



UNIVERSITÀ POLITECNICA DELLE MARCHE

Facoltà di Ingegneria

---

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Edile

DIISM – Dipartimento di Ingegneria Industriale e Scienze Matematiche

**Misure sperimentali delle proprietà termofisiche della miscela  
binaria R744+R1132a mediante apparato isocorico**

**Experimental measurements of the thermophysical properties  
of R744+R1132a binary system through an isochoric  
apparatus**

Relatore:

Prof. Giovanni Di Nicola

Correlatore:

Ing. Sebastiano Tomassetti

Tesi di Laurea di:

Letizia Salvucci

---

Anno accademico 2020/2021

# Indice

---

Indice .....	I
Indice delle figure.....	V
Indice delle tabelle.....	VIII
Indice delle equazioni.....	X
Introduzione.....	1
CAPITOLO 1 .....	3
1 Refrigeranti.....	3
1.1 Definizione.....	3
1.2 Cenni storici.....	4
1.3 Evoluzione dei refrigeranti .....	6
1.3.1 Prima generazione .....	6
1.3.2 Seconda generazione .....	6
1.3.3 Terza generazione.....	7
1.3.4 Quarta generazione.....	8
1.4 Settori di impiego dei refrigeranti.....	9
1.5 Classificazione .....	10
1.5.1 Categorie di refrigeranti.....	10
1.5.2 Miscele di refrigeranti .....	12
1.6 La Problematica Ambientale.....	14
1.6.1 L'ozono atmosferico.....	14
1.6.2 L'effetto serra .....	16
1.7 Impatto ambientale dei fluidi refrigeranti .....	17
1.7.1 Ozone Depletion Potential (ODP).....	17
1.7.2 Global Warming Potential (GWP) .....	19

1.7.3	Total Equivalent Warming Impact (TEWI).....	20
1.7.4	Life-Cycle Climate Performance (LCCP).....	20
1.8	Evoluzione normativa .....	21
1.8.1	Convezione di Vienna .....	21
1.8.2	Protocollo di Montreal.....	22
1.8.3	Revisioni Protocollo di Montreal .....	23
1.8.3.1	Emendamento di Londra .....	23
1.8.3.2	Emendamento di Copenaghen.....	23
1.8.3.3	Emendamento di Montreal .....	24
1.8.3.4	Emendamento di Pechino.....	24
1.8.3.5	Emendamento di Kigali.....	24
1.8.4	Protocollo di Kyoto .....	24
1.8.5	Accordo di Parigi.....	25
1.8.6	Regolamento F-Gas .....	25
CAPITOLO 2 .....		27
2	Refrigeranti impiegati.....	27
2.1	R1132a.....	28
2.2	R744.....	30
CAPITOLO 3 .....		32
3	Analisi termodinamica dei refrigeranti.....	32
3.1	Proprietà termodinamiche delle sostanze pure .....	33
3.2	Equazioni di stato.....	38
3.2.1	Equazioni di stato cubiche.....	39
3.2.2	Equazione di Van der Waals .....	40
3.2.3	Equazione di Peng-Robinson .....	42
3.3	Equilibrio liquido-vapore.....	44
CAPITOLO 4 .....		47

4	Apparato isocorico.....	47
4.1	Metodo isocorico .....	48
4.2	Bagni termostatici .....	49
4.3	Fluidi termostatici .....	51
4.4	Cella di misura .....	53
4.5	Sistema di agitazione .....	56
4.6	Resistenze elettriche e serpentine di raffreddamento.....	57
4.7	Pompa magnetica di ricircolo .....	59
CAPITOLO 5 .....		61
5	Sistema di Acquisizione dati .....	61
5.1	Controllo della temperatura .....	62
5.2	Controllo PID.....	64
5.3	Software di gestione.....	67
5.4	La misura della pressione.....	69
5.5	Struttura dell'apparato isocorico.....	73
5.6	Accuratezza del sistema di misura.....	74
5.7	Calibrazione del misuratore di pressione.....	76
CAPITOLO 6 .....		79
6	Risultati.....	79
6.1	Procedura per la carica.....	79
6.2	Procedura per la rilevazione della pressione.....	81
6.3	Cariche eseguite .....	82
6.3.1	Carica 1 .....	83
6.3.2	Carica 2.....	84
6.3.3	Carica 3.....	85
6.3.4	Carica 4.....	86
6.3.5	Carica 5.....	87

6.4	Risultati.....	88
6.4.1	Carica 1.....	89
6.4.2	Carica 2.....	91
6.4.3	Carica 3.....	93
6.4.4	Carica 4.....	95
6.4.5	Carica 5.....	97
6.5	Confronto con l'equazione di Peng-Robinson.....	98
6.5.1	Confronto con l'equazione di Peng-Robinson nella zona bifase applicando il Flash Method.....	99
6.5.1.1	Carica 3 .....	100
6.5.1.2	Carica 4 .....	101
6.5.1.3	Carica 5 .....	102
6.5.2	Confronto con l'equazione di Peng-Robinson nella zona del vapore surriscaldato.....	104
6.5.2.1	Carica 1 .....	105
6.5.2.2	Carica 2 .....	107
6.5.2.3	Carica 3 .....	109
6.5.2.4	Carica 4 .....	111
6.5.2.5	Carica 5 .....	113
7	Conclusioni.....	117
	Bibliografia.....	118

# Indice delle figure

---

Figura 1.1 - Evoluzione gas refrigeranti: quattro generazioni di refrigeranti.....	5
Figura 1.2 - Andamento del refrigerante [10].....	9
Figura 1.3 - Emissioni storiche di CFC-11 equivalenti [24] .....	23
Figura 2.1 - Struttura chimica 1,1-difluoroetene .....	29
Figura 2.2 - Struttura chimica CO <sub>2</sub> .....	31
Figura 3.1 - Diagramma $p-v-T$ di una sostanza pura .....	33
Figura 3.2 - Diagramma $p-v$ di una sostanza pura .....	35
Figura 3.3 - Diagramma $p-T$ di una sostanza pura .....	36
Figura 3.4 - Diagramma $T-v$ di una sostanza pura.....	37
Figura 3.5 - Curva di equilibrio liquido-vapore .....	45
Figura 4.1 - Apparato isocorico .....	47
Figura 4.2 - Bagno freddo utilizzato nelle prove.....	50
Figura 4.3 - Sezione della cella di misura sferica.....	53
Figure 4.4 - Celle di misura sferiche, trasduttore di pressione e pompa magnetica .....	54
Figura 4.5 - Valvole.....	54
Figura 4.6 - Schema dell'apparato isocorico.....	55
Figura 4.7 - Inverter per regolare la velocità di rotazione .....	56
Figura 4.8 - Particolare delle serpentine.....	58
Figura 4.9 - Pannello di controllo.....	59
Figure 4.10 - Pompa magnetica.....	60
Figura 5.1 - Scambi termici per temperature del bagno termostatico minori di quella ambiente .....	63
Figura 5.2 - Scambi termici per temperature del bagno termostatico maggiori di quella ambiente .....	63
Figura 5.3 - Controllo a retroazione .....	64

Figura 5.4 - Pannello frontale del software di controllo.....	68
Figura 5.5 - Misuratore di pressione atmosferica.....	70
Figura 5.6 - Misuratore di pressione relativa.....	70
Figura 5.7 - Schema meccanico dell'apparato di misura isocorico.....	73
Figura 5.8 - Schema degli organi per la calibrazione.....	76
Figura 5.9 - Misuratore di pressione differenziale, Null-detector Ruska 2461.....	77
Figura 6.1 - Schema di collegamento.....	80
Figura 6.2 - Regolatore a vite Ruska mod. 3891.....	82
Figura 6.3 - Diagramma $p-T$ carica 1.....	90
Figura 6.4 - Diagramma $p-T$ carica 2.....	92
Figura 6.5 - Diagramma $p-T$ carica 3.....	94
Figura 6.6 - Diagramma $p-T$ carica 4.....	96
Figura 6.7 - Diagramma $p-T$ carica 5.....	98
Figura 6.8 - Confronto tra pressione sperimentale e quella calcolata con l'equazione (carica 3).....	100
Figura 6.9 - Confronto tra pressione sperimentale e quella calcolata con l'equazione (carica 4).....	101
Figura 6.10 - Confronto tra pressione sperimentale e quella calcolata con l'equazione (carica 5).....	102
Figura 6.11 - Grafico $p-T$ delle tre cariche nella zona bifase liquido-vapore.....	103
Figura 6.12 - Deviazione percentuale delle tre cariche.....	104
Figura 6.13 - Confronto tra pressione sperimentale e quella calcolata con l'equazione (carica 1).....	106
Figura 6.14 - Deviazioni percentuali tra pressione sperimentale e quella calcolata con l'equazione (carica 1).....	106
Figura 6.15 - Confronto tra pressione sperimentale e quella calcolata con l'equazione (carica 2).....	108

Figura 6.16 - Deviazioni percentuali tra pressione sperimentale e quella calcolata con l'equazione (carica 2) .....	108
Figura 6.17 - Confronto tra pressione sperimentale e quella calcolata con l'equazione (carica 3).....	110
Figura 6.18 - Deviazioni percentuali tra pressione sperimentale e quella calcolata con l'equazione (carica 3) .....	110
Figura 6.19 - Confronto tra pressione sperimentale e quella calcolata con l'equazione (carica 4).....	112
Figura 6.20 - Deviazioni percentuali tra pressione sperimentale e quella calcolata con l'equazione (carica 4) .....	112
Figura 6.21 - Confronto tra pressione sperimentale e quella calcolata con l'equazione (carica 5).....	114
Figura 6.22 - Deviazioni percentuali tra pressione sperimentale e quella calcolata con l'equazione (carica 5) .....	114
Figura 6.23 - Grafico $p$ - $T$ delle cinque cariche nella zona del vapore surriscaldato ....	115
Figura 6.24 - Deviazione percentuale delle cinque cariche.....	116



# Indice delle tabelle

---

Tabella 2.1 - Proprietà fisiche e chimiche fondamentali R1132a [31,33].....	29
Tabella 2.2 - Proprietà fisiche e chimiche fondamentali R744 [37,38,39].....	31
Tabella 4.1 - Viscosità cinematica dei fluidi termostatici .....	52
Tabella 4.2 - Densità dei fluidi termostatici .....	52
Tabella 4.3 - Conducibilità termica dei fluidi termostatici.....	53
Tabella 4.4 - Punti critici dei fluidi termostatici.....	53
Tabella 5.1 - Incertezza della misura di pressione con il banco a pesi.....	75
Tabella 5.2 - Incertezza della misura di pressione con l'indicatore digitale di pressione a tubo di Bourdon.....	75
Tabella 5.3 - Calibrazione indicatore di zero .....	78
Tabella 6.1 - Carica R1132a.....	83
Tabella 6.2 - Carica R744.....	83
Tabella 6.3 - Carica R1132a.....	84
Tabella 6.4 - Carica R744.....	84
Tabella 6.5 - Carica R1132a.....	85
Tabella 6.6 - Carica R744.....	85
Tabella 6.7 - Carica R1132a.....	86
Tabella 6.8 - Carica R744.....	86
Tabella 6.9 - Carica R1132a.....	87
Tabella 6.10 - Carica R744.....	87
Tabella 6.11 - Massa totale delle cinque miscele R1132a + R744.....	88
Tabella 6.12 - Dati carica 1 .....	89
Tabella 6.13 - Temperature e pressioni carica 1.....	89
Tabella 6.14 – Dati carica 2.....	91

Tabella 6.15 - Temperature e pressioni carica 2.....	91
Tabella 6.16 - Dati carica 3 .....	93
Tabella 6.17 - Temperature e pressioni carica 3.....	93
Tabella 6.18 – Dati carica 4.....	95
Tabella 6.19 - Temperature e pressioni carica 4.....	95
Tabella 6.20 - Dati carica 5 .....	97
Tabella 6.21 - Temperature e pressioni carica 5.....	97
Tabella 6.22 - Pressioni calcolate, deviazione percentuale, $z_{1exp}$ , $x_{1cal}$ e $y_{1cal}$ (carica 3)	100
Tabella 6.23 - Pressioni calcolate, deviazione percentuale, $z_{1exp}$ , $x_{1cal}$ e $y_{1cal}$ (carica 4)	101
Tabella 6.24 - Pressioni calcolate, deviazione percentuale, $z_{1exp}$ , $x_{1cal}$ e $y_{1cal}$ (carica 5)	102
Tabella 6.25 - Pressioni calcolate e deviazione percentuale (carica 1) .....	105
Tabella 6.26 - Pressioni calcolate e deviazione percentuale (carica 2) .....	107
Tabella 6.27 - Pressioni calcolate e deviazione percentuale (carica 3) .....	109
Tabella 6.28 - Pressioni calcolate e deviazione percentuale (carica 4) .....	111
Tabella 6.29 - Pressioni calcolate e deviazione percentuale (carica 5) .....	113

# Indice delle equazioni

---

(1.1) Ozone Depletion Potential (ODP) .....	17
(1.2) Global Warming Potential (GWP).....	19
(1.3) Total Equivalent Warming Impact (TEWI).....	20
(3.1) Equazione di stato .....	33
(3.2) Equazione del viriale.....	38
(3.3) Equazione del viriale $f(V_m)$ .....	38
(3.4) Coefficiente di comprimibilità.....	39
(3.5) Equazione di stato cubica.....	39
(3.6) Equazione di Van der Waals.....	40
(3.7) Equazione di Peng-Robinson $f(p)$ .....	42
(3.8) Equazione di Peng-Robinson $f(Z)$ .....	42
(3.9) Equazione di stato cubica $f(Z)$ .....	42
(5.1) Volume della cella di misura $f(T)$ .....	61
(5.2) Condizione di equilibrio termico .....	63
(5.3) Legge di controllo .....	65
(5.4) Azione proporzionale.....	65
(5.5) Azione integrale .....	66
(5.6) Azione derivata .....	66
(6.1) Deviazione percentuale.....	99
(6.2) Deviazione percentuale assoluta .....	99

# Introduzione

---

Lo scopo di questa tesi è lo studio delle proprietà termofisiche della miscela composta dal refrigerante R1132a (1,1-difluoroetene) e R744 (anidride carbonica) tramite apparato isocorico per impieghi a basse temperature. L'attività di ricerca è stata svolta presso il Dipartimento di Ingegneria Industriale e Scienze Matematiche (DIISM) dell'UNIVPM. Recentemente è nata la necessità di sviluppare nuovi fluidi refrigeranti a basso impatto ambientale e miscele di questi per ridurre il loro impatto sull'ambiente. La comunità scientifica ha dichiarato la pericolosità dei clorofluorocarburi (CFC) e dei idroclorofluorocarburi (HCFC), considerandoli come primi responsabili della distruzione dello strato di ozono stratosferico, considerato fondamentale in quanto protegge gli uomini dai raggi ultravioletti. Per questo motivo i CFC e i HCFC non sono più in commercio ed una valida alternativa è stata trovata negli idrofluorocarburi (HFC). Tuttavia, anche questi fluidi non sono ottimali in quanto aumentano l'effetto serra naturale, pertanto, oggi si cerca di limitarne l'utilizzo. Al momento nell'ambito della refrigerazione i fluidi che hanno una maggiore attenzione sono le idrofluoroolefine (HFO), che sono refrigeranti a basso potenziale di riscaldamento globale (GWP), chiamati anche refrigeranti di "quarta generazione" [1], in quanto considerati ottimi sostituti dei precedenti refrigeranti. Gli attuali regolamenti Europei stanno rivoluzionando il mondo della refrigerazione imponendo vincoli sempre più restrittivi riguardo l'efficienza delle pompe di calore e dei refrigeratori [2]. Di conseguenza, negli ultimi decenni, l'industria della refrigerazione sta cercando alternative a basso GWP ai refrigeranti convenzionali. Dal 2015 la normativa F-Gas dell'Unione Europea (UE) ha imposto i limiti GWP per i refrigeranti utilizzati nel campo della refrigerazione, condizionamento e pompe di calore [3], ciò nonostante, i valori GWP dei refrigeranti progettati per funzionare a temperature inferiori a  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  (noti anche come sistemi di refrigerazione a temperatura ultrabassa (ULT)) non sono limitati [4]. L'1,1-difluoroetene (R1132a) è un refrigerante di quarta generazione che fa parte della classe HFO e ha un GWP inferiore a 3. Questo fluido è considerato un'alternativa a basso impatto ambientale per le applicazioni di refrigerazione a temperatura ultrabassa. Tuttavia, il refrigerante R1132a non ha delle proprietà termodinamiche ottimali ed è necessario aggiungere uno stabilizzatore in quando tale

refrigerante è considerato piuttosto instabile quando viene impiegato con altri materiali, quindi, questo è considerato inadatto come fluido di lavoro puro per i sistemi di refrigerazione [4]. Pertanto, è consigliabile non utilizzare l'R1132 da solo, ma creare delle miscele che siano stabili e permettano di avere delle proprietà migliori per le varie applicazioni. Per questo motivo, nella seguente tesi si è studiata la miscela costituita da R1132a + R744. Tale accoppiamento permette di mantenere un basso valore del GWP, caratteristica tipica delle idrofluoroolefine, migliorandone le caratteristiche termodinamiche, considerate non ottimali. Altro problema molto importante dell'R1132a è la sua elevata infiammabilità, ma miscelarlo con anidride carbonica (R744), che è invece un gas inerte, permette di eliminare questa problematica piuttosto rilevante. Per valutare con precisione le prestazioni della miscela contenente R1132a nella configurazione di refrigerazione ULT, è necessario determinare sperimentalmente le caratteristiche termofisiche di questa miscela, soprattutto alle basse temperature.

La tesi è composta da sette capitoli, nel primo si tratteranno i refrigeranti in generale, definendo la loro storia e le varie tipologie presenti in commercio, inoltre si porrà attenzione sul loro impatto ambientale e sull'evoluzione che ha subito la normativa che li regola.

Nel secondo capitolo verrà descritta la miscela studiata, definendo nel dettaglio i due fluidi (R1132a e R744).

Nel terzo capitolo sono descritti i metodi di analisi termodinamica dei fluidi frigorigeni e le equazioni di stato che li controllano.

Nel quarto capitolo è definito il metodo isocorico utilizzato per le prove e l'apparato impiegato, descrivendo nel dettaglio tutti i suoi componenti.

Nel quinto capitolo è riportato il sistema di acquisizione e controllo dati impiegato durante le prove.

Nel sesto capitolo sono riportati i risultati ottenuti dalle prove, inoltre, questi verranno analizzati e confrontati con i dati presenti in letteratura.

Infine, nel settimo ed ultimo capitolo saranno definite le conclusioni ottenute da questo studio.

# CAPITOLO 1

## 1 Refrigeranti

---

### 1.1 Definizione

Un fluido refrigerante può essere un liquido o un gas, che esplica la funzione di trasferimento di calore da una sorgente fredda ad una sorgente calda. Il trasferimento di energia può avvenire mediante scambio di calore latente (evaporazione, condensazione) e/o mediante scambio di calore sensibile (riscaldamento, raffreddamento). Tali fluidi possono essere studiati per altre applicazioni dove a partire da richieste di mercato vengono studiate nuove formulazioni di fluidi refrigeranti utilizzati come espandenti per la produzione di schiume o di aerosol oppure nel settore della solvenza in sostituzione di altri fluidi non più utilizzabili.

È necessario che il fluido refrigerante garantisca le seguenti proprietà:

- elevata densità, sia allo stato gassoso che liquido;
- elevata entalpia di evaporazione;
- elevata capacità termica;
- elevata stabilità nelle condizioni di utilizzo.

I fluidi possono essere di tipo naturale (ammoniaca, anidride carbonica, propano, ecc.) o artificiale (chiamati abitualmente Freon). La designazione dei refrigeranti riconosciuta a livello internazionale si fonda sullo standard 34 dell'ANSI/ASHRAE, pubblicato nel 2001: "Designazione e classificazione di sicurezza dei refrigeranti". Il codice identificativo di un refrigerante si compone di un prefisso e di un suffisso. Il prefisso è composto dalla lettera R (refrigerante) o, alternativamente dalla sigla che identifica la tipologia del refrigerante (CFC, HCFC, HFC, HC, HFO, ecc.), quest'ultima soluzione può essere adottata solo nelle pubblicazioni non tecniche. Il suffisso è un numero il cui significato è diverso a seconda che il refrigerante sia un fluido puro, una miscela, un composto organico o un composto inorganico [6].

## 1.2 Cenni storici

Intorno al XIX secolo si iniziarono ad utilizzare i primi refrigeranti, questi erano fluidi naturali come acqua, ammoniaca, anidride solforosa, anidride carbonica ed eteri. Successivamente si diffuse nel 1912 il protossido d'azoto e nel 1920 vennero creati i primi impianti frigoriferi funzionanti ad etano e propano, sostanze che grazie ai cambiamenti di stato garantiscono il mantenimento di basse temperature. La dannosità di questi fluidi, intorno agli anni Trenta, sollecitò i produttori ad introdurre nel mercato nuovi refrigeranti che garantissero maggiore sicurezza nell'uso, infatti, dal 1930, comparvero i primi fluidi clorurati. Successivamente vennero utilizzati fluidi refrigeranti più stabili chimicamente, con buone proprietà termodinamiche, non tossici e non infiammabili. Ad assicurare queste proprietà sono degli elementi chimici come il cloro ed il fluoro che sono entrati a far parte in gran quantità nella composizione dei CFC e degli HCFC. In seguito, si apprese che i CFC (a causa della presenza di cloro e fluoro) contribuivano all'impoverimento dello strato di ozono, quindi non furono più ammessi nel mercato. Nel 1974 due scienziati americani, Rowland e Molina, illustrarono la teoria secondo la quale il cloro contenuto nei CFC agisce da elemento deteriorante dello strato di ozono atmosferico, il quale assottigliandosi porta ad una maggiore incidenza dei raggi ultravioletti del sole sulla Terra. Pertanto, nacque l'esigenza di dover eliminare il cloro per evitare di contribuire ulteriormente al danneggiamento dell'ozono, ma questo sollevò gravi problematiche in quanto questo costituiva il punto di forza per ottenere determinati requisiti dei fluidi e le tecnologie industriali possedute non consentivano di rinunciare in maniera radicale all'utilizzo di cloro per la produzione dei refrigeranti. Una soluzione per l'eliminazione del cloro nella composizione dei fluidi frigoriferi fu la sostituzione di questo con atomi di idrogeno. Questo elemento conferisce, tra l'altro, una maggiore instabilità chimica al refrigerante una volta liberato in atmosfera e quindi una più rapida dissoluzione ed una minore concentrazione nel tempo (aspetto che attenua anche l'effetto di surriscaldamento della Terra). In seguito, vennero introdotti gli idrofluorocarburi (HFC) dove il cloro venne completamente eliminato e sostituito dall'idrogeno, questo però portò ad un'altra problematica molto rilevante, infatti, quando la quantità di idrogeno è elevata il fluido diventa infiammabile. L'obiettivo diventò quindi trovare un compromesso tra la necessità di eliminare il cloro dalla composizione dei fluidi frigoriferi per motivi di compatibilità ambientale e l'esigenza di evitare sostanze che contengano troppo

idrogeno per problemi legati all'inflammabilità. Inoltre, si vedeva necessario limitare la presenza di fluoro, il quale conferisce stabilità alla molecola di refrigerante anche quando liberata in atmosfera e quindi contribuisce all'effetto di surriscaldamento della Terra, questo fenomeno prende il nome di effetto serra. Quindi i CFC e gli HCFC sono stati completamente ritirati dopo il Protocollo di Montreal ed ora si sta lavorando per rimpiazzare anche gli HFC in quanto comportano ad un non indifferente impatto sul surriscaldamento della Terra [7]. Sono varie le soluzioni che si stanno studiando per sostituire gli HFC, ad esempio possono essere utilizzati i refrigeranti naturali come ammoniaca, idrocarburi, anidride carbonica, altrimenti un'altra buona tecnica è quella di utilizzare gli HFO (idrofluoroolefine). Questi sono nuovi refrigeranti candidati ad essere utilizzati in futuro dato il loro basso indice GWP, sia come fluidi puri che in miscela. I refrigeranti HFO (idrofluoroolefine) sono una famiglia di refrigeranti derivati dal propano. Sono composti, come gli HFC, da idrogeno, fluoro e carbonio. In virtù della loro struttura chimica sono sostanze che risultano essere instabili una volta rilasciate in atmosfera e che quindi si decompongono rapidamente. A differenza dei refrigeranti HFC, perciò, non si accumulano in atmosfera e provocano un effetto serra molto basso, inoltre, dato che non contengono cloro, non provocano nemmeno danni all'ozono atmosferico. Per tali ragioni vengono considerati refrigeranti ecologici. Dato che presentano un GWP molto basso, vengono impiegati anche in alcune miscele di HFC/HFO per ottenere fluidi frigoriferi che hanno un ridotto impatto sull'ambiente [8]. Di seguito si riporta una rappresentazione (figura 1.1) che vede l'evoluzione dei refrigeranti nel tempo.

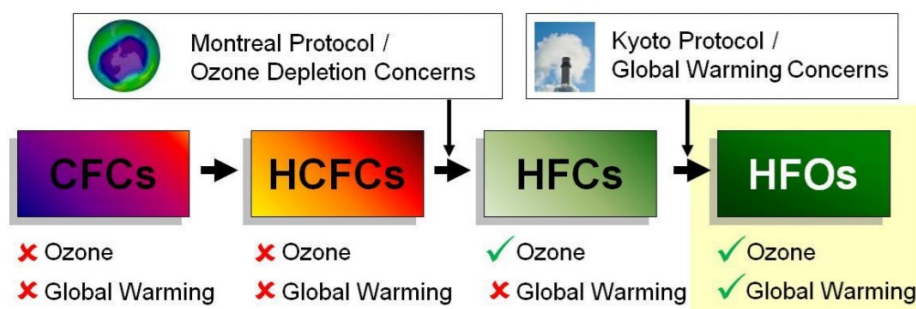


Figura 1.1 - Evoluzione gas refrigeranti: quattro generazioni di refrigeranti



## 1.3 Evoluzione dei refrigeranti

Riepilogando, un refrigerante è il fluido di lavoro della pompa di calore e dei sistemi di refrigerazione utilizzati per trasferire calore da una regione a temperatura relativamente bassa a una regione a temperatura più elevata. In particolare, i refrigeranti sono utilizzati nei cicli frigoriferi a compressione di vapore dove il trasferimento di calore avviene attraverso il loro cambiamento di fase reversibile da liquido a gas e viceversa. Diversi refrigeranti, sia naturali che sintetici, e le loro miscele sono stati studiati e adottati nel corso degli anni. Lo sviluppo e la selezione di questi fluidi di lavoro sono stati guidati da diversi criteri, come prestazioni, sicurezza, stabilità, durata, problemi economici o ambientali, dando origine a nuove ricerche e miglioramenti delle apparecchiature in termini di sicurezza ed efficienza. Un sistema di classificazione e designazione di sicurezza standardizzato dei numerosi refrigeranti e delle loro miscele è stato proposto dall'American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers (ASHRAE) [9]. I refrigeranti possono essere classificati in quattro generazioni [10]. La figura 1.2, riportata in seguito, mostra la progressione dei refrigeranti nelle quattro generazioni, che sono descritte successivamente.

### 1.3.1 Prima generazione

Dopo l'invenzione della macchina per la compressione del vapore da parte di Perkins nel 1830, i refrigeranti utilizzati per i primi cento anni erano disponibili come solventi e altri fluidi volatili, come etere, ammoniaca (indicato come R717 nella designazione ASHRAE [9]), anidride carbonica (R744), anidride solforosa (R764), acqua (R718) e idrocarburi (HC). Tuttavia, la maggior parte di questi primi refrigeranti erano infiammabili, tossici o anche altamente reattivi; pertanto, in quel periodo si verificarono diversi incidenti.

### 1.3.2 Seconda generazione

La seconda generazione era dominata dai refrigeranti sintetici clorofluorocarburi (CFC) per ragioni di elevate prestazioni termodinamiche, sicurezza e durata. Il loro sviluppo si è basato sulle attività di ricerca di Thomas Midgley e dei suoi collaboratori che hanno studiato le proprietà degli elementi della tavola periodica per trovare sostanze chimiche

stabili, non tossiche e non infiammabili con punti di ebollizione desiderabili. Negli anni Trenta furono prodotti i primi due CFC non tossici e non infiammabili, denominati triclorofluorometano (R11) e diclorodifluorometano (R12), [11]. A partire dagli anni Cinquanta, gli idroclorofluorocarburi (HCFC) sono stati utilizzati anche come refrigeranti nei condizionatori e nelle pompe di calore residenziali e commerciali di piccole dimensioni. L'ammoniaca era invece, come lo è ancora oggi, il refrigerante più diffuso nei grandi impianti di refrigerazione industriale. Sebbene sia tossico, irritante, leggermente infiammabile e presenti problemi di compatibilità con altri materiali, l'ammoniaca rimane il principale refrigerante utilizzato nei sistemi industriali, in particolare nella lavorazione di alimenti e bevande, grazie alle sue proprietà e prestazioni termodinamiche [10].

### 1.3.3 Terza generazione

La terza generazione di refrigeranti è stata caratterizzata dalla necessità di trovare alternative ai CFC che sono stati scoperti causare l'esaurimento dello strato di ozono stratosferico. Poiché contengono atomi di alogeno, come il cloro (Cl), questi fluidi hanno valori molto elevati di Potenziale di Riduzione dell'Ozono (ODP). Il Protocollo di Montreal [12] e le sue successive modifiche e adeguamenti hanno imposto l'abbandono delle sostanze che riducono lo strato di ozono (ODS), tra cui i CFC. In particolare, questo accordo internazionale, prevedeva l'eliminazione graduale dell'uso e della produzione di refrigerante CFC entro il 1996 nei paesi sviluppati ed entro il 2010 nei paesi in via di sviluppo che sono parti dell'accordo ambientale internazionale. Come refrigeranti alternativi, negli anni Novanta, sono stati proposti e commercializzati gli HCFC per uso transitorio e gli idrofluorocarburi (HFC) per l'uso a lungo termine. Inoltre, ricercatori e produttori hanno mostrato un rinnovato interesse per i refrigeranti naturali, come R717, R744 e HC. Tuttavia, sebbene i loro valori degli ODP siano bassi rispetto a quelli dei CFC, gli HCFC hanno un impatto sulla riduzione dell'ozono stratosferico. Di conseguenza, il Protocollo di Montreal ha limitato la produzione e l'uso di HCFC, in particolare, era prevista l'eliminazione graduale del consumo globale di HCFC entro il 2040. È importante sottolineare che, anche se i refrigeranti costituivano solo una frazione limitata dell'emissione di ODS, diversi CFC e HCFC sono stati utilizzati anche in applicazioni molto più emissive, come solventi, agenti espandenti, agenti estinguenti e propellenti per aerosol [10].

### 1.3.4 Quarta generazione

La caratteristica principale della quarta ed attuale generazione di refrigeranti è la necessità di trovare fluidi di lavoro economicamente ed ambientalmente sostenibili che non abbiano impatto sul riscaldamento globale. È stato dimostrato che la temperatura superficiale globale è in aumento a causa delle emissioni di gas serra generate dall'attività umana, questo cambiamento climatico globale antropogenico può avere conseguenze disastrose, come un aumento del numero di eventi climatici estremi. In particolare, pur non essendo ODS, quasi tutti gli HFC, insieme ai CFC e agli HCFC, sono potenti GHG, avendo alti valori di Global Warming Potential (GWP). Anche se il loro attuale contributo al cambiamento climatico è ancora limitato, il consumo di HFC è in rapido aumento in molte applicazioni e la loro emissione avrà gravi implicazioni sul clima globale. Pertanto, la sostituzione degli HFC con refrigeranti alternativi a basso GWP, sia naturali che sintetici o delle loro miscele, con proprietà adeguate per diverse applicazioni di riscaldamento, ventilazione, condizionamento e refrigerazione è l'obiettivo principale dell'ultima generazione di refrigeranti per combattere il cambiamento climatico globale. Inoltre, l'eliminazione graduale degli HFC può anche essere considerata un'opportunità per riprogettare le apparecchiature di refrigerazione e condizionamento esistenti per migliorarne l'efficienza energetica, simile a quella ottenuta durante l'eliminazione graduale di CFC e HCFC [17]. Pertanto, è in corso una riduzione graduale degli HFC, regolata e promossa da accordi ambientali internazionali e da diverse normative e leggi nazionali. La ricerca si è concentrata sui gas a bassissimo effetto serra, che siano non tossici e poco infiammabili. Sono quindi nati gli HFO (HydroFluoroOlefine), idrocarburi fluorurati che presentano un doppio legame C=C. Gli HFO sono quindi la quarta generazione di gas refrigeranti fluorurati, dopo i CFC, gli HCFC e gli HFC. Attualmente sono la migliore risposta ad un mercato che chiede prodotti sicuri per gli utilizzatori e per l'ambiente. Questi composti hanno inoltre una breve vita atmosferica e quindi rappresentano un rischio climatico poco significativo. È possibile quindi schematizzare l'evoluzione che hanno subito i refrigeranti nella storia con la seguente figura 1.2.

