



UNIVERSITÀ POLITECNICA DELLE MARCHE  
FACOLTÀ DI INGEGNERIA

---

Corso di Laurea Triennale in Ingegneria Edile

**STUDIO DELL'EQUILIBRIO DI FASE SOLIDO-LIQUIDO  
DELLA MISCELA R23+R1234ze(E)**

**ANALISIS OF THE SOLID-LIQUID EQUILIBRIUM OF  
R23+R1234ze(E) BINARY SISTEM**

*Relatore:*

***Dott. Giovanni Di Nicola***

*Correlatore:*

***Ing. Sebastiano Tomassetti***

*Tesi di Laurea di:*

***Bianconi Sofia***

*A.A 2019/2020*



# Indice

<b>Introduzione</b> .....	1
<b>1. Capitolo 1 – I refrigeranti e l’ambiente</b>	
1.1. Classificazione dei refrigeranti.....	3
1.2. Cenni storici.....	8
1.3. Impatto ambientale dei refrigeranti.....	10
1.3.1. Eliminazione dei CFC e HCF.....	11
1.3.2. Effetto Serra.....	12
1.3.3. Il Buco dell’Ozono.....	14
1.4. I trattati Internazionali.....	17
1.4.1. Il protocollo di Montreal.....	18
1.4.2. Il protocollo di Kyoto.....	19
1.4.3. L’accordo di Parigi e Kigali.....	20
1.4.4. Legislazione Europea.....	22
1.4.5. Legislazione Italiana.....	25
1.5. Proprietà termodinamiche dei fluidi R23.....	27
1.6. Proprietà termodinamiche dei fluidi R1234ze(E).....	29
<b>2. Capitolo 2 – Apparato di Misura SLE</b>	
2.1. Sistema di raffreddamento dell’apparato SLE.....	37
2.2. Sistema di riscaldamento dell’apparato SLE.....	41
2.3. Il fluido di raffreddamento: Azoto Liquido.....	42
2.3.1. Coibentazione.....	43
2.4. Circuito dell’aria compressa.....	44
2.4.1. Regolazione e controllo del flusso d’aria.....	46
2.5. Procedimento per la carica dell’impianto.....	48
2.6. Incertezza Sperimentali.....	50
2.6.1. Pico Data Logger.....	52

### **3. Capitolo 3 – Risultati sperimentali**

3.1. Misura dei fluidi puri R23.....	55
3.2. Misura dei fluidi puri R1234ze(E).....	57
3.3. Misura delle miscele: R23+R1234ze(E).....	59
3.4. Risultati finali.....	61

### **4. Conclusioni**

4.1. Osservazioni e conclusioni.....	64
--------------------------------------	----

<b>Bibliografia.....</b>	<b>66</b>
--------------------------	-----------

# INTRODUZIONE

In questa tesi vengono mostrate le misure sperimentali dell'equilibrio solido-liquido della miscela R23+R1234ze(E) attuate tramite un apparato sperimentale, il quale riesce a portare a solidificazione i refrigeranti studiati, controllando la pressione e la temperatura.

Nel mondo di oggi è di fondamentale importanza l'utilizzo di fluidi refrigeranti a basso impatto ambientale, per ridurre le emissioni di gas serra che contribuiscono al riscaldamento globale, e all'assottigliamento dello strato dell'ozono stratosferico.

Negli ultimi anni lo stato di salute del nostro pianeta è stato al centro dell'attenzione non solo tra gli addetti ai lavori, ma anche nell'opinione pubblica e politica mondiale. I cambiamenti climatici, provocati dallo sviluppo umano, prima osservabili a livello microscopico, si sono manifestati man mano sempre di più a livello macroscopico ed hanno creato preoccupazione tra gli esperti.

È da questa preoccupazione che le nazioni più sviluppate e ricche si sono accordate cercando, tramite dei trattati, di ridurre le proprie emissioni di sostanze inquinanti. Tra i vari trattati troviamo quello di Montreal (1988), quello di Kyoto (1997), di Parigi (2016) e Kigali (2017), i quali prevedono la riduzione e la definitiva eliminazione dei clorofluorocarburi (CFC) e degli idroclorofluorocarburi (HCFC).

Questi refrigeranti tradizionali sono, infatti, ritenuti i principali responsabili della distruzione dello strato di ozono stratosferico, il quale costituisce uno scudo protettivo nei confronti dei raggi ultravioletti, dannosi per la vita sulla Terra. Sono considerati distruttivi a causa della presenza del cloro, il quale reagendo con la molecola di ozono ne

provoca la scomposizione causando così l'assottigliamento del suo strato, con conseguente riduzione della sua funzione protettiva.

Per ridurre l'emissione di CFC e HCFC, si è cercato di trovare nuovi refrigeranti alternativi e non dannosi per l'ambiente. In un primo momento si è trovata una valida possibilità negli idrofluorocarburi (HFC), come ad esempio R23, R134a e R32, che sono risultati buoni sostituti dal punto di vista ingegneristico e migliori dal punto di vista ambientale in quanto non contengono cloro. Successivamente si è visto, però, che anche questo tipo di refrigerante contribuiva all'effetto serra.

Attualmente i fluidi di maggiore interesse nel campo del condizionamento e della refrigerazione sono le idrofluorolefine (HFO), come ad esempio R1234yf e R1234ze(E), che risultano essere potenzialmente buoni sostituti dei precedenti refrigeranti.

La ricerca di refrigeranti alternativi e di loro miscele compatibili con l'ambiente e con le esigenze ingegneristiche si inserisce nell'attività di ricerca svolta nel Dipartimento di Ingegneria Industriale e Scienze Matematiche dell'Università Politecnica delle Marche ed in particolar modo nel Laboratorio di Proprietà Termofisiche dei Fluidi, in cui il presente lavoro è stato realizzato.

# CAPITOLO 1

## I REFRIGERANTI E L'AMBIENTE

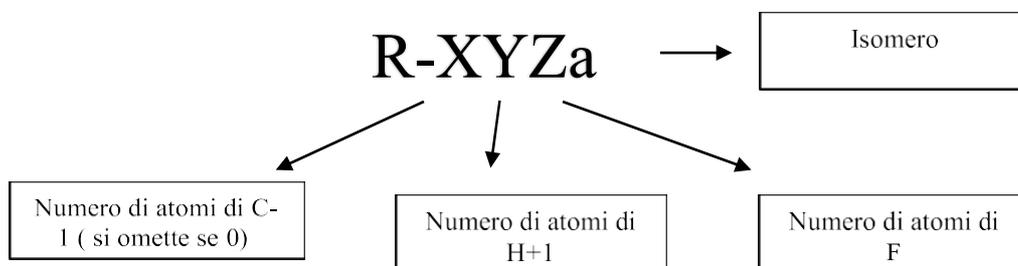
### 1.1. CLASSIFICAZIONE DEI REFRIGERANTI

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", successivamente rivista nel corso degli anni, fino ad una versione quai definitiva del 2007. [1]

I refrigeranti vengono classificati da una sigla identificativa che 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 (HCFC, HFC, HC, HFO, ecc.), la quale può essere utilizzata solo nelle pubblicazioni non tecniche.

Il suffisso è un numero che identifica il refrigerante ed è differente a seconda se trattiamo un liquido puro, una miscela, un composto organico oppure inorganico.

Per i derivati del metano, dell'etano e del propano il numero è ricavato nel seguente modo:



*Fig. 1.1 – Nomenclatura derivati del metano, etano, propano.*

Per i fluidi puri il suffisso è un numero di due o tre cifre il cui significato è il seguente:

-La prima cifra a destra indica il numero degli atomi di fluoro che compongono la molecola del refrigerante;

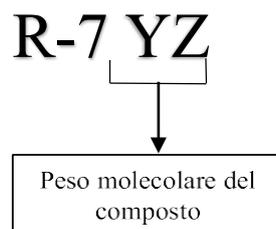
-La seconda cifra, partendo da destra, rappresenta il numero degli atomi di idrogeno aumentato di uno;

-La terza cifra (quando presente) sempre da destra, rappresenta il numero degli atomi di carbonio diminuito di uno: se essa è pari a zero, viene omessa;

Per determinare il numero degli atomi di cloro presenti, è necessario sottrarre la somma degli atomi di fluoro, di bromo e di idrogeno dal numero totale di atomi che sono legati chimicamente al carbonio. Essi sono in numero di 4 nei derivati del metano ( $\text{CH}_4$ ) e 6 nei derivati dell'etano ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ).

Per quanto riguarda i composti organici, essi vengono classificati con un numero appartenente alla serie 600, che viene assegnato secondo un ordine numerico.

Per i composti inorganici si assegna un numero appartenente alla serie 700, al quale è aggiunto il valore della massa molecolare del composto considerato:



*Fig. 1.2 – Nomenclatura composti inorganici*

ed infine per quanto riguarda miscele zeotropiche e azeotropiche, rispettivamente:



*Fig. 1.3 – Nomenclatura miscele zeotrope e azeotrope*

Dopo questa prima classifica generale, i refrigeranti vengono classificati in base ai loro requisiti ambientali, che si dividono in tipo globale e tipo locale.

Nei requisiti di tipo globale troviamo:

- Ozone Depletion Potential
- Global Warming Potential
- Total Equivalent Warming Impact

Questi indici esprimono il potenziale di distruzione della fascia di ozono; l'influenza diretta sull'effetto serra rispetto all'anidride carbonica e l'impatto indiretto globale del refrigerante.

I requisiti di tipo locale si dividono in due categorie:

- Tossicità
- Infiammabilità

Per quanto riguarda la prima categoria, possiamo quantificare il “limite di esposizione”, cioè la massima concentrazione in volume e in aria “non pericolose”. Il limite di esposizione professionale (TLV, TWA) è il valore medio nel tempo della concentrazione alla quale quasi tutti gli operatori possono essere esposti senza danni, giorno dopo giorno,

ad un normale ritmo lavorativo di otto ore giornaliere e quaranta ore settimanali.

I refrigeranti si dividono in due classi di tossicità:

- **Classe A:** refrigeranti per i quali non è rilevata tossicità a concentrazioni minori di 400 ppm (bassa tossicità)
- **Classe B:** refrigeranti per i quali risulta evidenza di tossicità a concentrazioni minori di 400 ppm (elevata tossicità)

Per quanto riguarda l'infiammabilità, invece, possiamo definire il "limite inferiore di infiammabilità" (LFL), il quale indica la concentrazione minima di refrigerante che è in grado di propagare la fiamma attraverso una miscela omogenea di fluido frigorifero ed aria, in determinate condizioni di temperatura e pressione. Possiamo suddividere i refrigeranti in 3 livelli di infiammabilità, indicandoli con numeri da "1" a "3":

1. non infiammabile: non propaga la fiamma in miscela con aria a  $18^{\circ}C$  e  $101\text{ kPa}$
2. infiammabile:  $LFL > 0.1\text{ kgm}^{-3}$  a  $18^{\circ}C$  e  $101\text{ kPa}$
3. altamente infiammabile:  $LFL \leq 0.1\text{ kgm}^{-3}$  a  $18^{\circ}C$  e  $101\text{ kPa}$ .

Se, ad esempio, ci troviamo di fronte a una sigla tipo "A2", essa ci indica che ci troviamo di fronte ad un refrigerante non tossico ed infiammabile.

I principali requisiti funzionali che stabiliscono l'attitudine di un fluido refrigerante a fornire buone prestazioni energetiche con impianti semplici, economici ed affidabili sono le seguenti proprietà termodinamiche:

- COP ciclo
- Temperatura critica
- Pressioni operative
- Temperatura di fine compressione
- Effetto frigorifero volumetrico

Altre proprietà di notevole importanza sono il comportamento dei refrigeranti con l'olio lubrificante, con l'acqua e la compatibilità con i materiali.

Per quanto riguarda il comportamento con l'acqua, i fluidi alogenati sono sfavorevoli, poiché l'acqua è poco solubile e quindi l'umidità presente nell'impianto al caricamento e quella che entra per difetti di tenuta, può ghiacciare bloccando la valvola di espansione. È quindi importante, in questi tipi di impianti, avere filtri essiccatori e indicatori di umidità; per fluidi frigorigeni come l'ammoniaca, l'acqua è solubile in tutte le proporzioni.

Non meno importante è la compatibilità con i materiali; Per esempio, l'ammoniaca è incompatibile con il rame e sue leghe, mentre i fluidi alogenati sono inerti con i metalli solitamente impiegati, ma sono buoni solventi e tendono a solubilizzare materie plastiche e la gomma naturale.

Inoltre, vengono anche considerate nella scelta di un refrigerante anche altre proprietà quali la conducibilità termica, la maneggiabilità ed il costo.

## 1.2. CENNI STORICI

I fluidi refrigeranti sono da lunghi anni oggetto di ricerca e studio.

Si pensa che il termine “refrigerare” sia stato usato per la prima volta attorno al 1550 da Blas Villafranca, di origine spagnola, nel suo trattato “methodus refrigerandi ex vocato salenitro vinum aquamque”: raffreddare mediante il salnitro, dunque, ossia nitrato di potassio. Poiché un tempo, si utilizzavano i Sali che, disciolti in acqua, creavano reazioni chimiche di tipo endotermico, assorbendo calore dall'esterno.

