso cui sono puntati, e dall'altro aggiungerebbero ancora più calore di quello rimosso nelle immediate vicinanze della stessa postazione, il che si traduce nel fatto che, nelle dette condizioni, utilizzando un sistema di refrigerazione personale con tecnologia tradizionale non è possibile raggiungere il confort termico. Inoltre, nelle suddette condizioni, la presenza del compressore nelle immediate vicinanze delle postazioni aumenterebbe il livello del rumore nell'ambiente di lavoro.

L'idea dei due autori, al fine di evitare i suddetti problemi, è stata quella di far funzionare il sistema a compressione di vapori di notte invece che di giorno, accumulando l'energia refrigerante prodotta la notte tramite PCM per poi utilizzarla il giorno successivo. In tale scenario, per far sì che un sistema di raffrescamento di tipo personale possa ripristinare le condizioni di confort durante il giorno, i due autori hanno stimato che la temperatura di transizione del PCM debba essere inferiore ai 18°C, e non inferiore a 15°C per evitare la formazione di condensa. La scelta degli autori è ricaduta su un PCM commerciale di tipo paraffinico con una temperatura di solidificazione di 16°C. L'utilizzo del sistema a compressione dei vapori durante la notte comporterebbe anche dei benefici legati al fatto che di notte si ha una temperatura ambiente più bassa, e nel caso in cui si possa optare per tariffe elettriche off-peak ridotte.

La Figura 4.1 mostra uno schema del sistema di raffrescamento a compressione di vapore con lo scambiatore di calore/evaporatore immerso nel PCM analizzato dagli autori. Durante il giorno, l'aria calda viene fatta passare attraverso dei canali interni al PCM in modo che possa raffreddarsi, ed indirizzata verso la postazione da raffreddare, tramite un semplice e silenzioso ventilatore a basso consumo, evitando pertanto fastidiosi rumori dovuti al compressore e di rilasciare il calore smaltito dal condensatore negli ambienti interni durante le ore diurne.

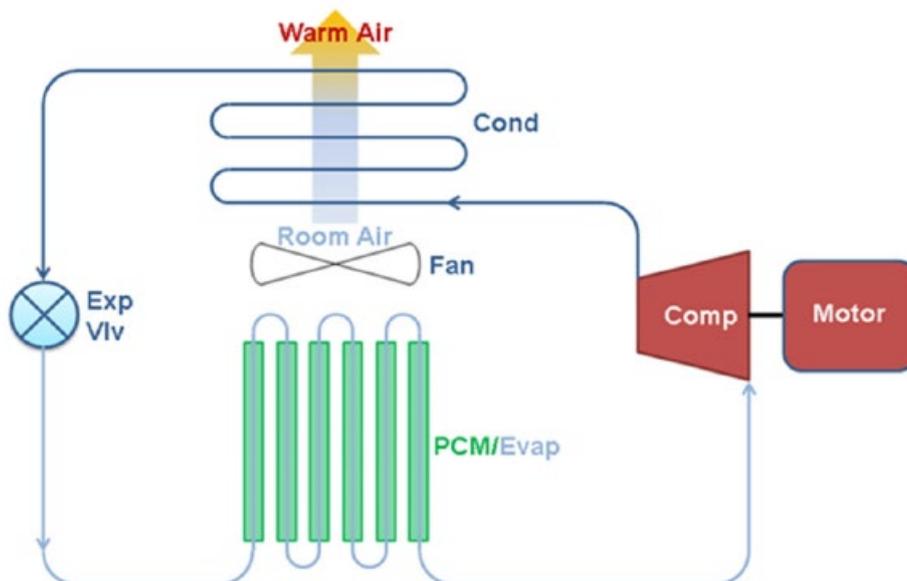
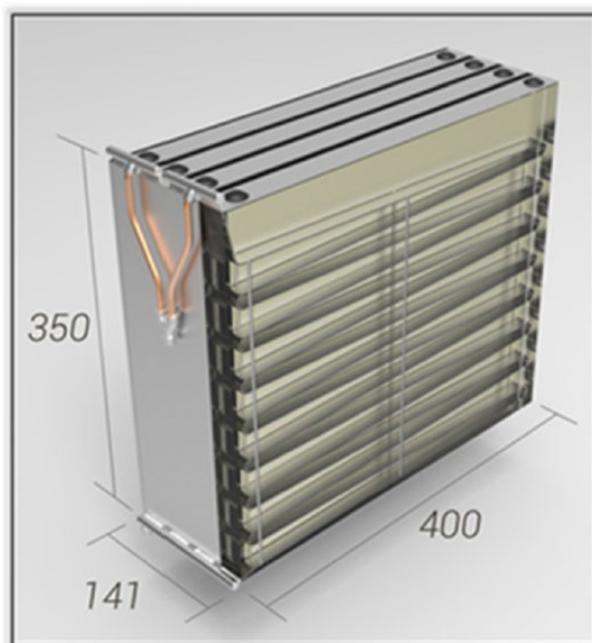