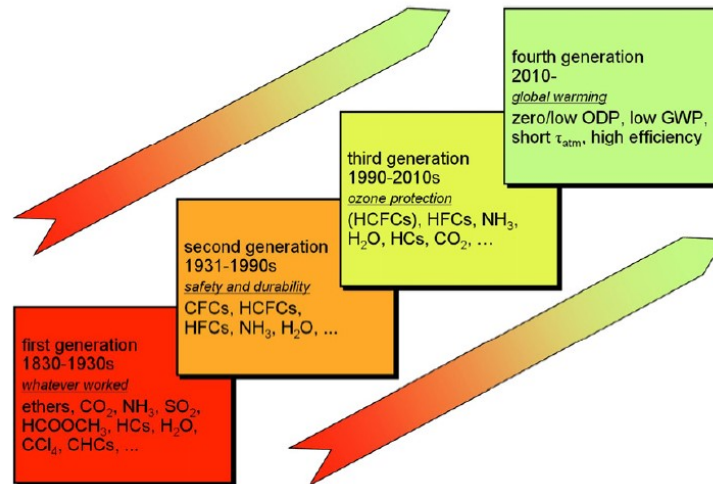


Figura 1.2 - Andamento del refrigerante [10].

## 1.4 Settori di impiego dei refrigeranti

Gli utilizzi principali dei refrigeranti sono quelli del ciclo del freddo (frigoriferi, congelatori, pompe di calore e condizionatori delle abitazioni e delle autovetture, ecc.), sia in impianti domestici che industriali. Queste sostanze, grazie alle loro proprietà possono avere anche altri impieghi, come ad esempio, la realizzazione di schiume per il settore edile o dell'autotrazione, nei prodotti antincendio o utilizzati come agenti espandenti per pannelli isolanti o solari. Possono trovare impiego anche nel settore sanitario, come gas propellenti per aerosol medicinali e spray in genere. Per quanto riguarda gli usi domestici, si stima che oggi siano funzionanti nel mondo circa 1,5 miliardi di apparecchi con grandi quantità di gas contenuti e quindi un impatto ambientale potenzialmente molto elevato. Il settore della refrigerazione commerciale, come quello dei grandi supermercati, secondo diversi studi, rappresenta oggi quello in cui si registrano le perdite maggiori, ma al tempo stesso anche quello in cui si possono ottenere ampi margini di miglioramento e di efficientamento. Altri importanti settori d'impiego sono quelli della refrigerazione industriale (impianti di trattamento e la conservazione delle derrate alimentari), dell'industria chimica e del petrolio (estrazione e raffinazione), della produzione industriale di ghiaccio, della liquefazione dell'aria e di altri gas e la criogenia, dei trasporti refrigerati (navi, aerei, trasporto stradale, etc) o degli impianti di condizionamento. Un altro utilizzo dei fluorocarburi sono le schiume isolanti, utilizzate in tantissimi impieghi diversi (imbottiture, coibentazioni, imballaggi, materiali assorbenti, costruzioni).

## 1.5 Classificazione

### 1.5.1 Categorie di refrigeranti

Al momento si fa riferimento alla normativa americana ASHRAE Standard 34-1992 (American Society of Heating, Refrigerating and Air-conditioning Engineers, Inc), dove si classificano i fluidi frigoriferi con la lettera “R” seguita da una cifra identificativa legata alla formula chimica, la massa molecolare, il punto di ebollizione e la classe di sicurezza. Nella norma i refrigeranti sono stati suddivisi in 12 categorie:

- 1) serie del metano;
- 2) serie dell’etano;
- 3) serie del propano;
- 4) composti organici ciclici;
- 5) composti organici vari;
- 6) composti ossigenati;
- 7) composti solforati;
- 8) composti azotati;
- 9) composti inorganici;
- 10) composti organici insaturi;
- 11) zeotropi;
- 12) azeotropi.

- Per i composti di metano, etano e propano, la designazione propone: R – XYZa, dove:
  - X, numero di atomi di C-1, si omette se zero;
  - Y, numero di atomi di H+1;
  - Z, numero di atomi di F;
  - a, isomero.
- Per i composti organici la prima cifra è il 6, questa serie ha diversi sottogruppi, che vengono identificati tramite le restanti due cifre.
- Per i composti inorganici la cifra di riferimento è il 7, gli altri due numeri della designazione indicano la massa molare del composto.

- Per i composti organici insaturi il primo numero è l'11 se sono in presenza di un composto insaturo dell'etene, è invece il 12 se si tratta di un composto insaturo del propene. Le restanti due cifre hanno la stessa funzione delle serie 100 e 200.
- Nelle miscele zeotropiche la prima cifra è il 4, le restanti due cifre indicano il numero d'ordine ASHRAE e, se è presente una lettera maiuscola finale, essa indica la composizione.
- Nelle miscele azeotropiche la prima cifra è il 5, le restanti due cifre indicano il numero d'ordine ASHRAE e, se è presente una lettera maiuscola finale, essa indica la composizione.

I gas refrigeranti possono essere classificati in base al gruppo di sicurezza ASHRAE attraverso due simboli alfanumerici:

- Un simbolo letterale che fornisce informazioni sulla tossicità:
  - A: al quale appartengono tutti i refrigeranti che non risultano tossici per concentrazioni pari o inferiori a 400 ppm;
  - B: che comprende tutti i refrigeranti che risultano tossici per concentrazioni al di sotto di 400 ppm.
- Un simbolo numerico che fornisce informazioni sull'infiammabilità:
  - Classe 1: a tale gruppo appartengono tutti i refrigeranti che non presentano propagazione di fiamma in aria alla temperatura di 60 °C e a pressione atmosferica;
  - Classe 2: a tale gruppo appartengono tutti i refrigeranti moderatamente infiammabili che presentano un limite di infiammabilità maggiore di 0,10 kg/m<sup>3</sup> alla temperatura di 60 °C e a pressione atmosferica, ed un calore di combustione inferiore a 19000 kJ/kg;
  - Classe 3: a tale gruppo appartengono tutti i refrigeranti altamente infiammabili che presentano un limite di infiammabilità minore o uguale a 0,10 kg/m<sup>3</sup> alla temperatura di 60 °C e a pressione atmosferica, o un calore di combustione maggiore o uguale a 19000 kJ/kg.

Recentemente l'ASHRAE ha proposto una sottoclasse, la 2L, che indica quei refrigeranti che sono leggermente infiammabili come, ad esempio, gli HFO, l'R32 o l'ammoniaca. La sottoclasse 2L comprende tutti i refrigeranti della classe 2 che hanno una velocità di propagazione della fiamma inferiore a 10 cm/s.

Le miscele azeotropiche e zeotropiche possono cambiare le loro caratteristiche di tossicità e infiammabilità in base alla loro composizione, che può variare in caso di frazionamento. Per questo, ogni miscela viene classificata, sia per quanto riguarda la tossicità che per l'infiammabilità, in base alla situazione di frazionamento più pericolosa che si può verificare [13].

### 1.5.2 Miscele di refrigeranti

Generalmente non si utilizzano solo fluidi puri ma anche miscele di refrigeranti, queste vengono ottenute miscelando due o più fluidi aventi stessa natura chimica, non in grado di reagire né all'atto della miscelazione né a lungo termine. In funzione al numero di componenti si possono ottenere miscele binarie, ternarie, quaternarie o addirittura con cinque componenti. Il componente che otteniamo avrà delle proprietà che dipendono dalla quantità di prodotti che lo compongono. Lo scopo delle miscele è quello di ottenere un prodotto che abbia proprietà migliori rispetto ai refrigeranti puri, cercando di evitare gli aspetti negativi, come infiammabilità e tossicità. Attualmente vengono molto utilizzate miscele con gli HFO e gli idrocarburi, sicuramente molto più ecologici degli HFC ma che mostrano problemi di infiammabilità [14]. È essenziale per le miscele lo studio dell'equilibrio liquido-vapore tramite l'impiego di diagrammi isobari (dove sulle ascisse vengono riportate le concentrazioni dei due componenti o di uno dei due e sulle ordinate la temperatura di equilibrio). Questo studio, equilibrio liquido-vapore, viene svolto portando ad ebollizione, ad una pressione nota, miscele di diversa composizione e valutando la quantità di fase liquida e di vapore in equilibrio a varie temperature. In questi diagrammi si possono distinguere due curve, la prima delle quali, detta di "bolla" definisce la composizione della fase liquida, mentre la seconda, detta di "rugiada" definisce la composizione della fase vapore ad ogni temperatura alla quale le due fasi coesistono in equilibrio [15] [16]. In base al comportamento termodinamico delle miscele, costituite da due o più fluidi puri, queste vengono suddivise in due categorie:

- miscele azeotropiche;
- miscele zeotropiche.

### Miscele azeotropiche

Si definisce azeotropo o miscela azeotropica, una miscela di due o più sostanze liquide che non sono separabili fra loro per distillazione, in quanto la composizione del vapore risulta identica a quella della miscela stessa. In altre parole, non variano la propria composizione per semplice distillazione e presentano un punto di ebollizione fisso, comportandosi allo stesso modo di un liquido puro. Spesso un azeotropo si può formare quando i due o più componenti hanno temperature di ebollizione molto prossime, in altri casi quando i diversi componenti instaurano legami intermolecolari particolarmente forti. Non creano azeotropia invece le miscele di sostanze chimicamente simili. La si incontra invece in miscele di sostanze dissimili, quali gli idrocarburi e gli alcoli, gli alcoli e i chetoni e altre. Un azeotropo si forma quando tra le molecole delle sostanze che lo compongono si manifestano fenomeni di attrazione dovuti alla formazione di legami intermolecolari. Di conseguenza, l'azeotropo può presentare un punto di ebollizione più basso o più alto di ognuno dei singoli elementi della miscela.

### Miscele zeotropiche

Una miscela zeotropica è una miscela di componenti liquidi aventi diversi punti di ebollizione. A causa di queste differenze nei loro punti di ebollizione, i singoli componenti non subiscono evaporazione o condensazione alla stessa temperatura. Pertanto, la miscela è in una temperatura glide. I cambiamenti di fase dei componenti liquidi avvengono in una serie di temperature piuttosto che alla stessa temperatura. Se consideriamo un grafico temperatura-composizione per una miscela zeotropica, possiamo osservare le temperature di ebollizione dei componenti tra il punto di bolla e il punto di rugiada.

La differenza fondamentale tra una miscela azeotropica ed una zeotropica è che il punto di rugiada e il punto di bolla di una miscela azeotropica si intersecano, mentre il punto di rugiada e il punto di bolla di una miscela zeotropica sono distinguibili. Ciò significa che possiamo vedere chiaramente due punti (punto di bolla e punto di rugiada) nel grafico temperatura-composizione nelle miscele zeotropiche, ma per una miscela azeotropica, questi punti si trovano l'uno sull'altro.



## 1.6 La Problematica Ambientale

Come già citato nei capitoli precedenti i refrigeranti in passato hanno avuto un impatto molto negativo nella distruzione dello strato di ozono e nell'aumento dell'effetto serra, quindi, il settore della refrigerazione da più di 20 anni sta cercando di trovare una soluzione a tali problemi spinto dalla comunità scientifica e dalle organizzazioni internazionali.

### 1.6.1 L'ozono atmosferico

L'ozono ( $O_3$ ) è la forma triatomica, molto meno stabile, dell'ossigeno ( $O_2$ ). Lo strato di ozono presente nella stratosfera impedisce alla maggior parte della luce ultravioletta (UV) emessa dal sole di raggiungere la superficie terrestre. Il "buco dell'ozono" è un fenomeno che causa una progressiva diminuzione dello strato di ozono, questo problema è estremamente importante in quanto una riduzione dell'effetto schermante dell'ozono comporta un conseguente aumento dei raggi UV che giungono sulla superficie della Terra. Il continuo e graduale impoverimento dell'ozono della stratosfera può essere senz'altro ricondotto alla presenza in atmosfera di un gran numero di composti chimici in grado di attaccare l'ozono. Queste sostanze vengono anche definite ODS (Ozone Depleting Substances). Per avere un'idea quantitativa degli effetti causati dai composti ODS è stato concepito il potenziale di eliminazione dell'ozono (ODP, Ozone Depleting Potential), un indice che si riferisce all'ammontare della riduzione dell'ozono causata da un composto ODS, tale indice verrà descritto nel paragrafo 1.7.

Nella stratosfera avviene la formazione dell'ozono atmosferico a causa di reazioni chimiche indotte dall'assorbimento della radiazione solare ultravioletta responsabili anche della struttura termica di quella regione. La fascia di ozono si trova nell'atmosfera terrestre a circa 30 chilometri di altezza ed ha uno spessore maggiore sui poli rispetto all'equatore per effetto dei venti stratosferici che concentrano le molecole d'ozono sopra le zone polari. La concentrazione dell'ozono viene espressa come rapporto di mescolamento in volume relativo rispetto all'aria e può raggiungere un massimo di circa 8 parti per milione in volume (*ppmv*). A causa delle continue modifiche nel corso dell'anno dell'attività solare, dell'avvicinarsi delle stagioni e della tendenza della molecola a reagire con altre sostanze naturali o prodotte dall'attività umana, la fascia di ozono subisce continuamente delle modifiche. La pericolosità di una sostanza chimica,

ovvero il suo contributo alla distruzione dell'ozono atmosferico, dipende dalle sue caratteristiche intrinseche, dalle sue interazioni con l'atmosfera e dalle caratteristiche locali e globali dell'atmosfera stessa. Lo spessore della fascia di ozono varia sia per cause naturali che antropiche.

#### Le cause naturali

Nelle zone equatoriali avviene la maggiore produzione di ozono perché queste regioni sono più esposte all'irraggiamento solare. Tuttavia, gran parte delle molecole di ozono prodotte sull'equatore sono trasportate dai venti stratosferici verso i poli del pianeta. Per questa ragione lo strato di ozono è molto più spesso ai poli rispetto alle regioni equatoriali. Lo spessore della fascia di ozono varia periodicamente anche in base alle stagioni e al ciclo solare. Lo spessore tende ad aumentare nelle stagioni più calde perché l'irraggiamento solare è più diretto e le radiazioni solari aumentano la produzione di ozono. Viceversa, lo spessore si riduce nei mesi freddi.

#### Le cause antropiche

Alcune sostanze inquinanti prodotte dall'uomo distruggono le molecole di ozono, riducendo lo spessore della fascia d'ozono nell'atmosfera. Questo ha causato la nascita di un vero e proprio buco nella fascia d'ozono sopra l'Antartide che tende ad espandersi del 5% ogni 10 anni dall'inizio degli anni '70. Le sostanze inquinanti che causano il problema del buco nell'ozono nella stratosfera terrestre sono dette Ozone Depleting Substances (ODS). Questi composti chimici reagiscono con i raggi ultravioletti (UV) provenienti dal sole, liberando atomi di bromo e cloro nell'atmosfera terrestre che ostacolano la formazione dell'ozono atmosferico, riducendo lo spessore dell'ozonofera intorno al pianeta. Le principali sostanze ODS sono le seguenti:

- clorofluorocarburi (CFC);
- idroclorofluorocarburi (HCFC);
- bromofluorocarburi;
- metilcloroformio;
- tetracloruro di carbonio.

In generale, le sostanze volatili che causano la degradazione dell'ozono atmosferico sono quelle che contengono nella loro struttura chimica degli atomi di cloro, bromo o bromuro di metile, ed alcune sostanze volatili ODS peggiorano il buco nell'ozono più di altre [17].

## 1.6.2 L'effetto serra

L'effetto serra è un sistema naturale che regola l'equilibrio termico della Terra. Le radiazioni solari vengono filtrate, assorbite e riflesse grazie alla presenza dei gas serra nell'atmosfera terrestre, conservando la temperatura del pianeta ad una media di 14 °C. La Terra avrebbe una temperatura di -18 °C senza l'effetto serra, molto inferiore al punto di congelamento dell'acqua e alle condizioni necessarie per permettere la vita sulla Terra. L'effetto serra provoca il riscaldamento globale e il surriscaldamento climatico a causa della presenza di alcuni gas nell'atmosfera (gas serra) che impediscono la fuoriuscita del calore proveniente dalla superficie terrestre. Quindi il riscaldamento globale, noto anche come effetto serra, si riferisce al fenomeno fisico che può portare al riscaldamento della superficie terrestre a livelli superiori rispetto a quelli naturali. Tra questi gas serra troviamo: vapore d'acqua (H<sub>2</sub>O), anidride carbonica (CO<sub>2</sub>), metano (CH<sub>4</sub>), biossido di azoto (N<sub>2</sub>O), ozono (O<sub>3</sub>) ed alcuni dei fluidi frigorigeni come clorofluorocarburi (CFC), idroclorofluorocarburi (HCFC), idrofluorocarburi (HFC). Per poter valutare il contributo di un qualsiasi fluido frigorigeno in base al suo potenziale di riscaldamento globale è stato definito l'indice GWP. Il Global Warming Potential (GWP) è definito dall'Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) come un indicatore che misura il contributo all'assorbimento delle radiazioni termiche solari da parte di un gas serra in un certo arco di tempo rispetto all'assorbimento di una uguale quantità di CO<sub>2</sub> (che viene presa come riferimento ed alla quale viene assegnato GWP pari a 1), tale indice verrà esposto più accuratamente nel paragrafo 1.7 seguente [17].

Viene definita “vita media atmosferica” la presenza nel tempo di un gas in atmosfera, questa esprime l'approssimativo ammontare di tempo che servirebbe affinché la concentrazione di inquinante dovuto all'attività umana scompaia e si torni ad un livello naturale (o perché l'inquinante è stato convertito in un'altra sostanza chimica, oppure perché è stato catturato da un deposito naturale). Naturalmente questo tempo varia in base alle sorgenti dell'inquinante, dai depositi e dalla reattività della sostanza. I composti CFC appaiono più dannosi degli HCFC, quindi presentano un valore di vita media atmosferica più elevato, sono infatti considerati i prodotti con il più elevato potenziale di riscaldamento globale tra i gas inclusi nel riscaldamento globale. I CFC assorbono la radiazione infrarossa nella lunghezza d'onda di 8-13 μm ed ogni molecola CFC ha la capacità di causare il riscaldamento globale, che di solito è causato da decine di migliaia di molecole di CO<sub>2</sub> [18].

## 1.7 Impatto ambientale dei fluidi refrigeranti

Possono essere utilizzate diverse misure per valutare l'impatto ambientale dei refrigeranti. In particolare, quelli utilizzati per definire il loro impatto ambientale diretto sono l'Ozone Depletion Potential (ODP) e il Global Warming Potential (GWP). Tuttavia, un refrigerante ha anche un effetto indiretto sull'ambiente a causa della quantità equivalente di anidride carbonica prodotta dalla sua produzione, trasporto, riciclaggio e dall'alimentazione del sistema di refrigerazione. Le misure che tentano di catturare il loro impatto ambientale sia diretto che indiretto sono il Total Equivalent Warming Impact (TEWI) e il Life-Cycle Climate Performance (LCCP). Di seguito viene fornita una breve descrizione di tali misure.

### 1.7.1 Ozone Depletion Potential (ODP)

Poiché è noto che gli atomi di alogeno reagiscono con l'ozono, alterando la catena naturale di reazioni che avviene tra ossigeno e ozono nella stratosfera, l'ODP è stato definito per valutare l'effetto distruttivo delle ODS contenenti questi atomi sullo strato di ozono. L'ODP di un composto fornisce una misura relativa del suo impatto complessivo sulla distruzione dell'ozono stratosferico a lungo termine. È definito come il rapporto tra la perdita globale di ozono stratosferico (cioè integrata su latitudine, altitudine e tempo) dal composto allo stato stazionario per unità di massa emessa rispetto alla perdita di ozono dovuta all'emissione di un'unità di massa di un composto di riferimento, solitamente l'R11 [18]. Poiché la scala temporale per il contributo alla riduzione dell'ozono non è la stessa per tutti i composti, i loro ODP possono cambiare nel tempo [18].

L'ODP di un composto  $X$  è calcolato dalla seguente equazione (1.1):

$$ODP(t) = \frac{F_X}{F_{R11}} \cdot \frac{M_{R11}}{M_X} \cdot \frac{\eta_{hal,X}}{3} \cdot \alpha^* \cdot \frac{\int_{t_s}^t e^{-(t-t_s)/\tau_X} dt}{\int_{t_s}^t e^{-(t-t_s)/\tau_{R11}} dt} \quad (1.1)$$

Dove:

- il rapporto  $F_X/F_{R11}$  è la frazione del composto  $X$  che si è dissociato nella stratosfera rispetto a quella di  $R11$ ;
- $M$  è la massa molare di ciascun composto;

- $n_{hal,X}$  è il numero di atomi di cloro, bromo o iodio di  $X$ ;
- 3 al denominatore rappresenta i tre atomi di cloro in  $R11$ ;
- $\alpha^*$  è un fattore di potenziamento che riflette l'efficienza relativa della distruzione dell'ozono da parte del bromo;
- $t_s$  è il tempo impiegato da una molecola per essere trasportata dalla superficie alla regione della stratosfera;
- $t$  è il tempo totale ( $(t-t_s)$  rappresenta il tempo totale nella stratosfera disponibile per la conversione in forme attive di cloro);
- $e$  è la vita atmosferica totale di ciascun composto, è definito come il tempo necessario affinché un impulso emesso nell'atmosfera decada a  $1/e$  del suo valore iniziale [18].

È possibile calcolare gli ODP globali in stato stazionario dall'equazione (1.1) a  $t \rightarrow \infty$ . Tuttavia, una combinazione di ODP dipendenti dal tempo e globali può essere utilizzata per valutare l'impatto dei refrigeranti sull'esaurimento dell'ozono stratosferico su scale temporali sia brevi che lunghe [18]. Un altro approccio per determinare i valori di ODP è l'uso di programmi che calcolano gli impatti utilizzando modelli tridimensionali e si basano su percorsi di decomposizione, tassi, condizioni atmosferiche e l'influenza di ulteriori sostanze che riducono l'ozono. Gli ODP delle miscele sono stimati come medie ponderate in massa degli ODP dei loro componenti. Attualmente, gli ODP dei refrigeranti e delle loro miscele risultano pari a zero o prossimi allo zero, come previsto dal Protocollo di Montreal e dalle sue successive modifiche e adeguamenti [19]. L'indicatore ODP è influenzato anche dal tempo di permanenza in atmosfera del composto chimico ODS, prima di ricadere al suolo. Quanto più tempo una sostanza ODS resta volatile in atmosfera, tanto maggiore è il suo impatto sull'ozonofera. Il tempo di permanenza in atmosfera varia a seconda della sostanza ODS da pochi mesi a migliaia di anni.

## 1.7.2 Global Warming Potential (GWP)

Il GWP di un composto confronta il suo impatto sul riscaldamento globale in relazione all'impatto dovuto all'emissione di quantità simili di un composto di riferimento, solitamente la  $CO_2$ . Tale impatto è stimato su un orizzonte temporale che normalmente si assume pari a cento anni. In particolare, il GWP risulta avere, dalla combinazione del forzante radiativo cumulativo, sia effetti diretti che indiretti, e vita atmosferica di un composto (gas traccia), insieme all'orizzonte temporale per la valutazione. Il forzante radiativo è la variazione dell'irradianza netta alla tropopausa dovuta alla variazione della concentrazione atmosferica di un gas traccia risultante da un rilascio di impulsi di quel gas.

In particolare, l'Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) ha sviluppato la seguente equazione (1.2) per calcolare il GWP di un composto  $X$ :

$$GWP = \frac{\int_0^{n^*} a^*_X c^*_X dt}{\int_0^{n^*} a^*_{CO_2} c^*_{CO_2} dt} \quad (1.2)$$

Dove:

- $a^*_X$  e  $a^*_{CO_2}$  sono, rispettivamente, il forzante radiativo per unità di massa di aumento dell'abbondanza atmosferica del composto  $X$  e  $CO_2$ ;
- $c^*_X$  e  $c^*_{CO_2}$  sono, rispettivamente, la concentrazione del composto  $X$  e  $CO_2$ , rimanenti al tempo  $t$  dopo il loro rilascio;
- $n$  è il numero di anni in cui viene eseguito il calcolo ( $n = 100$ ).

Sebbene il concetto di GWP abbia diversi punti deboli, come il fatto di trascurare l'effetto dei prodotti di reazione derivanti dalla degradazione e l'assunzione di una concentrazione media globale, questo indice è piuttosto semplice e molto utilizzato. I GWP delle miscele sono stimati come medie ponderate in massa dei GWP dei componenti. Il Programma delle Nazioni Unite per l'ambiente (UNEP) ha proposto uno schema di classificazione, distinguendo tra ultra-basso ( $<30$ ), molto basso ( $<\sim 100$ ), basso ( $<\sim 300$ ), moderato ( $<$  fluidi GWP 1000), alto ( $<\sim 3000$ ), molto alto ( $<\sim 10000$ ) e ultra-alto ( $>\sim 10000$ ). Tuttavia, al momento, un valore di demarcazione per l'accettabilità dei refrigeranti e delle loro miscele per molte applicazioni di refrigerazione e condizionamento dell'aria è il GWP relativo alla  $CO_2$  per un'integrazione di 100 anni pari o inferiore a 150, come stabilito dal Regolamento europeo sui gas fluorurati [19].

### 1.7.3 Total Equivalent Warming Impact (TEWI)

Il TEWI tiene conto sia dell'impatto diretto sul riscaldamento globale di un refrigerante dovuto al suo rilascio durante il ciclo di vita dell'apparecchiatura, sia dell'impatto indiretto delle emissioni di CO<sub>2</sub> prodotte dall'alimentazione dell'apparecchiatura per tutta la sua vita. Pertanto, questo indice è sensibile alla prestazione energetica di un sistema [20].

Il TEWI può essere calcolato con la seguente equazione (1.3) proposta da Makhnatch & Khodabandeh [20]:

$$TEWI = (GWP L N^{**}) + (E^{\alpha} \beta^{**} n^{**}) \quad (1.3)$$

Dove:

- $L$  è il tasso di perdita annuale nel sistema;
- $N$  è la vita del sistema;
- $n$  è il tempo di funzionamento del sistema;
- $E^{\alpha}$  è il consumo energetico annuo;
- $\beta$  è il fattore di emissione di CO<sub>2</sub>.

Anche se il TEWI può essere considerato un indice più completo del GWP nella selezione dei refrigeranti ecocompatibili [20], il suo calcolo risulta più complesso [19].

### 1.7.4 Life-Cycle Climate Performance (LCCP)

Oltre agli effetti ambientali già contabilizzati nel TEWI, il LCCP tiene conto anche di tutto il GWP relativo al funzionamento del sistema di refrigerazione, compreso l'impatto ambientale delle sostanze emesse durante il processo di produzione e trasporto del refrigerante [20]. Sebbene questo indice possa fornire un quadro olistico dell'impatto ambientale dei diversi refrigeranti, in pratica il suo calcolo è più complesso di quello del TEWI. Inoltre, il contributo delle emissioni aggiuntive contabilizzate dal LCCP rispetto al TEWI è trascurabile [19] [20].

## 1.8 Evoluzione normativa

Intorno agli anni Settanta si iniziò a comprendere il grave impatto che i clorofluorocarburi (CFC) avevano sull'ambiente, in particolare questi comportavano la distruzione dello strato di ozono ed un aumento dell'effetto serra.

Quindi apparve necessario introdurre una serie di normative urgenti per limitare l'immissione di clorurati in atmosfera per arrestare l'esaurimento dell'ozono. Fu la Convenzione di Vienna la prima conferenza internazionale dove si discusse di tali problematiche, nel 1985 e nella quale vennero stabiliti dei principi generali per preservare la salute umana e l'ambiente. Nel 1987 venne promulgato il Protocollo di Montreal dove si ridusse l'utilizzo di sostanze dannose per l'ozono, ovvero dei CFC che vennero sostituiti dai HCFC e dai HFC ed inoltre fu avviato il risanamento della fascia di ozono. Successivamente tale Protocollo subì delle modifiche, grazie alle numerose ricerche scientifiche mondiali circa il cambiamento climatico, ad essere rilevanti sono la Conferenza di Londra (1990) e la Conferenza di Copenaghen (1992). Nel 1997 si introdussero i refrigeranti HFC tra i responsabili dell'effetto serra, nella Conferenza di Kyoto. Nel 2015 ebbe luogo la conferenza sul clima di Parigi (COP21), dove si attuò il primo accordo universale e giuridicamente vincolante sul clima. Nel 2016 è stato istituito l'emendamento di Kigali per diminuire l'utilizzo degli idrofluorocarburi (HFC) a livello mondiale. Negli ultimi tempi si stanno sviluppando refrigeranti con bassissimo GWP così da poter ridurre il loro impatto ambientale. In seguito, si illustreranno in maniera più approfondita i vari principi.

### 1.8.1 Convenzione di Vienna

Nel 1985 si svolse la Convenzione di Vienna, il suo obiettivo era la protezione della salute umana e dell'ambiente dagli effetti nocivi dovuti all'impoverimento dello strato di ozono. La Convenzione promosse la ricerca, la collaborazione e lo scambio di informazioni tra gli Stati e l'attività legislativa nazionale, senza tuttavia prescrivere provvedimenti concreti. Quindi furono formulate solo una serie di raccomandazioni e linee di condotta che i singoli Stati aderenti avrebbero dovuto seguire da quel momento. Nella Convenzione non fu stabilita nessuna scadenza e nemmeno indicazioni sulle modalità di sostituzione delle sostanze nocive, prorogando ad una fase successiva l'elaborazione e l'applicazione delle misure necessarie.



Infatti, nella Convenzione fu costituita una Conferenza delle parti che doveva verificare l'applicazione del trattato ed aggiornare le misure e le procedure da adottare. Quindi tale Convenzione può essere considerata come punto di partenza di azioni per la protezione dello strato di ozono a livello internazionale, che stabilisce gli standard per la cooperazione tra i paesi e gli obiettivi principali da raggiungere [21].

### 1.8.2 Protocollo di Montreal

Il Protocollo di Montreal è stato il primo trattato internazionale ratificato da tutti i paesi del mondo. Entrato in vigore il primo gennaio del 1989, si è rivelato uno strumento efficace contro il progressivo assottigliamento della fascia di ozono atmosferico. La stesura del Protocollo di Montreal nel 1987 riprende e amplia la Convenzione di Vienna. L'obiettivo del Protocollo di Montreal è il ripristino dello strato di ozono mediante la riduzione e la successiva completa rinuncia a sostanze che impoveriscono lo strato di ozono. La sua attuazione ha consentito, dal 1986 al 2016, di ridurre di oltre il 98% la produzione ed il consumo di tali sostanze. Di conseguenza sono fortemente calate anche le emissioni nell'atmosfera, come mostrato nel grafico seguente (figura 1.3) e il buco dell'ozono sopra l'Antartico sembra aver raggiunto il punto della sua massima estensione [22]. Nel Protocollo vengono definite le misure per una graduale riduzione e progressiva eliminazione delle ODS. In particolare, viene indicato un calendario di scadenze per la riduzione delle sostanze disciplinate dal Protocollo, che ne prevede la messa al bando totale entro il 2030. Sottoscritto inizialmente da 40 Paesi, ora è ratificato da 197. Negli anni il Protocollo è stato sottoposto a revisioni e a frequenti verifiche, che hanno contribuito ad innalzare il livello di rispetto degli obblighi imposti. Grazie a questi cambiamenti, la fascia di ozono dovrebbe lentamente rigenerarsi nel corso del XXI secolo, evitando l'aumento dei raggi UV a cui siamo sottoposti. Vietare i CFC e gli halon porta miglioramenti anche per quanto riguarda l'effetto serra [23]. Nella figura 1.3 sottostante è possibile osservare l'andamento delle emissioni di CFC-11 equivalenti nel tempo, dedotto da misurazioni atmosferiche e da previsioni basate su modelli.

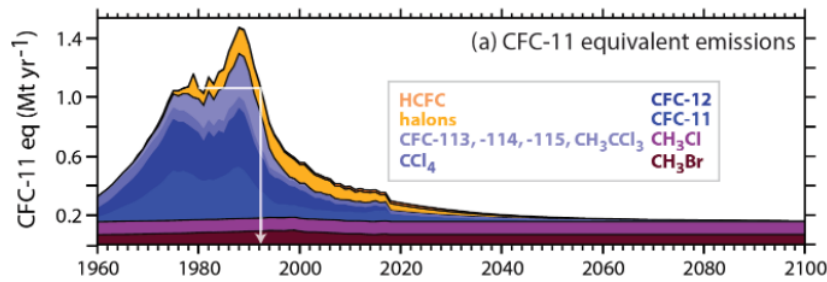


Figura 1.3 - Emissioni storiche di CFC-11 equivalenti [24]

### 1.8.3 Revisioni Protocollo di Montreal

Dal punto di vista giuridico il Protocollo è costruito in maniera "flessibile", esso può infatti essere modificato o soggetto ad "aggiustamenti". Nonostante il Protocollo di Montreal fosse basato sul principio di precauzione ed i limiti fossero stati fissati a carattere preventivo, in seguito alla sua entrata in vigore nuovi studi scientifici hanno mostrato l'insufficienza delle misure adottate. In conseguenza di ciò il Protocollo ha subito diverse modifiche, intese come emendamenti, e non meri aggiustamenti [25].

#### 1.8.3.1 Emendamento di Londra

La prima modifica del Protocollo è stata adottata a Londra nel 1990. Gli emendamenti approvati in tale sede riguardavano l'inserimento di ulteriori sostanze nocive tra quelle oggetto di regolamentazione. Ulteriori modifiche riguardavano le scadenze per la progressiva riduzione della produzione e del consumo delle sostanze che provocano l'assottigliamento della fascia di ozono (clorofluorocarburi alogenati, halons, tetracloruro di carbonio e metilcloroformio) [25].

#### 1.8.3.2 Emendamento di Copenaghen

La seconda modifica al Protocollo è stata adottata a Copenaghen nel 1992. In tale sede si è stabilita un'ulteriore accelerazione dei termini fissati per l'eliminazione di sostanze già regolamentate. È stata inoltre ampliata la lista delle sostanze nocive per l'ozonosfera, comprendendo anche gli idroclofluorocarburi (HCFC), gli idrobromofluorocarburi e il bromuro di metile [25].