Nel 1773, uno scozzese, William Cullen, osservando dell'etere etilico che evaporava, producendo del freddo, realizza una macchina in cui si produceva del freddo mediante l'evaporazione dell'acqua portata a bassissime pressioni.

Cento anni dopo, circa, vennero approfondite le teorie sull'evaporazione dei liquidi, sui principi della termodinamica, sulle proprietà dei gas e sulla termometria grazie ai contributi di Boyle, Gay Lussac e Faraday, che Sadi Carnot formula la sua prima teoria sul ciclo frigorifero. [2]

Verso la fine dell'800 si svilupparono nuove tecnologie di refrigerazione: quella a compressione di vapore, quella ad assorbimento, quella ad espansione d'aria prima compressa e quella ad evaporazione d'acqua a bassissime pressioni.

I fluidi utilizzati sono tutti “naturali”: acqua, ammoniacca, anidride solforosa, anidride carbonica, etere etilico e metilico.

Proprio grazie all'ammoniaca la tecnologia a compressione di vapore prende il sopravvento sulle altre: siamo nei primi anni del '900.

Gli eteri vennero abbandonati perché infiammabili, come anche l'anidride carbonica a

causa delle sue alte pressioni di lavoro.

La pericolosità dell'utilizzo di tali fluidi spinse, negli anni '30 a proporre sul mercato nuovi refrigeranti che consentissero maggiore sicurezza d'uso.

A partire dal 1930 fanno la comparsa sul mercato i primi fluidi clorurati: il Freon 11, il Freon 12 e, via via negli anni, R22 e R502.

Da questo periodo si sono utilizzati fluidi con buone proprietà termodinamiche, non tossici e non infiammabili. Gli elementi chimici che hanno potuto garantire tali requisiti sono il cloro ed il fluoro che sono entrati a far parte in gran quantità nella composizione dei CFC e degli HCFC.

### **1.3. IMPATTO AMBIENTALE DEI REFRIGERANTI**

Negli anni, però, sono emersi i problemi del buco dell'ozono e dell'effetto serra, dovuti maggiormente all'utilizzo dei CFC, composti in maggior misura di cloro e fluoro.

È il 1974 quando due scienziati americani, Rowland e Molina, mostrarono la teoria secondo la quale il cloro agisce come elemento distruggitore nello strato di ozono atmosferico, il quale porta ad un assottigliamento di esso e quindi ad un'entrata maggiore dei raggi UV del sole. [3]

Già da diversi anni alcune sostanze sono state messe al bando proprio per le loro proprietà ozono lesive e per il loro elevato potere climalterante. È il caso dei CFC che in base al protocollo di Montreal sono vietati dal 1994 o degli HCFC già oggi in dismissione e il cui utilizzo è possibile solo se rigenerati fino a fine 2014.

Oggi a livello europeo, stando ai dati dell'Agenzia Europea per l'ambiente, le emissioni derivanti dai gas fluorurati (HFC) costituiscono circa il 2% delle emissioni totali di gas serra, con 84 milioni di tonnellate emesse nel 2010. Quantità destinate ad aumentare considerando che negli ultimi venti anni, si è registrato un aumento delle emissioni dei gas refrigeranti del 60% circa. La fonte principale di dispersione in atmosfera di queste sostanze è rappresentata dall'utilizzo e dal consumo negli impianti di refrigerazione e di condizionamento dell'aria.

Per contrastare questo fenomeno d'inquinamento è necessario ridurre le emissioni facendo in modo che gli impianti e apparecchiature siano controllate correttamente e che al termine del ciclo di vita, i gas siano conferiti nei centri di raccolta autorizzati.

### **1.3.1 ELIMINAZIONE DEI CFC E DEI HCFC**

Le esigenze ambientali richiedevano l'eliminazione del cloro per evitare di contribuire ulteriormente al danneggiamento dell'ozono.

Nel 1984 viene firmata la Convenzione di Vienna e nel 1987 il Protocollo di Montreal, primo accordo a livello internazionale che stabiliva la progressiva riduzione nel tempo dell'uso dei CFC fino ad una diminuzione del 50% della produzione e dei consumi entro il 1999. [2]

Nel 1990, alla conferenza di Londra, fu deciso di sospendere la produzione dei CFC entro il 2000.

Nel 1992, si svolge a Copenaghen la Riunione delle Parti aderenti al Protocollo di Montreal. In virtù degli allarmanti rapporti sullo stato dell'ozono atmosferico si decide di portare un emendamento al Protocollo in cui si anticipa il bando dei CFC e si indicano come sostanze lesive dell'ozono anche i refrigeranti HCFC.

Nel 1998, alla Conferenza mondiale di Kyoto, viene deciso di includere anche i refrigeranti HFC tra le sostanze responsabili dell'effetto serra.

Nel 2006 esce in Italia il DPR 147, che istituisce il libretto d'impianto ed il controllo periodico delle fughe negli impianti a CFC e HCFC.

### 1.3.2. EFFETTO SERRA

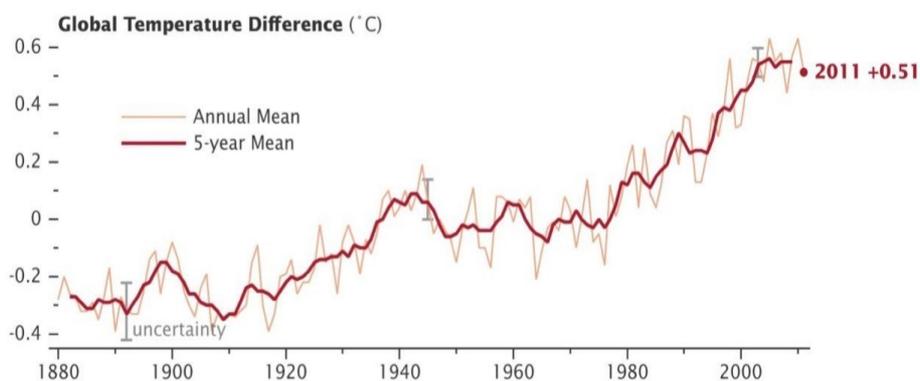
Il clima sta subendo delle variazioni in termini di composizione dell'atmosfera, data anche dall'influenza dell'attività umana, debita al riscaldamento domestico, l'attività industriale ed agricola che riversano nell'atmosfera grandi quantità di gas nocivi, tra i principali troviamo: vapore d'acqua (H<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>) e alcuni dei fluidi frigorigeni come CFC, HCFC, HFC.

Ci sono ancora molte incertezze su come il clima terrestre risponda a queste emissioni, rimane però che l'aumento della temperatura media terrestre sia un dato di fatto.

I gas serra presenti nell'atmosfera terrestre filtrano le radiazioni solari più nocive per la salute umana e ostacolano l'uscita delle radiazioni infrarosse, riuscendo a non disperdere totalmente il calore e mantenere la temperatura media.

Senza questo "effetto serra naturale", le temperature sarebbero molto più basse di quelle attuali e la vita, come la conosciamo ora, non sarebbe possibile.

Le concentrazioni di questi gas a effetto serra sono cresciute negli anni, dagli studi affrontati nel tempo è emerso che vi è una correlazione di tipo diretto tra l'aumento di gas serra e l'aumento della temperatura.



*Fig. 1.4 - Andamento differenza di temperatura media globale dal 1880 al 2011 [6].*

Per poter valutare il contributo di un qualsiasi fluido frigorigeno in base al suo potenziale di riscaldamento globale è stato definito l'indice GWP (Global Warming Potential), 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>.

$$GWP = \frac{\int_0^t NFR dt}{\int_0^t NFR_{CO_2} dt}$$

dove NRF indica il coefficiente di assorbimento nell'infrarosso del gas osservato e  $t$  indica l'orizzonte temporale su cui si va a fare l'integrazione. [4]

### 1.3.3. IL BUCO DELL'OZONO

L'altro grande problema che negli ultimi anni è stato al centro di discussioni tra gli scienziati è quello del buco dell'ozono, dovuto al progressivo assottigliarsi dello strato di ozono presente nella stratosfera, la quale assorbe il 100% dei raggi UVc e il 90% dei raggi UV<sub>B</sub>, le radiazioni ultraviolette più cariche di energia e più pericolose per la vita, mentre lascia passare le radiazioni UV<sub>A</sub> a bassa energia che contribuiscono al funzionamento dell'ecosistema. Questo gas è quindi fondamentale per garantire la vita sulla Terra, senza di esso ci sarebbero devastanti conseguenze sia per l'ambiente che per la nostra salute.

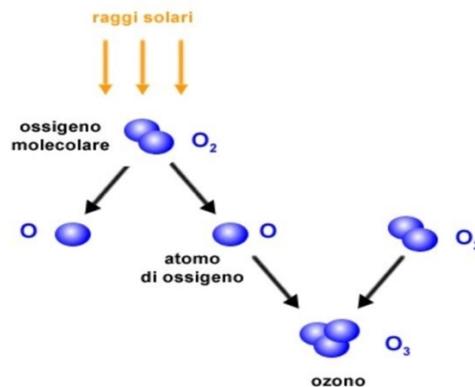
La storia dell'ozono ha radici molto lontane nel tempo, se ne iniziò a parlare già negli anni '70 definendo la molecola O<sub>3</sub> come un gas, solo nel 1840 venne definita come "ozono". Negli anni '30 si introdusse il concetto di "strato di ozono" con la teoria di Chapman, chiamato "ozonosfera", questa fascia protettiva si trova nella stratosfera a circa 20-30 chilometri di altezza dalla superficie terrestre. Successivamente degli anni, grazie anche all'aiuto di satelliti, vennero studiati approfonditamente le concentrazioni di ozono e di altri gas atmosferici. [5]

L'ozono è un gas di colore blu che si trova in natura allo stato gassoso. L'ossigeno molecolare (O<sub>2</sub>) si combina con un atomo di ossigeno (O) dando vita ad una molecola di ozono (O<sub>3</sub>), che assorbe le radiazioni solari con una lunghezza d'onda compresa fra 240 e 340 nm generando la fotolisi che libera un atomo e una molecola di ossigeno.



*Fig.1.5 - Molecola di Ozono*

Grazie ad una reazione fotochimica tra le molecole di ossigeno e i raggi solari, si forma continuamente nuovo ozono atmosferico che mantiene in costante equilibrio lo spessore della fascia di ozono.



*Fig.1.6 - Reazione tra le molecole di ossigeno e i raggi solari*

Gli scienziati hanno notato che lo strato di ozono si è assottigliato sempre di più, effetto dovuto sia per cause naturali, sia per cause antropiche. Gli agenti inquinanti rilasciati dalle industrie e dalle attività umane, entrando in contatto con i raggi ultravioletti si degradano e rilasciano nell'atmosfera atomi di cloro e bromo, in particolar modo:

- CFC: sono utilizzate come refrigeranti, solventi e propellenti. Questi composti chimici sono stati i primi a essere messi al bando dalla comunità internazionale.
- HCFC: sono composti chimici prodotti per sostituire i CFC dopo il divieto. Hanno un impatto minore sull'ozono atmosferico rispetto ai CFC. Tutta via sono comunque in grado di deteriorare la fascia di ozono
- Bromofluorocarburi: sono composti chimici contenenti atomi di bromo. Ha un impatto sull'ozono più alto rispetto agli stessi CFC.
- Metilcloroformio
- Tetracloruro di carbonio

Attualmente, quindi, il buco dell'ozono è ancora uno dei principali problemi ambientali sulla Terra. L'uomo ha già preso diverse decisioni per affrontarlo, tramite accordi internazionali firmati da tutti i paesi del mondo. Uno degli accordi più importanti è il Protocollo di Montreal, in vigore dal 1989.

## **1.4. I TRATTATI INTERNAZIONALI**

Il mondo ha iniziato a trattare il riscaldamento globale come una cosa seria solo da metà degli anni '80, grazie all'aumento delle prove scientifiche sulla interferenza delle attività umane sul clima. Queste prove fecero sì che la questione dei Cambiamenti Climatici Globali entrasse nell'agenda politica internazionale. Nel 1988, l'organizzazione meteorologica internazionale, WMO (World Meteorological Organization) e l'UNEP, il programma per l'ambiente delle Nazioni Unite, diedero vita all'IPCC, International Panel on Climate Change, un congresso internazionale di scienziati provenienti da tutti i paesi del mondo con l'incarico di studiare se, come e perché il clima stesse cambiando. Nel 1990 il primo report dell'IPCC confermava che il cambiamento climatico costituisce una minaccia globale, e richiamava l'attenzione sulla necessità di fare qualcosa.

### **1.4.1. IL PROTOCOLLO DI MONTREAL**

Nel 1985 venne scoperto un "buco" al di sopra dell'Antartide, che ha attirato l'attenzione della comunità scientifica. Nello stesso anno vennero riconosciuti gli effetti nocivi di alcune sostanze, particolarmente i CFC, sul buco dell'ozono, con la Convenzione di Vienna, la quale venne firmata il 22 marzo del 1985 da 28 paesi europei. Non vennero sottoscritte sanzioni in questa convenzione, poiché si presumeva già che vi sarebbero stati altri protocolli più restringenti in futuro.

Fu così che il 16 settembre del 1987 venne firmato il protocollo di Montreal, che entrò in vigore solo 2 anni più tardi e si è rivelato uno strumento efficace contro il progressivo assottigliamento della fascia di ozono atmosferico.

