



UNIVERSITÀ POLITECNICA DELLE MARCHE
FACOLTÀ DI INGEGNERIA

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Meccanica Curriculum Termomeccanico

**MISURA DELL'EQUILIBRIO SOLIDO-LIQUIDO DI MISCELE DI
REFRIGERANTI DAL BASSO IMPATTO AMBIENTALE**

**MEASUREMENT OF THE SOLID-LIQUID EQUILIBRIUM OF
REFRIGERANT MIXTURES WITH LOW ENVIRONMENTAL
IMPACT**

Relatore:

Prof. Giovanni Di Nicola

Tesi di Laurea di:

Federico Gaboli

Correlatore:

Ing. Sebastiano Tomassetti

A.A 2020/2021

Indice

INTRODUZIONE	1
CAPITOLO 1 – I REFRIGERANTI E L’AMBIENTE	3
1.1. DEFINIZIONE E CENNI STORICI.....	3
1.2. CLASSIFICAZIONE DEI REFRIGERANTI.....	6
1.3. IL PROBLEMA DELL’EFFETTO SERRA E DELL’OZONO	11
1.3.1. L’OZONO ATMOSFERICO	11
1.3.2. EFFETTO SERRA.....	14
1.3.3. TEWI (Total Equivalent Warming Impact)	16
1.4. I TRATTATI INTERNAZIONALI	18
1.4.1. IL PROTOCOLLO DI MONTREAL	19
1.4.2. IL PROTOCOLLO DI KYOTO.....	20
1.4.3. L’ACCORDO DI PARIGI E KIGALI.....	21
1.4.4. LEGISLAZIONE EUROPEA.....	23
1.4.5. LEGISLAZIONE ITALIANA	25
1.5. PROPRIETA’ TERMODINAMICHE DEL R23.....	26
1.6. PROPRIETA’ TERMODINAMICHE DEI FLUIDI HFO	28
1.7. PROPRIETA’ TERMODINAMICHE DELLA CO ₂	31
CAPITOLO 2 APPARATO DI MISURA SLE	33
2.1. SISTEMA DI RAFFREDDAMENTO DELL’APPARATAO SLE	36
2.2. SISTEMA DI RISCALDAMENTO DELL’APPARATO SLE.....	40
2.3. IL FLUIDO DI RAFFREDDAMENTO: L’AZOTO LIQUIDO	41
2.3.1. COIBENTAZIONE.....	42
2.4. CIRCUITO DELL’ARIA COMPRESSA.....	43
2.4.1. REGOLAZIONE E CONTROLLO DEL FLUSSO DELL’ARIA	44
2.5. PROCEDIMENTO PER LA CARICA DELL’IMPIANTO.....	46
2.6. PICO DATA LOGGER USB TC-08	48
2.7. INCERTEZZE SPERIMENTALI.....	50

CAPITOLO 3 – RISULTATI SPERIMENTALI	52
3.1. MISURA DELLE MISCELE R23 + R1234yf.....	54
3.2. MISURA DELLE MISCELE CO ₂ + R1132a.....	59
3.3. MISURA DELLE MISCELE R1132a+R1234yf.....	64
3.4. MISURA DELLE MISCELE R1132a+R1234ze(E).....	69
3.5. RISULTATI FINALI.....	74
3.5.1. ANALISI DELLA MISCELA R23+R1234yf.....	75
3.5.2. ANALISI DELLA MISCELA CO ₂ +R1132a.....	77
3.5.3. ANALISI DELLA MISCELA R1132a+R1234yf.....	79
3.5.4. ANALISI DELLA MISCELA R1132a+R1234yf.....	81
CONCLUSIONI	84
BIBLIOGRAFIA	85

INTRODUZIONE

Il presente lavoro di tesi mostra le misure sperimentali dell'equilibrio solido-liquido di varie miscele di refrigeranti dal basso impatto ambientale, nello specifico le miscele analizzate sono state: R23+R1234yf, CO₂+R1132a, R1132a+R1234yf e R1132a+R1234ze(E). Lo studio del punto triplo e le misure di SLE sono indispensabili per le industrie di refrigerazione, dato che permettono di definire quella che è la temperatura minima affinché, la miscela o il puro, possano essere utilizzati allo stato liquido, definendone così il campo di applicazione.

Per effettuare queste misure si è ricorsi all'utilizzo di un apparato sperimentale, capace di portare a solidificazione i sistemi binari dei refrigeranti sotto esame, tenendo sotto controllo i valori di pressione e di temperatura.

Oggigiorno l'utilizzo di fluidi refrigeranti dal basso impatto ambientale è di fondamentale importanza, in quanto è necessario ridurre al minimo le emissioni di gas serra che contribuiscono al riscaldamento globale.

Inizialmente i primi fluidi utilizzati come refrigeranti sono stati i CFC (clorofluorocarburi) e gli HCFC (idroclorefluorocarburi), che sono dei gas serra notevolmente più potenti dell'anidride carbonica. Inoltre, questi fluidi frigoriferi, avendo la caratteristica di essere chimicamente inerti, riescono a raggiungere la stratosfera, dove il cloro in essi contenuto si libera e avvia il processo di decomposizione dello strato di ozono causandone l'assottigliamento, con conseguente passaggio di un maggior numero di raggi ultravioletti verso la Terra.

Proprio a causa di queste problematiche, le nazioni più ricche e sviluppate si sono accordate tramite dei trattati per ridurre le emissioni delle sostanze inquinanti. Tra i vari trattati troviamo quello di Montreal (1988), quello di Kyoto (1997), di Parigi (2016) e infine quello di Kigali (2017), i quali prevedevano la riduzione e successivamente la definitiva eliminazione dei clorofluorocarburi (CFC) e degli idroclorefluorocarburi (HCFC). Per ridurre tali emissioni, si è dato via alla ricerca di refrigeranti alternativi che risultavano non essere dannosi per l'ambiente. Inizialmente una valida alternativa ai clorofluorocarburi è stata trovata negli idrofluorocarburi (HFC), che sono risultati essere buoni sostituti dal punto di vista ingegneristico e migliori per quanto riguarda l'impatto ambientale in quanto non contribuiscono all'assottigliamento dello strato di ozono. Tuttavia, questi fluidi contribuiscono egualmente al problema dell'effetto serra.

In questo momento, nel campo del condizionamento e della refrigerazione, i fluidi di maggiore interesse sono le idrofluoroolefine (HFO), come ad esempio l'R1234yf e l'R1234ze(E), i quali sono dei fluidi con un basso potenziale di riscaldamento globale che risultano essere potenzialmente buoni sostituti dei refrigeranti convenzionali. Il presente lavoro tratta dell'analisi eseguita su varie miscele di refrigeranti dal basso impatto ambientale, al fine di definire il loro campo di impiego andando ad osservare le temperature a cui i sistemi binari solidificano al variare della loro concentrazione. L'elaborato è stato sviluppato grazie all'attività di ricerca svolta nel Dipartimento di Ingegneria Industriale e Scienze Matematiche dell'Università Politecnica delle Marche, in particolar modo nel Laboratorio di Proprietà Termofisiche dei Fluidi.