### 1.8.3.3 Emendamento di Montreal

La terza modifica al Protocollo è stata adottata a Montreal nel 1997, in occasione della IX Conferenza delle Parti, ed è entrata in vigore il 10 novembre 1999. Gli emendamenti hanno introdotto nuovi controlli del commercio di sostanze che riducono lo strato d'ozono, in particolare il bromuro di metile, fissando un regime più severo di quello previsto dal Protocollo [25].

### 1.8.3.4 Emendamento di Pechino

La quarta modifica al Protocollo è stata adottata a Pechino nel dicembre 1999 ed è entrata in vigore a febbraio 2002. In occasione della XI Riunione della Conferenza delle Parti, in primo luogo sono stati previsti aggiustamenti relativi al congelamento delle quote di produzione delle ODS (CFC, Halons, CFC completamente alogenati e bromuro di metile). I veri e propri emendamenti hanno introdotto, sostanzialmente, nuovi controlli sulla produzione e sul commercio di idroclorofluorocarburi (HCFC) [25].

### 1.8.3.5 Emendamento di Kigali

La quinta modifica al Protocollo, oggetto del presente provvedimento di ratifica, è stata adottata nella capitale ruandese il 15 ottobre 2016 ed è stata sottoscritta da 197 Parti, è entrata in vigore a livello internazionale il 1° gennaio 2019. Il nucleo essenziale dell'Emendamento di Kigali consiste nella riduzione di alcune categorie di idrofluorocarburi (HFC). A Kigali, infatti, si è preso atto che dopo l'introduzione degli HFC come principali sostituti degli idroclorofluorocarburi (HCFC) al fine di tutelare la fascia dell'ozono stratosferico sia emersa a livello internazionale la preoccupazione sull'elevato potenziale di riscaldamento globale (GWP) di alcune categorie di HFC.

## 1.8.4 Protocollo di Kyoto

Nel 1997 venne siglato a Kyoto, in Giappone, un accordo internazionale, che ebbe, in particolare, l'obiettivo di ridurre le emissioni in atmosfera dei principali gas serra, responsabili dell'inquinamento e dell'effetto serra. Il Protocollo di Kyoto è un trattato per l'ambiente nato per contrastare il fenomeno del surriscaldamento globale ed è redatto da più di 180 paesi in occasione della Convenzione delle Nazioni Unite sui

cambiamenti climatici (UNFCCC). Entrato in vigore nel 2005, il trattato richiedeva ai paesi firmatari una riduzione pari al 5,2% delle emissioni dei principali gas serra rispetto ai livelli raggiunti nel 1990 nel periodo compreso tra il 2008 e il 2012. Ad oggi, i Paesi che hanno ratificato il Protocollo di Kyoto o avviato le procedure per farlo risultano 175 e rappresentano il 61,6% delle emissioni di gas serra [26].

### 1.8.5 Accordo di Parigi

L'accordo di Parigi è il primo accordo universale e giuridicamente vincolante sui cambiamenti climatici, adottato alla conferenza di Parigi sul clima (COP21) nel dicembre 2015. L'accordo di Parigi stabilisce un quadro globale per evitare pericolosi cambiamenti climatici limitando il riscaldamento globale ben al di sotto dei 2 °C e proseguendo con gli sforzi per limitarlo a 1,5 °C. Inoltre, punta a rafforzare la capacità dei paesi di affrontare gli impatti dei cambiamenti climatici e a sostenerli nei loro sforzi.

I governi hanno concordato di:

- mantenere l'aumento medio della temperatura mondiale ben al di sotto di 2 °C rispetto ai livelli preindustriali come obiettivo a lungo termine;
- puntare a limitare l'aumento a 1,5 °C, dato che ciò ridurrebbe in misura significativa i rischi e gli impatti dei cambiamenti climatici;
- fare in modo che le emissioni globali raggiungano il livello massimo al più presto possibile, pur riconoscendo che per i paesi in via di sviluppo occorrerà più tempo [27].

### 1.8.6 Regolamento F-Gas

Dal 1° gennaio 2015 è entrato in vigore il nuovo regolamento F-Gas (UE) n. 517/2014, che abroga il precedente n. 842/2006 CE, con l'obiettivo di proteggere l'ambiente riducendo ulteriormente le emissioni di gas fluorurati ad effetto serra. Di conseguenza:

- stabilisce disposizioni in tema di contenimento, uso, recupero e distruzione dei gas fluorurati ad effetto serra e di provvedimenti accessori connessi;
- impone condizioni per l'immissione in commercio di prodotti e apparecchiature specifiche che contengono o il cui funzionamento dipende da gas fluorurati a effetto serra;

- impone condizioni per particolari usi di gas fluorurati ad effetto serra;
- stabilisce limiti quantitativi per l'immissione in commercio di idrofluorocarburi.

I paesi sviluppati devono ridurre le emissioni di gas a effetto serra dell'80-95 % entro il 2050 per limitare i cambiamenti climatici ad un aumento della temperatura di 2 °C e prevenire in tal modo effetti indesiderati sul clima. La Commissione europea ha adottato una tabella di marcia verso un'economia competitiva a basse emissioni di carbonio nel 2050. Rispetto al 2005, è necessaria una riduzione delle emissioni diverse dal CO<sub>2</sub>, compresi i gas fluorurati. Tale regolamento aggiorna ed implementa le azioni di controllo e contenimento del rilascio di gas fluorurati nell'atmosfera; introduce inoltre restrizioni relative all'immissione in commercio di prodotti e apparecchiature e alle loro quantità. Semplificando, il regolamento:

- introduce il divieto di utilizzo di gas fluorurati particolarmente inquinanti nelle apparecchiature a favore di alternative meno nocive. In particolare, dal 1° gennaio 2025 è vietato l'utilizzo di gas fluorurati con potenziale di riscaldamento globale (GWP) pari o superiore a 750, nelle apparecchiature monosplit contenenti una quantità di gas inferiore a 3 kg;
- ha stabilito una progressiva diminuzione delle quantità di CO<sub>2</sub> fino al 21% dei valori del 2015, entro il 2030. L'unica alternativa per poter immettere sul mercato le stesse quantità di apparecchi è quella di utilizzare gas fluorurati con minore impatto ambientale, in termini di CO<sub>2</sub> equivalente;
- ribadisce ed implementa misure per ridurre le emissioni di gas fluorurati nell'atmosfera da apparecchiature esistenti, attuando azioni di controllo, corretta manutenzione e recupero dei gas a fine vita delle apparecchiature.

L'attesa è che la nuova regolamentazione tagli le emissioni di F-Gas dell'Unione Europea di 2/3 entro il 2030 [28].

## CAPITOLO 2

### 2 Refrigeranti impiegati

---

Negli ultimi decenni, l'industria della refrigerazione ha cercato refrigeranti a basso potenziale di riscaldamento globale (GWP), detti anche refrigeranti di “quarta generazione” [29], come potenziali alternative rispettose dell'ambiente ai fluidi di lavoro convenzionali, ad es. idrofluorocarburi (HFC). Questa ricerca è stata principalmente guidata da vincoli e regolamenti ambientali, come dal recente emendamento di Kigali al Protocollo di Montreal [25], che cercano di ridurre l'uso e le emissioni dei gas serra di origine antropica. A tal proposito, la normativa F-Gas [28] dell'Unione Europea (UE) ha stabilito diversi limiti di GWP per i refrigeranti utilizzati nelle più diffuse applicazioni di refrigerazione, condizionamento e pompaggio di calore a partire dal 2015. Tuttavia, i valori GWP dei refrigeranti per i sistemi progettati per funzionare a temperature inferiori a  $-50\text{ °C}$ , noti anche come sistemi di refrigerazione a temperatura ultrabassa (ULT), non erano limitati. Ciò è probabilmente dovuto alla diffusione limitata di apparecchiature che forniscono temperature molto basse, rispetto alle altre applicazioni. Per questo motivo, lo sviluppo e la ricerca di potenziali alternative ecocompatibili ai refrigeranti non tossici e non infiammabili, ma ad altissimo GWP tipicamente utilizzati nelle applicazioni di refrigerazione ULT, ovvero il trifluorometano (R23) e la miscela refrigerante R508B sono ancora limitate [30]. Tuttavia, a causa delle quote per l'immissione sul mercato di refrigeranti ad alto GWP stabilite dalla normativa F-Gas dell'Unione Europea (UE) [28] e della riduzione globale della produzione e dell'uso di HFC introdotta dall'emendamento di Kigali al Protocollo di Montreal [25], gli elevati valori GWP di questi refrigeranti ULT possono aumentare il loro prezzo o ridurre la disponibilità. Di conseguenza, sono necessari ulteriori studi per trovare delle alternative [30]. Tra i potenziali refrigeranti a basso GWP selezionati da McLinden e collaboratori sulla base di criteri di screening termodinamici, ambientali e di sicurezza [29], l'1,1-difluoroetilene (R1132a) è considerato un candidato alternativo promettente per applicazioni di refrigerazione ULT. Questo fluido, comunemente indicato come fluoruro di vinilidene, appartiene alla famiglia dei refrigeranti delle idrofluoroolefine

(HFO) e ha un valore di GWP inferiore a 3 [31]. È classificato come refrigerante A2 dalla norma ASHRAE 34 [31]. A causa del fatto che di solito è necessario aggiungere uno stabilizzante per evitare la sua potenziale instabilità quando viene utilizzato con alcuni materiali, questo refrigerante è considerato inadatto come fluido di lavoro puro per i sistemi di refrigerazione [30]. Infatti, l'R1132a viene proposto come componente a basso GWP per le miscele utilizzate nelle applicazioni di refrigerazione ULT, come i sistemi contenenti questo fluido e R116, etano (R170) o anidride carbonica (R744) [30]. In questo lavoro di tesi, infatti, è stata studiata l'ultima miscela citata, ovvero quella composta da R1132a + R744. Tale accoppiamento permette di mantenere un basso valore del GWP, caratteristica tipica delle idrofluoroolefine, migliorandone le caratteristiche termodinamiche. Altro problema molto importante dell'R1132a è la sua elevata infiammabilità, quindi miscelarlo con anidride carbonica, che è un gas inerte, permette di eliminare questa problematica piuttosto rilevante. Un'ulteriore caratteristica da considerare per questi due fluidi è che hanno pressioni molto elevate, quindi, quando saranno maneggiati in laboratorio (ad esempio durante i travasi), si dovrà fare molta attenzione alle loro pressioni.

## 2.1 R1132a

L'1,1-difluoroetilene, noto anche come fluoruro di vinilidene, è un'idrofluoroolefina con un GWP inferiore a 3 ed è considerato un potenziale componente per miscele refrigeranti a basso GWP per applicazioni a bassissima temperatura [32]. Le applicazioni di refrigerazione che richiedono l'evaporazione a temperature comprese tra -50 °C e -100 °C hanno tradizionalmente utilizzato fluidi non infiammabili con GWP molto elevato come R-23 e R-508A/B. Alcuni apparecchi a temperatura ultrabassa ora utilizzano l'R-170 come alternativa, ma la sua infiammabilità può limitarne l'applicazione a sistemi più grandi. Il potenziale uso di R1132a (1,1-difluoroetene) come componente per nuove miscele refrigeranti a basso GWP per servire questa gamma di applicazioni è in fase di valutazione [31].

Per valutare con precisione le prestazioni delle miscele contenenti R1132a nelle configurazioni frigorifere ULT, sono necessari dati di proprietà termofisiche determinate sperimentalmente di questo fluido puro, soprattutto alle basse temperature. Una quantità limitata di dati sperimentali per le sue proprietà termofisiche è disponibile

in letteratura e in database contenenti dati sulle proprietà termofisiche dei fluidi. Recentemente, Low [31] ha eseguito le misure delle seguenti proprietà termodinamiche per R1132a attraverso specifici allestimenti sperimentali. Questi dati sperimentali sono stati utilizzati per sviluppare un'equazione di stato dell'energia di Helmholtz a 12 costanti (EoS) in formato Span-Wagner.

Nella figura 2.1 sottostante è possibile osservare la struttura chimica dell'R1132a, mentre nella tabella 2.1 sono riportate le sue proprietà fisiche e chimiche.

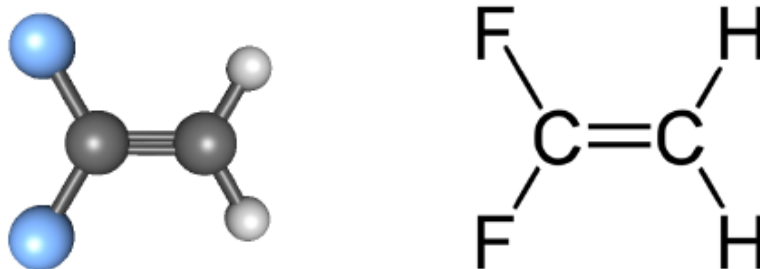


Figura 2.1 - Struttura chimica 1,1-difluoroetene

Tabella 2.1 - Proprietà fisiche e chimiche fondamentali R1132a [31,33]

<b>Prodotto</b>	Difluoroetilene 1,1- (R1132a)
<b>Formula chimica</b>	$C_2H_2F_2$
<b>Categoria</b>	HFO (idrofluoroolefina)
<b>Classificazione standard ASHRAE 34</b>	Refrigerante A2
<b>GWP (Global Warming Potential)</b>	< 3
<b>ODP (Ozone Depletion Potential)</b>	0
<b>Peso molecolare</b>	64,035 [g/mol]
<b>Punto di fusione</b>	129,15 [K]
<b>Punto di ebollizione</b>	190,34 [K]
<b>Temperatura critica</b>	302,81 [K]
<b>Pressione critica</b>	4461 [kPa]
<b>Volume critico</b>	153,3 [cm <sup>3</sup> /mol]



<b>Densità relativa, gas (aria=1)</b>	2,2
<b>Densità relativa, liquido (aria=1)</b>	1,1
<b>Tensione di vapore a 20 °C</b>	36,1 [bar]
<b>Fattore acentrico</b>	0,181
<b>Aspetto</b>	Gas incolore
<b>Odore</b>	Etereo
<b>Temperatura di autoaccensione</b>	653,15 [K]
<b>Limiti di infiammabilità [vol % in aria]</b>	4,7 ÷ 25,1
<b>Altri dati</b>	Gas/vapore più pesante dell'aria. Può accumularsi in spazi chiusi al livello del suolo o al di sotto di esso.

## 2.2 R744

L'R744 è anidride carbonica, si tratta di un gas naturale, non tossico e non infiammabile, che non contribuisce alla riduzione dello strato di ozono ed ha un effetto serra diretto estremamente basso. L'anidride carbonica, inoltre, è ampiamente disponibile [34]. L'anidride carbonica (nota anche come biossido di carbonio o, più correttamente, diossido di carbonio; formula chimica  $\text{CO}_2$ ) è un ossido acido la cui molecola è formata da un atomo di carbonio (C) legato a due atomi di ossigeno (O) [35]. Con il decreto-legge degli HCFC, il 1° gennaio 2015 e le restrizioni previste per gli HFC, l'anidride carbonica rappresenta una soluzione responsabile per l'ambiente, inoltre, è in grado di prolungare la durata degli impianti nei quali viene utilizzata. Il gas refrigerante R744 rappresenta un'alternativa ecologica ai refrigeranti fluorurati. Utilizzato come refrigerante, risulta molto economico, ma ha il difetto di lavorare nei circuiti frigoriferi ad alte pressioni, ben oltre i 100 bar quando il ciclo è transcritico. Nei cicli subcritici la pressione di condensazione risulta essere più contenuta. Alle medie temperature anche la pressione di evaporazione è molto elevata, dell'ordine dei 20-30 bar [34]. Le proprietà termodinamiche le permettono di ottenere elevate efficienze sia nella bassa temperatura, che nell'alta temperatura [36]. Nella figura 2.2 sottostante è possibile osservare la struttura chimica della  $\text{CO}_2$ , mentre nella tabella 2.2 sono riportate le sue proprietà fisiche e chimiche.

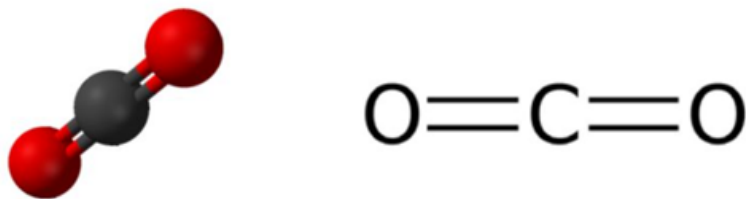


Figura 2.2 - Struttura chimica CO<sub>2</sub>

Tabella 2.2 - Proprietà fisiche e chimiche fondamentali R744 [37,38,39]

<b>Prodotto</b>	Diossido di carbonio - (R744)
<b>Formula chimica</b>	CO <sub>2</sub>
<b>Categoria</b>	Gas naturale
<b>Classificazione standard ASHRAE 34</b>	Refrigerante A1
<b>GWP (Global Warming Potential)</b>	1
<b>ODP (Ozone Depletion Potential)</b>	0
<b>Peso molecolare</b>	44,01 [g/mol]
<b>Punto di fusione</b>	216,59 [K]
<b>Punto di ebollizione</b>	194,7 [K]
<b>Temperatura critica</b>	304,128 [K]
<b>Pressione critica</b>	7380 [kPa]
<b>Volume critico</b>	95,6 [cm <sup>3</sup> /mol]
<b>Densità relativa, gas (aria=1)</b>	0,82
<b>Densità relativa, liquido (aria=1)</b>	1,52
<b>Tensione di vapore a 20 °C</b>	57,3 [bar]
<b>Fattore acentrico</b>	0,225
<b>Aspetto</b>	Gas incolore
<b>Odore</b>	Non avvertibile dall'odore
<b>Temperatura di autoaccensione</b>	Non infiammabile
<b>Altri dati</b>	Gas/vapore più pesante dell'aria. Può accumularsi in spazi chiusi al livello del suolo o al di sotto di esso.

## CAPITOLO 3

### 3 Analisi termodinamica dei refrigeranti

---

Le relazioni quantitative fornite dai principi della termodinamica sono impiegate per la risoluzione di due problematiche: consentono di connettere tra di loro le variazioni delle proprietà di un sistema e la quantità di energia trasferita fra il sistema e l'esterno, permettono di esprimere le dipendenze fra le proprietà di equilibrio di un sistema. Sono quindi disponibili molteplici equazioni nella termodinamica che mettono in relazione tra di loro le proprietà delle sostanze, che variano tra una sostanza e l'altra e dipendono dalla loro natura. Si devono avere a disposizione i valori sperimentali e teorici di un certo numero di proprietà così che le equazioni ricavate consentano di ottenere i valori desiderati delle proprietà termodinamiche, dalla quale si determineranno gli effetti degli scambi di calore e di lavoro per vari processi e si stabiliranno le condizioni di equilibrio per un gran numero di sistemi. Ci sono delle proprietà termodinamiche non direttamente misurabili, come l'energia interna, l'entalpia, l'entropia, quindi serviranno le equazioni termodinamiche per determinare i loro valori, facendo riferimento a valori sperimentali di quantità stimabili, come la temperatura, la pressione, il volume e la capacità termica. Nonostante il comportamento delle sostanze non faccia parte della termodinamica, conoscere le proprietà delle sostanze è fondamentale per ogni applicazione della termodinamica. Difatti, in questo capitolo verranno discussi vari temi riguardanti la termodinamica, ovvero si esprimerà il comportamento dei refrigeranti negli stati di equilibrio ed i metodi utilizzati per correlare i dati sperimentali e per calcolare i valori delle proprietà.

### 3.1 Proprietà termodinamiche delle sostanze pure

Una sostanza è pura se è costituita da un solo componente, cioè da una sola specie chimica. Questa presenta caratteristiche ben definite, come la densità, il punto di fusione e quello di ebollizione, che si rivelano costanti per ogni suo campione. Sulla base del postulato noto come regola delle fasi, per un fluido puro comprimibile monofase, qualsiasi grandezza intensiva può essere descritta come funzione di solo altre due grandezze intensive. Le relazioni che coinvolgono la pressione  $p$ , la temperatura  $T$  ed il volume specifico  $v$  assumono grande importanza, queste sono note come equazioni di stato e possono essere definite nella seguente forma implicita (3.1):

$$f(p,v,T)=0 \tag{3.1}$$

Lo scopo più ovvio di questa relazione è l'utilizzo che se ne può fare per la determinazione del comportamento  $p-v-T$  di una sostanza in un determinato intervallo di valori. Quindi per equazione di stato (EOS, Equation Of State) si intende una relazione tra le variabili pressione, temperatura e volume che definiscono lo stato termodinamico di un sistema. Le condizioni termodinamiche di una sostanza pura possono essere determinate in uno specifico stato di aggregazione facendo riferimento al diagramma  $p-v-T$ , che è la rappresentazione tridimensionale della funzione sopra citata  $f(p,v,T)=0$ , pertanto rappresenta una superficie in tre dimensioni, come riportato nella figura 3.1 sottostante.

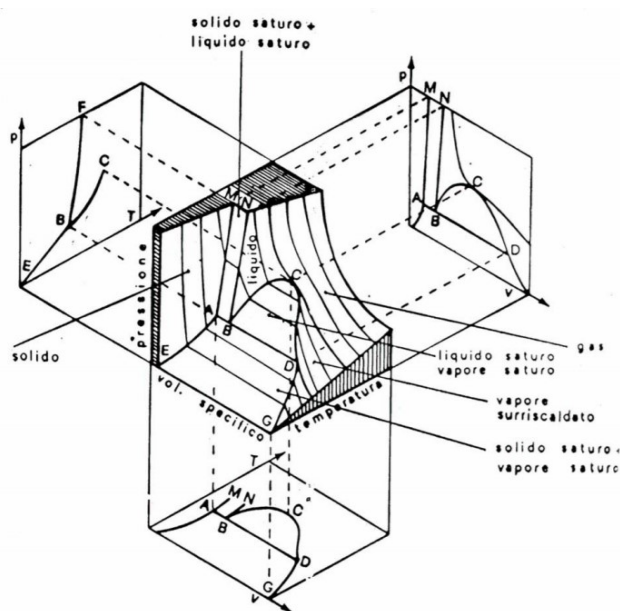


Figura 3.1 - Diagramma  $p-v-T$  di una sostanza pura

Attraverso questo diagramma è possibile identificare le diverse fasi di una sostanza pura, ovvero solido, liquido e gas. Inoltre, è possibile distinguere anche regioni di coesistenza tra due fasi in equilibrio, ovvero solido-gas, solido-liquido e liquido-gas, queste sono separate tramite delle linee più marcate che rappresentano i contorni delle superfici rappresentanti le singole fasi. È riconoscibile una linea come luogo dei punti in cui il fluido si trova in condizioni di equilibrio in presenza delle tre fasi solido, liquido e vapore, detta linea del punto triplo. Si definisce "curva limite inferiore" il luogo dei punti dove il liquido è in equilibrio con il proprio vapore, invece, si definisce "curva limite superiore" il luogo dei punti dove il vapore è in equilibrio con il liquido. Si chiama "punto critico" il punto di incontro di queste due curve, e queste danno origine ad una forma a campana detta campana dei vapori saturi. Quanto affermato è veritiero se consideriamo un fluido, se dovessimo osservare un sistema con massa definita di fluido in regioni di transizione solido-liquido, solido-vapore, liquido-vapore sarebbe indispensabile che fossero note altre coordinate del sistema, che permettessero di definire la massa in una determinata fase. Questi sistemi sono zero varianti, per una sostanza pura, in accordo con la regola delle fasi, quindi, sussistono solamente ad una certa temperatura e ad una certa pressione.

È possibile ottenere dalla figura 3.1 precedente il diagramma  $p-v$  (figura 3.2), il diagramma  $p-T$  (figura 3.3) e il diagramma  $T-v$  (figura 3.4) intersecando il diagramma tridimensionale con dei piani rispettivamente isotermici, isocorici e isobari. Sono di grande interesse questi diagrammi in quanto ci possono dare informazioni utili riguardo il comportamento della sostanza.

## Diagramma $p-v$

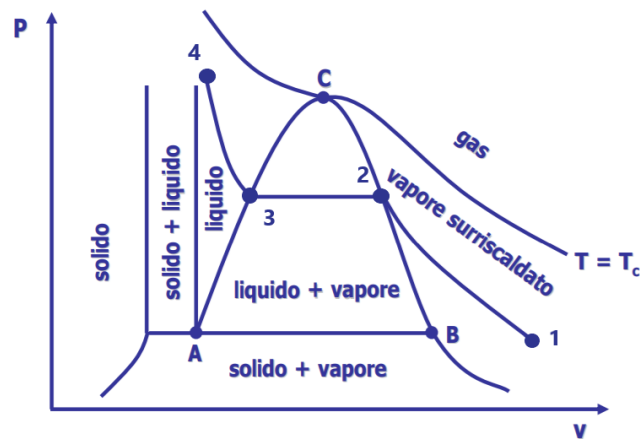


Figura 3.2 - Diagramma  $p-v$  di una sostanza pura

Nella figura 3.2 è riportato il diagramma  $p-v$ , dove ogni curva raffigura l'intersezione tra il diagramma  $p-v-T$  ed un piano a temperatura costante, quindi, ogni linea equivale ad una trasformazione isoterma. Nel diagramma si presenta la condizione di vapore surriscaldato nel punto 1, se in tale posizione il vapore viene compresso a temperatura costante, la pressione aumenterà fino a che nel punto 2 non si avrà vapore saturo, raffigurato dalla curva B-C. Se si continua a comprimere, il vapore condenserà, mentre la pressione, mantenendo sempre la temperatura costante, rimarrà invariata. La retta 2-3 raffigura la condensazione isobara e isoterma e si chiama tensione di vapore il valore costante che la pressione mantiene durante questo processo. In qualsiasi punto del segmento 2-3 c'è equilibrio tra liquido e vapore, invece, nello stato raffigurato dal punto 4 si ha solo liquido saturo. Serve un importante aumento di pressione per comprimere il liquido, questo fa sì che la linea 3-4, che rappresenta gli stati del liquido compresso, sia verticale. Riepilogando, in tutti i punti della retta 3-4 il fluido si trova nella fase liquida, in tutti i punti della retta 1-2 nella fase di vapore e in tutti i punti della retta 2-3 c'è equilibrio tra la fase liquida e la fase vapore. In un diagramma  $p-v$  la curva 1-2-3-4 rappresenta l'andamento tipico delle isoterme di una sostanza pura. A varie temperature corrispondono molteplici isoterme con andamenti simili e questi segmenti vengono chiamati linee di vaporizzazione. Se si incrementa la temperatura fino alla temperatura critica il fluido non presenterà più la zona di coesistenza liquido-vapore, come è possibile osservare nella figura 3.2. Si definisce isoterma critica l'isoterma alla temperatura critica e il punto C, che rappresenta il limite delle linee di vaporizzazione, assume il termine di punto critico.

## Diagramma $p-T$

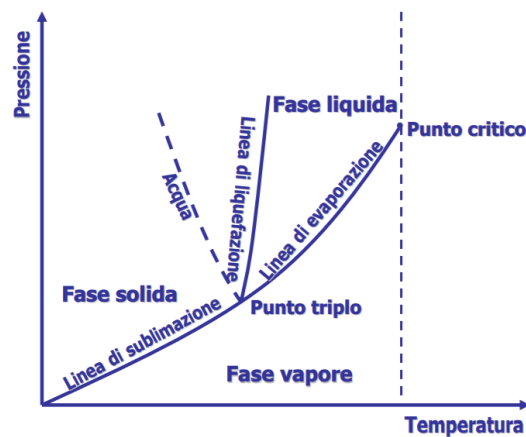


Figura 3.3 - Diagramma  $p-T$  di una sostanza pura

Intersecando il diagramma  $p-v-T$  con un piano a volume costante si ottiene il diagramma  $p-T$  rappresentato dalla figura 3.3 sovrastante, dove le linee con tratto continuo raffigurano i confini di fase. Dal diagramma è possibile identificare la curva di fusione o liquefazione con pendenza positiva, può però anche capitare che questa abbia pendenza negativa. Le tensioni di vapore del solido e del liquido sono raffigurate rispettivamente dalla curva di sublimazione e dalla curva di evaporazione. Il punto critico rappresenta la più alta pressione e la più alta temperatura alla quale liquido e vapore sono in grado di coesistere in equilibrio. La curva della tensione di vapore termina nel punto critico, questo dimostra che a temperature e pressioni più elevate non è plausibile eseguire una chiara ripartizione tra liquido e gas. Pertanto, è presente una zona che inizia nel punto critico e si sviluppa all'infinito verso l'alto e verso destra, definita regione del fluido. Al di sopra della curva di vaporizzazione si trova la zona chiamata fase liquida, quindi, con una certa riduzione di pressione è sempre possibile vaporizzare un liquido a temperatura costante. A destra delle curve di sublimazione e di vaporizzazione si trova la regione del gas, quindi, è possibile affermare che un gas può essere sempre condensato tramite una diminuzione adeguata di temperatura a pressione costante. Una sostanza con temperatura superiore alla sua temperatura critica e con pressione maggiore alla sua pressione critica è detta fluido dato che non è possibile condensarla tramite una diminuzione di temperatura a pressione costante, ovvero vaporizzarla tramite una diminuzione di pressione a temperatura costante.

## Diagramma $T-v$

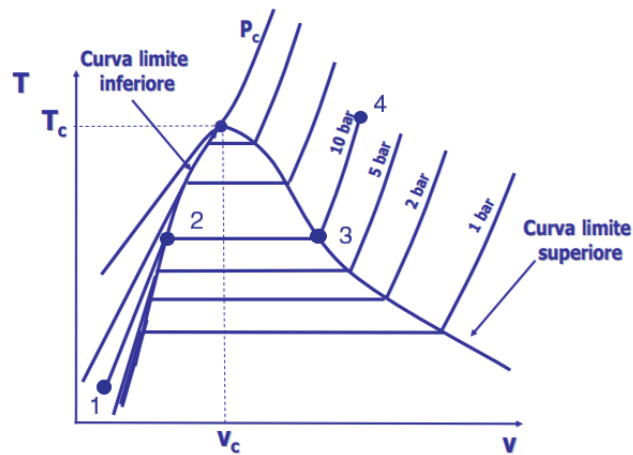


Figura 3.4 - Diagramma  $T-v$  di una sostanza pura

Nella figura 3.4 è raffigurato il diagramma  $T-v$ , dove ogni curva rappresenta l'intersezione tra il diagramma  $p-v-T$  ed un piano a pressione costante, quindi, ciascun segmento rappresenta una trasformazione isobara. Con il punto 1 nel diagramma si indica la condizione di liquido sottoraffreddato, se il liquido venisse riscaldato a pressione costante la temperatura incrementerà fino a che nel punto 2 non si avrà liquido saturo, indicato con la curva limite inferiore. La miscela saturo di liquido e vapore è raffigurata dalla retta 2-3, in tutti i punti del segmento 2-3 c'è equilibrio tra liquido e vapore, come per il diagramma  $p-v$ . Superata la curva limite superiore, nella regione dove si trova il punto 4 è presente solo vapore surriscaldato. Oltre a quanto definito finora si aggiungono le stesse osservazioni sostenute per i diagrammi precedenti.



## 3.2 Equazioni di stato

Può essere definita equazione di stato una legge costitutiva che descrive lo stato della materia sotto un dato insieme di condizioni fisiche e definisce una relazione matematica tra due o più variabili di stato associate alla materia, come energia interna, temperatura, volume o pressione. Quindi per descrivere le proprietà dei fluidi, ma anche delle loro miscele, occorre utilizzare le equazioni di stato. Per un esame accurato del comportamento di gas reali si ricorre all'equazione del viriale utilizzando i coefficienti viriali alle varie temperature. L'equazione di stato dei gas ideali  $pV = nRT$  è una delle equazioni di stato più semplici e costituisce la combinazione delle leggi di Boyle, Charles, Gay-Lussac e Avogadro. Tale equazione è valida per i sistemi gassosi in cui il volume delle molecole è trascurabile rispetto al volume del recipiente che le contiene e l'energia di interazione tra le molecole è a sua volta trascurabile rispetto alla loro energia cinetica. I gas che non rispettano tali condizioni vengono definiti gas reali. La deviazione dal comportamento ideale può essere espressa dal coefficiente di compressibilità  $Z$  descritto precedentemente. Sono state proposte diverse equazioni di stato per descrivere il comportamento dei gas reali. Un procedimento per rappresentare il comportamento di un gas reale, specialmente ad alta pressione e a bassa temperatura è dato dall'equazione di stato detta equazione del viriale (3.2):

$$\frac{pV}{nRT} = 1 + \frac{B_n}{V} + \frac{C_n^2}{V^2} + \frac{D_n^3}{V^3} + \dots \quad (3.2)$$

essendo  $V/n = V_m$  (volume molare), si ha la (3.3):

$$\frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B_n}{V} + \frac{C_n^2}{V^2} + \frac{D_n^3}{V^3} + \dots \quad (3.3)$$

i coefficienti  $B$ ,  $C$  e  $D$  vengono detti secondo, terzo e quarto coefficiente viriale e i loro valori decrescono progressivamente per i termini di ordine maggiore. Per un particolare gas i valori dei coefficienti del viriale dipendono solo dalla temperatura e pertanto vengono espressi come  $B(T)$ ,  $C(T)$  ecc. In pratica, l'equazione del viriale viene abitualmente troncata dopo il secondo coefficiente del viriale  $B$  sebbene, in generale, l'espansione in serie può essere estesa fino ad includere termini sufficienti a rappresentare le misure sperimentali con la precisione richiesta.

