



Consiglio Nazionale delle Ricerche

Piano Annuale della Ricerca CNR PAR 2013-2014

III Accordo di Programma MSE/CNR

CONSUNTIVO DELLE ATTIVITÀ CNR

RELAZIONE TECNICA PROGETTO SOLAR

Dipartimento di Ingegneria,
ICT e Tecnologie per
l'Energia e i Trasporti

1 Aprile 2014
28 febbraio 2016

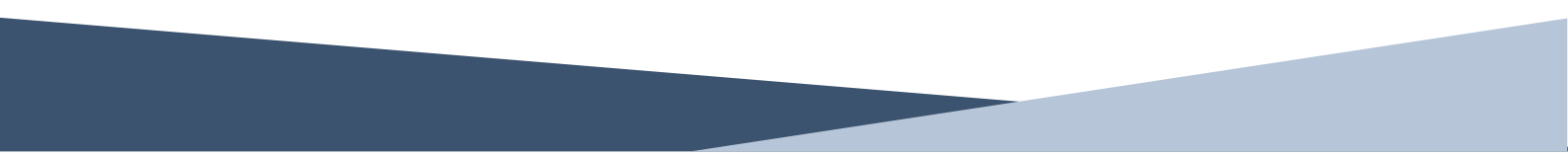
Il presente documento è stato creato dall'Unità di coordinamento del Dipartimento di Ingegneria, ICT e Tecnologie per l'Energia e i Trasporti con il contributo dei Coordinatori Scientifici di Progetto e dei Responsabili Amministrativi delle unità operative degli Istituti CNR e delle Università.

Si ringraziano tutti coloro che hanno attivamente e pazientemente collaborato . Un particolare ringraziamento va ai colleghi che operano negli uffici amministrativi degli Istituti CNR e delle Università.

Ideazione, realizzazione grafica e impaginazione a cura della sig.ra Silvia Presello.

La costruzione del documento in PDF è a cura della sig.ra Silvia Presello

Redazione finale delle tabelle amministrative riassuntive a cura della dott.ssa Valentina Cozza



Progetto:

Climatizzazione solare ad adsorbimento

Premessa

Il progetto è specificatamente mirato allo studio e sviluppo sperimentale di una nuova tipologia di impianti per il condizionamento degli ambienti che impiegano il calore "gratuito" prodotto da collettori solari termici per alimentare una macchina frigorifera ad adsorbimento di vapore d'acqua su solidi porosi. I precedenti anni di attività sono stati finalizzati alla realizzazione ed al miglioramento di un impianto di piccola taglia per la climatizzazione di un ambiente ad uso ufficio utilizzando una macchina ad adsorbimento gel di silice/acqua di tipo commerciale. Parallelamente, si è proceduto con la progettazione, realizzazione e prova al banco di un innovativo climatizzatore ad adsorbimento con potenza specifica volumica superiore a 7 kWf/m³ e COP superiore a 0.6, grazie all'impiego di materiali zeolitici di nuova generazione e componenti avanzati appositamente sviluppati da ITAE.

Le attività svolte nell'ambito del PAR 2013-2014 hanno riguardato, per il livello di sistema, la verifica prestazionale dell'impianto di solar cooling sia con il sistema commerciale che con il prototipo ITAE mediante "long run" per diverse settimane, sia in condizione di chiller (condizionamento estivo) che pompa di calore (funzionamento invernale). Inoltre, è stato ulteriormente approfondita la tematica di accumulo con tecnologia PCM per applicazioni di solar cooling.

In collaborazione con l'Università di Messina, è proseguito lo sviluppo di climatizzatori ad adsorbimento di nuova generazione attraverso lo studio di materiali e componentistica avanzata: sono stati, a tal fine, realizzati adsorbitori di tipo grafítico rivestiti con coating zeolitici ad elevata densità di potenza specifica, assemblati in un primo prototipo con potenzialità di 0.5-1 kWf la cui funzionalità è stata sperimentalmente verificata.

Sempre in collaborazione con l'Università di Messina, è stata avviata una linea di ricerca, volta alla realizzazione di nuovi materiali adsorbenti, ottenuti anche mediante modifiche di quelli esistenti e di basso costo, che possano garantire prestazioni equivalenti o superiori a quelli attualmente in sperimentazione e che abbiano una maggiore diffusione commerciale.

Quadro generale di riferimento programmatico del progetto

I trend attuali di mercato indicano, da un lato, un forte incremento nell'utilizzo dei sistemi di solar cooling, con aumenti annuali delle installazioni compresi tra il 40% e il 70%, dall'altro una continua riduzione dei costi, attualmente compresi nel range 1500-3500 €/kWf, con i valori più alti tipici delle piccole installazioni di tipo domestico. All'interno di tale campo di applicazione, le macchine ad adsorbimento, rispetto all'assorbimento liquido, presentano alcuni evidenti vantaggi: impiegano acqua pura come fluido refrigerante e non presentano pertanto problemi di cristallizzazione, corrosione o tossicità. Inoltre le prestazioni delle macchine ad adsorbimento risultano meno penalizzate dallo scostamento dalle condizioni di funzionamento nominali della macchina, spesso dovute alle inevitabili fluttuazioni delle condizioni operative esterne. Ciò comporta che le macchine

ad adsorbimento possono garantire prestazioni accettabili in condizioni di sorgente termica a livelli di temperatura anche di soli 70-75°C.

Il progetto è dunque mirato ad un ulteriore sviluppo di tali sistemi di condizionamento innovativi, anche considerando il punto di vista economico, la cui diffusione potrebbe contrastare i problemi dovuti ai picchi di domanda di energia elettrica sulla rete elettrica nazionale che si verificano nei periodi estivi, in connessione con le necessità di condizionamento degli ambienti.

Obiettivo generale del Progetto

Obiettivo generale del presente progetto è lo studio e sviluppo sperimentale di un sistema di solar cooling per utenze di piccole dimensioni collocate in un clima mediterraneo. Il raggiungimento di tale obiettivo passa principalmente attraverso lo sviluppo di un climatizzatore ad adsorbimento di nuova generazione ad elevate prestazioni.

Il progetto è suddiviso in tre linee principali:

- 1) Impianto di solar cooling con macchina ad adsorbimento
- 2) Sviluppo di un climatizzatore ad adsorbimento per l'uso in sistemi di solar cooling
- 3) Diffusione dei risultati

Elenco dei Partecipanti al Progetto

Unità di Ricerca
CNR ITAE - Istituto Tecnologie Avanzate per l'Energia "Nicola Giordano"
Università di Messina – Dipartimento di Ingegneria

Partecipazione a progetti su tematiche affini

Non sono attualmente in corso presso l'ITAE-CNR progetti di ricerca nazionali o internazionali riguardanti il Solar Cooling. Il gruppo di ricerca che svolge le attività del progetto Solar Cooling nell'ambito della Ricerca di Sistema, ha una consolidata esperienza nel settore dello studio e sviluppo di pompe di calore azionate da energia termica e basate sul processo di adsorbimento di fluidi refrigeranti su solidi porosi. Tale attività è finalizzata ad applicazioni di riscaldamento/raffrescamento dell'aria sia per applicazioni stazionarie che mobili.

Sono quindi attive collaborazioni con aziende che sviluppano e commercializzano queste pompe di calore. Inoltre, attualmente è in fase di conclusione un progetto per lo sviluppo di una macchina frigorifera per la climatizzazione ambienti in mezzi navali. L'attività è incentrata sullo studio dei vantaggi e svantaggi della peculiare applicazione in cui è importante bilanciare la potenza specifica con l'efficienza energetica tenendo conto della grande quantità di energia termica disponibile, del beneficio di poter raffreddare il sistema con acqua di mare piuttosto che aria ambiente, delle problematiche connesse ai moti della imbarcazione.

Titolo del progetto: Tecnologie ad alta Efficienza per la Sostenibilità Energetica ed ambientale On board (TESEO) finanziato nell'ambito del P.O.N. RICERCA E COMPETITIVITA' 2007-2013.

Coordinamento tra le attività del presente PAR e le attività condotte dagli altri due beneficiari (ENEA ed RSE spa) nell'ambito dei rispettivi AdP

Le attività del CNR sono incentrate sullo sviluppo di una macchina frigorifera basata sul principio di adsorbimento di vapori su solidi porosi. Tali macchine godono di un livello di sviluppo industriale ancora di tipo embrionale ma presentano margini di sviluppo tecnologico molto ampi, soprattutto per applicazioni stazionarie con sorgente termica a bassi livelli di temperatura come il solar cooling. La differenza fondamentale fra le attività ENEA e CNR sull'impianto di solar cooling sta nelle macchine frigorifere che vengono prese in considerazione rispettivamente quelle ad as-sorbimento e ad adsorbimento. L'attività ENEA è incentrata sulla ingegneria del sistema di solar air conditioning mediante l'utilizzo di macchine frigorifere ad assorbimento liquido con grado di sviluppo tecnologico già maturo e con un buon grado di penetrazione del mercato (LiBr-H₂O oppure H₂O-NH₃). RSE non ha mai lavorato allo sviluppo di una macchina frigorifera.

Le attività CNR concernenti la realizzazione di un impianto completo di solar air conditioning, sono state e sono funzionali allo studio delle problematiche connesse all'utilizzo di macchine frigorifere ad adsorbimento e alla diffusione di impianti di piccole dimensioni per sfruttare al meglio il vantaggio della scalabilità verso le piccole potenze che le macchine frigorifere ad adsorbimento hanno rispetto a quelle ad assorbimento. L'attività CNR è stata anche finalizzata alla ottimizzazione dell'impianto nella sua globalità allo scopo di fornire utili indicazioni per potenziali utenti finali.

Sia ENEA che RSE si sono orientati verso impianti di solar air conditioning di dimensioni più rilevanti in cui vengono utilizzate macchine frigorifere ad assorbimento.

Per quanto riguarda l'attività finalizzata alla realizzazione e prova di un serbatoio di accumulo termico utilizzando materiali a cambio di fase per l'uso specifico in impianti di solar cooling, essa ha un approccio che porta sempre alla realizzazione sperimentale sia per quanto attiene la scelta dei materiali che per la realizzazione dell'intero dispositivo. Ciò grazie alle competenze di scienza e tecnologia dei materiali integrate con l'ingegneria termica. Pertanto, lo studio dei materiali PCM è stato sempre suffragato da misure sperimentali delle proprietà termo-fisiche così come la loro applicazione e le problematiche connesse saranno sperimentalmente verificate.

Relativamente al piano triennale in corso (2012-2104) specificare quali linee di attività (o sottolinee), si concluderanno e quali si intendono proseguire nel prossimo piano triennale (2015-2017)

Per il futuro, si ritiene molto utile mantenere attiva l'attività sull'accumulo termico quale elemento per migliorare l'efficienza globale del sistema perchè può estendere il periodo di utilizzo dell'energia solare anche dopo la effettiva disponibilità di sufficiente radiazione solare, migliora il funzionamento

del sistema perché per sua caratteristica rilascia il calore a temperatura costante permettendo un più efficiente funzionamento della macchina ad adsorbimento. Inoltre lo sviluppo di efficienti sistemi di accumulo termico a PCM può avere ricadute anche in altre applicazioni.

Si ritiene altresì particolarmente interessante proseguire l'attività della linea 2 concernente lo sviluppo di climatizzatori ad adsorbimento avanzati, vista la potenzialità di ulteriore sviluppo e di penetrazione nel mercato di tali prodotti. Le macchine ad adsorbimento specie di taglia piccola o medio-piccola, hanno infatti prestazioni interessanti e, nel caso di una riduzione dei loro costi, potrebbero avere una diffusione rilevante nel prossimo futuro. Le competenze sviluppate ed i risultati ottenuti mostrano la potenzialità di realizzazione di un prodotto italiano anche per altre applicazioni quali la co/trigenerazione, il recupero dei calori di scarto industriali e l'utilizzo di fonti geotermiche.

Costi

Costo totale del progetto € 400.000

Il dettaglio dei costi è riportato nelle tabelle di rendicontazione.

Linea progettuale 1: Impianto di solar cooling con macchina ad adsorbimento

Elenco dei Partecipanti alle attività

Unità di Ricerca	Wp o sottolinea
CNR ITAE - Istituto Tecnologie Avanzate per l'Energia "Nicola Giordano"	1.1 – 1.2

Stato dell'arte

La diffusione degli impianti di solar cooling a livello mondiale ha visto un trend crescente durante gli ultimi anni, favorito anche dalla presenza di incentivi statali in molti paesi europei e dai massicci investimenti in alcuni paesi orientali. Tuttavia, allo stato attuale, la taglia in cui si concentrano gli impianti di solar cooling è quella medio-alta, tipica di uffici e attività commerciali. In particolare, le limitazioni nell'ampia diffusione di tale tecnologia anche in ambito residenziale sono legate alla presenza di chiller ancora troppo ingombranti, alla difficoltà di installazione e di interfaccia tra i diversi componenti del sistema e alle criticità legate alla necessità di serbatoi di dimensioni notevoli.

Obiettivi della linea

Obiettivo principale delle attività di tale linea progettuale è stata la misura delle prestazioni energetiche dell'impianto di solar cooling con macchina ad adsorbimento commerciale e con prototipo realizzato da ITAE. Inoltre, il sistema è stato ottimizzato in seguito all'installazione di un sistema PLC, avvenuta durante i precedenti anni di attività, e la sua programmazione.

Altro obiettivo è stata la prosecuzione dello studio di sistemi per l'accumulo termico con tecnologia PCM con particolare riferimento alla verifica sperimentale della stabilità termo-chimica dei materiali PCM più promettenti (entalpia di fusione superiore a 100 kJ/kg) ed alla progettazione, realizzazione e prova di un serbatoio con PCM con densità energetica superiore ad 100 MJ/m³. Tali valori obiettivo rappresentano un significativo avanzamento nello stato dell'arte rispetto agli analoghi sistemi di accumulo termico a calore sensibile per l'alimentazione di macchine ad adsorbimento per solar cooling.

La linea progettuale 1 è stata suddivisa nelle seguenti attività:

1.1 – Verifica prestazionale dell'impianto di Solar Cooling migliorato

Unità di ricerca coinvolte:

- CNR ITAE - Istituto Tecnologie Avanzate per l'Energia "Nicola Giordano"

1.2 – Sviluppo sperimentale di serbatoi per accumulo con tecnologia PCM

Unità di ricerca coinvolte:

- CNR ITAE - Istituto Tecnologie Avanzate per l'Energia "Nicola Giordano"

Attività 1.1 Verifica prestazionale dell'impianto di Solar Cooling migliorato

Obiettivi

Relativamente alla linea progettuale 1.1, obiettivo è stato la verifica prestazione dell'impianto di solar sia in condizioni estive che invernali.

Risultati conseguiti

Azioni di miglioramento e gestione dell'impianto

Principale obiettivo della sotto-linea descritta, è stato quello di verificare la funzionalità dell'impianto di solar cooling progettato e installato presso il CNR-ITAE nell'ambito dei precedenti PAR. Uno schema semplificato di tale impianto è mostrato in Figura 2. In Figura 2: viste dell'impianto solar cooling installato presso l' ITAE sono invece visibili alcune immagini delle parti principali del sistema.

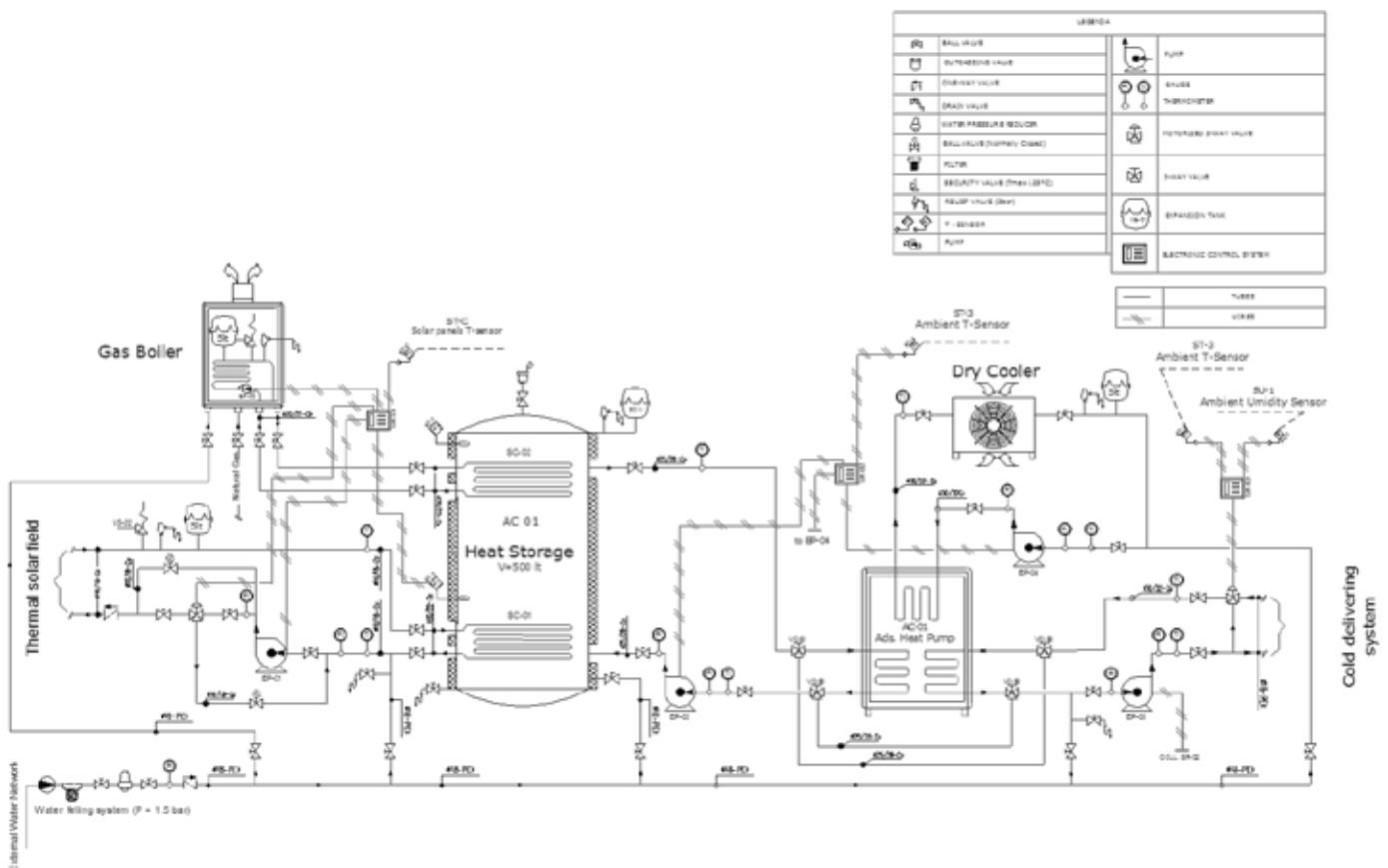


Figura 1: schema impianto solar cooling ITAE



Figura 2: viste dell'impianto solar cooling installato presso l' ITAE: (da sinistra) il campo solare termico, l'interno dell'ufficio/dimostratore, l'accumulo termico.

Come ampiamente descritto nelle precedenti relazioni il sistema di climatizzazione solare installato nell'ambito di questo progetto, è costituito da 5 loop di circolazione di fluidi termovettori, atti a veicolare i diversi flussi energetici, e da due circuiti di servizio (riempimento e adduzione gas metano). La Tabella 1 riassume la denominazione dei singoli circuiti e la loro funzione.

Tabella 1: elenco circuiti idraulici e di servizio.