CAPITOLO 1

I REFRIGERANTI E L'AMBIENTE

1.1. DEFINIZIONE E CENNI STORICI

Un fluido refrigerante è il fluido di lavoro di un ciclo frigorifero che possiede il compito di trasferire calore in maniera ottimale da un sistema ad un altro. Questo trasferimento di energia può avvenire tramite lo scambio di calore sensibile (riscaldamento, raffreddamento) e/o tramite scambio di calore latente (evaporazione, condensazione). È opportuno che il refrigerante abbia tali caratteristiche:

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

Il termine “refrigerare” sembra sia stato utilizzato per la prima volta attorno al 1550 da Blas Villafranca nel suo trattato “Methodus refrigerandi ex voato salernitro vinum aquamque”: raffreddare mediante il salnitro, ossia il nitrato di potassio. Infatti, un tempo venivano utilizzati dei sali che, grazie al loro impiego, davano luogo a reazioni chimiche di tipo endotermico, ossia assorbivano calore dall'esterno. Successivamente, circa duecento anni dopo, William Cullen attraverso l'osservazione dell'etere etilico che evaporava producendo freddo, realizzò una macchina capace di produrre del freddo mediante l'evaporazione dell'acqua portata a bassissime pressioni. Il tutto viene descritto nella sua opera “Essay on cold”, nasce così la tecnologia della refrigerazione basata sul cambiamento di stato di un fluido. Nonostante ciò, devono passare ancora cento anni circa prima che Sadi Carnot formuli la sua teoria sul ciclo frigorifero, grazie all'approfondimento delle teorie sull'evaporazione dei liquidi, sui principi della termodinamica, sulle proprietà dei gas e sulla termometria grazie ai contributi di Boyle, Gay Lussac e Faraday. Verso la fine dell'800 si

svilupparono nuove tecnologie di refrigerazione: quella a compressione di vapore, quella ad assorbimento, quella ad espansione d'aria prima compressa e quella ad evaporazione d'acqua a bassissime pressioni. I fluidi utilizzati sono acqua, ammoniaca, anidride solforosa, cloruro di metile, anidride carbonica, etere etilico e metilico, ovvero tutti fluidi "naturali". La tecnologia a compressione di vapore prese il sopravvento sulle altre grazie all'utilizzo dell'ammoniaca, mentre gli eteri sono stati abbandonati perché infiammabili e l'anidride carbonica accantonata a causa delle sue alte pressioni di lavoro.

Nel 1920 furono prodotti i primi impianti frigoriferi funzionanti a etano e propano, tali sostanze permettono il mantenimento di basse temperature grazie ai cambiamenti di stato, ma allo stesso tempo la loro pericolosità spinse i produttori a proporre sul mercato nuovi refrigeranti che permettessero di garantire una maggiore sicurezza d'uso [1]. Da questo momento in poi sono stati utilizzati refrigeranti che fossero stabili chimicamente, con buone proprietà termodinamiche, non tossici e non infiammabili. Tali requisiti sono stati garantiti grazie a due elementi chimici, il cloro e il fluoro, che sono entrati a far parte in gran quantità nella composizione dei clorofluorocarburi (CFC) e degli idroclorofluorocarburi (HCFC).

Con il passare degli anni la comunità scientifica si concentrò su due problemi che stavano affliggendo il nostro pianeta, il buco dell'ozono e l'effetto serra. Il progredire di questi problemi era agevolato proprio dall'utilizzo dei CFC, a causa della loro composizione data da cloro e fluoro. Grazie a due scienziati americani, Rowling e Molina, nel 1974 fu illustrata la prima teoria secondo la quale il cloro contenuto nei CFC funge da elemento distruttore dello strato di ozono atmosferico, ciò comporta un maggior passaggio dei raggi ultravioletti del Sole sulla Terra, con conseguente aumento della temperatura della stessa.

L'industria del freddo è stata fortemente coinvolta a causa di queste problematiche, dato che per quarant'anni le ricerche si erano concentrate verso tutt'altre direzioni e proprio il cloro costituiva il punto di forza per l'ottenimento di determinati requisiti dei fluidi. Le problematiche ambientali richiedevano l'eliminazione del cloro per evitare di contribuire ulteriormente al danneggiamento dell'ozono; tuttavia, le tecnologie industriali possedute non permettevano di rinunciare in maniera così drastica all'utilizzo del cloro per la produzione di refrigeranti.

La soluzione adottata in questo ambito fu quella di andare a ridurre la presenza di cloro nella composizione dei fluidi frigoriferi attraverso l'impiego di atomi di idrogeno. Tale elemento conferisce una maggiore instabilità chimica al refrigerante una volta che esso viene liberato in atmosfera e quindi si ha una più rapida dissoluzione e una minore concentrazione nel tempo (aspetto che va ad attenuare anche l'effetto del surriscaldamento della Terra).

Successivamente, grazie alla progressione degli studi in tale ambito, sono stati utilizzati gli idrofluorocarburi (HFC) nei quali il cloro è completamente assente ed è sostituito dall'idrogeno; tale sostituzione ha però portato alla comparsa di un nuovo problema, dato dal fatto che, se la quantità di idrogeno presente è rilevante, il fluido diviene infiammabile con conseguente aumento della pericolosità dello stesso. Quindi si doveva trovare un compromesso tra l'esigenza di eliminare il cloro dalla composizione dei refrigeranti per motivi legati all'impatto ambientale e l'esigenza di evitare una rilevante presenza di idrogeno all'interno della composizione, inoltre si doveva porre attenzione anche alla presenza di fluoro all'interno del fluido frigorifero, dato che tale elemento conferisce stabilità alla molecola di refrigerante, anche quando liberata in atmosfera, e quindi contribuisce all'effetto del surriscaldamento della Terra.

Dopo l'eliminazione dei CFC e degli HCFC anche gli HFC sono soggetti a controlli e limitazioni a causa del loro non indifferente impatto sul surriscaldamento della Terra. I refrigeranti naturali (ammoniaca, idrocarburi, anidride carbonica) in alcune nazioni (soprattutto nel centro-nord Europa) vengono preferiti agli HFC, mentre in altre (Stati Uniti in primis) esiste ancora molto scetticismo verso il loro utilizzo, in quanto vengono ritenuti ancora troppo pericolosi per l'uomo. Oltre ai refrigeranti naturali, abbiamo una nuova generazione di fluidi frigoriferi: gli HFO (idrofluoroolefine). Questi refrigeranti sono candidati ad essere utilizzati in futuro grazie al loro basso GWP (Global Warming Potential), sia come fluidi puri sia in miscela. Gli HFO sono una famiglia di fluidi frigoriferi derivati dal propano e sono composti, come gli HFC, da fluoro, idrogeno, e carbonio e grazie alla loro struttura chimica sono sostanze che risultano essere instabili quando vengono rilasciate in atmosfera e questo comporta una decomposizione rapida. Nonostante gli HFO possono essere considerati una sottoclasse degli HFC, essi non si accumulano in atmosfera e ciò comporta un effetto serra molto basso, inoltre l'assenza di cloro al loro interno evita il danneggiamento dell'ozono atmosferico. Per codeste ragioni vengono considerati refrigeranti ecologici [2].

1.2. CLASSIFICAZIONE DEI REFRIGERANTI

Il documento a cui si fa riferimento per quanto riguarda la classificazione dei refrigeranti è la normativa americana ASHRAE Standard 34-1992 (American Society of Heating, Refrigerating and Air-conditioning Engineers, Inc).

I refrigeranti vengono classificati mediante una sigla identificativa, composta da un prefisso e da un suffisso, il primo è composto dalla lettera R (Refrigerante) o, alternativamente, nelle pubblicazioni non tecniche, dalla sigla che identifica la tipologia di refrigerante (HCFC, HFC, HC, HFO, ecc.), mentre il secondo, ovvero il suffisso, è un numero che va a identificare il refrigerante ed è differente a seconda se trattiamo un liquido puro, una miscela, un composto organico oppure inorganico.