Figura 4.1. Sistema di raffrescamento a compressione di vapore con evaporatore immerso nel PCM [27].

La Figura 4.2 mostra la soluzione compatta adottata dagli autori per la realizzazione del sistema PCM/evaporatore. Lo scambiatore di calore immerso nel PCM consente di ottimizzare lo scambio termico tra il fluido refrigerante all'interno dei tubi dell'evaporatore e il PCM, mentre lo scambio termico tra il PCM e

L'aria da raffrescare durante le ore diurne è ottimizzata attraverso la realizzazione di micro-canali multi-pass tra le barre di PCM. Al fine di fornire 50-60 W di potenza refrigerante per circa nove ore durante ciascuna giornata lavorativa, ovvero per accumulare circa 500-600 W-h di energia refrigerante durante le ore notturne, gli autori hanno calcolato che il sistema di refrigerazione a compressione di vapore debba erogare 60-70W di potenza refrigerante in 8-9 ore durante la notte. Per realizzare questo sistema, gli autori hanno utilizzato un compressore scroll (1.5 cm<sup>3</sup>/giro), e usato il refrigerante R1233zd a basso impatto ambientale.



**Figura 4.2. Sketch del sistema evaporatore/PCM (dimensioni in mm) [27].**

Infine, gli autori riportano che il sistema da loro progettato non riesce a garantire la piena evaporazione del refrigerante nell'evaporatore durante tutta la durata prevista della fase di caricamento notturna del PCM.

#### **4.3 Caso con PCM integrato nel condensatore**

Anche gli autori Dhumane *et al.* [28] [29] hanno progettato e analizzato un sistema per il "personal cooling", basato però sull'impiego di PCM al condensatore e non all'evaporatore. Nel loro lavoro è riportato che l'utilizzo di tale tipologia di sistema di refrigerazione, oltre a poter consentire il pieno soddisfacimento del confort termico per tutti gli occupanti di un determinato ambiente, e ciò appunto attraverso l'impiego di sistemi di refrigerazione personalizzabili, può comportare un notevole risparmio energetico (circa 10%) per ogni grado Celsius in più al termostato del sistema di condizionamento centralizzato. Gli autori, inoltre, si soffermano su quelli che ad oggi sono i sistemi per il "personal cooling" ed il "personal heating" più utilizzati, ovvero sui sistemi più utilizzati per modificare le condizioni termiche in uno spazio limitato intorno a coloro che ne fanno uso, come ad esempio i ventilatori, i ventilatori con acqua vaporizzata, le stufette, e anche sistemi come gli scaldaletto, elencandone vantaggi e svantaggi.