Linea L1	Circolazione del fluido termovettore (miscela acqua/glicole) attraverso collettori solari e recipiente di accumulo con passaggio in scambiatori a serpentina
Linea L2	Circolazione del fluido termovettore (acqua) attraverso l'unità di back-up e il recipiente di accumulo
Linea L3	Circolazione del fluido termovettore attraverso recipiente di accumulo e alimentazione della macchina ad adsorbimento
Linea L4	Circolazione del fluido frigorifero (acqua) della macchina ad adsorbimento attraverso unità di smaltimento calore, dry-cooler
Linea L5	Circolazione del fluido termovettore tra la macchina ad adsorbimento e l'ambiente da climatizzare
Linea L6	Sistema di riempimento di tutti i circuiti contenenti acqua
Linea L7	Sistema di adduzione gas metano alla caldaia, (unità di back-up)

Nell'ambito dell'attività svolta, le linee L1, L2 ed L3 sono state oggetto di migliorie tecniche:

- la linea L1 è stata interamente sostituita con tubazione di diametro maggiore, dotandola di coibentazione in termo-polimero a celle chiuse con protezione in alluminio. Le zone di raccordo/innesto di pompe, sensori e valvole, che prima non erano termicamente isolati, sono stati coibentati tramite elementi isolanti preformati speciali. E' stata installata una pompa di circolazione a velocità variabile (INVERTER) controllabile in velocità, portata e prevalenza tramite un segnale analogico.
- L'isolamento delle linee idrauliche L2 ed L3 è stato sostituito ed incrementato.

Inoltre, nell'ambito del precedente PAR, il sistema di regolazione e controllo dell'impianto solar cooling, è stato sostituito, procedendo all'installazione di un sistema di controllo basato su un micro PLC di tipo avanzato per applicazioni industriali. Il controller installato è mostrato in Figura 3. L'installazione di un PLC avanzato ha consentito l'armonizzazione delle logiche di gestione dei vari componenti dell'impianto solar cooling: infatti, la presenza di tante unità di controllo separate aveva comportato in passato una difformità e conseguente difficoltà di gestione dell'intero sistema. Tale difficoltà è stata estesamente documentata nei precedenti report, e si ritiene che tutt'oggi rappresenti uno dei principali freni alla diffusione dei sistemi di solar cooling, unitamente alla complessità tecnica (anche nelle fasi di installazione) ed al costo. Inoltre, poiché le molteplici simulazioni condotte in passato tramite strumenti informatici, hanno evidenziato come una corretta logica di gestione consenta un significativo incremento delle prestazioni stagionali dei sistemi solar cooling, sfruttando le potenzialità del sistema PLC installato, è stata sviluppata una apposita logica di gestione. Tale logica, basata su specifici algoritmi di controllo, è stata adattata alle condizioni di funzionamento in clima mediterraneo. In Tabella 2 sono descritte le principali azioni di regolazione implementato all'interno del PLC e sulle quali sono basati gli algoritmi di controllo.

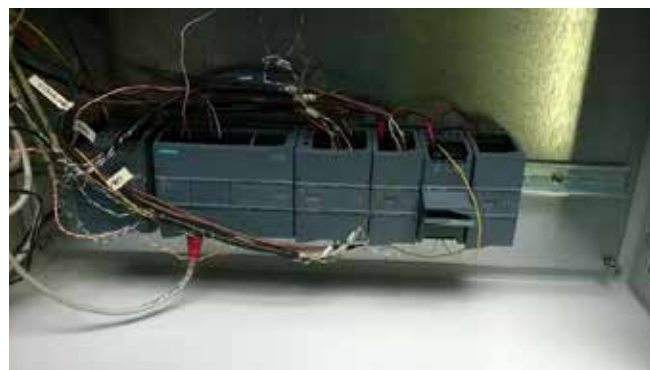


Figura 3: PLC installato nell'impianto di solar cooling.

Tabella 2: azioni di regolazione del PC.

Linea	Azione regolazione PLC
L1	Confronto tra la temperatura del serbatoio e dei collettori solari, realizzazione di un'azione PID sulla velocità e portata della pompa P1 al fine di massimizzare l'estrazione di calore utile dai collettori
L2	Avviamento dell'unità di back-up dal confronto tra il set-point per il sistema di accumulo e la temperatura effettiva al suo interno
L3	Avviamento del chiller ad adsorbimento mediante time schedule o interfaccia utente, regolazione del set-point in modalità chiller e heat pump
L5	Avviamento della pompa di circolazione del sistema di distribuzione del freddo a seguito del confronto tra la temperatura di set della temperatura interna all'ufficio e quella effettiva al suo interno, regolazione mediante valvola miscelatrice del livello termico fornito al sistema di distribuzione per il mantenimento costante del comfort, regolazione del sistema di deumidificazione in funzione del confronto tra l'umidità % settata ed effettiva e del dew point all'interno dell'impianto a pannelli radianti.

L'incremento di prestazione stagionale (su base annua) conseguente l'implementazione della nuova logica di controllo integrata è attualmente in fase di valutazione. Alcuni risultati parziali sembrano però confermare quanto atteso e dimostrato tramite le simulazione eseguite utilizzando gli strumenti informatici sviluppati nell'ambito delle attività precedenti.

Verifica prestazionale con prototipo

Durante i precedenti anni di attività, è stato sviluppato presso l'ITAE un innovativo prototipo a tecnologia zeolitica, al fine di ottenere prestazioni superiori all'attuale stato dell'arte anche in condizioni di temperature esterne elevate, tipiche di climi mediterranei.

I chiller ad adsorbimento disponibili sul mercato sono principalmente basati su materiali adsorbenti che hanno prestazioni elevate per temperature di smaltimento del calore piuttosto basse, in genere non compatibili con le applicazioni in climi caldi ed umidi.

L'impiego di una innovativa tipologia di materiale adsorbente zeolitico, ha consentito l'ottenimento di prestazioni considerevoli anche con temperature di condensazione ed adsorbimento prossime ai 35° C, tipiche delle applicazioni estive in climi mediterranei.

Il prototipo realizzato nell'ambito di questo progetto, mostrato in Figura 4, dopo la fase di caratterizzazione presso la stazione di prova presente al CENTROPROVE dell'ITAE, documentata nei precedenti report, è stato installato nell'impianto di solar cooling, per la sua caratterizzazione sul campo in condizioni operative reali (clima caldo/secco, funzionamento continuativo, accensione/spengimento giornaliero automatico).



Figura 4: prototipo per la verifica prestazionale dell'impianto

I test estivi sono stati effettuati mediante funzionamento continuo per l'intera stagione estiva, al fine di verificare l'applicabilità della tecnologia di solar cooling in climi caldi per il raffrescamento di edifici ad uso non residenziale o terziario (uffici, con funzionamento giornaliero diurno). La Figura 5 mostra dei tipici andamenti delle principali temperature operative dell'impianto solar-cooling, ottenuti in condizioni ambientali mediamente severe per i climi tipici del Sud Europa. In particolare, sulla figura sono riportate le temperature del circuito solare (in rosso e in giallo), le temperature del circuito dell'unità di back-up (in verde) e la temperatura interna dell'ufficio climatizzato (in viola), che è stata confrontata con il valore di set-point giornaliero impostato.

I dati dimostrano come il sistema sia in grado di funzionare secondo le specifiche, in condizioni molto diverse. I giorni di Lunedì e Martedì della settimana documentata in figura sono infatti caratterizzati da una radiazione solare maggiore (temperatura del circuito solare più elevata) con ridotta necessità di integrazione da parte della caldaia di back-up, evidenziata dal ridotto salto termico IN-OUT nel

circuito del boiler. Nei successivi giorni, la radiazione solare minore (cielo parzialmente coperto) ha comportato una maggiore energia termica richiesta all'integrazione (distanza fra le due curve verdi maggiore) e quindi un valore di frazione solare leggermente ridotto

Come si può notare però, in tutte le condizioni, il sistema ha permesso di mantenere la temperatura interna al valore settato, mostrando così la duplice funzionalità, sia dell'impianto in sé che della logica di controllo implementata grazie all'impiego dell'innovativo sistema basato su PLC.

Relativamente al comportamento dei collettori, si può notare come la frazione solare si mantenga a valori elevati (l'accensione della caldaia è evidenziata dal brusco salto nelle temperature indicate come "Tin boiler" e "Tout boiler"), indicando anche in questo come l'utilizzo di una pompa-inverter controllata mediante logica PID si dimostri una soluzione tecnica adeguata e performante.

La quantità di dati raccolti ha consentito una totale mappatura delle prestazioni estive del chiller: la Figura 7 mostra il valore di COP plottato in funzione dei valori di temperatura del calore di pilotaggio e della differenza di temperatura fra condensazione ed evaporazione (temperature lift). È facile notare come i valori di efficienza misurati si siano rivelati inferiori a quelli misurati in stazioni di prova ed attesi per il funzionamento in condizioni reali. Tale comportamento è essenzialmente dovuto alle condizioni climatiche di esercizio molto gravose, che hanno caratterizzato l'estate 2015, e dal ridotto fabbisogno di raffrescamento richiesto dal piccolo ufficio/dimostratore, rispetto alla capacità nominale del chiller. Tale concomitanza di fattori ha comportato un funzionamento della macchina ad adsorbimento in condizioni "off-design", costringendola in taluni casi a dei cicli di ON-OFF, con conseguenze rilevanti sui valori di efficienza complessiva. Tuttavia, i valori di COP misurati (COP medio 0.24) sono superiori a quelli di analoghi sistemi, nelle medesime condizioni, costituenti l'attuale stato dell'arte.

Infine, analogamente al caso del raffrescamento estivo, è stata verificata la funzionalità del prototipo realizzato in modalità pompa di calore per il riscaldamento invernale. L'andamento delle principali temperature in questa modalità è rappresentata in Figura 6. La figura riporta in particolare l'andamento delle temperature in diverse condizioni di set all'interno dell'ufficio. Come già specificato per il funzionamento come chiller, il sistema, seppur non appositamente sviluppato e dunque ottimizzato per il funzionamento come pompa di calore, si dimostra funzionale all'impianto e al raggiungimento del livello di temperatura settato all'interno dell'ufficio stesso.

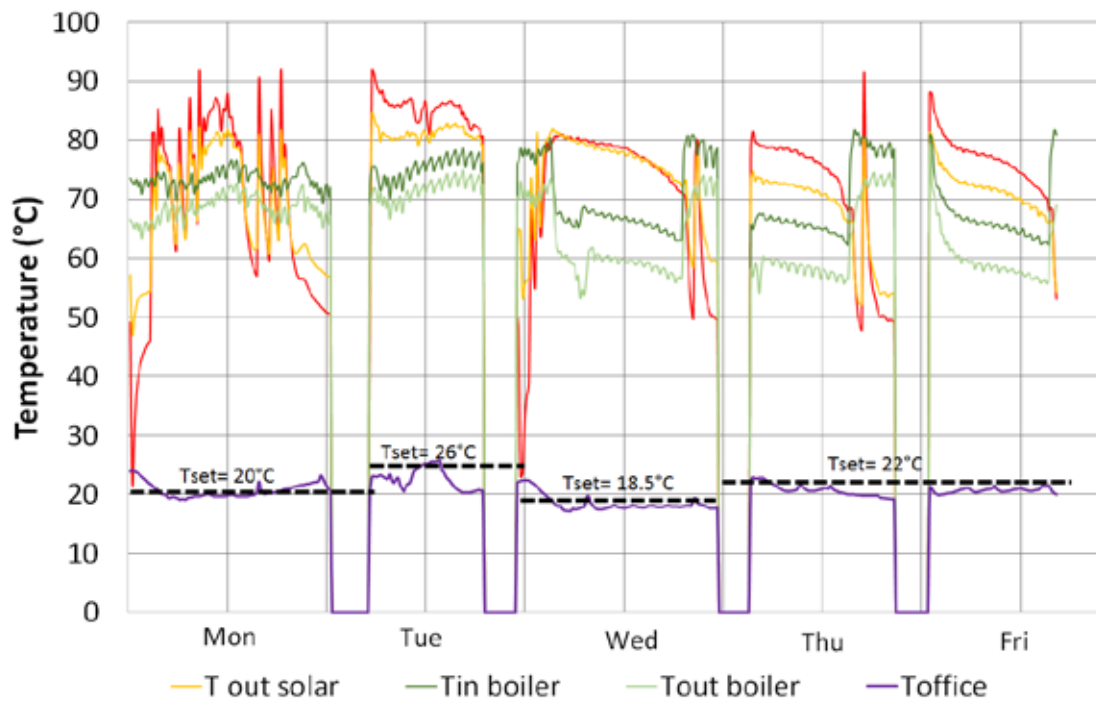


Figura 5 : andamenti settimanali delle principali temperature in modalità di funzionamento raffrescamento estivo

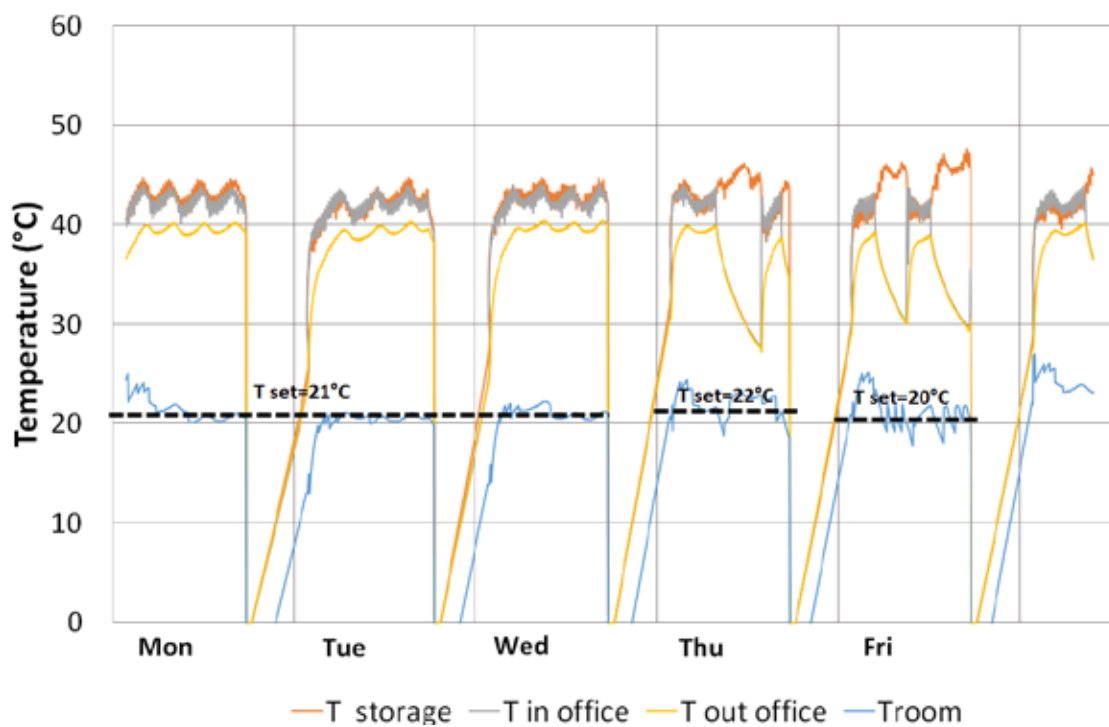


Figura 6: andamenti settimanali-riscaldamento invernale

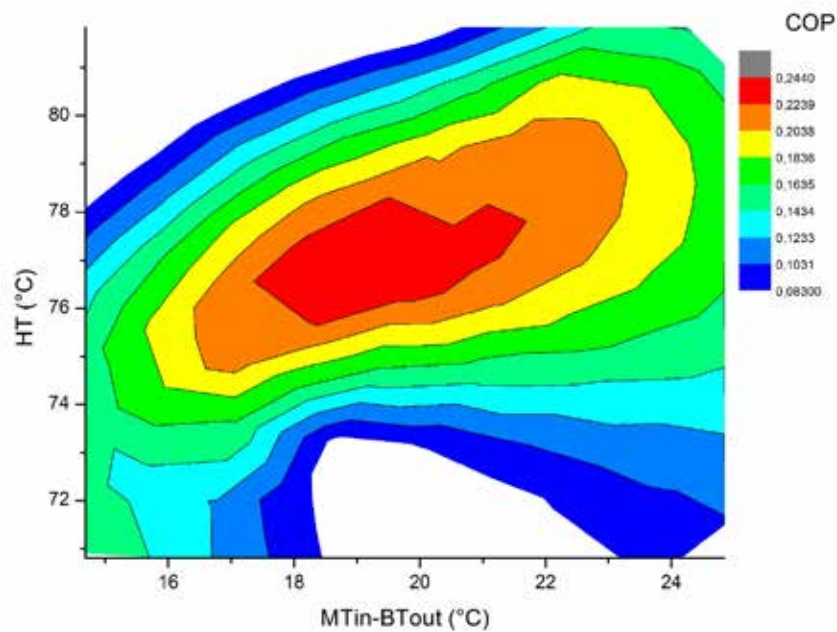


Figura 7: mappa delle prestazioni del chiller nelle condizioni di esercizio estive.

Confronto con i risultati attesi ed eventuali scostamenti rilevati

I risultati attesi sono stati totalmente conseguiti. Inoltre è stato possibile verificare e misurare le prestazioni del prototipo in condizioni di funzionamento invernale.

Deliverables

Non era previsto alcun deliverable per questa attività

Benefici per gli utenti finali

Le attività effettuate nel corso dei vari PAR, e validate attraverso la verifica prestazionale dell'impianto, ha evidenziato che la tecnologia del solar cooling è adatta al funzionamento anche in climi Mediterranei e non solo in climi continentali, che invece rappresentano attualmente il mercato preferenziale per tali sistemi. L'utilizzo di accorgimenti tecnici (quali l'impiego di una pompa-inverter

per il circuito di collettori solari) e la definizione di un'adeguata logica di controllo, che armonizzi il funzionamento di tutti i componenti dell'impianto, garantiscono efficienze elevate, che, in presenza di incentivi statali, possono determinare notevoli benefici nel passaggio da un sistema energetico nazionale basato quasi esclusivamente su fonti energetiche tradizionali ad uno che soddisfi i requisiti, in termini di energie rinnovabili, imposti a livello internazionale.

Diffusione dei risultati (indicare anche le modalità di diffusione)

I risultati delle prestazioni della macchina ad adsorbimento installata nell'impianto di solar cooling sono stati confrontati con quelle di altre installazioni con diverse sorgenti termiche nell'ambito di IEA-HPT dell'Annex 43 "Fuel-driven sorption heat pumps" allo scopo

Sono stati inoltre pubblicati i seguenti contributi alcuni dei quali a seguito di presentazione a Convegno.

S. Vasta, V. Palomba, A. Frazzica, F. Costa, A. Freni, Dynamic Simulation and Performance Analysis of Solar Cooling Systems in Italy, Energy Procedia, 81, Pages 1171-1183, 2015

S. Vasta, A. Frazzica, V. Palomba, G. Di Bella, A. Freni, Techno-economic analysis of solar cooling systems for residential buildings in Italy, Journal of Solar Energy Engineering, in press, 2016.

S. Vasta, V. Palomba, D. La Rosa, G. Restuccia, A. Freni, Solar adsorption cooling system: development of a plant for air conditioning of a small office, ASME-ATI-UIT 2015 Conference on Thermal Energy Systems: Production, Storage, Utilization and the Environment, 17 – 20 May, 2015, Napoli, Italy, 2015.

Presentazione orale al 69th Conference of the Italian Thermal Engineering Association, ATI 2014

Apparecchiature disponibili e acquisite

Impianto solar cooling realizzato nei PAR precedenti completo di strumenti di misura temperature, portate fluidi termovettori etc.

Sistema di controllo PLC acquisito nell'ambito del precedente PAR

Attività 1.2 Sviluppo sperimentale di serbatoi per accumulo con tecnologia PCM

Obiettivi

Primo obiettivo della presente attività è stata la verifica della stabilità dei materiali a cambiamento di fase più promettenti per la specifica applicazione mediante ripetuti cicli di riscaldamento/raffreddamento condotti all'interno di un'apparecchiatura DSC. Ulteriori obiettivi sono la progettazione di un serbatoio per l'accumulo impiegante i PCM identificati, seguita dalla realizzazione e dal test, presso i laboratori del CNR-ITAE, di tale accumulo.