Ad oggi, il protocollo di Montreal è l'unico trattato che è stato approvato da tutti i paesi del mondo, tutti i 197 paesi membri delle Nazioni Unite. Rappresenta una tappa importante nella storia. È un trattato che negli anni ha subito modifiche, evolvendosi dal punto di vista scientifico, tecnico ed economico. Attualmente disciplina quasi cento sostanze chimiche artificiali che danneggiano la capacità dello strato di ozono di proteggere l'uomo e altre forme di vita dalle radiazioni ultraviolette del sole. [6]

Per quanto riguarda i CFC il protocollo ed il successivo emendamento di Copenaghen (1992) hanno stabilito la riduzione del 75% della produzione entro il 1° gennaio 1994 e la totale eliminazione entro il 1° gennaio 1996.

Il protocollo di Montreal è lo strumento operativo dell'ONU per l'attuazione della convenzione di Vienna "a favore della protezione dell'ozono stratosferico", vengono definiti i termini di scadenza per ogni paese firmatario, i quali hanno il dovere di impegnarsi al contenimento e all'eliminazione progressiva dei gas nocivi.

## 1.4.2. IL PROTOCOLLO DI KYOTO

Il trattato climatico è stato sottoscritto l'11 dicembre 1997 durante la Conferenza delle parti di Kyoto ma è entrato in vigore solo il 16 febbraio 2005 grazie dalla ratifica del Protocollo da parte della Russia (avvenuta nel precedente Novembre 2004). Infatti, perché il trattato potesse entrare in vigore era necessario che venisse ratificato da non meno di 55 Nazioni, e che queste stesse Nazioni firmatarie complessivamente rappresentassero non meno del 55% delle emissioni serra globali di origine antropica: un obiettivo raggiunto proprio grazie alla sottoscrizione della Russia.

Il Protocollo di Kyoto impegnava i Paesi sottoscrittori ad una riduzione quantitativa delle proprie emissioni di gas ad effetto serra rispetto ai propri livelli di emissione del 1990, definita "baseline", in percentuale diversa da Stato a Stato, aggiornate annualmente, attuando politiche industriali e ambientali tali da rallentare il riscaldamento climatico. I settori principali, interessati a questo trattato, sono l'industria pesante, lo smaltimento dei rifiuti, l'energia e l'agricoltura. Ci fu una prima fase che durò quattro anni, dal 2008 al 2012, che però venne estesa nell'accordo di Doha fino al 2020.

Fra le nazioni che non fanno parte del protocollo di Kyoto ci sono gli Stati Uniti, con il 36% di emissioni sul totale, che lo ha firmato nel 1998 ma non lo ha ratificato. Mentre il Canada è stato il primo paese ad uscire prima della fine del primo periodo di adempimento. Ci sono nazioni come Cina, India, Brasile che, pur avendo una crescita molto intensa, sono esenti da obblighi. Il Protocollo di Kyoto è stato un trattato importante, anche se si tratta solo di un primo passo, insufficiente per contenere i cambiamenti climatici in atto. Tuttavia, è un inizio importante, nella speranza che vengano formulati nuovi trattati internazionali, con obiettivi di riduzione identificati dagli scienziati, necessariamente molto più ambiziosi rispetto a quelli passati. [7]

### 1.4.3. L'ACCORDO DI PARIGI E KIGALI

L'Accordo di Parigi è un documento che è stato sottoscritto da 195 paesi nel mese di dicembre del 2015. È entrato in vigore il 4 Novembre del 2016.

Il testo rappresenta un'ideale prosecuzione del cammino intrapreso dalla comunità internazionale con il Protocollo di Kyoto. L'Accordo di Parigi propone un piano d'azione per limitare il riscaldamento globale ben al di sotto dei 2°C entro la fine del secolo, rispetto ai livelli preindustriali. Si tratta di un obiettivo "minimo", poiché nell'accordo viene chiesto ai paesi firmatari di fare tutto ciò che è possibile "per tentare di non superare gli 1,5 gradi".

Il secondo argomento più "caldo" dell'Accordo ha riguardato, sostanzialmente, i mezzi concreti che occorre utilizzare per raggiungere l'obiettivo dei due gradi centigradi. Ovvero chi, quando e di quanto dovrà abbassare le emissioni di gas ad effetto serra (a cominciare dalla CO<sub>2</sub>) per lottare contro il riscaldamento globale. Così, a ciascun governo era stato chiesto di depositare un documento contenente i cosiddetti "Indc" (Intended Nationally Determined Contributions): le promesse ufficiali di riduzione delle emissioni. Ciascuna nazione si assumeva una serie di impegni, rimane però il problema, che ogni paese ha agito in modo autonomo, decidendo i tempi di riduzioni delle emissioni, le percentuali e a quali livelli di riferimento considerare (1990 o 2005). [8]

Il 15 ottobre 2016, un anno dopo l'accordo di Parigi, venne sottoscritto l'emendamento di Kigali (Ruanda), il quale costituisce un importante tassello contribuendo in modo significativo a limitare l'aumento della temperatura ben al di sotto dei 2 °C, attraverso l'eliminazione progressiva della produzione e dell'utilizzo degli idrofluorocarburi (HFC).

L'uso di gas HFC era stato introdotto, a seguito dell'attuazione del protocollo di Montréal nel 1987, in sostituzione dei CFC, principali responsabili della distruzione dello strato di ozono. Successivamente è stato tuttavia verificato che gli HFC, pur non essendo sostanze ozono-lesive, sono potenti gas serra che possono avere un impatto sul cambiamento climatico migliaia di volte maggiore rispetto alla CO<sub>2</sub>.

Con questo emendamento, 197 paesi hanno preso l'impegno di ridurre la produzione e l'impegno dei fluidi HFC di oltre l'80% nei prossimi 30 anni, che porterebbe ad una riduzione di emissioni di oltre 80 miliardi di tonnellate metriche di anidride carbonica entro il 2050, proteggendo allo stesso tempo lo strato di ozono.

L'emendamento divide i paesi in tre gruppi in funzione della data rispetto alla quale devono congelare e iniziare a ridurre l'uso di HFC. La riduzione dell'uso di HFC è iniziata ufficialmente il 1° gennaio 2019 per i paesi industrializzati, gran parte dei paesi in via di sviluppo, tra cui Cina, Brasile e Sud Africa, dovranno congelare i consumi dal 2024, un terzo gruppo di paesi, tra cui l'India e i paesi del Golfo, dovrà iniziare dal 2028. Alla fine del 2047 tutti i paesi sono tenuti a consumare non più del 15-20% delle loro rispettive quote base, ma arriveranno a questo traguardo con diversi tempi: i paesi avanzati dovranno arrivare al limite del 15% entro il 2036; i paesi in via di sviluppo maggiormente ambiziosi dovranno rispettare il limite del 20% entro il 2045; il terzo gruppo di paesi dovrà rispettare il limite del 15% entro il 2047. [9]

#### 1.4.4. LEGISLAZIONE EUROPEA

Con il regolamento (CE) 1005/2009 del Parlamento europeo e del Consiglio, del 16 settembre 2009, sulle sostanze che riducono lo strato di ozono è stato abrogato il regolamento (CE) 2037/2000 del Parlamento europeo e del Consiglio, del 29 giugno 2000, avente ad oggetto la medesima materia. L'intervento normativo si è reso necessario al fine di adempiere agli obblighi internazionali derivanti dall'adesione della Comunità europea alla Convenzione di Vienna per la protezione dello strato di ozono ed al relativo Protocollo di Montreal, il cui testo è stato da ultimo emendato a Pechino nel 1999 ed è entrato in vigore nel 2002.

A seguito delle riunioni delle Parti del Protocollo, tenutesi rispettivamente a Montreal nel 2007 ed a Doha nel 2008, sono state adottate ulteriori misure destinate ad accelerare la progressiva eliminazione dei fluidi HCFC ed è stata anticipata dal 2025 al 2020 la data per la cessazione della produzione di tali sostanze. Le disposizioni del regolamento 1005/2009, disciplinano da un lato la produzione, la commercializzazione, l'uso, il recupero, il riciclo, la rigenerazione e la distruzione nonché l'importazione, l'esportazione e la comunicazione di informazioni sulle sostanze che riducono lo strato di ozono; dall'altro dispongono in merito, all'immissione in commercio, uso, importazione ed esportazione di prodotti e di apparecchiature che contengono o dipendono da tali sostanze. Il regolamento de quo, in luogo del precedente "programma di eliminazione graduale" previsto dal regolamento 2037/2000, vieta in modo generalizzato la produzione, la commercializzazione e l'uso dei fluidi. Ulteriore novità introdotta in tema di deroghe dal regolamento 1005/2009 è il sistema di etichettatura obbligatoria, infatti devono essere indicate: a) la presenza al loro interno dei

fluidi sotto esame; b) che tali sostanze possono essere utilizzate solo per uno degli scopi analizzati. Le sostanze pericolose potranno essere immesse nel mercato comunitario solo nel caso in cui venga fatta manutenzione o smantellamento di apparecchiature in cui esse vengono contenute per essere riciclate, distrutte o rigenerate.

Dal 2000 la produzione è stata congelata ai livelli del 1997 e sarà progressivamente ridotta fino al divieto nel 2025. L'immissione sul mercato è stata limitata dal 2001 ed è diminuita fino al 2010 per essere poi non più consentita. Il divieto di utilizzo degli HCFC come refrigeranti nei nuovi impianti è stato stabilito secondo un programma temporale differenziato in funzione del tipo di apparecchiature. [10]

Proprio in questi anni vengono definite nuove regole di utilizzo e smaltimento. L'UE ha proposto la prima legge sul clima al mondo con l'obiettivo di garantire che la transizione verso la neutralità climatica sia irreversibile.

La Presidente della Commissione europea, Ursula von der Leyen, ha definito il Green Deal, un pacchetto ambizioso di misure che prevedono una riduzione delle emissioni di gas a effetto serra, ma anche investimenti nella ricerca, nell'innovazione e interventi per preservare l'ambiente naturale dell'Europa, un momento storico per l'Europa sulla scia della rivoluzione verde. A marzo 2020 è stata presentata una proposta di regolamento che mira a portare a zero le emissioni di CO<sub>2</sub> entro il 2050.

Già nel 2023 ogni paese verrà controllato dalla commissione europea per verificare se l'obiettivo verrà raggiunto, e così ogni 5 anni. L'obiettivo a corto termine è la riduzione del 55% delle emissioni di gas serra entro il 2030, rispetto ai livelli del 1990. Dal 1990 le emissioni di CO<sub>2</sub> sono state ridotte del 24% nell'UE. Nello stesso periodo l'economia è cresciuta del 61%.

Ma per arrivare a zero emissioni, l'UE dovrà tagliare 107 milioni di tonnellate di CO<sub>2</sub> all'anno. Eppure, non tutti sono convinti che gli obiettivi climatici dell'Europa saranno sufficienti per mantenere il riscaldamento globale entro gli 1,5 ° C stabiliti dagli accordi di Parigi.

La Comunità Europea ha inoltre posto gli attuali atti legislativi sui gas fluorurati (F-Gas). È uscito da poco il nuovo decreto, pubblicato il 2 gennaio 2020, con l'obiettivo di ridurre gli F-Gas immessi sul mercato, regolamentandone l'utilizzo e favorendo un approccio più sostenibile nell'ambito dei sistemi di condizionamento. Il regolamento UE prevede entro il 2030 la riduzione del 79% delle emissioni. Nel dettaglio, questo provvedimento prevede che dal 2020 non verranno più ammessi gas con un valore di GWP oltre 2500 per tutti gli impianti nuovi e per la manutenzione degli impianti già in uso con carica refrigerante > 40 Tonnellate di CO<sub>2</sub> equivalente.

Per raggiungere questi obiettivi e monitorare i risultati, il Regolamento F-Gas obbliga agli stati membri dell'Unione Europea di effettuare il controllo dati sulle emissioni, mantenere dei registri e gestire la procedura di formazione e certificazione degli operatori. Le nuove regole sono tutte incluse nella nuova normativa che stabilisce anche una nuova regola per la dichiarazione F-Gas.

## 1.4.5 LEGISLAZIONE ITALIANA

In Italia, con il regolamento europeo 2037, vennero emanati alcuni decreti predisposti dal ministero dell'ambiente. Tra quelli presenti è importante citare il DPR n147 del 10 febbraio 2006 pubblicato sulla Gazzetta ufficiale che detta le modalità per il controllo ed il recupero delle fughe di sostanze lesive per lo stato di ozono stratosferico da apparecchiature di refrigerazione e di condizionamento, esso prende in considerazione i fluidi CFC e HCFC, ma non i fluidi HFC. [11]

Il 20 aprile 2012 è stato pubblicato in Gazzetta Ufficiale il Decreto del Presidente della Repubblica 27 gennaio 2012, n. 43 recante attuazione del Regolamento (CE) n. 842/2006 del Parlamento europeo e del Consiglio del 17 maggio 2006 su taluni gas fluorurati ad effetto serra.

Con il nuovo regolamento europeo sottoscritto a gennaio 2020, l'Italia approva una nuova legge 111/2019 (decreto clima), la quale definisce l'obbligo delle amministrazioni pubbliche di conformarsi agli obiettivi individuali. È stato istituito un tavolo permanente interministeriale per l'emergenza climatica.

