



UNIVERSITÀ POLITECNICA DELLE MARCHE
FACOLTÀ DI INGEGNERIA

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Meccanica - Curriculum
termomeccanico

DIISM – Dipartimento di Ingegneria Industriale e Scienze Matematiche

**Analisi sperimentale delle proprietà $p-v-T_x$ del sistema binario
CO₂+R1132a mediante apparato isocorico**

**Experimental analysis of the $p-v-T_x$ properties of CO₂+R1132a
binary system through an isochoric apparatus**

Relatore:

Prof. Giovanni Di Nicola

Correlatore:

Ing. Sebastiano Tomasetti

Tesi di laurea di:

Federico Longo

A.A 2020-2021

INDICE

INTRODUZIONE	5
CAPITOLO 1	8
1-FLUIDI REFRIGERANTI	8
1.1- DEFINIZIONE E CENNI STORICI	8
1.2- L'EVOLUZIONE DEI REFRIGERANTI	11
1.3- IMPIEGHI DEI REFRIGERANTI	12
1.4- CLASSIFICAZIONE	13
1.5- MISCELE DI REFRIGERANTI	16
1.6- L'IMPATTO AMBIENTALE	18
1.6.1- L'OZONO ATMOSFERICO	18
1.6.2- L'EFFETTO SERRA	20
1.7- INDICI DI IMPATTO AMBIENTALE	22
1.7.1- OZONE DEPLETION POTENTIAL (ODP).....	23
1.7.2- GLOBAL WARMING POTENTIAL (GWP).....	25
1.7.3- TOTAL EQUIVALENT WARMING IMPACT (TEWI).....	27
1.8- EVOLUZIONE DEI PROTOCOLLI E DELLE CONVENZIONI	28
1.8.1- CONVENZIONE DI VIENNA	29
1.8.2- PROTOCOLLO DI MONTREAL	30
1.8.3- PROTOCOLLO DI KYOTO.....	33
1.8.4- ACCORDO DI PARIGI.....	33
1.8.5- NORMATIVA F-GAS.....	34
CAPITOLO 2	36
2- REFRIGERANTI UTILIZZATI	36

2.1- R1132a.....	37
2.2- ANIDRIDE CARBONICA	40
CAPITOLO 3	43
3- ANALISI TERMODINAMICA DEI REFRIGERANTI	43
3.1- PROPRIETÀ TERMODINAMICHE DELLE SOSTANZE PURE.....	44
3.2- EQUAZIONI DI STATO	51
3.2.1- EQUAZIONI DI STATO CUBICHE	53
3.2.2- EQUAZIONE DI VAN DER WAALS	54
3.2.3- EQUAZIONE DI PENG – ROBINSON	56
3.2.4- EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPORE.....	60
CAPITOLO 4	64
4- APPARATO ISOCORICO	64
4.1- METODO ISOCORICO	65
4.2- BAGNI TERMOSTATICI.....	67
4.3- FLUIDI TERMOSTATICI.....	69
4.4- CELLA DI MISURA.....	72
4.5- SISTEMA DI AGITAZIONE DEL BAGNO TERMOSTATICO.....	76
4.6- SISTEMA DI REGOLAZIONE TERMICA	77
4.7- POMPA MAGNETICA DI RICIRCOLO.....	80
CAPITOLO 5	82
5- SISTEMA PER L’AQUISIZIONE DEI DATI	82
5.1- IL CONTROLLO DELLA TEMPERATURA	83

5.2- IL CONTROLLO PID	86
5.3- SOFTWARE DI GESTIONE.....	89
5.4- LA MISURA DELLA PRESSIONE.....	91
5.5- ACCURATEZZA DEL SISTEMA DI MISURAZIONE ...	97
5.6- CALIBRAZIONE DEL SISTEMA DI MISURAZIONE..	100
CAPITOLO 6	104
6- RISULTATI SPERIMENTALI.....	104
6.1- PROCEDURA UTILIZZATA PER LA CARICA	104
6.2- PROCEDURA UTILIZZATA PER RILEVARE LA PRESSIONE	107
6.3- CARICHE EFFETTUATE	109
6.4- RISULTATI.....	114
6.4.1- CARICA 1.....	114
6.4.2- CARICA 2.....	116
6.4.3- CARICA 3.....	118
6.4.4- CARICA 4.....	120
6.4.5- CARICA 5.....	122
6.5- CONFRONTO CON L'EQUAZIONE DI PENG- ROBINSON.....	124
6.5.1-CONFRONTO CON L'EQUAZIONE DI PENG-ROBINSON NELLA ZONA BIFASE APPLICANDO IL FLASH METHOD.....	126
6.5.2- CONFRONTO CON L'EQUAZIONE DI PENG-ROBINSON NELLA ZONA DEL VAPORE SURRISCALDATO.....	130
CONCLUSIONI.....	138
BIBLIOGRAFIA E SITOGRAFIA.....	139

INTRODUZIONE

L'obiettivo di questa tesi è lo studio delle proprietà $pvTx$ del sistema binario composto da R1132a (1,1- difluoroetene) e CO_2 (anidride carbonica), che potrebbe essere utilizzato per le applicazioni a basse temperature, attraverso l'utilizzo di un apparato isocorico.

Negli ultimi anni ha preso sempre di più campo la necessità di proporre dei nuovi fluidi refrigeranti a basso impatto ambientale e le miscele di questi, proprio per ridurre il loro impatto sull'ambiente. Per questo la comunità scientifica ha definito i clorofluorocarburi (CFC) e gli idroclorofluorocarburi (HCFC) pericolosi, considerandoli infatti come responsabili della distruzione dello strato di ozono stratosferico, considerato fondamentale poiché protegge gli esseri viventi dai raggi ultravioletti.

A causa di questo i CFC e i HCFC sono stati tolti dal commercio, ed una valida alternativa è stata inizialmente trovata negli idrofluorocarburi (HFC). Tuttavia, questi fluidi aumentano l'effetto serra naturale, pertanto, oggi si cerca di ridurre l'utilizzo. Negli ultimi decenni, l'industria della refrigerazione ha cercato refrigeranti a basso potenziale di riscaldamento globale (GWP), chiamati anche refrigeranti di "quarta generazione" [1], come potenziali sostituti dei fluidi di lavoro convenzionali. Attualmente i fluidi che stanno riscuotendo maggiore attenzione nel campo della rigenerazione sono le idrofluoroolefine (HFO), dei refrigeranti a basso potenziale di riscaldamento globale (GWP).

Dal 2015 in poi la normativa F-Gas dell'Unione Europea ha imposto dei limiti di GWP per i refrigeranti che lavorano nel campo della refrigerazione, del condizionamento e delle pompe di calore [2], ma nonostante questo i

refrigeranti per applicazioni a temperature bassissime ($-50\text{ }^{\circ}\text{C}$) non subiscono limitazioni sui valori di GWP [3].

L'1,1-difluoroetene (R1132a) è un refrigerante di “quarta generazione” facente parte della classe HFO e ha un GWP inferiore a 3. Questo è considerato una potenziale alternativa a basso impatto ambientale per le applicazioni di refrigerazione a temperatura ultra-bassa. L'R1132a non possiede delle proprietà termodinamiche ottimali, e poiché viene considerato piuttosto instabile quando impiegato con altri materiali necessita dell'utilizzo di uno stabilizzatore [3]. Pertanto, è consigliato usare questo refrigerante in una miscela, che sia stabile e che ne migliori le proprietà in base alle applicazioni.

La miscela R1132a + CO_2 studiata in questa tesi consente di avere un basso valore del GWP, caratteristica tipica delle idrofluoroolefine, e caratteristiche termodinamiche migliori a quelle del R1132a. Un altro problema non trascurabile del R1132a è la sua elevata infiammabilità, ma miscelarlo con anidride carbonica (R744), che è invece un gas inerte, permette di eliminare questa problematica. Per valutare con esattezza le prestazioni della miscela contenente R1132a nella configurazione di refrigerazione ULT, è necessario determinare sperimentalmente le caratteristiche termofisiche di quest'ultima, soprattutto alle basse temperature.

Questo elaborato di tesi è composto da sei capitoli, di cui i primi tre descrivono i refrigeranti in generale, i loro impieghi, l'evoluzione che hanno avuto nel tempo e le normative che li regolano. Si prosegue descrivendo i componenti della miscela R1132a + CO_2 , i metodi di analisi termodinamica dei fluidi refrigeranti e le equazioni di stato che descrivono le loro proprietà termodinamiche.

Negli ultimi tre capitoli sono presentati il metodo isocorico usato durante le prove e i componenti che costituiscono l'apparato. Si procede poi con la descrizione del sistema utilizzato per l'acquisizione dei dati, per concludere con l'ultimo capitolo dove sono riportati e analizzati i risultati ottenuti dalle prove i quali verranno confrontati con valori calcolati mediante le equazioni di stato.

CAPITOLO 1

1-FLUIDI REFRIGERANTI

1.1- DEFINIZIONE E CENNI STORICI

Un fluido refrigerante è un fluido, sia esso in forma liquida o gassosa, che in un ciclo frigorifero svolge la funzione di trasferire calore da una sorgente fredda ad una sorgente calda. Questo trasferimento energetico può avvenire attraverso due diversi modi: tramite scambio di calore latente (evaporazione, condensazione) o mediante scambio di calore sensibile (riscaldamento, raffreddamento).

È importante che il fluido refrigerante affinché si possa definire tale abbia le seguenti proprietà:

- elevata densità sia allo stato liquido che allo stato aeriforme;
- elevata entalpia di vaporizzazione;
- elevata capacità termica;
- elevata stabilità nelle condizioni di utilizzo.

I fluidi refrigeranti possono essere fondamentalmente di tipo naturale (acqua, ammoniaca, anidride carbonica ecc.) o di tipo artificiale.

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 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, e di un suffisso che 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 [4].

La storia dei refrigeranti inizia nel XIX secolo, i primi fluidi utilizzati erano tutti "naturali": acqua, ammoniaca, anidride solforosa, anidride carbonica, eteri. In seguito nel 1912 fu introdotto il protossido d'azoto e nel 1920 vennero prodotti impianti frigoriferi funzionanti a etano e propano, sostanze che grazie ai cambiamenti di stato, quando impiegate per la produzione di freddo, riescono a garantire il mantenimento di basse temperature.

La pericolosità dell'utilizzo di tali fluidi, negli anni Trenta, incentivò i produttori a proporre sul mercato nuovi refrigeranti, che garantissero una maggiore sicurezza d'utilizzo [5]. Infatti, dal 1930 comparvero i primi fluidi clorurati, in seguito vennero utilizzati fluidi refrigeranti più stabili chimicamente, con buone proprietà termodinamiche, non tossici e non infiammabili. Tali requisiti sono soddisfatti da elementi chimici come il cloro ed il fluoro, che infatti compongono in gran quantità i CFC (Cloro Fluoro Carburi), gli HCFC (Idro Cloro Fluoro Carburi). Successivamente i CFC non furono più ammessi sul mercato perché si scoprì che contribuivano a problemi come quello dell'assottigliamento dello strato di ozono e dell'effetto serra proprio a causa della presenza del Cloro e del Fluoro.

È il 1974 quando due scienziati americani, Rowland e Molina, illustrano la loro teoria secondo la quale il cloro contenuto nei CFC agisce da elemento distruttore dello strato di ozono atmosferico che assottigliandosi porta ad una maggiore incidenza dei raggi ultravioletti del sole sulla Terra. Per far fronte a questa problematica nacque l'esigenza di dover eliminare il cloro per limitare

il danneggiamento del buco dell'ozono, ma questa decisione creò molti problemi all'industria del freddo visto che proprio il cloro per anni aveva costituito il punto di forza per ottenere determinati requisiti dei fluidi e che le tecnologie industriali possedute non permettevano di rinunciare del tutto all'utilizzo del cloro per la produzione dei refrigeranti.

Per ridurre la presenza del cloro nella composizione dei fluidi frigoriferi si è ricorsi alla sua sostituzione con atomi di idrogeno. Questo elemento rende il refrigerante più instabile chimicamente una volta liberato in atmosfera e quindi porta ad una sua più rapida decomposizione e una minore concentrazione nel tempo (con benefici effetti sull'effetto serra). Successivamente, vennero introdotti gli idrofluorocarburi (HFC) nei quali il cloro venne completamente eliminato e sostituito dall'idrogeno, questo però portò alla nascita di una nuova problematica riguardante l'infiammabilità del refrigerante quando la percentuale di idrogeno che lo compone è rilevante.

Quindi l'obiettivo diventò quello di trovare un buon compromesso tra, il bisogno di eliminare il cloro dalla composizione dei fluidi frigoriferi per motivi di compatibilità ambientale e l'esigenza di evitare sostanze che contengano troppo idrogeno perché risultano troppo infiammabili. Inoltre, era necessario limitare la presenza di fluoro elemento con la caratteristica di conferire stabilità alla molecola di refrigerante, anche quando è liberata in atmosfera, e quindi contribuisce all'effetto di surriscaldamento della Terra, questo fenomeno prende il nome di effetto serra. Dopo il totale ritiro dei CFC e degli HCFC in seguito al Protocollo di Montreal si sta valutando il rimpiazzo degli HFC in quanto contribuiscono in modo significativo ai cambiamenti climatici [6].

Negli anni si stanno studiando varie soluzioni per sostituire gli HFC, una di queste ad esempio è l'utilizzo di refrigeranti naturali come anidride carbonica, ammoniaca e idrocarburi, un'altra soluzione potrebbe essere data dall'utilizzo degli HFO (idrofluoroolefine), una famiglia di refrigeranti derivanti dal propano che verranno utilizzati in futuro dato il loro basso indice GWP, sia come fluidi puri che in alcune miscele di HFC/HFO per ottenere fluidi frigoriferi a basso impatto ambientale. Le idrofluoroolefine (HFO) sono dei refrigeranti composti come gli HFC da idrogeno, fluoro e carbonio, e che proprio grazie alla loro struttura chimica sono sostanze che una volta rilasciate in atmosfera manifestano una forte instabilità e che quindi si decompongono rapidamente. Perciò, a differenza dei refrigeranti HFC, non si accumulano un'atmosfera e provocano un effetto serra molto basso, inoltre, dato che non contengono cloro non provocano nemmeno danni all'ozono atmosferico e in virtù di questo vengono considerati refrigeranti ecologici [7].

1.2- L'EVOLUZIONE DEI REFRIGERANTI

La refrigerazione è stata indicata come uno dei 20 risultati più significativi dell'ingegneria del XX secolo. La maggior parte di essa si basa, come alle origini, sul ciclo a compressione di vapore e sull'utilizzo di refrigeranti. Sebbene il ciclo a compressione di vapore sia rimasto fondamentalmente uguale a sé stesso, i refrigeranti sono andati incontro a importanti trasformazioni delle molecole, infatti negli anni si è passati dai primi refrigeranti di origine naturale, ai CFC, agli HCFC ed HFC, fino ai più moderni HFO con la caratteristica presenza di alcuni refrigeranti naturali in tutte e quattro le fasi di evoluzione [8].

- CFC refrigeranti di prima generazione;
- HCFC refrigeranti di seconda generazione;
- HFC refrigeranti di terza generazione;
- HFO refrigeranti di quarta generazione.

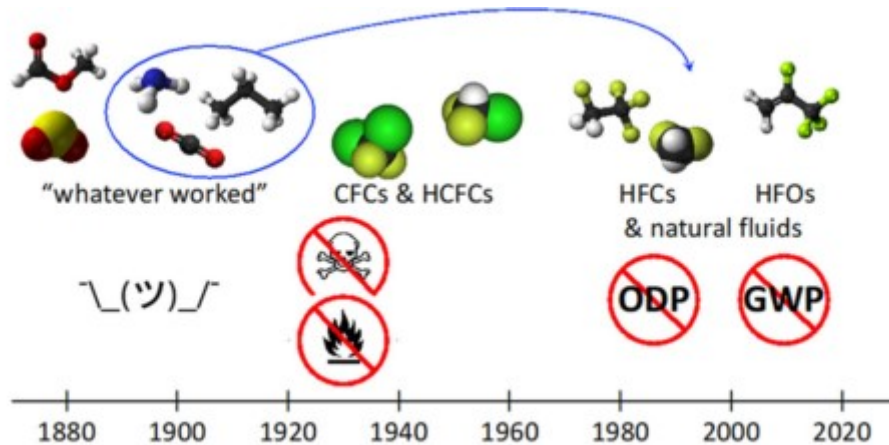


Figura 1.1- Generazioni dei refrigeranti [8]

1.3- IMPIEGHI DEI REFRIGERANTI

Gli impieghi 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 e commerciali. Queste sostanze, grazie alle loro proprietà possono avere anche altri impieghi, come ad esempio nel settore edile o dell'autotrazione, nei prodotti antincendio o utilizzati come agenti espandenti per pannelli isolanti o solari, inoltre possono trovare un impiego anche nel settore sanitario. Per quanto riguarda gli usi domestici, si stima che oggi siano funzionanti nel mondo 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 settori di utilizzo che meritano menzione 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, ecc.) o degli impianti di condizionamento [8].

1.4- CLASSIFICAZIONE

Al momento si fa riferimento alla normativa americana ASHRAE Standard 34-1992 (American Society of Heating, Refrigerating and Air-conditioning Engineers, Inc), nella quale 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. In tale 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;
 - Y, numero di atomi di H+1;
 - Z, numero di atomi di F;
 - a, isomero.
- Per i composti inorganici la designazione propone: R-7YZ, dove:
 - YZ indica il peso molecolare del composto inorganico.
- Per le miscele zeotropiche la designazione propone: R-YZA, dove:
 - YZ indica il numero d'ordine ASHRAE;
 - A indica diverse composizioni.
- Per le miscele azeotropiche la designazione propone: R-5YZ, dove:
 - YZ indica il numero d'ordine ASHRAE [9].

I refrigeranti possono essere divisi e classificati anche in base alla classificazione di sicurezza ASHRAE attraverso due simboli alfanumerici:

- Un simbolo letterale per quanto riguarda la tossicità:
 - A: comprende tutti i refrigeranti che non risultano tossici per concentrazioni pari o inferiori a 400 ppm;

- B: comprende tutti i refrigeranti che risultano tossici per concentrazioni al di sotto di 400 ppm.
- Un simbolo numerico per quanto riguarda l'infiammabilità:
 - Classe 1: gruppo al quale appartengono tutti i refrigeranti che non presentano propagazione di fiamma in aria alla temperatura di 60 °C ed a pressione atmosferica;
 - Classe 2: gruppo al quale appartengono tutti i refrigeranti moderatamente infiammabili che presentano un limite di infiammabilità inferiore maggiore di 0,10 kg/m³ alla temperatura di 60 °C ed 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, cioè, un limite di infiammabilità inferiore minore o uguale a 0,10 kg/m³ alla temperatura di 60 °C ed a pressione atmosferica o un calore di combustione maggiore o uguale a 19000 kJ/kg.

Ultimamente la ASHRAE ha stabilito una sottoclasse, la 2L, che indica quei refrigeranti che sono leggermente infiammabili come, ad esempio, gli HFO, l'R32 o l'ammoniaca. Tale sottoclasse 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 [10].

1.5- MISCELE DI REFRIGERANTI

Con il bando dei CFC e degli HCFC è aumentato l'utilizzo di miscele di refrigeranti, cioè dei composti costituiti da più componenti aventi stessa natura chimica. In base al numero di fluidi si possono avere miscele binarie, ternarie, quaternarie o addirittura con cinque componenti.

Tale miscelazione e le relative percentuali dei componenti vengono studiate per ottenere nuovi prodotti che posseggano caratteristiche come: sicurezza d'uso, compatibilità ambientale, miscibilità con l'olio e proprietà migliori rispetto ai fluidi puri, cercando di evitare gli aspetti negativi come la tossicità e l'infiammabilità. Al giorno d'oggi trovano sempre maggiore impiego gli HFO e gli idrocarburi, refrigeranti più ecologici degli HFC ma che presentano il problema dell'infiammabilità [11].

Parlando di miscele non si può trascurare lo studio dell'equilibrio liquido-vapore tramite l'utilizzo di diagrammi isobari che riportano sull'asse delle ordinate la temperatura di equilibrio e sull'asse delle ascisse le concentrazioni dei due componenti o di uno dei due. Questo studio 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 [12] [13].

Generalmente le miscele, costituite da due o più fluidi, in funzione del loro comportamento termodinamico sono divise in due categorie:

- **miscele azeotropiche:** una miscela azeotropica è una miscela di due o più liquidi che non variano la propria composizione per semplice distillazione, poiché la composizione del vapore risulta essere uguale a quella della miscela stessa. Quindi si comportano come un fluido puro in quanto oltre a non cambiare composizione attraverso una semplice distillazione mantengono anche il punto di ebollizione costante. Spesso un azeotropo si può creare quando i due o più componenti hanno temperature di ebollizione molto prossime, in alternativa 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 (nel primo caso viene detto azeotropo bassobollente o azeotropo di minima, nel secondo azeotropo altobollente o di massima) [14].
- **miscele zeotropiche:** una miscela zeotropica è una miscela di componenti liquidi aventi diversi punti di ebollizione, e a causa di queste differenze nei loro punti di ebollizione, i singoli componenti non subiscono evaporazione o condensazione alla stessa temperatura. Per cui, si dice che 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. Una miscela azeotropica ed una zeotropica si differenziano poiché 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. Questo sta a significare che nelle miscele zeotropiche nel grafico temperatura-composizione il punto di bolla e il punto di rugiada sono distinti, mentre per una miscela azeotropica sono l'uno sull'altro.

1.6- L'IMPATTO AMBIENTALE

Il problema dell'impatto ambientale dei refrigeranti negli ultimi decenni sta diventando un problema sempre più serio visto la loro implicazione nell'aumento dell'effetto serra e nella distruzione del buco dell'ozono. Infatti, da più di 20 anni le organizzazioni internazionali e la comunità scientifica stanno cercando di trovare una soluzione a tali problemi.

1.6.1- L'OZONO ATMOSFERICO

L'ozono (O_3) è una forma allotropica dell'ossigeno: la molecola è costituita da tre atomi di ossigeno, a differenza dell'ossigeno molecolare, che ne ha solo due. Costituisce lo strato protettivo presente nell'alta atmosfera del nostro pianeta che assorbe le radiazioni solari UV più pericolose.

Il buco nell'ozono è la riduzione dello spessore dello strato di ozono, il che è un problema importante visto questo è lo strato che ci protegge dai raggi solari che raggiungono la superficie terrestre. A partire dalla seconda metà del '900 lo strato si è assottigliato a causa del rilascio in atmosfera, da parte dell'uomo,

di sostanze inquinanti. Le sostanze che causano il problema del buco nell'ozono nella stratosfera terrestre sono dette ODS (Ozone Depleting Substances), 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'ozonosfera intorno al pianeta. Per misurare l'impatto degli inquinanti sull'ozonosfera è stato ideato l'indice ODP (Ozone Depleting Potential), un indice che fa riferimento alla diminuzione dell'ozono causata da un composto ODS [15].

La formazione dell'ozono atmosferico avviene essenzialmente nella stratosfera, a una quota di circa 30km, a causa di reazioni indotte dall'assorbimento della radiazione solare ultravioletta responsabili anche della struttura termica di quella regione. La concentrazione dell'ozono, è espressa come rapporto di mescolamento in volume relativo rispetto all'aria, raggiunge un massimo di circa 8 parti per milione in volume (ppmv) [16]. La fascia di ozono nel corso dell'anno subisce delle continue modifiche dovute a varie cause tra cui: la variazione dell'attività solare e la tendenza della molecola a reagire con sostanze prodotte dall'uomo.

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 (ODS) 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 principali ODS sono:

- 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, e non tutte le sostanze influiscono sul buco dell'ozono allo stesso modo [15].

1.6.2- L'EFFETTO SERRA

L'effetto serra è un sistema naturale di regolazione dell'equilibrio termico del nostro pianeta. Le azioni di filtraggio, assorbimento e riflessione delle radiazioni solari, nell'atmosfera terrestre sono svolte dai gas serra, che permettono di mantenere la temperatura del pianeta ad una media di 14 °C. Senza l'effetto serra la Terra avrebbe una temperatura media di circa -18°C,

ben al di sotto del punto di congelamento dell'acqua e delle condizioni minime per consentire la vita. Tra le altre cose l'effetto serra è anche la causa del surriscaldamento climatico che causa il riscaldamento globale, questo si verifica per colpa dai cosiddetti gas serra che ostacolano la fuoriuscita del calore che proviene dalla superficie terrestre causando il problema del riscaldamento globale [17].

Tra i gas serra possiamo trovare:

- H₂O (vapore acqueo);
- CH₄ (metano);
- CO₂ (anidride carbonica);
- O₃ (ozono);
- N₂O (ossido di azoto).