Risultati conseguiti

Verifica stabilità materiali PCM

Nell'ambito dei precedenti PAR si era proceduto ad un primo screening dei materiali per tale applicazione. Mediante un DSC1 – Mettler Toledo, rappresentato in Figura 8, che garantisce un controllo accurato e la possibilità di svolgere fino a 5 cicli in riscaldamento/raffreddamento, si è proceduto alla misura di temperature ed entalpie di fusione e solidificazione e calore specifico dei materiali selezionati.



Figura 8: DSC 1 - Mettler Toledo

Le prove calorimetriche condotte su tutti i materiali hanno previsto la ripetizione di 5 cicli di riscaldamento e 5 cicli di raffreddamento, condotti tra le temperature di 30 °C e 110 °C ad una velocità di 5 °C/min. Tutte le misure sono state realizzate con una quantità di materiale di circa 10 mg nella configurazione a crogiolo chiuso adoperando crogioli in acciaio inossidabile a media pressione dotati di O-ring Viton®. Il calcolo delle proprietà calorimetriche è stato realizzato mediante il software STARe abbinato al DSC. I risultati ottenuti sono stati trattati attraverso il calcolo della media, della deviazione standard e della variazione percentuale tra la prima e l'ultima prova.

Un riassunto delle prove effettuate e dei relativi risultati è mostrato in Tabella 3, mentre in Tabella 4 sono riportati i dati relativi anche alla stabilità dei materiali, sia in termini di ripetibilità delle curve di fusione e solidificazione, che di presenza di eventuali fenomeni di sottoraffreddamento.

Tabella 3: prove calorimetriche su PCM-calore latente di fusione e temperatura di fusione

		MATERIALE E PUREZZA	T _F [°C]	CALORE LATENTE [kJ/kg]	DENSITÀ [g/cm ³]
NON COMMERCIALI	Organici	α-Naphtholo (³ 99%)	96	163	N.D.
		Xilitolo (³ 99%)	94	263,3	N.D.
		D – Sorbitolo (³ 98%)	97	185	N.D.
		Acetamide (~99%)	81	241	1,159
	Inorganici/ Sali idrati	Alluminio potassio solfato dodecaidrato (APSD) (³ 98%)	91	184	N.D.
		Alluminio ammonio solfato dodecaidrato (AASD) (³ 99%)	95	269	1,640
COMMERCIALI	Organici	Plus-ICE A82	82	155	0,850
	Inorganici/ Sali idrati	Plus-ICE S83	83	141	1,600
		Plus-ICE S89	89	151	1,550

Inoltre, in Figura 9, Figura 10 e Figura 11 sono rappresentati i termogrammi di tre materiali di riferimento, due commerciali (S89 e A82) e uno non commerciale (1-naphtolo). Dall'osservazione dei dati sperimentali, risulta evidente che l'α-naphtolo subisce un'elevata degradazione in seguito ai successivi cicli di riscaldamento e raffreddamento. Le entalpie di fusione subiscono una graduale riduzione, accompagnata da un progressivo abbassamento della temperatura di picco. Anche il calore latente di solidificazione diminuisce nel corso della prova mentre il sottoraffreddamento aumenta significativamente, passando da circa 28 °C nei primi tre raffreddamenti fino a raggiungere un valore di circa 58 °C nel corso del quinto raffreddamento.

Relativamente al PlusICE S89, un sale idrato commerciale, si osserva che la prima curva di fusione non è coincidente con i successivi picchi endotermici, presentando una maggiore entalpia di fusione e più elevate temperature di onset, picco e offset. Tale comportamento potrebbe essere attribuito al mancato contatto del materiale con il fondo del crogiolo, oppure potrebbe essere dovuto ad un'evoluzione del sistema verso una differente forma cristallina o fase, che non è possibile però prevedere non essendo nota la composizione del materiale. Durante la solidificazione è possibile osservare invece una notevole instabilità del materiale. L'entalpia di cristallizzazione diminuisce

gradualmente e il sottoraffreddamento aumenta significativamente, passando da un valore di circa 23°C durante il secondo ciclo a un valore di circa 27 °C nel corso dell'ultimo raffreddamento.

Relativamente al PlusICE A82, analogamente a quanto osservato per l'S89, si nota lo scostamento del primo picco di fusione, ma in seguito il comportamento del Plus-ICE A82 risulta perfettamente ripetibile.

Tabella 4: prove calorimetriche su PCM- entalpia di fusione, sottoraffreddamento e stabilità

Materiale	Entalpia media di fusione [J/g]	Sottoraffreddamento	Stabilità
α - naphtholo	- *	Alto	No
Acetamide	174,94	Alto	Si
Xilitolo	237,47	-	No
D-sorbitolo	132,48	-	No
AASD	255,05	-	No
APSD	217,45	-	No
PlusICE S83	151,40	Alto	Solidificazione: No Fusione: Si
PlusICE S89	129,79	Alto	Solidificazione: No Fusione: Si
PlusICE A82	140,06	Basso	Si

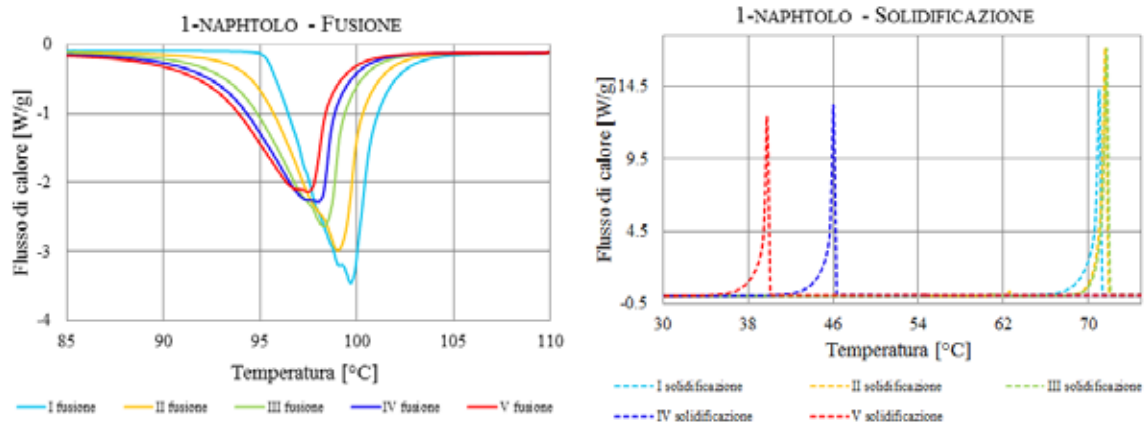


Figura 9: termogrammi dell'1-Naphtolo

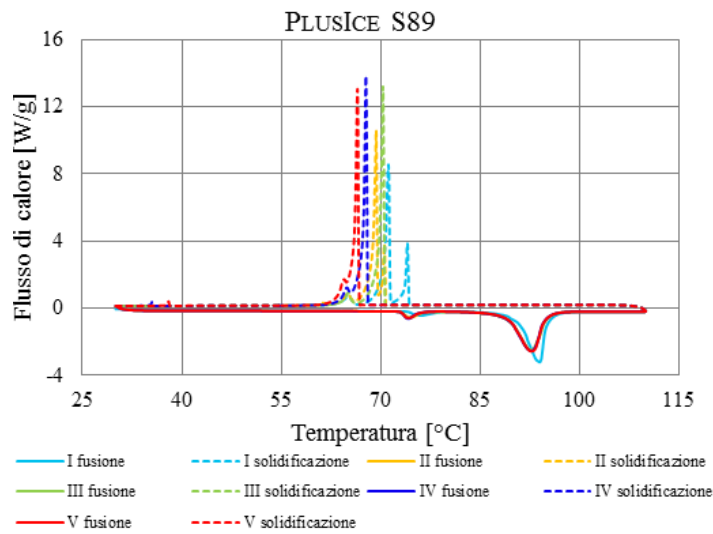


Figura 10: termogrammi del PlusICE S89

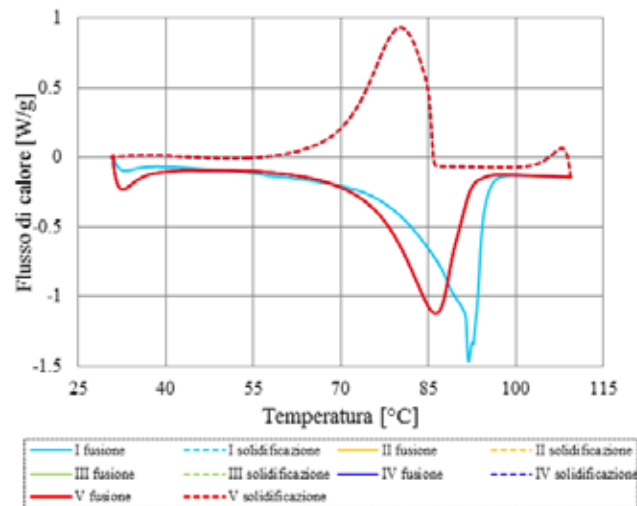


Figura 11: termogrammi del PlusICE A82

La caratterizzazione dei materiali che hanno mostrato le migliori potenzialità come phase change materials è stata approfondita tramite il calcolo del calore specifico a pressione costante, che rappresenta la quantità di calore necessaria per elevare di un grado la temperatura dell'unità di massa della sostanza considerata a pressione costante. È definito come: $c_p = T \frac{\partial H}{\partial T} \bigg|_p$; risulta

dunque evidente che, esso non è costante ma cresce con la temperatura; solo su brevi intervalli di temperatura può essere considerato in prima approssimazione costante.

Per la determinazione del calore specifico è stato utilizzato il medesimo DSC impiegato per le prove calorimetriche, eseguendo un riscaldamento da 25 a 140 °C ad una velocità di 2 °C/min in crogiolo chiuso di alluminio e con una massa di campione inferiore ai 10 mg.

Il calcolo del calore specifico è stato condotto tramite l'impiego del pacchetto dedicato del software STAR^e. La procedura per la determinazione del calore specifico, secondo le indicazioni del produttore del DSC, ha previsto il calcolo della curva di bianco per tenere conto dell'influenza del crogiolo nella misura.

Come esempio, in Figura 12, è riportato l'andamento del calore specifico per il PlusICE A82. Dall'andamento del calore specifico con la temperatura si osserva che esso tende ad assumere dei valori crescenti al crescere della temperatura, sebbene in un ridotto intervallo, quando il materiale si trova ancora allo stato solido, mentre allo stato fuso il c_p si mantiene pressoché costante.

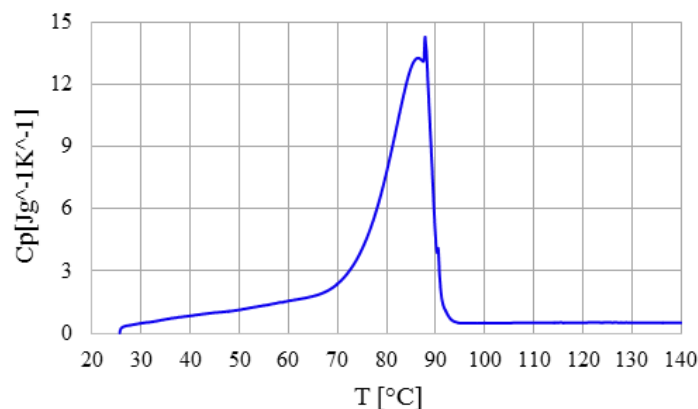


Figura 12: Curva c_p del Plus-ICE A82

Discussione dei risultati

I materiali testati, vista anche la loro diversa natura e struttura, hanno presentato dei comportamenti molto diversi tra loro.

In via del tutto generale si può notare come i materiali organici, ad eccezione dei polialcol, abbiano evidenziato una migliore ripetibilità dei risultati alla fusione e alla solidificazione rispetto ai materiali inorganici, soprattutto non commerciali. Infatti, entrambi i sali idrati non commerciali, hanno mostrato un comportamento incongruente che ne ha reso impossibile la solidificazione. Benché entrambi presentino dei valori di entalpia di fusione tra i più elevati se confrontati con gli altri

materiali, l'inevitabile degradazione che subiscono in seguito alla fusione ne impediscono l'applicazione nei sistemi di accumulo termico a base PCM. Inoltre, l'AASD deve essere maneggiato con cura poiché può provocare irritazioni cutanee, oculari e alle vie respiratorie

Nettamente superiori sono state le prestazioni rilevate dai due sali commerciali, il Plus-ICE S83 e il Plus-ICE S89; a ciò ha sicuramente contribuito la presenza nella loro composizione di stabilizzanti. Entrambi hanno infatti evidenziato un'ottima ripetibilità del comportamento alla fusione, durante la quale, però sono stati individuati due picchi di fusione. Non essendo nota la formulazione dei materiali, ma conoscendone la natura di miscela di sali idrati, è ragionevole attribuire tale comportamento ad una composizione non perfettamente eutettica delle miscele, che porta alla fusione di due fasi a temperature differenti. Nonostante l'ottima riproducibilità delle curve di fusione, la degradazione e il crescente sottoraffreddamento, che assume valori simili in entrambi i materiali, evidenziati durante il raffreddamento potrebbero rendere complicato l'impiego di tali sali in un sistema di accumulo efficace e funzionale.

Un ulteriore criticità da investigare nell'utilizzo dei sali idrati, sia commerciali che non, è rappresentata da eventuali fenomeni corrosivi che possono innescare sui materiali metallici con cui vengono realizzati molti sistemi di accumulo termico.

Bisogna tuttavia mettere in evidenza le grandi potenzialità dei sali idrati nell'ambito dei PCM: se nel futuro si pervenisse alla formulazione di miscele in grado di rendere trascurabile il comportamento incongruente e stabilizzare il sottoraffreddamento, tale categoria di materiali avrebbe sicuramente un ruolo di primo piano nel settore dell'accumulo termico a medie temperature.

Tra i materiali organici non commerciali, solo l' α -naphtholo e l'acetamide hanno consentito l'esecuzione di più cicli di fusione e solidificazione. Infatti, durante la caratterizzazione sia dello xilitolo che del D-sorbitolo, i quali presentano una struttura molto simile, non è stato possibile ricondurre il materiale allo stato solido. Le cause di tale comportamento si possono ricercare, per entrambi i materiali, in un notevole sottoraffreddamento e una velocità di cristallizzazione estremamente ridotta. Sebbene l'entalpia di fusione dello xilitolo abbia uno tra i valori più elevati tra tutti i materiali testati, l'intervallo di temperature di fusione corrisponda perfettamente a quello necessario per l'accumulo termico per applicazioni di solar cooling e il materiale non sia tossico - può anzi essere utilizzato come sostituto del saccarosio in ambito alimentare - la lenta solidificazione ne ostacola l'impiego come PCM.

Le misure calorimetriche sull' α -naphtholo hanno invece fatto rilevare la fusione e la solidificazione del materiale durante tutti i cicli a cui è stato sottoposto il materiale. Tuttavia, come evidenziato dai termogrammi, si è osservata una notevole degradazione del materiale, con diminuzione delle entalpie e delle temperature di picco nonché un crescente sottoraffreddamento. Il comportamento dell' α -naphtholo non è di semplice interpretazione. In letteratura non è stata reperita alcuna informazione utile a riguardo, pertanto è possibile solo ipotizzare una progressiva degradazione del materiale durante i cicli di riscaldamento e raffreddamento che ne alterano la struttura e la natura chimico-fisica. Si può quindi concludere che l' α -naphtholo non presenta le caratteristiche di stabilità delle proprietà termiche indispensabili per l'applicazione nell'ambito dell'accumulo termico. A ciò si aggiunge un discreto grado di tossicità a causa del quale è necessario evitare il contatto con occhi e

pelle nonché la dispersione di polveri e lo stoccaggio in atmosfera inerte, peculiarità che renderebbero tale materiale di difficile gestione nei sistemi di accumulo. Si ritiene dunque sconsigliabile l'impiego dell' α -naphtholo come materiale a cambiamento di fase.

Le migliori caratteristiche come PCM tra i materiali non commerciali testati sono state osservate nell'analisi dell'acetamide. Tale materiale ha fatto registrare delle curve di solidificazione, ma soprattutto di fusione, con un ottimo grado di riproducibilità. Il suo comportamento può quindi essere considerato superiore o comunque paragonabile a quello dei sali commerciali, sia in termini di stabilità che di entalpia di fusione, sebbene il calore specifico misurato per il Plus-ICE S83 risulti nettamente superiore a quello posseduto dall'acetamide, che presenta anche un valore di densità più basso rispetto ai sali idrati. Tuttavia, a favore dell'acetamide gioca una migliore stabilità delle curve di solidificazione, sebbene i valori del sottoraffreddamento siano apparentemente significativi. Bisogna però considerare la dipendenza di tale fenomeno dalla massa di materiale, dunque, in un reale sistema di accumulo termico, essendo necessaria una massa elevata di PCM, è plausibile ipotizzare che il sottoraffreddamento dell'acetamide sia trascurabile.

Sebbene le proprietà dell'acetamide possano risultare interessanti per la sua applicazione come materiale a cambiamento di fase, è necessario sottolineare che tale materiale risulta un sospetto cancerogeno; di conseguenza, il rischio sanitario e ambientale che esso potrebbe provocare ne limita fortemente l'impiego.

Simili problematiche di sicurezza non sono invece presentate dal Plus-ICE A82. Trascurato il primo picco endotermico, appare evidente che il comportamento del materiale paraffinico commerciale risulta perfettamente ripetibile sia durante la fusione che durante la solidificazione. In particolare è possibile notare come tale materiale sia caratterizzato da un unico picco di fusione e di solidificazione in un intervallo di temperature piuttosto ampio. Ciò è strettamente dipendente dalla natura paraffinica del Plus-ICE A82, che è costituito da catene polimeriche di differente lunghezza e quindi diversa temperatura di transizione di fase. Viceversa, i PCM commerciali inorganici testati, sia commerciali che non, presentano una transizione di fase in un intervallo di temperatura notevolmente più ristretto.

È necessario evidenziare che, a differenza degli altri materiali analizzati, il Plus-ICE A82 presenta un ridotto sottoraffreddamento, di appena 5 °C, il cui valore potrebbe risultare ancora minore considerando una massa di materiale maggiore, similmente a quanto osservato nel caso dell'acetamide.

Le entalpie di fusione e cristallizzazione non risultano particolarmente elevate, soprattutto se paragonate all'AASD o allo xilitolo, tuttavia si tratta dei valori tipicamente assunti dalle paraffine.

Se comparati con i valori di calore specifico del Plus-ICE S83, quelli del materiale commerciale paraffinico risultano inferiori, come è lecito aspettarsi vista la differente natura dei due materiali. Si tratta tuttavia di valori superiori a quelli dell'acetamide e di notevole interesse nell'ambito dei PCM. Anche la densità del Plus-ICE A82, vista la sua natura paraffinica, è inferiore a quella dell'acetamide e dei sali idrati, cosa che comporta la necessità, a parità di energia accumulata, di utilizzare un volume maggiore di materiale.

Risulta evidente che, vista l'ottima ripetibilità del comportamento del materiale, il ridotto sottoraffreddamento e i buoni valori di calore specifico, il Plus-ICE A82 è il candidato migliore, tra i materiali testati, alla funzione di PCM nel sistema di accumulo per applicazioni di solar cooling da sviluppare.

Progettazione del sistema di accumulo

La progettazione del sistema di accumulo è descritta in dettaglio nel Deliverable 1.1 In particolare, la fase di progettazione è stata suddivisa in tre step:

- Realizzazione di un modello matematico agli elementi finiti per la descrizione del comportamento termico e fluidodinamico del sistema di accumulo;
- Progettazione di massima, al fine di individuare il volume dell'accumulo;
- Progettazione esecutiva, volta alla realizzazione dei disegni da inviare all'officina per la realizzazione del sistema.

Modello matematico

Il modello matematico per la descrizione del sistema è stato realizzato mediante software commerciale COMSOL Multiphysics.