L'articolo 15 del D.P.R conferma l'obbligo di iscrizione al Registro telematico nazionale delle persone e delle imprese certificate (già previsto dal precedente D.P.R. 43/2012), per imprese e persone che svolgono attività di installazione, riparazione, manutenzione e smantellamento di apparecchiature contenenti gas fluorurati nonché di controllo e recupero dei gas.

Rispetto a quanto previsto dal D.P.R. 43/2012 vengono introdotte alcune sostanziali novità tra le quali:

Ampliamento dell'ambito di applicazione con riferimento alle apparecchiature e alle

attività per le quali è richiesta l'iscrizione, a seguito dell'attuazione dei nuovi regolamenti di esecuzione 2015/2067/CE e 2015/2066/CE relativi rispettivamente alla refrigerazione e ai commutatori.

Ampliamento dell'ambito di applicazione con riferimento ai soggetti tenuti all'iscrizione e alla certificazione (artt. 7,8 e 9) nonché a quelli tenuti solo all'iscrizione (art. 10). [12]

## 1.5. PROPRIETA' TERMODINAMICHE DEL FLUIDO R23

L'R23 è un refrigerante HFC di tipo azeotropico non ozonolesivo, che viene utilizzato in sistemi di refrigerazione operanti a bassissime temperature; è utilizzato sia in nuovi sistemi che come prodotto da retrofit in vecchi sistemi operanti con HCFC R13 e R503.

L'R23 viene impiegato in sistemi operanti a cascata, con temperature di evaporazione comprese tra -60 e -100 °C e temperature di condensazione comprese tra -10 e -40 °C; a livello di proprietà termodinamiche la similitudine con l'R13 è molto evidente.

Il suo uso più frequente avviene negli impianti di raffreddamento industriale, impianti di produzione farmaceutica, utilizzo medico e per i test dei materiali.

Il gas refrigerante R23 è tra i refrigeranti HFC che non rappresentano una minaccia per lo strato di ozono, poiché ha un ODP = 0, ma presentano un significativo potenziale di riscaldamento globale, dato dal suo GWP pari a 14.800, il quale lo porta ad essere soggetto a limitazioni, date dalla progressiva implementazione del Regolamento Europeo F-Gas n° 517/2014.

L'ODP è il potenziale di impoverimento dell'ozono. Si intende l'effetto dannoso causato da una sostanza chimica sul livello di ozono della stratosfera.

Il GWP, Global Warmin Potential, quantifica l'impatto potenziale che un determinato tipo di fluido refrigerante potrebbe avere sul riscaldamento globale. Per cercare di ridurre il GWP e avere buone prestazioni termodinamiche, attualmente sono di interesse miscele che contengono questo refrigerante e altri refrigeranti con GWP molto basso, come ad esempio R1234ze(E).

Dal 1 ° gennaio 2020 l'uso di refrigeranti con un GWP > 2.500 sarà proibito per la

manutenzione di apparecchiature di refrigerazione con una dimensione di carica di almeno 40 tonnellate equivalenti di biossido di carbonio. In termini di dimensioni della carica, ciò corrisponde ad esempio a 2,7 kg di R23 e 10,7 kg di R404A.

Pertanto, questo refrigerante vietato non può più essere aggiunto ai sistemi a partire dal 1° gennaio 2020. Tuttavia, l'uso di manutenzione di gas fluorurati rigenerati o riciclati sarà consentito fino al 31 dicembre 2029 (articolo 13 del regolamento). La bonifica si riferisce al trattamento del refrigerante usato in un impianto di trattamento per essere quasi uguale alla qualità originale. [13]

Nella *Tab. 1.1* sono riportati i valori della temperatura del punto triplo del R23 disponibili in letteratura. Con  $T_{lit2}$  (K) intendiamo la temperatura del punto triplo presentata in [18] ed è pari a 118.02 K. Le caratteristiche principali del R23 sono riportate nelle *Tab. 1.2*.

*Tab.1.1 -Punti tripli delle differenti temperature  
Incertezza di temperatura (T) di  $\pm 1$  K*

Fluido	$T_{lit1}(K)$	Ref. Of $T_{lit1}$	$T_{lit2}$ (K)
R23	118.02	Magee e Duarte-Garza (2000) [19]	118.02

*Tab.1.2 – Caratteristiche del Fluido Refrigerante R23*

Denominazione	R23
Formula	CHF3
Composizione	Mono refrigerante
ODP (Ozone Depletion Potential)	0
GWP (Global Warming Potential)	14800
Ricarica	Gas
Infiammabilità	Bassa infiammabilità A1
Tossicità	Non tossico

## 1.6 PROPRIETA' TERMODINAMICHE DEL FLUIDO R1234ze(E)

Il refrigerante R1234ze(E) è un fluido appartenente alla famiglia degli HFO (Hydro-Fluoro-Olefin o Idrofluoroolefine), che viene impiegato per la sostituzione dell'R134a, fluido refrigerante sintetico puro che appartiene ai refrigeranti HFC, caratterizzato da un GWP pari a 1300 e un ODP=0. Viene utilizzato in particolare per applicazioni domestiche, commerciali ed industriali.

Presenta un limitato valore di GWP e una limitata infiammabilità solo alle alte temperature (secondo le normative ASHRAE 34 ISO817 la sua classificazione è A2L).

A differenza dell'R134a, questo fluido ha pressioni di esercizio minori rispetto al precedente, ma ha una temperatura critica superiore, la quale porta a poter lavorare con temperature di condensazione maggiori conservando buone proprietà termodinamiche.

Nella *Tab. 1.3* riportiamo i valori della temperatura del punto triplo del refrigerante R1234ze(E) disponibili in letteratura.

Con  $T_{lit_2}$  (K) intendiamo la temperatura del punto triplo riportata in [14] ed è pari a 169.1 K.

Le caratteristiche principali del R1234ze(E) sono riportate della *Tab. 1.4*.

**Tab.1.3 - Punti tripli delle differenti temperature**

*Incertezza di temperatura (T) di  $\pm 1$  K*

Fluido	$T_{lit1}(K)$	Ref. Of $T_{lit1}$	$T_{lit2}(K)$
R1234ze(E)	168.6	Lemmon et al (2010) [17]	169.1

**Tab.1.4 – Caratteristiche del Fluido Refrigerante R1234ze(E)**

Denominazione	R1234ze(E)
Formula	$C_3H_2F_4$
Composizione	Mono refrigerante
ODP (Ozone Depletion Potential)	0
GWP (Global Warming Potential)	1
Ricarica	Liquido/Gas
Infiammabilità	Bassa infiammabilità A2L

## CAPITOLO 2

### APPARATO di MISURA SLE

I tecnici del Dipartimento di Ingegneria Industriale e Scienze Meccaniche hanno progettato e realizzato l'apparato sperimentale che verrà illustrato in questo capitolo, il quale è in uso all'interno del Laboratorio delle Proprietà Termofisiche dei Fluidi. Questo apparato viene utilizzato per misurare la temperatura del punto triplo dei refrigeranti e l'equilibrio solido-liquido delle loro miscele.

Lo studio dell'equilibrio solido-liquido consente anche la verifica di un eventuale comportamento eutettico.

Il comportamento dei liquidi di un sistema organico con una fase eutettica e solida formata da componenti di sistema puri è ben descritta dall'equazione di Schröder. [20]

Questa equazione descrive la solubilità del soluto solido nel solvente nebulizzando la differenza tra la capacità termica del soluto liquido di raffreddamento e del soluto solido, e può essere scritta come segue:

$$\ln x_i^L \gamma_i^L = -\frac{\Delta_{fus} H_i}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{fus,i}}\right) - \frac{\Delta_{trs} H_i}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{trs,i}}\right)$$

Inizialmente, si può presumere che la solubilità del solido è indipendente dal solvente.

Ciò implica che il coefficiente di attività  $\gamma_i^L$  è stato considerato uguale ad uno, ipotizzando quindi un comportamento ideale della miscela.

Gli alti componenti indicano:

$x_i^L$  = frazione molare del componente  $i$  in fase liquida

$\gamma_i^L$  = coefficiente d'attività del componente  $i$  in fase liquida

$\Delta_{fus}H_i$  = entalpia di fusione del componente  $i$

$T_{fus,i}$  = temperatura di fusione del componente  $i$

$T$  = temperatura assoluta

$R$  = costante universale dei gas

$\Delta_{trs}H_i$  = entalpia di transizione del componente  $i$

$T_{trs,i}$  = temperatura di transizione del componente  $i$

Se non viene osservata alcuna transizione di fase solido-solido, l'ultimo termine dell'equazione 3.1 può essere trascurato e la relazione diventa:

$$\ln x_i^L \gamma_i^L = - \frac{\Delta_{fus}H_i}{RT} \left( 1 - \frac{T}{T_{fus,i}} \right)$$

Dal momento che il coefficiente d'attività dipende dalla temperatura  $T$  e dalla frazione molare, l'equazione viene risolta iterativamente.

L'equazione di Schröder sarà assunta come parametro di riferimento per i risultati sperimentali eseguiti e che saranno inseriti all'interno di un diagramma temperatura-concentrazione.

Considerando unitario il coefficiente d'attività  $\gamma$ , si può prevedere il comportamento ideale delle miscele noti i dati presenti in letteratura del punto triplo dei componenti puri e le rispettive entalpie di fusione.

A questo punto si risale ai coefficienti di attività reali sfruttando l'analisi sperimentale delle miscele e conoscendo alcune proprietà dei fluidi puri.

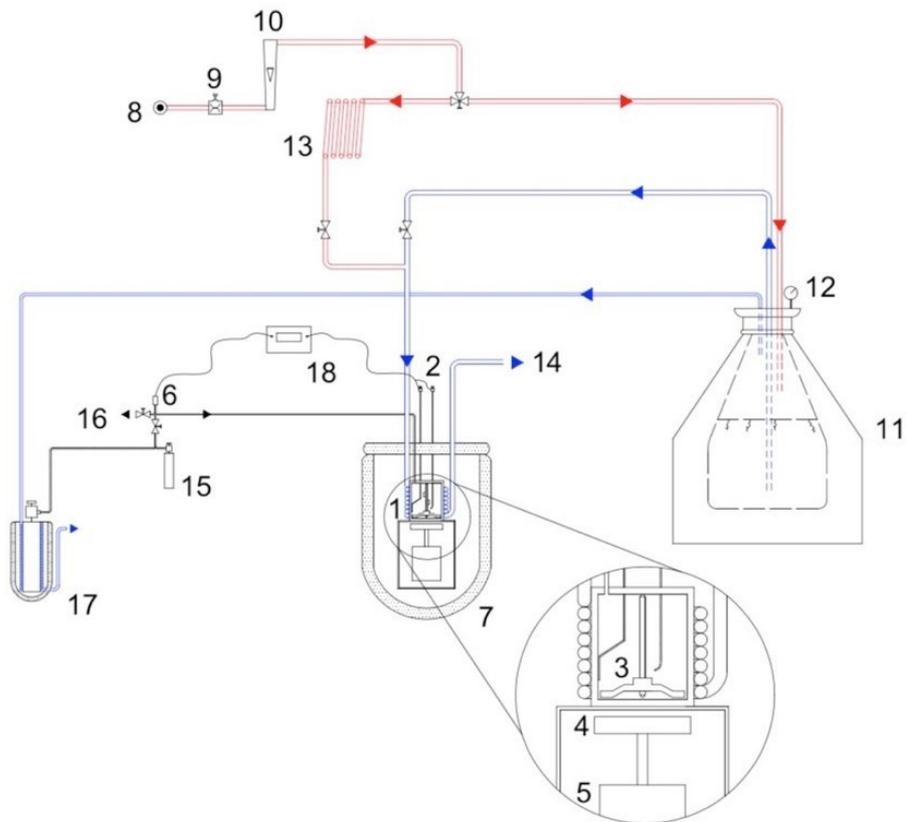
Il fine della prova sperimentale è quello di portare a solidificazione i fluidi puri o miscele di essi, in modo da studiarne le proprietà salienti in prossimità del punto di fusione.

Tutto ciò servendosi dell'apparato di misura SLE.

L'apparato si basa su una tecnica di misurazione dinamica chiamata metodo della curva di raffreddamento che non richiede l'osservazione visiva del comportamento di fase.

I refrigeranti, come da letteratura, presentano temperature di solidificazione molto basse (da  $-40^{\circ}\text{C}$  a circa  $-150^{\circ}\text{C}$ ) per cui si è reso necessario utilizzare azoto liquido per il sistema di raffreddamento.

In *Fig. 2.1* è riportata la schematizzazione 2D dell'apparato di misura SLE e l'elenco di tutte le sue componenti.



1. Cella di misura
2. Termoresistenze al platino
3. Miscelatore
4. Magnete
5. Motore elettrico
6. Valvola di intercettazione ingresso sistema
7. Copertura di isolante termico
8. Fornitore di aria secca
9. Regolatore di portata e di pressione
10. Misuratore di portata
11. Serbatoio di azoto liquido
12. Pressostato
13. Serpentina di riscaldamento
14. Uscita in ambiente
15. Bomboletta di carica proporzioni car 100%. Non espansa/ridotta
16. Sistema di pompa a vuoto

**Fig.2.1** – Schematizzazione dell'Apparato SLE

L'apparato comprende una cella di misura costituita da un cilindro in acciaio inossidabile con un volume di circa  $47\text{cm}^3$ . Il corpo del cilindro è circondato da un coperchio con tre fori, saldato alla cella. Un tubo in acciaio inossidabile (diametro 4mm) è stato inserito e saldato ad uno dei fori con lo scopo di caricare il campione nella cella.