Oltre a questi anche alcuni fluidi frigoriferi come i CFC, HCFC e gli HFC contribuiscono alla formazione dei gas serra [18].

I raggi solari provenienti dal sole irradiano l'atmosfera terrestre con un'energia pari a 342 watt per metro quadrato. L'atmosfera terrestre ne assorbe (25%) e riflette (25%) la metà dell'energia. Un ulteriore 5% dell'energia solare viene riflessa dalla superficie terrestre. Soltanto il 45% dell'energia solare è effettivamente assorbito dalla Terra. La superficie terrestre e il mare trasformano l'energia proveniente sole in calore (radiazione infrarossa) riemettendola verso l'alto. La presenza dei gas serra nell'atmosfera terrestre assorbe e riflette nuovamente verso il basso l'88% delle radiazioni infrarosse provenienti dal suolo, contribuendo così al mantenimento di una temperatura media più elevata sul pianeta [17].

Vita media atmosferica è anche detta la presenza nel tempo di un gas in atmosfera e indica l'approssimativo ammontare di tempo che ci vorrebbe perché l'incremento della concentrazione di un inquinante dovuto all'attività umana scompaia e si ritorni 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). Questo tempo dipende dalle sorgenti dell'inquinante, dai depositi e dalla reattività della sostanza. Infatti, risultano molto più dannosi i composti CFC rispetto agli HCFC, a causa del loro più elevato valore del tempo di vita media atmosferica, questi composti hanno forse il più alto potenziale di riscaldamento globale fra i gas inclusi nel riscaldamento globale, perché sono molto persistenti. I CFC assorbono la radiazione infrarossa nella lunghezza d'onda di 8-13 μm e ogni molecola CFC ha la capacità di causare la quantità di riscaldamento globale causata normalmente da dieci migliaia di molecole di CO_2 [19].

1.7- INDICI DI IMPATTO AMBIENTALE

Per verificare l'impatto ambientale dei refrigeranti possono essere utilizzati diversi indici:

- Ozone Depletion Potential (ODP);
- Global Warming Potential (GWP);
- Total Equivalent Warming Impact (TEWI);
- Life-Cycle Climate Performance (LCCP).

Ovviamente, tanto minori sono questi indici, tanto minore è il rischio ambientale. Di fondamentale importanza per la determinazione dell'ODP e del

GWP è la conoscenza della vita atmosferica di un refrigerante, cioè il tempo necessario perché una molecola, una volta immessa nell'atmosfera, venga dissociata con vari meccanismi. Per la sua valutazione si usa il metilcloroformio (MC), la cui vita atmosferica è nota ($\tau_{MC} = 6,3$ anni), sia perché esso ha origine esclusivamente antropica, sia perché se ne può misurare la concentrazione in atmosfera. Il metilcloroformio (1, 1, 1 Tricloroetano) è un importante composto industriale, largamente usato come solvente, la cui produzione è iniziata alla metà degli anni '50 e ha raggiunto livelli significativi all'inizio degli anni '70. Poiché il metilcloroformio si decompone solo per reazione con il radicale OH, la conoscenza della sua concentrazione in atmosfera consente la taratura di un modello di calcolo per la determinazione della concentrazione atmosferica di radicali OH. La vita atmosferica di un alogenocarburo può allora essere calcolata mediante l'equazione:

$$\tau_{AC} = \tau_{MC} * \frac{k_{MC}}{k_{AC}}$$

dove:

τ = vita atmosferica (in anni)

k = costante cinetica della reazione con il radicale OH a $T=227^{\circ}\text{C}$.

Di seguito verranno brevemente descritti tali indici.

1.7.1- OZONE DEPLETION POTENTIAL (ODP)

Il valore della distruzione dell'ozono stratosferico da parte di una sostanza chimica dipende dalle caratteristiche intrinseche della sostanza, dalle sue

interazioni con l'atmosfera e dalle caratteristiche locali e globali dell'atmosfera stessa (radiazione solare, dinamica delle masse d'aria, presenza di sostanze reattive con la sostanza, ecc.). Questo effetto risulta proporzionale alla vita atmosferica della sostanza, calcolata sulla base di modelli che tengono conto dei principali meccanismi di distruzione della sua molecola.

L'ODP di un composto dà una misura relativa del suo impatto complessivo sulla distruzione dell'ozono stratosferico a lungo termine. Viene calcolato mettendo a rapporto la perdita globale di ozono stratosferico (cioè integrata su latitudine, altitudine e tempo) dal composto allo stato stazionario per unità di massa emessa con la perdita di ozono dovuta all'emissione di un'unità di massa di un composto di riferimento, che solitamente è l'R11.

L' ODP di un composto X viene calcolato mediante l'equazione seguente:

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

Dove:

- **il rapporto FX/FR11:** 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;
- **nhal,X:** è il numero di atomi di cloro, bromo o iodio di X;
- **3:** al denominatore rappresenta i tre atomi di cloro in R11;
- **α*:** è un fattore di potenziamento che riflette l'efficienza relativa della distruzione dell'ozono da parte del bromo;

- **ts:** è il tempo impiegato da una molecola per essere trasportata dalla superficie alla regione della stratosfera;
- **t:** è il tempo totale ((t-ts) 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 [20].

Date le sue caratteristiche, l'ODP è adatto a valutare i soli effetti cumulativi a lungo termine e la riduzione media annua dello strato di ozono, mentre non è adatto a quantificare gli effetti in regime transitorio e neppure consente valutazioni limitate a particolari latitudini. Va anche sottolineato che l'ODP è un indice di prima approssimazione, perché non tiene conto di alcuni meccanismi di decomposizione e trasporto, tuttora oggetto di indagine.

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 una quantità simile di un composto di riferimento, solitamente preso come CO₂. Questo impatto viene stimato durante un intervallo temporale che di solito è assunto pari a cento anni. In particolare, il GWP risulta dalla combinazione del forcing radiativo cumulativo, degli effetti diretti e indiretti, e della vita atmosferica di un composto (gas traccia), insieme all'orizzonte temporale di valutazione. Il forcing radiativo è il cambiamento nell'irradianza netta alla tropopausa dovuto alla variazione nella concentrazione atmosferica di un gas traccia risultante da un rilascio a impulsi di quel gas. In particolare,

l'Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) ha sviluppato la seguente equazione per calcolare il GWP di un composto X.

$$GWP = \frac{\int_0^{n^*} a_X^* c_X^* dt}{\int_0^{n^*} a_{CO_2}^* c_{CO_2}^* dt}$$

Dove:

- **a*X e a*CO2:** sono, rispettivamente, il forzante radiativo per unità di massa di aumento dell'abbondanza atmosferica del composto X e CO2;
- **c*X e c*CO2:** sono, rispettivamente, la concentrazione del composto X e CO2, rimanenti al tempo t dopo il loro rilascio;
- **n:** è il numero di anni in cui viene eseguito il calcolo (n = 100).

Anche se il concetto di GWP ha diverse debolezze, come il fatto che trascura l'effetto dei prodotti di reazione derivanti dalla degradazione e l'assunzione di una concentrazione media globale, questo indice ambientale è facilmente utilizzabile e più comunemente usato. I GWP delle miscele sono stimati come le medie ponderate in base alla massa dei GWP dei componenti. Il Programma Ambientale delle Nazioni Unite (UNEP) ha proposto uno schema di classificazione, distinguendo tra fluidi con GWP ultra-basso (< ~30), molto basso (< ~100), basso (< ~300), moderato (< ~1000), alto (< ~3000), molto alto (< ~10000) e ultra-alto (> ~10000). Nonostante ciò, attualmente, 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 CO₂ per un'integrazione di 100 anni pari o inferiore a 150, come stabilito dal regolamento europeo sui gas fluorurati [21].

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 la vita dell'apparecchiatura, sia dell'impatto indiretto delle emissioni di CO₂ prodotte dall'alimentazione dell'apparecchiatura durante la sua vita. Pertanto, questo indice è sensibile al rendimento energetico di un sistema. Il TEWI può essere calcolato con la seguente equazione proposta da Makhnatch e Khodabandeh:

$$TEWI = (G W P L N^{**}) + (E^{\alpha} \beta^{**} n^{**})$$

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^α**: è il consumo energetico annuo;
- **β**: è il fattore di emissione di CO₂.

Anche se il TEWI può essere considerato un indice più completo del GWP nella selezione dei refrigeranti ecocompatibili, il suo calcolo risulta più complesso [21] [22].

Oltre agli effetti ambientali già considerati nel TEWI, l'LCCP tiene conto anche di tutti i GWP legati al funzionamento del sistema di refrigerazione, compreso l'impatto ambientale delle sostanze emesse durante il processo di produzione e trasporto del refrigerante. Nonostante questo indice fornisca 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 addizionali contabilizzate da LCCP rispetto al TEWI è trascurabile [21].

1.8- EVOLUZIONE DEI PROTOCOLLI E DELLE CONVENZIONI

Con l'avanzare degli anni sono state approvate una serie di leggi nazionali e internazionali che regolamentano la produzione e l'utilizzo di sostanze, compresi i refrigeranti, che portano alla riduzione dello strato d'ozono e che comportano un aumento dell'effetto serra. Solamente negli anni Settanta si iniziò a comprendere il grave impatto che i clorofluorocarburi (CFC) avevano sull'ambiente, allora fu necessario introdurre una serie di normative urgenti per limitare l'immissione di clorurati in atmosfera per arrestare l'esaurimento dell'ozono.

Nel marzo del 1985 si tenne la prima conferenza internazionale, la Convenzione di Vienna, nella quale vennero stabiliti dei principi generali, rinviando a successive iniziative le misure specifiche da adottare. In questa prospettiva si giunse, nel settembre 1987 all'emanazione del Protocollo di Montreal, 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.

In seguito, tale Protocollo subì delle modifiche, grazie alle numerose ricerche scientifiche circa il cambiamento climatico, tra cui ricordiamo come principali la Conferenza di Londra (1990) e la Conferenza di Copenaghen (1992). Nel 1997, alla Conferenza mondiale di Kyoto, viene deciso di includere anche i refrigeranti HFC tra le sostanze responsabili dell'effetto serra. Nel 2015 Alla conferenza sul clima di Parigi (COP21), 195 paesi hanno adottato il primo accordo universale e giuridicamente vincolante sul clima mondiale e il 15 ottobre 2016 le 197 Parti del Protocollo di Montréal hanno firmato l'emendamento di Kigali per ridurre progressivamente l'utilizzo degli idrofluorocarburi (HFC) a livello mondiale.

1.8.1- CONVENZIONE DI VIENNA

La prima conferenza internazionale, si tenne a Vienna nel 1985, non portò alla definizione di provvedimenti circostanziati, ma manifestò solo una serie di raccomandazioni e concordò le linee di condotta che i singoli Stati aderenti avrebbero dovuto seguire da quel momento in stretto collegamento e collaborazione dal punto di vista giuridico, scientifico e tecnico. In particolare, l'art. 2 della convenzione concentrava l'attenzione sulle "misure adeguate a proteggere la salute umana e l'ambiente dagli effetti nefasti" provocati da attività umane incidenti sullo strato di ozono. A tale scopo gli Stati dovevano collaborare mediante "osservazioni sistematiche, ricerche e scambi di informazione", adottare "le misure legislative o amministrative più opportune" e collaborare al fine di definire misure, norme e procedure e consentire l'applicazione della convenzione. La Convenzione non riportava alcuna indicazione sui tempi e sulle modalità di sostituzione delle sostanze

pericolose, per questo l'art. 6 istituiva una Conferenza delle parti e su questa base sono state convocate le successive conferenze che hanno portato all'attuale situazione degli accordi internazionali.

In definitiva, la convenzione di Vienna può essere considerata come il punto di partenza per l'azione a livello internazionale ai fini della protezione dello strato di ozono, in cui vengono fissati i criteri di collaborazione tra gli stati e gli obiettivi principali dell'azione comune, a cui però manca ancora una specificazione concreta delle misure e delle metodologie da seguire [23].

1.8.2- PROTOCOLLO DI MONTREAL

Il Protocollo di Montreal è stato il primo accordo globale ratificato da tutti i paesi del mondo. Questo protocollo concordato nel 1987 ed 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. Nella figura seguente è mostrato il buco dell'ozono sopra l'Antartico che sembra aver raggiunto il punto della sua massima estensione [24].

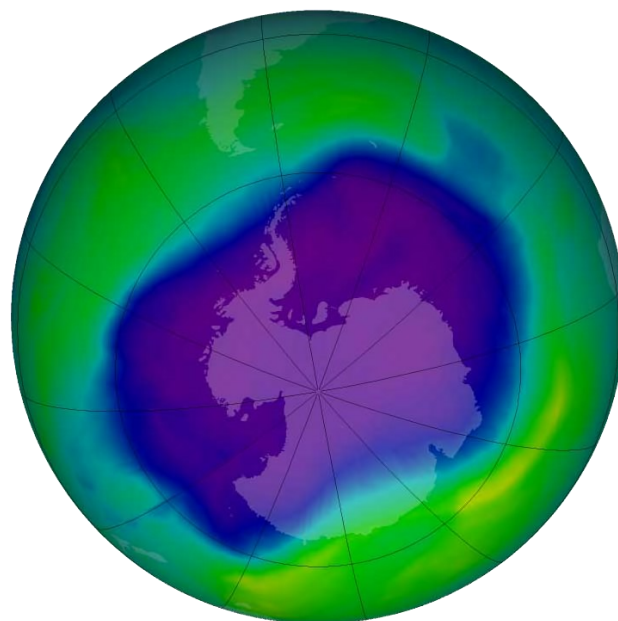


Figura 1.2- Immagine che mostra la massima espansione del buco dell'ozono sopra l'Antartide (immagine registrata nel settembre del 2006) [25]

In questo Protocollo vengono definite le misure per una graduale riduzione e progressiva eliminazione delle ODS, questa riduzione è fondamentale anche per mitigare i cambiamenti climatici. Inoltre, nonostante gli HFC non riducano l'ozono il protocollo cerca di ridurre il consumo e la produzione per evitare che questi vadano a sostituire le ODS andando ad influire sui cambiamenti climatici. 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. Negli anni il Protocollo di Montreal ha subito vari cambiamenti e revisioni, tra queste le principali sono:

- **Emendamento di Londra (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) [26].

- **Emendamento di Copenaghen (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 idroclorofluorocarburi (HCFC), gli idrobromofluorocarburi e il bromuro di metile, un pesticida molto usato in agricoltura di cui l'Italia, pur non essendone un paese produttore, risultava il primo consumatore in Europa e il secondo nel mondo [26].
- **Emendamento di Montreal (1997):** 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 [26].
- **Emendamento di Pechino (1999):** qui, in primo luogo sono stati previsti aggiustamenti relativi al congelamento delle quote di produzione delle ODS. I veri e propri emendamenti hanno introdotto, sostanzialmente, nuovi controlli sulla produzione e sul commercio di idroclorofluorocarburi (HCFC) e la definizione del calendario di eliminazione per produzione e consumo di bromo-clorometano [26].
- **Emendamento di Kigali (2016):** 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 [26].

1.8.3- PROTOCOLLO DI KYOTO

Nel dicembre 1997 le parti della Convenzione quadro delle Nazioni Unite sui cambiamenti climatici (UNFCCC), hanno preso parte alla Terza Conferenza delle Parti (COP3) a Kyoto, in Giappone, durante la quale, l'11 dicembre, è stato stipulato il cosiddetto Protocollo di Kyoto. Questo impegnava i Paesi sottoscrittori ad una riduzione quantitativa delle proprie emissioni di gas ad effetto serra rispetto ai propri livelli di emissione del 1990 tra il 2008 e il 2012, in percentuale tra il 6 e l'8%, diversa da Stato a Stato. Per fare questo le Parti sono tenute a realizzare un sistema nazionale di monitoraggio delle emissioni ed assorbimenti di gas ad effetto serra [27].

1.8.4- 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. I punti cardine di tale accordo sono cinque e verranno elencati di seguito:

- 1) l'Accordo impegna i paesi firmatari a contenere il riscaldamento globale entro 2 gradi dai livelli preindustriali, e se possibile entro 1,5 gradi;

- 2) i governi dovranno stabilire ed attuare obiettivi di riduzione dei gas serra prodotti dalle attività umane (anidride carbonica, in primo luogo, ma anche metano e refrigeranti HFC);
- 3) sono previste verifiche quinquennali degli impegni presi, a partire dal 2023;
- 4) i paesi più ricchi dovranno aiutare finanziariamente quelli più poveri con un 'Green Climate Fund' da 100 miliardi di dollari, da istituire entro il 2020;
- 5) dal 1995 la Convenzione quadro delle Nazioni Unite sui cambiamenti climatici (UNFCCC) organizza ogni anno una Conferenza delle parti (COP) fra i paesi aderenti. È lì che si discute fra i paesi della situazione del riscaldamento globale e si decidono i provvedimenti da prendere. La novità politica dell'Accordo di Parigi è stata l'adesione dei maggiori produttori di gas serra, gli Stati Uniti e la Cina, che in passato avevano rifiutato di aderire al protocollo di Kyoto per non ostacolare la loro crescita economica [28].

1.8.5- NORMATIVA 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. Questo:

- stabilisce delle regole 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 [29].

La Commissione europea ha adottato un'economia competitiva a basse emissioni di carbonio nel 2050. Rispetto al 2005, è necessaria una riduzione delle emissioni diverse dal CO₂, compresi i gas fluorurati. Tale regolamento:

- introduce il divieto di utilizzo di gas fluorurati particolarmente inquinanti nelle apparecchiature a favore di alternative meno nocive;
- stabilisce una progressiva diminuzione delle quantità di CO₂ fino al 21% dei valori del 2015, entro il 2030;
- 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.

CAPITOLO 2

2- REFRIGERANTI UTILIZZATI

Negli ultimi anni, l'industria occupata nella refrigerazione ha cercato di virare sull'utilizzo di refrigeranti a basso potenziale di riscaldamento globale (GWP) e quindi migliori per l'ambiente, detti anche refrigeranti di "quarta generazione", come potenziali alternative ai fluidi di lavoro convenzionali, ad es. idrofluorocarburi (HFC). Questo sviluppo è stato principalmente incentivato da vincoli e regolamenti ambientali, come dal recente emendamento di Kigali al Protocollo di Montreal, che cercano tra le altre cose di minimizzare le emissioni di gas serra.

Dal 2015 con l'introduzione della normativa F-GAS dell'Unione Europea sono state introdotte grandi limitazioni riguardanti il GWP per i refrigeranti utilizzati per svolgere i più svariati compiti. Tuttavia, le applicazioni di refrigerazione che richiedono l'evaporazione a temperature comprese tra -50 e -100°C non erano limitate, probabilmente a causa dello scarso utilizzo di macchinari che potevano fornire tali temperature, e hanno tradizionalmente utilizzato fluidi non infiammabili con GWP molto elevato come R-23 e R-508A/B. Per servire questa gamma di applicazioni è attualmente in fase di valutazione il potenziale utilizzo dell'R-1132a (1,1-difluoroetilene) come componente della miscela per nuove miscele di refrigeranti a basso GWP [30].

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 [31]. Infatti, l'R1132a viene proposto come

componente a basso GWP per le miscele utilizzate nelle applicazioni di refrigerazione ULT (refrigerazione a temperatura ultrabassa).

In questo lavoro di tesi è stata studiata la miscela composta da R1132a e dall'anidride carbonica (CO₂), tale unione consente di mantenere un basso valore di GWP, caratteristica delle idrofluoroolefine, migliorandone anche le proprietà termodinamiche. L'elevata infiammabilità è un altro problema molto importante dell'R1132a, quindi miscelarlo con anidride carbonica, che è un gas inerte, permette di ridurre in maniera considerevole questa grande problematica. Un'ulteriore caratteristica da considerare per questi due fluidi è che hanno pressioni molto elevate, quindi, quando saranno maneggiati in laboratorio (come durante la fase di travaso), 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. Per poter esprimere con precisione le prestazioni delle miscele contenenti R1132a nelle configurazioni frigorifere ULT, sono necessari dati di proprietà termofisiche, determinate in maniera sperimentale, di questo fluido puro, soprattutto alle basse temperature. Una piccola quantità di dati sperimentali per le sue proprietà termofisiche è disponibile in letteratura e in database contenenti dati sulle proprietà termofisiche dei fluidi.

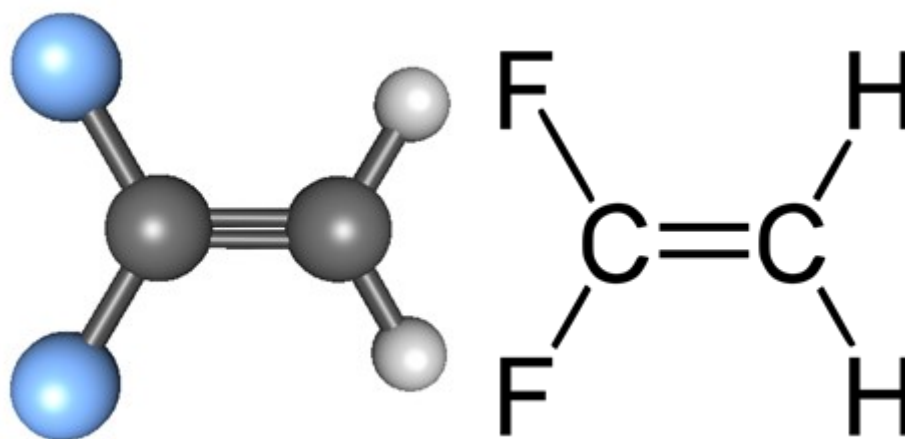


Figura 2.1- Molecola e struttura chimica del R1132a

Nelle figure precedenti sono rappresentate rispettivamente la molecola e la struttura chimica dell'R1132a.

Nella tabella a seguire saranno riportate le principali proprietà fisiche e chimiche dell'R1132a.

Prodotto	Difluoroetilene 1,1- (R1132a)
Formula chimica	$C_2H_2F_2$
Categoria	HFO (idrofluoroolefina)
Classificazione standard ASHRAE 34	Refrigerante A2
Peso molecolare	64,035 [g mol ⁻¹]
Punto di fusione	111,0 [K]
Punto di ebollizione	190,34 [K]

Temperatura critica	302,81 [K]
Pressione critica	4461 [kPa]
Volume critico	153,3 [cm ³ mol ⁻¹]
Densità relativa, gas (aria=1)	2,2
Densità relativa, liquido (aria=1)	1,1
Tensione di vapore a 20° C	36,1 [bar]
Solubilità in acqua [mg/l]	Dato non disponibile
Fattore acentrico	0,181
Aspetto	Gas incolore
Odore	Etereo
Temperatura di autoaccensione	653,15 [K]
Limiti di infiammabilità [vol % in aria]	4,7 ÷ 25,1
Altri dati	Gas/vapore più pesante dell'aria Può accumularsi in spazi chiusi particolarmente al livello del suolo o al di sotto di esso

Tabella 2.1- Proprietà fisiche e chimiche fondamentali R1132a [30] [32] [33]

2.2- ANIDRIDE CARBONICA

L'anidride carbonica (detta anche biossido di carbonio o, più correttamente, diossido di carbonio; formula chimica CO_2) è un ossido acido la cui molecola è formata da un atomo di carbonio (C) legato a due atomi di ossigeno (O) [34].

La CO_2 è un gas naturale, non tossico e non infiammabile, che non contribuisce alla riduzione dell'ozono e ha un effetto serra diretto estremamente basso, è ampiamente disponibile in quanto deriva dal riciclaggio di altri processi industriali. Con il decreto-legge HCFC del 1° gennaio 2015 e le restrizioni sugli HFC, la CO_2 rappresenta una soluzione ecologica che allunga la durata della vita delle installazioni [35]. Questa utilizzata come refrigerante, risulta molto economica, 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 [36].

Le sue proprietà termodinamiche le consentono di ottenere elevate efficienze sia alle basse che alle alte temperature.

Nella figura di seguito sono rappresentate rispettivamente la molecola e struttura chimica della CO_2 .

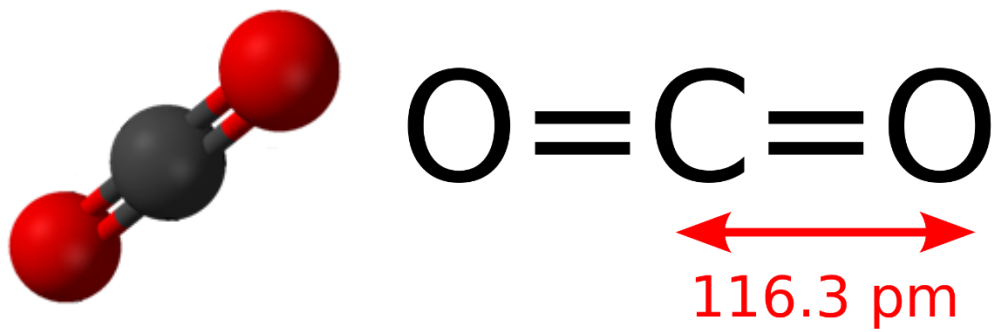


Figura 2.2- Molecola e struttura chimica della CO₂ [37]

Nella tabella a seguire saranno riportate le principali proprietà fisiche e chimiche della CO₂.