Si tratta di un modello termo-fluidodinamico, capace di simulare i fenomeni di fusione e solidificazione di un materiale a cambiamento di fase. Per tale motivo esso prevede l'implementazione di fenomeni di trasferimento termico sia per conduzione che per convezione all'interno del materiale ed inoltre simula il fenomeno di cambiamento di fase mediante il metodo entalpico. Il metodo entalpico prevede di correlare la variazione di temperatura e il trasferimento di calore tramite l'entalpia; inoltre l'interfaccia tra le due fasi è descritta tramite quella che viene definita in letteratura come "mushy region" (letteralmente, zona pastosa), che consente di tenere conto del fatto che la transizione di fase non avviene in modo istantaneo.

Scopo principale della progettazione del sistema mediante tale modello è stata la scelta, dapprima del layout del sistema, e in seguito della definizione di alcune dimensioni geometriche caratteristiche del sistema. Per definire il layout ottimale del sistema, sono state inizialmente sviluppate tre configurazioni che differiscono per la disposizione dei tubi, posti tra loro in parallelo, all'interno del serbatoio. Queste sono state ulteriormente ottimizzate, proponendo altre tre configurazioni, tramite l'introduzione sulla superficie dei tubi di alette, con la funzione di incrementare lo scambio termico e dunque migliorare le prestazioni del sistema di accumulo. A titolo di esempio, vengono riportati nel seguito i risultati relativi a due configurazioni di riferimento.

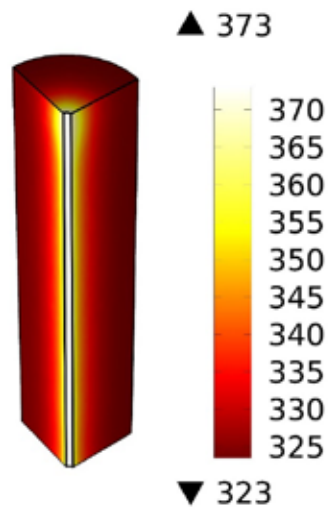


Figura 13: temperatura dopo 36000 s, configurazione n.1

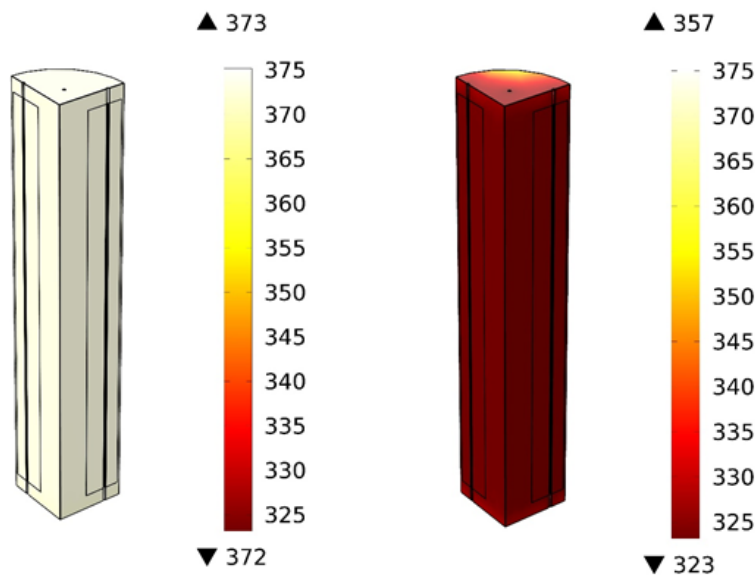


Figura 14: Distribuzione della temperatura nel PCM dopo 36000 secondi, configurazione n. 2

L'analisi precedente ha mostrato come la configurazione migliore sia quella riconducibile ad uno scambiatore alettato. A partire da tale scelta, sono state simulate 7 diverse configurazioni, che si differenziano per lo spessore delle alette, il passo tra le alette e la distanza tra i tubi. I risultati ottenuti sono riassunti nel grafico di

Figura 15 in cui è stata riportata la potenza media di trasferimento di calore in funzione del passo tra le alette. Si nota come i risultati migliori si abbiano, a parità di altezza dell'aletta, per un passo di aletta pari a 5 mm, probabilmente perché per passi minori i moti convettivi che contribuiscono al trasferimento di calore vengono ostacolati.

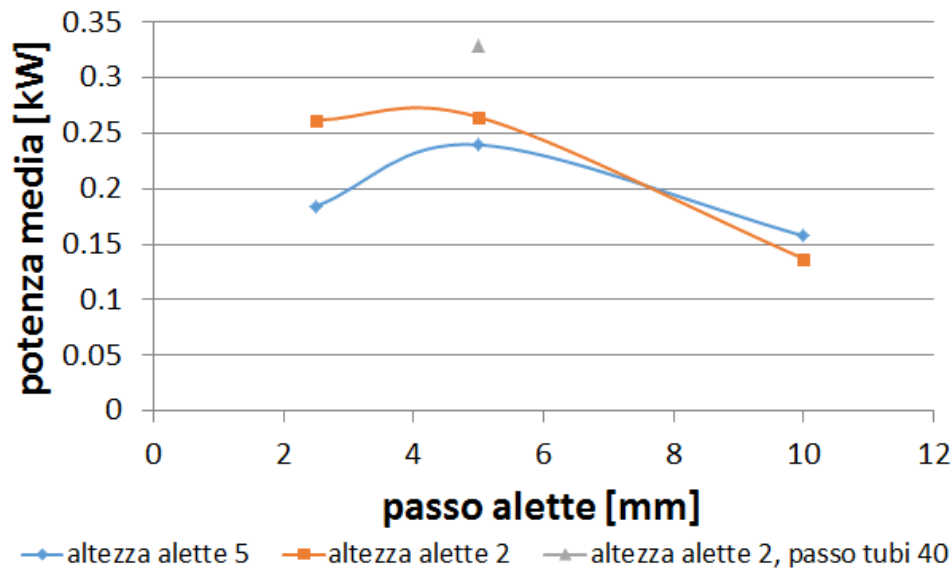


Figura 15: confronto tra le simulazioni effettuate per le varie configurazioni di scambiatore alettato.

Progettazione di massima

La scelta effettuata ha riguardato la taglia dell'accumulo da testare, che è stata dimensionata in modo da garantire un'energia accumulabile pari a 7000 kJ, circa il 20% della taglia finale dell'accumulo, così da rappresentare comunque un prototipo da laboratorio ma in scala significativa.

Progettazione di dettaglio

La progettazione di dettaglio ha previsto la realizzazione dei disegni da inviare all'officina. Lo scambiatore di calore sarà realizzato mediante montaggio delle alette sui tubi tramite saldatura a punti, così da garantire un montaggio quanto più semplice possibile. Le alette verranno realizzate a partire da lamiere in AISI 416 di spessore 2 mm, con passo di 5 mm. Inoltre, nel dimensionamento si è tenuto conto anche dell'espansione termica del materiale in seguito al suo riscaldamento, per il quale è stato considerato un valore pari al 25%, utilizzato per il calcolo finale del volume di accumulo necessario.

La distribuzione del fluido all'interno dello scambiatore avverrà per mezzo di collettori a stacchi, che saranno posti all'esterno del carter di contenimento, al fine di favorire la connessione dell'accumulo all'impianto. In particolare, ogni collettore sarà dotato di 4 attacchi DN15 per la connessione allo scambiatore e un attacco DN32 per la connessione all'impianto.

Il telaio di contenimento dello scambiatore verrà realizzato in lamierino AISI 416 saldata, in modo da evitare eventuali trafile del PCM all'esterno. Per il telaio, è stata ipotizzata una chiusura mediante un coperchio che ne copra tutta la parte superiore del telaio. Tale soluzione è stata preferita a dei semplici coperchi di ispezione al fine di poter disporre di un'ampia superficie per il riempimento del sistema stesso. Inoltre, sul telaio verranno realizzati 16 attacchi per termocoppie,

che consentiranno il monitoraggio della temperatura e di identificare i gradienti trasversali e longitudinali che si instaureranno durante il funzionamento.

In Figura 16 sono mostrate due viste assemblate del sistema completo, con coperchio e collettori.

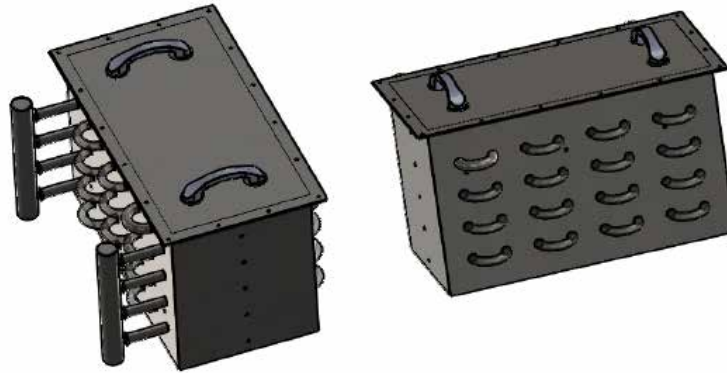


Figura 16: viste dell'accumulo assemblato.

Realizzazione e test del prototipo

La realizzazione del prototipo e i relativi test sono descritti più in dettaglio nel Deliverable 1.2. In particolare, una volta realizzato il prototipo in officina si è provveduto alle fasi di:

- Coibentazione del sistema, mediante schiuma polimerica e isolamento esterno riflettente, al fine di limitare le perdite ottenute sia per convezione che per irraggiamento nell'ambiente esterno;
- Installazione su stazione di prova già esistente e strumentazione.

Una foto del prototipo realizzato è mostrata in Figura 17.



Figura 17: vista frontale del prototipo di accumulo.

Si è quindi proceduto alla coibentazione del sistema, mediante una schiuma elastomerica flessibile a celle chiuse avente uno spessore di 1.5 cm. Successivamente, il sistema è stato rivestito con uno strato riflettente al fine di ridurre anche le perdite nell'ambiente per irraggiamento.

Si è dunque passati alla fase di strumentazione del sistema stesso, mediante inserimento di 16 termocoppie, così da misurare i gradienti di temperatura sia longitudinali che trasversali del sistema stessa e monitorare l'evoluzione delle temperature nei diversi punti, al fine di disporre anche di un maggior numero di dati per la validazione del modello matematico del sistema.

Una foto del prototipo connesso alla stazione di prova è mostrata in Figura 18.



Figura 18: prototipo connesso alla stazione di prova

Stazione di prova

La stazione di prova per i test sperimentali del prototipo è stata derivata da una già presente presso i laboratori del CNR-ITAE per test di accumuli termici. Scopo principale dell'impianto è dunque quello di testare la capacità di accumulo termico. Rispetto al layout precedente, al fine di replicare le condizioni al contorno di un impianto di solar cooling, si è deciso di introdurre una valvola miscelatrice motorizzata, che miscela l'acqua in uscita dall'accumulo inerziale con quella di rete. Tale valvola, controllata mediante logica PID grazie al software sviluppato in LabVIEW e utilizzato per la gestione dell'intera stazione, può essere regolata in modo da simulare il profilo di carico ottenuto dai dati sperimentali sull'impianto di solar cooling, riproducendo così le reali condizioni di ingresso ad una macchina ad adsorbimento.

Un particolare della stazione di prova è mostrato in Figura 19.



Figura 19: particolare del circuito idraulico della stazione di prova

Prove sperimentali

Successivamente, il prototipo di accumulo è stato riempito con il materiale a cambiamento di fase scelto, cioè il PlusICE A82, già allo stato liquido al fine di evitare problemi nella definizione del volume esatto di PCM da inserire dovuti all'espansione termica del materiale. I risultati dei test sperimentali effettuati con tale materiale sono riportati in Figura 20 e Figura 21. L'andamento è tipico di un sistema a cambiamento di fase, con un iniziale incremento di temperatura, seguito da un plateau e quindi dall'uniformarsi delle temperature in fase liquida. Il tempo impiegato per portare a fusione il materiale è maggiore di quello dell'acqua, sia per la maggiore energia che è necessario fornire, sia per la bassa conducibilità termica del materiale. Le tempistiche di fusione osservate risultano essere leggermente diverse rispetto a quanto simulato, in quanto il materiale si può considerare quasi completamente fuso dopo circa 10000 s, rispetto ai 7000 ipotizzati dal modello. Tale differenza può essere attribuita all'imperfetto contatto termico fra tubi termovettori ed alette, che limita il trasferimento termico in seno al materiale.

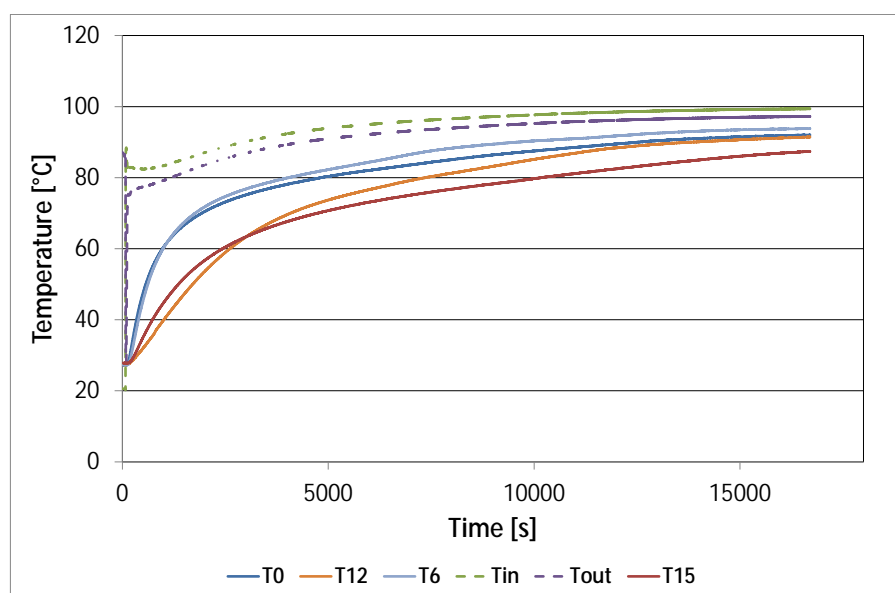


Figura 20: carica del sistema

Analogamente alla carica, la scarica mostra un andamento che prevede una prima rapida scarica, dovuta alla quota di energia sensibile ceduta dal fuso, per poi instaurare una transizione di fase, caratterizzata da una cinetica di transizione di fase più lenta ed in un range di temperature piuttosto ampio. La bassa conducibilità del materiale a cambiamento di fase provoca inoltre l'instaurarsi di un gradiente di temperatura in seno al materiale, che comunque non permette di estrarre ulteriore energia termica a causa della ridotta conducibilità termica. L'energia scaricata risulta in ogni caso circa il 30% maggiore del medesimo sistema in condizioni di funzionamento di accumulo sensibile a base acqua. I risultati, in termini di capacità di accumulo volumetrica, pari a 40 MJ/m^3 , risultano lontani dal target previsto. Ciò è da imputare all'impiego di un materiale organico, a bassa densità ed ampio range di transizione di fase, che non consente il completo sfruttamento dell'entalpia di transizione e quindi l'ulteriore incremento di capacità di accumulo prevista in fase teorica di calcolo. Tale capacità di accumulo verrà sicuramente incrementata sfruttando un maggiore salto di temperatura fra accumulo e fluido termovettore, rientrando nei target previsti. Ulteriore miglioramento potrebbe essere garantito dall'impiego di un opportuno materiale inorganico ad alta densità, appartenente alla classe dei sali idrati.

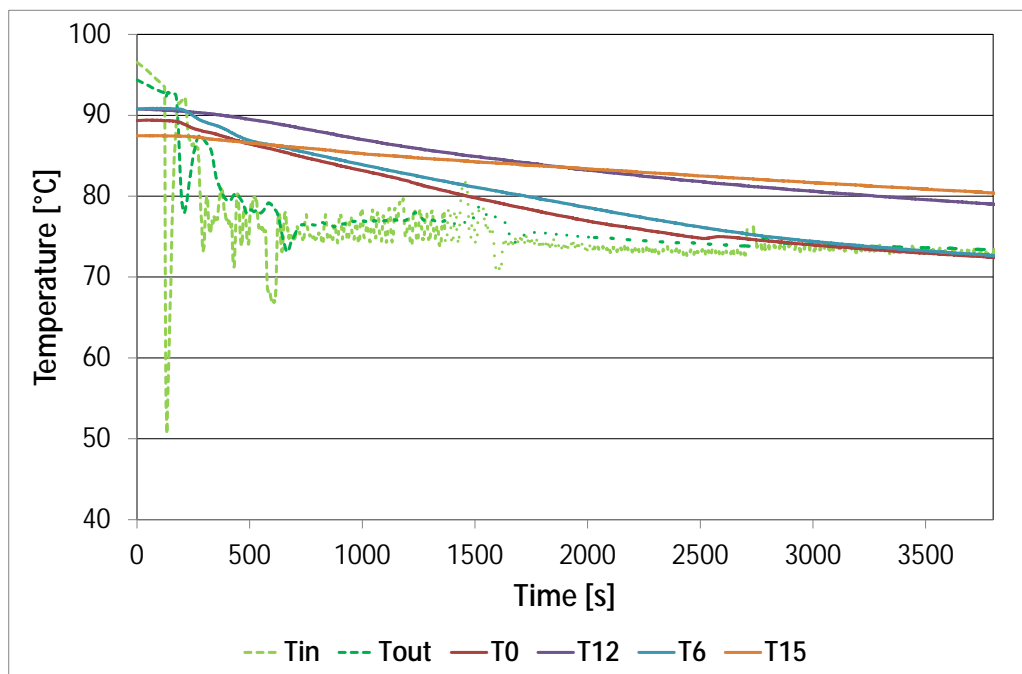


Figura 21: scarica del sistema

Confronto con i risultati attesi ed eventuali scostamenti rilevati

Obiettivo della sotto-linea di attività era la realizzazione di un sistema di accumulo con tecnologia a calore latente avente densità di energia superiore a 100 MJ/m^3 . Tale risultato è stato parzialmente conseguito, in quanto sperimentalmente si è verificato un incremento di capacità di accumulo pari al 30% rispetto al sistema sensibile a base di acqua. Il target non è stato del tutto raggiunto, in quanto i test sperimentali condotti finora sono stati dedicati alla valutazione delle performance in condizioni

di salto termico molto ridotto ($\Delta T=10^{\circ}\text{C}$). L'impiego di salti termici più elevati consentirà il l'avvicinamento al target di progetto.

Deliverables

- Progetto esecutivo di un serbatoio per l'accumulo con PCM con densità di energia superiore a 100 MJ/m^3

Il deliverable descrive la modellazione matematica e il modello agli elementi finiti sviluppati al fine di progettare un innovativo serbatoio con tecnologia a calore latente, mostrando anche i disegni esecutivi forniti all'officina per la realizzazione.

- Realizzazione e test sperimentale delle performance del prototipo di accumulo termico a tecnologia PCM.

Il deliverable descrive in dettaglio le fasi di realizzazione e installazione del sistema all'interno della stazione per test presente presso il CNR-ITAE, insieme ai primi test funzionali che hanno evidenziato il raggiungimento di una capacità di accumulo inferiore rispetto al target di progetto, ma comunque superiore del 30% rispetto al sistema sensibile a base di acqua.

Benefici per gli utenti finali

La verifica prestazionale del sistema di accumulo a PCM che, a parità di energia immagazzinabile presenta un volume molto più ridotto di uno tradizionale con tecnologia a calore sensibile, permette uno sviluppo dei sistemi attuali verso una notevole riduzione di ingombri. Infatti, futuri sviluppi di tale tecnologia potrebbero prevedere l'uso di serbatoi "embedded" in elementi architettonici o all'interno delle macchine frigorifere stesse.

Diffusione dei risultati

V. Brancato, A. Frazzica, Identification and characterization of promising phase change materials for solar cooling applications, Solar Energy Materials and Solar Cells, submitted, 2016.