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

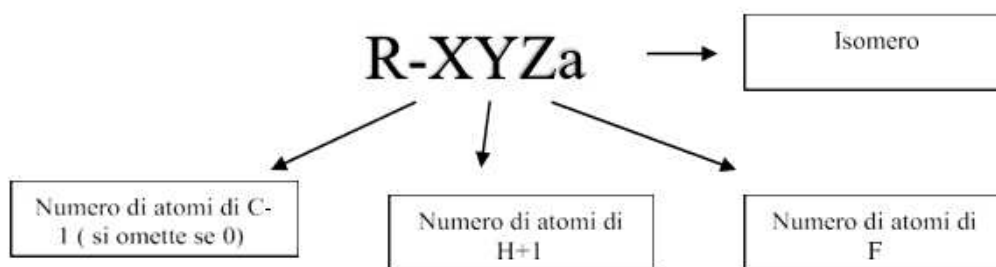


Fig. 1.1 – Nomenclatura derivati del metano, etano, propano

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

- La prima cifra che segue la R va a indicare il numero di atomi di carbonio diminuito di uno, se essa e pari a zero si omette;
- La seconda cifra va a indicare il numero di atomi di idrogeno maggiorato di uno;
- La terza cifra va a indicare il numero di atomi di fluoro;
- La lettera "a" va a indicare l'isomero;

Per riuscire a determinare gli atomi di cloro presenti nel refrigerante dobbiamo andare a sottrarre la somma degli atomi di fluoro, bromo e idrogeno dal numero totale di atomi che sono legati chimicamente al carbonio. Nei derivati del metano essi sono 4 (CH₄), mentre nei derivati dell'etano sono 6 (C₂H₆).

Come detto precedentemente il suffisso della nostra classificazione varia a seconda del fatto se trattiamo un liquido puro, una miscela, un composto organico oppure inorganico. Per quanto riguarda i composti organici, essi vengono classificati con un numero appartenente alla serie 600, che viene assegnato secondo un ordine numerico.

Per i composti inorganici la serie utilizzata è la 700, alla quale è aggiunto il valore della massa molecolare del composto considerato:

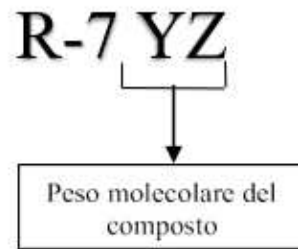


Fig. 1.2 – Nomenclatura composti inorganici

Per quanto riguarda le miscele zeotropiche e azeotropiche:



Fig. 1.3 – Nomenclatura miscele zeotropiche e azeotropiche

Infine, per quanto riguarda le idrofluoroolefine (HFO) la nomenclatura ASHRAE è armonica con le regole già esistenti per i derivati di etene (etilene, R1150) e propene (propilene, R1270). La nomenclatura è così composta:



- prima cifra: numero di doppi legami carbonio-carbonio
- seconda cifra: atomi di carbonio -1
- terza cifra: atomi di idrogeno +1
- quarta cifra: atomi di fluoro
- prima lettera: atomo che sostituisce l'atomo di carbonio centrale

- seconda lettera: gruppo che sostituisce il gruppo carbonio metilenico
- terza lettera (tra parentesi): stereoisomeri (isomeri con lo stesso legame ma differente configurazione geometrica)

Oltre questa classificazione generale, i refrigeranti vengono classificati in funzione dei loro requisiti ambientali, che si differenziano in tipo globale e tipo locale.

Nei requisiti di tipo globale troviamo tre indici:

- Ozone Depletion Potential (ODP)
- Global Warming Impact (GWP)
- Total Equivalent Warming Impact (TEWI)

Questi parametri vanno a indicare il potenziale di distruzione della fascia di ozono; l'influenza diretta sull'effetto serra rispetto l'anidride carbonica e il comportamento globale di una macchina frigorifera ai fini dell'effetto serra.

I requisiti di tipo locale si suddividono in due categorie:

- Tossicità
- Infiammabilità

Per quanto riguarda la tossicità sappiamo che essa si differenzia in acuta, ovvero esposizione per brevi periodi a consistenti quantità di refrigerante, e cronica, ossia esposizione per periodi prolungati a quantità molto basse. Un parametro fondamentale per la valutazione della tossicità è il "limite di esposizione" cioè la massima concentrazione in volume e in aria non pericolose. Il limite di esposizione professionale (TLV, TWA) è il valore medio nel tempo della concentrazione alla quale, quasi tutti gli operatori, possono essere esposti senza danni, giorno dopo giorno, ad un normale ritmo lavorativo di 8 ore giornaliere e 40 settimanali. I refrigeranti si vanno così a differenziare:

- **Classe A:** refrigeranti per i quali non è rilevata tossicità a concentrazioni $\leq 400\text{ppm}$
- **Classe B:** refrigeranti per i quali risulta evidenza di tossicità a concentrazioni $\leq 400\text{ppm}$

Per l'infiammabilità, un parametro fondamentale per la sua valutazione è il "limite inferiore di infiammabilità" (LFL), il quale indica la concentrazione minima di refrigerante che è in grado di propagare la fiamma attraverso una miscela omogenea di refrigerante e aria, in determinate condizioni di temperatura e pressione. I refrigeranti possono essere distinti in tre classi che vanno a indicare il livello di infiammabilità:

- **Classe 1:** in tale classe fanno parte tutti quei refrigeranti che non presentano propagazione di fiamma in aria alla temperatura di 60°C e pressione atmosferica.
- **Classe 2:** in tale classe fanno parte tutti quei refrigeranti moderatamente infiammabili che presentano un limite inferiore di infiammabilità maggiore di 0,10 kg/m³ alla temperatura di 60°C e pressione atmosferica; e un calore di combustione inferiore a 19000 kJ/kg.
- **Classe 3:** in questa classe fanno parte tutti quei refrigeranti altamente infiammabili che presentano un limite inferiore di infiammabilità minore o uguale a 0,10 kg/m³ alla temperatura di 60°C e pressione atmosferica, o un calore di combustione maggiore o uguale a 19000 kJ/kg.

Oltre a queste 3 classi, l'ASHRAE ha definito una sottoclasse, la 2L, che indica quei refrigeranti che sono infiammabili, ma richiedono molta più energia di attivazione rispetto ad altri refrigeranti della classe 2.

Le miscele azeotropiche e zeotropiche possono cambiare le loro caratteristiche di infiammabilità e tossicità in base alla loro composizione, che può variare in caso di frazionamento (ad esempio nel caso di perdita di un circuito frigorifero). Per questo ogni miscela viene classificata sia per l'infiammabilità e sia per la tossicità in base alla situazione di frazionamento più pericolosa che si può verificare.

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

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

Altre proprietà di notevole importanza sono il comportamento dei refrigeranti con l'olio lubrificante, con l'acqua e la compatibilità con i materiali. Per quanto riguarda i fluidi alogenati l'acqua è pochissimo solubile (pochi ppm) e l'umidità presente nell'impianto al caricamento o, quella che entra per difetto di tenuta, può ghiacciare bloccando la valvola di espansione, per tale motivo è bene che siano presenti filtri essiccatori e indicatori di umidità; mentre per fluidi frigorigeni come l'ammoniaca, l'acqua risulta solubile in tutte le proporzioni.

Non meno importante è la compatibilità con i materiali, ad esempio i fluidi alogenati sono inerti con i metalli solitamente impiegati, ma sono dei buoni solventi e tendono a solubilizzare materie plastiche e la gomma naturale, mentre l'ammoniaca risulta essere incompatibile con il rame e le sue leghe. Oltre ciò, nella scelta del refrigerante vengono prese in considerazione anche altre proprietà quali la conducibilità termica, la maneggiabilità e il costo [3].

1.3. IL PROBLEMA DELL'EFFETTO SERRA E DELL'OZONO

Negli ultimi anni l'impatto ambientale è sempre più al centro di dibattiti e studi scientifici. L'utilizzo dei refrigeranti sta diventando un problema sempre più rilevante in questo ambito, dato che questi fluidi contribuiscono alla distruzione dello strato di ozono e l'aumento dell'effetto serra. Il settore della refrigerazione sta cercando, da 20 anni, di trovare una soluzione a tali problemi. Nel corso degli anni c'è stata una graduale eliminazione dei refrigeranti con effetti nocivi, come i clorofluorocarburi (CFC) e gli idroclorofluorocarburi (HCFC), che sono stati sostituiti con dei composti sintetici, caratterizzati da un minore impatto ambientale, come gli idrofluorocarburi (HFC), riducendo così la concentrazione di cloro nell'atmosfera, il quale è responsabile della distruzione dello strato di ozono. Nonostante ciò, queste molecole risultano potenti gas serra e per tale motivo contribuiscono direttamente al surriscaldamento terrestre [4].