A basse pressioni il fattore  $Z$  di un gas che rispetta l'equazione di van der Waals (che definiremo successivamente) è dato da (3.4):

$$Z = 1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right) \frac{1}{V_m} + b^2 \left(\frac{1}{V_m^2}\right) + \dots \quad (3.4)$$

che segue la forma dell'equazione del viriale. Dal confronto con il risultato ottenuto dall'equazione di van der Waals si ha:

$$B = b - \frac{a}{RT}$$

se il valore di  $B$  è minore di zero ad una particolare temperatura, le interazioni attrattive sono predominanti, pertanto  $b < a/RT$ . Se invece il valore di  $B$  è maggiore di zero le interazioni repulsive sono predominanti e  $b > a/RT$  [41].

Sono molte le equazioni che possono essere utilizzate, ma successivamente verranno introdotte solamente quelle che sono state da riferimento nel procedimento di analisi.

### 3.2.1 Equazioni di stato cubiche

Per definire il comportamento di un gas o di un liquido l'equazione di stato utilizzata deve essere almeno cubica rispetto alla grandezza del volume. Per poter essere definita di tipo analitico un'equazione di stato può essere al massimo di quarto grado, così che, note temperatura e pressione, sia possibile risolvere analiticamente l'equazione rispetto al volume, anziché numericamente. Le equazioni di stato analitiche cubiche sono molto utilizzate e la loro forma generale viene definita come riportato di seguito (3.5):

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{\Theta(V - \eta)}{(V - b)(V^2 - \delta V + \epsilon')} \quad (3.5)$$

essendo  $R$  la costante universale dei gas,  $T$  la temperatura,  $p$  la pressione,  $V$  il volume molare, mentre ai valori  $\Theta$ ,  $\eta$ ,  $b$ ,  $\delta$  e  $\epsilon$  sono attribuite varie espressioni, così da poter definire varie equazioni di stato, che possono essere costanti, nulle, funzioni della temperatura e/o composizione. Nell'equazione (3.5) il primo termine modella la forza repulsiva tra le molecole mentre il secondo termine modella le forze attrattive a lungo raggio tra le molecole. L'aspetto negativo delle equazioni cubiche è la loro poca accuratezza nell'intorno del punto critico.

### 3.2.2 Equazione di Van der Waals

Sono state proposte diverse equazioni di stato per descrivere il comportamento dei gas reali, tra cui, quella più nota è l'equazione di van der Waals, che viene espressa con l'equazione seguente (3.6).

$$\left(p + a \frac{n^2}{V^2}\right) (V - nb) = nRT \quad (3.6)$$

Come si desume facilmente dalla forma dell'equazione, si tratta di una sorta di correzione della legge ideale. Al secondo membro non è cambiato nulla, e vi troviamo il numero di moli, la costante dei gas e la temperatura. Al primo membro invece si hanno volume e pressione, inoltre sono comparsi due coefficienti che sono caratteristici del gas in esame e che vengono determinati sperimentalmente. Tali coefficienti ed i relativi termini applicano a tutti gli effetti una correzione ai valori di pressione e volume che siamo abituati a considerare nel caso ideale.

#### Coefficiente $a$

Le molecole di un gas, di norma elettricamente neutre, presentano una distribuzione di carica non uniforme, per cui è possibile che si formi un dipolo elettrico: a un'estremità della molecola prevale la carica positiva e all'altra estremità prevale invece quella negativa. Questa asimmetria nella distribuzione interna alla molecola delle cariche elettriche crea forze attrattive intermolecolari. Una molecola all'interno del gas subisce forze attrattive mediamente da ogni direzione in egual misura, ma le molecole che si trovano in prossimità della superficie del contenitore si trovano in una posizione asimmetrica, risentendo delle forze attrattive delle altre molecole che l'attirano verso l'interno del gas soltanto da un lato; dal lato della parete del contenitore non vi sono altre molecole. Questo effetto riduce la quantità e l'intensità degli urti molecolari contro le pareti del contenitore e dunque il valore della pressione del gas. Ecco allora che si viola una delle ipotesi che fanno di un gas un gas ideale. Il coefficiente " $a$ " è legato all'intensità di tali forze attrattive, che tendono a ridurre il valore di pressione che il gas esercita sulle pareti del proprio contenitore.

D'altro canto, le forze attrattive intermolecolari comportano un incremento della pressione del gas, che viene descritto mediante un termine correttivo “ $a \frac{n^2}{V^2}$ ” detto pressione interna.

- Pressione effettiva = pressione + pressione interna =  $p + a \frac{n^2}{V^2}$

### Coefficiente $b$

Il coefficiente “ $b$ ” è legato invece alle forze repulsive intermolecolari. Ogni molecola presenta elettroni che orbitano attorno ai nuclei atomici e che possiedono carica elettrica negativa. Da un lato bisogna quindi tenere conto del volume effettivamente occupato da ciascuna molecola; dall'altro, del fatto che due molecole molto vicine tendono a respingersi, generando il volume libero in cui esse possono muoversi. Se pensiamo alle molecole come a piccole sfere rigide con un volume proprio, allora l'insieme di tutte le molecole del gas occupa un volume pari a “ $nb$ ”, detto volume escluso. Il volume libero che rimane al moto delle molecole è dunque il volume del gas “ $V$ ” diminuito della quantità “ $nb$ ”.

- Volume libero = volume – volume escluso =  $V - nb$

Il coefficiente “ $b$ ” è detto covolume. Allora si può affermare che il covolume corrisponde al volume delle singole molecole: una misura sperimentale del parametro “ $b$ ” ci permette di avere una buona stima delle dimensioni delle molecole del gas considerato.

I valori  $a$  e  $b$  sono caratteristici per ogni gas; a basse temperature le interazioni tra le molecole possono risultare significative rispetto all'energia termica e pertanto il termine “ $a$ ” diviene importante. Ad alte temperature, invece, diventa significativo il termine “ $b$ ” in quanto l'energia termica diviene più grande rispetto ad ogni interazione. L'equazione di van der Waals, tuttavia, non è applicabile nella regione in cui coesistono liquido e vapore [41].

### 3.2.3 Equazione di Peng-Robinson

Nella fluidodinamica computazionale l'equazione di stato più impiegata è quella di Peng-Robinson dato che sono necessari solo il fattore acentrico, la pressione critica, la temperatura critica e il volume critico. Per molte specie chimiche è semplice da applicare ed ha, sia se si parla di liquidi compressi, fluidi supercritici o gas ideali, un'apprezzabile accuratezza. Questa equazione presenta una dipendenza dalla temperatura piuttosto articolata, il che la rende molto più accurata rispetto all'equazione di stato di Redlich-Kwong.

L'equazione di stato di Peng-Robinson (PR EOS) è stata sviluppata nel 1976 presso l'Università dell'Alberta da Ding-Yu Peng e Donald Robinson per soddisfare i seguenti obiettivi [43]:

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

L'equazione può essere scritta sotto forma di pressione (3.7):

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2 + 2 V_m b - b^2} \quad (3.7)$$

o di fattore di comprimibilità (3.8):

$$Z = \frac{V_m}{V_m - b} - \frac{V_m}{RT} \left( \frac{a}{V_m^2 + 2 V_m b - b^2} \right) \quad (3.8)$$

dove,  $a$  e  $b$  sono calcolate per le singole specie considerando le loro proprietà critiche e sfruttando varie leggi di mescolamento nel caso delle miscele.

Un'altra possibile formulazione dell'equazione di stato è quella cubica in  $Z$  (3.9):

$$Z^3 + \alpha Z^2 + \beta Z + \gamma = 0 \quad (3.9)$$

considerando:

$$\alpha = b\Psi - 1$$

$$\beta = \Psi \left[ \Psi \left( \frac{a}{p} - 3b^2 \right) - 2b \right]$$

$$\gamma = \Psi^2 b \left[ b + \Psi \left( b^2 - \frac{a}{p} \right) \right]$$

dove,  $\Psi = \rho/RT$ . Tramite l'espressione riportata sopra (3.9), conoscendo temperatura e pressione, è possibile calcolare il fattore di comprimibilità  $Z$  e poi la densità del gas, come riportato di seguito:

$$\rho = \frac{p}{ZR_gT}$$

dove,  $R_g = R/W_{mix}$  è la costante del gas, essendo  $W_{mix} = \left( \sum_{i=1}^{Ns} \frac{Y_i}{W_i} \right)^{-1}$  il peso molecolare della miscela.

Per applicare l'equazione di stato di Peng-Robinson ai fluidi puri si devono calcolare i parametri presenti all'interno dell'espressione come segue:

$$a \sim 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{p_c}$$

$$b \sim 0,07780 \frac{RT_c}{p_c}$$

$$\alpha \sim [1 + f(\omega) (1 - \sqrt{T_r})]^2$$

dove la funzione  $f(\omega)$  dipende dal fattore acentrico del fluido:

$$\text{se } \omega \leq 0,49 \rightarrow f(\omega) = 0,374640 + 1,54226\omega - 0,269920\omega^2$$

$$\text{se } \omega > 0,49 \rightarrow f(\omega) = 0,379642 + 1,48503\omega - 0,164423\omega^2 + 0,016666\omega^3$$

$$T_r = \frac{T}{T_c}$$

dove,  $\omega$  è il fattore acentrico della specie,  $R$  è la costante universale dei gas,  $T_c$  è la temperatura critica del fluido,  $p_c$  è la pressione critica del fluido e  $T_r$  è la temperatura ridotta.

Per applicare l'equazione di stato di Peng-Robinson alle miscele si devono calcolare i parametri presenti all'interno dell'espressione come segue:

$$a = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m y_i y_j a_{ij}$$

$$b = \sum_{i=1}^m y_i b_i$$

$a_{ij}$  viene calcolato con medie aritmetiche come definito di seguito:

$$a_{ij} = (a - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j}$$

dove,  $k_{ij}$  è un parametro di interazione binaria, questi valori sono calcolati empiricamente in funzione di dati sperimentali, quindi sono valori tabulati. Se non lo fossero devono essere considerati nulli o calcolati tramite delle formule empiriche, come ad esempio la seguente:

$$1 - k_{ij} = \left[ \frac{2V_{ci}^{1/6} V_{cj}^{1/6}}{V_{ci}^{1/3} V_{cj}^{1/3}} \right]^3$$

In questa tesi è stata impiegata questa equazione ed il parametro di interazione binaria è stato determinato regredendo i valori sperimentali di pressione, temperatura e composizione con l'equazione di Peng-Robinson, così da minimizzare lo scarto tra i valori determinati sperimentalmente durante le prove e quelli calcolati con l'equazione. Questo argomento verrà descritto più accuratamente nel capitolo 6.

### 3.3 Equilibrio liquido-vapore

Si chiama equilibrio liquido-vapore (in inglese vapor-liquid equilibrium o VLE) la condizione in cui due fasi di una miscela, la fase liquida e la fase vapore, sono in equilibrio termodinamico tra di loro. Questo equilibrio è di tipo dinamico, vale a dire che la velocità di evaporazione del liquido eguaglia la velocità di condensazione del vapore, infatti, l'interfaccia liquido-vapore è coinvolta da continui scambi di materia tra la fase liquida e la fase vapore. La concentrazione del vapore in equilibrio con il suo liquido è restituita in termini di pressione di vapore, che dipende dalla temperatura del sistema. In un determinato intervallo di temperatura pressione e volume è possibile definire la condizione di equilibrio tra il liquido e il vapore. È possibile rappresentare graficamente l'equilibrio tra il liquido e il vapore, tramite la curva di equilibrio, o anche detta curva di equilibrio liquido-vapore.

Tale grafico è raffigurato con un diagramma dove nell'ascissa è riportata la frazione molare di una delle specie chimiche nella fase liquida e nell'ordinata è riportata la frazione molare della stessa specie nella fase vapore, tale grafico è riportato nella figura 3.5.

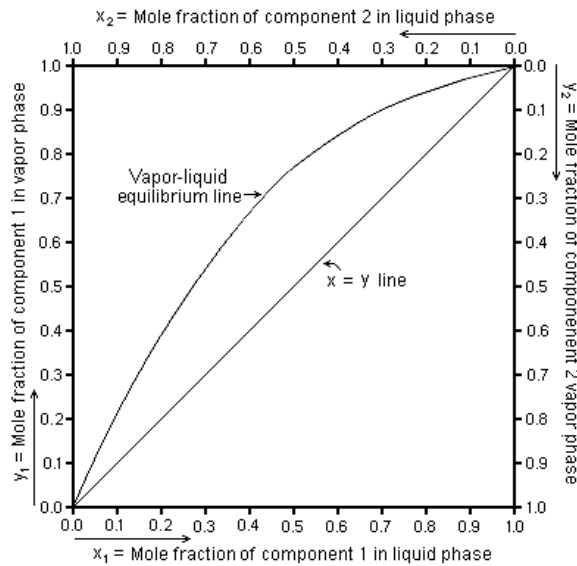


Figura 3.5 - Curva di equilibrio liquido-vapore

Nel grafico sovrastante è possibile identificare la “campana”, ovvero la zona dove sono in equilibrio il liquido ed il vapore. All’interno di questa si trova il punto critico ovvero il punto più alto, a destra di questo la linea di contorno della campana è chiamata curva di vaporus ed è composta dai punti di rugiada. Invece a sinistra del punto critico, la linea di contorno della campana si chiama curva liquidus ed è composta dai punti di ebollizione [45].

Per poter distinguere miscele con proprietà termodinamiche ottimali e per poter dimensionare i componenti delle apparecchiature energetiche, i dati VLE che vengono determinati con misurazioni sperimentali sono fondamentali, però, presentano una costosa e complessa procedura di misura. Infatti, per determinare queste proprietà, è stato indispensabile individuare procedimenti alternativi che risultassero più semplici. Un metodo molto impiegato è il Flash Method, questo permette di derivare l’equilibrio liquido-vapore dai valori delle misurazioni isocoriche nella regione bifasica (quindi di equilibrio tra liquido e vapore). Tramite questo metodo è possibile predire le composizioni delle fasi liquido e vapore della miscela analizzata mediante il calcolo delle proprietà volumetriche, utilizzando delle opportune equazioni di stato e tramite la



verifica della condizione di isofugacità. È essenziale che l'equazione di stato che viene scelta per definire le proprietà volumetriche del sistema risulti idonea, quindi, prima di applicare il metodo deve essere analizzata. Il Flash Method inizialmente è stato impiegato adoperando l'equazione di stato di Carnahan–Starling–De Santis (CSD) [46]. L'equilibrio termodinamico dei componenti della miscela nelle due fasi è assicurato quando la condizione di isofugacità, sottorappresentata, è soddisfatta:

$$X_i \cdot \varphi_i^L = Y_i \cdot \varphi_i^V$$

dove  $\varphi_i$  è il coefficiente di fugacità che in tale studio è stato determinato con l'equazione di stato di Peng-Robinson, definita nel capitolo precedente. Nel Flash Method sono stabilite ulteriori condizioni che derivano dalla conservazione della massa [46]:

$$n = n_V + n_L$$

dove:

- $n$  = numero di moli totali;
- $n_V$  = numero moli nella fase vapore;
- $n_L$  = numero moli fase liquida.

Dove:

- $n_L = n \cdot F_L$
- $n_V = n \cdot (1 - F_L)$ .

Inoltre, viene considerato il seguente bilancio del volume della sfera isocora:

$$V = n_V \cdot V_V + n_L \cdot V_L$$

dove  $V_V$  e  $V_L$  calcolati dall'equazione di stato di Peng Robinson considerando le seguenti condizioni:

- $1 - \sum_i x_i < \varepsilon$
- $1 - \sum_i y_i < \varepsilon$
- $z_i - (n_L \cdot x_i + n_V \cdot y_i) < \varepsilon$

dove:

- $z_i$  è la frazione molare complessiva di uno dei due componenti ( $z_1 + z_2 = 1$ );
- $\varepsilon$  è un valore piccolo che approssima lo zero.

# CAPITOLO 4

## 4 Apparato isocorico

---

In questa tesi si è studiata una miscela di refrigeranti costituita da R1132a + R744, per svolgere questa ricerca si è utilizzato l'apparato di misura isocorico, rappresentato dalla figura 4.1 sottostante, collocato presso il Dipartimento di Ingegneria Industriale e Scienze Matematiche (DIISM). Nel capitolo seguente verrà descritta la sperimentazione eseguita e l'apparato isocorico utilizzato con tutte le sue componenti.

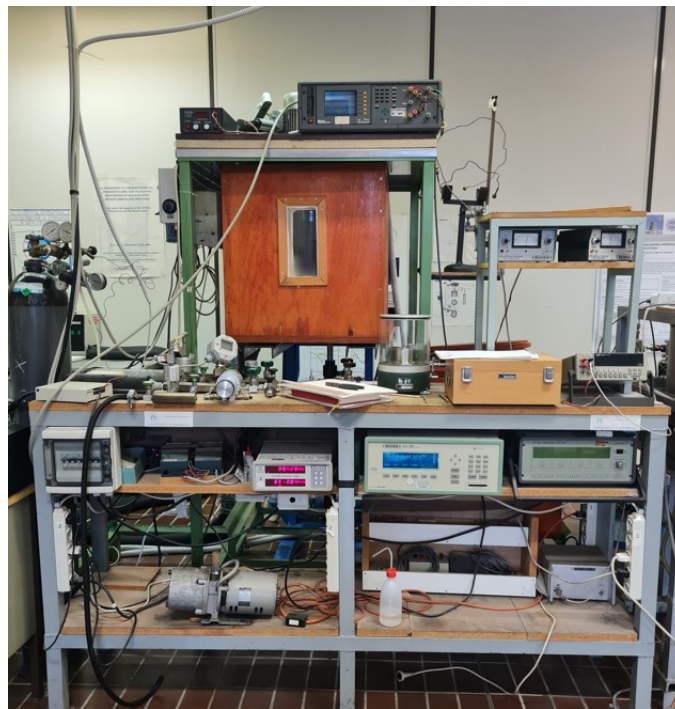


Figura 4.1 - Apparato isocorico

Per conoscere i valori  $p-v-T$  dei fluidi refrigeranti puri e di miscele di refrigeranti viene utilizzato l'apparato di misura isocorico, rappresentato dalla figura 4.1 sovrastante. Come già definito precedentemente, questo lavoro di tesi si è incentrato nello studio di una miscela. L'apparato isocorico è costituito da una cella di misura sferica, dove i fluidi si miscelano perfettamente così da ottenere un valore medio della pressione

uniforme, in quanto questo è un requisito essenziale per rilevare i dati necessari. Per evitare che i fluidi si stratifichino all'interno della cella di misura si utilizza un sistema di oscillazione che garantisce un perfetto miscelamento. Nei capitoli seguenti verrà descritto il metodo isocorico utilizzato durante la sperimentazione e verranno analizzate tutte le parti dell'apparato isocorico in esame.

## 4.1 Metodo isocorico

Prima di descrivere nel dettaglio l'apparato di misura isocorico utilizzato, si descrive il metodo che verrà applicato per eseguire la sperimentazione. Il metodo utilizzato per lo studio della miscela R1132a + R744 viene definito metodo isocorico, questo richiede che si conosca la massa di fluido presente all'interno della cella di misura a volume costante (isocorica) e prevede la misura delle pressioni al variare della temperatura. Quindi noti il volume della cella e la massa di fluido che viene inserito è possibile determinare il valore della pressione ad una certa temperatura che dovrà essere impostata, successivamente si determina anche il valore del volume specifico. La miscela da esaminare verrà inserita nella cella di misura sferica, dove prima dovrà essere garantito il vuoto, quindi, la massa di fluido sarà nota. Questa sfera verrà immersa in un bagno termostatico nella quale sono presenti tre sistemi ausiliari. Il primo concerne le operazioni di carica del fluido, il secondo si occupa della misura della pressione ed il terzo ha il compito di verificare e misurare la temperatura. Prima si è citata l'importanza di garantire un perfetto miscelamento del fluido al fine di evitare che si stratifichi all'interno della cella di misura, a garantire il mescolamento è una pompa magnetica. Si deve impostare una certa temperatura per eseguire la prova e si deve aspettare che venga raggiunto il valore richiesto con una certa stabilità rispetto al centesimo di grado Celsius. Questa stabilità termica viene verificata e ottenuta con un sistema di controllo a retroazione (PID). Una volta raggiunta la temperatura richiesta si acquisiscono i valori della pressione tramite un trasduttore differenziale collegato alla cella e ad un banco a pesi morti (o anche ad un tubo di Burdon). Ripetendo questo procedimento a varie temperature si ottiene un'isocorica che caratterizza la massa caricata e il fluido. Il metodo isocorico presenta però una problematica, ovvero il volume della cella di misura sferica varia in base alla temperatura e alla pressione, saranno quindi fondamentali dei coefficienti correttivi.

Per determinare con precisione il volume della cella di misura per ogni valore di temperatura e pressione si dovranno applicare dei coefficienti di espansione elastica e termica del materiale. Il volume che otterremo non sarà comunque preciso, dato che saranno presenti degli errori dovuti alla non perfetta geometria sferica della cella di misura e da fenomeni di capillarità dovuti alle irregolarità della superficie interna della sfera. Pertanto, lo studio del fluido non avverrà in condizioni rigorosamente isocoriche, ma ci saranno delle minime variazioni di volume tra più punti. Lo studio dei fluidi, tramite il metodo isocorico, può essere eseguito sia allo stato monofasico (liquido o vapore) che allo stato bifasico (equilibrio liquido-vapore), ottenendo quindi delle isocoriche che vanno dal campo di esistenza delle due fasi fino alla zona del vapore surriscaldato.

## 4.2 Bagni termostatici

Per eseguire questa sperimentazione il gas in esame viene inserito all'interno della cella di misura sferica introdotta nel bagno termostatico dove è presente il fluido termovettore. Nelle prove eseguite si utilizza una sola cella di misura sferica a volume costante (l'ausiliaria non è stata impiegata) ed un sistema di rilevazione per temperature e pressioni. Non è possibile utilizzare un unico fluido termovettore per il bagno termostatico dato che l'intervallo di temperature è molto ampio (da  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $+150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) e non esiste un fluido adeguato ad un range di temperatura così importante. Quindi sono stati utilizzati due bagni termostatici, con due fluidi termovettori differenti, il "bagno freddo" ed il "bagno caldo", che lavorano rispettivamente per le rilevazioni a basse e ad elevate temperature. Il "bagno freddo" lavora per temperature dai  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  ai  $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ , mentre il "bagno caldo" lavora per temperature dai  $15\text{ }^{\circ}\text{C}$  ai  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Lo studio condotto per questa tesi è stato eseguito con il "bagno freddo", raffigurato nella figura 4.2 sottostante, in quanto la rilevazione dei dati è stata effettuata in un range di temperatura compreso tra  $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $+30\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Quindi una volta noto l'intervallo di temperatura si sceglie il bagno adatto e lo si porta al di sotto della cella di misura con l'ausilio di un carrello con delle guide, il bagno viene alzato con un carrello elevatore così che tutta la strumentazione (ovvero la cella di misura, il sistema di agitazione ed il ponte termometrico con le relative resistenze) che è vincolata ad una base rialzata, si trovi all'interno del fluido termostatico.

Il bordo del bagno viene posto a contatto con la base rialzata in acciaio, così da creare un ambiente chiuso, garantendo una buona coibentazione con l'ambiente esterno. Quest'ultimo concetto è molto importante soprattutto per le misure a basse temperature, in quanto il flusso termico dall'ambiente al bagno deve essere limitato il più possibile. I bagni termostatici sono costituiti da cassoni portavaso in compensato marino trattato con impregnante e flatting ed all'interno sono presenti dei vasi in borosilicato, materiale robusto, noto per le sue qualità di resistenza agli sbalzi termici e per il suo basso coefficiente di dilatazione. Mentre per quanto riguarda la coibentazione, questa differisce tra i due bagni, per il "bagno freddo" l'isolamento è realizzato con poliuretano espanso, mentre per il "bagno caldo" è stato utilizzato il neoprene. Il "bagno freddo" oltre all'isolamento ha anche le pareti interne del cassone rivestite con uno strato di vetroresina, con uno spessore di circa 2 mm, lavorando così da barriera al vapore. Per entrambi i bagni le giunture dei vari componenti sono sigillate con un particolare silicone. I vasi in vetro borosilicato hanno il bordo superiore guarnito con materiale plastico, così da proteggere il vetro da possibili urti, ma specialmente per assicurare un buon isolamento termico verso l'esterno. Nel bordo superiore del vaso del "bagno freddo" è stato aggiunto un anello in neoprene per garantire un'ottima coibentazione a basse temperature. Per verificare lo stato di agitazione dei fluidi termostatici, nei bagni sono poste due finestre che permettono la visione all'interno.



Figura 4.2 - Bagno freddo utilizzato nelle prove

## 4.3 Fluidi termostatici

Per eseguire questo studio, sono stati utilizzati come fluidi termostatici due oli siliconici prodotti dalla Bayer. Nello specifico, l'olio Baysilone M 100 per il bagno termostatico caldo e l'olio Baysilone M 10 per il bagno termostatico freddo. Per la scelta di questi oli sono state eseguite delle considerazioni empiriche relative alla valutazione del valore limite di viscosità al di là del quale è compromesso il buon funzionamento dei miscelatori, con conseguente eccessivo riscaldamento dei motori elettrici. Questi oli possono essere utilizzati in varie applicazioni tecnologiche, grazie alle loro peculiari proprietà fisiche e chimiche, sia separatamente o abbinandoli tra loro. Questi oli sono dei polidimetilsilossani liquidi e trasparenti, di seguito verranno definite le loro principali caratteristiche:

- sono ottimi trasmettitori di calore;
- ad una temperatura di 25 °C si hanno densità comprese tra  $0,90 \div 0,97 \text{ g/cm}^3$ ;
- presentano un basso punto di solidificazione;
- al variare della temperatura presentano indifferenza chimica e fisiologica;
- allo stato liquido hanno un intervallo di temperatura molto ampio;
- all'aumentare della temperatura la viscosità tende a diminuire;
- hanno temperature di accensione superiori ai 400 °C;
- questi oli, prodotti in presenza di acqua, presentano intorbidimenti da emulsione;
- possono essere miscelati tra di loro in qualsiasi rapporto;
- miscelando opportunamente diversi oli è possibile ottenere qualsiasi viscosità intermedia;
- fino a temperature di 150 °C, in presenza di aria, hanno una stabilità termica praticamente illimitata;
- la temperatura non influenza la conducibilità termica e la viscosità;
- generalmente sono poco reattivi, resistenti all'acqua, ai solventi organici, all'ossigeno puro e a tanti altri agenti chimici;

- hanno una stabilità praticamente illimitata in condizioni adeguate di immagazzinaggio, non formano sedimenti e non presentano variazioni di colore e dell'indice di acidità anche dopo lunghi periodi;
- questi oli non vengono alterati dal contatto con quasi tutti i metalli e non attaccano loro stessi questi metalli, il legno, la plastica e la carta;
- nei confronti dei comuni materiali da imballaggio hanno un'assoluta indifferenza chimica, una tensione di vapore estremamente bassa ed un punto di solidificazione basso, quindi, non sono necessarie particolari precauzioni nello scegliere i contenitori e le condizioni di immagazzinaggio;
- le caratteristiche di questi oli non vengono influenzate dalle variazioni climatiche.

Nelle tabelle (4.1–4.2–4.3–4.4) riportate successivamente sono riportate le proprietà principali dei due oli utilizzati per le prove, quindi, l'olio Baysilone M 100 per il bagno termostatico caldo e l'olio Baysilone M 10 per il bagno termostatico freddo:

Tabella 4.1 - Viscosità cinematica dei fluidi termostatici

	Temperatura [°C]											
	-80	-60	-40	-20	0	25	40	60	80	100	120	140
	Viscosità cinematica [cSt]											
<b>Baysilone M10</b>	120	52	27	16	10	7.9	6	4.9	4	3.1	2.7	
<b>Baysilone M100</b>			290	170	100	75	55	41	32	27	21	

Tabella 4.2 - Densità dei fluidi termostatici

	Temperatura [°C]					
	-40	0	25	50	100	175
	Densità [g/cm <sup>3</sup> ]					
<b>Baysilone M10</b>	1.02	0.97	0.94	0.92		
<b>Baysilone M100</b>	1.04	1	0.97	0.95	0.91	0.85

Tabella 4.3 - Conducibilità termica dei fluidi termostatici

Coefficiente di conducibilità termica  $\lambda$  [W/mK]

<b>Baysilone M10</b>	0.140
<b>Baysilone M100</b>	0.163

Tabella 4.4 - Punti critici dei fluidi termostatici

	<b>Punto di solidificazione</b> [°C] inf. a DIN51597	<b>Punto di fiamma</b> [°C] sup. a DIN51376	<b>Punto di combustione</b> [°C] sup. a DIN51376
<b>Baysilone M10</b>	-90	170	230
<b>Baysilone M100</b>	-50	300	370

## 4.4 Cella di misura

La cella di misura sferica è formata da un contenitore di forma sferica in acciaio AISI 304L. Per crearla sono state saldate tra loro due calotte sferiche. La sfera ha un diametro interno di 80 mm e un diametro esterno di 100 mm, quindi uno spessore di 10 mm, come rappresentato dalla figura 4.3 sottostante.

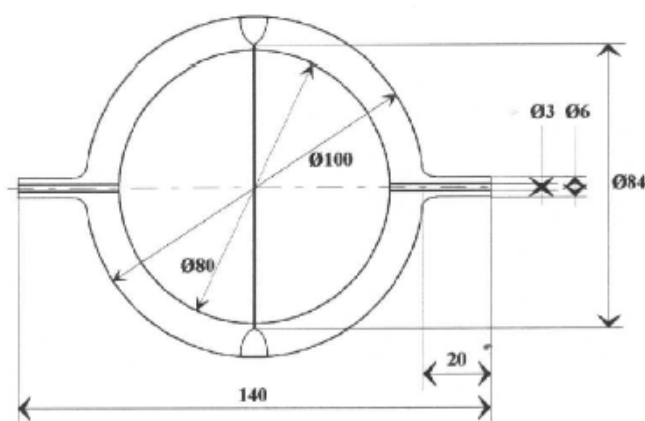


Figura 4.3 - Sezione della cella di misura sferica



Come già menzionato nei capitoli precedenti, non è presente un'unica cella di misura, ma c'è anche un'ulteriore cella, anch'essa sferica, impiegata per le espansioni del refrigerante, ma per il seguente lavoro di tesi non è stata utilizzata. Nella seguente figura 4.4 è possibile notare le due celle di misura prima citate, il trasduttore di pressione differenziale e la pompa magnetica di ricircolo.



Figure 4.4 - Celle di misura sferiche, trasduttore di pressione e pompa magnetica

Questi componenti sono connessi tramite una serie di tubi capillari. La sfera di metallo è posta all'interno di un sostegno in acciaio inossidabile, ancorato alla base superiore dell'apparato. Per far interagire la cella di misura sferica con l'esterno sono impiegate un insieme di valvole e rubinetti, come mostrato nella figura 4.5, che definiremo nel dettaglio successivamente.



Figura 4.5 - Valvole

La prima valvola che definiamo è quella di vuoto rapido, la valvola “V1”, questa è posta nel capillare con dimensioni maggiori, permette alla cella di scaricare il fluido che conteneva in atmosfera dopo di che consente alla pompa di vuoto di collegarsi con la sfera, in aggiunta permette la comunicazione tra la cella di misura sferica e l’atmosfera e tramite dei tubi capillari consente di fare il vuoto nei capillari stessi ed in seguito di caricare i fluidi nella cella di misura sferica. Per caricare il fluido nell’apparato viene utilizzata la valvola “V2”: fatto il vuoto nella cella di misura e quindi chiusa la valvola “V1”, si prosegue facendo il vuoto nel capillare più piccolo, questo passaggio è necessario al fine di evitare che entri dell’aria all’interno della cella di misura durante la carica del gas. A questo punto si estromette il capillare dall’ambiente tramite la valvola “Vr1” così da poter successivamente caricare il gas all’interno dell’apparato aprendo la bombola. Le valvole “Vr2” e “Vr3” servono per scaricare nella bombola da vuoto i gas residui, così da poter determinare la massa di gas che durante la carica è stata persa. Le valvole “V3” e “V4” non sono utilizzate, in quanto mi permettono, rispettivamente, di collegare le due celle di misura e collegare la cella con l’ambiente esterno. Le valvole sopra citate sono riportate nello schema sottostante (figura 4.6).

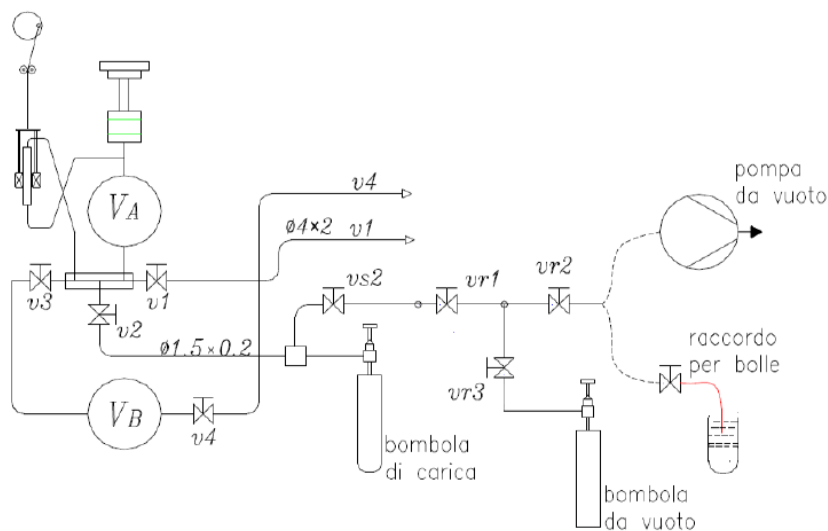


Figura 4.6 - Schema dell'apparato isocorico

In base al compito dei tubi capillari, questi avranno una diversa dimensione: i tubi destinati allo scarico della miscela e a creare il vuoto nella cella di misura hanno diametro esterno ed interno rispettivamente di 4 mm e 2 mm. Il tubo di acciaio inossidabile utilizzato per caricare il fluido ha dimensioni minori, ovvero un diametro

esterno ed interno rispettivamente di 1.5 mm e 0.2 mm, al fine di ridurre gli errori circa la massa caricata e per poter determinare con esattezza la massa di fluido persa durante la carica. Per realizzare tutte queste connessioni ci si avvale di raccordi per valvole, in aggiunta per guidare l'apparecchiatura dall'esterno della macchina vengono utilizzare delle aste cilindriche, connesse alle valvole originali con dei raccordi.