I due fori rimanenti, invece, ospitano le due termocoppie, protette da una guaina in acciaio inossidabile (diametro 1,2mm), che misurano la temperatura al centro della cella.

Prima di iniziare le misure è avvenuta la calibrazione delle termocoppie confrontandola con un termometro a resistenza al platino 25. (modello: 5680, SN1083, Hart Scientific) con un'incertezza di 0,0016 K.

I segnali trasmessi dalle termocoppie sono stati acquisiti da un registratore TC-08 Pico Technology.

Per evitare qualsiasi stratificazione prematura dei componenti dei sistemi studiati e per garantire omogeneità durante la liquefazione e la cristallizzazione dei campioni, è stato inserito un miscelatore (3) all'interno della cella.

L'agitatore è ruotato da un magnete (4) collegato all'albero di un motore elettrico (5).

La cella di misura è circondata da una bobina di rame che scambia calore con la cella attraverso la sua superficie di contatto e per mezzo di un fluido di lavoro (aria o azoto liquido).

La cella e la bobina di rame sono collocate all'interno di un contenitore Dewar (7).

Per garantire l'isolamento termico, l'intero sistema è ricoperto di materiale isolante neoprene. L'apparato ha due circuiti separati: un circuito di aria compressa e un circuito

di azoto liquido, di cui i dettagli del loro funzionamento verranno illustrati in seguito.

Un'estremità del circuito dell'aria compressa è collegata ad un flusso di aria secca (8).

Un controllo del flusso dell'aria (9) è stato installato a valle del collegamento con l'impianto di distribuzione di aria secca per regolare la portata del flusso d'aria, mentre un rotometro (10) misura la portata del flusso d'aria.

All'altra estremità, il circuito dell'aria compressa è collegato sia al serbatoio Dewar di azoto liquido termicamente isolato (11) sia a una serpentina di riscaldamento esterna (13) che è collegata alla serpentina di rame che circonda la cella di misura.

La direzione del flusso d'aria viene stabilita aprendo e chiudendo due valvole: una valvola installata a monte del serbatoio del liquido e una valvola installata a monte della serpentina di riscaldamento.

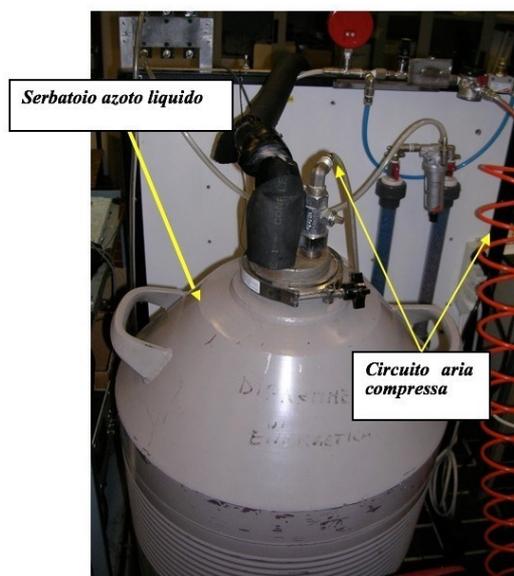
Un'estremità del circuito di azoto liquido è collegata al serbatoio Dewar di azoto liquido per mezzo di un tubo flessibile comprendente un rubinetto, mentre l'altra estremità è direttamente collegata alla bobina di rame.

## **2.1. SISTEMA DI RAFFREDDAMENTO DELL'APPARATO SLE**

I due circuiti hanno permesso di eseguire misurazioni in due modalità operative: modalità di raffreddamento e riscaldamento. Il sistema di raffreddamento è l'insieme di tutti gli elementi dell'apparato di misura atti ad asportare calore dalla cella.

Durante la modalità di raffreddamento, l'aria compressa passa attraverso diversi filtri deumidificatori e viene quindi inviata al serbatoio Dewar di azoto liquido. Poiché l'aria compressa secca crea una pressione positiva nel serbatoio (controllata da un manometro), l'azoto liquido inizia a fluire attraverso un tubo di polivinilcloruro. Quando viene raggiunto uno stato stazionario, il fluido refrigerante scorre attraverso un capillare in silicone, quindi si sposta attraverso la serpentina di rame che circonda la cella e infine fuoriesce dall'uscita di azoto (14).

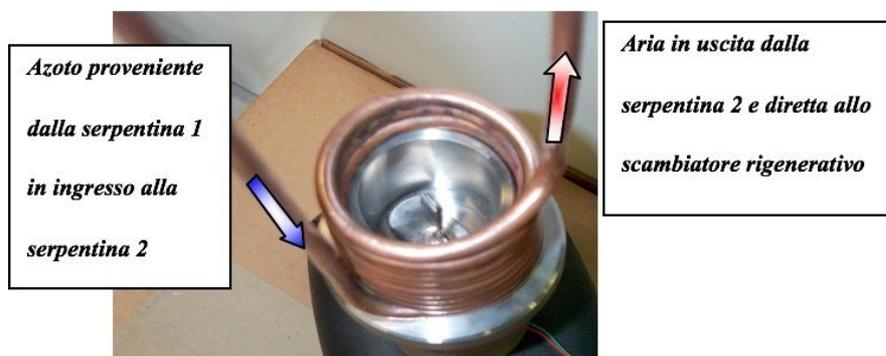
Scorrendo nel circuito, l'azoto liquido raffredda tutto il circuito fino a temperature di 100 *K* e scambia calore con la cella di misura per evaporazione. In questa configurazione, la valvola a monte del serbatoio di azoto liquido è aperta e la valvola a monte della serpentina di riscaldamento è chiusa.



*Fig. 2.2. Serbatoio azoto e Circuito aria compressa*



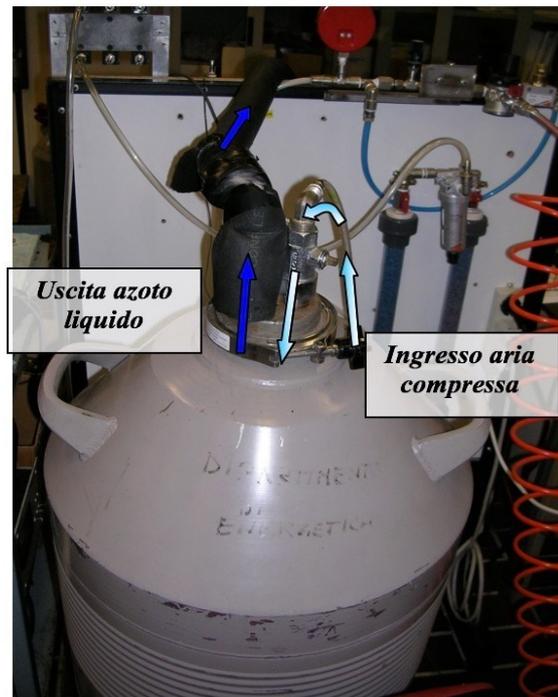
*Fig. 2.3. Serbatoio ingresso azoto e serpentina in rame*



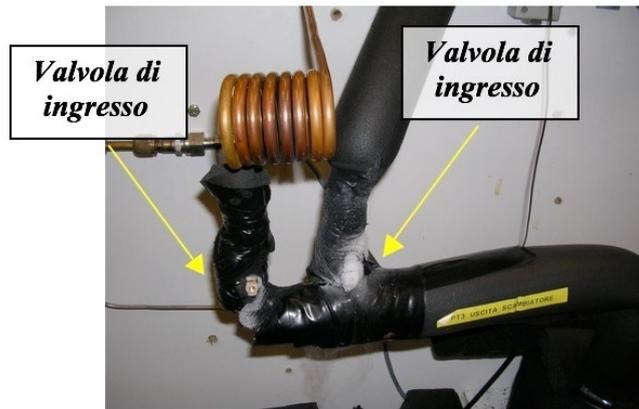
*Fig. 2.4. Serpentina che avvolge la cella*



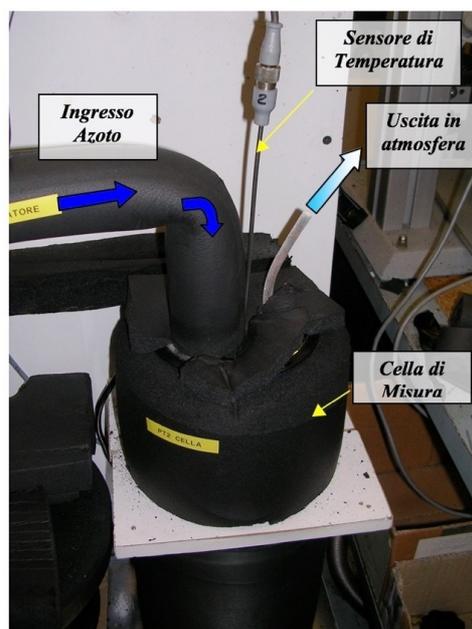
*Fig. 2.5. Serbatoio di azoto in pressione*



*Fig. 2.6. Modalità di funzionamento in raffreddamento*



*Fig. 2.7. Valvole dei due circuiti*



*Fig. 2.8 Scambio termico con la cella e uscita in atmosfera*

## 2.2. SISTEMA DI RISCALDAMENTO DELL'APPARATO SLE

Durante la modalità di riscaldamento, invece, il circuito dell'aria secca è direttamente collegato allo scambiatore di riscaldamento e l'aria, che funge da fluido vettore, fluisce nella serpentina riscaldando la cella di misura. Pertanto, in questo caso la valvola a monte del serbatoio di azoto liquido rimane chiusa. La bobina di rame esterna può essere riscaldata dall'operatore per accelerare il processo.



*Fig.2.9 Modalità di funzionamento in riscaldamento*



*Fig. 2.10 Serpentina in rame esterna*

### 2.3. IL FLUIDO DI RAFFREDDAMENTO: L'AZOTO LIQUIDO

È il liquido criogenico più utilizzato per economicità, sicurezza e bassa temperatura. L'economicità e la sicurezza derivano dal fatto che l'azoto gassoso è l'elemento più presente nell'atmosfera che respiriamo (78,09% del volume totale e 75% del peso totale). L'azoto, inoltre, non reagisce facilmente con gli altri elementi, non brucia e non alimenta mai la combustione. È poco solubile in acqua (20 mg/l) ed è un cattivo conduttore di calore e di elettricità.

Allo stato liquido è poco più leggero dell'acqua ( $800 \text{ kg/m}^3$ ) e non produce vapori tossici o irritanti. Evapora senza lasciare traccia e non altera chimicamente le sostanze con cui viene a contatto. Nel passaggio dallo stato liquido a quello gassoso, evaporando, l'azoto sottrae all'ambiente circostante  $47 \text{ kcal}$  per ogni chilogrammo di azoto liquido evaporato ( $1 \text{ kg}$  di azoto =  $1,236 \text{ l}$ ).

L'azoto liquido è conservato, anche per lunghi periodi di tempo, in appositi contenitori, i cosiddetti vasi di Dewars. L'azoto viene, infatti, sempre più spesso immagazzinato e trasportato allo stato liquido perché occupa un volume di circa 700 volte minore dell'equivalente gassoso a pressione atmosferica.

Il prodotto risulta facilmente manipolabile, purché si osservino alcune elementari norme di sicurezza, quali la protezione di occhi, viso e pelle da eventuali spruzzi di liquido, in quanto può causare ustioni da congelamento e asfissia, se inalato in alte concentrazioni. Data la sua capacità frigorigena, ossia la capacità di raffreddare i corpi con cui viene a contatto, è anche utilizzato per tutte le applicazioni che richiedono una riduzione veloce e drastica della temperatura.

### **2.3.1 COIBENTAZIONE**

Tutto l'impianto, le serpentine e le tubazioni sono rivestiti di materiale isolante allo scopo di limitare il consumo di azoto liquido e rendere la cella, e quindi le misure, il più possibile indipendenti dalle condizioni ambientali esterne.

Il materiale isolante utilizzato a questo scopo, opportunamente tagliato e sagomato, è neoprene in lastre (3cm di spessore) per rivestire le superfici, e in tubi (2cm di spessore) per tutti i condotti.

## 2.4. CIRCUITO DELL'ARIA COMPRESSA

L'aria compressa che arriva all'apparato SLE è prelevata direttamente all'esterno del laboratorio di Proprietà Termofisiche dei fluidi.

Il problema maggiore connesso all'utilizzo di aria compressa è legato alla presenza di umidità che può accumularsi sotto forma di ghiaccio nel serbatoio di azoto durante la fase di raffreddamento, oppure ostruire il circuito solidificato durante la fase di riscaldamento. Per ovviare a questo problema si è deciso di installare un deumidificatore che raccogliesse il vapore d'acqua, rendendo l'aria più secca possibile.