Prodotto	Diossido di carbonio
Formula chimica	CO ₂
Categoria	Gas naturale
Classificazione standard ASHRAE 34	Refrigerante A1
Peso molecolare	44,01 [g mol ⁻¹]
Punto di fusione	216,59 [K]
Punto di ebollizione	194,7 [K]
Temperatura critica	304,128 [K]
Pressione critica	7380 [kPa]
Volume critico	95,6 [cm ³ mol ⁻¹]

Densità relativa, gas (aria=1)	0,82
Densità relativa, liquido (aria=1)	1,52
Tensione di vapore a 20° C	57,3 [bar]
Fattore acentrico	0,225
Aspetto	Gas incolore
Odore	Non avvertibile dall'odore
Temperatura di autoaccensione	Non infiammabile
Altri dati	Gas/vapore più pesante dell'aria. Può accumularsi in spazi chiusi al livello del suolo o al di sotto di esso.

Tabella 2.2- Proprietà fisiche e chimiche fondamentali CO₂ [36] [38] [39]

CAPITOLO 3

3- ANALISI TERMODINAMICA DEI REFRIGERANTI

I principi della termodinamica mettono a disposizione delle relazioni quantitative che possono essere impiegate nella risoluzione di due problemi: permettono di legare fra di loro le variazioni delle proprietà di un sistema e la quantità di energia trasferita fra il sistema e l'esterno; inoltre consentono anche di esplicitare le relazioni fra le proprietà di equilibrio di un sistema.

In funzione di questo nella termodinamica sono quindi disponibili molteplici equazioni che mettono in relazione tra di loro le proprietà delle sostanze, le quali variano tra una sostanza e l'altra e dipendono dalla loro natura. Si deve avere la disponibilità di valori teorici e sperimentali di un certo numero di proprietà in modo tale che le equazioni ricavate consentano di ottenere i valori cercati delle proprietà termodinamiche, dalle quali si determinano gli effetti degli scambi di calore e di lavoro per vari processi e si stabiliscono le condizioni di equilibrio per un gran numero di sistemi. Esistono delle proprietà termodinamiche che non sono direttamente misurabili, come l'entropia, l'entalpia, l'energia interna; quindi, i loro valori sono calcolati attraverso le equazioni termodinamiche, partendo dai valori sperimentali di quantità misurabili, come la pressione, il volume, la temperatura e la capacità termica. Nonostante il comportamento delle sostanze non faccia parte della termodinamica, la conoscenza delle proprietà delle sostanze è fondamentale per ogni applicazione della termodinamica. In questo capitolo svariati temi sulla termodinamica verranno approfonditi, verranno trattati il comportamento generale dei refrigeranti negli stati di equilibrio e i metodi

usati per la correlazione dei dati sperimentali e per il calcolo dei valori delle proprietà.

3.1- PROPRIETÀ TERMODINAMICHE DELLE SOSTANZE PURE

Una sostanza è definita pura se la sua composizione chimica non varia, questa presenta caratteristiche ben definite, come la densità, il punto di fusione e quello di ebollizione, che si rivelano costanti per ogni suo campione. Ogni sostanza è caratterizzata da stati di aggregazione, detti anche fasi (fase solida, fase liquida e fase aeriforme), dipendenti dalle condizioni termodinamiche, cioè dai valori di pressione, volume e temperatura della sostanza stessa. 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 scritte in questo modo:

$$f(p, v, T) = 0$$

Si può quindi dire che con l'equazione di Stato si definisce una relazione tra le variabili pressione, temperatura e volume che definiscono lo stato termodinamico di un sistema. Le condizioni termodinamiche di una sostanza

pura in un determinato stato di aggregazione, sono determinate facendo riferimento al diagramma $p-v-T$, che è la rappresentazione tridimensionale della funzione $f(p,v,T)=0$, e perciò rappresenta una superficie in tre dimensioni come mostrato nella figura 3.1 seguente.

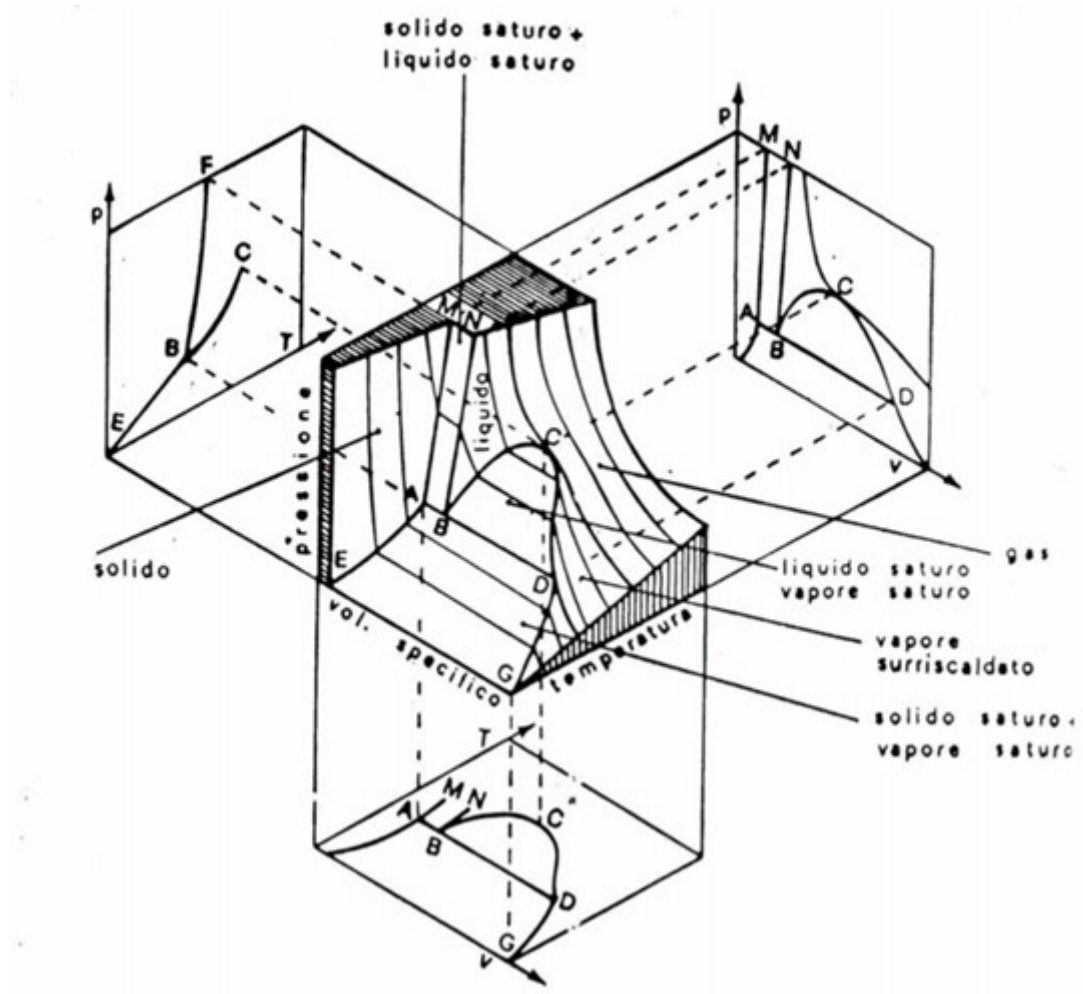


Figura 3.1- Diagramma $p-v-T$ di una sostanza pura [40]

In questo diagramma è possibile distinguere le diverse fasi di una sostanza pura, ovvero solido, liquido e gas. È possibile anche individuare regioni in cui coesistono due fasi di equilibrio: solido-gas, liquido-gas, solido-liquido. Le

varie regioni sono separate tramite delle linee più marcate che indicano i contorni delle superfici rappresentanti le singole fasi.

Su tale superficie 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. È definita “curva limite inferiore” il luogo dei punti dove il liquido è in equilibrio con il proprio vapore, invece, è definita “curva limite superiore” il luogo dei punti dove il vapore è in equilibrio con il liquido. Il punto in comune alle due curve è noto come “punto critico”. Tutto ciò che è stato detto è veritiero se consideriamo un fluido, se invece dovessimo osservare un sistema con massa definita di fluido in regioni di transizione solido-liquido, solido-vapore, liquido-vapore sarebbe opportuno conoscere altre coordinate del sistema, che permettessero di definire la massa in una determinata fase. In accordo con la regola delle fasi, questi sistemi sono definiti zero varianti, per una sostanza pura, quindi, sussistono solamente ad una certa temperatura e ad una certa pressione.

Dalla figura 3.1 si può notare come sia possibile ricavare il diagramma $p-v$, il diagramma $p-T$ e il diagramma $T-v$ intersecando il diagramma tridimensionale con dei piani rispettivamente isotermici, isocorici e isobari. Questi diagrammi sono importanti perché ci possono fornire informazioni molto utili sul comportamento della sostanza.

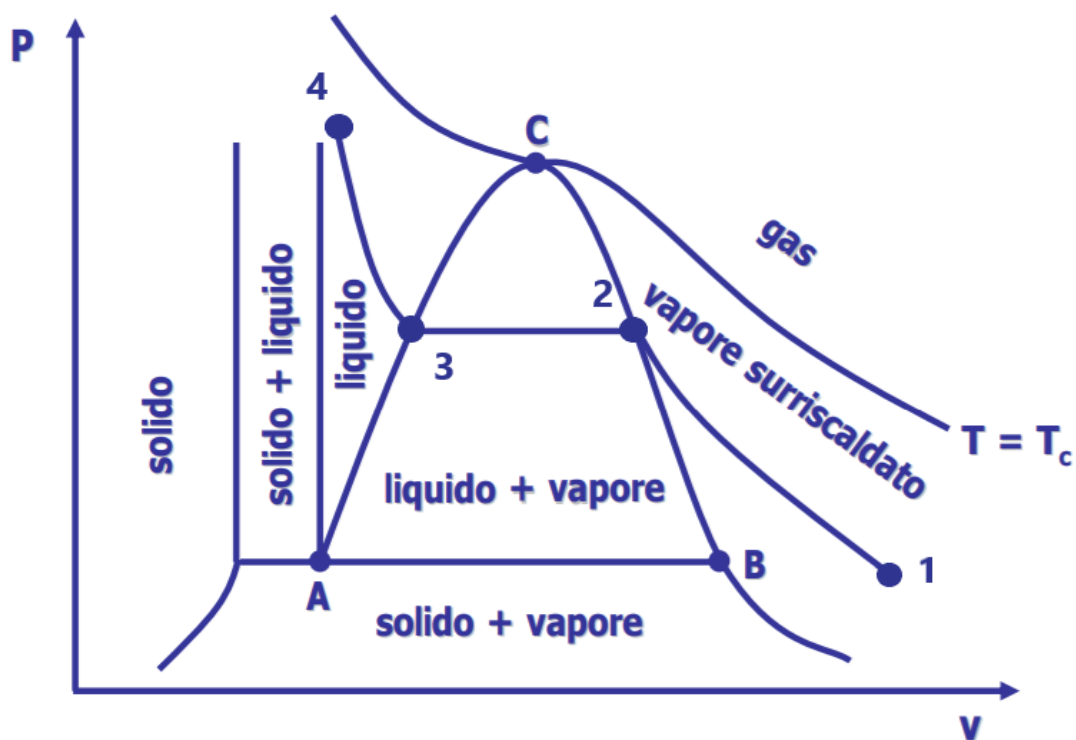


Figura 3.2- Diagramma $p-v$ di una sostanza pura [41]

Nel diagramma $p-v$ rappresentato nella figura 3.2 ogni curva rappresenta l'intersezione fra il diagramma $p-v-T$ ed un piano a temperatura costante; quindi, ogni linea rappresenta una trasformazione isoterma. Nel diagramma il punto 1 indica la condizione di vapore surriscaldato, se in questo punto il vapore viene compresso, mantenendo costante la temperatura, la pressione aumenterà fino a che, nel punto 2, non si otterrà vapore saturo, rappresentato dalla curva B-C. Se si continua ancora a comprimere, il vapore condensa, mentre la pressione, se non si varia la temperatura, rimane costante. Se si continua a comprimere, il vapore condenserà, mentre la pressione, mantenendo sempre la temperatura costante, rimarrà invariata. Il tratto 2-3 raffigura la condensazione isobara e isoterma e, il valore costante che la pressione mantiene durante questo processo si chiama tensione di vapore.

In ogni punto del segmento 2-3 c'è equilibrio fra liquido e vapore, mentre, nello stato rappresentato dal punto 4 si ha solamente liquido saturo. Per comprimere il fluido liquido serve un forte aumento di pressione, infatti, la linea 3-4, che rappresenta gli stati del liquido compresso, è pressoché verticale. Quindi si può dire che in ogni punto della linea 3-4 il fluido si trova nella fase liquida, in ogni punto della linea 1-2 nella fase di vapore e in ogni punto del tratto 2-3 c'è equilibrio fra fase liquida e fase di vapore. In un diagramma $p-v$ la curva 1-2-3-4 rappresenta l'andamento tipico delle isoterme di una sostanza pura. A diverse temperature corrispondono più isoterme con andamenti simili e questi segmenti prendono il nome di linee di vaporizzazione. Incrementando la temperatura fino alla temperatura critica il fluido non presenterà più la zona in cui coesistono liquido e vapore, come è possibile vedere nella figura 3.2. L'isoterma alla temperatura critica si chiama isoterma critica e il punto C, che indica il limite delle linee di vaporizzazione, è detto punto critico.

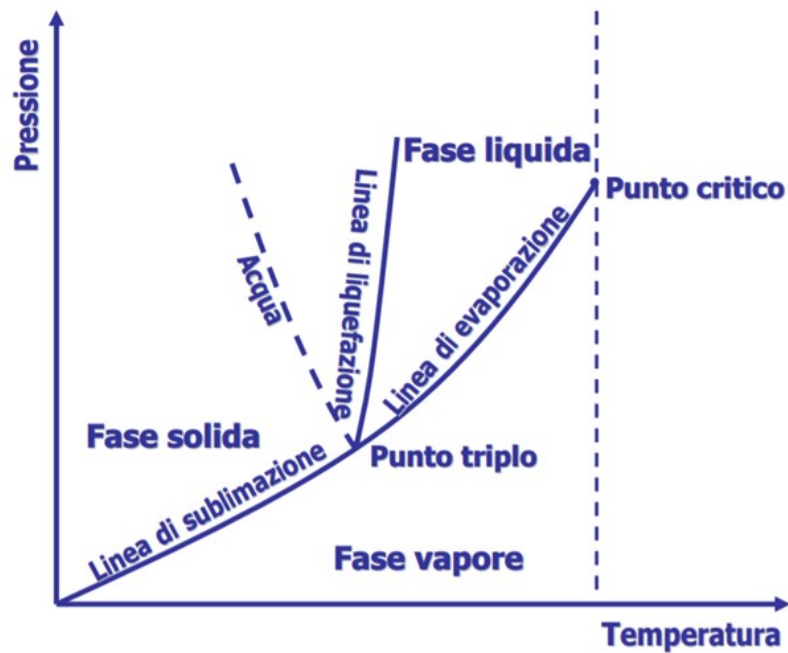


Figura 3.3- Diagramma $p-T$ di una sostanza pura [41]

Quello nella figura 3.3 è il diagramma $p-T$ in cui le linee con un tratto continuo raffigurano i confini di fase, ed è ottenuto intersecando con un piano a volume costante il diagramma $p-v-T$. Come si può vedere sul grafico la curva di fusione o liquefazione ha normalmente una pendenza positiva, ma per alcune sostanze, questa ha pendenza negativa. Le tensioni di vapore del liquido e del solido sono raffigurate rispettivamente dalla curva di vaporizzazione e da quella di sublimazione. 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. Il fatto che la curva della tensione di vapore termini nel punto critico significa che a temperature e pressioni più elevate non è possibile effettuare una chiara distinzione tra liquido e gas. Pertanto, è presente una zona che inizia nel punto critico e si estende all'infinito verso l'alto e verso destra, che viene definita regione del fluido. La regione che si estende al di sopra della curva di vaporizzazione indica la fase liquida, perciò, un liquido può sempre essere vaporizzato a temperatura costante mediante una opportuna riduzione della pressione. A destra delle curve di sublimazione e di vaporizzazione si trova la regione del gas, di conseguenza è possibile affermare che un gas può essere sempre condensato tramite una diminuzione adeguata di temperatura a pressione costante. Una sostanza ad una temperatura superiore alla sua temperatura critica e ad una pressione maggiore alla sua pressione critica è detta fluido poiché non può essere condensata mediante una riduzione di temperatura a pressione costante, ovvero vaporizzata attraverso una riduzione di pressione a temperatura costante [40].

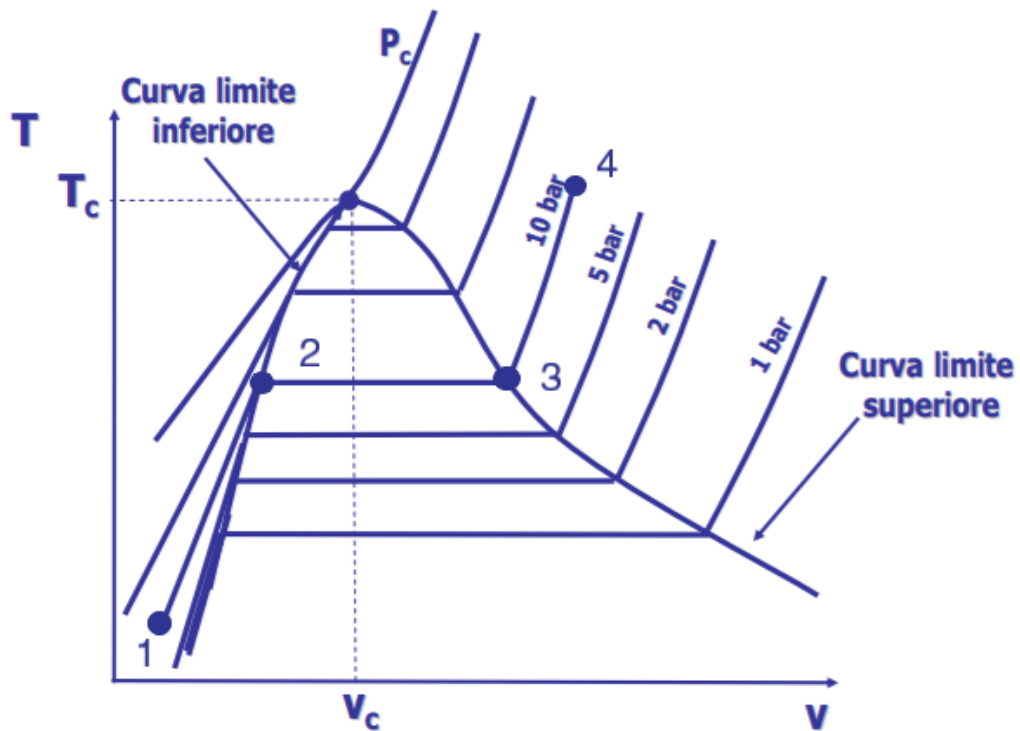


Figura 3.4- Diagramma $T-v$ di una sostanza pura [41]

Nella figura 3.4 è mostrato il diagramma $T-v$, in cui ogni curva rappresenta l'intersezione tra il diagramma $p-v-T$ ed un piano a pressione costante, quindi, ciascun segmento rappresenta una trasformazione isobara. Nel diagramma il punto 1 indica la condizione di liquido sottoraffreddato, se a questo punto il liquido viene riscaldato, a pressione costante, la temperatura incrementa fino a che, nel punto 2, non si ha liquido saturo, rappresentato dalla curva limite inferiore. La miscela saturo di liquido e vapore è raffigurata dal segmento 2-3, anche qui, come nel diagramma $p-v$ in figura 3.2, in tutti i punti del segmento 2-3 c'è equilibrio tra liquido e vapore. Oltrepastata la curva limite superiore, nella regione rappresentata dal punto 4, si ha solo vapore surriscaldato. A questo si aggiungono le stesse considerazioni fatte per i digrammi precedenti [41].

3.2- EQUAZIONI DI STATO

È detta equazione di stato una legge costitutiva che descrive lo stato della materia sotto un dato insieme di condizioni fisiche e che fornisce una relazione matematica tra due o più variabili di stato associate alla materia, come temperatura, pressione, volume o energia interna. Queste equazioni sono utili nella descrizione delle proprietà dei fluidi e delle loro miscele. Per effettuare un esame del comportamento di gas reali si può ricorrere all'equazione del viriale utilizzando i coefficienti viriali alle varie temperature.

L'equazione $pV = nRT$ detta equazione di stato dei gas ideali è una delle equazioni di stato più semplici e costituisce la combinazione delle leggi di Boyle, Charles, Gay-Lussac e Avogadro. Questa equazione è valida per i sistemi gassosi in cui è trascurabile il volume delle molecole 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, e i gas che non rispettano tali condizioni vengono definiti gas reali. La deviazione dal comportamento ideale può essere espressa dal coefficiente di compressibilità Z dove $Z = pV/RT$ e il cui valore è uguale a 1 per i gas ideali e diverso da 1 per quelli non ideali.

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:

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

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

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

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 gas particolare i valori dei coefficienti del viriale sono dipendenti 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 verrà definita) è dato da:

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

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

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

qualora il valore di B sia 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 $b > a/RT$ [42]. Molteplici possono essere le equazioni da utilizzare, ma successivamente verranno introdotte solamente quelle che sono state da riferimento nel procedimento di analisi.

3.2.1- EQUAZIONI DI STATO CUBICHE

Un'equazione di stato per poter descrivere sia il comportamento di un gas che di un liquido, deve essere almeno cubica rispetto alla grandezza volume. Un'equazione di stato per poter essere definita di tipo analitico può essere al massimo di quarto grado, così che, note temperatura e pressione, sia possibile risolvere l'equazione rispetto al volume analiticamente, anziché numericamente. Le equazioni di stato analitiche cubiche sono molto usate perché sono un buon compromesso tra accuratezza e costo computazionale. La loro forma generale è:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{\theta (V - \eta)}{(V - b)(V^2 - \delta V + \varepsilon')}$$

essendo R la costante universale dei gas, T la temperatura, p la pressione, V il volume molare, e assumendo diverse espressioni per Θ , η , b , δ e ε , sono state sviluppate varie equazioni di stato che possono essere costanti, nulle o funzioni della temperatura e/o composizione.

Nell'equazione precedente il primo termine modella la forza repulsiva tra le molecole (il termine b , in particolare, è proporzionale al volume delle molecole), mentre il secondo termine modella le forze attrattive a lungo raggio tra le molecole (forze elettrostatiche, forze di polarizzazione o di dispersione di London, ad esempio). L'aspetto negativo delle equazioni cubiche è la loro poca accuratezza nell'intorno del punto critico.

3.2.2- EQUAZIONE DI VAN DER WAALS

Per descrivere il comportamento dei gas reali l'equazione più nota è quella di van der Waals, che è espressa come di seguito:

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

rappresenta un'estensione della legge dei gas perfetti, rispetto alla quale consente una migliore descrizione dello stato gassoso per le alte pressioni e in prossimità del punto di liquefazione. Al secondo membro troviamo il numero di moli, la costante dei gas e la temperatura, al primo membro invece si hanno volume e pressione, inoltre sono introdotti 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.

- **Il coefficiente a:** le molecole, anche quando non sono ionizzate e cioè sono elettricamente neutre, al loro interno hanno una distribuzione asimmetrica delle cariche elettriche positive e negative, questa asimmetria nella distribuzione interna alla molecola delle cariche elettriche crea forze attrattive intermolecolari. Una molecola all'interno del gas subisce forze attrattive da ogni direzione in egual misura; invece, le molecole che si trovano in prossimità della superficie del contenitore si trovano in una posizione asimmetrica, poiché risentono delle forze attrattive delle altre molecole che l'attirano verso l'interno del gas soltanto da un lato; mentre dal lato della parete del contenitore non vi sono altre molecole. Questo diminuisce la quantità e l'intensità degli urti molecolari contro le pareti del contenitore e di conseguenza 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 portano ad una riduzione del 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.

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

- **Il coefficiente b:** questo coefficiente invece è legato alle forze repulsive intermolecolari. Ogni molecola presenta elettroni che orbitano attorno ai nuclei atomici e che hanno carica elettrica negativa. Da una parte bisogna quindi tenere conto del volume effettivamente occupato da ogni molecola; dall'altra, del fatto che due molecole molto vicine tendono a respingersi, creando il volume libero in cui esse possono muoversi. Se si pensa alle molecole come a sfere rigide di piccole

dimensioni e 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 = $V - nb$.