## 4.5 Sistema di agitazione

Per eseguire le prove più correttamente possibile si devono acquisire le temperature del fluido nel bagno termostatico e della miscela nella cella di misura sferica con elevata accuratezza, ovvero maggiore di 0,015 K. Per raggiungere questo obiettivo è fondamentale uniformare la temperatura dell'olio presente nel bagno termostatico, così da evitare, a causa degli scambiatori di calore come resistenze elettriche e serpentine per il freddo, la formazione di gradienti di temperatura. L'apparato dispone di un solo sistema di agitazione dell'olio termostatico. Nello specifico, sulla base superiore del telaio sono posti in posizione verticale due agitatori rotanti, questi ruotano in senso orario, al fine di evitare lo svitamento dell'accoppiamento albero-ogiva necessario per il fissaggio dell'elica ricavata con un semplice filetto M10 destrogiro. È possibile, inoltre, variando la frequenza dell'inverter comandante i motori (mostrato nella figura 4.7), cambiare la velocità di rotazione.



Figura 4.7 - Inverter per regolare la velocità di rotazione

Come già affermato, questo sistema deve garantire che la temperatura dell'olio nel bagno termostatico sia uniforme, sia temporalmente che spazialmente, per assicurare questo, l'olio viene spostato dalle eliche dall'alto verso il basso, così da avere un flusso continuo che investe gli scambiatori. Grazie a questo funzionamento i tempi di mandata a regime, di stabilizzazione e di rilevazione della misura sono piuttosto immediati. Per garantire che il flusso sia verticale, le eliche vengono poste all'interno di collettori cilindrici, sulla loro superficie ci sono tre ampie luci rettangolari di immissione per il flusso, poste al di sopra delle eliche. All'ingresso della struttura delle palette rotanti si trova un raddrizzatore di flusso, è invece presente un distributore di flusso al di sotto della girante, questo serve per raddrizzare il flusso in uscita dai collettori, così che il flusso risulti ortogonale ai piani che presentano le resistenze elettriche e le serpentine di scambio termico. Entrambi le giranti dell'impianto di miscelamento sono composte da tre uguali palette opportunamente sagomate e svergolate.

## 4.6 Resistenze elettriche e serpentine di raffreddamento

Nell'apparato isocorico gli scambiatori di calore sono composti da due resistenze elettriche e due serpentine di rame. Per garantire che il fluido termostatico abbia un flusso verticale in uscita dagli agitatori ed assicurare che si abbia un buono scambio termico, la struttura degli agitatori è particolare. Gli scambiatori hanno quindi una forma ad otto e sono collocati in maniera tale che le due aperture circolari siano in asse con gli agitatori. Entrambe le serpentine (rappresentate dalla figura 4.8), realizzate in rame, hanno il compito di estrarre calore dal bagno termostatico principale, per fare questo, sono collegate ognuna ad un bagno termostatico ausiliario, nello specifico, una serpentina al Lauda Vc3000 e l'altra al Lauda Kryomat Ruk90.

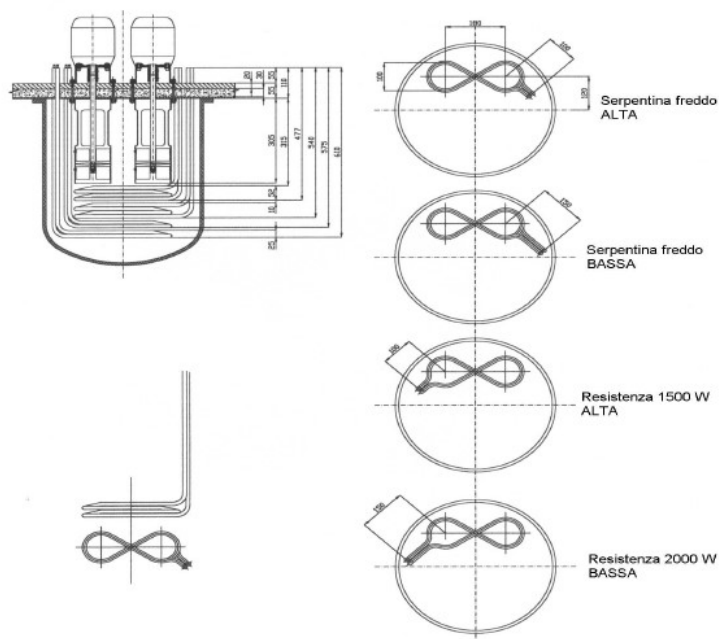


Figura 4.8 - Particolare delle serpentine

Entrambe le resistenze elettriche sono connesse al pannello di controllo, che gli trasmette potenza. Queste resistenze possono essere impiegate in maniera indipendente o collegate in serie o in parallelo tra loro ed ammontano a 1500 W e 2000 W le potenze massime dissipabili dalle due resistenze elettriche. Quindi tramite interruttori e deviatori, azionati manualmente, è possibile calibrare le potenze delle resistenze elettriche, ottenendo pertanto un apparato flessibile. Inoltre, per assicurare un uso sicuro dell'apparato è presente un controllo termico in corrente monofase (ponte termometrico, gruppo di potenza ed elaboratore). Tramite un termostato di massima, è possibile controllare la temperatura massima permessa durante il normale funzionamento nel fluido termostatico. Con il pulsante di marcia inserito, si ha passaggio di corrente attraverso il circuito di alimentazione di una bobina da 220 V e 10 A che così si eccita, chiude il circuito elettrico generale ed alimenta le resistenze. La bobina si porta in condizioni di autoeccitamento tramite un collegamento alla linea elettrica del neutro. Il termostato di massima ha il compito di arrestare la linea della fase quando si giunge alla temperatura massima prefissata, bloccando l'autoeccitamento della bobina, così da non avere più transito di corrente nel circuito generale, pertanto, le resistenze non sono più alimentate dal sistema di potenza (TRIAC) e quindi è impedito l'aumento di temperatura del fluido del bagno termostatico. Quindi, volendo sintetizzare quanto appena descritto, si può affermare che a garantire il passaggio di corrente alle resistenze

è il sistema elettrico costituito da un relè posto all'interno del pannello di controllo che consente il passaggio di corrente quando è premuto il pulsante di marcia "On". A questo punto, la corrente, alternata monofase, con una tensione di 220 V e un'intensità di 10 A, eccita la bobina che si conduce in condizione di autoeccitamento, facendo sì che le due resistenze si alimentino. Con il secondo pulsante di arresto "Off", posto sempre nel pannello di controllo, raffigurato nella figura 4.9, si ha l'interruzione del passaggio di corrente e quindi l'apertura del circuito.



Figura 4.9 - Pannello di controllo

## 4.7 Pompa magnetica di ricircolo

Nel caso in cui si stesse esaminando una miscela di fluidi frigoriferi, si deve assicurare la miscelazione del fluido, questa viene garantita grazie alla pompa magnetica di ricircolo, rappresentata nella figura 4.10 sottostante. Questa scongiura la stratificazione dei vari fluidi della miscela, all'interno del bagno termostatico, durante la stabilizzazione della temperatura. Se la pompa magnetica non fosse presente, si misurerebbe la pressione parziale di un fluido e non la pressione totale della miscela che viene realmente richiesta. Per ottenere dei valori corretti, la pompa deve essere azionata poco prima di rilevare i dati e spenta pochi secondi prima di acquisire i valori della pressione. Per quanto riguarda componenti e funzionamento della pompa, questa è in acciaio inossidabile, all'interno di una camera cilindrica è presente un pistone con delle valvole alle estremità. Questo pistone, grazie al movimento dei magneti, si muove di moto alternato e grazie alla presenza di un sistema di movimentazione biella-manovella i magneti si muovono di moto traslatorio verticale. La manovella è composta da un

disco di ottone, che nella superficie frontale, presenta un perno filettato montato in prossimità della circonferenza esterna, mentre tramite un cavo di acciaio inossidabile del diametro di 1 mm, è realizzata la biella, che ha un'estremità agganciata al perno filettato montato sul disco di ottone e l'altra estremità agganciata alle guide che sostengono i magneti. È necessario che i magneti, durante il loro moto, si mantengano in asse con il cilindro, rispetto al quale hanno un moto traslatorio relativo, così da evitare movimenti orizzontali che danneggerebbero i magneti stessi, questo è reso possibile, posizionando nella base superiore dell'apparato, un sistema composto da due carrucole accoppiate con assi paralleli. Il disco di ottone è accoppiato all'albero di un motoriduttore elettrico, alimentato con corrente continua, ruotante ad una velocità di 20 giri al minuto, questo è necessario per assicurare il movimento della pompa. Questa velocità permette, sia che il pistone all'interno della pompa possa seguire istantaneamente il moto dei magneti, sia che si possa raggiungere una miscelazione efficace dei fluidi caricati.

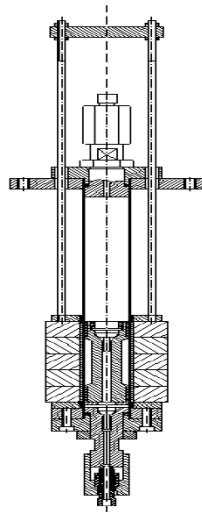


Figure 4.10 - Pompa magnetica

# CAPITOLO 5

## 5 Sistema di Acquisizione dati

---

Lo studio effettuato in questa tesi ha richiesto l'utilizzo di un apparato isocorico, descritto nel capitolo precedente, con il quale sono stati rilevati i valori di temperatura e pressione a volume costante. Questi valori sono stati inseriti in un foglio di lavoro Excel, costruito appositamente per tale studio. Come descritto precedentemente, la miscela di fluidi è immessa all'interno di una cella di misura sferica, collegata ad un trasduttore di pressione, quindi ai manometri tramite capillari. Tutti questi elementi, ossia la cella di misura, il trasduttore e tutte le valvole necessarie, si trovano all'interno del bagno termostatico, dove è racchiuso l'olio siliconico che ricopre il ruolo di fluido termostatico. Il volume della cella di misura sferica in realtà non è perfettamente costante, ma subisce delle piccole variazioni con la temperatura, a causa delle dilatazioni termiche dell'acciaio che costituisce la cella di misura. Queste dilatazioni sono state prese in considerazione, anche se di qualche ordine di grandezza inferiori rispetto al volume totale, tramite una formula correttiva nel foglio di lavoro Excel. Di seguito viene riportata la formula (5.1) che mi permette di osservare come il volume della cella di misura varia con la temperatura:

$$V_{iso} = (0,000000012010745 \cdot T + 0,00027436001) \cdot 1000 [dm^3] \quad (5.1)$$

dove:

- $V_{iso}$  rappresenta il volume della cella in  $dm^3$ ;
- 0,00027336001 rappresenta il volume della cella in  $dm^3/10^3$ ;
- $T$  è la temperatura in  $^{\circ}C$  alla quale si trova la sfera;
- 0,000000012010745 è un coefficiente moltiplicativo della temperatura.

Il volume verrà considerato una costante dell'apparato, quindi i valori che faremo variare in corrispondenza biunivoca saranno pressione e temperatura.



## 5.1 Controllo della temperatura

Il lavoro eseguito in questa tesi è stato quello di fissare gradualmente, all'interno del bagno termostatico, le temperature ad intervalli di 5 °C, registrando successivamente il valore della pressione ottenuto. Per eseguire le misure nella maniera più corretta possibile, è necessario che la temperatura richiesta sia quanto più costante e uniforme possibile, ovvero con un'incertezza massima dell'ordine del centesimo di grado Celsius ( $\pm 0,015$  °C), quindi stabilizzare la temperatura è considerata una problematica piuttosto importante. In condizioni di stabilità, all'interno della cella di misura, la temperatura della miscela dei fluidi frigoriferi viene considerata uguale a quella del bagno termostatico. Quindi la temperatura dei fluidi frigoriferi presenti all'interno della cella di misura viene misurata direttamente nel fluido termostatico. Per stabilizzare la temperatura, si farà affidamento al controllo delle termoresistenze tramite PID e a serpentine di raffreddamento tramite la regolazione di un bagno ausiliario, questi, rispettivamente, somministreranno ed asporteranno calore al bagno termostatico. I contributi termici che interessano il bagno termostatico sono:

- $Q_R$  [W] - la potenza termica generata dalle termoresistenze direttamente commisurata alla potenza elettrica che producono queste ultime;
- $Q_F$  [W] - la potenza termica asportata dalle serpentine all'interno del bagno, dipendente dalla differenza di temperatura fra il bagno termostatico ed il fluido circolante (alcol etilico) all'interno delle serpentine stesse;
- $Q_A$  [W] - lo scambio termico tra bagno ed ambiente esterno, in modulo e con il verso che dipende dai valori di temperatura ai quali essi stessi si trovano;
- $Q_S$  [W] - la potenza termica generata dal sistema di agitazione, funzione della viscosità del fluido termostatico e della temperatura degli oli siliconici.

Controllando la potenza termica generata dalle resistenze elettriche e quella sottratta dalle serpentine di scambio termico, rispettivamente  $Q_R$  e  $Q_F$ , è possibile regolare la temperatura. Mentre non è possibile influenzare i termini  $Q_A$  e  $Q_S$ , dato che derivano rispettivamente, dalle condizioni esterne del bagno e dalla velocità di agitazione del fluido. I valori  $Q_A$  e  $Q_S$ , in verità, non possono essere considerati costanti, perché anche piccole variazioni durante la prova, come ad esempio, aprire una finestra nel laboratorio o modificare la frequenza degli agitatori, influirebbero sul raggiungimento dell'equilibrio del bagno.

Per quanto riguarda la potenza termica asportata, in base alla temperatura che si vuole raggiungere all'interno del bagno termostatico, sarà sufficiente fissare una determinata temperatura del fluido secondario. La potenza termica generata dalle resistenze ( $Q_R$ ), che assicura il raggiungimento e la stabilizzazione della temperatura richiesta, viene regolata tramite un software di controllo basato su un algoritmo PID, che consente di gestirla all'istante. Affinché si abbia una temperatura costante all'interno del bagno termostatico è indispensabile raggiungere l'equilibrio termico, questo significa che si deve ottenere una situazione di questo tipo (5.2):

$$Q_R + Q_F + Q_A + Q_S = 0 \quad (5.2)$$

Questa equazione (5.2) raffigura l'equivalenza tra le quantità di calore che entrano ed escono dal bagno termostatico, in ogni istante. Si attribuisce la convenzione positiva al calore entrante e negativa a quello uscente. Nelle immagini successive sono illustrati i vari contributi in due diversi casi:

- $Q_A$  è positivo quando la temperatura del bagno termostatico è inferiore a quella ambiente, (il bagno assorbe calore), figura 5.1.

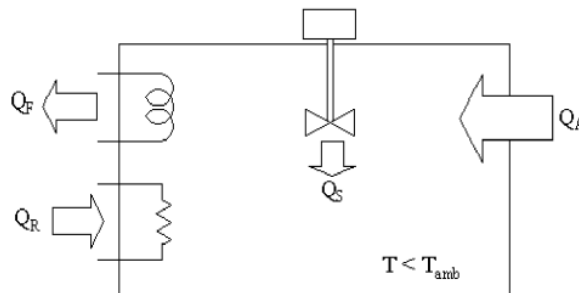


Figura 5.1 - Scambi termici per temperature del bagno termostatico minori di quella ambiente

- $Q_A$  è negativo quando la temperatura del bagno termostatico è superiore a quella ambiente, (il bagno cede calore), figura 5.2.

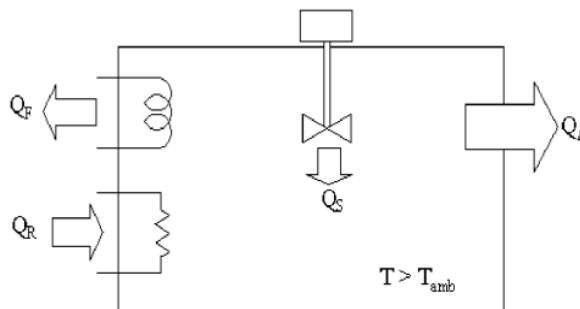


Figura 5.2 - Scambi termici per temperature del bagno termostatico maggiori di quella ambiente

I contributi  $Q_R$  e  $Q_S$  sono sempre positivi, mentre  $Q_F$  è sempre negativo. Nel raggiungimento dell'equilibrio termico le problematiche maggiori si riscontrano alle basse temperature, dato che risulta difficile raggiungere l'elevata potenza del refrigerante, essenziale per mantenere l'elevato gradiente termico. Un'altra complicazione deriva dall'aumento della viscosità a basse temperature, che implica un incremento dell'attrito tra le pale degli agitatori e il fluido termostatico, quindi un aumento di  $Q_S$ .

## 5.2 Controllo PID

Il controllo PID (Proporzionale-Integrale-Derivativo) è un controllo a retroazione negativo o a catena chiusa, molto utilizzato nei sistemi di controllo. Questo è capace di rispondere ad un possibile errore, positivo o negativo, grazie ad un input che determina il valore attuale, tendendo verso il valore zero. Il sistema è molto versatile, dato che la reazione all'errore può essere controllata. Sebbene l'uscita venga influenzata da vari ingressi, è presente un solo ingresso impiegato per imporre all'uscita controllata l'andamento richiesto, questo ingresso viene chiamato grandezza controllante o manipolata. Durante l'azione di controllo, la grandezza controllante viene generata da un adeguato dispositivo, chiamato controllore. Mentre sul processo, l'azione della grandezza controllante avviene tramite gli attuatori a sua disposizione. Nel controllo PID viene generato un segnale errore  $e(t)$  nel nodo comparatore, per ottenere tale segnale si deve sottrarre al segnale di riferimento il segnale di retroazione.

È possibile quindi esprimere la grandezza controllante con la seguente funzione:

$$Y(t) = K \cdot e(t)$$

dove  $K$  è la costante di proporzionalità.

È possibile schematizzare il processo sopra descritto con la figura 5.3 sottostante.

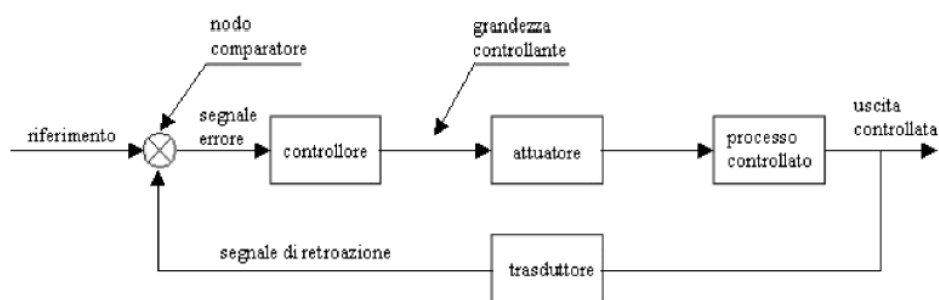


Figura 5.3 - Controllo a retroazione

Il controllore acquisisce in ingresso un valore da un processo e lo confronta con un valore di riferimento. La differenza, il cosiddetto segnale di errore, viene quindi usata per determinare il valore della variabile di uscita del controllore, che è la variabile manipolabile del processo.

Il PID regola l'uscita in base a:

- il valore del segnale di errore (azione proporzionale - P);
- i valori passati del segnale di errore (azione integrale - I);
- quanto velocemente il segnale di errore varia (azione derivativa - D).

Consideriamo un regolatore che esercita un'azione di controllo dipendente dall'errore attraverso la seguente legge (5.3):

$$u(t) = K_P \cdot e(t) + K_I \int_0^t e(\tau) d\tau + K_D \frac{de(t)}{dt} \quad (5.3)$$

La legge di controllo (5.3) è quindi composta da:

- un'azione proporzionale all'errore (P);
- un'azione integrale sull'errore (I);
- un'azione derivativa sull'errore (D).

I tre guadagni che compaiono nella legge di controllo (5.3) vengono chiamati:

- $K_P$  - guadagno proporzionale;
- $K_I$  - guadagno integrale;
- $K_D$  - guadagno derivativo.

### Azione proporzionale

L'azione proporzionale (5.4) è ottenuta moltiplicando il segnale d'errore "e" con un'opportuna costante " $K_p$ ":

$$u(t) = K_P \cdot e(t) \quad (5.4)$$

È perfettamente possibile regolare un processo con un simile controllore, che, in alcuni casi semplici, risulta anche in grado di stabilizzare processi instabili. Tuttavia, non è possibile garantire che il segnale d'errore "e" converga a zero, questo perché un'azione di controllo "u" è possibile solo se "e" è diverso da zero.

### Azione integrale

L'azione integrale (5.5) è proporzionale all'integrale nel tempo del segnale di errore “ $e$ ”, moltiplicato per la costante “ $K_I$ ”:

$$u(t) = K_I \int_0^t e(\tau) d\tau \quad (5.5)$$

Questa definizione dell'azione integrale fa sì che il controllore abbia memoria dei valori passati del segnale d'errore; in particolare, il valore dell'azione integrale non è necessariamente nullo se è nullo il segnale d'errore. Questa proprietà dà al PID la capacità di portare il processo esattamente al punto di riferimento richiesto, dove la sola azione proporzionale risulterebbe nulla. L'azione integrale è anche l'elemento metastabile di un PID, perché un ingresso costante non convergerà a un determinato valore.

### Azione derivata

Per migliorare le prestazioni del controllore si può aggiungere l'azione derivata (5.6):

$$u(t) = K_D \frac{de(t)}{dt} \quad (5.6)$$

L'idea è compensare rapidamente le variazioni del segnale di errore: se vediamo che “ $e$ ” sta aumentando, l'azione derivata cerca di compensare questa deviazione in ragione della sua velocità di cambiamento, senza aspettare che l'errore diventi significativo (azione proporzionale) o che persista per un certo tempo (azione integrale). L'azione derivata è spesso tralasciata nelle implementazioni dei PID perché li rende troppo sensibili: un PID con azione derivata, per esempio, subirebbe una brusca variazione nel momento in cui il riferimento venisse cambiato quasi istantaneamente da un valore ad un altro, risultando in una derivata di “ $e$ ” tendente all'infinito, o comunque molto elevata. Ciò sconsiglia l'applicazione dell'azione derivata in tutti i casi in cui l'attuatore fisico non deve essere sottoposto a sforzi eccessivi. Se ben tarata e se il processo è abbastanza "tollerante", comunque, l'azione derivata può dare un contributo determinante alle prestazioni del controllore.

Nelle prove eseguite in laboratorio, per il bagno freddo, i valori scelti per il PID corrispondono a 8, 3 e 6.

## 5.3 Software di gestione

Per eseguire il controllo della temperatura si fa affidamento al software LabVIEW 6.1 della National Instruments, questo utilizza un linguaggio di programmazione differente da quelli tradizionali, in quanto la sua sintassi non è scritta ma è grafica, questo significa che per scrivere programmi basta disegnare diagrammi a blocchi, dopo di che LabVIEW compila il programma rendendolo disponibile in codice macchina, tale metodo viene chiamato “G-Language (Graphic Language)”. Il LabVIEW (Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench) è un ambiente di sviluppo per applicazioni principalmente orientate:

- all’acquisizione di dati ed alla gestione di strumentazione elettronica;
- all’analisi ed elaborazione dei segnali.

Rispetto i classici sistemi di programmazione, LabVIEW mantiene delle somiglianze, come ad esempio consente di creare nuovi tipi di dati abbinando tra loro i tipi di dati elementari, permette di revisionare l’esecuzione dei programmi servendosi di strutture di controllo di flusso ed esibisce tutti i tipi di dati e gli operatori predefiniti di uso collettivo. Viene chiamato Virtual Instrument “VI” un programma o sottoprogramma G, che non è presente sotto forma di testo, ma è possibile salvarlo solo come file binario e solo il LabVIEW riesce ad aprirlo e compilarlo. Un programma G consente di far interagire il calcolatore e la strumentazione, assegnando nel frattempo all’utente un appropriato pannello frontale per la comunicazione con il programma stesso. L’utente riesce quindi ad interagire con un nuovo dispositivo (Instrument), composto da calcolatore, interfacce, strumenti e programma che mostra una realtà (Virtual), che in funzione ai singoli soggetti fisici che compongono il sistema stesso, varia. È possibile determinare tre parti che compongono un Virtual Instrument:

1. Front Panel – il pannello frontale (figura 5.4) è la finestra che opera da interfaccia tra il programma e l’utente, ed è composto da tutti i controllori e gli indicatori dello strumento virtuale. Intervenendo nel pannello frontale, è possibile variare la variabile d’ingresso (ovvero il controllore), mentre il valore della variabile d’uscita (ovvero l’indicatore) non può essere modificato dall’utente, ma solo dal programma. Utilizzando la tastiera, con la quale si inseriscono valori numerici o stringhe di caratteri, è possibile rapportarsi con un Front Panel, variando lo stato dei componenti grafici.

2. Block Diagram – il diagramma a blocchi funzionale è composto da nodi e collegamenti ed include il codice sotto forma di diagramma a blocchi. I nodi sono degli elementi di elaborazione, mentre i collegamenti uniscono i nodi e consentono il trasferimento di informazioni, che saltano da un nodo all'altro del pannello frontale, grazie ai connettori che collegano questi nodi.
3. Icon/Connector – la coppia icona/connettore è l'ultima parte che compone un Virtual Instrument. L'icona rappresenta simbolicamente il Virtual Instrument e consente di modificare il programma in un oggetto, è raffigurata da un simbolo grafico di piccole dimensioni. Il connettore assicura la correlazione tra aree dell'icona e controllori ed indicatori del pannello frontale.

Nella figura 5.4 sottostante è raffigurato il pannello frontale del software di controllo, questa immagine permette di osservare come il programma si mostra all'utente. L'interfaccia grafica è divisa in varie sezioni, che approfondiremo di seguito, ed ognuna svolge una precisa funzione.

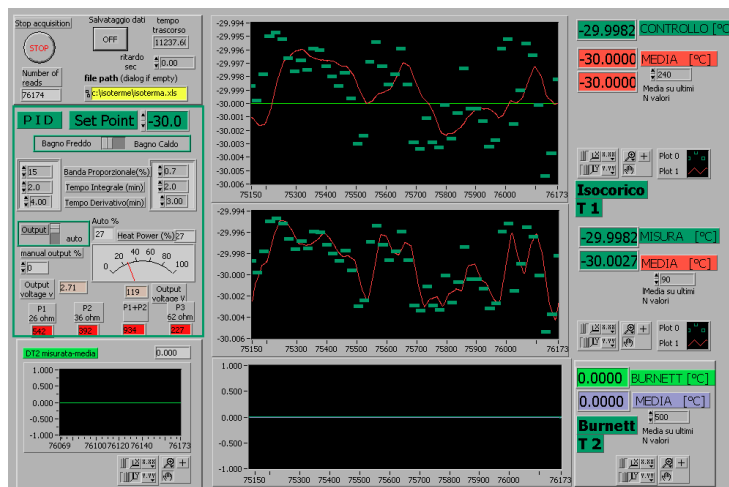


Figura 5.4 - Pannello frontale del software di controllo

La finestra grafica del pannello frontale (raffigurata nella figura 5.4) è divisa in varie sezioni, dove in ognuna viene svolto un certo incarico. Al centro sono presenti le due finestre principali, che mostrano il grafico dell'andamento delle temperature misurate dalle due sonde, questo viene continuamente aggiornato. La finestra in alto presenta la temperatura rilevata dalla sonda di controllo, situata in adiacenza degli scambiatori.

Mentre la finestra nel basso presenta la temperatura rilevata dalla sonda di misura, collocata in prossimità della cella di misura, in aggiunta all'andamento della temperatura media di misura valutata rispetto un certo numero di misure scelte dal soggetto. Alla sinistra del pannello c'è la sezione che riguarda il controllo PID, qui è possibile impostare la temperatura di "set point" pretesa, inoltre, è possibile modificare i parametri PID. In aggiunta sussiste un indicatore percentuale di potenza, calcolata in funzione della tensione inviata al gruppo di potenza, anch'essa specificata. In basso a sinistra del pannello sono riportate le informazioni riguardo la differenza istantanea tra la temperatura di controllo e la temperatura di misura, e tra la temperatura di misura e il suo valore medio misurato.

## 5.4 La misura della pressione

Per eseguire questo lavoro di tesi è stato utilizzato un apparato isocorico, ovvero a volume costante. Quindi, questo impianto è costituito da una cella di misura sferica con volume noto, all'interno del quale si inserisce un fluido (nel caso in esame una miscela composta R1132a + R744) da analizzare. In condizioni di equilibrio termodinamico, tale sistema consente di misurare il valore della pressione presente all'interno della cella di misura sferica. La scelta di una forma sferica non è casuale, ma questa rispetto ad altre geometrie permette di determinare con facilità i coefficienti di distorsione del volume, dipendenti dalla temperatura e dalla pressione, grazie alla sua simmetria. Questi coefficienti sono molto utili nella valutazione delle incertezze, in quanto vengono considerati negli algoritmi delle correzioni da apportare al volume. Per eseguire la misura della pressione prima deve essere raggiunta la condizione di perfetto equilibrio termodinamico, dopo di che, quando il fluido si trova ad una certa temperatura si determina il valore della pressione. Per effettuare la misura, la cella di misura sferica è connessa ad un sistema di rilevazione della pressione. La pressione all'interno della cella non è assoluta, ma relativa, dato che per eseguire la misurazione è utilizzato un manometro differenziale. Tramite un altro manometro viene rilevata la pressione atmosferica, che si dovrà addizionare alla pressione relativa, ottenendo quindi la pressione assoluta. Nelle due figure sottostanti è possibile osservare i due manometri sopra citati, in laboratorio quello posto a sinistra rileva la pressione atmosferica (figura 5.5), mentre quello a destra misura la pressione relativa (figura 5.6).





Figura 5.5 - Misuratore di pressione atmosferica

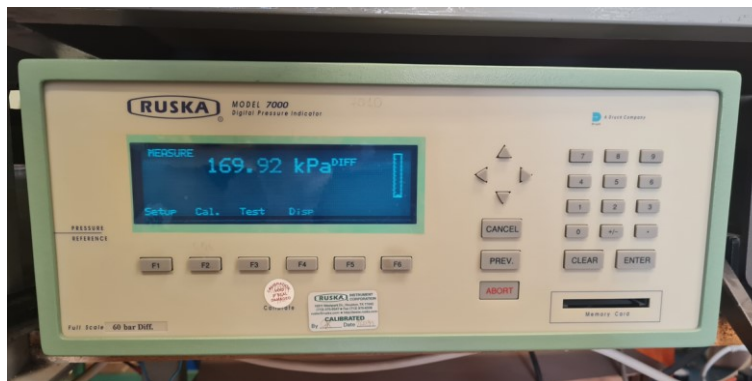


Figura 5.6 - Misuratore di pressione relativa

Affinché si possa eseguire la prova, la cella deve essere connessa con un trasduttore di pressione differenziale, in laboratorio è presente un trasduttore mod. 2413 della Ruska Instrument Corporation di Houston, questo presenta al suo interno due camere in pressione, divise da un sottile diaframma, avente uno spessore di 25  $\mu\text{m}$  ed un diametro di 5 cm. Una di queste due camere è collegata alla cella di misura, quindi, durante la sperimentazione, raggiunge la pressione della miscela dei fluidi, mentre l'altra camera è collegata al sistema di rilevazione della pressione e durante la sperimentazione raggiunge la pressione dell'azoto che si trova nel sistema. Questa differenza di pressione tra le due camere fa deviare il diaframma, tuttavia senza giungere ad elevati stati tensionali. La deflessione del diaframma dalla posizione neutra viene avvertita dal trasformatore differenziale e viene convertita in un segnale di tensione, successivamente l'indicatore di zero mod. 711 della Ruska Instruments Corporation riceve tale segnale. Grazie ad un gruppo di valvole (di immissione e di estrazione) è possibile regolare il flusso di azoto nella camera di riferimento, sia manualmente che in maniera automatica.