La sua progettazione e realizzazione si è basata sull'utilizzo di Silicagel, prodotto dalla Merck: un materiale in granelli che ha la capacità di assorbire l'umidità cambiando colore, passando progressivamente dal blu al grigio, segnalando in tal modo la sua perdita d'efficienza e la necessità di sostituzione.

Peculiarità del Silicagel è la rigenerazione attraverso un semplice riscaldamento tramite forno ad una temperatura di  $80^{\circ}\text{C}$  per circa un'ora cosicché possa perdere l'acqua che ha assorbito e riprendere la classica colorazione blu (rigenerazione dei filtri).

Il Silicagel è contenuto all'interno di un cilindro in PVC trasparente con diametro esterno di  $32\text{mm}$ , spessore di  $2\text{mm}$  e lunghezza di  $360\text{mm}$ , ottenendo un volume di  $289,53\text{ cm}^3$  che racchiude circa  $175\text{ g}$  di materiale.

All'estremità dei cilindri sono stati inseriti dei dischi forati anch'essi in PVC, funzionanti da filtri e sistemati all'interno di raccordi smontabili per tubazioni, opportunamente adatti allo scopo.

A valle del deumidificatore è stato inserito un filtro per aria compressa onde evitare che i granelli di Silicagel più piccoli entrassero nella tubazione dell'impianto, ostruendo il passaggio.



*Fig. 2.11 Deumidificatore*

Come si vede in *fig.2.11*. sono presenti due cilindri identici montati in parallelo, permettendo in questo modo di non interrompere mai le prove al momento della sostituzione del Silicagel. L'aria, infatti, grazie ai rubinetti a monte e a valle dei tubi, può passare solo attraverso uno di essi, dando la possibilità di smontare quello adiacente e di procedere alla manutenzione.



*Fig. 2.12 Deumidificatori carichi di Silicagel*

## 2.4.1. REGOLAZIONE E CONTROLLO DEL FLUSSO DELL'ARIA

A monte del deumidificatore è stato installato un regolatore di pressione ed uno di portata *Fig. 2.12*. Il primo elemento controlla la pressione massima raggiungibile nell'impianto (valvola nera). Nell'eventualità di una occlusione nella tubazione la pressione tende ad aumentare e il regolatore risente di questo cambiamento e reagisce, diminuendo la quantità d'aria che lo attraversa fino, eventualmente, a bloccarne il flusso, nel caso in cui la pressione superi il valore limite.



*Fig. 2.13 Valvole di Regolazione*

Il regolatore di portata (a sinistra) è una valvola a spillo: ruotando la manopola, che agisce sull'abbassamento/innalzamento dell'otturatore, si aumenta o diminuisce la portata a

seconda della necessità.

Una regolazione più fine è stata assicurata inserendo a valle del regolatore di portata una valvola di regolazione micrometrica, che ha garantito variazioni di portata meno brusche e, di conseguenza, velocità di raffreddamento più costanti.



*Fig. 2.13 Valvole di Regolazione di precisione*

Per ciò che riguarda il controllo del flusso dell'aria sono stati inseriti, oltre al manometro di Fig.2.13, anche dei misuratori di portata Fig. 2.14.

Sono dei flussometri con diverse scale graduate (l/min) che permettono diversi gradi di precisione nella lettura.



*Fig. 2.14 Misuratori della portata d'aria*

## 2.5. PROCEDIMENTO PER LA CARICA DELL'IMPIANTO

La carica dell'apparato è il primo passo effettuato durante le prove sperimentali e viene eseguita come segue.

Innanzitutto, una bottiglia di titanio (15) viene caricata con il campione.

Un metodo gravimetrico viene utilizzato per identificare le masse caricate e per determinare la composizione del campione studiato. In particolare, la bottiglia di titanio viene ponderata su una bilancia analitica (incertezza di  $\pm 0,3 \text{ mg}$ ) durante ogni fase del processo di carica. Quindi, la bottiglia contenente il campione, un refrigerante puro o un sistema, viene collegata all'apparato e ad una pompa del vuoto (16) (Vacuumbrand RZ2).

Il campione viene caricato all'interno del sistema di misurazione aprendo la valvola della bombola dopo che viene creato un vuoto nel sistema.

Per caricare tutto il fluido contenuto nel flacone e inserire l'intera massa nella cella, il flacone di caricamento rimane aperto e collegato all'apparato durante l'intera misurazione.

In questo modo, rimane solo una quantità trascurabile di massa nel tubo di carica e nella bottiglia quando la pressione nella cella scende al di sotto del valore atmosferico.

Una volta aperta la valvola della bottiglia di ricarica, inizia la fase di raffreddamento e viene disegnata una curva di raffreddamento in tempo reale. Durante la solidificazione del campione, il calore rimosso dal raffreddamento viene compensato dal calore latente del cambiamento di fase, con conseguente modifica dell'inclinazione dell'andamento della temperatura in corrispondenza del punto di congelamento. Dopo che il campione viene portato allo stato solido, la modalità di raffreddamento viene arrestata e la cella di misurazione viene riscaldata mediante aria secca compressa.

Durante il periodo di riscaldamento, il punto di fusione del campione viene identificato sulla curva tempo- temperatura.

In particolare, i valori dei punti di congelamento e di fusione sono determinati numericamente selezionando i primi punti registrati che hanno mostrato riduzioni significative della velocità di raffreddamento / riscaldamento tra i punti registrati in prossimità delle variazioni di pendenza dell'andamento della temperatura.

Al termine della misurazione, sia la cella che il tubo di carica vengono svuotati recuperando il campione in un altro flacone (17), raffreddato con azoto liquido.

## 2.6. INCERTEZZE SPERIMENTALI

Tutte le incertezze delle proprietà sono state calcolate usando la legge di propagazione dell'incertezza. In particolare, l'incertezza combinata della massa del campione,  $u(m)$ , caricata nella bottiglia di titanio è stata calcolata con l'equazione seguente:

$$u(m) = \sqrt{n \times u(m_b)^2} \quad (1)$$

dove  $u(m_b)$  è l'incertezza del bilancio analitico (pari a  $\pm 0,3 \text{ mg}$ ) e  $n$  è il numero di volte in cui viene pesata la bottiglia di ricarica. Per un refrigerante puro,  $n$  è uguale a due poiché la bottiglia di titanio viene pesata due volte: quando è vuota e quando è carica. Invece,  $n$  è uguale a quattro per i sistemi binari perché, per stimare le masse dei due componenti, la bottiglia viene pesata quattro volte. Pertanto,  $u(m)$  sono pari a  $\pm 0,4 \text{ mg}$  e  $\pm 0,6$  per un fluido puro e per un sistema binario, rispettivamente.

L'incertezza combinata nelle stime della frazione molare dipende dalla massa del sistema binario caricata nell'apparato e dalla frazione molare stessa. Le incertezze della frazione molare per le composizioni studiate sono state calcolate come segue:

$$u(x_1)^2 = \left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 \left[ \left(1 + \frac{1}{\alpha}\right)^2 + (1 + \alpha)^2 \right] \quad (2)$$

$$\alpha = \frac{\left(\frac{M_1}{M_2}\right)x_1}{(1 - x_1)} \quad (3)$$

dove  $u(x_1)$  è l'incertezza della frazione molare combinata di R23,  $M_1$  è la massa molare di R23,  $M_2$  è la massa molare di R1234ze(E),  $x_1$  è la frazione molare di R23. In particolare,

le incertezze delle frazioni molari delle composizioni analizzate in questo lavoro di tesi variano tra 0,0003 e 0,0007.

L'incertezza delle temperature misurate è stata stimata in base all'incertezza dello strumento di riferimento, il termometro a resistenza di platino, di  $\pm 0,0016 K$ .

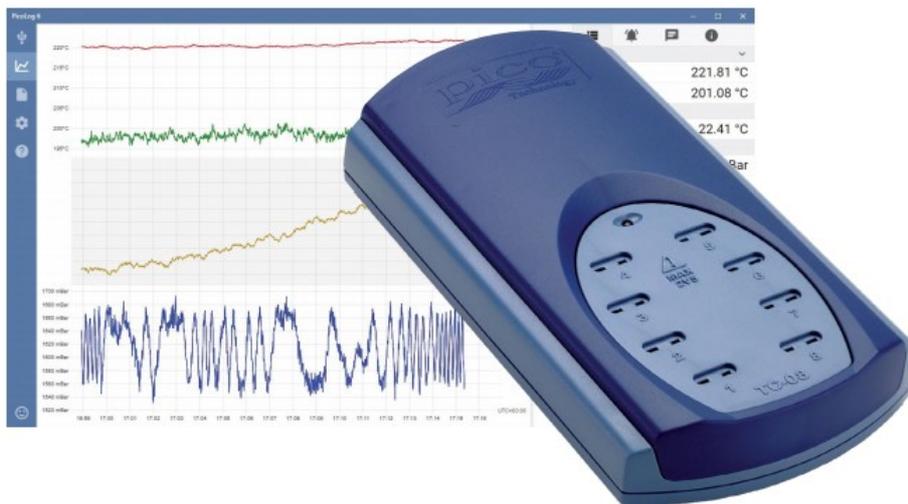
La deviazione standard interpolata di  $\pm 0,4 K$ , è stata stabilita dai dati ottenuti dalla procedura di calibrazione e precisione del programma di acquisizione dati (Pico Data Logger USB TC-08) di  $\pm 0,8 K$  a basse temperature.

Usando la legge di propagazione dell'incertezza, è stata determinata l'incertezza combinata per le termocoppie, valore di  $\pm 0,9 K$ ; tuttavia, è stato infine utilizzato un valore più conservativo di  $\pm 1 K$ .

### 2.6.1. PICO DATA LOGGER USB TC-08

Per il rilevamento delle temperature è stato utilizzato questo strumento che misura e registra fino a otto termocoppie contemporaneamente. Arriva a registrare temperature da  $-270$  a  $+1820$  °C utilizzando il tipo di termocoppia appropriato.

Si alimenta alla corrente dalla porta USB del computer, quindi non è necessario alcun alimentatore esterno. Viene connesso al pc tramite USB, sul quale è installato il software di registrazione di dati PicoLog® 6 e PicoSDK®, compatibile con Windows, Linux e MacOS.



*Fig. 2.16 Pico Data Logger USB TC-08*

Con il registratore di dati per termocoppie, è possibile effettuare misurazioni della temperatura in modo rapido e accurato. Il breve tempo di conversione dell'USB TC-08, può richiedere fino a 10 misurazioni di temperatura ogni, mentre la risoluzione elevata (a 20 bit) garantisce che l'apparecchio possa rilevare piccoli cambiamenti di temperatura.

PicoLog 6 è un pacchetto software di acquisizione dati completo per il registratore di dati TC-08. Con il suo layout chiaro e intuitivo, PicoLog 6 ti consente di configurare il registratore e avviare la registrazione con pochi clic del mouse, qualunque sia il tuo livello di esperienza con i registratori di dati.



*Fig. 2.17 Connessione USB al pc e schermata software*

La schermata “Dispositivi” consente di configurare un sistema di acquisizione multicanale in modo semplice, con la possibilità di utilizzare più registratori di dati Pico contemporaneamente. PicoLog ti mostra un'immagine di ogni dispositivo connesso, in modo da poter abilitare o disabilitare i canali in modo facile e veloce e impostare le loro proprietà.

Il cuore di PicoLog 6 è il file system che archivia i dati di acquisizione live direttamente su un database robusto, anziché su un singolo file vulnerabile alla corruzione e alla perdita di dati. Se il computer è spento e riavviato, PicoLog perderà i dati solo durante l'interruzione, ripristinando i dati quando si riavvia il software. [15]

## CAPITOLO 3

### RISULTATI SPERIMENTALI

In questo capitolo, vengono mostrati i risultati dell'indagine condotta sull'equilibrio solido-liquido dei fluidi refrigeranti puri R23 e R1234ze(E) e delle miscele R23+R1234ze(E).

In questa analisi sperimentale, le proprietà dei fluidi presi sotto esame, sono la temperatura del punto triplo, che indica il passaggio di stato da liquido a solido, e la pressione associata ad essa. Queste proprietà verranno ricavate dalle curve di raffreddamento prodotte durante le misurazioni sperimentali.

Vedremo misurazioni fatte anche sui fluidi puri, che confermeranno valori già menzionati dalla letteratura tecnica; inoltre, attraverso i test eseguiti, si può verificare la funzionalità dell'apparato di misura. Inoltre, l'equilibrio solido-liquido del sistema binario R23+R1234ze(E) è stato valutato sperimentalmente, misurando 13 diverse composizioni nell'intervallo di temperature da 167,5 K a 114,9 K.

Lo studio del punto triplo e le misure di SLE sono di fondamentale importanza per le industrie di refrigerazione, poiché viene definita la temperatura minima affinché, la miscela o il puro, possano essere utilizzati allo stato liquido.

Inoltre, SLE fornisce il comportamento teorico dei coefficienti di attività per i sistemi studiati a basse temperature.

### 3.1. MISURA DEL FLUIDO PURO: R23

I valori di temperatura del punto triplo del refrigerante R23 misurati in questo lavoro sono riportati nella *Tab 3.1.* insieme a valori disponibili in letteratura.