La Figura 4.3 mostra uno sketch del sistema di personal cooling portatile sviluppato dagli autori, che rappresenta una specie di assistente personale capace di erogare energia refrigerante a comando mediante getti d'aria raffreddata controllati elettronicamente per un periodo di un paio d'ore circa. Secondo gli autori, l'utilizzo di tali sistemi in un edificio potrebbe compensare un aumento della temperatura al termostato del sistema di condizionamento centralizzato di 2.2°C, garantendo condizioni di confort simili se non addirittura migliori rispetto ai sistemi centralizzati, con un conseguente notevole risparmio energetico, dal 10% fino al 30%, in funzione delle condizioni climatiche.

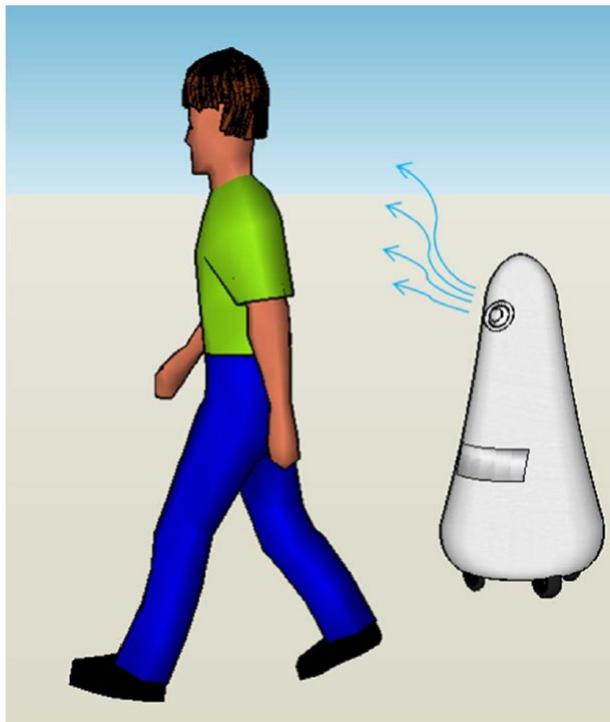
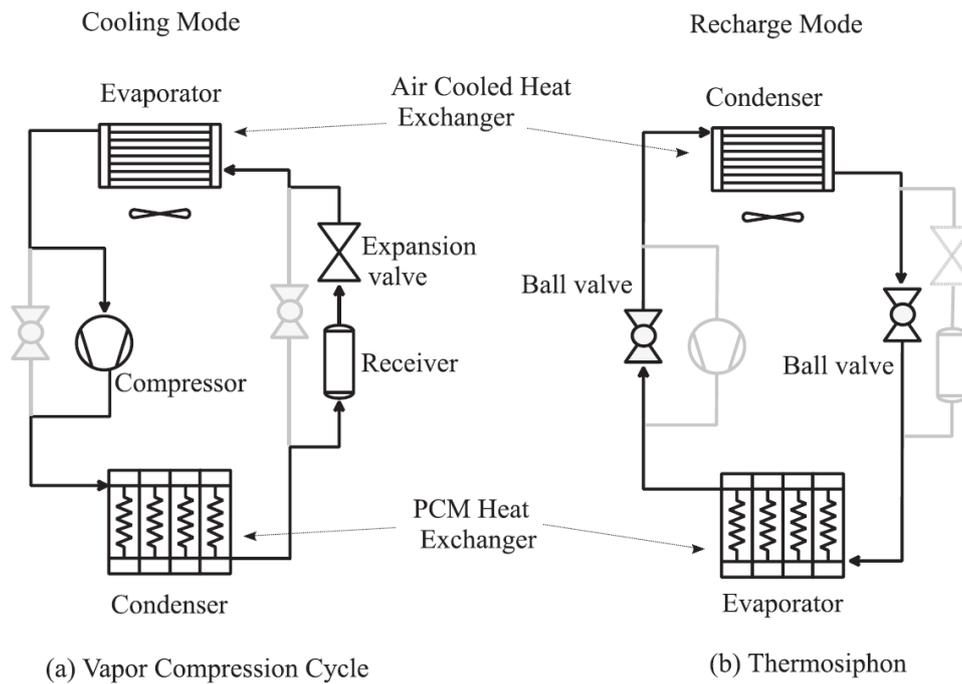
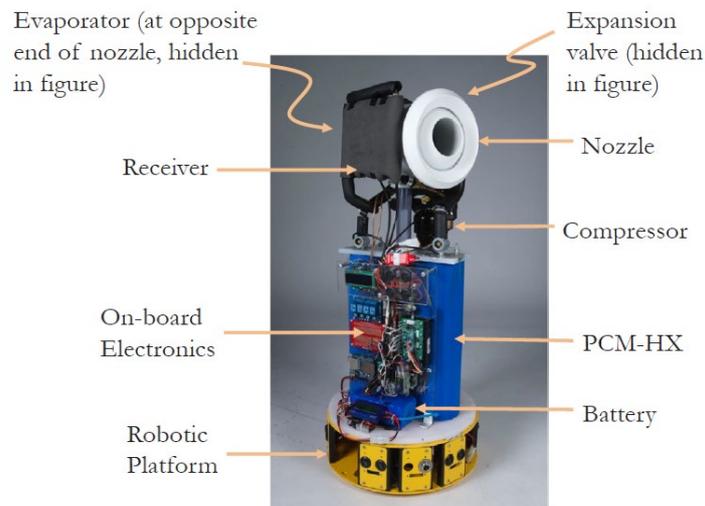