1.3.1. L'OZONO ATMOSFERICO

Quando si parla di buco dell'ozono ci si riferisce al progressivo assottigliarsi dello strato di ozono presente nella stratosfera. Tale problema è di notevole rilevanza in quanto all'interno della stratosfera, grazie alla presenza dell'ozono, avviene l'assorbimento dei raggi ultravioletti del Sole. Questo gas, quindi, è di fondamentale importanza per garantire la vita terrestre, dato che in sua assenza i raggi ultravioletti non sarebbero filtrati e arriverebbero a noi in grandissime quantità portando a gravissime conseguenze ambientali e per la nostra salute.

Il buco dell'ozono è divenuto d'interesse negli anni '70 quando gli scienziati hanno iniziato a notare un ulteriore assottigliamento dell'ozono, ma questa volta a causa dell'uomo. Gli agenti inquinanti rilasciati dalle industrie nell'atmosfera e dalle attività umane hanno determinato dei notevoli mutamenti. Queste sostanze quando vengono rilasciate in ambiente, non appena entrano in contatto con i raggi ultravioletti si degradano e rilasciano atomi di cloro e di bromo, che sono responsabili del danneggiamento dello strato di ozono. In particolar modo l'assottigliamento dello strato di ozono avviene a causa del rilascio in atmosfera dei gas clorofluorocarburi (CFC).

L'ozono è una forma allotropica dell'ossigeno: essa è composta da tre atomi di ossigeno (O_3) a differenza dell'ossigeno molecolare che ne ha solo due. È un gas di colore blu che si trova nell'atmosfera del nostro pianeta, allo stato gassoso. L'ossigeno molecolare (O_2) si combina con un atomo di ossigeno (O) dando vita ad una molecola di ozono (O_3).



Fig.1.4 - Molecola di Ozono

Nel corso degli anni le molecole di ozono si sono concentrate nell'alta atmosfera del nostro pianeta, creando così una sorta di barriera protettiva capace di assorbire le radiazioni solari ultraviolette.

Questa fascia protettiva prende il nome di ozonofera ed è presente nella stratosfera, a circa 20-30 chilometri di altezza dalla superficie terrestre.

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

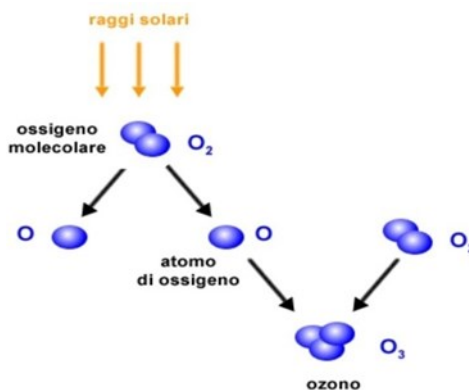


Fig.1.5 – Reazione tra le molecole di ossigeno e i raggi solari

Gli atomi di ossigeno che vengono liberati (O) si vanno a combinare con le altre molecole di ossigeno (O_2) dando origine a una nuova molecola di ozono (O_3). Queste nuove molecole di ozono (O_3) assorbono le radiazioni solari con una lunghezza d'onda compresa tra $240 \mu m$ e $340 \mu m$ generando la fotolisi che libera un atomo e una molecola di ossigeno. Grazie a tale equilibrio la quantità di ozono presente nell'atmosfera si mantiene costante.

Lo spessore della fascia di ozono varia sia per cause naturali che per cause antropiche. Nelle cause antropiche abbiamo la produzione di sostanze inquinanti come i clorofluorocarburi (CFC) che distruggono le molecole di ozono riducendo così lo spessore della fascia di ozono nell'atmosfera.

Alcune delle sostanze inquinanti che contribuiscono alla distruzione della fascia di ozono sono:

- CFC: sono utilizzati come refrigeranti, solventi e propellenti. Questi composti chimici sono stati i primi a essere messi al bando dalla comunità internazionale.
- HCFC: sono composti chimici prodotti per sostituire i CFC dopo il divieto di quest'ultimi. Hanno un impatto minore sull'ozono atmosferico, ciononostante sono comunque in grado di deteriorare la fascia di ozono.
- Bromofluorocarburi: sono composti chimici contenenti atomi di bromo. Ad esempio, il gas Halon, usato per spegnere il fuoco, degrada l'ozono atmosferico ed ha un impatto maggiore sull'ozono rispetto ai CFC.
- Meticloroformio: utilizzato come solvente per i composti organici.
- Tetracloruro di carbonio: utilizzato come solvente nel lavaggio a secco, come liquido refrigerante e all'interno degli estintori.

Lo strato di ozono è fondamentale per proteggere il nostro pianeta. L'ozonosfera lascia passare le radiazioni UV_A a bassa energia, che contribuiscono al funzionamento dell'ecosistema, mentre assorbe il 100% dei raggi UV_C e il 90% dei raggi UV_B, ovvero le radiazioni ultraviolette più cariche di energia e allo stesso tempo più pericolose per la vita. Attualmente il buco dell'ozono è ancora uno dei principali problemi ambientali della Terra. L'uomo per far fronte a questa problematica ha già preso diverse decisioni a riguardo, tramite accordi internazionali firmati da tutti i paesi del mondo. Uno degli accordi più importanti è il Protocollo di Montreal, in vigore dal 1989.

L'entità della distruzione dell'ozono stratosferico da parte di una sostanza chimica dipende dalle caratteristiche della stessa, dalle sue interazioni con l'atmosfera e dalle caratteristiche globali e locali dell'atmosfera stessa. In particolare, questo effetto risulta essere proporzionale alla vita atmosferica della sostanza, calcolata in base ai modelli che tengono conto dei principali meccanismi di distruzione della sua molecola. Per poter calcolare l'ODP è necessario sapere il valore di altri due indici:

- CLP (Chlorine Loading Potential): rappresenta la quantità di cloro che passa dalla troposfera alla stratosfera in seguito all'emissione di un dato fluido.
- CEF (Chlorine Effectiveness Factor): tiene in considerazione la variazione della quantità di refrigerante e della radiazione solare diretta in funzione dell'altitudine. Il CEF è valutato assumendo come refrigerante di riferimento l'R11 ed è generalmente minore di 1 per gli idroclorofluorocarburi.

Assumendo come riferimento l'R11, il CLP di un refrigerante, a parità di emissione, è definito come:

$$CLP_F = \frac{\tau_F}{\tau_{R11}} \cdot \frac{M_{R11}}{M_F} \cdot \frac{n_{CL}}{3}$$

dove:

τ_F = vita atmosferica del fluido

τ_{R11} = vita atmosferica dell'R11

M_{R11} = massa molecolare del fluido

M_F = massa molecolare dell'R11

n_{CL} = numero di atomi di cloro nella molecola del fluido

La conoscenza dei due indici (CLP e CEF) ci permette di calcolare l'ODP attraverso questa equazione:

$$ODP_F = CLP_F \times CEF_F$$

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 [5].

1.3.2. EFFETTO SERRA

Le variazioni climatiche, sotto il punto di vista della composizione atmosferica, sono influenzate anche dall'attività umana. Nell'atmosfera vengono rilasciate grandi quantità di gas nocivi (in particolare CO₂) dalle attività industriali, agricole e anche dal riscaldamento domestico.

Tutto questo comporta un'amplificazione dell'effetto serra primario o naturale, fenomeno che permette di conservare una temperatura media di circa 15°C e di mantenere condizioni favorevoli allo sviluppo della vita sulla Terra.

Se l'effetto serra non fosse presente, la temperatura media del nostro pianeta si aggirerebbe intorno ai -15°C , temperatura molto inferiore rispetto al punto di congelamento dell'acqua e inoltre le condizioni di vita sarebbero proibitive per gran parte degli esseri viventi.

La caratteristica dei gas serra è quella di assorbire, in modo notevole, la radiazione infrarossa che viene emessa dalla Terra e contribuiscono ad un lento e progressivo riscaldamento del pianeta.