Apparecchiature disponibili e acquisite

DSC Mettler Toledo 1 già disponibile presso CNR ITAE

Stazione di prova per accumuli termici già presente presso CNR ITAE

Linea progettuale 2: Sviluppo di un climatizzatore ad adsorbimento per l'uso in sistemi di solar cooling

Elenco dei Partecipanti alle attività

Unità di Ricerca	Wp o sottolinea
CNR ITAE - Istituto Tecnologie Avanzate per l'Energia "Nicola Giordano"	2.1-2.2
Università di Messina – Dipartimento di Ingegneria	2.1-2.2-2.3

Stato dell'arte

L'intenso lavoro di ricerca svolto negli ultimi anni ha portato ad una maggiore diffusione di sistemi ad adsorbimento, impiegati sia come pompa di calore che come macchine frigorifere, con l'avvento sul mercato di prodotti dedicati anche ad ambienti residenziali. Tuttavia, questi sistemi presentano ancora densità di potenza basse, nell'intorno di 8 kWf/m³, e per l'applicazione in climi mediterranei COP inferiori a 0.5. Il limite principale di questi sistemi è legato alla capacità termica delle masse inerti e all'utilizzo di materiali, soprattutto di natura zeolitica, molto costosi.

Obiettivi della linea

Obiettivo principale dell'attività è stato il proseguimento dello sviluppo di nuovi materiali adsorbenti, dalle caratteristiche adeguate a favorire un'ampia diffusione della tecnologia con buone efficienze e costi contenuti. Allo stesso tempo, è continuato lo sviluppo di adsorbitori su supporti carboniosi per le nuove generazioni di adsorbitori rivestiti con coating zeolitici. Ulteriore obiettivo è stato la realizzazione e prova di un prototipo da 1 kWf allo scopo di valutarne le reali potenzialità di utilizzo in futuro.

La linea progettuale 2 è stata suddivisa nelle seguenti attività:

2.1 – Caratterizzazione di coatings su strati grafici e confronto con strati metallici

Unità di ricerca coinvolte:

- CNR ITAE - Istituto Tecnologie Avanzate per l'Energia "Nicola Giordano"
- Università di Messina – Dipartimento di Ingegneria

2.2 – Preparazione di un primo prototipo di adsorbitore di nuova generazione con coating zeolitici su scambiatori grafici

Unità di ricerca coinvolte:

- CNR ITAE - Istituto Tecnologie Avanzate per l'Energia "Nicola Giordano"
- Università di Messina – Dipartimento di Ingegneria

2.3 – Sviluppo di nuovi materiali adsorbenti

Unità di ricerca coinvolte:

- CNR ITAE - Istituto Tecnologie Avanzate per l'Energia "Nicola Giordano"
- Università di Messina – Dipartimento di Ingegneria

Attività 2.1 Caratterizzazione di coatings su strati grafitici e confronto con strati metallici

Obiettivi

Scopo dell'attività è stata la caratterizzazione dei rivestimenti su superfici di grafite, sia dal punto di vista meccanico che termodinamico e mediante misura della cinetica di adsorbimento. A tal fine, il materiale adsorbente è stato depositato con spessori differenti in modo da valutare l'effetto della resistenza alla diffusione interparticellare sulla cinetica di adsorbimento. Inoltre, la deposizione è stata effettuata sia su substrati metallici che grafitici per valutare l'influenza dello scambio termico sulla dinamica. Le misure sperimentali sono state realizzate tramite un impianto, disponibile presso i laboratori del CNR-ITAE, in grado di effettuare misure gravimetriche e di riprodurre le tipiche condizioni di esercizio di una macchina ad adsorbimento.

Risultati conseguiti

La prima fase dell'attività, relativa alla produzione della zeolite, la deposizione del coating sul substrato e le successive caratterizzazioni meccaniche, di seguito descritte, è stata realizzata presso l'Università di Messina. Le misure di cinetica di adsorbimento dei campioni realizzati sono state svolte dal CNR-ITAE.

Descrizione dell'attività

Dai primi esperimenti condotti negli anni precedenti era risultato che la tecnica più adatta alla realizzazione del rivestimento adsorbente sulla grafite fosse la deposizione di un coating di zeolite e binder piuttosto che la formazione della zeolite per sintesi diretta. Tale tecnica, pertanto, è stata quella selezionata per il rivestimento e ulteriormente studiata al fine di ottenere i piatti rivestiti per il prototipo di scambiatore.

La produzione della zeolite

La zeolite utilizzata in tutti gli esperimenti, così come per la realizzazione dei rivestimenti finali dei piatti, è stata la zeolite SAPO-34, sintetizzata nei laboratori dell'Università di Messina e già ottimizzata nelle attività degli anni precedenti. Per brevità, quindi, non si riporta il procedimento di sintesi.

Da questa fase preliminare si ottiene una polvere di cristalli di zeolite SAPO-34, a struttura chabasitica, di dimensioni comprese tra i 2 e i 4 micron, la cui purezza e le cui proprietà vengono testate per diffrazione a raggi-X e mediante la misura delle isoterme/isobare di adsorbimento all'acqua. Prima dell'utilizzo nella formulazione dei rivestimenti, la zeolite viene "attivata" con un trattamento termico, a $T = 550$ °C per 8 ore, con il quale si decompone il template utilizzato durante la sintesi ed ancora presente nelle porosità del materiale.

La realizzazione del rivestimento

Una parte della sperimentazione ha riguardato la selezione dell'agente legante da utilizzare insieme alla polvere di zeolite per la realizzazione del rivestimento adsorbente sulla grafite.

Sono stati selezionati e testati una serie di composti chimici appartenenti alla famiglia dei silani, alcuni dei quali erano stati oggetto di studio nella deposizione di SAPO-34 su scambiatori di alluminio. In particolare sono state preparate soluzioni con N-propil-dimetossi-silano ($C_3H_7-Si(OCH_3)_3$), dimetil-dimetossi-silano ($C_4H_{12}O_2Si$), N-octil-trimetossi-silano ($C_8H_{17}-Si(OCH_3)_3$), N-octadecil-trimetossi-silano ($C_{18}H_{37}-Si(OCH_3)_3$) e la zeolite SAPO-34 sintetizzata.

Di tutte le formulazioni utilizzate, sulla base dei risultati ottenuti misurando le proprietà adesive dei rivestimenti zeolitici strati su grafite, il migliore legante è risultato il N-propil-dimetossi-silano ($C_3H_7-Si(OCH_3)_3$), che è stato pertanto selezionato per la realizzazione dei coatings.

Test di bagnabilità

La bagnabilità indica la caratteristica che ha un liquido di mantenere il contatto con una superficie solida. Essa è legata alle interazioni intermolecolari che si sviluppano quando il liquido e la superficie entrano in contatto. Questi test consentono di valutare l'affinità chimica tra supporto e rivestimento zeolitico.

L'analisi della bagnabilità è stata effettuata usando come solvente l'acqua, che è un solvente fortemente polare. Grazie all'uso di una siringa di precisione, sono state depositate 15 gocce con un volume pari a 1 μ L, sia nel caso dell'analisi del substrato che in quella del rivestimento. Mediante un microscopio ottico accoppiato con una macchina fotografica digitale, è stata scattata una fotografia digitale ogni qual volta veniva depositata sulla superficie studiata una singola goccia di solvente. Una volta effettuate le foto, queste sono state elaborate tramite software "Matlab" per calcolare l'angolo di contatto e la deviazione standard.

In particolare sono stati analizzati le seguenti tipologie di provini:

- provini di supporto di grafite senza rivestimento;
- provini di supporto di grafite con rivestimento zeolite/silano al 90% in peso;
- provini di supporto di grafite trattati con acido nitrico con rivestimento zeolite/silano al 90% in peso;

Nella Figura 22 si riporta il confronto tra gli angoli di contatto delle gocce di acqua nei tre casi.

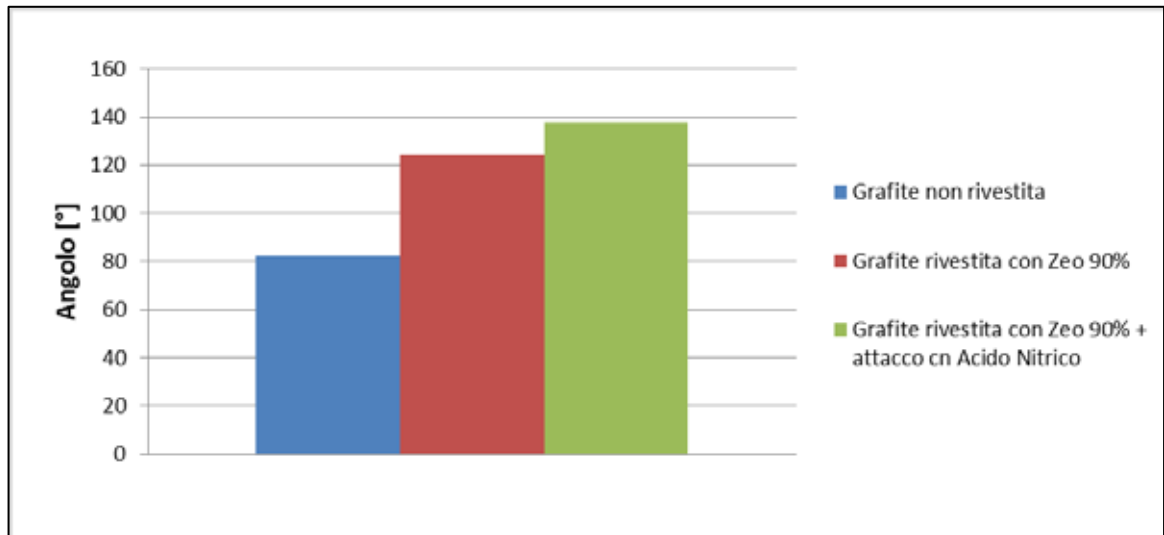


Figura 22: Risultati dei test di bagnabilità.

Dal confronto si evince che i campioni con un rivestimento di silano e zeolite al 90% in peso e quelli rivestiti con la stessa zeolite ma con il substrato grafite trattato con acido nitrico (prima della deposizione del rivestimento) presentano un angolo di contatto superiore a 90° e sono pertanto idrofobi. Il substrato che non ha subito trattamento, invece, risulta idrofilo. Si osserva che il pretrattamento con acido nitrico della grafite aumenta l'angolo di contatto, cioè riduce la bagnabilità dell'acqua con il coating, e quindi l'idrofobia di quest'ultimo. Tale risultato è spiegabile con la diversa interazione all'interfaccia grafite/rivestimento causata dal pretrattamento con l'acido. L'acido nitrico, infatti, ha provocato una parziale ossidazione della superficie della grafite e questo ha fatto aumentare i gruppi ossidrilici superficiali. Tali gruppi aumentano l'interazione chimica con lo strato di silano/zeolite durante la deposizione a tal punto da modificare l'energia di superficie dello stesso rivestimento saturando un numero maggiore di legami e rendendo il coating più idrofobo.

Test di Pull-off

Il pull-off test è una tecnica distruttiva abitualmente impiegata per caratterizzare i coatings. In particolare, con questo test, si valuta la misura della resistenza a trazione del rivestimento. Lo scopo è quello di confrontare i risultati e valutare se la presenza del substrato grafite, modifichi o meno la resistenza del coating. Per ogni campione realizzato, sono state effettuate tre misure per migliorare l'attendibilità della prova. Infatti, un'unica misura poteva essere influenzata da caratteristiche locali del rivestimento, come accumulo di zeolite e zone particolarmente difettate, che non si ripetevano in tutto il coating. I dati del test permettono di valutare la pressione necessaria per staccare il dolly dal coating. Tale pressione, dal punto di vista meccanico, è intesa come la forza di pull off detta anche "pull off strength". Nota la resistenza di pull off e l'area di contatto del dolly, è stata calcolata la tensione meccanica (espressa in MPa) da applicare per staccare il rivestimento.

Nel grafico di Figura 23 si riportano i dati ottenuti confrontando rivestimenti a diverso contenuto di zeolite, depositati su substrati grafite pretrattati con acido nitrico e non.

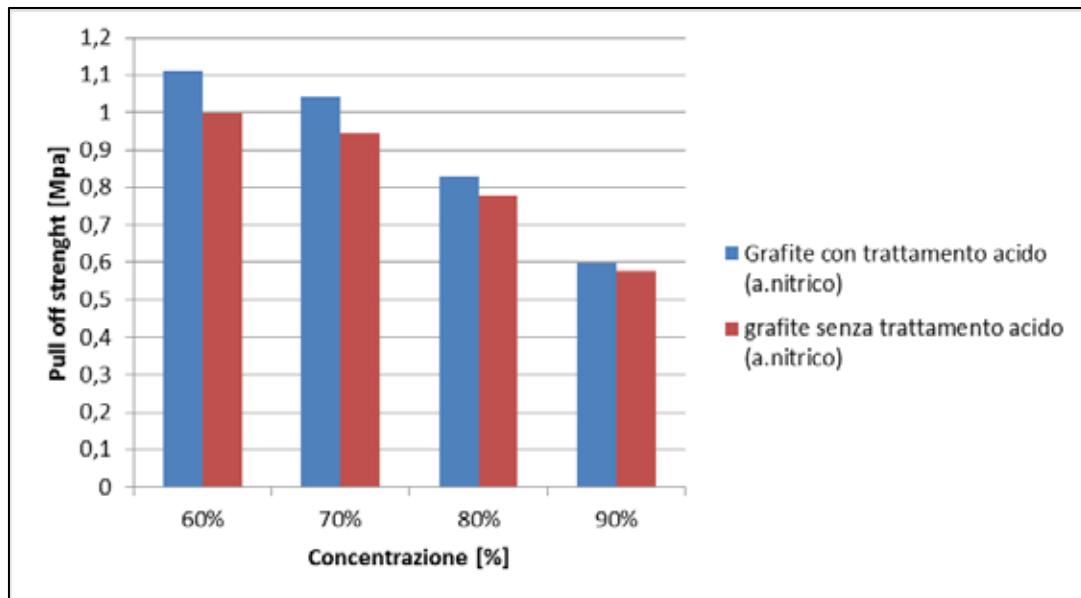


Figura 23: Risultati dei test di Pull-Off sui substrati grafittici.

Dal grafico di Figura 23 si nota che la tensione di rottura del coating è inversamente proporzionale al contenuto di zeolite presente, passando per valori massimi di 1,11 MPa (per concentrazione zeolite pari al 60% in peso) fino a valori minimi di 0,6 MPa (per concentrazione zeolite pari al 90% in peso). Dall'osservazione delle superfici di rottura, inoltre, si è evidenziato che un'elevata quantità di zeolite nel rivestimento riduce sia la forza coesiva del rivestimento composito, creando dei percorsi preferenziali che permettono l'avanzamento delle micro fessure, sia la forza di adesione tra il rivestimento composito e il substrato grafittico.

Nella Figura 24 si riportano i risultati di uno studio di confronto della resistenza di pull-off per gli stessi rivestimenti depositati sui supporti di grafite (non trattata) e supporti di alluminio. Dal punto di vista della resistenza adesiva del coating si nota ancora che l'elevata concentrazione di zeolite riduce le prestazioni meccaniche del rivestimento.

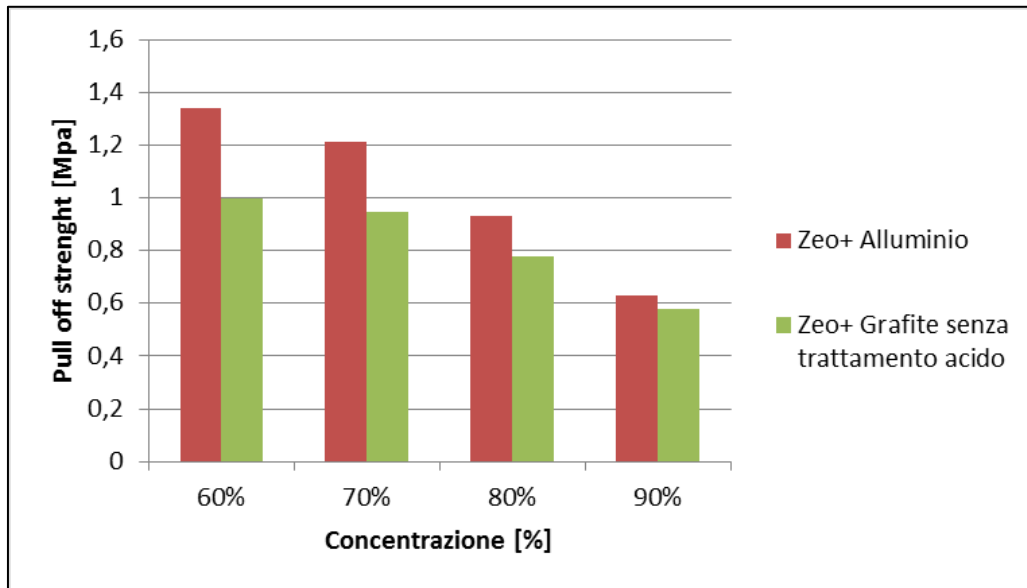


Figura 24: Confronto tra rivestimenti zeolitici su supporti di alluminio e di grafite.

In generale, è importante rilevare come l'uso della grafite come substrato non modifichi sensibilmente le prestazioni dal punto di vista meccanico del rivestimento, almeno fino a certe concentrazioni di zeolite nel rivestimento. La differenza di tensione di rottura tra i due substrati rivestiti comincia a diventare più evidente, infatti, quando la concentrazione della zeolite aumenta al 90% in peso. Si osservi, tuttavia, che anche il valore minimo della tensione misurato, pari a 0,6-0,7 MPa, rappresenta un valore di resistenza meccanica accettabile per il tipo di applicazione.

Impianto per la caratterizzazione dinamica di adsorbitori

Le misure di cinetica sono state effettuate tramite la versione gravimetrica del Large Temperature Jump method che permette di simulare il reale processo di adsorbimento/desorbimento isobaro di refrigerante che avviene in un ciclo frigorifero ad assorbimento solido.

La figura seguente mostra lo schema ed un'immagine dell'impianto per la misura della cinetica di ad-/desorbimento utilizzato.

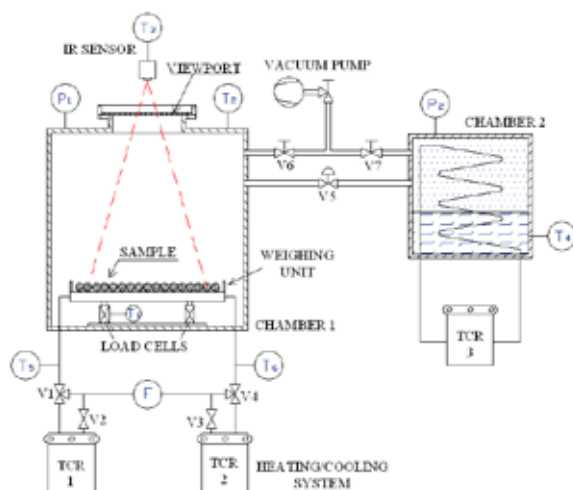


Figura 25 Impianto per la misura della cinetica di adsorbimento.

Nello schema si distinguono i seguenti componenti:

- una camera da vuoto principale (chamber 1), progettata per alloggiare il porta-campione e tutti i trasduttori previsti;
- un sistema di condizionamento termico del campione integrato ad un sistema di misura del peso atto a monitorare la variazione temporale di uptake del campione, basato su una piastra metallica che funge sia da porta-campione, sia da scambiatore di calore, supportata dal modulo di pesatura; all'interno della piastra metallica scorre il fluido termovettore (acqua) proveniente da un circuito idraulico esterno connesso alternativamente a due termocriostati (TCR 1 e 2) i quali riproducono il livello termico iniziale e finale in un test di ad/desorbimento;
- una camera secondaria (chamber 2) che ha la duplice valenza di evaporatore / condensatore, in funzione delle condizioni operative da testare, munita di un sistema di condizionamento termico dedicato di cui fa parte il termocriostato TCR 3;
- un insieme di trasduttori di temperatura, flusso e pressione, per monitorare le grandezze fisiche di interesse, corredato da un sensore di temperatura ad infrarossi (T_3), per rilevare la temperatura superficiale del campione;
- un sistema di acquisizione dati (DAQ, non riportato in figura) in grado di acquisire i segnali analogici provenienti dall'apparato sensoristico, convertirli in digitale, monitorarli via software in "realtime" per poi poterli, infine, memorizzare su PC;
- un circuito da vuoto con relativa pompa rotativa, necessaria per creare il grado di depressione desiderato nei componenti dell'intero sistema.