Figura 4.3. Sketch del sistema di personal cooling portatile [28].

In Figura 4.4 si riportano gli schemi di funzionamento del sistema di personal cooling, ovvero lo schema a sinistra relativo alla fase di raffreddamento in cui avviene lo scaricamento del PCM, e lo schema a destra relativo alla fase di in cui il PCM viene ricaricato. Con riferimento allo schema di sinistra relativo alla fase di raffreddamento ovvero alla fase di scaricamento del PCM, in questo caso il funzionamento del sistema è quello tipico dei sistemi di raffreddamento a compressione di vapori, con il refrigerante (R-134a) che a valle del compressore attraversa il condensatore, costituito da tubi elicoidali immersi in un contenitore riempito con un PCM commerciale di tipo paraffinico con temperatura di solidificazione di 37°C, condensando e cedendo calore al PCM, quindi senza rilasciare calore nell'ambiente esterno (gli autori hanno anche testato un PCM che solidifica a 42°C e un altro che solidifica a 48°C). La fase di raffreddamento termina quando il PCM si è completamente scaricato (sciolto). Lo schema a destra si riferisce alla fase in cui il PCM viene ricaricato, ovvero viene di nuovo solidificato, sfruttando l'effetto termosifone, per poterlo utilizzare nel ciclo di raffreddamento successivo. La fase di caricamento del PCM, che consiste semplicemente nel raffreddare il PCM, può essere realizzata rilasciando il calore del PCM nell'ambiente esterno o in quello interno all'edificio. Nel caso in cui il calore viene trasferito dal PCM all'ambiente interno all'edificio, gli autori hanno stimato una possibile riduzione del risparmio energetico tra l'8% e il 36%, in funzione della zona climatica. La Figura 4.5 mostra il prototipo di sistema di personal cooling portatile realizzato dagli autori.