Eeguire la regolazione automaticamente è sicuramente molto semplice e veloce. In questo caso sono presenti due valvole, del gruppo automatico di immissione e di estrazione, queste sono comandate da un attuatore che riceve segnali direttamente dall'indicatore di zero. Mentre la regolazione manuale viene eseguita direttamente dall'operatore dove, tramite delle valvole manuali, deve adattare la pressione di riferimento dell'azoto a quella del gas presente nella cella di misura. Questa regolazione manuale della pressione è stata eseguita nel caso in esame. Affinché il diaframma non si deformi durante le misurazioni, il trasduttore di pressione non può essere soggetto ad elevate pressioni differenziali, ovvero a pressioni maggiori di 10 bar. Ottenere l'equilibrio tra le due pressioni riporta ad una posizione del diaframma non deformato, questa posizione assicura che il volume della cella di misura non subisca variazioni. Vengono utilizzati in coppia il trasduttore di pressione e l'indicatore di zero, lo spostamento e la direzione dell'ago dell'indicatore di zero sul display analogico è proporzionale alla differenza di pressione tra il lato di riferimento e quello campione, ed avviene in una o nell'altra direzione, in base al verso della deviazione del diaframma, permettendo di conseguenza la regolazione (manuale o automatica) della pressione dell'azoto sul lato di riferimento. Durante la sperimentazione è necessario eseguire la taratura, questa consente di individuare lo zero dello strumento in base alle condizioni di pressione e temperatura presenti. Infatti, le variazioni di temperatura e pressione agente nelle due camere influiscono sulla geometria del trasduttore e sulla posizione del diaframma. In base alla deflessione del diaframma, nel circuito di indicatore di zero è presente un'uscita analogica che fornisce un segnale, che varia tra -0,75 e +0,75 VDC. Il gruppo automatico di immissione e regolazione, nello specifico due regolatori elettronici del tipo on/off, riceve il segnale dell'indicatore, questi accettano in ingresso segnali in tensione compresi tra lo 0 e 10V ed operando sulle bobine di due elettrovalvole a tre vie chiuse, riescono a comandare le valvole elettropneumatiche di immissione e scarico a due vie che solitamente sono serrate. Le valvole sono a tenuta premistoppa a soffiutto e sono sostenute da una linea ad aria compressa tra i 7 e 8 bar. Quando il segnale che proviene dall'indicatore di zero supera il valore impostato di +0,4 VDC, la valvola di immissione si apre, facendo sì che l'azoto venga trasportato sulla faccia di riferimento del diaframma. Invece quando il segnale proveniente dall'indicatore di zero è inferiore al valore -0,4 VDC, la valvola di scarico si apre, scaricando il gas di riferimento in atmosfera.

Per evitare che il diaframma subisca deformazioni indesiderate, i valori di soglia scelti ostacolano la pressione differenziale ad assumere valori superiori a 2 bar. Per fornire il gas durante le operazioni di regolazione nei momenti critici, è presente un serbatoio di accumulo di azoto a monte della valvola di immissione. Invece a valle della valvola di scarico si può mettere in relazione un sistema di vuoto composto da un serbatoio e da una pompa rotativa per il vuoto della Edwards, controllata da un vuoto-stato della Vacubrand GMBH-W, tipo CVC 24. Sul lato di riferimento, così, si ottengono pressioni piuttosto basse, questo consente di effettuare misurazioni a basse temperature, dove spesso le pressioni assolute sono minori rispetto alle pressioni ambiente. Una volta che è stata stabilizzata la temperatura del bagno termostatico ed è stato ottenuto l'equilibrio tra la pressione sul lato di riferimento e la pressione sul lato di misura, è possibile determinare la pressione. Tramite un manometro elettronico a tubo di Bourdon (fondo scala 100 bar) è possibile leggere la pressione, ma con poca accuratezza e precisione. Viene poi selezionato uno strumento più meticoloso con la quale eseguire la misura della pressione, in funzione del valore ottenuto con il manometro elettronico. I dispositivi disponibili sono:

- un manometro digitale a cilindro rotante della Ruska (fondo scala 130 kPa), questo permette di rilevare le pressioni al di sotto dei 130 kPa nel circuito di riferimento. Inoltre, una volta eseguito il vuoto nel circuito, permette di determinare la pressione atmosferica in seguito all'apertura della valvola di ventilazione che lo mette in contatto con l'ambiente;
- un manometro a peso morto della Ruska mod. 2465 per pressioni maggiori di 130 kPa;
- un misuratore di pressione a tubo di Bourdon della Ruska mod. 7000 (fondo scala 60 bar) con una risoluzione di 0,01 kPa che permette di eseguire molto più velocemente le misure.

## 5.5 Struttura dell'apparato isocorico

Nella figura 5.7 sottostante è raffigurato lo schema meccanico dell'apparato di misura isocorico con tutti i suoi componenti.

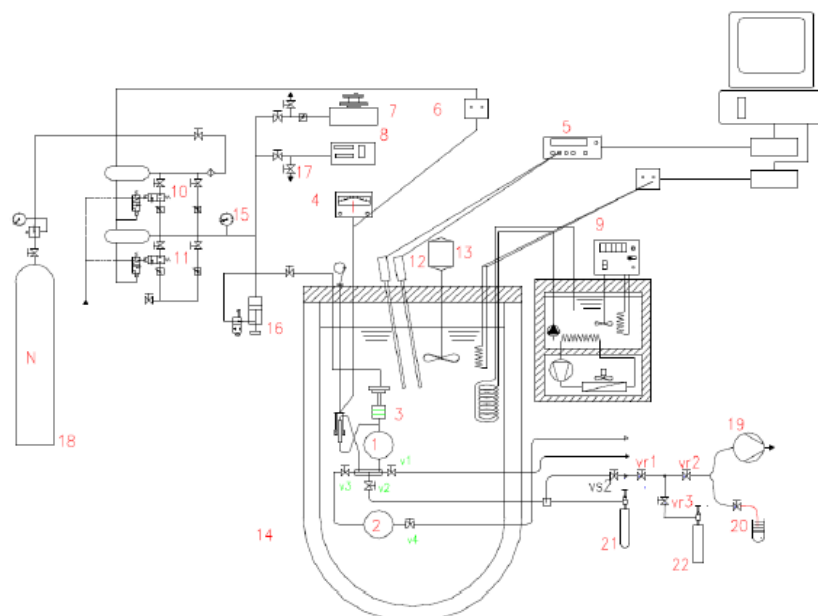


Figura 5.7 - Schema meccanico dell'apparato di misura isocorico

Le parti che compongono l'apparato sono:

1. cella di misura sferica a volume costante;
2. sfera ausiliaria;
3. trasduttore di pressione differenziale (Ruska mod. 2413);
4. indicatore di zero elettronico (Ruska mod. 2461);
5. ponte termometrico (indicatore digitale di temperatura);
6. regolatore elettronico on/off;
7. manometro a peso morto (Ruska mod. 7000);
8. manometro digitale a cilindro vibrante (Ruska mod. 6200);
9. bagni termostatici ausiliari "Lauda Vc3000" e "Lauda Kryomat Ruk90" ad alcool etilico;
10. sistema controllo automatico alta pressione;
11. sistema controllo automatico bassa pressione;

12. termoresistenza al platino (Franco Corradi mod. RP 7000);
13. agitatore bagno termostatico;
14. bagno termostatico;
15. manometro elettronico a tubo di Bourdon;
16. controllo fine della pressione (Ruska mod. 3891);
17. valvola di ventilazione per la misura della pressione ambiente;
18. bombola di azoto;
19. pompa da vuoto;
20. raccordo per bolle con recipiente per liquido;
21. bombola di carica;
22. bombola da vuoto.

## 5.6 Accuratezza del sistema di misura

L'accuratezza del valore di pressione che si determina durante le prove dipende da tutti i componenti che costituiscono l'impianto utilizzato, nello specifico, dalla loro incertezza. Impiegando il banco a pesi, si ha che il trasduttore di pressione, una volta eseguita una calibrazione in pressione per correggere la deriva dello zero, ha un'incertezza (certificata dal costruttore) di 0,01 PSI, cioè all'incirca di 68 Pa. Tale valore potrebbe essere ridotto eseguendo anche una calibrazione in temperatura. Tramite il manometro a cilindro vibrante si determina la pressione ambiente, questo ha un fondo scala di 130 kPa assoluti e un'incertezza certificata di 0,02% del fondo scala (equivalente a 26 Pa). Per determinare l'incertezza complessiva della misura, in ogni campo di pressione, si devono valutare i contributi delle tre componenti e tramite il metodo statistico RSS combinarli. L'incertezza complessiva può essere stimata quando si hanno pressioni superiori a 130 kPa, con buona approssimazione, per pressioni inferiori ai 7 bar entro i 100 Pa, per pressioni tra i 7 e i 21 bar entro i 200 Pa e per pressioni superiori ai 21 bar minori dello 0,01% della lettura. L'incertezza complessiva non può essere stimata per pressioni inferiori a 130 kPa, per le quali le misure hanno un'incertezza complessiva inferiore ai 26 Pa. Nella tabella 5.1 seguente si riporta l'incertezza dichiarata al banco a pesi.

Tabella 5.1 - Incertezza della misura di pressione con il banco a pesi

Strumento	Campo di misura	Incertezza
<b>Manometro a cilindro vibrante</b>	0 ÷ 130 kPa ass.	≤ 26 Pa
<b>Banco a pesi</b>	1 ÷ 7 bar ass.	≤ 100 Pa
	7 ÷ 21 bar ass.	≤ 200 Pa
	oltre 21 bar ass.	≤ 0,01% lettura

Se si utilizza l'indicatore digitale di pressione a tubo Bourdon della Ruska mod. 7000, invece che il banco pesi, si ha che il manometro digitale ha un'incertezza certificata dalla casa costruttrice pari allo 0,003% del fondo scala. Il manometro è pari a 6000 kPa, quindi si ha un'incertezza di 180 Pa. Quanto affermato precedentemente per il trasduttore di pressione e per il manometro a cilindro vibrante, è ancora valido. Il metodo RSS, in questa seconda configurazione, mostra che la combinazione delle incertezze dei componenti ha un'incertezza complessiva di 194 Pa. Sono state riassunte le incertezze delle misure eseguite con il manometro digitale nella tabella 5.2:

Tabella 5.2 - Incertezza della misura di pressione con l'indicatore digitale di pressione a tubo di Bourdon

Strumento	Campo di misura	Incertezza
<b>Manometro a cilindro vibrante</b>	0 ÷ 130 kPa ass.	≤ 26 Pa
<b>Indicatore digitale + manometro a cilindro vibrante</b>	130 ÷ 6000 kPa ass.	≤ 194 Pa

## 5.7 Calibrazione del misuratore di pressione

Non è stato utilizzato alcun gas di riferimento per eseguire la calibrazione e per calcolare la pressione differenziale non ci siamo serviti dell'azoto. Si è optato per un sistema aria/aria, garantendo la relazione dell'ambiente esterno con l'impianto dell'azoto e quello di carica dell'apparato isocorico e determinando il valore del digit  $Z$  del misuratore di pressione differenziale, capace di rilevare l'equilibrio di pressione tra la parte superiore e la parte inferiore della membrana nel trasduttore, ovvero capace di spostare sul valore zero la lancetta del misuratore. Per avere una conformazione di impianto che soddisfi le nostre richieste si lavora con le valvole durante il processo di calibrazione aria/aria. Per calibrare l'impianto sono eseguiti dei passaggi che verranno definiti di seguito, per rendere chiaro il procedimento si può fare riferimento alla figura 5.8 sottostante:

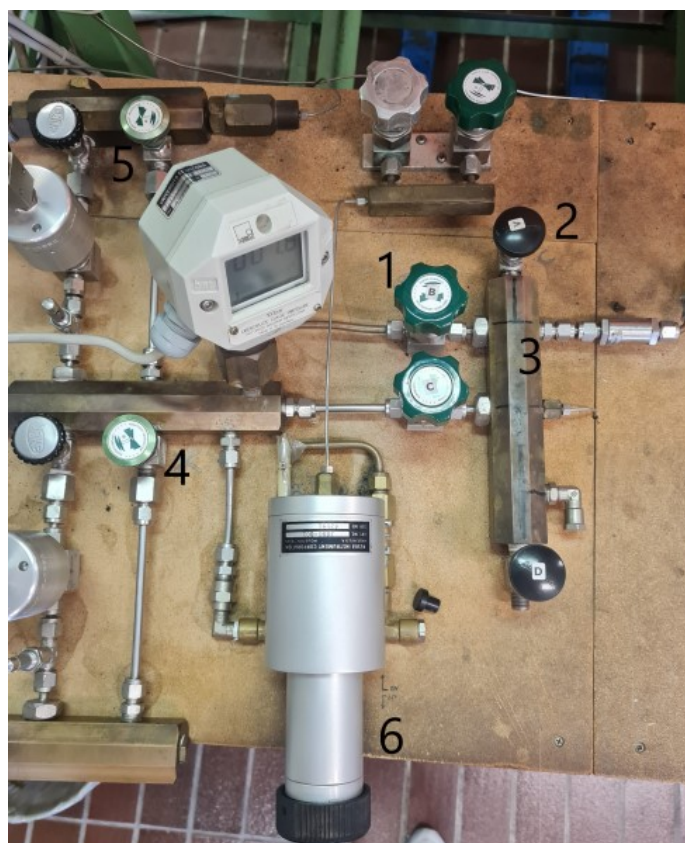


Figura 5.8 - Schema degli organi per la calibrazione

Viene lasciata aperta la valvola (1), che mette in comunicazione l'impianto di azoto e il misuratore di pressione differenziale. Ora è possibile operare in due diversi modi. Per far sì che la zona dove si trova il sensore di pressione (3) sia a contatto con l'ambiente esterno e quindi risenta della pressione atmosferica, si può aprire il rubinetto (2). Altrimenti per far sì che il circuito si riempia d'aria, si può aprire la valvola (4), incaricata dello scarico in atmosfera dell'azoto. Per evitare la dispersione di gas all'interno del laboratorio, questa manovra va eseguita intercettando l'azoto a monte del circuito (valvola 5). Pertanto, aprendo sia l'impianto di carico dell'apparato che quello di adduzione dell'azoto, l'aria esterna riempie totalmente la sfera di misura. Ora si può regolare il valore del digit Z nel misuratore mostrato nella figura 5.9 impostando la temperatura dell'intero apparato.



Figura 5.9 - Misuratore di pressione differenziale, Null-detector Ruska 2461

Per far corrispondere l'ago nella posizione zero si utilizza la manopola nera situata nella sinistra (6), questa permette di eseguire una regolazione piuttosto precisa. Questa sperimentazione è stata eseguita in un certo range di temperatura compreso tra  $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $+30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , quindi, il procedimento di calibrazione dovrà essere ripetuto per ognuna di queste. Nella tabella 5.3 seguente sono riportati i risultati ottenuti alle varie temperature (si riportano solo i valori per le temperature di interesse per tale tesi, ovvero quelli compresi tra  $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $+30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ):



Tabella 5.3 - Calibrazione indicatore di zero

<i>T (°C)</i>	<i>Digit Z</i>	<i>T (°C)</i>	<i>Digit Z</i>	<i>T (°C)</i>	<i>Digit Z</i>	<i>T (°C)</i>	<i>Digit Z</i>	<i>T (°C)</i>	<i>Digit Z</i>
<b>-45</b>	2,63	<b>-30</b>	2,82	<b>-15</b>	2,97	<b>0</b>	3,13	<b>15</b>	3,34
<b>-44</b>	2,64	<b>-29</b>	2,83	<b>-14</b>	2,98	<b>1</b>	3,15	<b>16</b>	3,35
<b>-43</b>	2,66	<b>-28</b>	2,84	<b>-13</b>	2,99	<b>2</b>	3,16	<b>17</b>	3,37
<b>-42</b>	2,67	<b>-27</b>	2,85	<b>-12</b>	3,00	<b>3</b>	3,17	<b>18</b>	3,39
<b>-41</b>	2,68	<b>-26</b>	2,86	<b>-11</b>	3,01	<b>4</b>	3,18	<b>19</b>	3,41
<b>-40</b>	2,70	<b>-25</b>	2,87	<b>-10</b>	3,02	<b>5</b>	3,19	<b>20</b>	3,42
<b>-39</b>	2,71	<b>-24</b>	2,88	<b>-9</b>	3,03	<b>6</b>	3,21	<b>21</b>	3,44
<b>-38</b>	2,72	<b>-23</b>	2,89	<b>-8</b>	3,05	<b>7</b>	3,22	<b>22</b>	3,46
<b>-37</b>	2,74	<b>-22</b>	2,90	<b>-7</b>	3,06	<b>8</b>	3,23	<b>23</b>	3,48
<b>-36</b>	2,75	<b>-21</b>	2,91	<b>-6</b>	3,07	<b>9</b>	3,25	<b>24</b>	3,50
<b>-35</b>	2,76	<b>-20</b>	2,92	<b>-5</b>	3,08	<b>10</b>	3,26	<b>25</b>	3,52
<b>-34</b>	2,77	<b>-19</b>	2,93	<b>-4</b>	3,09	<b>11</b>	3,28	<b>26</b>	3,54
<b>-33</b>	2,78	<b>-18</b>	2,94	<b>-3</b>	3,10	<b>12</b>	3,29	<b>27</b>	3,56
<b>-32</b>	2,80	<b>-17</b>	2,95	<b>-2</b>	3,11	<b>13</b>	3,31	<b>28</b>	3,58
<b>-31</b>	2,81	<b>-16</b>	2,96	<b>-1</b>	3,12	<b>14</b>	3,32	<b>29</b>	3,61
								<b>30</b>	3,63

# CAPITOLO 6

## 6 Risultati

---

Nel seguente capitolo verrà descritto il procedimento di carica del refrigerante nell'apparato isocorico e il metodo impiegato per rilevare la pressione durante le prove. In seguito, si riporteranno i valori ottenuti durante le varie prove. Infine, si eseguirà un confronto tra i valori delle pressioni sperimentali e i valori delle pressioni determinati tramite l'equazione di Peng-Robinson, (ed utilizzando il Flash Method nel caso della zona bifase liquido-vapore).

### 6.1 Procedura per la carica

Per eseguire tale sperimentazione è fondamentale svolgere la procedura di carica con estrema attenzione, in quanto, è necessario conoscere con precisione la massa di refrigerante inserita nella cella di misura sferica dell'apparato isocorico. I passaggi eseguiti per la carica sono elencati di seguito:

1. per prima cosa si procede ad effettuare il vuoto nella bomboletta utilizzata per il recupero del fluido rimasto nei tubi capillari di collegamento tra la cella e le bombolette di carica. Per eseguire questo passaggio si utilizza una pompa a vuoto;
2. tramite una bilancia di precisione si pesano la bomboletta di recupero e la bomboletta contenente il fluido refrigerante. In questa tesi è stata analizzata una miscela composta da due fluidi (R1132a + R744), quindi inizialmente si esegue la carica di un fluido, in tale caso l'R1132a. Pertanto, in questa prima fase si pesa la bomboletta contenente l'R1132a;
3. la cella sferica dell'apparato isocorico, tramite un raccordo a T avvitato nella valvola V1, viene connessa, a rubinetti chiusi, alla bomboletta di carica, alla bomboletta di recupero e alla pompa a vuoto, come mostrato nella figura 6.1 seguente;

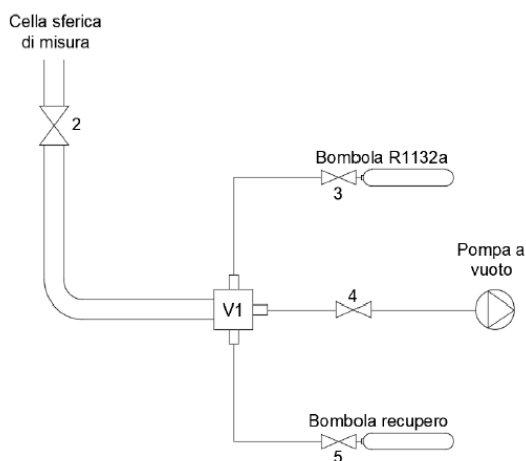


Figura 6.1 - Schema di collegamento

4. si apre il rubinetto (4) della pompa a vuoto e la si accende così da eseguire il vuoto nei tubi capillari, dopo di che, si apre il rubinetto (2) della cella di misura così da eseguire il vuoto nella cella di misura sferica;
5. si chiude il rubinetto (4) della pompa a vuoto e la si spegne;
6. viene aperto il rubinetto (3) della bomboletta di carica contenente l'R1132a, questa è connessa alla cella di misura sferica tramite la valvola V1, così che il refrigerante entri all'interno della cella di misura;
7. si chiude il rubinetto (3) della bomboletta di carica e della cella di misura (2);
8. si apre il rubinetto (5) della bomboletta di recupero, così da poter recuperare il fluido rimasto all'interno dei tubi capillari;
9. si chiude il rubinetto (5) della bomboletta di recupero;
10. si ripesano sia la bomboletta di carica che quella di recupero;
11. eseguendo la differenza tra la massa delle bombolette prima della carica e dopo la carica è possibile determinare la massa di refrigerante estratta dalla bomboletta di carica e la massa di refrigerante recuperata dai tubi capillari;
12. per conoscere la massa effettiva di refrigerante caricata all'interno della cella di misura sferica si esegue la differenza tra la massa estratta dalla bomboletta contenente l'R1132a e la massa della bomboletta di recupero (massa recuperata dai tubi capillari);
13. viene fatta salire la macchina, la si avvia e tramite il software LabVIEW si stabilisce una certa temperatura. In base alla temperatura impostata si aspetta

all'incirca un'ora e mezza che si stabilizzi, così da poter procedere con la misura della pressione;

14. dato che lo studio riguarda una miscela, eseguiti i passaggi riportati sopra si dovrà eseguire la carica del secondo fluido refrigerante, ovvero l'R774, all'interno della cella di misura. La procedura da eseguire è la stessa che è stata descritta per l'R1132a.

Affinché la carica sia eseguita in maniera corretta è necessario che tutto il procedimento descritto precedentemente sia eseguito con estrema attenzione, soprattutto il peso delle bombolette ed il vuoto nell'apparato isocorico e nelle bombolette.

## 6.2 Procedura per la rilevazione della pressione

In questa tesi, ogni carica è stata studiata al fine di determinare le pressioni, in un intervallo di temperatura compreso tra  $-45\text{ °C}$  e  $+30\text{ °C}$  ad intervalli di  $5\text{ °C}$ . Al fine di ottenere valori con una bassa incertezza, ogni giorno si è eseguita la calibrazione del sistema di misura della pressione differenziale, tramite dei passaggi ben precisi. Per rilevare i valori delle pressioni alle varie temperature si deve seguire un certo procedimento, per prima cosa è fondamentale accendere la pompa magnetica, al fine di evitare che la miscela immessa nella cella di misura stratifichi. Prima di leggere i valori della pressione ottenuti, è necessario spegnere la pompa magnetica, così da evitare che il sistema di rilevazione della pressione subisca oscillazioni. Una volta impiegata la pompa magnetica è possibile determinare i valori della pressione differenziale. Si dovrà determinare la pressione dell'azoto in un circuito di riferimento e non la pressione della miscela dei fluidi all'interno della cella di misura. Quindi prima della rilevazione dei valori è necessario eseguire determinati passaggi che assicurino l'uguaglianza tra i valori di pressione sul lato di riferimento e su quello campione, in questo modo leggere la pressione dell'azoto risulterà semplice. Affinché l'ago del display dell'indicatore di zero corrisponda al valore nullo, è necessario regolare la pressione nel lato di riferimento, così che il diaframma all'interno del trasduttore di pressione differenziale subisca una trascurabile deflessione. Tramite un regolatore fine a vite micrometrica (Ruska 3891), mostrato nella figura 6.2 sottostante, si procede ad eseguire la correzione della pressione dell'azoto nel circuito di riferimento.



Figura 6.2 - Regolatore a vite Ruska mod. 3891

Tramite l'avanzamento di un pistone all'interno di un cilindro, il regolatore modifica la pressione del gas di riferimento, così da bilanciare accuratamente le pressioni agenti sul diaframma del trasduttore e quindi far sì che l'ago sul display del null detector Ruska 2461 coincida con lo zero. Quando le pressioni agenti sui due lati del diaframma coincidono, si può procedere con la lettura della pressione relativa dell'azoto nel display digitale del misuratore di pressione a tubo Bourdon Ruska mod. 7000. La pressione determinata con questo misuratore è quindi una pressione differenziale, perciò, dovremo sommare a tale valore la pressione atmosferica, determinata con l'ausilio di un manometro digitale a cilindro vibrante della Ruska mod. 6200. Il tempo necessario tra una prova e l'altra include il tempo di mandata a regime, il tempo di stabilizzazione e il tempo occorrente per eseguire le misure e chiaramente questo dipende dalla temperatura impostata.

### 6.3 Cariche eseguite

Tramite il procedimento sopra esposto, si sono studiate cinque diverse composizioni di miscela, composta da R1132a + R744. Questo studio permette di conoscere il comportamento di tale miscela a basse temperature nella zona bifase liquido-vapore e nella regione di vapore surriscaldato. Successivamente si riportano delle tabelle con i valori relativi alla massa studiata per le cinque cariche. Prima di esporre i valori ottenuti è necessario specificare che la bilancia di precisione utilizzata per misurare il peso delle bombole ha un'incertezza di 0,05 g.

### 6.3.1 Carica 1

Il primo passo eseguito è stato la carica del refrigerante R1132a (tabella 6.1):

Tabella 6.1 - Carica R1132a

<i>HFO (R1132a)</i>		
	Bombola di carica [g]	Bombola di recupero [g]
<i>Massa iniziale [g]</i>	1471,739	1419,500
<i>Massa finale [g]</i>	1469,891	1419,624
<i>Differenza [g]</i>	1,848	0,124
<i>Massa [g]</i>	<b>1,724</b>	

In seguito, è stata eseguita la carica del refrigerante R744 (tabella 6.2):

Tabella 6.2 - Carica R744

<i>R744</i>		
	Bombola di carica [g]	Bombola di recupero [g]
<i>Massa iniziale [g]</i>	1569,752	1419,508
<i>Massa finale [g]</i>	1568,022	1419,689
<i>Differenza [g]</i>	1,730	0,181
<i>Massa [g]</i>	<b>1,549</b>	

Quindi la massa della miscela R1132a + R744 complessiva immessa nella cella di misura corrisponde a 3,273 g.

### 6.3.2 Carica 2

Il primo passo eseguito è stato la carica del refrigerante R1132a (tabella 6.3):

Tabella 6.3 - Carica R1132a

<i>HFO (R1132a)</i>		
	Bombola di carica [g]	Bombola di recupero [g]
<i>Massa iniziale [g]</i>	1479,756	1402,346
<i>Massa finale [g]</i>	1475,595	1402,604
<i>Differenza [g]</i>	4,161	0,258
<i>Massa [g]</i>	<b>3,903</b>	

In seguito, è stata eseguita la carica del refrigerante R744 (tabella 6.4):

Tabella 6.4 - Carica R744

<i>R744</i>		
	Bombola di carica [g]	Bombola di recupero [g]
<i>Massa iniziale [g]</i>	1571,400	1402,332
<i>Massa finale [g]</i>	1569,782	1402,615
<i>Differenza [g]</i>	1,618	0,283
<i>Massa [g]</i>	<b>1,335</b>	

Quindi la massa della miscela R1132a + R744 complessiva immessa nella cella di misura corrisponde a 5,238 g.

### 6.3.3 Carica 3

Il primo passo eseguito è stato la carica del refrigerante R1132a (tabella 6.5):

Tabella 6.5 - Carica R1132a

<i>HFO (R1132a)</i>		
	Bombola di carica [g]	Bombola di recupero [g]
<i>Massa iniziale [g]</i>	1477,143	1402,347
<i>Massa finale [g]</i>	1469,171	1402,741
<i>Differenza [g]</i>	7,972	0,394
<i>Massa [g]</i>	<b>7,578</b>	

In seguito, è stata eseguita la carica del refrigerante R744 (tabella 6.6):

Tabella 6.6 - Carica R744

<i>R744</i>		
	Bombola di carica [g]	Bombola di recupero [g]
<i>Massa iniziale [g]</i>	1477,193	1402,341
<i>Massa finale [g]</i>	1476,005	1402,661
<i>Differenza [g]</i>	1,188	0,320
<i>Massa [g]</i>	<b>0,868</b>	

Quindi la massa della miscela R1132a + R744 complessiva immessa nella cella di misura corrisponde a 8,446 g.



### 6.3.4 Carica 4

Il primo passo eseguito è stato la carica del refrigerante R1132a (tabella 6.7):

Tabella 6.7 - Carica R1132a

<i>HFO (R1132a)</i>		
	Bombola di carica [g]	Bombola di recupero [g]
<i>Massa iniziale [g]</i>	1469,149	1469,247
<i>Massa finale [g]</i>	1464,755	1469,500
<i>Differenza [g]</i>	4,394	0,253
<i>Massa [g]</i>	<b>4,141</b>	

In seguito, è stata eseguita la carica del refrigerante R744 (tabella 6.8):

Tabella 6.8 - Carica R744

<i>R744</i>		
	Bombola di carica [g]	Bombola di recupero [g]
<i>Massa iniziale [g]</i>	3676,153	1563,674
<i>Massa finale [g]</i>	3672,884	1564,093
<i>Differenza [g]</i>	3,269	0,419
<i>Massa [g]</i>	<b>2,850</b>	

Quindi la massa della miscela R1132a + R744 complessiva immessa nella cella di misura corrisponde a 6,991 g.

### 6.3.5 Carica 5

Il primo passo eseguito è stato la carica del refrigerante R1132a (tabella 6.9):

Tabella 6.9 - Carica R1132a

<i>HFO (R1132a)</i>		
	Bombola di carica [g]	Bombola di recupero [g]
<i>Massa iniziale [g]</i>	1464,758	1563,675
<i>Massa finale [g]</i>	1456,095	1564,199
<i>Differenza [g]</i>	8,663	0,524
<i>Massa [g]</i>	<b>8,139</b>	

In seguito, è stata eseguita la carica del refrigerante R744 (tabella 6.10):

Tabella 6.10 - Carica R744

<i>R744</i>		
	Bombola di carica [g]	Bombola di recupero [g]
<i>Massa iniziale [g]</i>	1478,460	1402,323
<i>Massa finale [g]</i>	1477,136	1402,678
<i>Differenza [g]</i>	1,324	0,355
<i>Massa [g]</i>	<b>0,969</b>	

Quindi la massa della miscela R1132a + R744 complessiva immessa nella cella di misura corrisponde a 9,108 g.

È possibile quindi schematizzare con la tabella 6.11 le masse finali delle cinque miscele studiate.

Tabella 6.11 - Massa totale delle cinque miscele R1132a + R744

	<i>Massa R1132a [g]</i>	<i>Massa R744 [g]</i>	<i>Massa finale [g]</i>
<i>Carica 1</i>	1,724	1,549	<b>3,273</b>
<i>Carica 2</i>	3,903	1,335	<b>5,238</b>
<i>Carica 3</i>	7,578	0,868	<b>8,446</b>
<i>Carica 4</i>	4,141	2,850	<b>6,991</b>
<i>Carica 5</i>	8,139	0,969	<b>9,108</b>

## 6.4 Risultati

Come già definito nei paragrafi precedenti, sono state eseguite cinque cariche della miscela composta da R1132a + R744, di seguito si riportano per ogni carica, i dati relativi alla miscela studiata, i valori delle pressioni ottenuti alle varie temperature, con i relativi volumi molari e volumi specifici ed i diagrammi pressione-temperatura. L'intervallo di temperatura alla quale sono state eseguite le prove varia tra -45 °C e +30 °C, con un salto di 5 °C tra una misura e l'altra.

Nelle tabelle dove sono riportati i valori delle pressioni ottenuti alle varie temperature, le linee marcate nere rappresentano il passaggio della miscela tra la zona bifasica liquido-vapore (sopra la linea, con i valori riportati in grigio), la zona di confine bifase-vapore surriscaldato (al centro delle due linee, con i valori riportati in blu) e la zona di vapore surriscaldato (sotto la linea, con i valori riportati in nero). In questa tesi sono stati analizzati i valori nella zona bifase liquido-vapore ed i valori nella zona di vapore surriscaldato. È necessario specificare che solo per le ultime tre cariche sono stati determinati valori nella zona bifase liquido-vapore.