Allora si può affermare che il coefficiente " b " detto anche covolume corrisponde al volume delle singole molecole, una misura sperimentale del parametro " b " ci consente 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. Il termine " b ", invece, diventa importante ad alte temperature, 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.

3.2.3- EQUAZIONE DI PENG – ROBINSON

L'equazione di stato di Peng-Robinson è una tra le equazioni cubiche più usate in fluidodinamica computazionale, poiché richiede solo il fattore acentrico ed i valori critici di pressione, temperatura e volume. Per molte specie chimiche è facile da applicare ed ha, se si parla di liquidi compressi, fluidi supercritici o gas ideali, un'apprezzabile accuratezza. Avendo una dipendenza dalla temperatura più complessa, questa equazione è molto più accurata rispetto all'equazione di stato di Redlich-Kwong.

L'equazione può essere scritta per i fluidi puri e le miscele sotto forma di pressione:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v(v + b) + b(v - b)}$$

o sotto forma di fattore di comprimibilità:

$$Z = \frac{v}{v - b} - \frac{v}{RT} \left(\frac{a}{v(v + b) + b(v - b)} \right)$$

dove a e b sono calcolate dalle proprietà critiche delle singole specie e sfruttano varie leggi di mescolamento nel caso delle miscele. Un'ulteriore ed utile formulazione dell'equazione di stato è quella cubica in Z :

$$Z^3 + \alpha Z^2 + \beta Z + \gamma = 0$$

Con:

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

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

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

avendo definito $\Psi = \rho/RT$, con tale formulazione, date temperatura e pressione, è possibile calcolare il fattore di comprimibilità Z e poi la densità del gas,

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

con $R_g = R/W_{mix}$ costante del gas, essendo W_{mix} il peso molecolare della miscela.

Per un fluido puro, i parametri nell'equazione di stato di Peng-Robinson sono modellati con le seguenti espressioni:

$$a = 0.457236 \frac{(RT_c)^2}{p_c} \alpha(T_r)$$

$$b = 0.077796 \frac{RT_c}{p_c}$$

In queste espressioni, T_c e p_c sono la temperatura e la pressione critica del fluido in esame, $\alpha(T_r)$ è un fattore che dipende dalla temperatura ridotta, $T_r = T/T_c$.

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

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

se $\omega \leq 0.49$ allora $f(\omega) = 0.374640 + 1.54226\omega - 0.269920\omega^2$

se $\omega > 0.49$ allora $f(\omega) = 0.379642 + 1.48503\omega - 0.164423\omega^2 + 0.016666\omega^3$.

I parametri dell'equazione di stato di Peng-Robinson nel caso di miscele sono calcolati nel seguente modo:

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

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

a_{ij} viene stimato con medie aritmetiche nel seguente modo:

$$a_{ij} = (1 - K_{ij})\sqrt{a_i a_j}$$

essendo k_{ij} un parametro di interazione binaria. Questi parametri, sono determinati empiricamente sulla base di scarsi dati sperimentali, sono tabulati, o, nel caso in cui non lo fossero, sono assunti nulli o stimati attraverso formule empiriche, ad esempio [43]:

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

3.2.4- EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPORE

L'equilibrio liquido-vapore (o VLE dall'inglese vapor-liquid equilibrium) è la condizione in cui la fase liquida e la fase vapore di fluido o di miscele di fluido, si trovano in equilibrio termodinamico tra loro. L'equilibrio che si viene a creare è di tipo dinamico, ovvero la velocità di evaporazione del liquido eguaglia la velocità di condensazione del vapore, infatti, l'interfaccia liquido-vapore è interessata da continui scambi di materia tra le due fasi. La concentrazione del vapore in equilibrio con il suo liquido è espressa in termini di pressione di vapore, che è correlata alla temperatura del sistema termodinamico. Le condizioni di equilibrio tra il liquido e il vapore sussistono in un determinato intervallo di temperatura pressione e volume. Tramite la curva di equilibrio, o anche detta curva di equilibrio liquido-vapore è possibile

rappresentare graficamente l'equilibrio tra il liquido e il vapore. Questo grafico è raffigurato con un diagramma dove nell'ascissa è riportata la frazione molare di una delle specie chimiche nella fase liquida mentre nell'ordinata è riportata la frazione molare della stessa specie nella fase vapore.

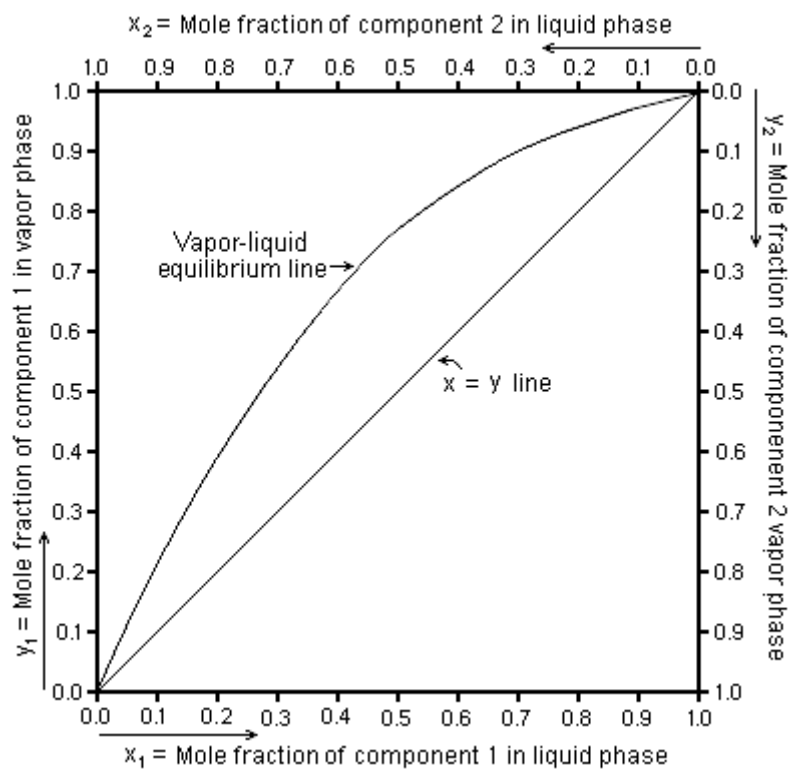


Figura .5- Curva di equilibrio liquido-vapore [44]

Nel grafico precedente la zona all'interno del quale il liquido e il vapore sono in equilibrio è detta campana, si identifica anche il punto più alto nonché punto critico. La linea di contorno della campana a destra del punto critico è detta curva di vaporus ed è costituita dai punti di rugiada, mentre la linea di contorno a sinistra del punto critico è detta curva liquidus ed è costituita dai punti di ebollizione [44].

Per poter distinguere miscele con proprietà termodinamiche ottimali e poter fare un dimensionamento dei componenti e delle apparecchiature energetiche, i dati VLE che vengono determinati con misurazioni sperimentali sono molto importanti, però, presentano una procedura di misura costosa e complessa. Infatti, per determinare queste proprietà, è stato fondamentale individuare procedimenti alternativi che risultassero più semplici. Un metodo utilizzato è il Flash Method che permette di derivare l'equilibrio liquido-vapore dai dati delle misurazioni isocoriche nella regione bifasica liquido-vapore. Tramite questo metodo si possono predire le composizioni delle fasi liquido e vapore della miscela analizzata attraverso il calcolo delle proprietà volumetriche, utilizzando delle opportune equazioni di stato e tramite la verifica della condizione di isofugacità. L'idoneità dell'equazione di stato utilizzata per descrivere le proprietà volumetriche del sistema è fondamentale e deve essere analizzata prima che possa essere utilizzato il metodo. Il Flash Method inizialmente è stato impiegato adoperando l'equazione di stato di Carnahan–Starling–De Santis (CSD) [45]. L'equilibrio termodinamico dei componenti della miscela nelle due fasi è garantito quando è soddisfatta la condizione di isofugacità espressa come:

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

dove φ_i è il coefficiente di fugacità che in questo studio è stato ricavato dall'equazione di stato di Peng Robinson descritta in precedenza. Inoltre, nel Flash Method sono stabilite ulteriori condizioni derivanti dalla conservazione della massa [45]:

$$n = n_v + n_L$$

dove:

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

Dove:

- $n_L = n \cdot FL$
- $n_v = n \cdot (1-FL)$

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 ($z_1 + z_2 = 1$);
- ε è un valore piccolo che approssima lo zero.

CAPITOLO 4

4- APPARATO ISOCORICO

In questa tesi è stata presa in esame la miscela di refrigeranti composta da R1132a + CO₂, per effettuare questo lavoro si è sfruttato l'apparato di misura isocorico raffigurato nella figura 4.1 posta di seguito. Questo apparato è situato nel Dipartimento di Ingegneria Industriale e Scienze Matematiche (DIISM) presso l'Università Politecnica delle Marche. Nel corso di questo capitolo verranno descritti i componenti che costituiscono l'apparato e le procedure adottate per la sperimentazione.

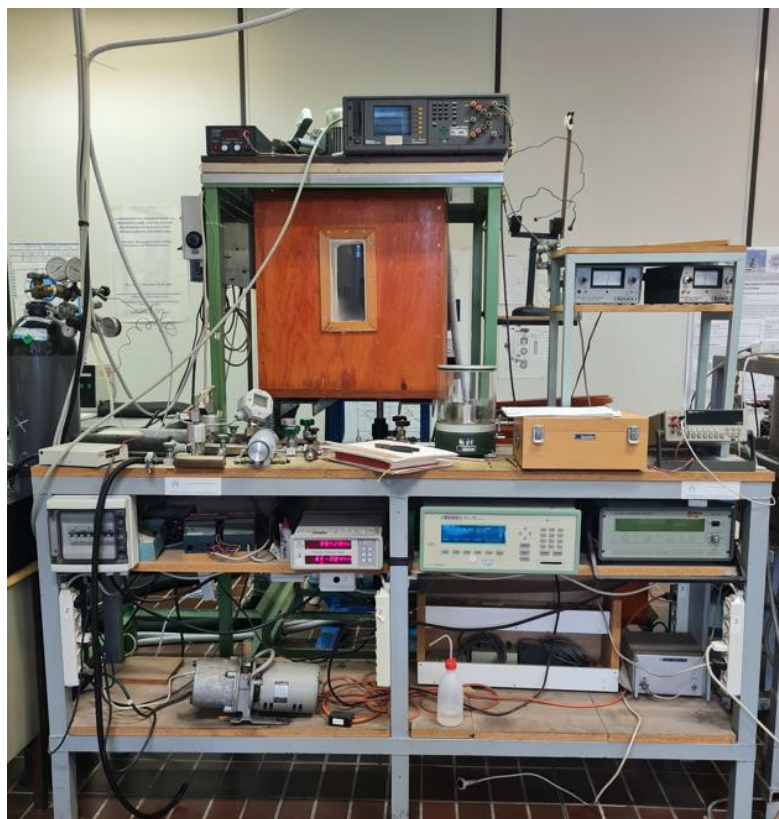


Figura 4.1- Apparato isocorico

Il laboratorio di proprietà dei fluidi in questione si occupa dello studio delle proprietà termofisiche dei fluidi, attuando attività di ricerca sperimentali e teoriche. Nello specifico, tramite l'apparato di misura isocorico in questione vengono misurate le proprietà termodinamiche pVT (pressione, volume, temperatura) di fluidi refrigeranti a basso impatto ambientale (GWP, Global Warming Potential), sia puri che in miscela come del caso trattato in questo lavoro di tesi.

L'apparato isocorico è costituito da una cella di misura sferica, all'interno della quale i fluidi si miscelano perfettamente in modo da avere come risultato un valore medio della pressione uniforme, in quanto questo è un requisito essenziale per rilevare i dati necessari. All'interno della cella di misura si utilizza un sistema di oscillazione che garantisce un perfetto miscelamento, per evitare la stratificazione dei fluidi. Prima di iniziare a descrivere i componenti dell'apparato in questo capitolo verrà descritto il metodo isocorico.

4.1- METODO ISOCORICO

Il metodo isocorico è quello utilizzato per studiare la miscela di R1132a + CO₂ presa in esame in questo elaborato, è un metodo che prevede la realizzazione di misure della pressione prodotta da una massa di fluido nota, all'interno di una cella a volume costante (isocorica), al variare della temperatura.

Una volta conosciuti il volume della cella e la massa di fluido che viene introdotta è possibile determinare il valore della pressione ad una certa

temperatura che dovrà essere impostata, in seguito si determina anche il valore del volume specifico.

La cella di forma sferica, nella quale si è stato creato preventivamente il vuoto, viene riempita con una massa prestabilita del fluido da esaminare e quindi la massa sarà nota. La sfera viene immersa in un bagno termostatico nel quale sono presenti tre sistemi ausiliari:

- il primo riguarda le operazioni di carica del fluido;
- il secondo si occupa della misura della pressione;
- il terzo serve al controllo e alla misura della temperatura.

Per evitare problemi dovuti alla stratificazione della carica è presente una pompa magnetica che si occupa del miscelamento del fluido. Una volta stabilita la temperatura alla quale si vuole eseguire la misura, bisogna aspettare che si raggiunga il valore di temperatura scelto con stabilità rispetto al centesimo di grado Celsius. Quest'ultima condizione di stabilità è raggiunta grazie ad un sistema di controllo a retroazione (PID). Si continua poi con l'acquisizione della pressione tramite un sistema di misura costituito da un trasduttore differenziale collegato alla cella e ad un banco a pesi morti (o anche ad un tubo di Burdon). Prendendo a varie temperature il valore della pressione si ottiene una isocorica caratteristica del fluido e della massa caricata.

Il metodo isocorico però presenta un problema dato dalla variabilità del volume della sfera con la temperatura e la pressione, saranno quindi necessari dei coefficienti di correzione. La conoscenza dei coefficienti di espansione elastica e termica del materiale permette di determinare esattamente il volume della sfera che otterremo per ogni valore di pressione e temperatura del fluido. Il volume così ottenuto non sarà comunque preciso, visto che saranno presenti degli errori dati dalla non perfetta geometria sferica della cella di misura e da

fenomeni di capillarità dovuti alle irregolarità della superficie interna della sfera. Per questo la trasformazione subita dal fluido non sarà strettamente isocorica, ma ci saranno delle piccole variazioni di volume tra i punti.

Il metodo isocorico permette lo studio dei fluidi sia allo stadio monofasico (liquido, vapore) che allo stato bifasico (equilibrio liquido-vapore), rendendo possibile ottenere delle isocoriche che si estendono dal campo di esistenza delle due fasi fino alla zona del vapore surriscaldato.

4.2- BAGNI TERMOSTATICI

Per realizzare gli esperimenti il gas viene immesso all'interno della cella di misura sferica, che è introdotta nel bagno termostatico dove è presente il fluido termovettore. L'apparato è dotato di un'unica cella di misura, a volume costante, (l'ausiliaria si utilizza per altri scopi) ed un unico sistema per rilevare 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 più $150\text{ }^{\circ}\text{C}$) e non c'è un fluido adeguato ad un intervallo di temperatura così elevato. Per questo sono stati adoperati due bagni termostatici, con due fluidi termovettori differenti, il "bagno freddo" e il "bagno caldo", che operano rispettivamente per le rilevazioni a basse e alte temperature. Il "bagno freddo" lavora per temperature dai $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ai $15\text{ }^{\circ}\text{C}$, mentre il "bagno caldo" opera a temperature che vanno dai $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ ai $150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Lo studio svolto per questa tesi è stato eseguito con il "bagno freddo", rappresentato sotto nella figura 4.2, in quanto la rilevazione dei dati è stata effettuata in un range di temperatura compreso tra $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $+30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

I due bagni sono mobili e possono essere scambiati tra loro, con il fluido in essi contenuto, tramite una guida su cui scorrono e con l'aiuto di un carrello elevatore il bagno viene sollevato in modo tale che la strumentazione vincolata ad un piano rialzato e composta da cella di misura, sistema di agitazione e dal ponte termometrico con le relative resistenze si trovi all'interno del fluido termostatico. Il bordo del bagno viene messo a contatto con la piastra superiore in acciaio, in modo da garantire una buona coibentazione con l'ambiente esterno creando un ambiente chiuso, concetto molto importante soprattutto alle basse temperature poiché il flusso termico dall'ambiente al bagno deve essere il più possibile limitato. Entrambi i bagni termostatici sono composti da cassoni porta vaso realizzati in compensato marino trattato con impregnante e flatting, all'interno dei quali si trovano dei vasi in borosilicato, materiale specifico per stress termici. Per quanto riguarda la coibentazione invece, questa differisce tra i due bagni; infatti, per il "bagno freddo" l'isolamento è realizzato con poliuretano espanso, mentre per il "bagno caldo" è stato usato il neoprene. Il "bagno freddo" in aggiunta all'isolamento presenta anche le pareti interne del cassone rivestite con uno strato di vetroresina, con uno spessore di circa 2 mm, così da creare una barriera al vapore. Le giunture dei componenti di entrambi i bagni sono state sigillate con uno speciale 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. Lo stato di agitazione dei fluidi termostatici può essere controllato visivamente dall'esterno attraverso due finestre poste su tutti e due i bagni.



Figura 4.2- Bagno termostatico freddo

4.3- FLUIDI TERMOSTATICI

I fluidi termostatici utilizzati sono due diversi oli siliconici prodotti dalla Bayer, gli oli Baysilone M, dei polidimetilsilossani liquidi e trasparenti:

- l'olio Baysilone M 100 per il bagno termostatico caldo;
- L'olio Baysilone M 10 per il bagno termostatico freddo.

Questi oli possono essere utilizzati in varie applicazioni tecnologiche, grazie alle loro proprietà fisiche e chimiche, sia separatamente o abbinandoli tra loro.

Di seguito sono espone le loro principali caratteristiche:

- sono ottimi trasmettitori di calore;

- ad una temperatura di 25 °C si hanno densità comprese tra 0,90 ÷ 0,97 g/cm³;
- hanno un basso punto di solidificazione;
- la viscosità tende a diminuire all'aumentare della temperatura
- in presenza di aria hanno una stabilità termica praticamente illimitata fino a temperature di 150 °C;
- hanno temperature di accensione superiori ai 400 °C;
- presentano indifferenza chimica e fisiologica al variare della temperatura;
- sono allo stato liquido in un intervallo di temperatura molto ampio;
- sono generalmente poco reattivi, resistenti all'acqua, ai solventi organici, all'ossigeno puro e a tanti altri agenti chimici;
- la loro conducibilità termica non dipende dalla temperatura e anche la viscosità incide poco su questa caratteristica;
- il contatto con quasi tutti i metalli non altera questo tipo di oli che a loro volta non attaccano i metalli stessi, il legno, la carta e la plastica;
- le variazioni climatiche non hanno alcun tipo di influenza sulle caratteristiche di questi oli;
- in condizioni adeguate di immagazzinaggio hanno una stabilità praticamente illimitata, anche dopo lunghi periodi non formano sedimenti e non presentano variazioni di colore e dell'indice di acidità;
- come tutti gli oli, anche questi prodotti in presenza di acqua mostrano intorbidimenti da emulsione;
- possono essere miscelati tra di loro in qualsiasi rapporto, è possibile ottenere qualsiasi viscosità intermedia miscelando opportunamente diversi oli;

- hanno un'assoluta indifferenza chimica nei confronti dei comuni materiali da imballaggio, una tensione di vapore estremamente bassa e un basso punto di solidificazione, di conseguenza non occorrono particolari precauzioni nello scegliere i contenitori e le condizioni di immagazzinaggio.

Temperatura [°C]												
	-80	-60	-40	-20	0	25	40	60	80	100	120	140
Viscosità cinematica [cSt]												
Baysilone M 10		120	52	27	16	10	7.9	6.0	4.9	4.0	3.1	2.7
Baysilone M 100				290	170	100	75	55	41	32	27	21

Tabella 4.1- Viscosità cinematica dei fluidi termostatici

Temperatura [°C]						
	-40	0	25	50	100	175
Densità [g cm ⁻³]						
Baysilone M 10	1.02	0.97	0.94	0.92		
Baysilone M 100	1.04	1.00	0.97	0.95	0.91	0.85

Tabella 4.2- Densità dei fluidi termostatici

	Coefficiente di conducibilità termica λ [W K ⁻¹ m ⁻¹]
Baysilone M 10	0.140
Baysilone M 100	0.163

Tabella 4.3- Conducibilità termica dei fluidi termostatici

	Punto di solidificazione °C inf. a DIN51597	Punto di fiamma °C sup. a DIN51376	Punto di combustione °C sup. a DIN51376
Baysilone M 10	-90	170	230
Baysilone M 100	-50	300	370

Tabella 4.4- Punti critici dei fluidi termostatici

4.4- CELLA DI MISURA

La cella di misura è costituita da un contenitore sferico formato da due calotte sferiche unite tra loro tramite saldatura, è realizzato in acciaio AISI 304L, avente il diametro interno di 80mm quello esterno di 100mm, e uno spessore di 10mm.

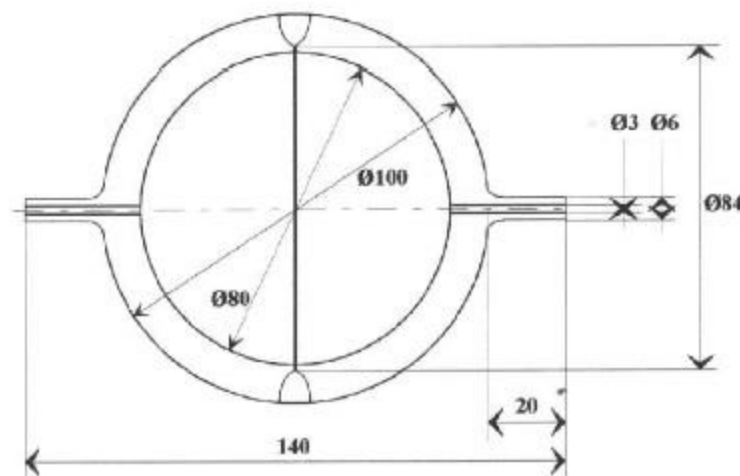


Figura 4.3- Sezione della cella sferica di misura

Oltre alla cella di misura appena descritta c'è un'altra cella (sempre sferica), utilizzata per le espansioni di refrigerante che però per lo studio trattato in questa tesi non è stata utilizzata, un trasduttore di pressione differenziale e una pompa magnetica di ricircolo. Questi elementi si possono osservare nella figura 4.4 seguente.



Figura 4.4- Celle di misura, trasduttore di pressione e pompa magnetica

La sfera di metallo è posta all'interno di un sostegno in acciaio inossidabile, attaccato alla base superiore dell'apparato. Per far interagire la cella di misura sferica con l'esterno viene adoperato un insieme di valvole e rubinetti, come mostrato nella figura 4.5, che verranno descritti successivamente.



Figura 4.5- Valvole

La V1 è una valvola di vuoto rapido, localizzata per questo sul capillare di dimensioni maggiori, che serve sia per scaricare i gas presenti all'interno della cella sia per separare l'impianto dall'ambiente dopo aver fatto il vuoto con la pompa specifica. Per caricare il fluido nell'apparato viene usata la valvola V2: creato il vuoto nella cella di misura e quindi chiusa la valvola V1, si prosegue creando il vuoto nel capillare più piccolo, questo passaggio è fondamentale al fine di evitare che dell'aria entri all'interno della cella di misura durante la carica del gas. Fatto questo si esclude il capillare dall'ambiente tramite la Vr1 per poi caricare il gas nell'impianto aprendo la bombola. Le valvole Vr2 e Vr3 hanno lo scopo di scaricare i gas residui nella bombola da vuoto, in modo da poter determinare la massa di gas che durante la carica è stata persa. Le valvole V3 e V4 non vengono utilizzate, in quanto mi permettono, rispettivamente, di collegare le due celle di misura e collegare la cella con l'ambiente esterno.

Nella figura 4.6 seguente è riportato lo schema dell'apparato con le valvole appena descritte e i tubi capillari.