Tra i gas serra troviamo: vapore d'acqua (H_2O), anidride carbonica (CO_2), metano (CH_4), biossido di azoto (N_2O), ozono (O_3) e alcuni fluidi frigoriferi come CFC, HCFC, HFC.

La concentrazione di molti di questi gas a effetto serra è cresciuta nel tempo, dagli studi eseguiti si è notato che vi è una correlazione diretta tra l'aumento di gas serra e l'aumento della temperatura.

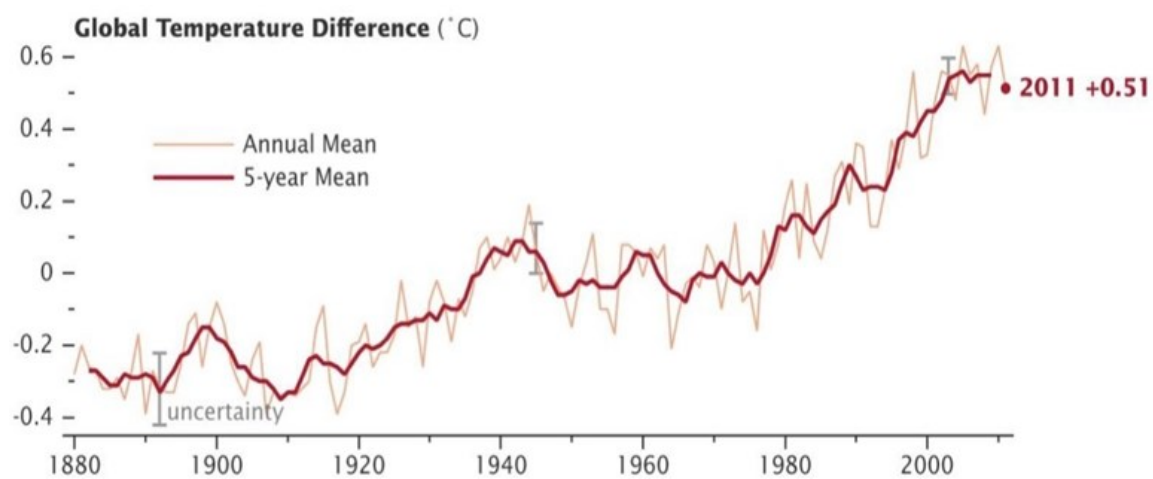


Fig.1.6 – Andamento della differenza di temperatura media globale dal 1880 al 2011 [6]

Per poter valutare il contributo di un qualsiasi fluido frigorifero in base al suo potenziale di riscaldamento globale, è stato definito l'indice GWP (Global Warming Potential), esso ci permette di misurare il contributo all'assorbimento delle radiazioni termiche solari da parte dei gas serra in un certo arco di tempo rispetto all'assorbimento di una uguale quantità di CO_2 .

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

Dove NFR indica il coefficiente di assorbimento nell'infrarosso del gas osservato e t indica l'orizzonte temporale su cui si va a fare l'integrazione [7].

1.3.3. TEWI (Total Equivalent Warming Impact)

Come abbiamo detto precedentemente, i refrigeranti hanno un notevole impatto sull'ambiente per quanto riguarda l'effetto serra e l'assottigliamento dello strato di ozono. Però oltre all'impatto diretto del refrigerante, che è opportunamente stimato dal GWP, qualsiasi sistema o processo che richiede l'immissione di energia, influisce indirettamente sull'ambiente. Questo impatto sull'ambiente è originato dalle emissioni di CO₂ dei processi di produzione di energia.

Quindi, per indicare l'impatto complessivo di un sistema di refrigerazione sull'ambiente durante il suo funzionamento, viene utilizzato un altro indicatore ambientale, il TEWI (Total Equivalent Warming Impact). Questo indicatore tiene conto del riscaldamento globale derivante dalle emissioni dirette e indirette e calcolato come somma di entrambe: effetto diretto del refrigerante rilasciato durante la vita dell'apparecchiatura e l'impatto indiretto delle emissioni di CO₂ da parte dei combustibili fossili che vengono utilizzati al fine di far funzionare l'apparecchiatura per tutta la sua vita.

Il TEWI può essere calcolato mediante l'utilizzo della seguente equazione (UNIDO 2009):

$$TEWI = (GWP \times L \times N) + (E_a \times \beta \times n)$$

Dove, i termini all'interno dell'equazione stanno a indicare:

L – tasso di perdita annuale nel sistema [kg] (3% della carica di refrigerante all'anno)

N – lunghezza della vita del sistema [anni] (15 anni)

n – tempo di esecuzione del sistema [anni]

E_a – consumo energetico, [kWh] (modellato per ogni refrigerante)

β – fattore di emissione dell'anidride carbonica, [CO₂/kWh] (165 g CO₂/kWh)

Il TEWI è più indicativo del GWP, ma non tiene comunque conto di tutte le emissioni indirette coinvolte nel ciclo di vita del fluido frigorigeno, come le emissioni relative alla produzione e al trasporto del sistema e del refrigerante. Quindi per tener conto di tutti questi aspetti, si va ad utilizzare un altro tipo di indicatore, ovvero il LCCP (life-cycle climate

performance). Questo tipo di indicatore permette di valutare ancora più dettagliatamente l'impatto ambientale ed è dato dalla somma delle emissioni dirette, indirette e dei gas serra generate nel corso della vita del sistema, cioè dalla produzione allo smaltimento [8].

1.4. I TRATTATI INTERNAZIONALI

A metà degli anni '80 l'interesse collettivo per i temi ambientali e l'aumento delle prove scientifiche dell'interferenza delle attività umane sul clima, fecero sì che il dibattito sui Cambiamenti Climatici Globali entrasse nell'agenda politica internazionale. Nel 1988, l'organizzazione meteorologica internazionale, WMO (World Meteorological Organization) e l'UNEP, il programma per l'ambiente delle nazioni unite, diedero vita all'IPCC, International Panel on Climate Change, ovvero un congresso internazionale di scienziati provenienti da tutti i paesi del mondo, con lo scopo di “fornire una chiara visione scientifica dello stato attuale delle conoscenze sul cambiamento climatico e sulle sue possibili ripercussioni ambientali e socio-economiche”.

L'IPCC è un organo intergovernativo a cui aderiscono tutti i paesi membri dell'UNEP e della WMO, esso non si occupa di ricerca diretta, ma di analisi. Quindi, questo ente ha l'obiettivo di raccogliere e riassumere tutte le informazioni importanti per comprendere il fenomeno del cambiamento climatico, i suoi possibili impatti e in particolare i rischi associati all'uomo, per poi fornire le eventuali misure di riposta di adattamento e mitigazione da mettere in atto.

L'IPCC è strutturato in tre gruppi di lavoro (WG) e in una task force:

- il WG I si occupa del sistema clima dal punto di vista fisico;
- il WG II indaga sulla vulnerabilità dei sistemi naturali e socioeconomici, si occupa della valutazione degli impatti e delle possibili opzioni di adattamento;
- il WG III studia come mitigare gli effetti dei cambiamenti climatici e propone valutazioni economiche
- la Task Force possiede il compito di sviluppare e perfezionare una metodologia condivisa a livello internazionale e il software per il calcolo delle emissioni nazionali di gas serra.

Dopo la sua istituzione nel 1988, nel 1990 ci fu il primo report dell'IPCC che confermava la minaccia globale costituita dal cambiamento climatico e richiamava l'attenzione sulla necessità di prendere delle contromisure [9].