**Figura 4.4. Schemi di funzionamento del sistema di personal cooling [29].**



**Figura 4.5. Prototipo del sistema di personal cooling portatile [29].**

Infine, gli autori Qiao *et al* hanno pubblicato recentemente un lavoro [30] in cui hanno analizzato 5 scambiatori differenti per il condensatore del sistema in Figura 4.5. La Figura 4.6 mostra delle foto degli scambiatori analizzati

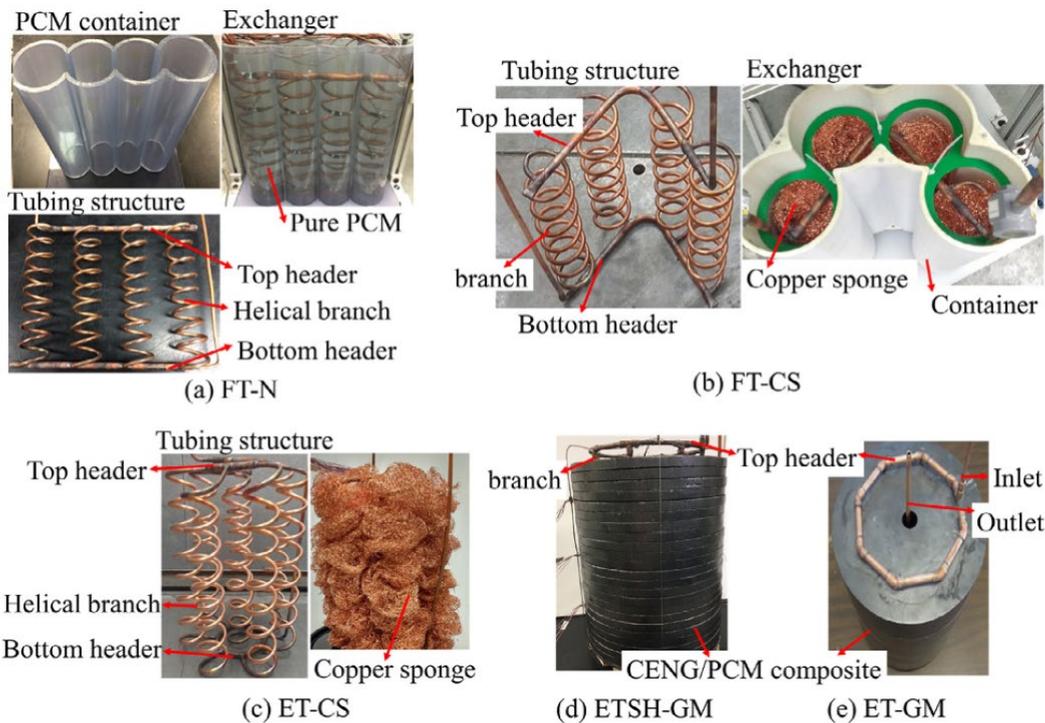


Figura 4.6. Foto degli scambiatori analizzati [30].

#### 4.4 Ulteriori considerazioni sugli esempi riportati nei paragrafi precedenti

Gli esempi descritti nei paragrafi precedenti rappresentano gli studi più avanzati tra i pochi che attualmente si possono trovare in letteratura in cui il PCM è integrato in un componente principale di un sistema per il personal cooling, ovvero in cui il PCM è integrato in uno dei componenti principali per la realizzazione del ciclo termodinamico per la produzione del freddo. Tali soluzioni tecnologiche, chiaramente differenti rispetto ai tanti casi che si possono trovare in letteratura in cui il PCM è inserito nel case del refrigeratore per accumulare energia refrigerante dall'aria fresca, e anche rispetto ai tanti casi in cui il PCM è inserito nel circuito idronico del refrigeratore per accumulare acqua fredda, hanno grandi potenzialità poiché permettono di massimizzare la trasmissione del calore da e verso il PCM sfruttando gli scambiatori di calore relativi ai sistemi di condensazione e di evaporazione.

Tuttavia, nonostante le grandi potenzialità, occorre fare ancora molto lavoro per individuare e testare differenti soluzioni tecnologiche, sia in termini di componenti e materiali (PCM, evaporatore, condensatore, ecc.) che di processo, in questo caso il riferimento è soprattutto al processo di ricarica del PCM, che permettano di massimizzare l'efficienza sia della fase di caricamento che di scaricamento di energia refrigerante del PCM, e quindi di minimizzare la quantità di PCM da integrare nel sistema di personal cooling.