Risultati sperimentali test di cinetica

L'attività sperimentale è stata condotta su due tipologie di scambiatore di calore appositamente realizzate. Si tratta di due piastre piane, connesse idraulicamente al sistema di condizionamento della temperatura, realizzate con due materiali differenti: grafite e alluminio. Il materiale adsorbente

utilizzato, la zeolite SAPO 34, è stato depositato sulle due piastre con due spessori differenti al fine di valutare l'effetto della resistenza alla diffusione del vapore sulle prestazioni dinamiche degli adsorbitori testati (visibili in figura seguente).



Figura 26 Immagine dei due adsorbitori realizzati: grafite (sinistra), alluminio (destra)

La tabella seguente riporta le caratteristiche principali delle 4 configurazioni realizzate e testate.

Tabella 5: Caratteristiche degli adsorbitori testati

	Materiale HEx	Materiale adsorbente	Spessore coating [mm]
HEx1	alluminio	Zeolite SAPO 34	1
HEx2	alluminio	Zeolite SAPO 34	2
HEx3	grafite	Zeolite SAPO 34	1
HEx4	grafite	Zeolite SAPO 34	2

Le misure cinetiche sono state condotte riproducendo un ciclo termodinamico tipico per una macchina frigorifera ad adsorbimento ($T_h=90^\circ\text{C}$, $T_e=10^\circ\text{C}$, $T_c=30^\circ\text{C}$) operante come condizionatore d'aria. In particolare, sono state riprodotte le fasi di adsorbimento isobaro per le configurazioni analizzate.

La figura seguente riporta, in dettaglio, la curva di cinetica misurata sperimentalmente, ed espressa in termini di contenuto di acqua su massa di materiale adsorbente (w/w_∞ , g/g), per la configurazione HEx1, considerata come riferimento e costituita dallo scambiatore di calore in alluminio rivestito con 1 mm di coating di SAPO 34. Per tale configurazione l'80% dell'adsorbimento totale si raggiunge dopo 94 s (t_{80}) mentre ne servono 134 s (t_{90}) per arrivare al 90% della conversione.

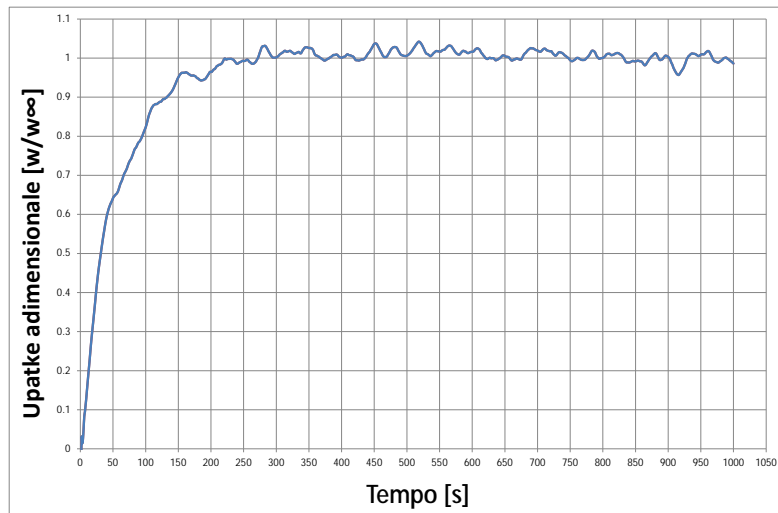


Figura 27 Cinetica di adsorbimento per la configurazione HEx1

Uno studio analogo è stato effettuato per le altre configurazioni al variare del materiale costituente lo scambiatore di calore e dello spessore del coating adsorbente (tra 1 e 2 mm).

In particolare, è interessante notare che, per i valori considerati, lo spessore non influenza le prestazioni ciò probabilmente in quanto i fenomeni di trasferimento termico sono prevalenti rispetto a quelli di trasferimento di massa. A parità di scambiatore di calore i tempi caratteristici, sia ad 80% che 90% della conversione, risultano molto simili ed oscillano rispettivamente tra 94-98 s e 132-134 s.

Tabella 6 Tempi caratteristici della cinetica di adsorbimento delle configurazioni testate

	t_{80} [s]	t_{90} [s]
HEx1	94	134
HEx2	98	132
HEx3	151	207
HEx4	148	215

Per quanto riguarda invece l'effetto del materiale costituente lo scambiatore di calore, la soluzione in alluminio sembra essere più performante rispetto a quella in grafite per gli spessori considerati. Infatti si nota un incremento dei tempi caratteristici del 61% e del 54% rispettivamente ad 80% e 90% della conversione, t_{80} e t_{90} .

Le prestazioni inferiori della soluzione a base di grafite sono probabilmente da ricercare nelle caratteristiche termofisiche, riportate in tabella seguente, di tali adsorbitori.

Tabella 7 Caratteristiche termofisiche degli adsorbitori

	Materiali	Conducibilità termica [W/mK]	Densità [g/cm ³]	Spessore strato metallico [mm]	Calore Specifico [J/kg K]	Resistenza termica [m ² /WK]	Diffusività termica [m ² /s]
HEX1	alluminio	237	2,7	2	880	$8.43 \cdot 10^{-6}$	$9.97 \cdot 10^{-5}$
HEX3	grafite	50	1,7	1,6	720	$3.2 \cdot 10^{-5}$	$4.08 \cdot 10^{-5}$

Dalla tabella precedente si nota infatti che la soluzione in grafite presenta una maggiore resistenza termica a causa della minore conducibilità termica della grafite rispetto all'alluminio e della necessità di mantenere spessori paragonabili a quelli della piastra in alluminio per garantire adeguate proprietà meccaniche necessarie per operare nelle condizioni di vuoto tipiche del funzionamento degli adsorbitori.

Inoltre, la piastra in alluminio presenta una diffusività termica superiore a quella della piastra in grafite. Ciò implica una maggiore propensione a trasferire il calore per conduzione piuttosto che accumularlo in seno al materiale stesso con palesi conseguenze sull'efficienza termica dello scambiatore di calore/adsorbitore.

I test condotti hanno quindi portato a tre importanti considerazioni: i) entro certi spessori, il coating non limita il trasferimento di massa interparticellare; per le configurazioni testate il trasferimento termico sembra essere il fattore limitante e l'aspetto che necessita di essere ottimizzato nella fase di progettazione di adsorbitori; iii) lo scambiatore in grafite realizzato presenta prestazioni inferiori a quello in alluminio. Tali prestazioni sono in parte causate dalle intrinseche caratteristiche termofisiche della grafite ed in parte dallo specifico layout utilizzato che ha richiesto la realizzazione di spessori elevati per garantire adeguate proprietà meccaniche. Un diverso layout potrebbe permettere la riduzione di tali spessori che uniti ad una minore densità della grafite potrebbero condurre ad una riduzione del peso degli adsorbitori.

Confronto con i risultati attesi ed eventuali scostamenti rilevati

I risultati ottenuti sono in linea con quelli attesi.

Deliverables

Non era previsto alcun deliverable in progetto.

Benefici per gli utenti finali

I risultati ottenuti hanno permesso di definire l'applicabilità dei coating di zeolite su substrati grafite, determinando quindi un nuovo possibile campo di ricerca nello studio dei sistemi ad adsorbimento, puntando verso una maggiore efficienza che ne favorisca la diffusione.

Diffusione dei risultati (indicare anche le modalità di diffusione)

L. Calabrese, L. Bonaccorsi, A. Capri, E. Proverbio, "Adhesion aspects of hydrophobic silane zeolite coatings for corrosion protection of aluminium substrate", *Progress in Organic Coatings* 77 (2014) 1341–1350.

L. Calabrese, L. Bonaccorsi, A. Capri, E. Proverbio, "Electrochemical behavior of hydrophobic silane-zeolite coatings for corrosion protection of aluminum substrate", *Journal of Coatings Technology Research*, 11 (6) 2014, 883-898.

L. Calabrese, L. Bonaccorsi, D. Di Pietro, E. Proverbio, "Effect of process parameters on behaviour of zeolite coatings obtained by hydrothermal direct synthesis on aluminium support", *Ceramics International*, 40 (8-B) 2014, 12837-12845.

A. Frazzica, G. Földner, A. Sapienza, A. Freni, L. Schnabel, *Experimental and theoretical analysis of the kinetic performance of an innovative adsorbent coating composition for use in adsorption chillers and heat pumps*, *Applied Thermal Engineering*, vol. 73, pp. 1020-1029, 2014

Apparecchiature disponibili e acquisite

Non sono state acquisite nuove apparecchiature e sono state utilizzate stazioni di preparativa con autoclavi per la sintesi, diffrattometro ai raggi X (XRD); dispositivo di caratterizzazione dell'adesione di strati adsorbenti su superfici metalliche mediante tecnica di pull-off.

Impianto per la misura della cinetica di adsorbimento già esistente presso CNR-ITAE

Attività 2.2 Preparazione di un primo prototipo di adsorbitore di nuova generazione con coating zeolitici su scambiatori grafatici

Obiettivi

Obiettivo della presente sottolinea è stata la prosecuzione dell'attività cominciata nel corso dei precedenti PAR e riguardante lo sviluppo di un prototipo lab-scale di adsorbitore con coating zeolitico su substrato grafatico. In particolare, l'attività è stata finalizzata alla realizzazione delle piastre costituenti il prototipo, la realizzazione del coating e il successivo assemblaggio del prototipo. Test funzionali del sistema dovranno indicare le potenzialità dello stesso.

Risultati conseguiti

Si è proceduto allo sviluppo di un primo prototipo di adsorbitore, il cui design mediante simulazioni CFD è stato condotto durante i precedenti anni di attività. La tecnologia grafatica, se dimostrata la sua applicabilità pratica in un macchina ad adsorbimento, consentirebbe un notevole incremento nelle prestazioni, in termini principalmente di potenza specifica, dal momento che si riuscirebbe a ridurre la resistenza al trasferimento termico all'interno dell'adsorbitore, sfruttando allo stesso tempo la resistenza alla corrosione e la minore densità della grafite.

In questa attività, l'Università di Messina ha condotto la deposizione del materiale adsorbente sui supporti grafiteici e i trattamenti chimico-fisici dei materiali mentre il CNR-ITAE ha realizzato i piatti di grafite, assemblato il proof of concept ed effettuato le prove di funzionamento dell'intero sistema.

Il sistema realizzato

Il prototipo, il cui proof of concept è stato presentato nel precedente PAR, è composto da uno "stack" di piatti di grafite, in modo da garantire la modularità del sistema. Ciascuno dei piatti è composto da un "lato attivo", o di processo, su cui è realizzato il coating di zeolite, e da un lato di distribuzione del fluido, dove è situato il percorso di passaggio del fluido termovettore per il riscaldamento/raffreddamento del materiale adsorbente. Un rendering del sistema è mostrato in Figura 28.

Il primo step seguito nella realizzazione del prototipo è stata la scelta della grafite da utilizzare. A tal fine, la principale caratteristica considerata è stata la lavorabilità alle macchine utensili, ed è stato pertanto deciso di impiegare una grafite cosiddetta "fuel-cell grade", ottenuta mediante pressatura isostatica a freddo di grafite e resina epossidica come legante. I vantaggi di tale scelta sono legati alla lavorabilità alle macchine utensili e all'isotropia delle proprietà termiche, meccaniche e fisiche.

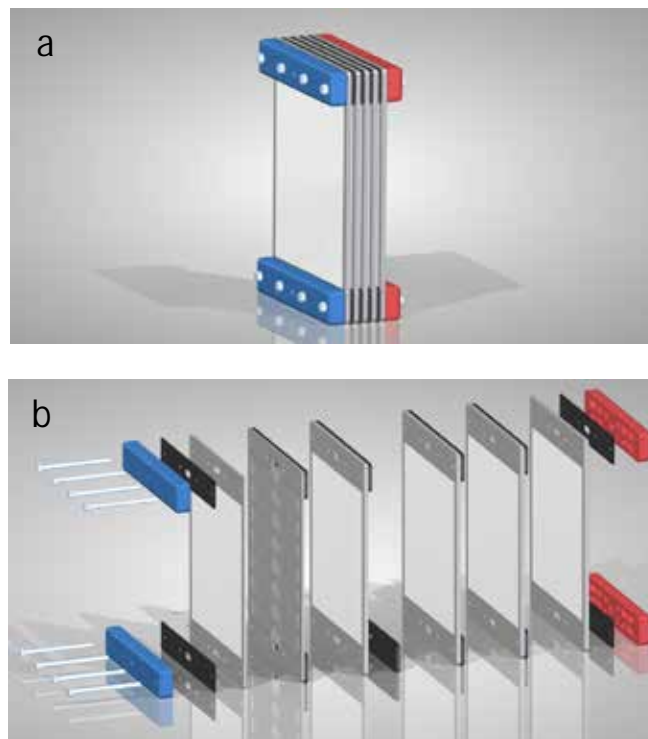


Figura 28: proof of concept adsorbitore grafiteico

Realizzazione del rivestimento di zeolite

La prima fase dell'attività condotta da UNIME nella realizzazione del coating di zeolite, ha riguardato l'ottimizzazione della geometria nel lato destinato alla deposizione della zeolite, mediante una

sperimentazione condotta su campioni ridotti di lastre di grafite, su cui sono stati realizzati diversi schemi di superfici di scambio.

Come nello studio preliminare condotto nell'attività precedente, sono stati utilizzati campioni di piastre di grafite della dimensione di 40x40x3,5 mm su cui, mediante fresature, sono state riportate diverse geometrie (Figura 29). Su questi campioni sono stati depositati strati di rivestimento zeolitico mediante dip-coating.

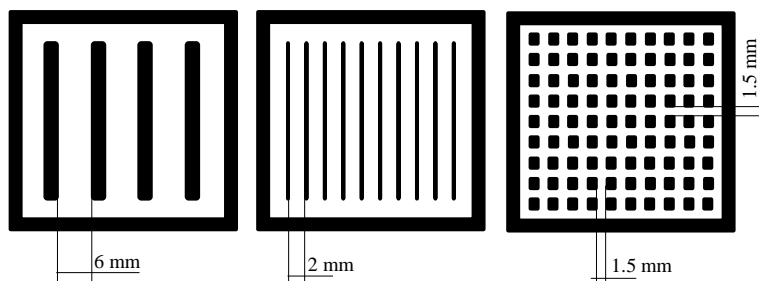


Figura 29: Schemi di geometrie di passaggi ricavati sulle superfici dei provini

Per ciascuna geometria sono stati preparati ed esaminati campioni rivestiti con uno e con due strati di zeolite (depositati in successione) per valutare la regolarità della deposizione dello strato adsorbente, la presenza di eventuali imperfezioni del coating, la quantità totale di zeolite depositata e di superficie della grafite ricoperta.

Nella Tabella 8 viene riportata una tavola riassuntiva dei risultati ottenuti.

La geometria che ha consentito una maggiore quantità di zeolite depositata è stata la geometria tipo "B" ed in particolare i campioni "2B" in cui si effettua una duplice deposizione. Tuttavia l'elevato spessore dello strato di materiale adsorbente, ad un'indagine più accurata, ha dimostrato la presenza di numerosi difetti che ne pregiudicano la stabilità meccanica a lungo termine e, possibilmente, anche le proprietà termodinamiche.

La geometria tipo "A", in cui sulla superficie della grafite sono ricavati dei risalti di dimensioni 2x2 mm, è quella che consente di ottenere la migliore combinazione di superficie di scambio termico, maggiore regolarità nella deposizione e migliore aderenza del rivestimento zeolitico al substrato di grafite.

Per tale motivo si è adottata la geometria di tipo "A", ricavando su ciascun piatto di grafite dello scambiatore finale 2544 pin distribuiti su una superficie di 415 cm², realizzando un'effettiva superficie di scambio pari a 618 cm² per piatto di grafite.

Immagine complessiva	Immagine (dettaglio)	Id. provino	a [mm]	b [mm]	Quantità zeo [mg/cm ²]	Superficie totale zeo [mm ²]
		1 A	0,32	0,84	43,75	1967
		2 A	0,60	1,10	77,96	2191
		1 B	0,40	1,00	48,56	1652
		2 B	0,80	1,14	99,75	1656
		1 C	0,32	0,56	23,10	957
		1 C	0,50	0,73	33,60	1018
		1 D	0,35	1,15	44,10	1316
		2 D	0,54	1,90	58,80	1568

Tabella 8: sintesi geometria dei campioni preparati.

La successiva fase dell'attività, sempre condotta presso UNIME, ha riguardato il rivestimento dei piatti realizzati. Ciascun piatto finale è stato rivestito con due strati di zeolite SAPO-34, usando come legante il N-propil-dimetossi-silano (come da sperimentazione fatta nella precedente attività 2.1), per un totale di circa 12 g di zeolite, come mostrato nella Figura 30.

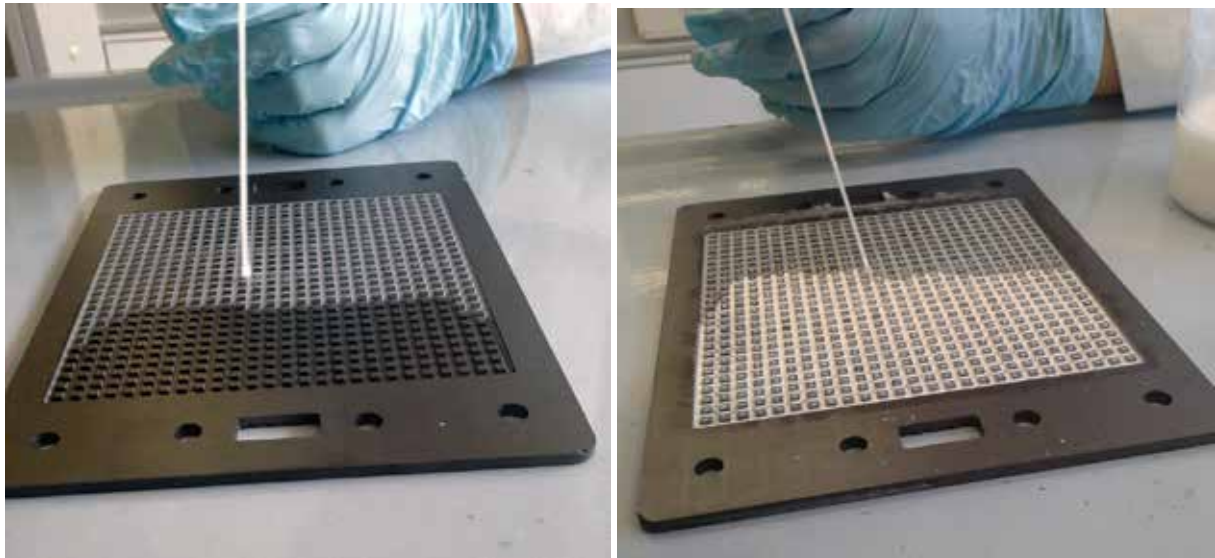


Figura 30: Realizzazione del rivestimento di SAPO-34 sulle piastre di grafite.

Con la stessa tecnica sono stati preparati 10 piastre di grafite, per un totale di 120 g di zeolite depositata, che nelle fasi successive sono state assemblate nei 5 piatti dello scambiatore finale (Figura 31).



Figura 31: Insieme delle piastre rivestite. Si noti la differenza tra il lato "processo", con il coating, e il lato "fluido".