1.4.1. IL PROTOCOLLO DI MONTREAL

L'attenzione della comunità scientifica fu richiamata nel 1985 quando venne scoperto un "buco" al di sopra dell'Antartide. Inoltre, nello stesso anno, precisamente il 22 marzo del 1985, venne firmata la Convenzione di Vienna da 28 paesi europei che evidenziavano gli effetti nocivi di alcune sostanze, in particolare i CFC, sul buco dell'ozono. In questa convenzione però non vennero sottoscritte delle sanzioni, in quanto si presumeva già che vi sarebbero stati altri protocolli più stringenti in futuro. Fu così che il 16 settembre del 1987 venne firmato il protocollo di Montreal. Tale protocollo è stato il punto di partenza per la messa al bando dei refrigeranti CFC e HCFC, entrò in vigore solo due anni più tardi e si è rivelato uno strumento fondamentale contro il progressivo assottigliamento della fascia di ozono atmosferico. Al protocollo di Montreal è attribuito un significato politico di notevole rilevanza, in quanto, per la prima volta nella storia, fu raggiunta un'intesa a livello internazionale per la messa al bando delle sostanze chimiche che risultavano dannose per l'ambiente, inoltre tutt'oggi risulta essere l'unico trattato che è stato approvato da tutti i paesi del mondo, tutti i 197 paesi membri delle Nazioni Unite. Attualmente vincola l'utilizzo di quasi cento sostanze chimiche artificiali, che danneggiano la capacità dello strato di ozono di proteggere le forme di vita dalle radiazioni ultraviolette del Sole.

Per quanto riguarda i CFC, il protocollo e il successivo emendamento di Copenaghen hanno stabilito la riduzione del 75% della produzione entro il 1° gennaio 1994 e la totale messa al bando entro il 1° gennaio 1996.

Il protocollo di Montreal è lo strumento operativo dell'UNEP per l'attuazione della convenzione di Vienna "a favore della protezione dell'ozono atmosferico", ovvero vengono definiti i termini per ogni paese firmatario, i quali hanno il dovere di impegnarsi al contenimento e all'eliminazione progressiva dei gas nocivi. Il protocollo, inoltre, disciplina gli scambi commerciali, la comunicazione dei dati di monitoraggio, l'attività di ricerca, lo scambio di informazioni e l'assistenza tecnica ai Paesi in via di sviluppo.

Il 15 ottobre 2016 a Kigali (Ruanda), i Paesi, Parti del Protocollo di Montreal, hanno approvato un emendamento che sancisce l'eliminazione progressiva della produzione e dell'utilizzo degli idrofluorocarburi (HFC) [10].

1.4.2. IL PROTOCOLLO DI KYOTO

Il protocollo di Kyoto è un accordo internazionale per far fronte al problema del riscaldamento climatico, fenomeno che ha uno stretto e comprovato legame con le attività antropiche. Il trattato climatico è stato sottoscritto l'11 dicembre 1997 durante la conferenza delle Parti di Kyoto, ma è entrato in vigore solo il 16 febbraio 2005 grazie alla ratifica del Protocollo da parte della Russia (avvenuta nel precedente novembre 2004). La ratifica da parte della Russia è stata fondamentale per l'entrata in vigore del trattato, in quanto esso richiedeva la ratifica di almeno 55 Nazioni e che queste stesse Nazioni firmatarie complessivamente rappresentassero non meno del 55% delle emissioni serra globali di origine antropica: tale obiettivo fu raggiunto proprio grazie alla sottoscrizione della Russia. Il Protocollo di Kyoto impegnava le Parti ad una riduzione quantitativa delle proprie emissioni di gas a effetto serra (gas climalteranti) rispetto ai propri livelli di emissione del 1990, definita "baseline", in percentuale diversa da Stato a Stato, aggiornate annualmente. I principali settori interessati sono lo smaltimento dei rifiuti, l'agricoltura, l'industria pesante e l'energia.

La prima fase del Protocollo ha avuto una durata di quattro anni, dal 2008 al 2012, successivamente a seguito dell'accordo di Doha vi è stato un prolungamento di otto anni, quindi fino al 2020.

Fra le nazioni che non prendono parte al Protocollo di Kyoto abbiamo gli Stati Uniti, con il 36% di emissioni sul totale, che lo hanno firmato nel 1998 ma non lo hanno ratificato, mentre il Canada è stato il primo paese ad uscire anticipatamente rispetto al termine del primo periodo di adempimento. Ci sono altre nazioni come Cina, India, Brasile che, pur avendo una crescita molto intensa, sono esenti da obblighi. In definitiva questo Protocollo si applica solo a circa il 14% delle emissioni mondiali [11].

1.4.3. L'ACCORDO DI PARIGI E KIGALI

L'accordo di Parigi è entrato in vigore il 4 novembre 2016, in seguito all'adempimento delle condizioni per la ratifica da parte di almeno 55 paesi che rappresentano almeno il 55% delle emissioni globali di gas a effetto serra. Tutti i paesi dell'UE hanno ratificato l'accordo.

Tale accordo stabilisce dei punti per limitare il riscaldamento globale ben al di sotto dei 2°C entro la fine del secolo, rispetto ai livelli preindustriali. Tale obiettivo può essere definito "minimo", in quanto nell'accordo è richiesto ai paesi firmatari di fare tutto il possibile per cercare di non superare gli 1,5°C.

Un ulteriore punto fondamentale di tale accordo riguarda i mezzi concreti che occorre mettere in atto per raggiungere l'obiettivo dei due gradi centigradi. A ciascun governo è stato richiesto il deposito di un documento contenente gli "INDC" (Intended Nationally Determined Contributions), ovvero le promesse ufficiali di riduzione delle emissioni. Ciascuna di queste nazioni si è assunta una serie di impegni, ma il problema scaturisce dal fatto che ognuno di questi Paesi ha agito in maniera autonoma, decidendo i tempi di riduzione delle emissioni, le percentuali e quali livelli di riferimento considerare (1990 o 2005) [12].

Un anno dopo l'accordo di Parigi, il 15 ottobre 2016, venne sottoscritto l'emendamento di Kigali (Ruanda), il quale è un tassello fondamentale per il raggiungimento dell'obiettivo di limitare l'aumento della temperatura ben al di sotto dei 2°C, attraverso l'eliminazione progressiva della produzione e dell'utilizzo degli idrofluorocarburi (HFC).

L'uso degli HFC era stato introdotto a seguito dell'attuazione del protocollo di Montreal nel 1987, in sostituzione ai CFC, in quanto erano i principali responsabili della distruzione dello strato di ozono. In seguito a diversi studi scientifici è stato però dimostrato che gli HFC, pur non essendo sostanze ozono-lesive, sono potenti gas serra che potenzialmente possono avere un impatto climatico migliaia di volte superiore rispetto a quello della CO₂.

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

- I paesi industrializzati dovranno arrivare al limite del 15% entro il 2036
- I paesi in via di sviluppo maggiormente ambiziosi dovranno rispettare il limite del 20% entro il 2045
- Il terzo gruppo di paesi dovrà rispettare il limite del 15% entro il 2047 **[13]**.

1.4.4. LEGISLAZIONE EUROPEA

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

A seguito delle riunioni delle Parti del Protocollo, tenutesi rispettivamente a Montreal nel 2007 ed a Doha nel 2008, sono state adottate ulteriori misure per agevolare la progressiva eliminazione dei fluidi HCFC, inoltre la cessazione della produzione di tali sostanze è stata anticipata dal 2025 al 2020.

Le disposizioni del regolamento 1005/2009, disciplinano da un lato la produzione, la commercializzazione, l'uso, il recupero, il riciclo, la rigenerazione e la distruzione nonché l'importazione, l'esportazione e la comunicazione di informazioni sulle sostanze che riducono lo strato di ozono; dall'altro dispongono in merito, all'immissione in commercio, uso, importazione ed esportazione di prodotti e di apparecchiature che contengono o dipendono da tali sostanze.

Il regolamento, in luogo del precedente "programma di eliminazione graduale" previsto dal regolamento 2037/2000, vieta in modo generalizzato la produzione, la commercializzazione e l'uso dei fluidi.