## 6.4.1 Carica 1

Tabella 6.12 - Dati carica 1

	<i>R1132a</i>	<i>R744</i>	<i>Totale</i>
<i>Massa [g]</i>	1,724	1,549	3,273
<i>MW (peso molecolare) [g/mol]</i>	64,035	44,01	
<i>Moli [mol]</i>	0,0269	0,0352	0,0621
<i>Frazione molare [%]</i>	43,340	56,660	100
<i>Frazione massica [%]</i>	52,673	47,327	100

Tabella 6.13 - Temperature e pressioni carica 1

<i>T [°C]</i>	<i>T [K]</i>	<i>P<sub>atm</sub> [kPa]</i>	<i>P<sub>rel</sub> [kPa]</i>	<i>P<sub>tot</sub> [kPa]</i>	<i>Volume molare [dm<sup>3</sup>/mol]</i>	<i>Volume specifico [dm<sup>3</sup>/g]</i>
<b>-45</b>	228,15	99,1	305,4	404,5	4,3909	0,0833
<b>-40</b>	233,15	99,1	315,6	414,7	4,3919	0,0834
<b>-35</b>	238,15	99,3	325,7	425,1	4,3928	0,0834
<b>-30</b>	243,15	99,3	335,8	435,1	4,3938	0,0834
<b>-25</b>	248,15	99,3	346,0	445,3	4,3948	0,0834
<b>-20</b>	253,15	99,3	355,8	455,1	4,3957	0,0834
<b>-15</b>	258,15	99,5	365,6	465,2	4,3967	0,0834
<b>-10</b>	263,15	99,3	375,9	475,2	4,3977	0,0835
<b>-5</b>	268,15	99,4	385,8	485,1	4,3986	0,0835
<b>0</b>	273,15	99,4	395,7	495,1	4,3996	0,0835
<b>5</b>	278,15	99,3	405,8	505,1	4,4006	0,0835
<b>10</b>	283,15	99,6	414,8	514,4	4,4015	0,0835
<b>15</b>	288,15	99,6	424,8	524,4	4,4025	0,0836
<b>20</b>	293,15	99,5	434,7	534,2	4,4035	0,0836
<b>25</b>	298,15	99,2	445,0	544,2	4,4044	0,0836
<b>30</b>	303,15	99,2	454,7	553,9	4,4054	0,0836

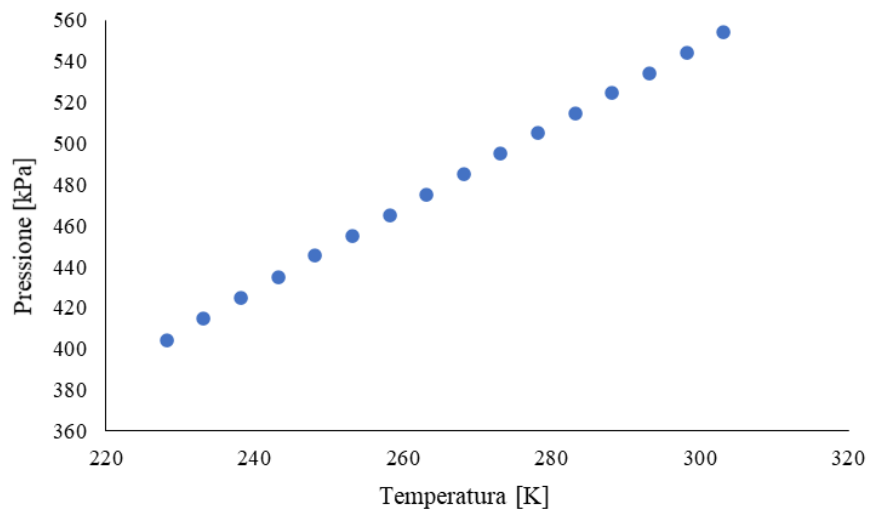


Figura 6.3 - Diagramma  $p$ - $T$  carica 1

## 6.4.2 Carica 2

Tabella 6.14 – Dati carica 2

	<i>R1132a</i>	<i>R744</i>	<i>Totale</i>
<i>Massa [g]</i>	3,903	1,335	5,238
<i>MW (peso molecolare) [g/mol]</i>	64,035	44,01	
<i>Moli [mol]</i>	0,0609	0,0303	0,0913
<i>Frazione molare [%]</i>	66,770	33,230	100
<i>Frazione massica [%]</i>	74,513	25,487	100

Tabella 6.15 - Temperature e pressioni carica 2

<i>T [°C]</i>	<i>T [K]</i>	<i>P<sub>atm</sub> [kPa]</i>	<i>P<sub>rel</sub> [kPa]</i>	<i>P<sub>tot</sub> [kPa]</i>	<i>Volume molare [dm<sup>3</sup>/mol]</i>	<i>Volume specifico [dm<sup>3</sup>/g]</i>
<b>-40</b>	233,15	99,3	486,1	585,4	2,9893	0,0521
<b>-35</b>	238,15	99,3	502,1	601,5	2,9900	0,0521
<b>-30</b>	243,15	99,3	517,8	617,1	2,9906	0,0521
<b>-25</b>	248,15	99,3	533,3	632,5	2,9913	0,0521
<b>-20</b>	253,15	99,4	548,9	648,3	2,9919	0,0521
<b>-15</b>	258,15	99,5	563,9	663,4	2,9926	0,0522
<b>-10</b>	263,15	99,5	578,4	677,9	2,9933	0,0522
<b>-5</b>	268,15	99,5	594,1	693,6	2,9939	0,0522
<b>0</b>	273,15	99,5	609,2	708,6	2,9946	0,0522
<b>5</b>	278,15	99,5	624,3	723,8	2,9952	0,0522
<b>10</b>	283,15	98,8	639,3	738,2	2,9959	0,0522
<b>15</b>	288,15	98,8	654,4	753,2	2,9965	0,0522
<b>20</b>	293,15	99,2	667,9	767,2	2,9972	0,0522
<b>25</b>	298,15	99,3	683,2	782,5	2,9979	0,0522
<b>30</b>	303,15	99,3	698,3	797,6	2,9985	0,0523

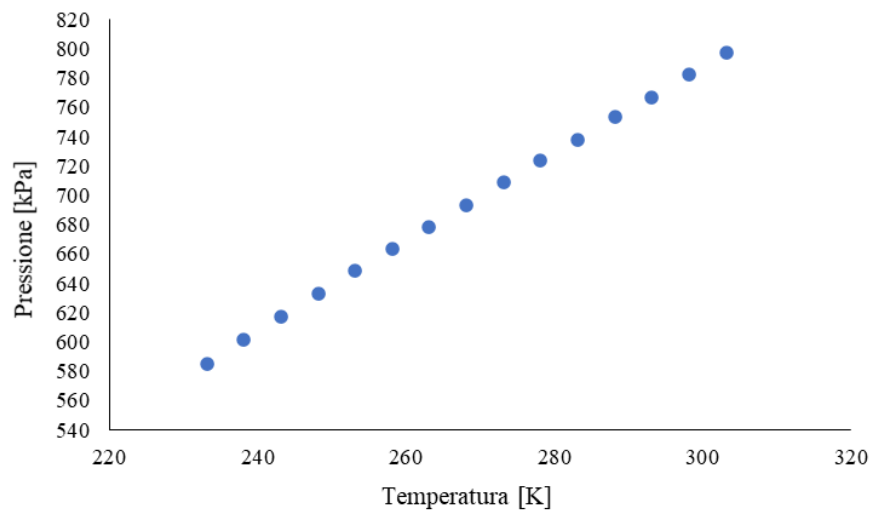


Figura 6.4 - Diagramma  $p$ - $T$  carica 2

### 6.4.3 Carica 3

Tabella 6.16 - Dati carica 3

	<i>R1132a</i>	<i>R744</i>	<i>Totale</i>
<i>Massa [g]</i>	7,578	0,868	8,446
<i>MW (peso molecolare) [g/mol]</i>	64,035	44,01	
<i>Moli [mol]</i>	0,1183	0,0197	0,1381
<i>Frazione molare [%]</i>	85,715	14,285	100
<i>Frazione massica [%]</i>	89,723	10,277	100

Tabella 6.17 - Temperature e pressioni carica 3

<i>T [°C]</i>	<i>T [K]</i>	<i>P<sub>atm</sub> [kPa]</i>	<i>P<sub>rel</sub> [kPa]</i>	<i>P<sub>tot</sub> [kPa]</i>	<i>Volume molare [dm<sup>3</sup>/mol]</i>	<i>Volume specifico [dm<sup>3</sup>/g]</i>
-45	228,15	99,5	512,3	611,7	1,9760	0,0323
<b>-35</b>	<b>238,15</b>	<b>99,6</b>	<b>742,7</b>	<b>842,4</b>	<b>1,9769</b>	<b>0,0323</b>
-30	243,15	99,8	768,9	868,7	1,9773	0,0323
-25	248,15	99,9	793,0	892,9	1,9778	0,0323
-20	253,15	99,8	818,0	917,8	1,9782	0,0323
-15	258,15	99,4	842,7	942,1	1,9786	0,0323
-10	263,15	99,6	865,8	965,3	1,9791	0,0324
-5	268,15	99,6	890,6	990,2	1,9795	0,0324
0	273,15	99,6	915,2	1014,8	1,9799	0,0324
5	278,15	99,6	938,5	1038,1	1,9804	0,0324
10	283,15	99,6	961,9	1061,5	1,9808	0,0324
15	288,15	99,6	985,2	1084,8	1,9813	0,0324
20	293,15	99,6	1008,2	1107,7	1,9817	0,0324
25	298,15	99,6	1030,8	1130,4	1,9821	0,0324
30	303,15	99,9	1053,8	1153,8	1,9826	0,0324



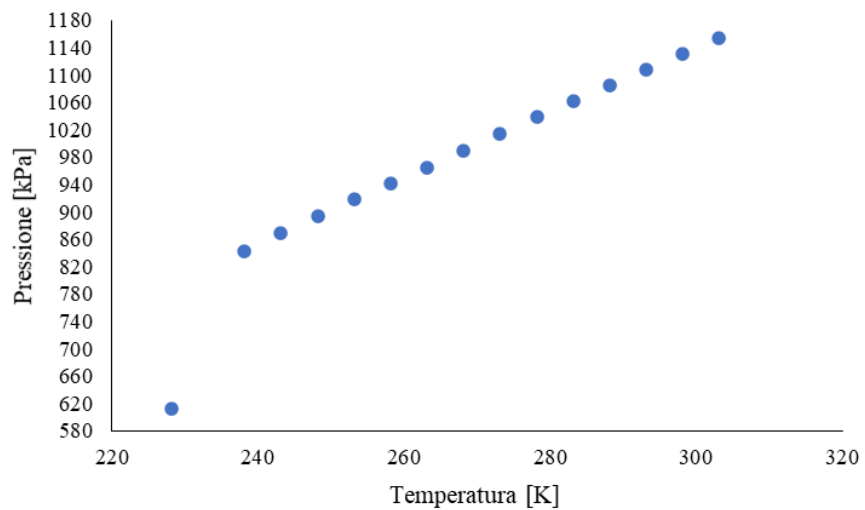


Figura 6.5 - Diagramma  $p$ - $T$  carica 3

## 6.4.4 Carica 4

Tabella 6.18 – Dati carica 4

	<i>R1132a</i>	<i>R744</i>	<i>Totale</i>
<i>Massa [g]</i>	4,141	2,850	6,991
<i>MW (peso molecolare) [g/mol]</i>	64,035	44,01	
<i>Moli [mol]</i>	0,0647	0,0648	0,1294
<i>Frazione molare [%]</i>	49,965	50,035	100
<i>Frazione massica [%]</i>	59,233	40,767	100

Tabella 6.19 - Temperature e pressioni carica 4

<i>T [°C]</i>	<i>T [K]</i>	<i>P<sub>atm</sub> [kPa]</i>	<i>P<sub>rel</sub> [kPa]</i>	<i>P<sub>tot</sub> [kPa]</i>	<i>Volume molare [dm<sup>3</sup>/mol]</i>	<i>Volume specifico [dm<sup>3</sup>/g]</i>
-45	228,15	99,8	636,1	735,9	2,1079	0,0390
<b>-40</b>	<b>233,15</b>	<b>100,0</b>	<b>699,4</b>	<b>799,4</b>	<b>2,1084</b>	<b>0,0390</b>
-35	238,15	99,9	722,9	822,8	2,1089	0,0390
-30	243,15	100,2	745,6	845,8	2,1093	0,0391
-25	248,15	100,2	768,1	868,2	2,1098	0,0391
-20	253,15	99,9	790,6	890,5	2,1102	0,0391
-15	258,15	100,2	812,8	913,0	2,1107	0,0391
-10	263,15	100,2	834,6	934,8	2,1112	0,0391
-5	268,15	100,5	856,6	957,0	2,1116	0,0391
0	273,15	100,5	878,3	978,8	2,1121	0,0391
5	278,15	100,5	899,8	1000,3	2,1126	0,0391
10	283,15	100,5	921,5	1022,0	2,1130	0,0391
15	288,15	100,4	943,0	1043,4	2,1135	0,0391
20	293,15	100,4	964,5	1064,8	2,1140	0,0391
25	298,15	100,3	985,8	1086,1	2,1144	0,0391
30	303,15	99,9	1006,8	1106,7	2,1149	0,0392

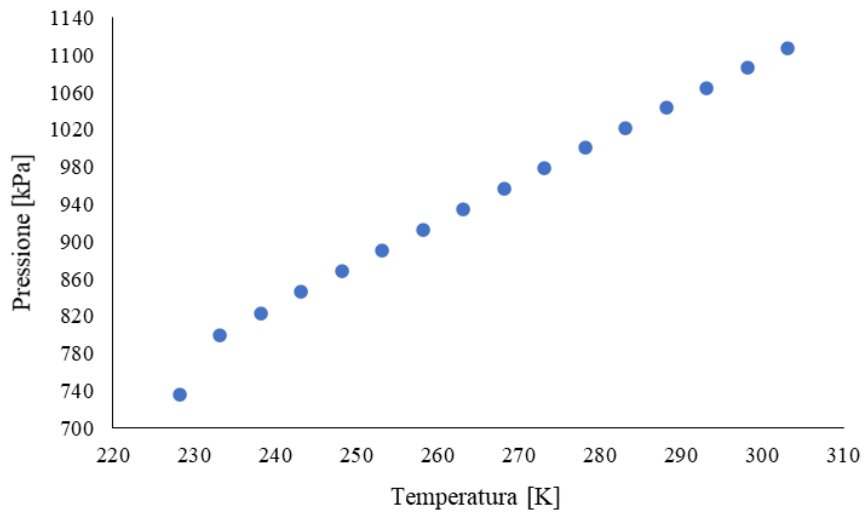


Figura 6.6 - Diagramma  $p$ - $T$  carica 4

## 6.4.5 Carica 5

Tabella 6.20 - Dati carica 5

	<i>R1132a</i>	<i>R744</i>	<i>Totale</i>
<i>Massa [g]</i>	8,139	0,969	9,108
<i>MW (peso molecolare) [g/mol]</i>	64,035	44,01	
<i>Moli [mol]</i>	0,1271	0,0220	0,1491
<i>Frazione molare [%]</i>	85,235	14,765	100
<i>Frazione massica [%]</i>	89,361	10,639	100

Tabella 6.21 - Temperature e pressioni carica 5

<i>T [°C]</i>	<i>T [K]</i>	<i>P<sub>atm</sub> [kPa]</i>	<i>P<sub>rel</sub> [kPa]</i>	<i>P<sub>tot</sub> [kPa]</i>	<i>Volume molare [dm<sup>3</sup>/mol]</i>	<i>Volume specifico [dm<sup>3</sup>/g]</i>
-42	231,15	100,4	585,0	685,4	1,8253	0,0299
-40	233,15	100,4	633,3	733,7	1,8257	0,0299
-35	238,15	100,4	756,7	857,2	1,8261	0,0299
-30	243,15	99,2	829,9	929,2	1,8265	0,0299
-25	248,15	99,2	857,7	956,9	1,8269	0,0299
-20	253,15	99,9	884,4	984,3	1,8273	0,0299
-15	258,15	99,9	911,1	1011,0	1,8277	0,0299
-10	263,15	100,0	937,5	1037,5	1,8281	0,0299
-5	268,15	99,8	963,8	1063,6	1,8285	0,0299
0	273,15	99,9	989,8	1089,6	1,8289	0,0299
5	278,15	99,9	1015,8	1115,7	1,8293	0,0299
10	283,15	99,9	1041,4	1141,3	1,8297	0,0300
15	288,15	99,8	1067,0	1166,8	1,8301	0,0300
20	293,15	99,7	1092,4	1192,1	1,8305	0,0300
25	298,15	99,5	1118,2	1217,6	1,8309	0,0300
30	303,15	99,5	1143,4	1242,9	1,8314	0,0300

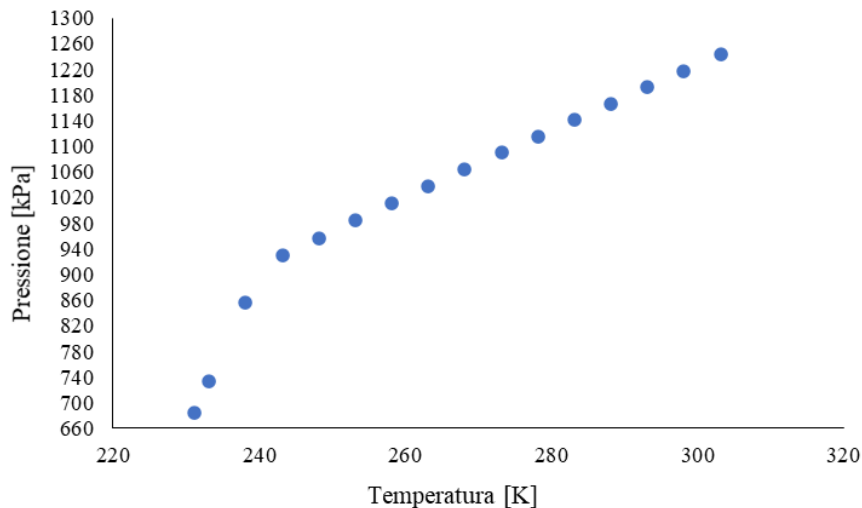


Figura 6.7 - Diagramma  $p$ - $T$  carica 5

## 6.5 Confronto con l'equazione di Peng-Robinson

Come già definito precedentemente, sono state analizzate cinque diverse composizioni di miscela composta da R1132a + R744, determinando i valori delle pressioni in un determinato range di temperatura. I valori ottenuti nella zona bifase liquido-vapore sono stati analizzati diversamente rispetto a quelli nella regione di vapore surriscaldato, nello specifico i dati ricavati sperimentalmente relativi alla zona bifase, sono stati confrontati con i risultati ottenuti dall'equazione di Peng-Robinson utilizzando il Flash Method, mentre i dati sperimentali relativi alla zona di vapore surriscaldato, sono stati confrontati direttamente con i valori ottenuti applicando l'equazione di Peng-Robinson. È necessario sottolineare che solamente per le ultime tre cariche si sono ottenuti valori nella zona bifase liquido-vapore. Per applicare l'equazione di Peng-Robinson nello studio delle miscele è necessario impiegare un coefficiente di interazione binaria ( $K_{12}$ ), in questo studio, è stato utilizzato lo stesso coefficiente per tutte e cinque le cariche, pari a 0,0899. Per ottenere tale coefficiente di interazione binaria si deve minimizzare la deviazione tra la pressione determinata sperimentalmente durante le prove e quella determinata con l'equazione di Peng-Robinson. Tramite questo procedimento sono stati determinati i valori delle pressioni calcolate dall'equazione di stato e le deviazioni percentuali. Per definire la miscela in maniera ottimale è opportuno determinare un coefficiente di interazione binaria medio da applicare a tutte le cinque composizioni, come eseguito in questa tesi, però questo potrebbe generare, rispetto all'utilizzare un

coefficiente di interazione binaria diverso per ogni composizione, degli scostamenti percentuali superiori, ma in tale caso questo problema non si è manifestato. Una volta calcolate le pressioni con l'equazione di Peng-Robinson, definite con “ $P_{cal}$ ” nelle tabelle che saranno riportate di seguito, è possibile calcolare le deviazioni percentuali, rispetto alle pressioni determinate durante le prove, definite con “ $P_{exp}$ ” nelle tabelle sottostanti, utilizzando l'equazione riportata di seguito. La deviazione percentuale, tra la pressione determinata durante le prove e quella calcolata con l'equazione, viene definita con la formula seguente (6.1):

$$Dev.\% = 100 \cdot \frac{P_{exp} - P_{cal}}{P_{exp}} \quad (6.1)$$

Mentre, per calcolare la deviazione relativa assoluta media della pressione, si utilizza la seguente formula (6.2):

$$AARD(\%) = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{P_{exp,i} - P_{cal,i}}{P_{exp,i}} \right| \quad (6.2)$$

dove:

- $P_{exp}$  è la pressione sperimentale determinata durante le prove in kPa;
- $P_{cal}$  è la pressione calcolata con l'equazione di Peng-Robinson in kPa;
- $N$  è il numero di dati sperimentali.

### 6.5.1 Confronto con l'equazione di Peng-Robinson nella zona bifase applicando il Flash Method

Di seguito vengono confrontati i risultati sperimentali della zona bifase liquido-vapore con i valori determinati tramite l'equazione di Peng-Robinson, utilizzando il Flash Method. Di seguito, per ogni carica, sarà riportata una tabella dove verranno definiti i valori delle deviazioni percentuali e delle pressioni calcolate con l'equazione di stato, inoltre saranno riportati i valori di  $z_{1exp}$  (composizione complessiva del primo componente),  $x_{1cal}$  (frazione molare del primo componente fase liquida) e  $y_{1cal}$  (frazione molare del primo componente fase vapore). È riportato, inoltre, un grafico, per ogni carica, che rappresenta l'andamento delle pressioni sperimentali e quelle calcolate con l'equazione di Peng-Robinson.

### 6.5.1.1 Carica 3

Tabella 6.22 - Pressioni calcolate, deviazione percentuale,  $z_{1exp}$ ,  $x_{1cal}$  e  $y_{1cal}$  (carica 3)

$T[K]$	$P_{exp}[kPa]$	$z_{1exp}$	$P_{calc}[kPa]$	$Dev.%(kPa)$	$AARD(\%)$	$x_{1cal}$	$y_{1cal}$
228,15	611,7	0,1429	610,7	1,0076	0,1647	0,0953	0,1619

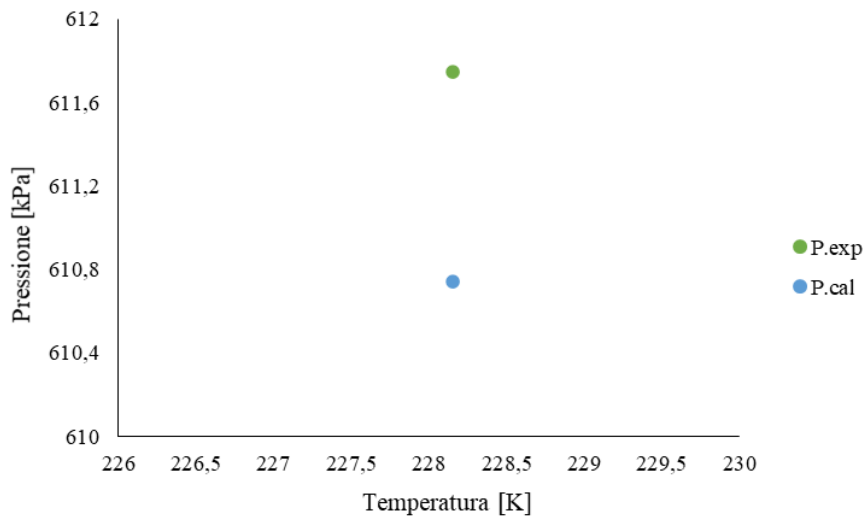


Figura 6.8 - Confronto tra pressione sperimentale e quella calcolata con l'equazione (carica 3)

### 6.5.1.2 Carica 4

Tabella 6.23 - Pressioni calcolate, deviazione percentuale,  $z_{1exp}$ ,  $x_{1cal}$  e  $y_{1cal}$  (carica 4)

$T[K]$	$P_{exp}[kPa]$	$z_{1exp}$	$P_{calc}[kPa]$	$Dev.%(kPa)$	$AARD(\%)$	$x_{1cal}$	$y_{1cal}$
228,15	735,9	0,5003	742,2	-6,2438	0,8485	0,3949	0,5075

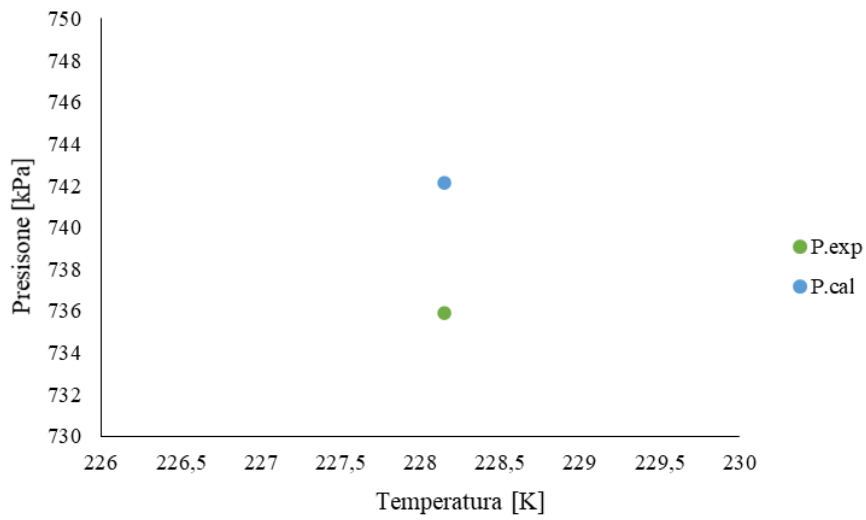


Figura 6.9 - Confronto tra pressione sperimentale e quella calcolata con l'equazione (carica 4)



### 6.5.1.3 Carica 5

Tabella 6.24 - Pressioni calcolate, deviazione percentuale,  $z_{1exp}$ ,  $x_{1cal}$  e  $y_{1cal}$  (carica 5)

$T[K]$	$P_{exp}[kPa]$	$z_{1exp}$	$P_{calc}[kPa]$	$Dev.%(kPa)$	$AARD(\%)$	$x_{1cal}$	$y_{1cal}$
231,15	685,4	0,1473	682,1	3,2743	0,4777	0,0983	0,1649
233,15	733,7	0,1473	730,6	3,1233	0,4257	0,0964	0,1609
238,15	857,2	0,1473	862,9	-5,7866	0,6751	0,0916	0,1511

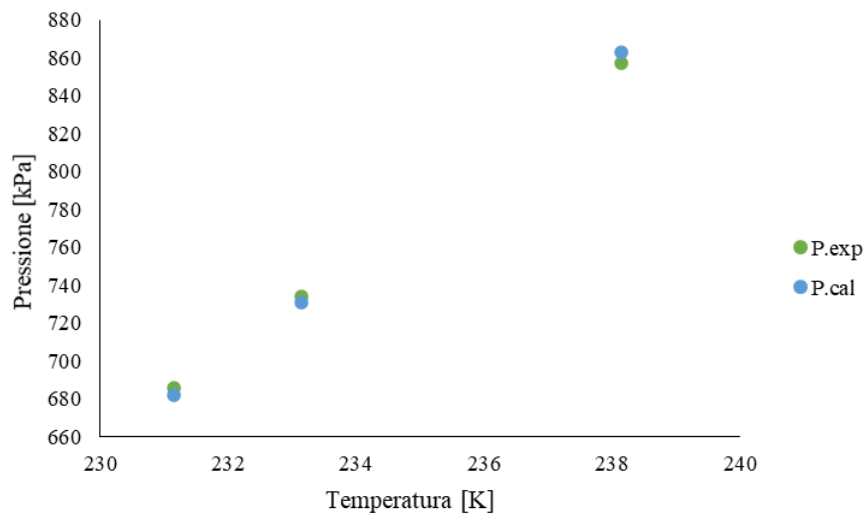


Figura 6.10 - Confronto tra pressione sperimentale e quella calcolata con l'equazione (carica 5)

Eseguendo un confronto tra le tre cariche studiate, è possibile osservare l'andamento delle pressioni, nell'intervallo di temperatura imposto, nella figura sotto riportata (figura 6.11). La pressione varia tra un valore minimo di 611,7 kPa ottenuto per la terza carica ed un valore massimo di 857,2 kPa ottenuto per la quinta carica.

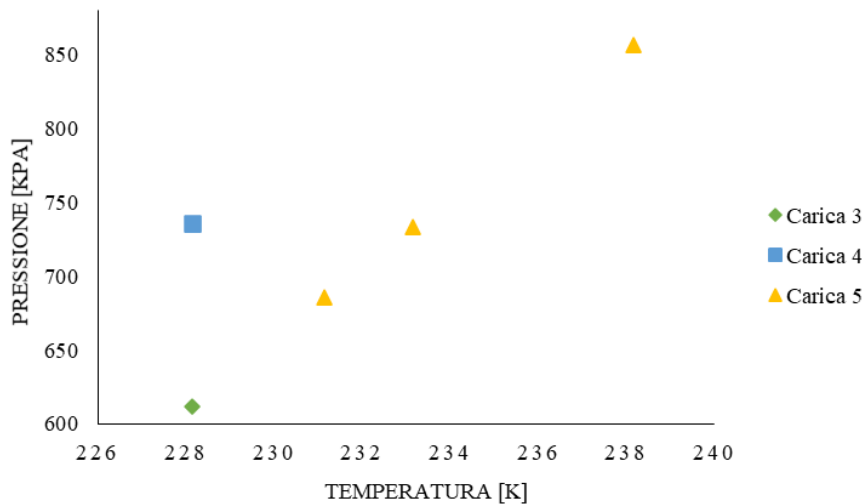


Figura 6.11 - Grafico  $p$ - $T$  delle tre cariche nella zona bifase liquido-vapore

Sono stati comparati i valori determinati nella zona bifase liquido-vapore e quelli determinati con l'equazione di stato di Peng-Robinson, utilizzando il Flash Method, ottenendo i grafici  $p$ - $T$ , mostrati precedentemente, e le deviazioni percentuali per ogni singola carica. Di seguito si riportano gli andamenti degli scarti percentuali per le tre cariche, riuniti in un unico grafico (figura 6.12).

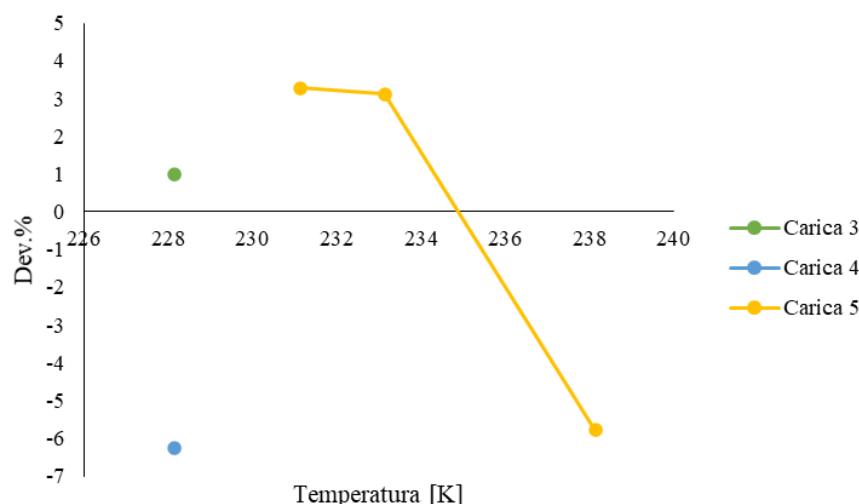


Figura 6.12 - Deviazione percentuale delle tre cariche

Come già definito in precedenza, per tale studio è stato utilizzato un unico coefficiente di interazione binaria per tutte e cinque le cariche. È possibile definire una deviazione percentuale media di 0,16% per la terza carica, 0,85% per la quarta carica e 0,53% per la quinta carica. Nella quinta composizione è possibile determinare il maggior discostamento, con un valore comunque reputato piuttosto basso e quindi accettabile. Quindi tra i valori determinati sperimentalmente e quelli determinati con l'equazione di Peng-Robinson, applicando il Flash Method, si osservano degli scostamenti molto limitati, dovuti presumibilmente alle incertezze degli strumenti di misura, come ad esempio la bilancia o gli strumenti per la rilevazione della pressione.

## 6.5.2 Confronto con l'equazione di Peng-Robinson nella zona del vapore surriscaldato

Di seguito vengono confrontati i risultati sperimentali della zona del vapore surriscaldato con i valori determinati tramite l'equazione di Peng-Robinson. Di seguito, per ogni carica, sarà riportata una tabella dove verranno definiti i valori delle deviazioni percentuali e delle pressioni calcolate con l'equazione di stato, e due grafici, che rappresenteranno, rispettivamente, l'andamento delle pressioni sperimentali e quelle calcolate con l'equazione di Peng-Robinson, e le deviazioni percentuali.