Assemblaggio del prototipo

Differentemente da quanto avviene per gli scambiatori metallici, che possono essere facilmente saldati, un sistema in grafite richiede l'utilizzo di tecniche alternative, come collegamenti filettati e adesivi. Pertanto, per l'incollaggio dei due semi-piatti che compongono ciascuno degli elementi dello stack si è deciso di effettuare un incollaggio, mentre l'unione tra i vari piatti, come descritto anche nel concept, è stata effettuata mediante opportune barre filettate e sistema di dadi e guarnizioni. L'adesivo scelto per l'assemblaggio è stato una resina epossidica commerciale, mentre la tecnica impiegata è stata l'incollaggio mediante rullatura, mostrata in Figura 32, seguito da una cura in forno a 50°C per 6 ore, al fine di garantire la corretta reticolazione dell'adesivo. Tale procedura è stata svolta presso il CNR-ITAE.



Figura 32: incollaggio dei semi-piatti

Si è proceduto quindi con il coating dei piatti stessi, realizzato da UNIME, utilizzando un piccolo ugello per la spruzzatura, al fine di riempire in maniera uniforme gli spazi tra i pin. Tutti i piatti sono quindi stati sottoposti ad una cura in forno a 50°C per 12 ore, al fine di garantire l'evaporazione del solvente del coating.

L'assemblaggio finale dei vari piatti è stato infine condotto presso il CNR ITAE, ed è mostrato in Figura 34. Questo è stato ottenuto mediante otto barre filettate, inserite nei fori predisposti. La tenuta di ciascuno dei piatti è stata ottenuta mediante l'utilizzo di guarnizioni in Viton, specificatamente disegnate e tagliate mediante laser a CO₂, e spaziatori in PMMA. Inoltre, è stata calcolata la coppia di serraggio necessaria per garantire la tenuta idraulica e al vuoto e pari ad un valore di 2 Nm.



Figura 33: accessori e piatti per l'assemblaggio del prototipo.



Figura 34: assemblaggio del prototipo.

L'assemblaggio è poi stato completato mediante inserimento dei raccordi idraulici per la connessione alla stazione di prova.

Test di tenuta in pressione

Il test di tenuta in pressione è stato effettuato sottoponendo, dapprima ogni singolo piatto e successivamente l'intero prototipo ad una pressione positiva fino a 2 bar, e successivo mantenimento a questo valore per 30 minuti. A tale scopo è stato utilizzato un trasduttore di pressione WIKA CPT6200 e una data logger WIKA CPH6200-s1, come mostrato in Figura 35

Il test ha evidenziato diverse criticità: a seguito di tale test è stato innanzitutto necessario modificare gli spaziatori finali dello stack, che sono stati realizzati in PMMA con spessore di 10 mm (contro i 2 mm degli spaziatori intermedi), con la predisposizione di una sede per un O-ring, che si è rivelato più

indicato delle guarnizioni piatte impiegate negli interstizi intermedi. Inoltre, diversi piatti hanno evidenziato difetti nell'incollaggio, che si è rivelato dunque una fase critica, ed è stato necessario sigillarli nuovamente.



Figura 35: test di tenuta in pressione, singoli piatti e intero prototipo.

Test di tenuta idraulica e al vuoto

Il test di tenuta idraulica è stato effettuato mediante montaggio in una stazione di prova già presente presso il CNR ITAE, per la caratterizzazione di adsorbitori, mostrata in Figura 36. Tale stazione, già impiegata per la caratterizzazioni di scambiatori metallici nell'ambito dei precedenti PAR, è atta a riprodurre le condizioni operative di un adsorbitore all'interno di un chiller ad adsorbimento, garantendo allo stesso tempo misure con incertezza inferiore al 10%. In particolare, la stazione impiega tre diversi livelli di temperatura, per la definizione delle temperature di desorbimento, adsorbimento/condensazione ed evaporazione. Inoltre, la presenza di opportune valvole automatiche permette la realizzazione di cicli avanzati.



Figura 36: stazione di prova per il test del prototipo

Il prototipo, è stato dunque montato all'interno dell'apposita camera per test, come mostrato in Figura 37.



Figura 37: prova idraulica prototipo di adsorbitore in grafite.

Al fine di verificare la tenuta al vuoto, sono stati effettuati dei test in condizioni di vuoto analoghe a quelle di funzionamento di un chiller ad adsorbimento (10-3 mbar), sottoponendo allo stesso tempo il sistema a cicli di riscaldamento/raffreddamento. Le condizioni di test sono riassunte nella tabella seguente.

Tabella 9: condizioni test tenuta al vuoto.

Tmin	Tmax	Rampa temperatura	Pressione lato fluido termovettore	Pressione camera adsorbitore
25°C	90°C	2.5 °C/min	2 bar	10 ⁻³ mbar

Il sistema è stato fatto ciclare per periodi lunghi, al fine di verificarne l'affidabilità e l'effetto della temperatura. Tale test ha evidenziato alcuni lievi problemi di tenuta idraulica che richiede ulteriori approfondimenti nella definizione della tecnica di serraggio/incollaggio dei piatti di grafite. Inoltre, durante il ciclaggio si è verificata la rottura di un piatto, mediante formazione di una cricca in corrispondenza dei bordi dei semi-piatti incollati, ad indicare che è altresì necessario porre particolare attenzione nella fase di lavorazione delle piastre grafite e, probabilmente, sovradimensionare lo spessore dei piatti. Ulteriori analisi meccaniche agli elementi finiti e la scelta di adesivi che presentino basso coefficiente di espansione termica potrebbero rappresentare futuri sviluppi della linea di ricerca qui presentata.

Test di funzionalità

Nonostante i sopracitati elementi di criticità ancora da risolvere per migliorare l'affidabilità dell'adsorbitore, è stato possibile effettuare dei test di verifica prestazionale mediante l'impianto precedentemente descritto. A tal fine, è stato applicato il protocollo di test descritto in Figura 38.



Figura 38: protocollo di test per l'adsorbitore a tecnologia grafitica

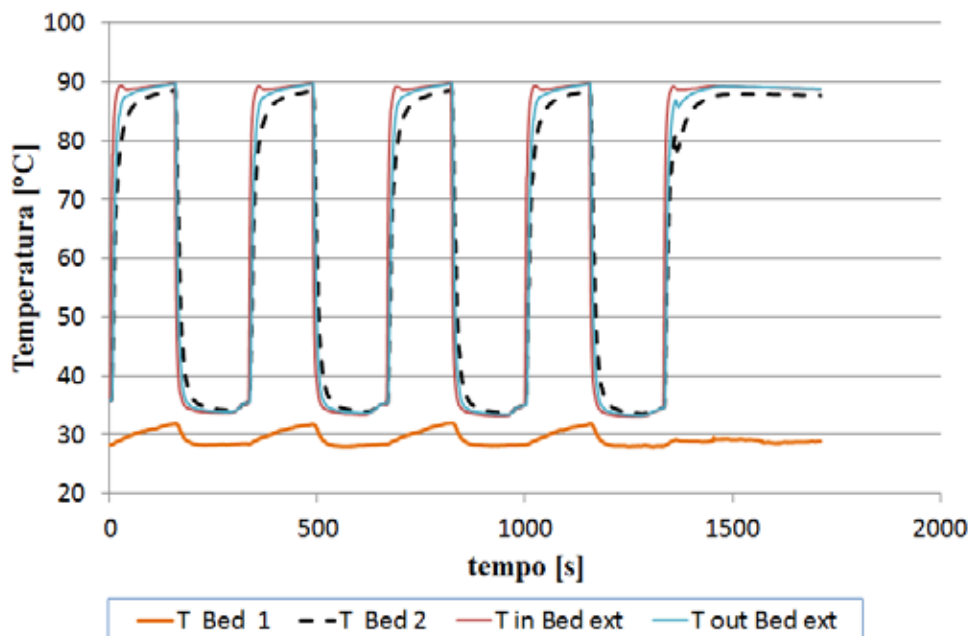


Figura 39: andamento temperature prova

A titolo di esempio, è rappresentato in Figura 39 l'andamento delle temperature dell'adsorbitore durante una prova di riferimento avente le seguenti condizioni al contorno:

- Temperatura di desorbimento: 90°C;
- Temperatura di condensazione: 28°C
- Temperatura di evaporazione: 15°C

E' stata dunque effettuata un'analisi delle prestazioni raggiungibili dal sistema in tali condizioni, tenendo in considerazione anche il tempo di ciclo. I risultati ottenuti sono riportati, in termini di potenza specifica, in Tabella 10.

Tabella 10: risultati dei test del prototipo di adsorbitore.

Temperatura desorbimento	Temperatura condensazione	Temperatura evaporazione	Tempo di ciclo	SCP
90°C	35°C	15°C	200 s	280 W/kg
90°C	35°C	15°C	500 s	470 W/kg

Confronto con i risultati attesi ed eventuali scostamenti rilevati

I risultati ottenuti indicano che è necessario un ulteriore approfondimento della tecnologia presentata: l'esistenza di diverse criticità emerse soprattutto durante la fase di incollaggio dei piatti e le successive ripercussioni sulla tenuta e la durabilità del sistema, richiede uno studio e una progettazione del sistema computer-aided. Inoltre, i risultati ottenuti durante i test preliminari hanno evidenziato la necessità di uno studio e una riprogettazione anche del "lato zeolite" dell'adsorbitore, al fine di incrementare il carico di adsorbente per unità di superficie, ed aumentare così ulteriormente la potenza disponibile, che si è comunque dimostrata in linea con i risultati attesi.

Deliverables

- Prototipo di adsorbitore a tecnologia grafitica con potenzialità di 0.5-1 kWf

Il deliverable descrive il processo di realizzazione e assemblaggio del sistema, focalizzandosi anche sulle prove preliminari di resistenza idraulica e al vuoto e ai primi test funzionali che hanno evidenziato il raggiungimento di una potenza specifica superiore a 500 W/kg.

Benefici per gli utenti finali

L'utilizzo di una nuova tecnologia che ha dimostrato di poter garantire un incremento nella potenza specifica di un sistema ad adsorbimento permetterà la realizzazione di sistemi più compatti, e conseguentemente più adatti all'installazione in ambito domestico, al fine di incrementare la diffusione dei sistemi thermally driven come alternativa a quelli elettrici.

Diffusione dei risultati (indicare anche le modalità di diffusione)

Vasta, S., Giacoppo, G., Barbera, O., Calabrese, L., Bonaccorsi, L., Freni, A., "Innovative zeolite coatings on graphite plates for advanced adsorbers", *Applied Thermal Engineering* 72 (2014) 153-159.

V. Palomba, S. Vasta, G. Giacoppo, L. Calabrese, G. Gullì, D. La Rosa, A. Freni, "Design of an innovative graphite exchanger for adsorption heat pumps and chillers", *Energy Procedia* 81 (2015) 1030 – 1040.

S. Vasta, V. Palomba, G. Gullì, A. Sapienza, O. Barbera, L. Bonaccorsi, A. Freni, Performance assessment of a novel graphite adsorber for heat pumps and chillers, IX Minsk International Seminar "Heat Pipes, Heat Pumps, Refrigerators, Power Sources", Minsk, Belarus, 07-10 September, 2015.

Apparecchiature disponibili e acquisite

Stazione di prova per adsorbitori già disponibile presso il CNR-ITAE

Attività 2.3 Sviluppo di nuovi materiali adsorbenti

Obiettivi

Obiettivo della presente sotto-linea è stata la realizzazione di una sperimentazione sulle zeoliti commerciali, in particolare quelle meno costose e di facile reperibilità, in modo da modificarne le proprietà di adsorbimento, al fine di reperire o realizzare prodotti a basso costo ma con proprietà adeguate all'applicazione in un chiller ad adsorbimento, specificatamente in climi Mediterranei.

Risultati conseguiti

In questo studio su nuovi materiali adsorbenti, da ottenere partendo da prodotti facilmente reperibili in commercio e che, con opportune modifiche, possano garantire prestazioni equivalenti o superiori a quelli attualmente in sperimentazione, l'Università di Messina ha condotto la sintesi e i trattamenti chimico-fisici dei materiali mentre il CNR-ITAE ha effettuato le misure di adsorbimento.

Preparazione della zeolite di base

Ponendo come termine di confronto il materiale che ad oggi ha dato i migliori risultati in termini di caratteristiche di adsorbimento del vapore d'acqua per l'impiego in pompe di calore ad adsorbimento, e cioè la zeolite SAPO-34, dopo un'attenta indagine di mercato, è stato deciso di utilizzare tre tipologie di zeoliti allumino-silicatiche molto diffuse per le numerose applicazioni in diversi settori della tecnologia: la zeolite 4A, la zeolite 13X e la zeolite Y.

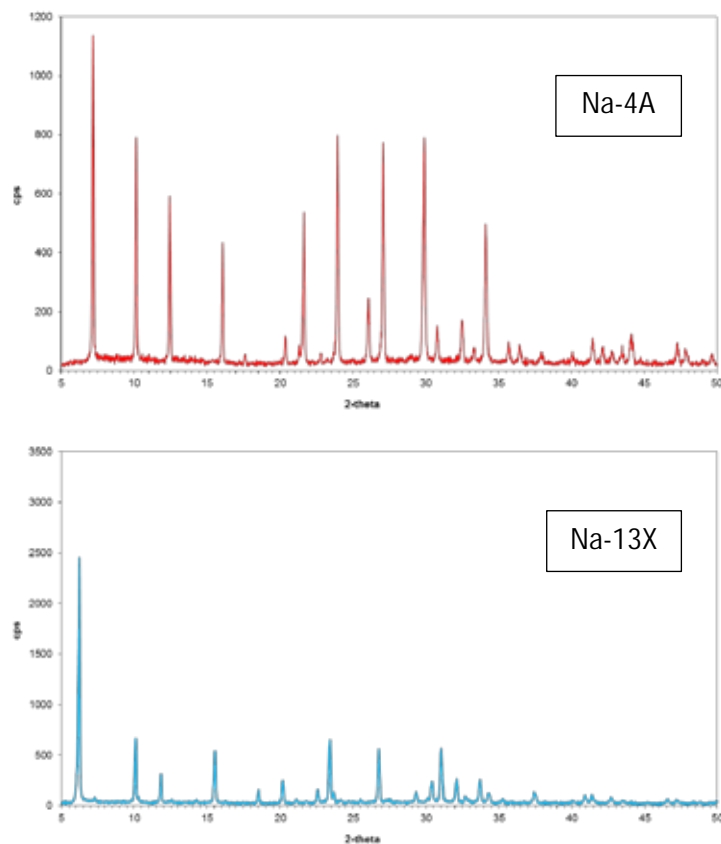
Pur essendo tali zeoliti facilmente recuperabili sul mercato e di costo contenuto, soprattutto se paragonate alla SAPO-34, si è preferito procedere con la sintesi diretta delle stesse in modo da controllare il grado di purezza, la composizione chimica e la morfologia del materiale di base che doveva essere, successivamente, trattato opportunamente.

Le zeoliti 4A, 13X e Y sono state, quindi, sintetizzate e caratterizzate nei laboratori dell'Università di Messina utilizzando le linee guida ufficiali dell'Associazione Internazionale Zeoliti (IZA).

Di seguito le principali caratteristiche delle zeoliti preparate:

Zeolite	Rapporto Si/Al (molare)	Rapporto Na/Al (molare)	Dimensioni medie cristalli (micron)
Na-4A	0,99	1,01	3 - 5
Na-13X	1,23	0,99	2 - 4
Na-Y	2,42	0,99	2 - 4

In tutti e tre i casi si tratta di zeoliti dalle caratteristiche chimiche e morfologiche tipiche e di elevata cristallinità, come evidente dai diffrattogrammi di seguito riportati (Figura 40):



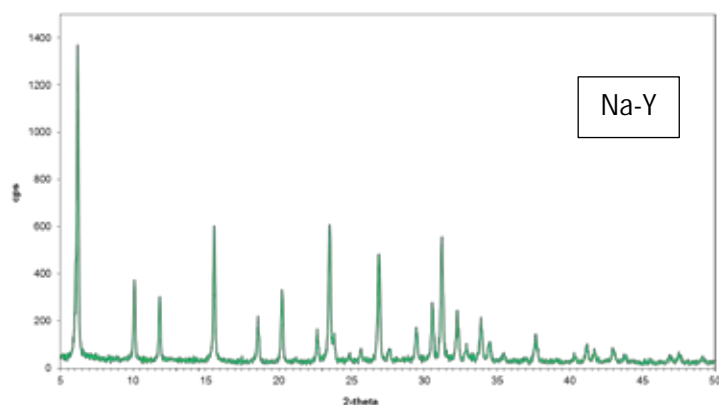


Figura 40: Diffrazione a raggi-X delle zeolite sintetizzate.

Trattamenti di modifica delle zeoliti

L'obiettivo della sperimentazione è stato quello di ottenere una modifica delle proprietà di adsorbimento delle zeoliti aluminosilicatiche sintetizzate, in modo da renderle utilizzabili nel campo delle macchine per la climatizzazione solare ad adsorbimento.

Le zeoliti 4A, 13X e Y sono, infatti, materiali nanoporosi fortemente idrofili per cui non solo hanno grande capacità di adsorbimento del vapore d'acqua ma stabiliscono forti legami polari con le molecole d'acqua ospitate nel reticolo cristallino. Conseguenza di questo è che sono richieste elevate temperature di desorbimento/rigenerazione della zeolite, intorno ai 350 – 400 °C, che le rendono inutilizzabili nei cicli a rigenerazione solare.

Per modificare le proprietà di questi materiali è stato deciso di effettuare reazioni di superficie con molecole silaniche, la cui particolare costituzione chimica le rende particolarmente affini alla struttura alluminosilicatica delle zeoliti sintetizzate e nello stesso tempo sono capaci di ridurre l'idrofilia.

Nella Tabella 11 di seguito si riporta un riassunto dei principali campioni preparati e dei risultati ottenuti:

Tabella 11: Tipologia di campioni preparati e principali risultati.

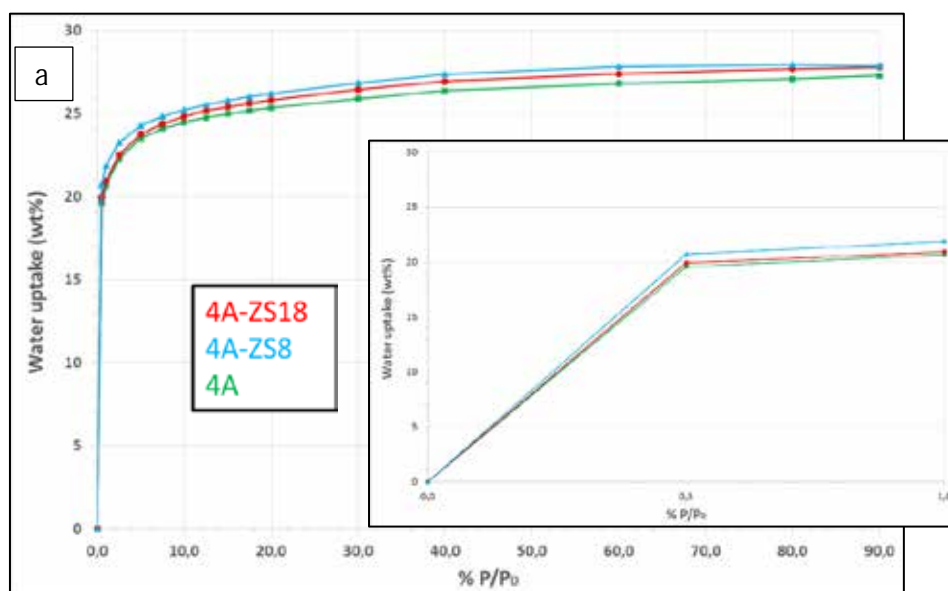
Zeolite			Campione	Silano	Rapporto Zeolite/Silano (% peso)	Migliore Risultato (isot. adsorb.)
4A	13X	Y	ZS2_30	$C_4H_{12}O_2Si$	30/70	-
			ZS2_50		50/50	-
			ZS2_70		70/30	4A-ZS2_70
			ZS3_30	$C_3H_7-Si(OCH_3)_3$	30/70	-
			ZS3_50		50/50	Y-ZS3_50
			ZS3_70		70/30	13X-ZS3_70

		ZS8_30	$C_8H_{17}-Si(OCH_3)_3$	30/70	-
		ZS8_50		50/50	-
		ZS8_70		70/30	-
		ZS18_30	$C_{18}H_{37}-Si(OCH_3)_3$	30/70	-
		ZS18_50		50/50	-
		ZS18_70		70/30	-

Come riportato nella Tabella precedente, le tre zeoliti, 4A, 13X e Y, sono state trattate con quattro tipi di silani in tre rapporti di concentrazioni diversi. In particolare, la percentuale in peso riportata nella colonna "Rapporto zeolite/silano" si riferisce alla percentuale in peso nella soluzione iniziale, ottenuta aggiungendo la polvere di zeolite ad una soluzione idro-alcolica del silano prescelto.