*Tab.3.1 - Punti tripli del refrigerante R23. Incertezza di temperatura (T) di  $\pm 1$  K*

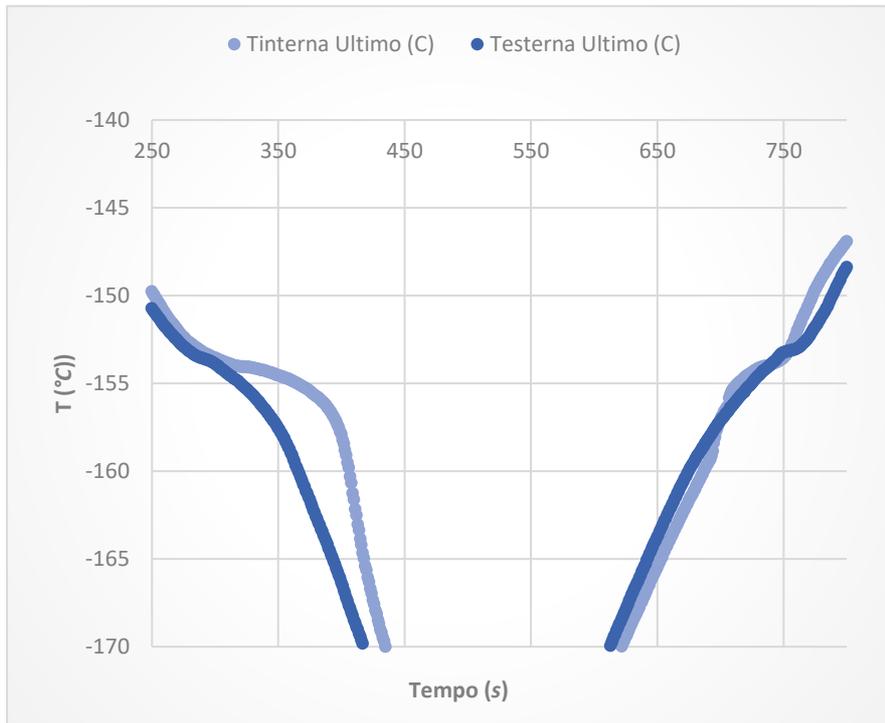
Fluido	$T_{lit1}(K)$	Ref. Of $T_{lit1}$	$T_{lit2}(K)$	$T_{tp}^c(K)$	$T_{tp}^h(K)$	$T_{tp}^m(K)$
R23	118.02	Magee e Duarte-Garza (2000) [19]	118.02	117.7	117.0	116.6

La temperatura sperimentale di cristallizzazione per il fluido R23 puro presa come riferimento è quella riportata in Magee e Duarte-Garza (2000)[19]. L'analisi di tale refrigerante puro attraverso l'apparato SLE ha dato dei risultati abbastanza concordanti con quelli derivanti dalla letteratura.

Di seguito verrà riportato un esempio di una misura del puro e del punto triplo.

*Tab.3.2. Masse bomboletta per misurazione fluido R23*

<b>R23</b>	<b>(g)</b>
Massa bomboletta a vuoto	1471,036
Massa finale bomboletta	1479,753
Massa prelevata	8,717



**Fig.3.1.** Grafico andamento temperature che definiscono il cambio di fase del R23

### 3.2. MISURA DEL FLUIDO PURO R1234ze(E)

I valori di temperatura del punto triplo del refrigerante R23 misurati in questo lavoro sono riportati nella Tab 3.1. insieme a valori disponibili in letteratura-

**Tab.3.3 - Punti tripli del refrigerante R1234ze(E). Incertezza di temperatura (T) di  $\pm 1$  K**

Fluido	$T_{lit1}(K)$	Ref. Of $T_{lit1}$	$T_{lit2}(K)$	$T_{tp}^c(K)$	$T_{tp}^h(K)$	$T_{tp}^m(K)$
R1234ze(E)	168.6	Lemmon et al (2010) [17]	169.1	167.5	168.2	167.9

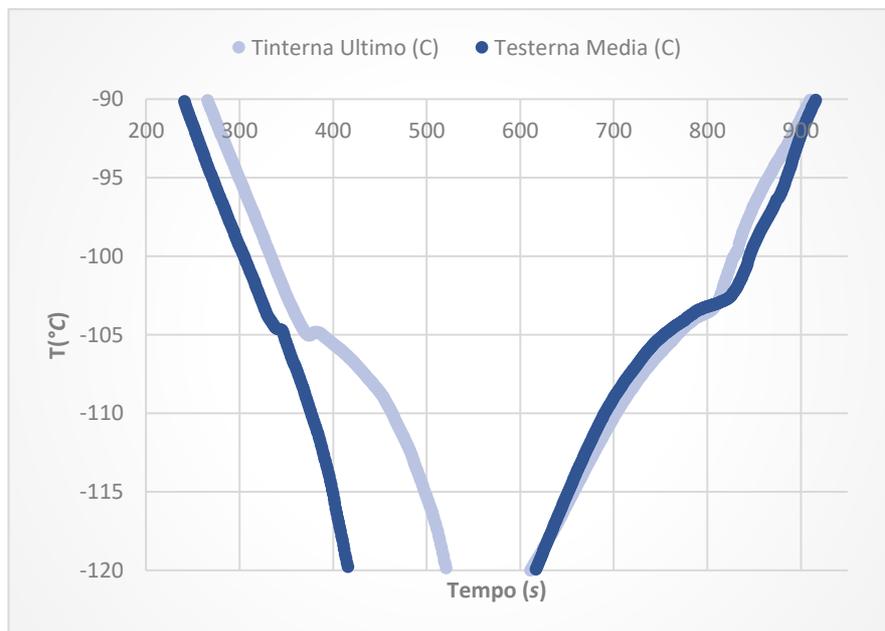
La temperatura sperimentale di cristallizzazione per il fluido R1234ze(E) puro presa come riferimento è quella riportata in Lemmon, E. W., Huber, M.L., &McLinden, M. O. (2010).[17]

L'analisi di tale refrigerante puro attraverso l'apparato SLE ha dato dei risultati abbastanza concordanti con quelli derivanti dalla letteratura.

Di seguito verrà riportato un esempio di una misura del puro e del punto triplo.

**Tab.3.4. Masse bomboletta per misurazione fluido R1234ze(E)**

<b>R1234ze(E)</b>	<b>(g)</b>
Massa bomboletta a vuoto	1340,14
Massa finale bomboletta	1334,128
Massa prelevata	6,012



**Fig. 3.2.** Grafico andamento temperatura che definisce il cambiamento di fase

### 3.3. MISURA DELLE MISCELE R23 + R1234ze(E)

Di seguito sono riportate alcune prove fatte con la miscela dei due fluidi, per vedere l'andamento delle temperature che definiscono il cambio di fase.

L'incertezza sperimentale delle misure è +/- 1K.

#### MISCELA TEST 2

Tab.3.5. Masse bomboletta per la misurazione della miscela

R1234ze(E)	( g )	R23	( g )
Massa iniziale bomboletta	173,613		1471,306
Massa finale bomboletta	177,220		1478,210
Massa prelevata	3,607		6,904

Tab.3.6. Concentrazioni finali masse nella cella di misura

CONCENTRAZIONE			TOTALE
Massa	3,607 g	6,904 g	10,511 g
Peso Molecolare	104,040 g/mol	70,014 g/mol	
m%	34,314%	65,686%	100%
n moli	0,0347 mol	0,0986 mol	0,1333 mol
n%	26,011%	73,989%	100%

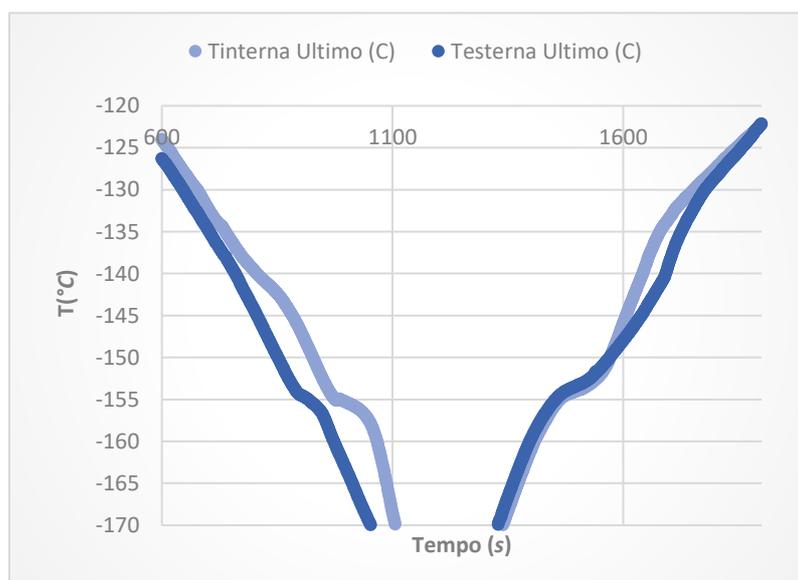


Fig. 3.3. Grafico andamento temperatura che definisce il cambiamento di fase della miscela R23+R1234ze(E)

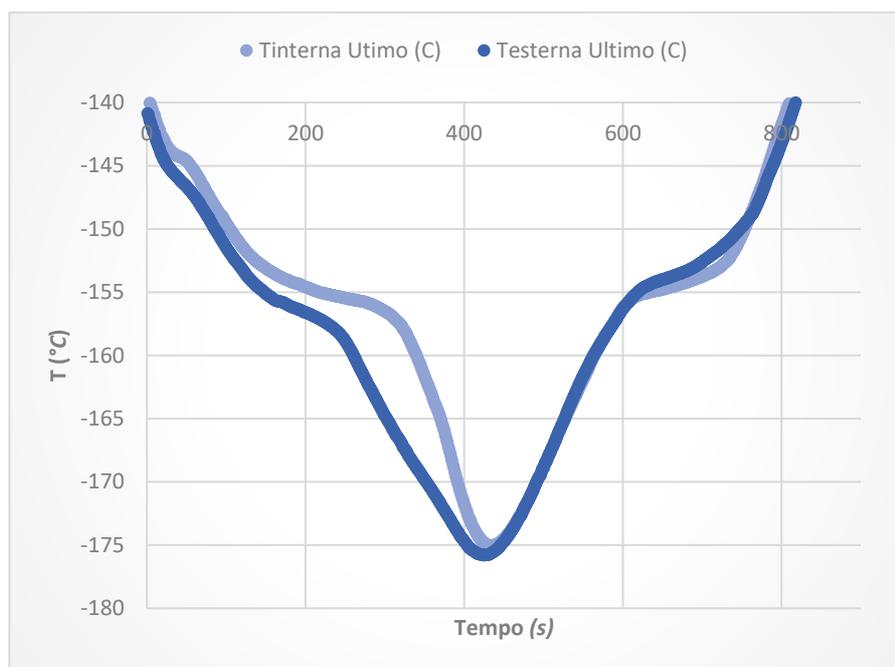
## MISCELA TEST 6

*Tab.3.7. Masse bomboletta per la misurazione della miscela*

<b>R1234ze(E)</b>	<b>( g )</b>	<b>R23</b>	<b>( g )</b>
Massa iniziale bomboletta	173,613		1471,044
Massa finale bomboletta	16,485		1480,953
Massa prelevata	2,872		9,909

*Tab.3.8. Concentrazioni finali masse nella cella di misura*

<b>CONCENTRAZIONE</b>			<b>TOTALE</b>
Massa	2,872 g	9,909 g	12,781 g
Peso Molecolare	104,040 g/mol	70,014 g/mol	
m%	22,473%	77,527%	100%
n moli	0,0276 mol	0,1415 mol	0,1691 mol
n%	16,323%	83,677%	100%



*Fig. 3.4. Grafico andamento temperatura che definisce il cambiamento di fase della miscela R23+R1234ze(E)*

## MISCELA TEST 12

Tab.3.9. Masse bomboletta per la misurazione della miscela

R1234ze(E)	(g)	R23	(g)
Massa iniziale bomboletta	173,610		1414,025
Massa finale bomboletta	175,43		1480,494
Massa prelevata	1,823		9,469

Tab.3.10 Concentrazioni finali masse nella cella di misura

CONCENTRAZIONE			TOTALE
Massa	1,823 g	9,469 g	11,292 g
Peso Molecolare	104,040 g/mol	70,014 g/mol	
m%	16,143%	83,857%	100%
n moli	0,0175 mol	0,1352 mol	0,1528 mol
n%	11,469%	88,531%	100%

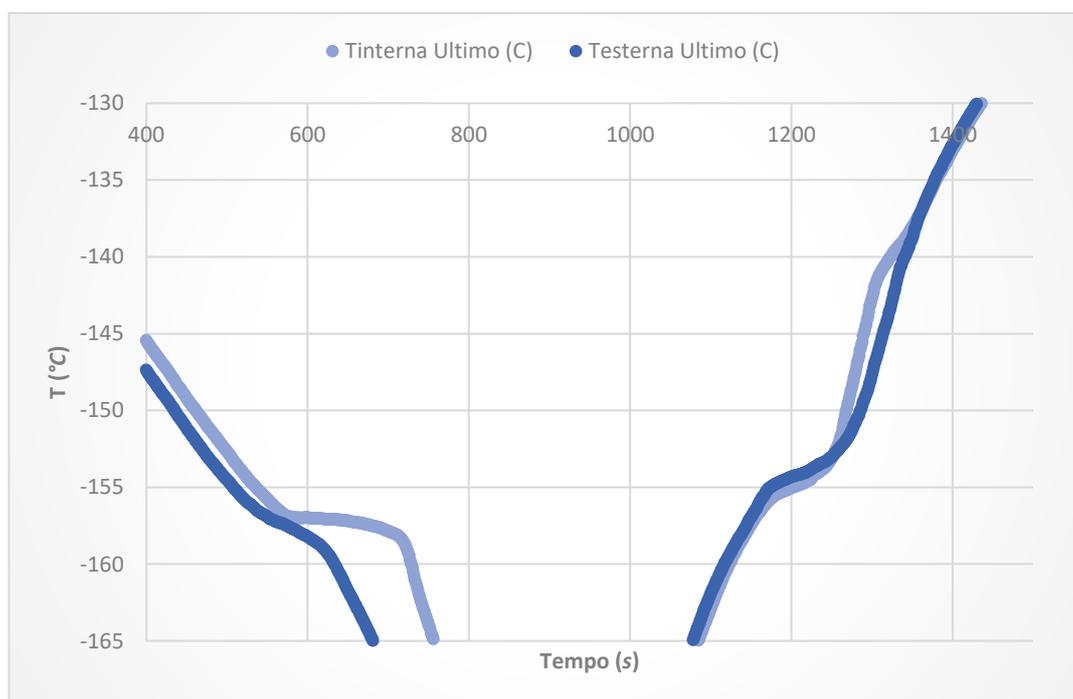


Fig. 3.5. Grafico andamento temperatura che definisce il cambiamento di fase della miscela R23+R1234ze(E)

### 3.4. RISULTATI FINALI

Sono stati eseguiti numerosi test su diversi composti di R23 + R1234ze (E), ottenendo un numero soddisfacente di valori di temperatura per descrivere accuratamente i punti in cui iniziano a formarsi i cristalli solidi e i punti in cui si trova il sistema completamente solido in funzione della composizione.