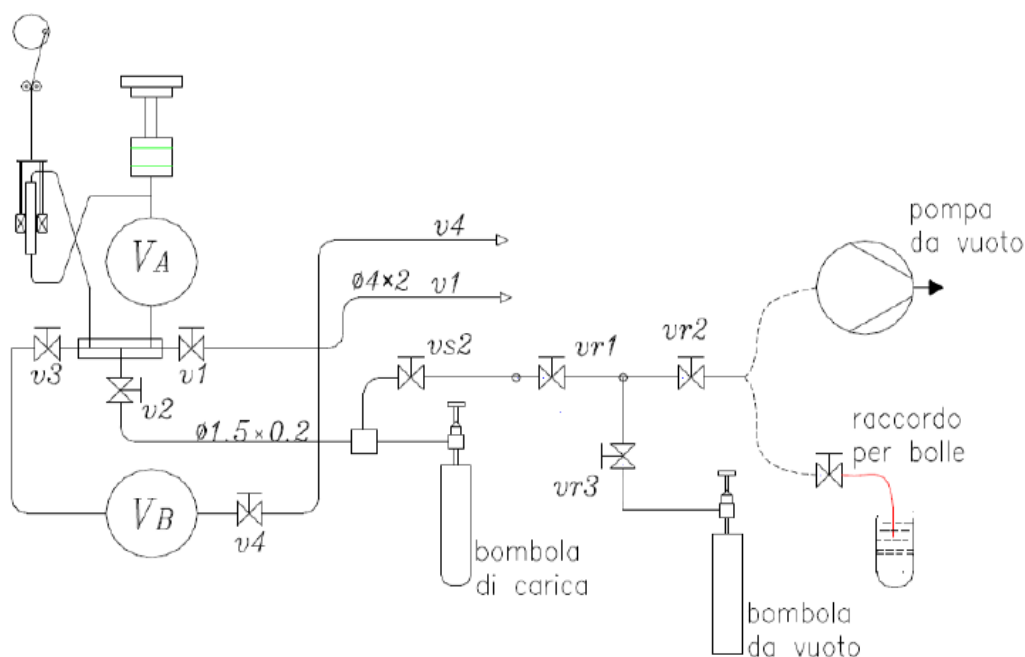


Figura 4.6- Schema dell'impianto

Le dimensioni dei tubi capillari saranno diverse in base al compito da essi svolto: i tubi con lo scopo di scaricare la miscela e creare il vuoto nella cella di misura hanno diametro esterno ed interno rispettivamente di 4 mm e 2 mm, il tubo capillare di acciaio inossidabile utilizzato invece per la carica dei fluidi ha un diametro esterno di 1,5 mm e uno interno di 0,2 mm. Questi diametri sono molto piccoli poiché hanno lo scopo di limitare le incertezze riguardanti la massa caricata e per determinare più precisamente possibile la quantità di fluido persa durante la carica. Tutte le connessioni tra gli elementi appena descritti sono fatte tramite dei raccordi per valvole; inoltre sono presenti delle aste cilindriche, collegate con semplici raccordi alle valvole originali, per potere comandare la strumentazione dall'esterno dell'apparato.

4.5- SISTEMA DI AGITAZIONE DEL BAGNO TERMOSTATICO

Affinché le prove vengano eseguite nella maniera più corretta possibile si devono acquisire le temperature del fluido nel bagno termostatico e della miscela nella cella di misura sferica con grande accuratezza, ovvero maggiore di 0,015 K. Per arrivare a questo obiettivo è fondamentale uniformare la temperatura dell'olio presente nel bagno termostatico, in modo da evitare, la creazione di gradienti di temperatura a causa degli scambiatori di calore come resistenze elettriche e serpentine per il freddo. Il sistema di agitazione dell'olio termostatico è composto da due agitatori rotanti, che ruotano in senso orario, montati in posizione verticale sulla base superiore del telaio. In aggiunta è possibile modificare la velocità di rotazione andando a modificare la frequenza dell'inverter che comanda i motori.



Figura 4.7- Inverter per regolare la velocità

Per quanto riguarda il principio di funzionamento del sistema di agitazione del bagno termostatico, si ha che l'olio viene spinto dall'alto verso il basso in modo da avere un flusso continuo che investe gli scambiatori e rende la temperatura del bagno uniforme in tutti i punti nel tempo, questo rende i tempi di stabilizzazione e di rilevazione della misura molto brevi.

Per permettere al flusso di essere verticale le eliche vengono posizionate all'interno di collettori cilindrici, sulla superficie di tali collettori sono presenti tre ampie luci rettangolari di immissione per il flusso, situate sopra il livello delle eliche. Un raddrizzatore di flusso si trova all'ingresso della struttura delle palette rotanti, è invece presente un distributore di flusso sotto la girante, questo ha lo scopo di 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.

4.6- SISTEMA DI REGOLAZIONE TERMICA

Nell'apparato isocorico gli scambiatori di calore sono composti da due resistenze elettriche e due serpentine di rame. Per assicurare che il fluido termostatico abbia un flusso verticale in uscita dagli agitatori e garantire che si abbia un buono scambio termico, la struttura degli agitatori è particolare.

Per queste ragioni gli scambiatori sono a forma di otto e posizionati in modo tale che le due aperture circolari siano in asse con gli agitatori.

Le due serpentine hanno lo scopo di estrarre calore dal bagno termostatico principale, sono realizzate in rame e collegate ciascuna ad un bagno termostatico ausiliario, una al LAUDA VC3000 e una al LAUDA KRYOMAT RUK90.

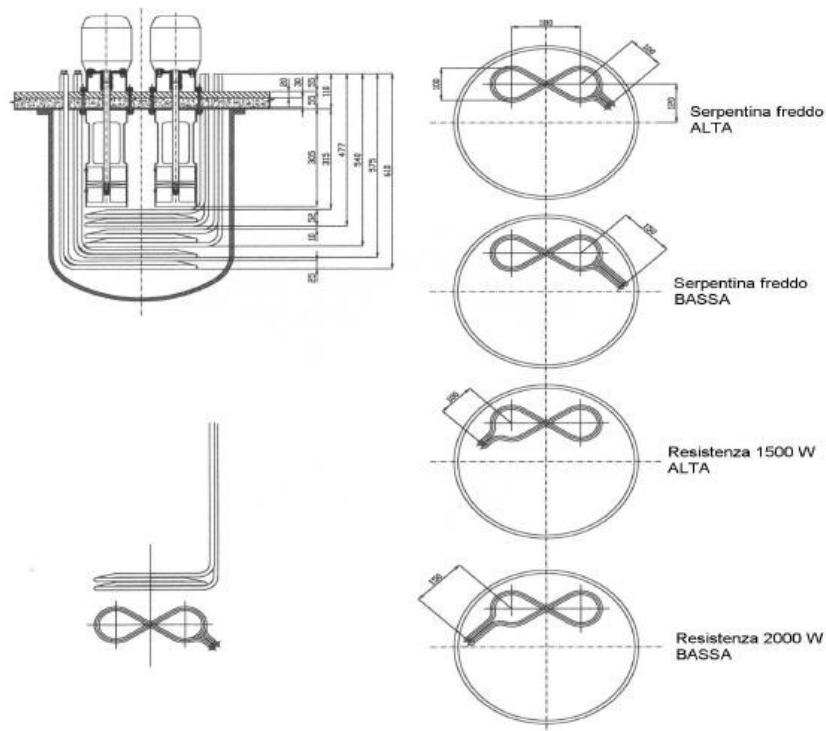


Figura 4.8- Schema serpentine

Entrambe le resistenze elettriche sono collegate al pannello di controllo, che gli trasmette potenza. Queste resistenze hanno potenza massime dissipabili che vanno dai 1500 W ai 2000W, posso essere utilizzate in maniera indipendente o collegate in serie o in parallelo tra di loro. È possibile calibrare le potenze delle resistenze elettriche con l'utilizzo di interruttori e deviatori, azionati manualmente, ottenendo pertanto un apparato flessibile. Per

assicurare un uso sicuro dell'apparato è presente un controllo termico in corrente monofase (ponte termometrico, gruppo di potenza ed elaboratore).

Con un termostato di massima viene invece regolata la temperatura massima consentita durante il funzionamento nel fluido termostatico. Attraverso 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 eccitandosi, chiude il circuito elettrico generale ed alimenta le resistenze. La bobina si autoeccita per mezzo di un collegamento alla linea elettrica del neutro.

Nel caso in cui si raggiunga la temperatura massima prefissata, il termostato di massima interrompe la linea della fase, disattivando l'autoeccitazione della bobina; quindi, non si verifica più il passaggio di corrente attraverso il circuito generale e di conseguenza le resistenze non risultano più alimentate dal sistema di potenza (TRIAC), cosicché al fluido del bagno termostatico è impedito l'aumento della sua temperatura.

Nella figura 4.9 è raffigurato il pannello di controllo.



Figura 4.9- Pannello di controllo

4.7- POMPA MAGNETICA DI RICIRCOLO

La pompa magnetica di ricircolo garantisce la miscelazione nel caso in cui si abbia a che fare con una miscela di fluidi frigorigeni, evitandone la stratificazione nel periodo di stabilizzazione della temperatura all'interno del bagno termostatico. Qualora la pompa non fosse presente si correrebbe il rischio di rilevare la pressione parziale di un unico fluido, quando invece si dovrebbe effettuare la lettura della pressione totale della miscela. Perciò è necessario tenerla azionata fino alla stabilizzazione della temperatura per poi spegnerla pochi secondi prima della lettura della pressione.

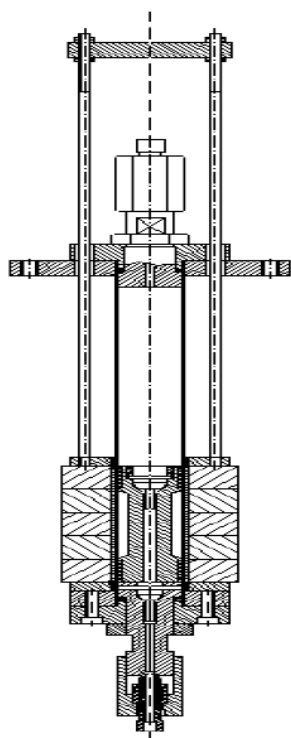


Figura 4.10- Pompa magnetica di ricircolo

CAPITOLO 5

5- SISTEMA PER L'AQUISIZIONE DEI DATI

Per l'elaborato di questa tesi si è utilizzato un apparato isocorico, con il quale si sono ottenuti dei valori di pressione e temperatura a volume costante. Questi valori sono stati accuratamente inseriti in un foglio, creato appositamente per questo tipo di studio, di calcolo Excel.

La miscela di fluidi si trova all'interno di una cella di misura sferica che è collegata a un trasduttore di pressione, e ai manometri tramite capillari, questi elementi sono situati all'interno del bagno termostatico, all'interno del quale è racchiuso l'olio silconico che ricopre il ruolo di fluido termostatico.

Per esattezza il volume della cella è in piccolissima parte variante con la temperatura, a causa delle dilatazioni termiche dell'acciaio con la quale essa è costruita. Le 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.

La formula con la quale è possibile vedere la variazione del volume della cella con la temperatura è:

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

Dove:

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

Poiché i valori di temperatura e pressione varieranno in corrispondenza biunivoca, il volume sarà considerato una costante.

5.1- IL CONTROLLO DELLA TEMPERATURA

Nell'effettuare le prove, all'interno del bagno termostatico si sono fissate le temperature ad intervalli di 5°C registrando il valore di pressione ottenuto. Per eseguire le misure è necessario che la temperatura sia più uniforme possibile affinché questo avvenga si adotta un'incertezza massima dell'ordine del centesimo di grado Celsius.

Quando si lavora in condizioni stabili, la temperatura della miscela dei fluidi frigorifero, all'interno della cella, di misura si può considerare identica a quella del bagno termostatico. Per questo motivo, internamente alla cella di misura, la temperatura dei fluidi frigoriferi viene misurata direttamente nel fluido termostatico.

Per quanto riguarda la stabilizzazione della temperatura invece verrà fatto affidamento al controllo delle termoresistenze tramite PID, e a serpentine di raffreddamento attraverso la regolazione di un bagno ausiliario, che rispettivamente, somministreranno e asporteranno calore al bagno termostatico.

I principali contributi termici interessati 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.

È possibile regolare la temperatura regolando la potenza termica generata dalle resistenze elettriche e quella sottratta dalle serpentine di scambio termico, rispettivamente con Q_R e Q_F . È impossibile invece intervenire sui termini Q_A Q_S poiché essi derivano dalle condizioni esterne del bagno e della velocità di agitazione del fluido, questi ultimi non possono essere considerati costanti perché sono sensibilissimi alle più piccole variazioni durante la prova, che influirebbero sul raggiungimento dell'equilibrio del bagno. Parlando invece della potenza termica asportata sarà sufficiente fissare, a seconda della temperatura che si vuole raggiungere all'interno del bagno, una determinata temperatura del fluido secondario.

Il raggiungimento e la stabilizzazione della temperatura cercata sono assicurati dalla potenza termica generata dalle resistenze Q_R , quest'ultima viene regolata tramite un software di controllo basato su un algoritmo

PID, il quale consente di gestirla istantaneamente. Per ottenere una temperatura costante all'interno del bagno bisognerà come detto raggiungere l'equilibrio termico:

$$Q_R + Q_F + Q_A + Q_S = 0$$

Solitamente 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:

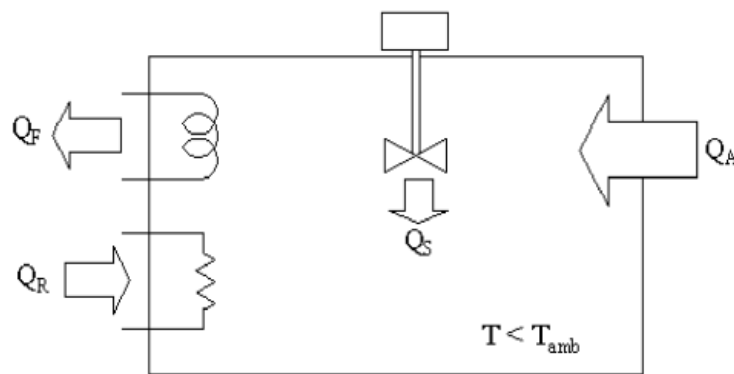


Figura 5.1- Scambi termici per temperature del bagno termostatico minori di quella ambiente

Q_A è positivo quando la temperatura del bagno termostatico è più bassa di quella ambiente ed in questo caso il bagno assorbe calore.

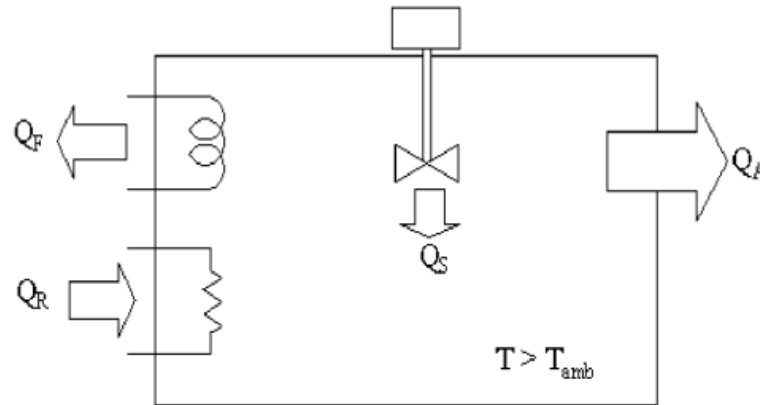


Figura 5.2- Scambi termici per temperature del bagno termostatico maggiori di quella ambiente

Q_A è negativo quando la temperatura del bagno termostatico è maggiore di quella dell'ambiente ed in questo caso il bagno cede calore.

Q_R e Q_S sono sempre positivi, contrariamente Q_F è sempre negativo. Per raggiungere l'equilibrio termico le problematiche maggiori si hanno alle basse temperature, visto che risulta difficile raggiungere l'elevata potenza del refrigerante, essenziale per mantenere l'elevato gradiente termico. Un'ulteriore 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- IL CONTROLLO PID

Il controllo Proporzionale-Integrale-Derivativo, meglio noto come PID, è un sistema in retroazione negativa largamente utilizzato nei sistemi di controllo. Grazie ad un input che determina il valore attuale, è in grado di reagire a un

eventuale errore positivo o negativo tendendo verso il valore zero. Il sistema è molto versatile, dato che la reazione all'errore può essere controllata. Nonostante l'uscita venga influenzata da vari ingressi, è presente un solo ingresso impiegato per imporre all'uscita controllata l'andamento richiesto, questo ingresso è denominato grandezza controllante o manipolata.

La grandezza controllante viene generata, durante l'azione di controllo, da un opportuno dispositivo, detto il controllore, mentre l'azione della grandezza controllante sul processo avviene attraverso gli attuatori a sua disposizione. Nel controllo PID viene generato un segnale errore $e(t)$ nel nodo comparatore, per calcolare questo segnale si deve sottrarre al segnale di riferimento il segnale di retroazione. La grandezza controllante può essere espressa con la seguente funzione:

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

con K costante di proporzionalità.

Nella figura seguente è schematizzato il processo appena descritto

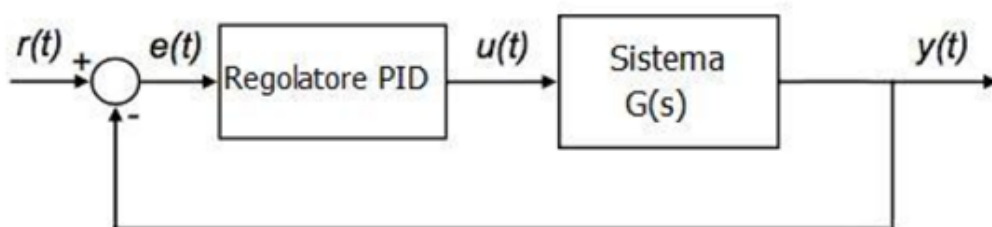


Figura 5.3- Controllo a retroazione

Il controllore acquisisce in ingresso un valore da un processo e lo mette a confronto con un valore di riferimento. La differenza, il segnale di errore, viene quindi utilizzata 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 (P: banda proporzionale);
 - i valori passati del segnale di errore (I: azione integrale);
 - quanto velocemente il segnale di errore varia (D: azione derivata).
- **Azione proporzionale:** l'azione di controllo è proporzionale all'errore tra il valore di riferimento e la variabile da controllare. Questo significa che maggiore sarà l'errore all'ingresso del controllore, maggiore sarà l'azione di controllo svolta dallo stesso regolatore. L'azione proporzionale non è in grado, da sola, di assicurare l'azzeramento del segnale errore, anzi mantiene a regime un errore, tanto più piccolo quanto minore è il valore della banda proporzionale.
- **Azione integrale:** ha il compito di far sì che a regime la variabile controllata assuma il valore di set-point. L'azione integrale può essere vista come un dispositivo per l'azzeramento dell'errore a regime introdotto dall'azione proporzionale.
- **Azione derivata:** lo scopo di questa azione è quello di migliorare la stabilità del ciclo chiuso, diversamente dalle due azioni viste in precedenza, quella derivativa non può essere utilizzata da sola. L'azione derivativa consente di ridurre il tempo per la stabilizzazione della temperatura, andando ad agire sull'azione integrale, regolando la potenza da fornire in modo da non raggiungere valori di temperatura superiori a quella di set point. 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 fare il controllo della temperatura viene utilizzato il software LabVIEW 6.1 della National Instruments, questo programma utilizza un linguaggio di programmazione diverso da quelli tradizionali perché la sua sintassi non è scritta ma grafica, il che significa che per scrivere programmi basta disegnare diagrammi a blocchi che LabVIEW compilerà rendendolo disponibile in codice macchina, per questa ragione viene chiamato G-Language (Graphic Language). Il LabVIEW (Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench) è un ambiente in cui sviluppare applicazioni principalmente orientate:

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

I programmi LabVIEW sono denominati Virtual Instrument (VI) dato che per la loro apparenza e il loro modo di lavorare richiamano gli strumenti reali.

Un Virtual Instrument è composto da tre parti:

- 1- Front Panel: il Front Panel (figura 5.4) è l'interfaccia interattiva del programma, in essa sono collocati manopole, bottoni, controlli o indicatori, grafici.
- 2- Block Diagram: il Block Diagram è composto da nodi e collegamenti, include il codice sotto forma di diagramma a blocchi. I nodi sono gli elementi di elaborazione, mentre i collegamenti uniscono i nodi e permettono il trasferimento di informazioni, che saltano da un nodo all'altro del pannello frontale, grazie ai connettori che collegano questi nodi.

3- Icon/Connector: l'icona rappresenta simbolicamente il Virtual Instrument e permette di modificare il programma in un oggetto, essa è rappresentata da un simbolo di piccole dimensioni, il connettore invece assicura la correlazione tra aree dell'icona e controllori e l'indicatore del pannello frontale.



Figura 5.4- Front Panel del software

L'interfaccia grafica del pannello frontale che è riportato nella figura precedente è divisa in diverse sezioni, nelle quali viene svolto un certo incarico. Nella parte centrale sono raffigurate le due finestre principali che presentano un grafico, aggiornato in tempo reale, dell'andamento delle

temperature rilevate dalle due sonde. In alto c'è la finestra che presenta la temperatura acquisita dalla sonda di controllo situata nelle vicinanze degli scambiatori. La finestra posta in basso invece mostra la temperatura acquisita dalla sonda di misura, questa è situata vicino alla cella di misura, oltre che l'andamento della temperatura media di misura calcolata su un certo numero di misure scelte dall'utente.

Alla sinistra del front panel c'è la parte dedicata al PID, in questa sezione l'utente può impostare la temperatura di set point desiderata oltre che modificare i parametri PID, in più è presente un indicatore percentuale di potenza, calcolata in funzione della tensione inviata al gruppo di potenza, anch'essa indicata. Infine, in basso a sinistra è presente la sezione che fornisce le informazioni circa la differenza istantanea tra la temperatura di controllo e la temperatura di misura, e tra la temperatura di misura e il suo valore medio calcolato.

5.4- LA MISURA DELLA PRESSIONE

L'apparato utilizzato per eseguire il lavoro di questa tesi è un apparato isocorico, cioè a volume costante. Questo è costituito da una cella di misura sferica il cui volume è noto e all'interno della quale è inserito un fluido (che nel caso preso studiato è una miscela) da analizzare. Questo sistema in condizioni di equilibrio termodinamico permette di misurare il valore della pressione all'interno della cella di misura sferica. La scelta di utilizzare la forma sferica, rispetto ad altre geometrie, per la cella di misura è stata presa per via della sua simmetria che permette una semplice valutazione dei coefficienti di distorsione del volume in funzione di pressione e temperatura,

questi coefficienti vengono sfruttati negli algoritmi riguardanti le correzioni da apportare al volume e sono molto utili per quel che riguarda la valutazione delle incertezze.

La cella di misura è connessa ad un sistema di misurazione della pressione, prima che questa possa essere misurata si deve raggiungere un equilibrio termodinamico, una volta raggiunto tale equilibrio quando il fluido viene a trovarsi ad una certa temperatura si può determinare il valore della pressione. All' interno della cella poiché la misura è stata fatta con un manometro differenziale la pressione sarà relativa e non assoluta, a questa andrà aggiunta la pressione atmosferica acquisita con un altro manometro, ottenendo la pressione assoluta.

Di seguito verrà inserita una figura in cui si possono distinguere i due manometri utilizzati per la misurazione delle pressioni. Il manometro di sinistra si occupa della misurazione della pressione atmosferica mentre quello a destra di quella differenziale.



Figura 5.5- Manometri per la misurazione delle pressioni

La cella deve essere collegata con un trasduttore di pressione differenziale per poter effettuare la prova, quello presente in laboratorio è un trasduttore mod. 2413 della Ruska Instrument Corporation di Houston, questo internamente presenta due camere in pressione, separate da un sottile diaframma, avente uno spessore di 25 μm ed un diametro di 5 cm.

Una camera è collegata direttamente con la cella di misura, così facendo, durante le operazioni di misura si trova alla pressione della miscela di fluidi frigoriferi, l'altra camera a sua volta, è collegata al sistema di rilevazione della pressione e durante le operazioni di misura si trova alla pressione dell'azoto presente nel sistema. La differenza di pressione tra le due camere crea una deflessione del diaframma, tuttavia senza raggiungere elevati stati tensionali. La deflessione del diaframma dalla posizione neutra viene colta 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.

Il flusso di azoto nella camera di riferimento può essere regolato sia manualmente che in maniera automatica grazie ad un gruppo di valvole di immissione e di estrazione. Nel caso della regolazione automatica che è sicuramente più semplice e veloce sono presenti due valvole, del gruppo automatico di immissione e di estrazione, tali valvole sono azionate da un attuatore che riceve segnali direttamente dall'indicatore zero. La regolazione manuale invece viene messa in pratica direttamente dall'operatore il quale, tramite delle valvole manuali, deve adattare la pressione di riferimento dell'azoto a quella del gas presente nella cella di misura. Nello studio da noi effettuato sono state sempre eseguite regolazioni manuali della pressione.