Nelle prossime due annualità saranno analizzate e messe a punto soluzioni innovative, di tipo trasportabile, per sistemi di raffrescamento commerciali per ambienti interni di edifici, basate sull'integrazione di PCM. All'uopo saranno individuate e testate numericamente e sperimentalmente sia soluzioni con PCM all'evaporatore che soluzioni con PCM al condensatore.

## 5 Conclusioni

Nel presente report sono dettagliate le attività svolte durante il primo anno del Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 per quanto concerne l'analisi numerica e sperimentale di soluzioni innovative basate sull'utilizzo di PCM al fine di migliorare le performance di refrigeratori di tipo commerciale. La prima parte del report è dedicata a un'analisi dello stato dell'arte relativo all'impiego di materiali a cambiamento di fase (PCM) per l'accumulo di energia refrigerante, condotta al fine di identificare le applicazioni più

frequenti e i materiali più utilizzati. Nella seconda parte vengono riepilogate le caratteristiche principali delle varie tipologie di refrigeratori commerciali utilizzati a livello residenziale. Infine, nella terza e ultima parte vengono riportate le risultanze di un'indagine bibliografica sulle metodologie per l'integrazione di PCM in sistemi di refrigerazione di tipo commerciale. Nella terza parte del report, inoltre, sono anche specificate le tipologie di soluzioni innovative basate sull'integrazione di PCM in sistemi commerciali che saranno analizzate sia numericamente che sperimentalmente nel corso del secondo e del terzo anno del piano triennale. In particolare, nel corso delle prossime due annualità saranno analizzate e messe a punto soluzioni innovative, di tipo trasportabile, per sistemi di raffrescamento commerciali per ambienti interni di edifici, basate sull'integrazione di PCM, analizzando numericamente e sperimentalmente sia soluzioni con PCM all'evaporatore che soluzioni con PCM al condensatore.

## 6 Bibliografia

- [1] Heckenkamp J, Baumann H. Latentwärmespeicher. Sonderdruckaus Nachrichten 1997;11:1075–81..
- [2] Sharma SD, Kitano H, Sagara K. "Phase change materials for low temperature solar thermal applications". Res. Rep. Fac. Eng. Mie Univ 2004:29..
- [3] Belton G, Ajami F. Thermochemistry of salt hydrates. Pennsylvania Univ., Philadelphia (USA): Towne School of Civil and Mechanical Engineering; 1973..
- [4] Mehling H, Cabeza LF. Phase change materials and their basic properties. In: Paksoy HO, editor. Thermal energy storage for sustainable energy consumption: fundamentals, case studies and design. Kluwer Academic Publishers Group; 2007. p. 257–78..
- [5] Mehling H, Cabeza LF. Heat and cold storage with PCM. Berlin: Springer; 2008..
- [6] Hawes DW, Feldman D, Banu D. Latent heat storage in building materials. Energy Build 1993;20(1):77–86..
- [7] Regin AF, Solanki SC, Saini JS. Heat transfer characteristics of thermal energy storage system using PCM capsules: a review. Renew Sustain Energy Rev 2008;12(9):2438–58..
- [8] Feldman D, Shapiro MM, Banu D. Organic phase change materials for thermal energy storage. Solar Energy Materials 1986;13(1):1–10 Dieckmann JH. Latent heat storage in concrete. Germany: University of Kaiserslautern; 2006 <http://www.eurosolar.org> [accessed].
- [9] Inoue T, Hisatsugu Y, Ishikawa R, et al. Solid–liquid phase behavior of binary fatty acid mixtures: 2. Mixtures of oleic acid with lauric acid, myristic acid, and palmitic acid. Chem Phys Lipids 2004;127(2):161–73..
- [10] Solé A, Neumann H, Niedermaier S, et al. Stability of sugar alcohols as PCM for thermal energy storage. Sol Energy Mater Sol Cells 2014;126:125–34..
- [11] Kenisarin MM. High-temperature phase change materials for thermal energy storage. Renew Sustain Energy Rev 2010;14(3):955–70.
- [12] Dincer I, Rosen M. Thermal energy storage: systems and applications. John Wiley & Sons; 2002..
- [13] Liu DY. Preparation and thermal property study of low temperature cool storage nanocomposite PCM [Doctoral dissertation]. Chongqing University; 2005..
- [14] Dimaano MNR, Watanabe T. The capric–lauric acid and pentadecane combination as phase change material for cooling applications. Appl Therm Eng 2002;22(4):365–77..
- [15] Dimaano MNR, Watanabe T. The capric–lauric acid and pentadecane combination as phase change material for cooling applications. Energy 2002;27(9):869–88..
- [16] Jianhong Liu, Ruihong Liu, Chaohui Wang, Yaning Liang. Thermodynamics test of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10H<sub>2</sub>O compound phase change energy storage system. Energy Conserv 2007;25(9):13–4..