Ulteriore novità introdotta in tema di deroghe dal regolamento 1005/2009 è il sistema di etichettatura obbligatoria, infatti devono essere indicate:

- la presenza al loro interno dei fluidi sotto esame
- che tali sostanze possono essere utilizzate solo per uno degli scopi analizzati

Le sostanze pericolose potranno essere introdotte nel mercato comunitario solo nel caso in cui venga fatta manutenzione o smantellamento di apparecchiature in cui esse vengono contenute per essere riciclate, distrutte o rigenerate.

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

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

A marzo 2020 è stata presentata una proposta di regolamento che mira a portare a zero le emissioni di CO₂ entro il 2050.

Già nel 2023 ogni paese verrà controllato dalla commissione europea per verificare se l'obiettivo verrà raggiunto e tali controlli verranno effettuati ogni 5 anni. L'obiettivo a breve termine è la riduzione del 55% delle emissioni di gas serra entro il 2030, rispetto ai livelli del 1990. Dal 1990 le emissioni di CO₂ sono state ridotte del 24% nell'UE. Nello stesso periodo l'economia è cresciuta del 61%.

Ma per arrivare a zero emissioni, l'UE dovrà tagliare 107 milioni di tonnellate di CO₂ all'anno. Eppure, non tutti sono convinti che gli obiettivi climatici dell'Europa saranno sufficienti per mantenere il riscaldamento globale entro gli 1,5°C stabiliti dagli accordi di Parigi.

La Comunità Europea ha inoltre posto gli attuali atti legislativi sui gas fluorurati (F-Gas). È uscito da poco il nuovo decreto, pubblicato il 2 gennaio 2020, con l'obiettivo di ridurre gli F-Gas immessi sul mercato, regolamentandone l'utilizzo e favorendo un approccio più sostenibile nell'ambito dei sistemi di condizionamento. Il regolamento UE prevede entro il 2030 la riduzione del 79% delle emissioni. Nel dettaglio, questo provvedimento prevede che dal 2020 non verranno più ammessi gas con un valore di GWP oltre 2500 per tutti gli impianti nuovi e per la manutenzione degli impianti già in uso con carica refrigerante > 40 tonnellate di CO₂ equivalente.

Per raggiungere questi obiettivi e monitorare i risultati, il Regolamento F-Gas obbliga agli stati membri dell'Unione Europea di effettuare il controllo dati sulle emissioni, mantenere dei registri e gestire la procedura di formazione e certificazione degli operatori. Le nuove regole sono tutte incluse nella nuova normativa che stabilisce anche una nuova regola per la dichiarazione F-Gas [14].

1.4.5. LEGISLAZIONE ITALIANA

In Italia, a seguito dell'introduzione del regolamento europeo 2037, vennero emanati alcuni decreti predisposti dal ministero dell'ambiente. Tra i vari decreti emanati è importante citare il DPR n.147 del 10 febbraio 2006 pubblicato sulla Gazzetta Ufficiale, che detta le modalità per il controllo e il recupero delle fughe da apparecchiature di refrigerazione e di condizionamento delle sostanze ozono lesive, ma tale decreto prende in considerazione i fluidi CFC e HCFC tralasciando gli HFC.

Il 20 aprile 2012 è stato pubblicato nella Gazzetta Ufficiale il Decreto del Presidente della Repubblica 27 gennaio 2012 n.43, recate attuazione del Regolamento (CE) n.842/2006 del Parlamento europeo e del Consiglio del 17 maggio 2006 su taluni gas fluorurati ad effetto serra (G.U. n.93 del 20 aprile 2012). Gli aspetti fondamentali di tale regolamento, per quanto riguarda i gestori di apparecchiature o impianti di refrigerazione e climatizzazione contenenti CFC e HCFC, sono costituiti dai seguenti obblighi:

- Effettuare l'attività di recupero e riciclo con dispositivi conformi alla norma ISO 11650
- Custodire un libretto di impianto dove devono essere registrate tutte le operazioni di verifica, manutenzione, recupero e riciclo
- Controllo delle fughe con frequenza annuale per impianti con carica da 3 kg a 100 kg, semestrale per gli impianti con carica superiore a 100 kg; analisi sperimentale della densità di refrigeranti a basso impatto ambientale
- Possesso dei requisiti professionali minimi per il personale tecnico autorizzato [15].

1.5. PROPRIETA' TERMODINAMICHE DEL R23

La completa eliminazione del cloro dalla composizione dei refrigeranti ha portato alla nascita degli idrofluorocarburi (HFC), refrigeranti che risultano essere non tossici e hanno effetto nullo per quanto riguarda il buco dell'ozono. Tuttavia, questi fluidi non risultano essere perfettamente eco-compatibili, in quanto la loro liberazione in atmosfera contribuisce all'aumento dell'effetto del surriscaldamento globale.

L'R23 è un idrofluorocarburo, esso viene utilizzato in sistemi di refrigerazione operanti a bassissime temperature e viene adoperato sia come prodotto da retrofit in vecchi sistemi operanti con HCFC R13 e R503 sia come puro ritardante di fiamma per sostituire Halon 1301.

L'R23 gas è più comunemente utilizzato nei sistemi a cascata ad una temperatura di evaporazione compresa tra i -40°C e i -80°C e temperature di condensazione tra i -10°C e i -40° .

Come detto precedentemente il gas refrigerante R23 è un HFC che non rappresenta una minaccia per lo strato di ozono, in quanto possiede un $\text{ODP}=0$, ma presenta allo stesso tempo un significativo potenziale di riscaldamento globale, dato che il suo GWP è pari a 14800. Questo GWP elevato lo porta ad essere soggetto a limitazioni dal momento che l'uso di manutenzione di refrigeranti con un $\text{GWP} > 2500$ è proibito dal 1° gennaio 2020 per la manutenzione di apparecchiature di refrigerazione con una dimensione di carica di almeno 40 tonnellate equivalenti di biossido di carbonio. Tuttavia, l'utilizzo di manutenzione di gas fluorati rigenerati o riciclati sarà consentito fino al 31 dicembre 2029 (articolo 13 del regolamento).

Attualmente gli HFC trovano un maggior impiego nella realizzazione di miscele. Infatti, l'opportuno dosaggio di più fluidi HFC permette di ottenere dei composti capaci di soddisfare le caratteristiche termodinamiche richieste per sostituire i refrigeranti CFC e HCFC negli impianti esistenti. Per ottenere dei fluidi che posseggono un basso valore di GWP, così da sostituire quelli maggiormente inquinanti, si utilizzano delle miscele tra HFC e HFO (idrofluoroolefine) oppure tra HFC e refrigeranti naturali [16].

In Tab 1.1 sono riportate le caratteristiche principali del fluido refrigerante R23.

Denominazione	R23
Formula	CHF_3

Classe ASHRAE	A1
Massa molare [<i>kg/mol</i>]	0.07001385
ODP	0
GWP	14800
Temperatura del punto triplo [<i>K</i>]	118.02
Pressione del punto triplo [<i>Pa</i>]	58.0410

Tab. 1.1 – Caratteristiche R23 [17]

1.6. PROPRIETA' TERMODINAMICHE DEI FLUIDI HFO

Gli HFO sono la quarta generazione dei fluidi frigoriferi e sono una famiglia di refrigeranti derivati dell'etilene e del propilene. In questo capitolo analizzeremo le caratteristiche di tali fluidi, ponendo particolare attenzione sui fluidi analizzati nel presente lavoro: R1234yf, R1234ze(E) e R1132a.

La loro struttura chimica le porta ad essere delle sostanze instabili quando vengono rilasciate in atmosfera e quindi si decompongono molto rapidamente, questa caratteristica fa sì che esse non si accumulino in atmosfera e ciò comporta un effetto serra molto basso, quasi nullo se confrontato con i precedenti HFC. Inoltre, non essendo composti da cloro, non provocano nemmeno danni all'ozono atmosferico. Per tali motivi vengono considerati dei refrigeranti ecologici.