## 6.5.2.1 Carica 1

Tabella 6.25 - Pressioni calcolate e deviazione percentuale (carica 1)

<i>T</i> [K]	<i>Volume molare</i> [m <sup>3</sup> /mol]	<i>Frazione</i> molare	<i>P<sub>exp</sub></i> [kPa]	<i>P<sub>cal</sub></i> [kPa]	<i>Dev.%</i>	<i>AARD</i> (%)
228,15	4,3919	0,5666	404,5	406,4	-0,4706	0,4706
233,15	4,3928	0,5666	414,7	416,2	-0,3627	0,3627
238,15	4,3938	0,5666	425,1	426,0	-0,2245	0,2245
243,15	4,3948	0,5666	435,1	435,8	-0,1550	0,1550
248,15	4,3957	0,5666	445,3	445,5	-0,0528	0,0528
253,15	4,3967	0,5666	455,1	455,3	-0,0440	0,0440
258,15	4,3977	0,5666	465,2	465,0	0,0249	0,0249
263,15	4,3986	0,5666	475,2	474,8	0,0916	0,0916
268,15	4,3996	0,5666	485,1	484,5	0,1307	0,1307
273,15	4,4006	0,5666	495,1	494,2	0,1726	0,1726
278,15	4,4015	0,5666	505,1	503,9	0,2351	0,2351
283,15	4,4025	0,5666	514,4	513,6	0,1488	0,1488
288,15	4,4035	0,5666	524,4	523,3	0,2039	0,2039
293,15	4,4044	0,5666	534,2	533,0	0,2246	0,2246
298,15	4,4054	0,5666	544,2	542,7	0,2782	0,2782
303,15	4,4064	0,5666	553,9	552,3	0,2790	0,2790

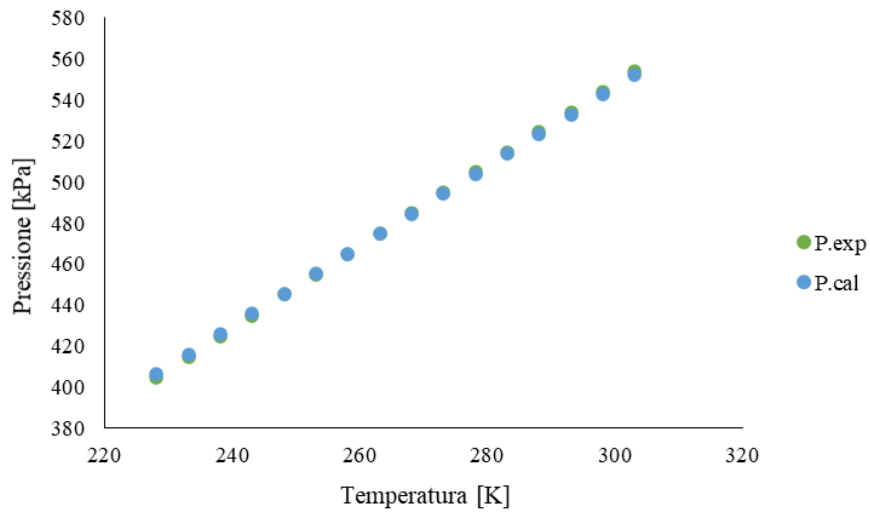


Figura 6.13 - Confronto tra pressione sperimentale e quella calcolata con l'equazione (carica 1)

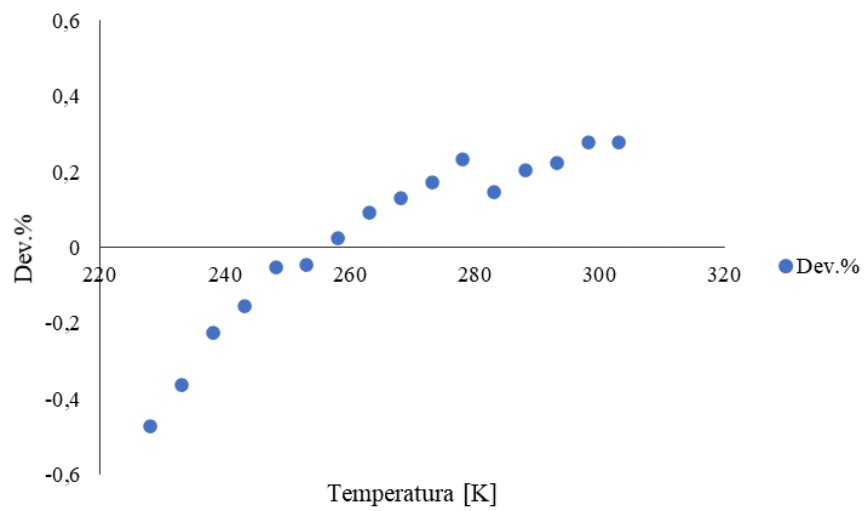


Figura 6.14 - Deviazioni percentuali tra pressione sperimentale e quella calcolata con l'equazione (carica 1)

## 6.5.2.2 Carica 2

Tabella 6.26 - Pressioni calcolate e deviazione percentuale (carica 2)

<i>T</i> [K]	<i>Volume molare</i> [m <sup>3</sup> /mol]	<i>Frazione</i> <i>molare</i>	<i>P<sub>exp</sub></i> [kPa]	<i>P<sub>cal</sub></i> [kPa]	<i>Dev.%</i>	<i>AARD</i> (%)
233,15	2,9893	0,3323	585,4	588,2	-0,4741	0,4741
238,15	2,9900	0,3323	601,5	602,9	-0,2398	0,2398
243,15	2,9906	0,3323	617,1	617,6	-0,0848	0,0848
248,15	2,9913	0,3323	632,5	632,4	0,0271	0,0271
253,15	2,9919	0,3323	648,3	647,0	0,1946	0,1946
258,15	2,9926	0,3323	663,4	661,7	0,2468	0,2468
263,15	2,9933	0,3323	677,9	676,4	0,2305	0,2305
268,15	2,9939	0,3323	693,6	691,0	0,3688	0,3688
273,15	2,9946	0,3323	708,6	705,6	0,4233	0,4233
278,15	2,9952	0,3323	723,8	720,2	0,4881	0,4881
283,15	2,9959	0,3323	738,2	734,8	0,4506	0,4506
288,15	2,9965	0,3323	753,2	749,4	0,5050	0,5050
293,15	2,9972	0,3323	767,2	764,0	0,4158	0,4158
298,15	2,9979	0,3323	782,5	778,5	0,5086	0,5086
303,15	2,9985	0,3323	797,6	793,0	0,5791	0,5791

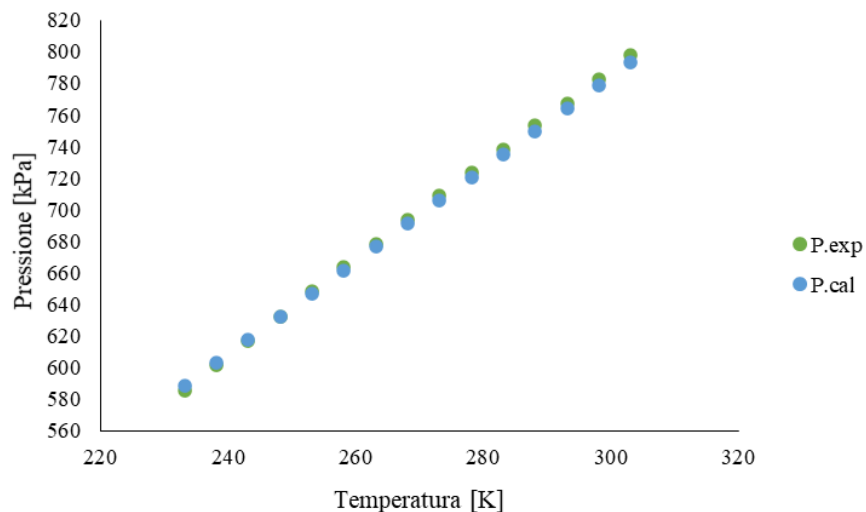


Figura 6.15 - Confronto tra pressione sperimentale e quella calcolata con l'equazione (carica 2)

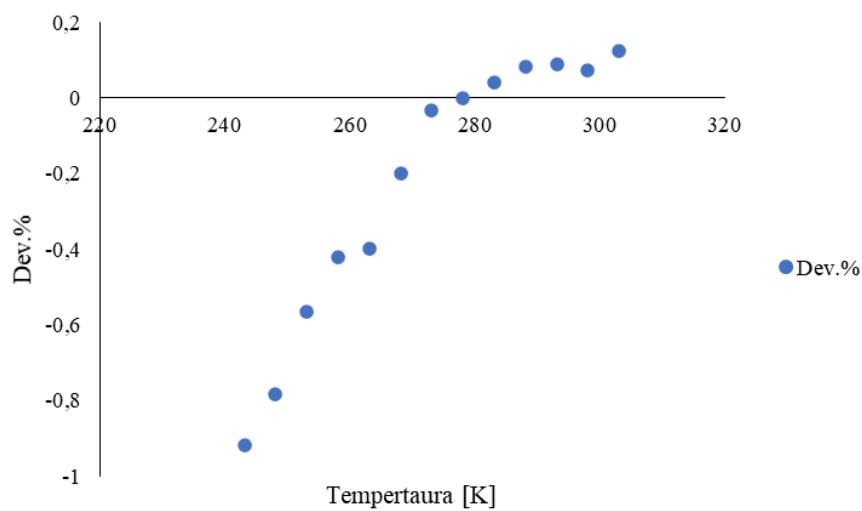


Figura 6.16 - Deviazioni percentuali tra pressione sperimentale e quella calcolata con l'equazione (carica 2)

### 6.5.2.3 Carica 3

Tabella 6.27 - Pressioni calcolate e deviazione percentuale (carica 3)

<i>T[K]</i>	<i>Volume molare [m<sup>3</sup>/mol]</i>	<i>Frazione molare</i>	<i>P<sub>exp</sub>[kPa]</i>	<i>P<sub>cal</sub>[kPa]</i>	<i>Dev.%</i>	<i>AARD(%)</i>
243,15	1,9773	0,1429	868,7	876,7	-0,9198	0,9198
248,15	1,9778	0,1429	892,9	899,9	-0,7846	0,7846
253,15	1,9782	0,1429	917,8	923,0	-0,5648	0,5648
258,15	1,9786	0,1429	942,1	946,1	-0,4205	0,4205
263,15	1,9791	0,1429	965,3	969,2	-0,3982	0,3982
268,15	1,9795	0,1429	990,2	992,2	-0,1997	0,1997
273,15	1,9799	0,1429	1014,8	1015,2	-0,0325	0,0325
278,15	1,9804	0,1429	1038,1	1038,1	-0,0011	0,0011
283,15	1,9808	0,1429	1061,5	1061,0	0,0404	0,0404
288,15	1,9813	0,1429	1084,8	1083,9	0,0832	0,0832
293,15	1,9817	0,1429	1107,7	1106,7	0,0901	0,0901
298,15	1,9821	0,1429	1130,4	1129,6	0,0717	0,0717
303,15	1,9826	0,1429	1153,8	1152,3	0,1244	0,1244



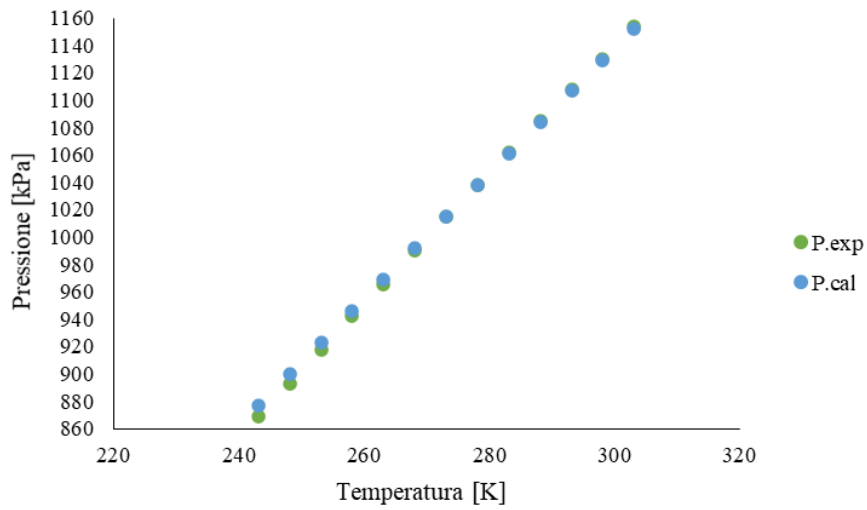


Figura 6.17 - Confronto tra pressione sperimentale e quella calcolata con l'equazione (carica 3)

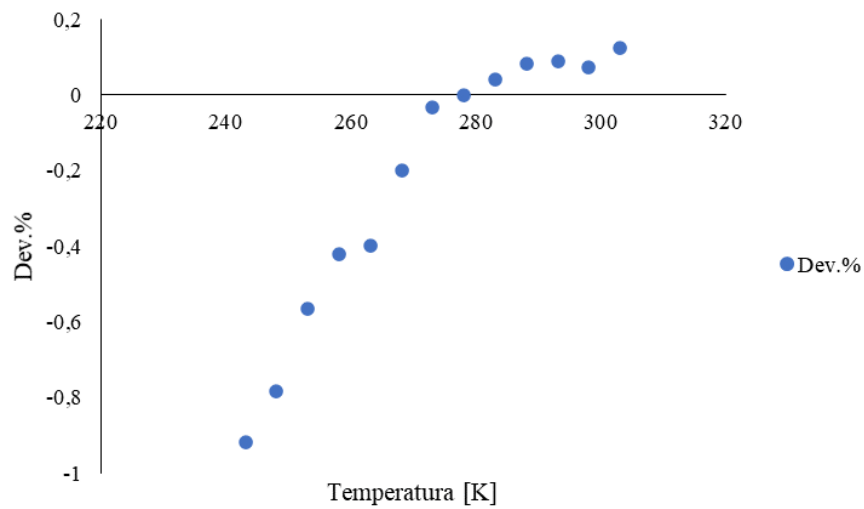


Figura 6.18 - Deviazioni percentuali tra pressione sperimentale e quella calcolata con l'equazione (carica 3)

## 6.5.2.4 Carica 4

Tabella 6.28 - Pressioni calcolate e deviazione percentuale (carica 4)

<i>T[K]</i>	<i>Volume molare [m<sup>3</sup>/mol]</i>	<i>Frazione molare</i>	<i>P<sub>exp</sub>[kPa]</i>	<i>P<sub>cal</sub>[kPa]</i>	<i>Dev.%</i>	<i>AARD(%)</i>
<b>238,15</b>	2,1089	0,5003	822,8	830,7	-0,9653	0,9653
<b>243,15</b>	2,1093	0,5003	845,8	852,0	-0,7379	0,7379
<b>248,15</b>	2,1098	0,5003	868,2	873,3	-0,5836	0,5836
<b>253,15</b>	2,1102	0,5003	890,5	894,6	-0,4543	0,4543
<b>258,15</b>	2,1107	0,5003	913,0	915,8	-0,3034	0,3034
<b>263,15</b>	2,1112	0,5003	934,8	937,0	-0,2368	0,2368
<b>268,15</b>	2,1116	0,5003	957,0	958,1	-0,1149	0,1149
<b>273,15</b>	2,1121	0,5003	978,8	979,2	-0,0467	0,0467
<b>278,15</b>	2,1126	0,5003	1000,3	1000,3	0,0000	0,0000
<b>283,15</b>	2,1130	0,5003	1022,0	1021,4	0,0533	0,0533
<b>288,15</b>	2,1135	0,5003	1043,4	1042,5	0,0887	0,0887
<b>293,15</b>	2,1140	0,5003	1064,8	1063,5	0,1263	0,1263
<b>298,15</b>	2,1144	0,5003	1086,1	1084,5	0,1539	0,1539
<b>303,15</b>	2,1149	0,5003	1106,7	1105,4	0,1175	0,1175

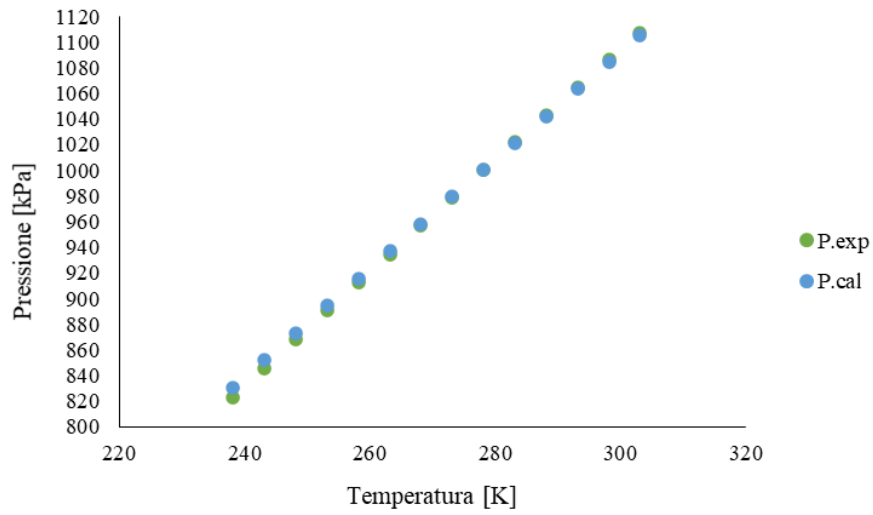


Figura 6.19 - Confronto tra pressione sperimentale e quella calcolata con l'equazione (carica 4)

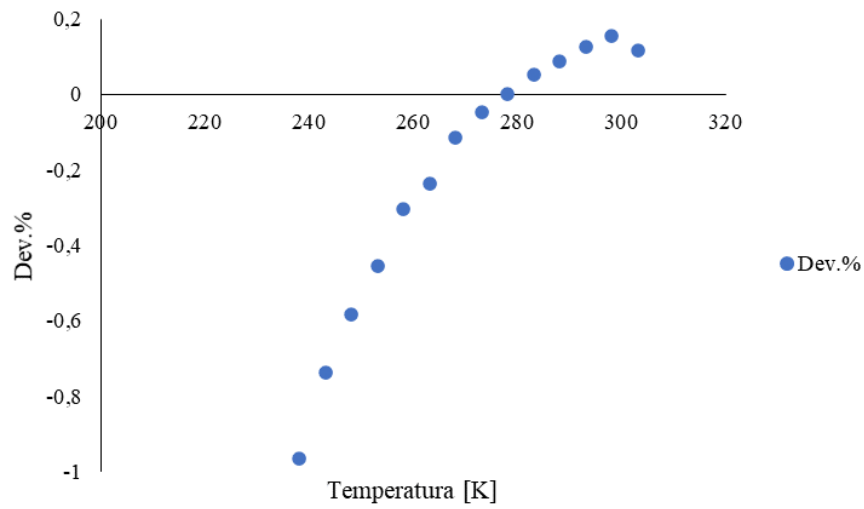


Figura 6.20 - Deviazioni percentuali tra pressione sperimentale e quella calcolata con l'equazione (carica 4)

## 6.5.2.5 Carica 5

Tabella 6.29 - Pressioni calcolate e deviazione percentuale (carica 5)

<i>T</i> [K]	<i>Volume molare</i> [m <sup>3</sup> /mol]	<i>Frazione</i> <i>molare</i>	<i>P<sub>exp</sub></i> [kPa]	<i>P<sub>cal</sub></i> [kPa]	<i>Dev.%</i>	<i>AARD</i> (%)
243,15	1,8265	0,1473	929,2	937,2	-0,8613	0,8613
248,15	1,8269	0,1473	956,9	962,5	-0,5820	0,5820
253,15	1,8273	0,1473	984,3	987,7	-0,3463	0,3463
258,15	1,8277	0,1473	1011,0	1012,9	-0,1890	0,1890
263,15	1,8281	0,1473	1037,5	1038,0	-0,0573	0,0573
268,15	1,8285	0,1473	1063,6	1063,2	0,0458	0,0458
273,15	1,8289	0,1473	1089,6	1088,2	0,1275	0,1275
278,15	1,8293	0,1473	1115,7	1113,3	0,2194	0,2194
283,15	1,8297	0,1473	1141,3	1138,2	0,2635	0,2635
288,15	1,8301	0,1473	1166,8	1163,2	0,3094	0,3094
293,15	1,8305	0,1473	1192,1	1188,1	0,3369	0,3369
298,15	1,8309	0,1473	1217,6	1213,0	0,3841	0,3841
303,15	1,8314	0,1473	1242,9	1237,8	0,4135	0,4135

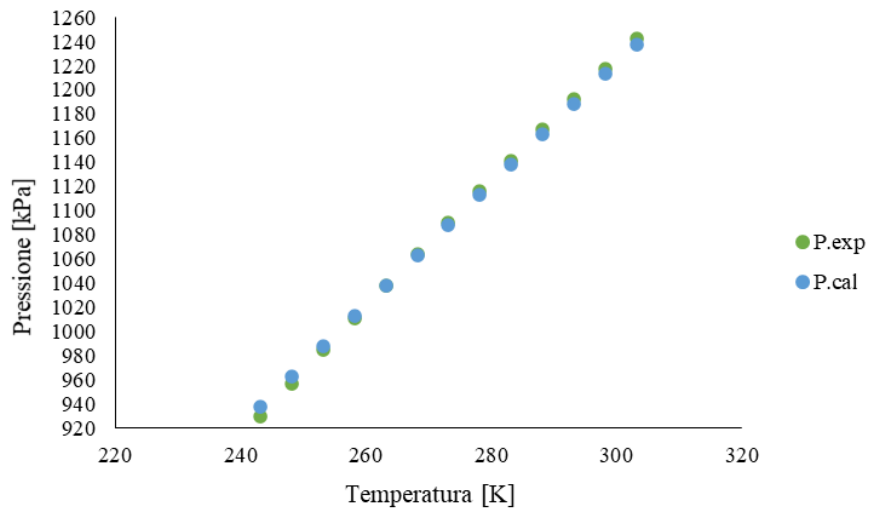


Figura 6.21 - Confronto tra pressione sperimentale e quella calcolata con l'equazione (carica 5)

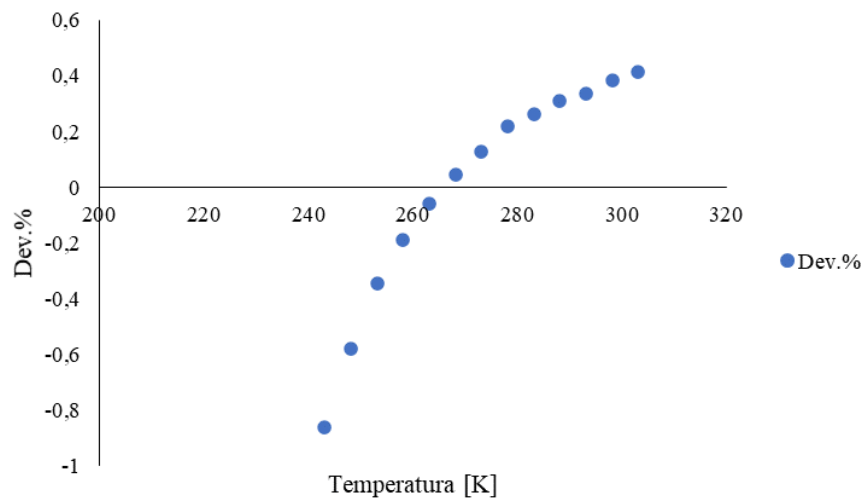


Figura 6.22 - Deviazioni percentuali tra pressione sperimentale e quella calcolata con l'equazione (carica 5)

Eseguendo un confronto tra le cinque cariche studiate, è possibile osservare l'andamento delle pressioni, nell'intervallo di temperatura imposto, nella figura sotto riportata (figura 6.23). La pressione varia tra un valore minimo di 404,4 kPa ottenuto per la seconda carica ed un valore massimo di 1242,9 kPa ottenuto per la quinta carica.

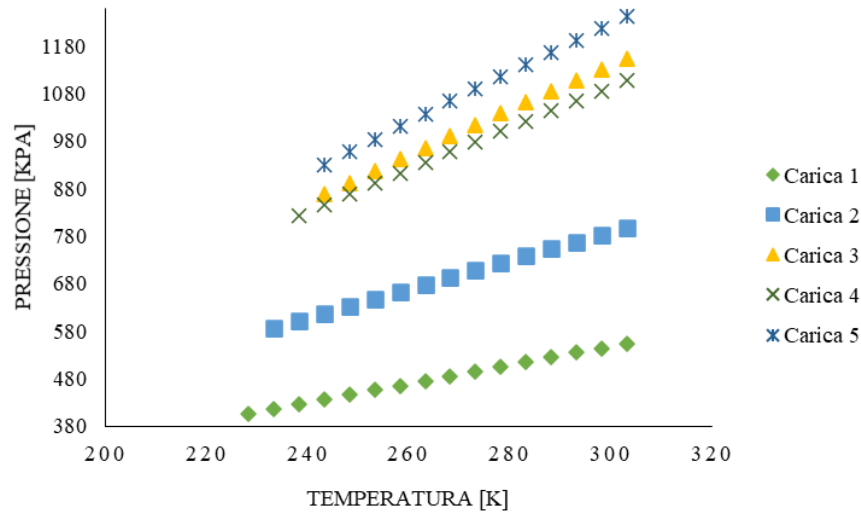


Figura 6.23 - Grafico  $p$ - $T$  delle cinque cariche nella zona del vapore surriscaldato

Sono stati comparati i valori determinati nella regione di vapore surriscaldato e quelli determinati con l'equazione di stato di Peng-Robinson, ottenendo i grafici  $p$ - $T$  e degli scarti percentuali, mostrati precedentemente. Di seguito si riportano gli andamenti degli scarti percentuali per le cinque cariche, riuniti in un unico grafico (figura 6.24).

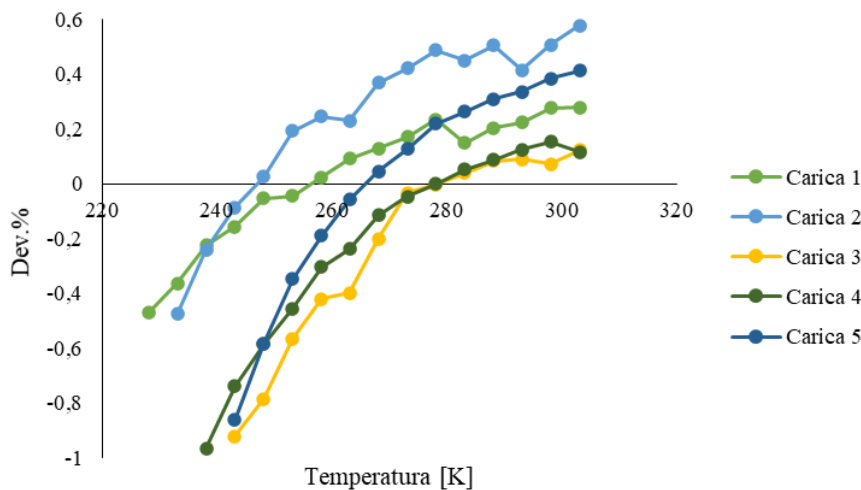


Figura 6.24 - Deviazione percentuale delle cinque cariche

Come già definito in precedenza, per tale studio è stato utilizzato un unico coefficiente di interazione binaria per tutte e cinque le cariche. È possibile definire una deviazione percentuale media di 0,19% per la prima carica, 0,35% per la seconda carica, 0,29% per la terza carica, 0,28% per la quarta carica e 0,32% per la quinta carica. Nella quinta composizione è possibile determinare il maggior discostamento, che determina un errore percentuale compreso tra -0,86% e 0,41%, valore comunque reputato piuttosto basso e quindi accettabile. Quindi tra i valori determinati sperimentalmente e quelli determinati con l'equazione di Peng-Robinson si osservano degli scostamenti molto limitati, dovuti presumibilmente alle incertezze degli strumenti di misura, come ad esempio la bilancia o gli strumenti per la rilevazione della pressione.

## 7 Conclusioni

---

In questa tesi è stata studiata una miscela di refrigeranti composta da R1132a + R744, con l'obiettivo di misurarne e valutarne le proprietà termodinamiche, così da favorire la sua sperimentazione e la sua applicazione. L'analisi è stata condotta mediante un apparato di misura isocorico, analizzando il comportamento della miscela nella regione bifase liquido-vapore e nella zona del vapore surriscaldato, per tutte e cinque le composizioni di miscela. In questo ultimo capitolo sono analizzati i risultati ottenuti per le cinque cariche di miscela eseguite durante lo studio, sia nella zona bifase liquido-vapore che nella zona di vapore surriscaldato. Esaminando gli andamenti ottenuti, è possibile affermare che i dati sperimentali definiti in questa tesi sono accurati nel range di temperatura imposto e le deviazioni percentuali calcolate sono relativamente basse.

Di conseguenza, è possibile concludere affermando che, grazie ai piccoli scostamenti rilevati, il comportamento reale della miscela composta da R1132a + R744 viene approssimato in maniera accurata dall'equazione di stato di Peng-Robinson, quando è utilizzato un coefficiente di interazione binaria, determinato da dati sperimentali. Quindi, grazie ai limitati scostamenti tra i valori determinati sperimentalmente e quelli determinati dall'equazione di Peng-Robinson, è possibile impiegare tale equazione per determinare le proprietà termofisiche della miscela studiata.

I risultati ottenuti, che possono quindi essere considerati accurati, prefigurano possibili futuri sviluppi in ambito di ricerca.



# Bibliografia

---

- [1] “Fourth Generation refrigerants”, Aermec
- [2] (M.O. McLinden, M.L. Huber,R) Evolution of refrigerants, J. Chem. (2020).
- [3] Regulation (eu) no 517/2014 of the european parliament and of the council of 16 April 2014 on fluorinated greenhouse gases and repealing Regulation (EC) No 842/2006.
- [4] F. Polonara, L. Kuijpers, R. Peixoto, Potential impacts of the Montreal protocol Kigali Amendment to the choice of refrigerant alternatives, Int J Heat Technol 35 (2017).
- [5] R. Low. Evaluation of potential use of R1132A as a refrigerant blend component. In 1st IIR international conference on the application of HFO refrigerants, Birmingham, 2018.
- [6] “Designation and classification of refrigerants, ASHRAE International Code of Refrigerating Fluids”, Interfred.
- [7] United Nations. Montreal protocol on substances that deplete the ozone layer, 1987.
- [8] “HFO: fourth generation refrigerants”, Interfred.
- [9] ASHRAE Standard. “Standard 34-2010. Designation and safety classification of refrigerants. Standard, American Society of Heating”. In: Refrigeration, and Air-Conditioning Engineers, Inc., Atlanta, GA (2010).
- [10] James M Calm. “The next generation of refrigerants–Historical review, considerations, and outlook”. In: international Journal of Refrigeration 31.7 (2008).
- [11] R. Downing. “Development of chlorofluorocarbon refrigerants”. In: ASHRAE transactions 90.2 (1984).
- [12] Montreal Protocol. “Montreal protocol on substances that deplete the ozone layer”. In: Washington, DC: US Government Printing Office 26 (1987).
- [13] Safety classification, toxicity and flammability, Interfred.
- [14] “Mixtures of refrigerants: composition, GWP, glide”, Interfred.

- [15] Leelananda Rajapaksha, “Influence of special attributes of zeotropic refrigerant mixtures on design and operation of vapour compression refrigeration and heat pump systems” *Energy Conversion and Management* 48 (2007).
- [16] G. Venkatarathnam, Girish Mokashi and S. Srinivasa Murthy, “Occurrence of pinch points in condensers and evaporators for zeotropic refrigerant mixtures”.
- [17] “The hole of the ozone-pollutants”, Ecoage.
- [18] Barbara J Finlayson-Pitts and James N Pitts Jr. *Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments, and applications*. Elsevier, 1999.
- [19] *Thermophysical properties of environmentally friendly refrigerants and their blends: a theoretical and experimental study*, Sebastiano Tomassetti.
- [20] Pavel Makhnatch and Rahmatollah Khodabandeh. “The role of environmental metrics (GWP, TEWI, LCCP) in the selection of low GWP refrigerant”. (2014).
- [21] “Convenzione di Vienna per la protezione dello strato dell’ozono”, N.L 297/10, *Gazzetta ufficiale delle Comunità europee* 31/10/88.
- [22] “Protocollo di Montreal sulle sostanze che riducono lo strato di ozono”, L 297/21, *Gazzetta ufficiale delle Comunità europee*.
- [23] Veerabhadran Ramanathan. *Greenhouse effect due to chlorofluorocarbons: Climatic implications*. Science.
- [24] OMM (2018) *Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2018*.
- [25] “Emendamento al Protocollo di Montreal sulle sostanze che riducono lo strato di ozono, adottato a Kigali”, 15 ottobre 2016.
- [26] “Il Protocollo di Kyoto”, MEMO/03/154, Bruxelles, *Gazzetta ufficiale delle Comunità europee*, 23 luglio 2003.
- [27] “L’accordo di Parigi”, United Nation, *Climate change, Convenzione quadro delle Nazioni Unite sui cambiamenti climatici*.
- [28] Regolamento (UE) n. 517/2014 del parlamento europeo e del consiglio del 16 aprile 2014 sui gas fluorurati a effetto serra e che abroga il regolamento (CE) n. 842/2006, *Gazzetta ufficiale dell’Unione europea*.
- [29] M.O. McLinden, M.L. Huber, R) *Evolution of refrigerants*, *J. Chem.* (2020).

- [30] A. Mota-Babiloni, M.M. Joybari, J. Navarro-Esbri, C. Mateu-Royo, Á. Bar- ragán-Cervera, M. Amat-Albuixech, F. Molés, Ultralow-temperature refrigeration systems: Configurations and refrigerants to reduce the environmental impact (2020).
- [31] R. Low, Evaluation of potential use of R-1132a as a Refrigerant blend component, in: Proc. 1st IIR Int. Conf. Appl. HFO Refrig., Birmingham, UK, 2018.
- [32] “Fluid Phase Equilibria - Saturated pressure and vapor-phase pvT measurements of 1,1-difluoroethene (R1132a)”, Sebastiano Tomassetti, Giovanni Di Nicola.
- [33] “Scheda di sicurezza Difluoroetilene 1,1- (R1132a)” – Scheda Nr: AL\_046 Air liquide s.a., 75 Quai d’Orsay, Paris France.
- [34] “R744: an ecological refrigerant gas”, industria AirLiquide.
- [35] <https://www.treccani.it/enciclopedia/anidride-carbonica>.
- [36] “The new refrigerant gases: from HFCs to carbon dioxide”, ExpoClima.
- [37] “CO<sub>2</sub> refrigerant gas - Carbon dioxide”, Interfred.
- [38] “Scheda di sicurezza Anidride carbonica R744” – Scheda Nr: AL\_018 Air liquide s.a., 75 Quai d’Orsay, Paris France
- [39] Scheda dati di sicurezza Anidride Carbonica, conforme al Regolamento (CE) n° 1907/2006 (REACH) con la modifica Regolamento (UE) 2015/830.
- [40] Leonidas Constantinou, Rafiqul Gani, John P. O’Connell, “Estimation of the acentric factor and the liquid molar volume at 298 K using a new group contribution method” Fluid Phase Equilibria (1995).
- [41] “Virial equation - equation of state for ideal gases”, chemistry.
- [42] Murdock, James W. (1993), Meccanica dei fluidi.
- [43] Peng, DY; Robinson, DB (1976). "Una nuova equazione di stato a due costanti". Chimica Industriale e Ingegneria: Fondamenti.
- [44] M. Bertocco, Università di Padova, Facoltà di Ingegneria, “Introduzione a LabVIEW”.
- [45] Equilibrio liquido-vapore, wikipedia.
- [46] 1998, Vapor-Liquid-Equilibrium\_VLE. properties of R-32qR-134a system derived from isochoric measurements, G. Di Nicola a, G. Giuliani a, G. Passerini a, F. Polonara, R. Stryjek b.