Poiché durante le misurazioni non si vuole che il diaframma si deformi, il trasduttore di pressione non deve essere soggetto ad elevate pressioni

differenziali (maggiore di 10 bar). Il raggiungimento dell'equilibrio tra le due pressioni porta ad una posizione del diaframma in cui questo non è deformato, questa posizione assicura che non ci siano variazioni del volume della cella.

Il trasduttore di pressione e l'indicatore di zero sono utilizzati insieme, 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. I cambiamenti di temperatura e pressione agenti nelle due camere influiscono sulla geometria del trasduttore e sulla posizione del diaframma. In riferimento 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 segnale dell'indicatore viene quindi mandato al gruppo automatico di immissione e regolazione, precisamente a due regolatori elettronici del tipo on-off che ammettono in ingresso segnali in tensione da 0 a 10V e agendo sulle bobine di due elettrovalvole a tre vie normalmente chiuse, comandano le valvole elettropneumatiche di immissione e scarico a due vie che normalmente rimangono chiuse. Le valvole sono a tenuta premistoppa a soffiutto e sono alimentate da una linea ad aria compressa tra i 7 e 8 bar, quando il segnale proveniente dall'indicatore di zero oltrepassa il valore impostato di +0,4 VDC, la valvola di immissione aprendosi fa 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, permettendo lo scarico del gas di riferimento in

atmosfera. Onde evitare che il diaframma abbia dei problemi e delle deformazioni indesiderate vengono scelti dei valori di soglia che impediscono alla pressione differenziale di assumere valori superiori a 2 bar.

A Monte della valvola di immissione c'è un serbatoio di accumulo di azoto per la fornitura del suddetto gas anche durante le operazioni di regolazione nei momenti critici, a valle della valvola di scarico è invece possibile mettere in comunicazione un sistema di vuoto composto da un serbatoio e da una pompa rotativa per il vuoto della Vacubrand GMBH-W, tipo CVC 24. In questo modo si possono ottenere pressioni piuttosto basse sul lato di riferimento, questo ci permette di fare misurazioni a basse temperature, dove spesso le pressioni assolute sono minori rispetto a quell'ambiente. Dopo aver stabilizzato la temperatura del bagno termostatico e una volta che è stato raggiunto l'equilibrio tra la pressione sul lato di riferimento e quella sul lato di misura è possibile determinare la pressione. Si procede dunque facendo una lettura non molto precisa della pressione tramite un manometro elettronico a tubo di Bourdon, in seguito in base al valore ottenuto con il manometro elettronico viene scelto uno strumento più preciso sul quale effettuare la lettura definitiva.

I dispositivi a disposizione sono:

- un manometro digitale a cilindro rotante della Ruska (fondo scala 130 [kPa]) che permette di rilevare le pressioni inferiori ai 130 [kPa] nel circuito di riferimento, e una volta creato il vuoto all'interno del circuito consente di determinare la pressione atmosferica in seguito all'apertura della valvola di ventilazione che lo collega con l'ambiente;
- un manometro a peso morto della Ruska mod. 2465 per pressioni maggiori dicendo 130 [kPa];

- un misuratore di pressione a tubo di Bourdon della rusca mod. 7000 (fondo scala 60 [bar]) con risoluzione di 0,01 [kPa] che permette misure più pratiche e veloci.

Di seguito è inserita una figura in cui è raffigurato lo schema dei componenti dell'apparato di misura della pressione:

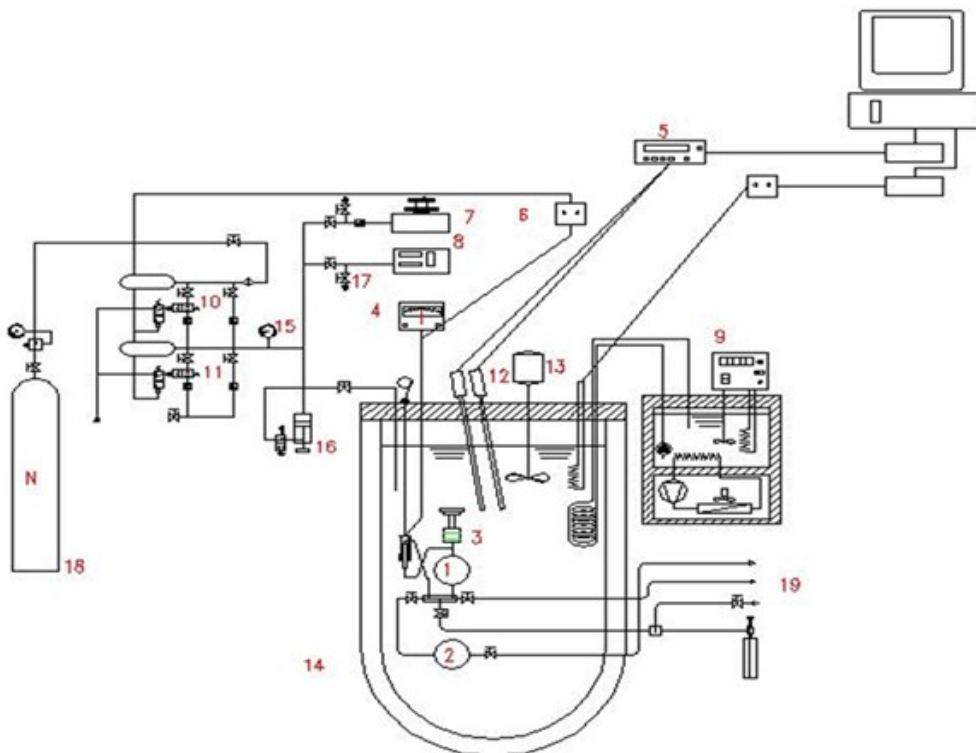


Figura 5.6- Schema dell'apparato di misura della pressione

Gli elementi presenti in figura e costituenti 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 generale 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. RP7000);
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.

5.5- ACCURATEZZA DEL SISTEMA DI MISURAZIONE

L'accuratezza della misura di pressione dipende dall'incertezza creata da ogni elemento che costituisce l'impianto. Utilizzando il banco a pesi, il trasduttore di pressione, quando viene effettuata la calibrazione in pressione per correggere la deriva dello zero, ha un'incertezza di 0,01 PSI cioè di circa 68 Pa. Questo valore potrebbe essere ancora minore se venisse effettuata anche una calibrazione in temperatura.

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

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

Nella tabella precedente si nota che, il manometro a cilindro vibrante ha un fondo scala di 130 kPa assoluti e l'incertezza è stata dichiarata pari allo 0,02% del fondo scala ovvero 26 Pa. Invece in ogni campo di pressione per calcolare l'incertezza complessiva della misura devono essere valutati i contributi delle tre componenti e, tramite il metodo statistico RSS questi devono essere combinati. Escluse le pressioni inferiori a 130 kPa per le quali le misure hanno un'incertezza complessiva inferiore ai 26 Pa, per le pressioni superiori a tale valore l'incertezza complessiva può essere stimata, con buona approssimazione, all'interno dei 100 Pa per pressioni inferiori ai 7 bar, entro i 200 Pa per pressioni comprese tra 7 e 21 bar e inferiori allo 0,01 % della lettura per pressioni maggiori. Se al posto del banco pesi, viene utilizzato l'indicatore digitale di pressione a tubo Bourdon della Ruska mod. 7000, 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 detto prima per il trasduttore di pressione e per il manometro a cilindro vibrante è ancora valido.

Per questa seconda configurazione la combinazione delle incertezze dei componenti con il metodo RSS fornisce un'incertezza complessiva pari a 194.

Nella tabella 5.2 sono riportate le incertezze delle misure fatte con il manometro digitale.

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

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

Infine, nella tabella inserita di seguito sono riportati i valori delle incertezze della pressione, della temperatura, del volume specifico e delle frazioni molari.

Grandezza	Incertezza
Pressione	1 kPa
Temperatura	0,03 K
Volume specifico	0,005 m ³ /Kg
Frazioni molari	0,003

Tabella 5.3- Incertezza pressione, temperatura, volume specifico, frazioni molari

5.6- CALIBRAZIONE DEL SISTEMA DI MISURAZIONE

Per effettuare la calibrazione e calcolare la pressione differenziale non è stato utilizzato l'azoto e non è stato adoperato nessun gas di riferimento.

È stato selezionato un sistema aria/aria, mantenendo a contatto con l'ambiente esterno l'impianto dell'azoto e quello di carica dell'apparato isocorico, e determinando il valore del digit Z del misuratore di pressione differenziale in grado di indicare l'equilibrio di pressione fra la parte superiore e quella inferiore della membrana presente nel trasduttore, cioè in grado di spostare la lancetta del misuratore sul valore di zero. Al fine di raggiungere una conformazione di impianto che soddisfi le nostre richieste si agisce sulle valvole durante il processo di calibrazione aria/aria. Per calibrare l'impianto sono eseguiti dei passaggi che verranno descritti di seguito.

Nella figura 5.7 è riportato lo schema degli organi utilizzati per la calibrazione.

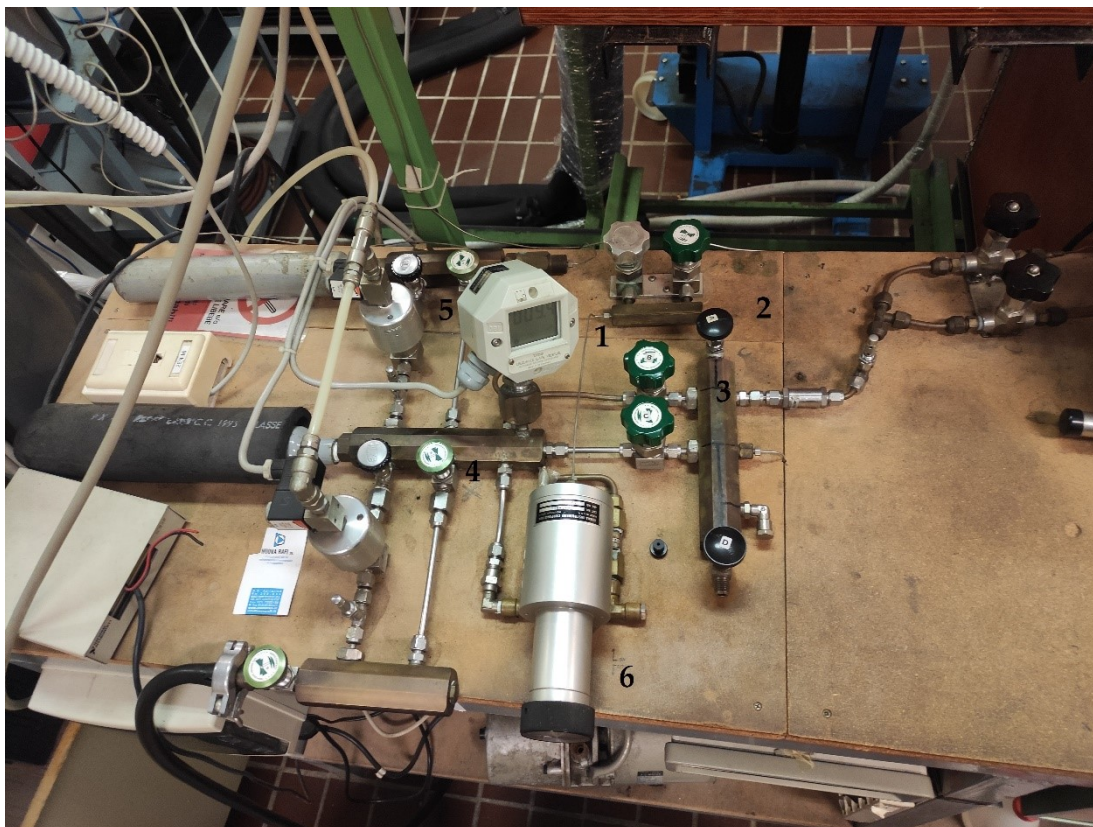


Figura 5.7- Schema degli organi per la calibrazione

La valvola 1 che mette in contatto l'impianto di azoto con il misuratore di pressione differenziale viene lasciata aperta. Per fare in modo che la zona dove si trova il sensore di pressione 3 sia a contatto con l'ambiente esterno e quindi risenta della pressione atmosferica, è possibile agire in due diversi modi: si può aprire il rubinetto 2, altrimenti affinché il circuito si riempia d'aria, si può aprire la valvola 4, adibita allo scarico in atmosfera dell'azoto. Questo procedimento va fatto intercettando l'azoto a monte del circuito valvola 5, per evitare che si disperda del gas nell'ambiente. Pertanto, aprendo sia l'impianto di carico dell'apparato isocorico che quello di adduzione dell'azoto, l'aria esterna riempie totalmente la sfera di misura. Fatto questo è possibile regolare il valore del digit Z nel misuratore presente nella figura 5.8 impostando la temperatura dell'intero apparato.



Figura 5.8- Misuratore di pressione differenziale

Per permettere all'ago di stabilirsi nella posizione zero si usa la manopola nera 6 sulla sinistra nella figura 5.7. La sperimentazione è stata eseguita in un range di temperature che vanno da $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, e il procedimento dovrà essere ripetuto per ognuna di questa.

Nella tabella 5.3 verranno esposti i valori ottenuti alle varie temperature, e per comodità sono presentati sono quelli delle temperature a noi utili.

T[°C]	Digit	T[°C]	Digit	T[°C]	Digit	T[°C]	Digit	T[°C]	Digit
	Z		Z		Z		Z		Z
-50	2,55	-33	2,78	-16	2,96	1	3,15	18	3,39
-49	2,57	-32	2,80	-15	2,97	2	3,16	19	3,41
-48	2,58	-31	2,81	-14	2,98	3	3,17	20	3,42
-47	2,60	-30	2,82	-13	2,99	4	3,18	21	3,44
-46	2,61	-29	2,83	-12	3,00	5	3,19	22	3,46
-45	2,63	-28	2,84	-11	3,01	6	3,21	23	3,48
-44	2,64	-27	2,85	-10	3,02	7	3,22	24	3,50
-43	2,66	-26	2,86	-9	3,03	8	3,23	25	3,52
-42	2,67	-25	2,87	-8	3,05	9	3,25	26	3,54
-41	2,68	-24	2,88	-7	3,06	10	3,26	27	3,56
-40	2,70	-23	2,89	-6	3,07	11	3,28	28	3,58
-39	2,71	-22	2,90	-5	3,08	12	3,29	29	3,61
-38	2,72	-21	2,91	-4	3,09	13	3,31	30	3,63
-37	2,74	-20	2,92	-3	3,10	14	3,32		
-36	2,75	-19	2,93	-2	3,11	15	3,34		
-35	2,76	-18	2,94	-1	3,12	16	3,35		
-34	2,77	-17	2,95	0	3,13	17	3,37		

Tabella 5.4- Calibrazione indicatore di zero

CAPITOLO 6

6- RISULTATI SPERIMENTALI

In questo capitolo verrà presentato il metodo usato per effettuare la carica del refrigerante nell'apparato isocorico e quello utilizzato per rilevare la pressione durante le misure. Successivamente verranno riportati i valori ottenuti durante le varie prove, e infine si eseguirà il confronto tra i valori delle pressioni sperimentali e quelli delle pressioni trovati tramite le equazioni di Peng-Robinson.

6.1- PROCEDURA UTILIZZATA PER LA CARICA

La procedura di carica è molto importante poiché è necessario conoscere con estrema precisione la massa di refrigerante che è stata inserita nella cella di misura dell'apparato isocorico. Di seguito sono elencati passaggi eseguiti per la carica:

1. Come prima cosa, tramite una pompa a vuoto si crea il vuoto in una bomboletta che successivamente verrà utilizzata per il recupero del fluido;
2. Con l'ausilio di una bilancia di precisione vengono pesate separatamente la bombola per la carica contenente l'R1132a e la bombola di recupero in cui è stato fatto il vuoto;
3. attraverso un raccordo a T avvitato nella valvola V1, la cella di misura sferica dell'apparato isocorico viene collegata, a rubinetti chiusi, alla

bomboletta di carica, alla bomboletta di recupero e alla pompa vuoto.
Questo è mostrato nella figura 6.1.

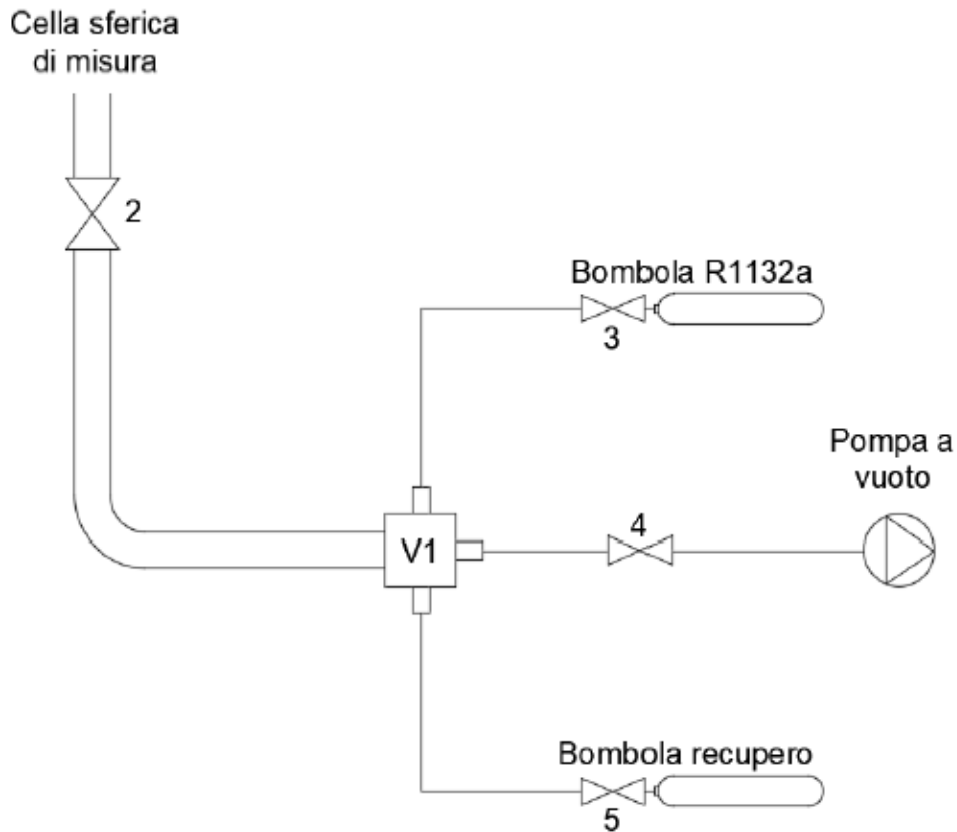


Figura 6.1- Schema di collegamento

- viene aperto il rubinetto 4 della pompa a vuoto che viene accesa in modo tale da eseguire il vuoto nei tubi capillari, successivamente si apre il rubinetto 2 della cella di misura così da creare il vuoto anche nella cella stessa;
- il rubinetto 4 della pompa a vuoto si chiude e la pompa viene spenta;
- si apre il rubinetto 3 della bomboletta di carica con l'R1132a in modo da far fluire per differenza di pressione il gas all'interno della cella di misura;

7. il rubinetto 3 della bomboletta di carica e quella 2 della cella di misura vengono chiusi;
8. per recuperare il fluido rimasto all'interno dei tubi capillari, si apre il rubinetto 5 della bomboletta di recupero;
9. il rubinetto 5 della bomboletta di recupero viene chiuso;
10. entrambe le bombolette, quella di carica e quella di recupero, vengono pesate di nuovo;
11. a questo punto è possibile stabilire la massa di refrigerante che è stata estratta dalla bomboletta di carica, e quella che invece è stata recuperata dai tubi capillari, svolgendo la differenza tra la massa delle due bombolette prima della carica e dopo la carica;
12. per conoscere la massa di refrigerante caricata all'interno della cella di misura sferica non bisogna fare altro che la differenza tra la massa estratta dalla bomboletta contenente l'R1132a e la massa della bomboletta di recupero;
13. la macchina viene sollevata, la si avvia e si stabilisce una temperatura con il software LabVIEW, fatto questo si aspetta circa un'ora che la temperatura impostata si stabilizzi, così da poter effettuare la misura della pressione;
14. poiché lo studio riguarda una miscela, si dovranno eseguire di nuovo tutti i passaggi svolti per l'R1132a anche per la CO₂.

Allora per eseguire bene la procedura di carica è importante che la procedura appena descritta venga effettuata con precisione, ponendo particolare attenzione alla misura del peso delle bombolette e alla creazione del vuoto nell'apparato e nelle bombolette.

6.2- PROCEDURA UTILIZZATA PER RILEVARE LA PRESSIONE

In questo elaborato, per ogni carica sono state acquisite le pressioni in un range di temperatura compresa tra $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $+30\text{ }^{\circ}\text{C}$ a intervalli di $5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Periodicamente è stata effettuata la calibrazione del sistema di misura della pressione differenziale tramite dei passaggi specifici, questa procedura è stata fatta con lo scopo di ottenere valori con bassa incertezza.

All'inizio è importante attivare la pompa magnetica per evitare che la miscela introdotta nella cella di misura stratifichi. In seguito, alcuni minuti prima di leggere i valori di pressione ottenuti, la pompa va spenta per evitare che il sistema di rilevazione della pressione subisca oscillazioni, fatto questo verrà misurata la pressione differenziale. Quindi si dovrà determinare la pressione dell'azoto in un circuito di riferimento e non quella della miscela dei fluidi presenti all'interno della cella di misura. Prima della lettura devono essere fatte delle azioni con lo scopo di assicurare l'uguaglianza tra i valori di pressione sul lato di riferimento e quelli sul lato campione, consentendo in questo modo una lettura della pressione dell'azoto più semplice.

Per far sì che l'ago del display dell'indicatore di zero corrisponda al valore nullo, bisogna regolare la pressione nel lato di riferimento in modo tale che il diaframma all'interno del trasduttore di pressione differenziale subisca una trascurabile deflessione. Con un regolatore fine a vite micrometrica, in questo caso Ruska 3981 (figura 6.2), si corregge meccanicamente la pressione dell'azoto nel circuito di riferimento.



Figura 6.2- Regolatore a vite micrometrica Ruska mod. 3981

Il regolatore cambia la pressione del gas di riferimento, attraverso l'avanzamento di un pistone in un cilindro, per bilanciare con precisione le pressioni agenti sul diaframma del trasduttore cosicché l'ago sul display del null detector Ruska 2461 si trovi in posizione sullo zero.

Quando si raggiunge il perfetto equilibrio tra le pressioni agenti sui due lati del diaframma, è possibile effettuare la lettura di pressione relativa dell'azoto sul display digitale del misuratore di pressione a tubo Bourdon Ruska mod. 7000. La pressione trovata con questo misuratore però è una pressione differenziale, per questo, bisognerà aggiungere a tale valore la pressione atmosferica, trovata con un manometro digitale a cilindro vibrante della Ruska mod. 6200. Naturalmente l'intervallo di tempo che intercorre tra una prova e l'altra comprende il tempo di andata a regime, quello necessario affinché la temperatura si stabilizzi e quello necessario ad effettuare le misure.

6.3- CARICHE EFFETTUATE

Attraverso la procedura descritta in precedenza sono state studiate cinque diverse concentrazioni di miscela composta da R1132a + CO₂, così da poterne caratterizzare il comportamento nella zona bifase liquido-vapore e in quella di vapore surriscaldato. Prima di esporre i valori che sono stati ottenuti, è doveroso specificare che la bilancia di precisione usata per le misurazioni di massa ha un'incertezza di 0,05g.

Carica 1:

HFO (R1132a)		
	Bombola di carica	Bombola di recupero
Massa iniziale [g]	1450,025	1402,325
Massa finale [g]	1443,312	1402,722
Differenza[g]	6,713	0,397
Massa[g]	6,316	

Tabella 6.1- Carica 1: R1132a

CO₂		
	Bombola di carica	Bombola di recupero
Massa iniziale [g]	1500,538	1402,318
Massa finale [g]	1489,731	1403,217
Differenza[g]	10,807	0,899
Massa[g]	9,908	

Tabella 6.2- Carica 1: CO₂

Quindi la massa finale della miscela di R1132a + CO₂ immessa nella cella è: 16,224.

Carica 2:

HFO (R1132a)		
	Bombola di carica	Bombola di recupero
Massa iniziale [g]	1407,215	1469,224
Massa finale [g]	1405,298	1469,339
Differenza[g]	1,917	0,115
Massa[g]	1,802	

Tabella 6.3- Carica 2: R1132a

CO₂		
	Bombola di carica	Bombola di recupero
Massa iniziale [g]	1449,425	1469,218
Massa finale [g]	1441,102	1469,846
Differenza[g]	8,323	0,628
Massa[g]	7,695	

Tabella 6.4- Carica 2: CO₂

Quindi la massa finale della miscela di R1132a + CO₂ immessa nella cella è:
9,497.