Nella tabella successiva sono riportate tutte le prove effettuate sulla miscela R23 + R1234ze(E) con le rispettive temperature (Kelvin) interne ed esterne in raffreddamento e in modalità di riscaldamento, con incertezza di +/-1 K

*Tab.3.1. Tabella finale delle misure SLE della miscela R23+R1234ze(E)*

N. test	$x_1$	$T_{liq}^c$ (K)	$T_{sol}^c$ (K)	$T_{liq}^h$ (K)	$T_{sol}^h$ (K)
R23	1,0000	117,9		118,4	
R1234ze(E)	0,0000	167,5		168,2	
test1	0,2002	163,4		164,3	115,9
test2	0,7399	136,8	115,6	137,5	116,0
test3	0,9192	114,9		116,2	
test4	0,5787	145,4	115,8		115,9
test5	0,4791	152,1		151,5	116,1
test6	0,3554	157,5	116,0		116,7
test7	0,8368	126,6	115,6		115,6
test8	0,9420	115,4		115,5	
test9	0,8780				115,7
test10	0,4237	155,1	114,6		115,8
test11	0,7843	134,0	114,2		115,8
test12	0,6645	141,0	115,4		115,8
test13	0,8853	122,1	114,5	122,8	115,7

- $x_1$ : frazione molare
- $T_{liq}^c$  (K): temperatura di letteratura al punto triplo c: cooling (raffreddamento);
- $T_{liq}^h$  (K): temperatura di letteratura al punto triplo h: heating (riscaldamento);
- $T_{sol}^c$  (K): temperatura di letteratura al punto triplo c: cooling (raffreddamento);

-  $T_{sol}^h (K)$ : temperatura di letteratura al punto triplo h: heating (riscaldamento).

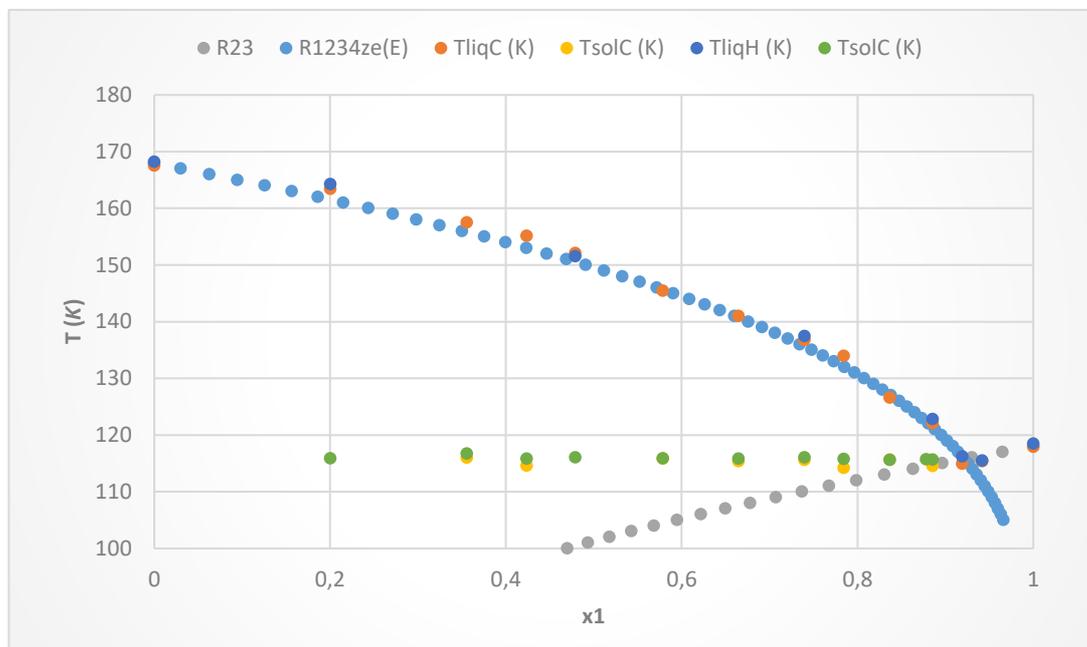
Il sistema binario studiato mostrava un punto eutettico stimato alla temperatura di 114,9 K. I risultati per l'equilibrio solido-liquido del sistema studiato hanno mostrato un accordo generale con la previsione fornita dall'equazione di Schröder, mostrando deviazioni generalmente entro 2-3 K.

I risultati sperimentali per refrigeranti puri concordano con valori affidabili disponibili in letteratura.

Le prove dalle quali si è ricavata la temperatura del punto di solidificazione al variare della concentrazione dei componenti della miscela, sono state riportate su di un grafico temperatura-concentrazione. Il grafico stesso è stato riferito alle curve tracciate utilizzando l'equazione di Schröder, che esprime un comportamento ideale della miscela, data l'assunzione del coefficiente d'attività  $\gamma$  pari ad uno.

I fenomeni fisici caratteristici del processo di solidificazione a volte non sono stati molto evidenti, in particolar modo la loro individuazione è risultata difficoltosa nell'intorno della concentrazione eutettica.

La Fig. 4.8. mostra le temperature di liquido e solido misurate nei due modi in funzione delle composizioni.



**Fig.4.8.** SLE della miscela R23 +R1234ze(E)

Da questi dati sperimentali, è stato possibile rilevare il punto eutettico stimato a circa  $T = 114,9 \pm 1$  K, alla frazione molare di R23,  $x_1$ , di circa 0.9192.

In particolare, il valore proposto della temperatura per il punto eutettico è in buon accordo con le temperature del solido misurate a diverse composizioni, mostrando deviazioni ben all'interno dell'incertezza sperimentale.

# CAPITOLO 4

## CONCLUSIONI

### 4.1 OSSERVAZIONI e CONCLUSIONI

In questa tesi è stato presentato il processo di ricerca e sviluppo, svolto dal DIISM dell'Università Politecnica delle Marche, con lo scopo di ricercare nuove miscele di fluidi frigoriferi, tali da soppiantare i tradizionali fluidi negli impianti frigoriferi a compressione di vapore. Lo scopo principale è quello di scoprire fluidi in grado di surrogare l'anidride carbonica negli impianti che utilizzano cicli a cascata, studiandone le caratteristiche chimico-fisiche, oggetto del presente lavoro. Si ha l'obiettivo di individuare, per ogni concentrazione, la zona eutettica e conoscere, così, sin dove è possibile spingersi verso le basse temperature. Per svolgere queste prove sperimentali è stato usato l'apparato SLE che ha portato a solidificazione le diverse miscele. Questo studio presenta l'equilibrio solido-liquido (SLE) per un sistema binario contenente di Trifluorometano (R23) e tetrafluoropropene (R1234ze (E)).

Per la prima volta, l'SLE di questo sistema, insieme al liquido e al solido, è stato misurato fino a temperature di circa 114,9 K, utilizzando un apparato che funziona sia in modalità raffreddamento che in modalità riscaldamento.

I risultati ottenuti dalle due configurazioni si sono trovati reciprocamente coerenti.

Le deviazioni tra i dati sperimentali e i valori previsti dall'equazione di Schröder erano generalmente entro 2-3 K, confermando che le ipotesi fatte per il modello sono appropriate. Per verificare la validità dell'apparato, sono stati misurati il punto triplo dei

due componenti del sistema binario. La maggior parte delle miscele sono state analizzate in presenza dell'agitatore, per verificare i benefici derivanti da una migliore omogeneità dei fluidi caricati nella cella di misura.

Le prove, dalle quali si è ricavata la temperatura del punto triplo al variare della concentrazione dei componenti della miscela, sono state riportate su di un grafico temperatura-concentrazione. Il grafico stesso è stato riferito alle curve tracciate utilizzando l'equazione di Schröder, che esprime un comportamento ideale della miscela, data l'assunzione del coefficiente d'attività  $\gamma$  pari ad uno.

# **BIBLIOGRAFIA e SITOGRAFIA**

## **[1] Interfred Aziende Refrigeranti**

Designazione e classificazione dei refrigeranti

<http://www.interfred.it/Aziende/Refrigeranti/Classificazione/Classificazione.asp>

## **[2] Interfred Aziende Refrigeranti**

Nascita, Storia, Evoluzione dei refrigeranti

[http://www.interfred.it/Aziende/Refrigeranti/Storia\\_normative.asp](http://www.interfred.it/Aziende/Refrigeranti/Storia_normative.asp)

## **[3] Ambiente Bio**

Impatto ambientale dei refrigeranti in Italia

<https://www.ambientebio.it/ambiente/impatto-ambientale-dei-gas-refrigeranti-in-italia/>

## **[4] Eco Age.com Ecologia & Ambiente**

Effetto serra

<https://www.ecoage.it/effetto-serra.htm>

## **[5] Informazione ambiente.it**

Buco dell'ozono: cos'è, quali sono le cause e le conseguenze

<https://www.informazioneambiente.it/buco-dell-ozono/>

## **[6] Minambiente.it**

Protocollo di Montreal

<https://www.minambiente.it/pagina/il-protocollo-di-montreal>

**[7] Rete clima.it**

Protocollo di Kyoto

<https://www.reteclima.it/protocollo-di-kyoto/>

**[8] Life gate.it**

Accordo di Parigi

<https://www.lifegate.it/accordo-di-parigi-analisi>

**[9] Minambiente.it**

Accordo di Kigali

<https://www.minambiente.it/pagina/kigali-approvato-lemendamento-al-protocollo-di-montreal-0>

**[10] Europa.eu**

Legislazione Europea

[https://ec.europa.eu/clima/policies/eu-climate-action\\_it](https://ec.europa.eu/clima/policies/eu-climate-action_it)

**[11] Green me.it**

Legislazione Italiana

<https://www.greenme.it/informarsi/ambiente/decreto-clima-diventa-legge/>

**[12] Fgas.it**

Legislazione Italiana Fgas

<https://www.fgas.it>

**[13] Linde gas.it**

Scheda tecnica fluido R23

[http://www.linde-gas.it/it/images/21709%20Trifluorometano%20%28R23%29\\_tcm335-235313.pdf](http://www.linde-gas.it/it/images/21709%20Trifluorometano%20%28R23%29_tcm335-235313.pdf)

**[14] Sinteco.srl**

Gas Refrigeranti R1234ze(E)

<http://www.sinteco-srl.com/it-IT/R1234ze.html>

**[15] Docs.rs-online.com**

Scheda tecnica Pico DataLogger

<https://docs.rs-online.com/244f/0900766b8168e244.pdf>

**[17] Lemmon, E. W., Huber, M.L., & McLinden, M. O. (2010)**

NIST Standard Reference Database 23, Reference Fluid Thermodynamic and Transport

Properties (REFPROP), version 9.0, National Institute of Standard Technology. R1234yf.fld file dated December,22,2010.

**[18] Di Nicola, G., Brandoni, C., Di Nicola, C., Giuliani, G., (2011)**

Triple point measurements for alternative refrigerants. J. Therm. Anal. Calorim. 108, 627–631

**[19] Magee e Duarte-Garza (2000)**

Molar Heat Capacity at Constant Volume of Trifluoromethane (R23) from the Triple-Point Temperature to 342 K at Pressures to 33 Mpa

**[20] Schroder, I. (1033)**

Circa la dipendenza della solubilità di un solido dalla sua temperatura di fusione. Z., Phys. Chem. 11, 449-465