La valutazione dell'effetto della modifica delle zeoliti con i silani è stata fatta sulla base dei risultati delle curve di adsorbimento. In particolare, si è preso come riferimento il comportamento del materiale adsorbente utilizzato nella preparazione dei prototipi, la zeolite SAPO-34, che allo stato attuale è risultato il materiale più adatto all'applicazione studiata.

Dalla Tabella 11 si evince che le zeoliti 4A, 13X e Y quando trattate con i silani a più lunga catena alifatica, e cioè i campioni ZS8 e ZS18, indipendentemente dal contenuto di silano nella miscela di reazione di partenza, non hanno mostrato modifiche significative nel loro comportamento durante l'adsorbimento d'acqua rispetto ai materiali originali. In figura 9 si riportano, ad esempio, le isoterme di adsorbimento delle zeoliti 4A e 13X prima e dopo le reazioni con i silani S8 e S18. Dal confronto si osserva che le curve delle zeoliti modificate non presentano sostanziali variazioni rispetto a quelle dei materiali iniziali, soprattutto alle basse pressioni parziali (inserto nella Figura 41-a).



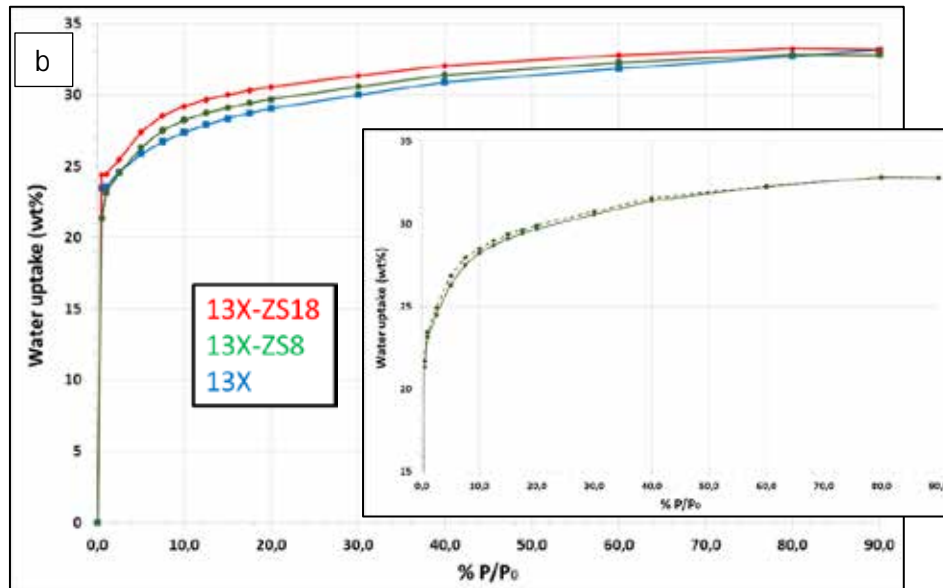


Figura 41: Isotherme di adsorbimento delle zeoliti 4A e 13X modificate con silani S8 e S18.

L'unica differenza osservabile è a pressioni parziali maggiori, dove le zeoliti modificate mostrano una migliore capacità di adsorbimento rispetto alle originali. Questo comportamento, tuttavia, è da attribuirsi alla formazione di una mesoporosità sulla superficie delle zeoliti modificate, come risulta evidente dall'isteresi nella curva ads/desorbimento riportata nell'inserto della Figura 41-b. Sebbene questo sia un risultato positivo, tuttavia non costituisce una sostanziale modifica delle proprietà idrofile delle zeoliti studiate per cui non è ritenuto un risultato significativo.

Risultati più interessanti sono stati ottenuti utilizzando i silani a catena alifatica corta, in particolare i campioni ZS2 e ZS3, che hanno dimostrato di avere un effetto sulla carica elettrostatica di superficie delle zeolite studiate.

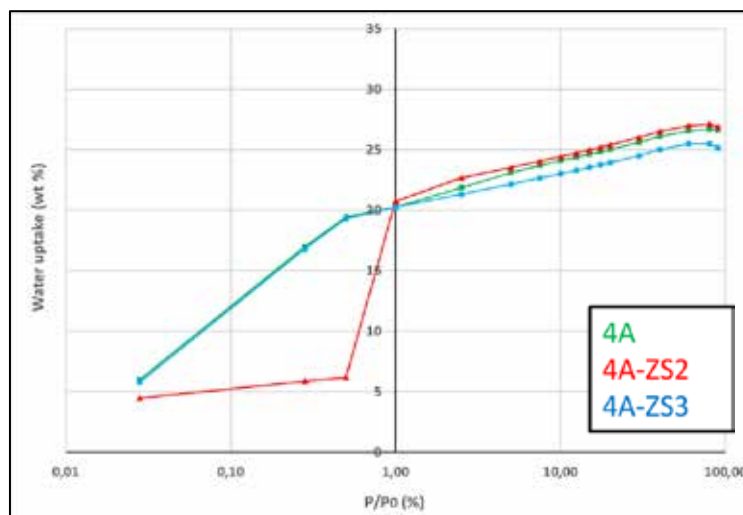


Figura 42: Isotherme di adsorbimento di zeolite 4A modificata con S2 e S3.

Nel caso della zeolite 4A, il migliore risultato è stato dato dal campione 4A-ZS2_70, come mostrato dall'isoterma in Figura 42. Per rendere più evidente l'effetto la curva di Figura 42 è riportata in coordinate semi-logaritmiche. Nel campione 4A-ZS2 è evidente come la modifica con il silano abbia influenzato le proprietà adsorbenti del materiale nel range delle basse pressioni parziali, richiedendo pressioni parziali maggiori a parità di adsorbimento d'acqua rispetto alla zeolite originaria e quindi manifestando un maggiore carattere idrofobico.

Un comportamento simile si è ottenuto con il campione 13X-ZS3, come rappresentato nell'isoterma di Figura 43. Anche in questo caso, dal confronto con la zeolite di partenza si evidenzia uno spostamento, a parità di acqua adsorbita, verso pressioni parziali maggiori, soprattutto alle basse pressioni parziali.

In definitiva questo risultato dimostra come, sebbene non ancora perfettamente equivalenti, le zeoliti allumino-silicatiche modificate si avvicinano, nel comportamento all'adsorbimento di vapore d'acqua al materiale di riferimento, la zeolite SAPO-34. Nella Figura 44, il confronto tra i tre materiali porosi evidenzia i progressi ottenuti.

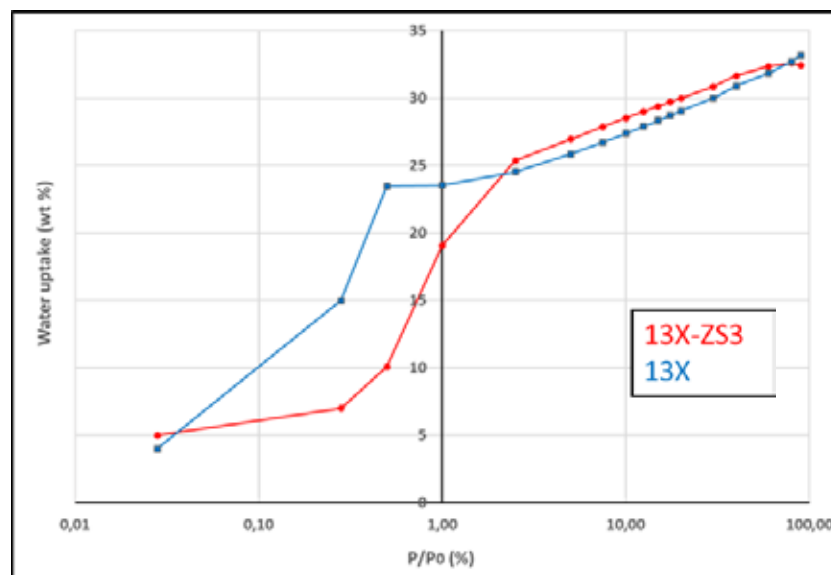


Figura 43: Isoterme di adsorbimento della zeolite 13X modificata con S3.

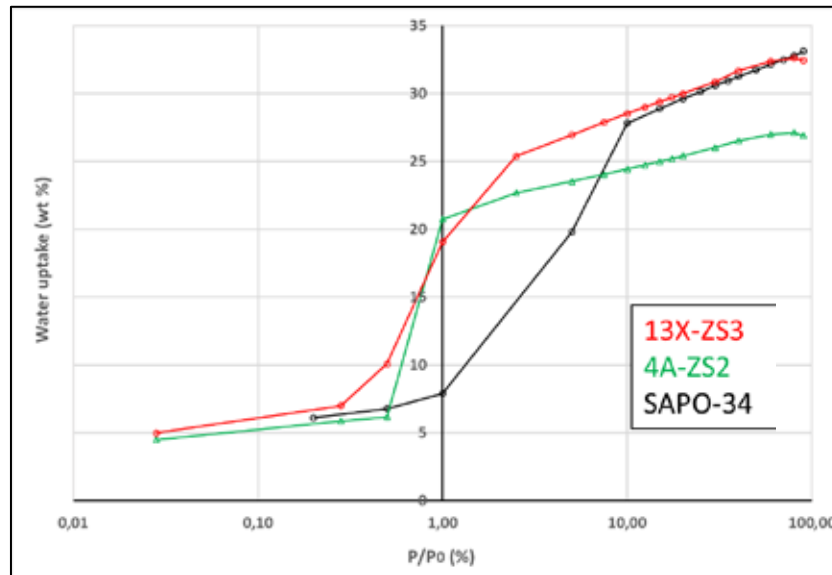


Figura 44: Confronto tra le zeoliti 4A e 13X modificate e la zeolite SAPO-34.

Nel caso della zeolite Y, come per la zeolite 13X, i migliori risultati sono stati ottenuti quando la reazione è avvenuta con il silano S3. I campioni migliori, tuttavia, sono stati quelli con una miscela di reazione al 50% di concentrazione di silano, contrariamente al caso precedente, ma non hanno raggiunto lo stesso grado di effetto. Nelle curve di Figura 45, infatti, sono riportate le isoterme della zeolite iniziale e dei campioni modificati insieme con la curva di riferimento della SAPO-34. Sebbene una diminuzione dell'affinità all'acqua sia più evidente nel campione Y-ZS3_50 rispetto agli altri, questa si evidenzia a pressioni parziali più alte e comunque resta di minore entità rispetto alla zeolite 13X.

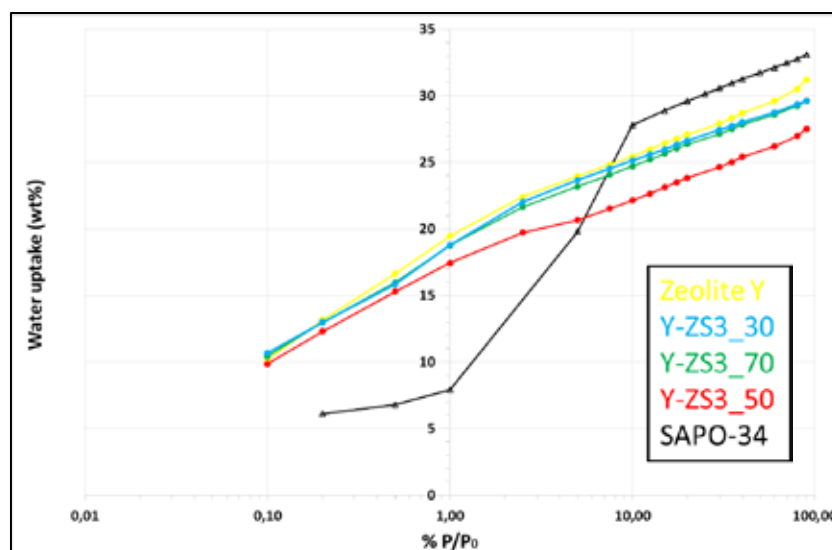


Figura 45: Confronto tra le isoterme di adsorbimento per la zeolite Y modificata.

Confronto con i risultati attesi ed eventuali scostamenti rilevati

I risultati indicano come, sebbene non ancora perfettamente equivalenti, le zeoliti allumino-silicatiche modificate si avvicinano, nel comportamento all'adsorbimento di vapore d'acqua al materiale di riferimento, la zeolite SAPO-34. Tuttavia, i risultati indicano che la strada intrapresa è corretta, i materiali preparati necessitano di ulteriori studi per l'ottimizzazione delle proprietà adsorbenti secondo quanto desiderato e per la verifica di durabilità nel tempo di tali proprietà.

Deliverables

Non era previsto alcun deliverable in progetto.

Benefici per gli utenti finali

Lo sviluppo di materiali a basso costo per l'applicazione in macchine ad adsorbimento consentirebbe di risolvere uno dei problemi critici che hanno finora frenato l'applicazione della macchine ad adsorbimento in molti settori, tra cui quello del condizionamento in ambito residenziale, e rappresenta dunque uno dei fattori chiave per il futuro di tale tecnologia.

Diffusione dei risultati

Data la forte innovatività delle attività sviluppate e la parzialità degli obiettivi raggiunti, non è stata svolta alcuna attività di diffusione di risultati

Apparecchiature disponibili e acquisite

Non sono state acquisite nuove apparecchiature e sono state utilizzate stazioni di preparativa con autoclavi per la sintesi, strumento per la diffrattometria ai raggi X (XRD).

Linea progettuale 3: Diffusione dei risultati

Elenco dei Partecipanti alle attività

Unità di Ricerca
CNR ITAE - Istituto Tecnologie Avanzate per l'Energia "Nicola Giordano"
Università di Messina – Dipartimento di Ingegneria

Una componente importante per la diffusione dei risultati sono le pubblicazioni su riviste internazionali o in atti di convegno che, come tradizione di questo progetto, sono quantitativamente rilevanti.

Altra costante nelle modalità di diffusione dei risultati è l'uso del sito web specificatamente approntato dal CNR DIITET per la ricerca di sistema elettrico: www.ricercadisistema.cnr.it.

Inoltre, il CNR ITAE ha partecipato allo Implementing Agreement Heat Pumping Technologies (HPT) della International Energy Agency (IEA) con funzioni di rappresentanza Italiana nel Comitato Esecutivo su delega del MISE.

Fra i progetti di collaborazione internazionale organizzati da HPT il CNR ITAE ha partecipato ai lavori dell' Annex 43 "Fuel-driven sorption heat pumps" dove è intenso il confronto delle attività sviluppate dai vari partners internazionali che verte principalmente sulle macchine frigorifere ad assorbimento e adsorbimento, quindi di interesse per la linea 2 del progetto.

Le attività dell'Annex 43 sono riportate nel relativo sito web raggiungibile anche dal sito principale www.heatpumpcentre.org

L'insieme delle pubblicazioni su riviste o atti di convegno suddivise per attività sono qui riporter:

Linea progettuale 1: Impianto di solar cooling con macchina ad adsorbimento

1.1 – Verifica prestazionale dell'impianto di Solar Cooling migliorato

S. Vasta, V. Palomba, A. Frazzica, F. Costa, A. Freni, Dynamic Simulation and Performance Analysis of Solar Cooling Systems in Italy, Energy Procedia, 81, Pages 1171-1183, 2015

S. Vasta, A. Frazzica, V. Palomba, G. Di Bella, A. Freni, Techno-economic analysis of solar cooling systems for residential buildings in Italy, Journal of Solar Energy Engineering, in press, 2016.

S. Vasta, V. Palomba, D. La Rosa, G. Restuccia, A. Freni, Solar adsorption cooling system: development of a plant for air conditioning of a small office, ASME-ATI-UIT 2015 Conference on Thermal Energy Systems: Production, Storage, Utilization and the Environment, 17 – 20 May, 2015, Napoli, Italy, 2015.

1.2 –Sviluppo sperimentale di serbatoi per accumulo con tecnologia PCM

V. Brancato, A. Frazzica, Identification and characterization of promising phase change materials for solar cooling applications, Solar Energy Materials and Solar Cells, submitted, 2016.

V. Brancato, A. Frazzica, Experimental evaluation of PCMs for heat storage in solar cooling systems, INNOSTORAGE Conference, 15 – 18 February, 2016, Beer-Sheva, Israel, 2016.

Linea progettuale 2: Sviluppo di un climatizzatore ad adsorbimento per l'uso in sistemi di solar cooling

2.1 – Caratterizzazione di coatings su strati grafitici e confronto con strati metallici

A. Frazzica, G. Földner, A. Sapienza, A. Freni, L. Schnabel, Experimental and theoretical analysis of the kinetic performance of an innovative adsorbent coating composition for use in adsorption chillers and heat pumps, Applied Thermal Engineering, vol. 73, pp. 1020-1029, 2014

L. Calabrese, L. Bonaccorsi, A. Capri, E. Proverbio, "Adhesion aspects of hydrophobic silane zeolite coatings for corrosion protection of aluminium substrate", Progress in Organic Coatings 77 (2014) 1341–1350.

L. Calabrese, L. Bonaccorsi, A. Capri, E. Proverbio, "Electrochemical behavior of hydrophobic silane-zeolite coatings for corrosion protection of aluminum substrate", Journal of Coatings Technology Research, 11 (6) 2014, 883-898.

L. Calabrese, L. Bonaccorsi, D. Di Pietro, E. Proverbio, "Effect of process parameters on behaviour of zeolite coatings obtained by hydrothermal direct synthesis on aluminium support", Ceramics International, 40 (8-B) 2014, 12837-12845.

2.2- Preparazione di un primo prototipo di adsorbitore di nuova generazione con coating zeolitici su scambiatori grafitici

S. Vasta, G. Giacoppo, O. Barbera, , L. Calabrese, L. Bonaccorsi, A. Freni, Innovative zeolite coatings on graphite plates for advanced adsorbers, Applied Thermal Engineering, vol. 72 (2), pp. 153-159, 2014

V. Palomba, S. Vasta, G. Giacoppo, L. Calabrese, G. Gullì, D. La Rosa, A. Freni, Design of an Innovative Graphite Exchanger for Adsorption Heat Pumps and Chillers, Energy Procedia, V. 81, Pages 1030-1040, 2015

S. Vasta, V. Palomba, G. Gullì, A. Sapienza, O. Barbera, L. Bonaccorsi, A. Freni, Performance assessment of a novel graphite adsorber for heat pumps and chillers, IX Minsk International Seminar "Heat Pipes, Heat Pumps, Refrigerators, Power Sources", Minsk, Belarus, 07-10 September, 2015.

L'insieme delle presentazioni a convegno è riportato di seguito:

S. Vasta,, Dynamic Simulation and Performance Analysis of Solar Cooling Systems in Italy, 69^a conferenza Associazione Termotecnica Italiana, Milano 9-12 settembre 2014

V. Palomba, Design of an Innovative Graphite Exchanger for Adsorption Heat Pumps and Chillers, 69^a conferenza Associazione Termotecnica Italiana, Milano 9-12 settembre 2014

V. Palomba, Solar adsorption cooling system: development of a plant for air conditioning of a small office, ASME-ATI-UIT 2015 Conference on Thermal Energy Systems: Production, Storage, Utilization and the Environment, 17 – 20 May, 2015, Napoli, Italy, 2015.

A. Frazzica, Experimental evaluation of PCMs for heat storage in solar cooling systems, INNOSTORAGE Conference, 15 – 18 February, 2016, Beer-Sheva, Israel, 2016.