Carica 3:

HFO (R1132a)		
	Bombola di carica	Bombola di recupero
Massa iniziale [g]	1435,054	1469,225
Massa finale [g]	1429,753	1469,524
Differenza[g]	5,301	0,299
Massa[g]	5,002	

Tabella 6.5- Carica 3: R1132a

CO₂		
	Bombola di carica	Bombola di recupero
Massa iniziale [g]	1441,111	1469,22
Massa finale [g]	1436,55	1469,65
Differenza[g]	4,561	0,43
Massa[g]	4,131	

Tabella 6.6- Carica 3: CO₂

Quindi la massa finale della miscela di R1132a + CO₂ immessa nella cella è:
9,133.

Carica 4:

HFO (R1132a)		
	Bombola di carica	Bombola di recupero
Massa iniziale [g]	1429,725	1469,201
Massa finale [g]	1418,02	1469,901
Differenza[g]	11,705	0,7
Massa[g]	11,005	

Tabella 6.7- Carica 4: R1132a

CO₂		
	Bombola di carica	Bombola di recupero
Massa iniziale [g]	1448,288	1469,204
Massa finale [g]	1443,789	1469,952
Differenza[g]	4,499	0,748
Massa[g]	3,751	

Tabella 6.8- Carica 4: CO₂

Quindi la massa finale della miscela di R1132a + CO₂ immessa nella cella è:
14,756.

Carica 5:

HFO (R1132a)		
	Bombola di carica	Bombola di recupero
Massa iniziale [g]	1417,981	1469,158
Massa finale [g]	1416,93	1469,214
Differenza[g]	1,051	0,056
Massa[g]	0,995	

Tabella 6.9- Carica 5: R1132a

CO₂		
	Bombola di carica	Bombola di recupero
Massa iniziale [g]	1443,744	1469,152
Massa finale [g]	1436,968	1469,585
Differenza[g]	6,776	0,433
Massa[g]	6,343	

Tabella 6.10- Carica 5: CO₂

Quindi la massa finale della miscela di R1132a + CO₂ immessa nella cella è: 7,338.

6.4- RISULTATI

Sono state effettuate cinque diverse cariche della miscela R1132a + CO₂, qui verranno riportati i dati relativi alla miscela studiata, i valori delle pressioni ottenuti alle varie temperature con i relativi volumi molari e volumi specifici, e inoltre saranno proposti i diagrammi pressione-temperatura, dove la pressione è riportata sulle ordinate e la temperatura sull'ascisse.

Nelle tabelle che saranno presentate di seguito dove sono riportati i valori delle pressioni ottenuti alle varie temperature, è presente un riquadro dai margini marcati che rappresenta il passaggio della miscela tra la zona bifasica liquido-vapore (valori sopra il riquadro marcato), la zona di confine bifase-vapore surriscaldato (valori in grassetto all'interno del riquadro marcato) e la zona di vapore surriscaldato (valori sotto il riquadro marcato). In questo elaborato di tesi sono stati analizzati i valori nella zona bifase liquido-vapore e quelli nella zona di vapore surriscaldato.

6.4.1- CARICA 1

	CO ₂	R1132a	Totale
Massa [g]	9,908	6,316	16,224
MW [g/mol]	44,01	64,035	
Moli [mol]	0,2251	0,0986	0,3238
Frazione molare [%]	69,54	30,47	100,00
Frazione massica [%]	61,070	38,930	100

Tabella 6.11- Dati carica 1

T [K]	P_{atm} [kPa]	P_{rel} [kPa]	P_{tot} [kPa]	Volume molare [dm ³ /mol]	Volume specifico [dm ³ /g]
236,65	100,5	993,3	1093,8	0,8430	0,0168
238,15	100,5	1050,3	1150,8	0,8430	0,0168
243,15	100,4	1253,4	1353,9	0,8432	0,0168
248,15	100,8	1482,4	1583,3	0,8434	0,0168
253,15	100,6	1736,7	1837,2	0,8436	0,0168
258,15	100,8	1866,2	1967,0	0,8438	0,0168
263,15	100,4	1935,5	2035,9	0,8439	0,0168
268,15	100,4	1998,6	2099,0	0,8441	0,0168
273,15	99,6	2062,7	2162,3	0,8443	0,0168
278,15	99,6	2123,8	2223,4	0,8445	0,0169
283,15	99,5	2184,2	2283,7	0,8447	0,0169
288,15	99,7	2243,2	2342,9	0,8449	0,0169
293,15	99,8	2302,6	2402,4	0,8451	0,0169
298,15	99,8	2361,6	2461,4	0,8452	0,0169
303,15	99,7	2420,1	2519,9	0,8454	0,0169

Tabella 6.12- Pressioni e temperature carica 1

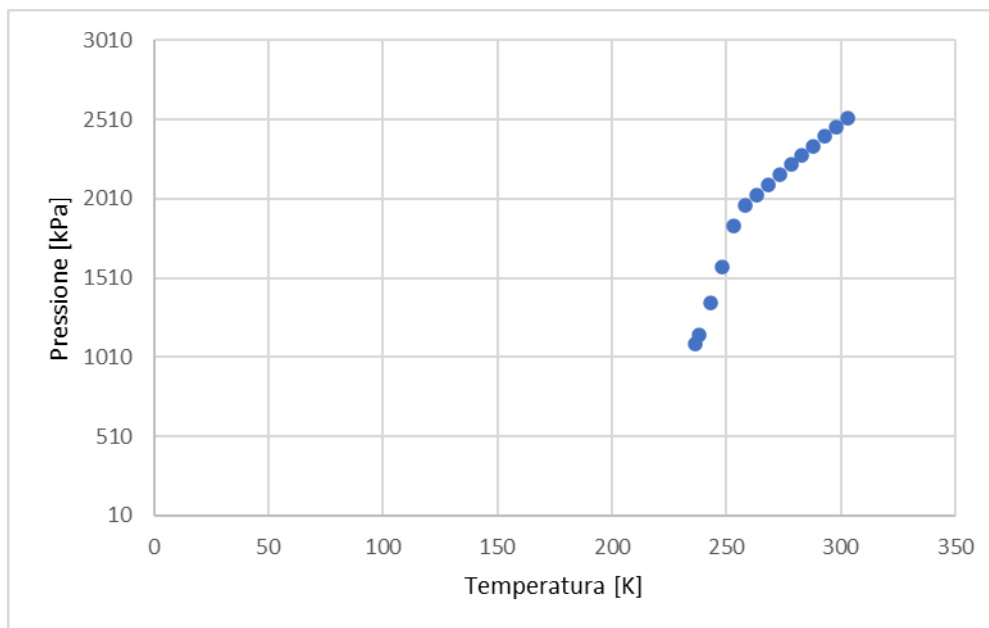


Figura 6.3- Diagramma pressione-temperatura carica 1

6.4.2- CARICA 2

	CO ₂	R1132a	Totale
Massa [g]	7,695	1,802	9,497
MW [g/mol]	44,01	64,035	
Moli [mol]	0,1748	0,0281	0,2030
Frazione molare [%]	86,14	13,86	100,00
Frazione massica [%]	81,026	18,974	100

Tabella 6.13- Dati carica 2

T [K]	P_{atm} [kPa]	P_{rel} [kPa]	P_{tot} [kPa]	Volume molare [dm ³ /mol]	Volume specifico [dm ³ /g]
233,15	99,4	901,3	1000,7	1,3443	0,0287
236,65	100,8	1030,7	1131,5	1,3445	0,0287
238,15	100,0	1090,7	1190,7	1,3446	0,0287
243,15	99,9	1167,0	1266,9	1,3449	0,0287
248,15	99,6	1204,8	1304,4	1,3452	0,0288
253,15	99,7	1241,5	1341,2	1,3455	0,0288
258,15	99,8	1277,7	1377,4	1,3458	0,0288
263,15	100,1	1313,3	1413,4	1,3461	0,0288
268,15	100,5	1349,2	1449,7	1,3464	0,0288
273,15	100,5	1384,5	1484,9	1,3467	0,0288
278,15	100,5	1419,5	1519,9	1,3470	0,0288
283,15	100,4	1454,1	1554,5	1,3473	0,0288
288,15	100,6	1488,8	1589,5	1,3476	0,0288
293,15	100,7	1523,4	1624,0	1,3479	0,0288
298,15	100,7	1557,4	1658,1	1,3482	0,0288
303,15	100,3	1591,2	1691,5	1,3485	0,0288

Tabella 6.14- Pressioni e temperature carica 2

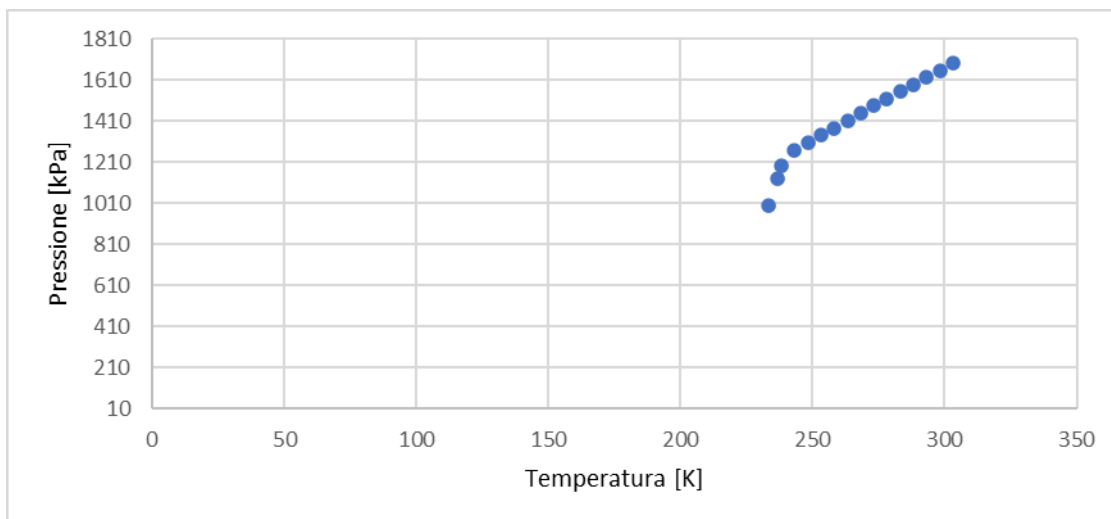


Figura 6.4- Diagramma pressione-temperatura carica 2

6.4.3- CARICA 3

	CO ₂	R1132a	Totale
Massa [g]	4,131	5,002	9,133
MW [g/mol]	44,01	64,035	
Moli [mol]	0,0939	0,0781	0,1720
Frazione molare [%]	54,58	45,42	100,00
Frazione massica [%]	45,232	54,768	100

Tabella 6.15- Dati carica 3

T [K]	P_{atm} [kPa]	P_{rel} [kPa]	P_{tot} [kPa]	Volume molare [dm ³ /mol]	Volume specifico [dm ³ /g]
234,15	99,7	833,4	933,0	1,5868	0,0299
236,15	98,0	900,6	998,6	1,5869	0,0299
238,15	99,1	943,3	1042,3	1,5871	0,0299
243,15	98,1	980,4	1078,5	1,5874	0,0299
248,15	98,3	1011,6	1109,8	1,5878	0,0299
253,15	100,1	1040,0	1140,1	1,5881	0,0299
258,15	100,1	1070,5	1170,6	1,5885	0,0299
263,15	100,1	1100,6	1200,7	1,5888	0,0299
268,15	100,1	1130,6	1230,8	1,5892	0,0299
273,15	100,3	1160,6	1260,9	1,5895	0,0299
278,15	100,3	1190,4	1290,6	1,5898	0,0299
283,15	100,2	1219,5	1319,7	1,5902	0,0299
288,15	100,1	1248,8	1348,9	1,5905	0,0300
293,15	100,1	1278,0	1378,1	1,5909	0,0300
298,15	99,1	1308,1	1407,3	1,5912	0,0300
303,15	99,3	1336,8	1436,0	1,5916	0,0300

Tabella 6.16- Pressioni e temperature carica 3

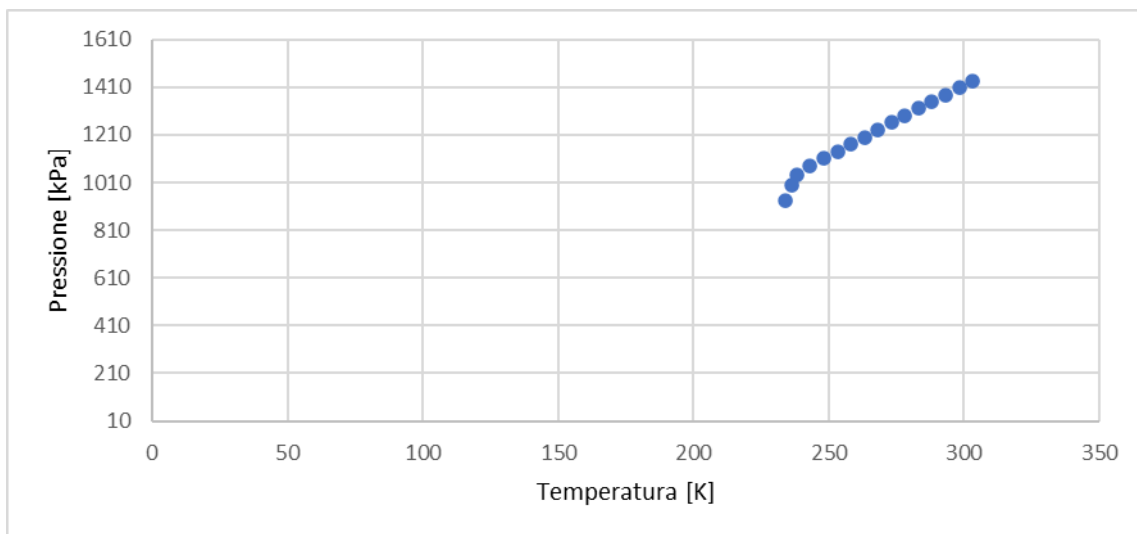


Figura 6.5- Diagramma pressione-temperatura carica 3

6.4.4- CARICA 4

	CO ₂	R1132a	Totale
Massa [g]	3,751	11,005	14,756
MW [g/mol]	44,01	64,035	
Moli [mol]	0,0852	0,1719	0,2571
Frazione molare [%]	33,15	66,85	100,00
Frazione massica [%]	25,420	74,580	100

Tabella 6.17- Dati carica 4

T [K]	P_{atm} [kPa]	P_{rel} [kPa]	P_{tot} [kPa]	Volume molare [dm ³ /mol]	Volume specifico [dm ³ /g]
234,15	100,6	756,0	856,6	1,0615	0,0185
238,15	100,9	876,1	977,0	1,0617	0,0185
243,15	98,3	1043,4	1141,6	1,0619	0,0185
248,15	98,2	1223,6	1321,8	1,0621	0,0185
253,15	98,2	1385,2	1483,3	1,0624	0,0185
258,15	100,6	1485,1	1585,7	1,0626	0,0185
263,15	99,3	1537,4	1636,6	1,0628	0,0185
268,15	99,3	1586,4	1685,6	1,0631	0,0185
273,15	99,2	1634,7	1734,0	1,0633	0,0185
278,15	99,3	1682,6	1781,8	1,0635	0,0185
283,15	98,7	1730,8	1829,4	1,0638	0,0185
288,15	98,7	1777,7	1876,4	1,0640	0,0185
293,15	98,9	1824,2	1923,0	1,0642	0,0185
298,15	98,2	1870,7	1968,9	1,0645	0,0185
303,15	98,2	1916,8	2015,0	1,0647	0,0185

Tabella 6.18- Pressioni e temperature carica 4

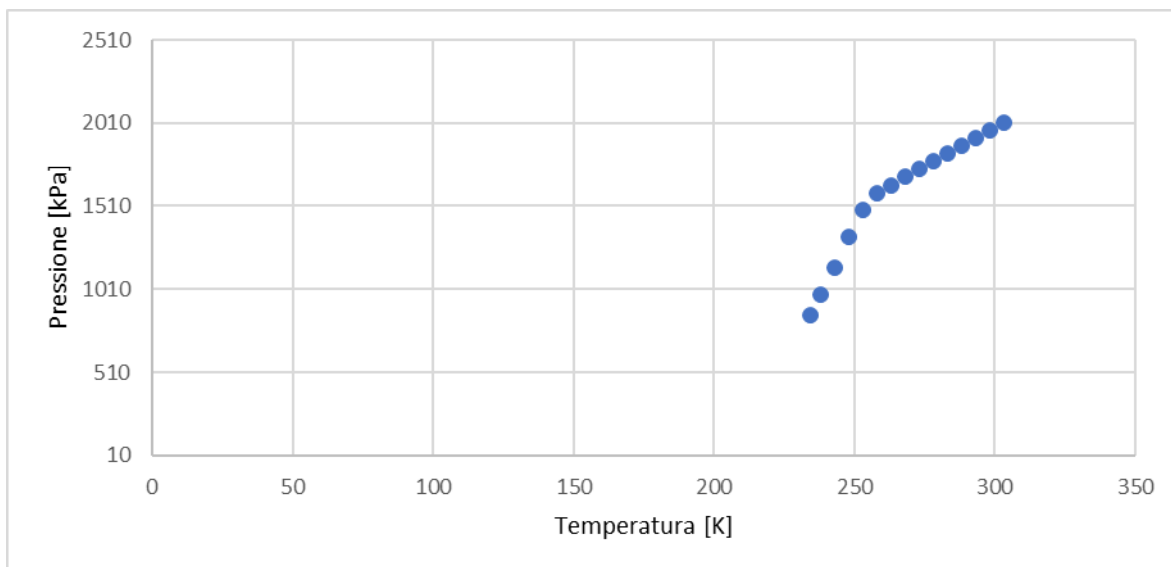


Figura 6.6- Diagramma pressione-temperatura carica 4

6.4.5- CARICA 5

	CO ₂	R1132a	Totale
Massa [g]	6,343	0,995	7,338
MW [g/mol]	44,01	64,035	
Moli [mol]	0,1441	0,0155	0,1597
Frazione molare [%]	90,27	9,73	100,00
Frazione massica [%]	86,440	13,560	100

Tabella 6.19- Dati carica 5

T [K]	P_{atm} [kPa]	P_{rel} [kPa]	P_{tot} [kPa]	Volume molare [dm ³ /mol]	Volume specifico [dm ³ /g]
231,65	100,3	848,8	949,1	1,7090	0,0372
233,15	100,3	879,9	980,2	1,7091	0,0372
238,15	100,0	911,7	1011,6	1,7095	0,0372
243,15	100,0	940,0	1040,0	1,7098	0,0372
248,15	100,1	968,0	1068,1	1,7102	0,0372
253,15	101,2	994,6	1095,8	1,7106	0,0372
258,15	101,1	1022,1	1123,2	1,7110	0,0372
263,15	101,0	1049,5	1150,5	1,7113	0,0372
268,15	101,0	1076,7	1177,6	1,7117	0,0372
273,15	100,9	1103,7	1204,7	1,7121	0,0373
278,15	100,9	1130,6	1231,5	1,7125	0,0373
283,15	100,9	1157,1	1258,0	1,7128	0,0373
288,15	100,9	1183,7	1284,6	1,7132	0,0373
293,15	101,0	1210,1	1311,1	1,7136	0,0373
298,15	101,0	1236,6	1337,5	1,7140	0,0373
303,15	101,0	1262,9	1363,9	1,7143	0,0373

Tabella 6.20- Pressioni e temperature carica 5

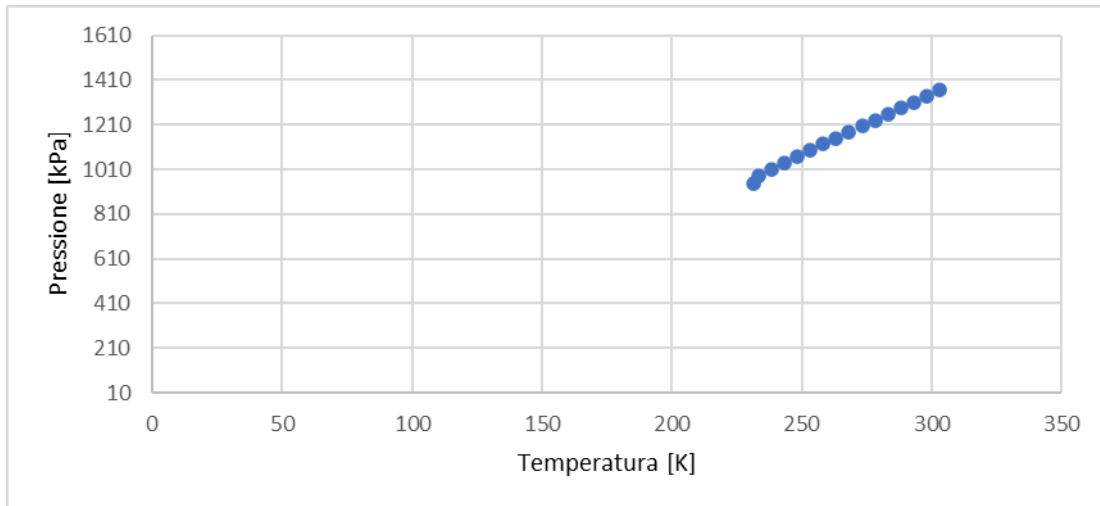


Figura 6.7- Diagramma pressione-temperatura carica 5

6.5- CONFRONTO CON L'EQUAZIONE DI PENG-ROBINSON

Come è stato detto in precedenza, sono state analizzate cinque diverse composizioni di miscela composta da R1132a + CO₂, stabilendo 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. Per applicare l'equazione di Peng-Robinson nello studio delle miscele è necessario impiegare un parametro di interazione binaria (k_{12}), in questo studio, è stato utilizzato un coefficiente pari a 0,023561 per la zona bifase liquido-vapore, e un coefficiente pari a 0,077985 per la zona del vapore surriscaldato. Questo coefficiente di interazione binaria è ottenuto mediante la

deviazione tra la pressione determinata sperimentalmente durante le prove e quella determinata con l'equazione di Peng-Robinson. Attraverso questo procedimento sono stati trovati i valori delle pressioni calcolate dall'equazione di stato e le deviazioni percentuali.

Per ben definire la miscela 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. Una volta calcolate le pressioni con l'equazione di Peng-Robinson, definite con " P_{cal} " nelle tabelle che saranno riportate in 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 seguente formula seguente:

$$Dev(p\%) = 100 \cdot \frac{p_{exp} - p_{cal}}{p_{exp}}$$

La deviazione relativa assoluta media della pressione, si trova con la seguente formula:

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

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;
- N è il numero di dati sperimentali.

6.5.1-CONFRONTO CON L'EQUAZIONE DI PENG-ROBINSON NELLA ZONA BIFASE APPLICANDO IL FLASH METHOD

In questo paragrafo si vedrà il confronto tra i risultati sperimentali della zona bifase liquido-vapore, e i valori determinati tramite l'equazione di Peng-Robinson utilizzando il Flash Method.

Sarà creata una tabella per ogni carica all'interno della quale verranno inseriti i valori delle deviazioni percentuali e delle pressioni calcolate con le equazioni di stato, saranno riportati, inoltre, i valori di z_{1exp} , che è la composizione totale del primo componente, di x_{1cal} ovvero la frazione molare del primo componente fase liquida, e di y_{1cal} cioè la frazione molare del primo componente fase vapore.