- [17] Bo H, Gustafsson EM, Setterwall F. Tetradecane and hexadecane binary mixtures as phase change materials (PCMs) for cool storage in district cooling systems. *Energy* 1999;24(12):1015–28..
- [18] He B, Martin V, Setterwall F. Phase transition temperature ranges and storage density of paraffin wax phase change materials. *Energy* 2004;29(11):1785–804..
- [19] He B, Setterwall F. Technical grade paraffin waxes as phase change materials for cool thermal storage and cool storage systems capital cost estimation. *Energy Convers Manage* 2002;43(13):1709–23..
- [20] Xiaoyan Li. Preparation of PCM at air conditioning conditions and application foundation research [Doctor Thesis] Harbin (Heilongjiang, China): Harbin Institute of Technology; 2008..
- [21] Lorsch HG, Kauffman KW, Denton JC. Thermal energy storage for solar heating and off-peak air conditioning. *Energy Convers* 1975;15(1):1–8..
- [22] Hasnain SM. Review on sustainable thermal energy storage technologies, Part I: heat storage materials and techniques. *Energy Convers Manage* 1998;39(11):1127–38..
- [23] Royon L, Guiffant G. Heat transfer in paraffin oil/water emulsion involving sub-cooling phenomenon. *Energy Convers Manage* 2001;42(18):2155–61..
- [24] Shoutao Wang. Investigation on organic phase change materials in energy storage air conditioning system [Doctor Thesis] Dalian (Shenyang, China): Dalian Maritime University; 2008..
- [25] Sanaye S, Shirazi A. "Thermo-economic optimization of an ice thermal energy storage system for air-conditioning applications." *Energy Build* 2013;60:100–9..
- [26] Ahmad Abdalqader, Al-Dadah Raya, Mahmoud Saad – "Air conditioning and power generation for residential applications using liquid nitrogen" - *Appl Energy* 2016;184:630–40..
- [27] H. E. Khalifa, M. Koz, "Phase change material freezing in an energy storage module for a micro environmental control system", *Journal of Thermal Science and Engineering Applications*, 10 (2018), 061008-1.
- [28] R. Dhumane, J. Ling, V. Aute, R. Radermacher, "Portable personal conditioning systems: transient modeling and system analysis", *Applied Energy*, 208 (2017), pp. 390-401.
- [29] R. Dhumane, Y. Qiao, J. Ling, J. Muehlbauer, V. Aute, Y. Hwang, R. Radermacher, "Improving system performance of a personal conditioning system integrated with thermal energy storage", *Applied Thermal Engineering*, 147 (2019), pp. 40-51.
- [30] Y. Qiao, Y. Du, J. Muehlbauer, Y. Hwang, R. Radermacher, "Experimental study of enhanced PCM exchangers applied in a thermal energy storage system for personal cooling", *International journal of Refrigeration*, 102 (2019), pp. 22-34.