Carica 1:

T [K]	P_{exp} [kPa]	z_{1exp}	P_{calc} [kPa]	$P_{exp}-$ P_{calc} [kPa]	AARD (%)	x_{1cal}	y_{1cal}
236,65	1093,8	0,6954	1097,2	-3,4496	0,3154	0,6654	0,7211
238,15	1150,8	0,6954	1154,2	-3,4428	0,2992	0,6634	0,7197
243,15	1353,9	0,6954	1359,8	-5,9509	0,4395	0,6562	0,7142
248,15	1583,3	0,6954	1590,3	-7,0178	0,4433	0,6477	0,7073

Tabella 6.21- Carica 1: pressioni calcolate, deviazione percentuale, z_{1exp} , x_{1cal} , y_{1cal}

Carica 2:

T [K]	P_{exp} [kPa]	z_{1exp}	P_{calc} [kPa]	$P_{exp}-$ P_{calc} [kPa]	AARD (%)	x_{1cal}	y_{1cal}
233,15	1000,7	0,8614	1000,7	-0,0297	0,0030	0,8546	0,8631
236,65	1131,5	0,8614	1132,6	-1,1279	0,0997	0,8521	0,8624
238,15	1190,7	0,8614	1192,9	-2,2076	0,1854	0,8508	0,8619

Tabella 6.22- Carica 2: pressioni calcolate, deviazione percentuale, z_{1exp} , x_{1cal} , y_{1cal}

Carica 3:

T [K]	P_{exp} [kPa]	z_{1exp}	P_{calc} [kPa]	$P_{exp}-$ P_{calc} [kPa]	AARD (%)	x_{1cal}	y_{1cal}
234,15	933,0	0,5458	939,0	-5,9440	0,6371	0,4559	0,5571
236,15	998,6	0,5458	1003,0	-4,3409	0,4347	0,4494	0,5508

Tabella 6.23- Carica 3: pressioni calcolate, deviazione percentuale, z_{1exp} , x_{1cal} , y_{1cal}

Carica 4:

T [K]	P_{exp} [kPa]	z_{1exp}	P_{calc} [kPa]	$P_{exp}-$ P_{calc} [kPa]	AARD (%)	x_{1cal}	y_{1cal}
234,15	856,6	0,3315	856,1	0,4814	0,0562	0,2736	0,3831
238,15	977,0	0,3315	976,4	0,5882	0,0602	0,2672	0,3734
243,15	1141,6	0,3315	1143,1	-1,4337	0,1256	0,2589	0,3604
248,15	1321,8	0,3315	1328,9	-7,1860	0,5437	0,2502	0,3466

Tabella 6.24- Carica 4: pressioni calcolate, deviazione percentuale, z_{1exp} , x_{1cal} , y_{1cal}

Carica 5:

T [K]	P_{exp} [kPa]	z_{1exp}	P_{calc} [kPa]	$P_{exp}-$ P_{calc} [kPa]	AARD (%)	x_{1cal}	y_{1cal}
231,65	949,1	0,9027	949,4	-0,2501	0,0264	0,9024	0,9027

Tabella 6.25- Carica 5: pressioni calcolate, deviazione percentuale, z_{1exp} , x_{1cal} , y_{1cal}

Facendo un confronto tra le cariche studiate, è possibile osservare l'andamento delle pressioni, nell'intervallo di temperature imposto, nella figura di seguito riportata (Figura 6.8)

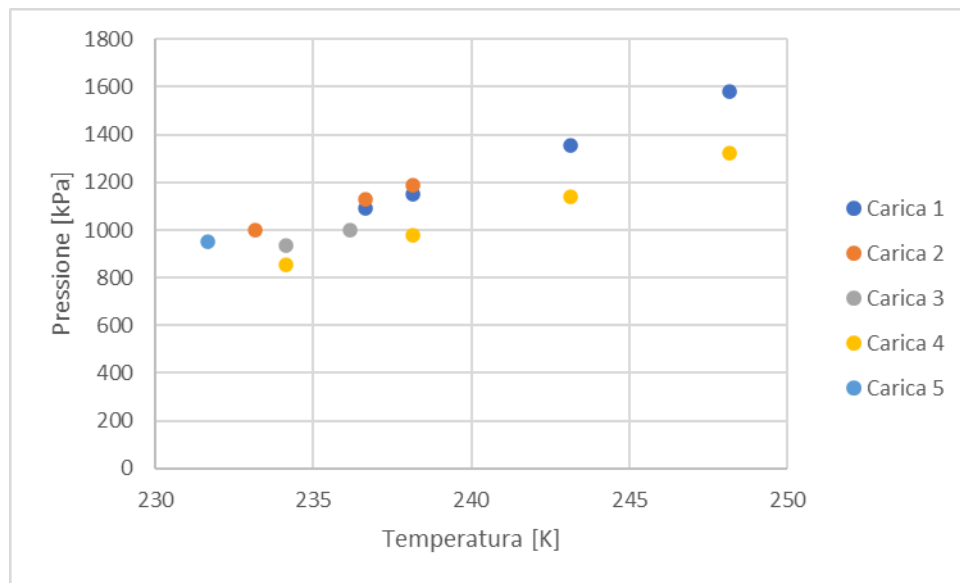


Figura 6.8- Grafico p - T delle cariche nella zona bifase liquido-vapore

Sono stati confrontati i valori determinati nella zona bifase liquido-vapore e quelli determinati con l'equazione di stato di Peng-Robinson, utilizzando il Flash Method, ottenendo il grafico nella figura precedente e le deviazioni percentuali per ogni carica. Nella figura sottostante (figura 6.9) è presente un grafico che mostra l'andamento della differenza tra le pressioni delle cariche effettuate.

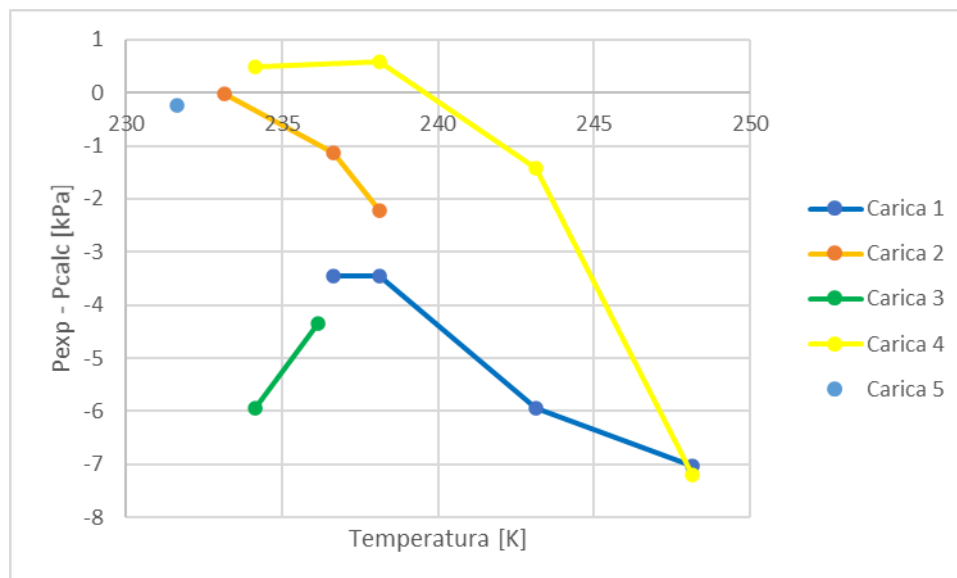


Figura 6.9- Differenza tra le pressioni delle cariche

Dalle tabelle e i grafici precedenti si evince che la deviazione percentuale media delle cinque cariche è: 0,37% per la prima, 0,10% per la seconda, 0,54% per la terza, 0,20% per la quarta e 0,03 per la quinta carica.

Tra i valori trovati sperimentalmente e quelli determinati con l'equazione di Peng-Robinson, applicando il Flash Method, si possono notare degli spostamenti molto limitati, questi sono dovuti probabilmente alle incertezze degli strumenti di misura come la bilancia, o agli strumenti per la rilevazione della pressione.

6.5.2- CONFRONTO CON L'EQUAZIONE DI PENG-ROBINSON NELLA ZONA DEL VAPORE SURRISCALDATO

In questo paragrafo si vedrà il confronto tra i risultati sperimentalmente della zona del vapore surriscaldato, e i valori determinati tramite l'equazione di Peng-Robinson. Sarà creata una tabella per ogni carica all'interno della quale

verranno inseriti i valori delle deviazioni percentuali e delle pressioni calcolate con l'equazione di stato.

Carica 1:

T [K]	Volume molare [m³/mol]	Frazione molare	P_{exp} [kPa]	P_{cal} [kPa]	Dev.%	AARD (%)
268,15	0,8441	0,6954	2099,0	2107,3	-0,3978	0,3978
273,15	0,8443	0,6954	2162,3	2165,4	-0,1436	0,1436
278,15	0,8445	0,6954	2223,4	2223,4	0,0000	0,0000
283,15	0,8447	0,6954	2283,7	2281,2	0,1094	0,1094
288,15	0,8449	0,6954	2342,9	2338,9	0,1690	0,1690
293,15	0,8451	0,6954	2402,4	2396,5	0,2450	0,2450
298,15	0,8452	0,6954	2461,4	2454,0	0,3022	0,3022
303,15	0,8454	0,6954	2519,9	2511,3	0,3415	0,3415

Tabella 6.26- Carica 1: Pressioni calcolate e deviazione percentuale

Carica 2:

T [K]	Volume molare [m³/mol]	Frazione molare	Pexp [kPa]	Pcal [kPa]	Dev.%	AARD (%)
253,15	1,3455	0,8614	1341,2	1349,5	-0,6210	0,6210
258,15	1,3458	0,8614	1377,4	1383,8	-0,4582	0,4582
263,15	1,3461	0,8614	1413,4	1417,9	-0,3247	0,3247
268,15	1,3464	0,8614	1449,7	1452,1	-0,1603	0,1603
273,15	1,3467	0,8614	1484,9	1486,1	-0,0800	0,0800
278,15	1,3470	0,8614	1519,9	1520,1	-0,0140	0,0140
283,15	1,3473	0,8614	1554,5	1554,1	0,0240	0,0240
288,15	1,3476	0,8614	1589,5	1588,0	0,0931	0,0931
293,15	1,3479	0,8614	1624,0	1621,8	0,1352	0,1352
298,15	1,3482	0,8614	1658,1	1655,6	0,1501	0,1501
303,15	1,3485	0,8614	1691,5	1689,3	0,1296	0,1296

Tabella 6.27- Carica 2: Pressioni calcolate e deviazione percentuale

Carica 3:

T [K]	Volume molare [m³/mol]	Frazione molare	Pexp [kPa]	Pcal [kPa]	Dev.%	AARD (%)
248,15	1,5878	0,5458	1109,8	1119,7	-0,8857	0,8857
253,15	1,5881	0,5458	1140,1	1148,6	-0,7494	0,7494
258,15	1,5885	0,5458	1170,6	1177,5	-0,5904	0,5904
263,15	1,5888	0,5458	1200,7	1206,3	-0,4675	0,4675
268,15	1,5892	0,5458	1230,8	1235,1	-0,3548	0,3548
273,15	1,5895	0,5458	1260,9	1263,9	-0,2331	0,2331
278,15	1,5898	0,5458	1290,6	1292,6	-0,1518	0,1518
283,15	1,5902	0,5458	1319,7	1321,2	-0,1152	0,1152
288,15	1,5905	0,5458	1348,9	1349,8	-0,0669	0,0669
293,15	1,5909	0,5458	1378,1	1378,4	-0,0207	0,0207
298,15	1,5912	0,5458	1407,3	1406,9	0,0268	0,0268
303,15	1,5916	0,5458	1436,0	1435,4	0,0459	0,0459

Tabella 6.28- Carica 3: Pressioni calcolate e deviazione percentuale

Carica 4:

T [K]	Volume molare [m³/mol]	Frazione molare	P_{exp} [kPa]	P_{cal} [kPa]	Dev.%	AARD (%)
263,15	1,0628	0,3315	1636,6	1646,4	-0,5944	0,5944
268,15	1,0631	0,3315	1685,6	1692,1	-0,3835	0,3835
273,15	1,0633	0,3315	1734,0	1737,7	-0,2159	0,2159
278,15	1,0635	0,3315	1781,8	1783,2	-0,0798	0,0798
283,15	1,0638	0,3315	1829,4	1828,7	0,0429	0,0429
288,15	1,0640	0,3315	1876,4	1874,0	0,1279	0,1279
293,15	1,0642	0,3315	1923,0	1919,2	0,1988	0,1988
298,15	1,0645	0,3315	1968,9	1964,3	0,2325	0,2325
303,15	1,0647	0,3315	2015,0	2009,4	0,2784	0,2784

Tabella 6.29- Carica 4: Pressioni calcolate e deviazione percentuale

Carica 5:

T [K]	Volume molare [m ³ /mol]	Frazione molare	P _{exp} [kPa]	P _{cal} [kPa]	Dev.%	AARD (%)
238,15	1,7095	0,9027	1011,6	1018,8	-0,7086	0,7086
243,15	1,7098	0,9027	1040,0	1045,2	-0,5028	0,5028
248,15	1,7102	0,9027	1068,1	1071,6	-0,3334	0,3334
253,15	1,7106	0,9027	1095,8	1098,0	-0,2013	0,2013
258,15	1,7110	0,9027	1123,2	1124,3	-0,0923	0,0923
263,15	1,7113	0,9027	1150,5	1150,5	-0,0030	0,0030
268,15	1,7117	0,9027	1177,6	1176,7	0,0765	0,0765
273,15	1,7121	0,9027	1204,7	1202,9	0,1457	0,1457
278,15	1,7125	0,9027	1231,5	1229,1	0,1977	0,1977
283,15	1,7128	0,9027	1258,0	1255,2	0,2272	0,2272
288,15	1,7132	0,9027	1284,6	1281,2	0,2602	0,2602
293,15	1,7136	0,9027	1311,1	1307,3	0,2933	0,2933
298,15	1,7140	0,9027	1337,5	1333,3	0,3202	0,3202
303,15	1,7143	0,9027	1363,9	1359,2	0,3410	0,3410

Tabella 6.30- Carica 5: Pressioni calcolate e deviazione percentuale

Facendo un confronto tra le cinque cariche studiate, è possibile osservare l'andamento delle pressioni, nell'intervallo di temperatura imposto, nella figura sotto riportata (figura 6.10). La pressione varia tra un valore minimo di 1018,8 kPa ottenuto per la carica 5 ed un valore massimo di 2511,3 kPa ottenuto per la carica 1.

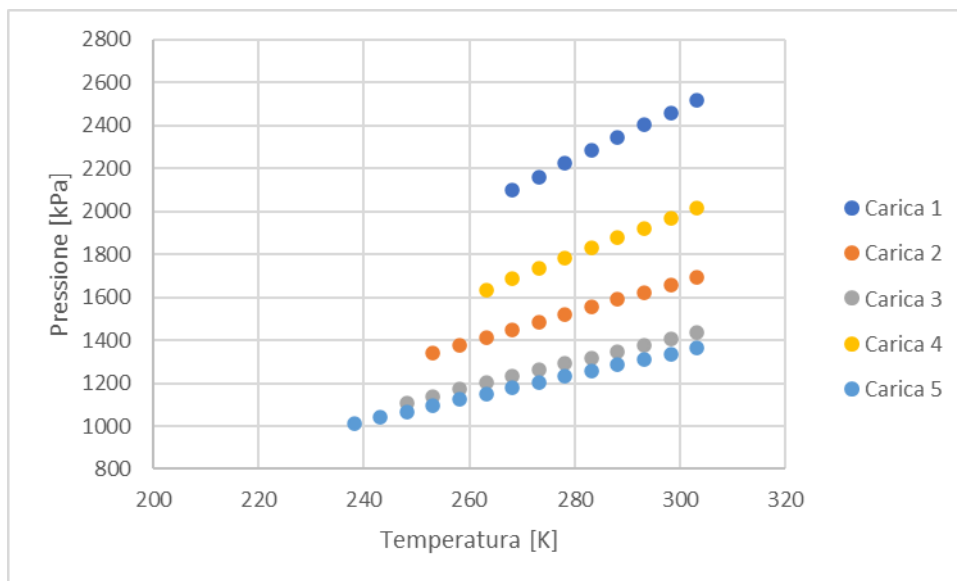


Figura 6.10- Grafico p-T delle cariche nella zona del vapore surriscaldato

Nel grafico rappresentato nella figura 6.11 posta di seguito sono stati riportati, per le cinque cariche, gli andamenti degli scarti percentuali.

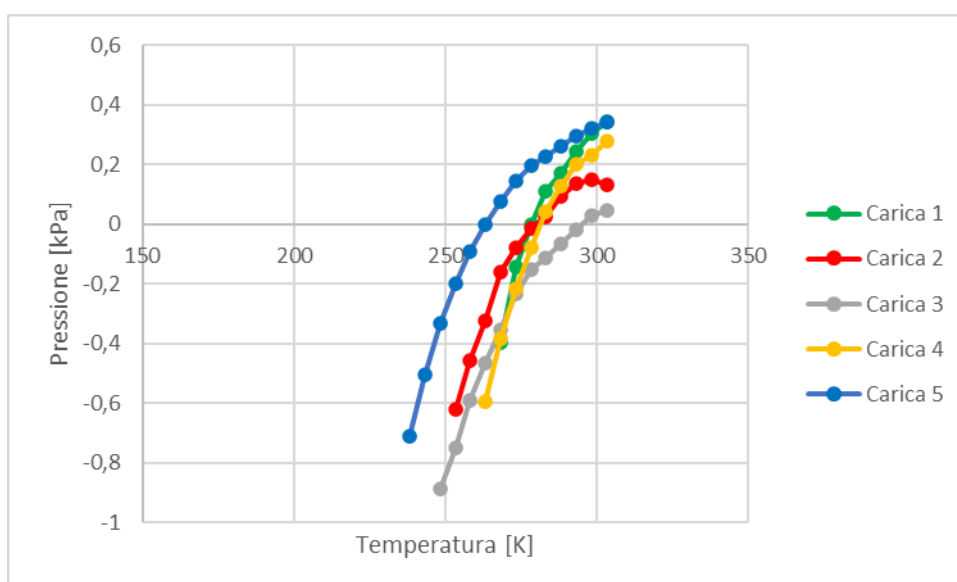


Figura 6.11- Grafico deviazione percentuale delle cariche

Come detto in precedenza, per questo studio è stato utilizzato un unico coefficiente di interazione binaria per tutte e cinque le cariche.

Si può quindi definire una deviazione percentuale media di 0,21% per la prima carica, 0,20% per la seconda, 0,31% per la terza, 0,24% per la quarta e 0,26% per la quinta. Gli scostamenti che si osservano tra i valori determinati sperimentalmente e quelli determinati con l'equazione di Peng-Robinson sono molto piccoli, questo probabilmente è dovuto alle incertezze degli strumenti di misura, come ad esempio la bilancia o gli strumenti per la rilevazione della pressione.

CONCLUSIONI

In questo elaborato di tesi, l'oggetto di studio è stata una miscela di R1132a + CO₂ di cui si volevano misurare e valutare le proprietà termodinamiche, in modo da agevolare la sua sperimentazione e applicazione. Le sperimentazioni sono state condotte tramite l'utilizzo di un apparato di misura isocorico con il quale si è studiato, per tutte e cinque le cariche di miscela effettuate, il comportamento della miscela nella zona bifase liquido-vapore e in quella di vapore surriscaldato.

Osservando i risultati e gli andamenti ottenuti, si può dire che, nel range di temperatura stabilito, questi sono precisi e che le deviazioni percentuali calcolate possono definirsi relativamente basse. Quindi si evince che, grazie ai piccoli scostamenti rilevati, quando si utilizza un coefficiente di interazione binaria determinato con i dati sperimentali, il comportamento reale della miscela è approssimato accuratamente dall'equazione di stato di Peng-Robinson.

In conclusione, si può affermare che, vista la differenza minima tra i valori trovati in maniera sperimentale e quelli calcolati con l'equazione di stato, è possibile utilizzare quest'ultima per determinare le proprietà termofisiche della miscela presa in esame. I risultati trovati, essendo considerati accurati, lasciano intendere che in futuro ci potranno essere degli sviluppi nella ricerca.

BIBLIOGRAFIA E SITOGRAFIA

[1] "Fourth Generation refrigerants", Aermec

[2] (M.O. McLinden, M.L. Huber,R) Evolution of refrigerants, J. Chem. (2020).

[3] 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)

[4] "Designazione e classificazione refrigeranti, codice internazionale ASRHAE dei fluidi frigoriferi"

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

[5] "I gas refrigeranti in Italia impatto ambientale, quantitativi, gestione e recupero degli F-gas nel nostro Paese"

https://www.legambiente.it/sites/default/files/docs/i_gas_refrigeranti_in_italia.pdf

[6] Protocollo di Montreal relativo a sostanze che riducono lo strato di ozono

<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/IT/TXT/?uri=LEGISSUM%3A4413653>

[7] "HFO i refrigeranti di quarta generazione"

<https://www.interfred.it/Aziende/Refrigeranti/HFO.asp>

[8] "I refrigeranti del futuro? Sono quelli del passato"

<https://www.zerosottozero.it/2020/09/15/i-refrigeranti-del-futuro-sono-quelli-del-passato/>

- [9] G. Di Nicola, Dispense del corso di tecnica del freddo
- [10] “Classificazione di sicurezza, tossicità e infiammabilità”
<https://www.interfred.it/Aziende/Refrigeranti/Classificazione/Sicurezza.asp>
- [11] “Miscele di refrigeranti composizioni, GWP, glide”
<https://www.interfred.it/Aziende/Refrigeranti/Miscele.asp>
- [12] 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).
- [13] G. Venkatarathnam, Girish Mokashi and S. Srinivasa Murthy, “Occurrence of pinch points in condensers and evaporators for zeotropic refrigerant mixtures”.
- [14] <https://www.distillatorisolvente.it/distillazione-e-azeotropia/>
- [15] <https://www.ecoage.it/buco-ozono.htm>
- [16] https://www.treccani.it/enciclopedia/ozono-atmosferico_%28Enciclopedia-della-Scienza-e-della-Tecnica%29/
- [17] <https://www.okpedia.it/effetto-serra>
- [18] <https://www.lenntech.it/effetto-serra/meccanismo.htm>
- [19] <http://www.lenntech.it/effetto-serra/gas-serra.htm>
- [20] Barbara J Finlayson-Pitts and James N Pitts Jr. Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments, and applications. Elsevier, 1999.

[21] Thermophysical properties of environmentally friendly refrigerants and their blends: a theoretical and experimental study, Sebastiano Tomassetti.

[22] Pavel Makhnatch and Rahmatollah Khodabandeh. "The role of environmental metrics (GWP, TEWI, LCCP) in the selection of low GWP refrigerant". (2014).

[23] "Convenzione di Vienna per la protezione dello strato dell'ozono", N.L 297/8, Gazzetta ufficiale delle Comunità europee 31/10/88.

[24] "Protocollo di Montreal sulle sostanze che riducono lo strato di ozono", L297/21, Gazzetta ufficiale delle Comunità europee.

[25]https://it.wikipedia.org/wiki/Protocollo_di_Montr%C3%A9al#/media/File:NASA_and_NOAA_Announce_Ozone_Hole_is_a_Double_Record_Breaker.png

[26] "Emendamento al Protocollo di Montreal sulle sostanze che riducono lo strato di ozono, adottato a Kigali", 15 ottobre 2016.

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

[28] "I punti principali dell'accordo di Parigi sul clima"

https://www.ansa.it/sito/notizie/cronaca/2017/05/29/i-punti-principali-dellaccordo-di-parigi-sul-clima_5f3ce04d-b00a-46ce-9b63-a4d0a8f86917.html

[29] <https://www.f-gas.it/regolamento-fgas/>

[30] 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.

<https://iifiir.org/en/fridoc/evaluation-of-potential-use-of-r1132a-as-a-refrigerant-blend-component-34335>

[31] A. Mota-Babiloni, M.M. Joybari, J. Navarro-Esbri, C. Mateu-Royo, Á. Baragán-Cervera, M. Amat-Albuixech, F. Molés, Ultralow-temperature refrigeration systems: Configurations and refrigerants to reduce the environmental impact (2020).

[32] “Scheda di sicurezza Difluoroetilene 1,1- (R1132a)” – Scheda Nr: AL_046 Air liquide s.a., 75 Quai d’Orsay, Paris France.

[33] Tomassetti, S., Di Nicola, G., & Kondou, C. (2022). Triple point measurements for new low-global-warming-potential refrigerants: Hydrofluoro-olefins, hydro-chloro-fluoro-olefins, and trifluoroiodomethane. International Journal of Refrigeration, 133, 172-180.

[34] <https://www.treccani.it/enciclopedia/anidride-carbonica/>

[35] “CO2 R-744: una soluzione ecologica, efficiente, economica e pratica”

<https://it.airliquide.com/gas/gas-refrigerante-r744>

[36] “Gas refrigerante CO₂ - Anidride carbonica”

<https://www.interfred.it/Aziende/Refrigeranti/CO2/CO2.asp>

[37] https://it.wikipedia.org/wiki/Anidride_carbonica

[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] <http://pcfarina.eng.unipr.it/dispense01/big130724/big130724.htm>

[41] https://didattica-2000.archived.uniroma2.it/FTA/deposito/termod_3.pdf

[42] <https://www.chimicamo.org/chimica-fisica/equazione-del-viriale/#:~:text=L'equazione%20di%20stato%20dei,m%20%3A%20pVm%20%3D%20RT.>

[43] E. Giacomazzi, F.R. Picchia, D. Cecere, G. Messina, N. Arcidiacono, G. Rossi, B. Favini, "Implementazione e Test di Modelli Numerici e Fisici per l'Ossi---Combustione in Atmosfera di CO₂ Supercritica"; Chornng H. Twu *, John E. Coon, John R. Cunningham, "A new generalized alpha function for a cubic equation of state Part 1. Peng-Robinson equation" Fluid Phase Equilibria 105 (1995) 49 59

[44] https://it.wikipedia.org/wiki/Equilibrio_liquido-vapore

[45] 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.