A causa delle normative europee, nei climatizzatori dei nuovi modelli degli autoveicoli, non può più essere impiegato l'R134a (GWP=1430) che viene sostituito proprio dall'R1234yf grazie al suo $GWP < 1$. Quando però l'HFO finisce in atmosfera, produce acido trifluoroacetico e in caso di combustione produce fluoruro di idrogeno (acido fluoridico)[18].

L'R1234yf offre capacità volumetrica e livelli di pressione assolutamente comparabili a quelli dell'R134a, con potenze variabili da 200 a 1100 kW, inoltre è adatto al retrofit dello stesso, anche se sono richieste delle modifiche al circuito frigorifero soprattutto per quanto riguarda gli evaporatori. La sua classe di sicurezza è A2L, ovvero ha bassa tossicità e sebbene sia infiammabile, esso richiede molta più energia di attivazione rispetto agli altri refrigeranti di classe 2. Questo refrigerante richiede un olio di tipo PAG specifico, anche se è compatibile con gli oli POE, inoltre risulta sensibile alla presenza di acqua/umidità nel circuito e questo può comportare rischi di guasti.

Denominazione	R1234yf
Formula	$C_3F_4H_2$
Classe ASHRAE	A2L
Massa molare [kg/mol]	0,114
ODP	0
GWP	< 1

Temperatura del punto triplo [K]	122,77
Pressione del punto triplo [Pa]	31507.56

Tab. 1.2 – Caratteristiche R1234yf [19]

Un altro tipo di HFO molto utilizzato è l’R1234ze(E), presenta anch’esso un ODP=0 e un GWP=1 e ciò lo rende un’alternativa sostenibile ai refrigeranti ad alto impatto ambientale come l’R134a in applicazioni come i chillers centrifughi.

L’R123ze(E) viene definito nelle schede di sicurezza come non infiammabile a temperatura ambiente; questo ovviamente è valido per lo stoccaggio, il trasporto e la manipolazione dei recipienti che contengono l’R1234ze(E).

Quando il prodotto è utilizzato come fluido refrigerante, viene presa come temperatura di riferimento per la classificazione un valore di 60°C e a questa temperatura l’R1234ze(E) risulta essere, come l’R1234yf, leggermente infiammabile e per tale motivo viene classificato come A2L nella classificazione ASHRAE [20].

Denominazione	R1234ze(E)
Formula	C ₃ F ₄ H ₂
Classe ASHRAE	A2L
Massa molare [kg/mol]	0,11404
ODP	0
GWP	1
Temperatura del punto triplo [K]	168,62
Pressione del punto triplo [Pa]	218,58

Tab. 1.3 – Caratteristiche R1234ze(E) [21]

Un altro dei potenziali refrigeranti a basso impatto ambientale è l’1,1-difluoroetilene (R1132a), esso infatti risulta essere una promettente alternativa per le applicazioni di refrigerazione ULT (UltraLowTemperature).

Questo tipo di fluido frigorifero, che viene comunemente indicato come fluoruro di vinilidene, fa parte della medesima famiglia di refrigeranti degli R1234yf e R1234ze(E), ovvero le idrofluoroolefine e possiede un GWP minore di 3.

Secondo la classificazione ASHRAE l'R1132a classificato come fluido A2; quindi, presenta una bassa tossicità ed è infiammabile. Per questo tipo di refrigerante è solitamente necessario aggiungere uno stabilizzante per evitare che si destabilizzi quando viene adoperato con determinati materiali.

Nonostante venga considerato inadatto come fluido di lavoro puro per i sistemi di refrigerazione, l'R1132a è proposto come componente a basso GWP per quelle miscele utilizzate nelle applicazioni di refrigerazione ULT; ad esempio, in sistemi contenenti questo fluido e R116, etano (R170) o CO₂ (R744) [22].

Denominazione	R1132a
Formula	C ₂ H ₂ F ₂
Classe ASHRAE	A2
Massa molare [kg/mol]	0,064035
ODP	0
GWP	< 3
Temperatura del punto triplo [K]	111.1 ± 1

Tab. 1.4 – Caratteristiche R1132a

1.7. PROPRIETA' TERMODINAMICHE DELLA CO₂

Il diossido di carbonio, R744 secondo la nomenclatura ASHRAE, comunemente chiamato anidride carbonica (CO₂), in condizioni ambientali standard, ad una temperatura di 15°C e a una pressione di 1 atm, si presenta sottoforma gassosa e risulta essere non infiammabile e sostanzialmente non tossico per l'uomo se non inalato in grandi quantità. Infatti, proprio per queste caratteristiche, è classificato come refrigerante di tipo A1 secondo la classificazione ASHRAE.

La CO₂ è un costituente naturale della nostra atmosfera presente in percentuali molto basse (circa lo 0,03%) e molte delle sue caratteristiche risultano essere ideali per quanto riguarda il suo utilizzo come fluido operativo nei sistemi di refrigerazione a compressione di vapore, così come in quelli a pompa di calore. Il suo utilizzo come refrigerante risulta essere molto economico, ma presenta la problematica delle alte pressioni quando si trova a lavorare nei circuiti frigoriferi, oltre i 100 bar se il ciclo è transcritico, e inoltre anche alle medie temperature la pressione di evaporazione risulta essere molto elevata (20-30 bar). Per quanto riguarda i cicli subcritici invece, la pressione di condensazione risulta essere più contenuta. Attualmente sul mercato sono presenti dei componenti frigoriferi che lavorano a 40 bar, come compressori, pompe, valvole e dispositivi di controllo. Tali componenti permettono la realizzazione dei cicli in cascata con la CO₂, ma senza comunque riuscire a superare il problema dello sbrinamento attraverso il gas caldo.

Per quanto riguarda il campo di applicazione della CO₂, la tendenza è quella di andare a impiegare l'anidride carbonica in impianti a doppio stadio oppure in impianti a fluido secondario, con l'ammoniaca (R717) o con altri tipi di refrigeranti a basso GWP impiegati nel circuito primario, soprattutto per la produzione di freddo nei supermercati, dove attraverso l'impiego della CO₂ è stata estesa la validità del ciclo a cascata fino a temperature comprese tra -30 e -40°C. Tuttavia, quando sono richieste delle temperature più basse, questa soluzione risulta non essere più fattibile in quanto la temperatura del punto triplo della CO₂ risulta essere pari a -56,57°C, ciò ne impedisce l'uso nei cicli di compressione del vapore richiedenti temperature più basse. Una soluzione adottabile viene dalle miscele contenenti anidride carbonica, infatti mediante il loro impiego si possono superare quelli che sono i limiti derivanti dalla temperatura di solidificazione della CO₂ stessa.

In sintesi possiamo affermare che:

- l'anidride carbonica è una sostanza economica e facilmente reperibile essendo un prodotto di scarto dei processi tecnologici e industriali
- la CO₂ è una sostanza non ozono-lesiva e presenta un GWP=1 che rende il suo impatto ambientale relativo all'effetto serra di gran lunga inferiore rispetto a molti altri fluidi frigoriferi, inoltre se impiegata come gas tecnico il suo impatto ambientale risulta essere nullo
- lì dove la temperatura di solidificazione della CO₂ risulta essere un limite, si può intervenire attraverso l'impiego di sistemi binari contenenti anidride carbonica miscelata con un altro refrigerante avente una temperatura di punto triplo più bassa
- l'anidride carbonica è una sostanza non infiammabile e non tossica e in condizioni normali inodore. Sottoforma di gas è più densa dell'aria e per tale motivo si va ad accumulare nelle zone inferiori degli ambienti non ventilati
- la CO₂ è una sostanza inerte, infatti è compatibile con tutti i materiali che sono utilizzati per la costruzione dei circuiti frigoriferi. Si deve però porre attenzione se combinata con acqua, in quanto può portare alla formazione di acidi corrosivi [23].

Denominazione	R744
Formula	CO ₂
Classe ASHRAE	A1
Massa molare [kg/mol]	0,04401
ODP	0
GWP	1
Temperatura del punto triplo [K]	216,592
Pressione del punto triplo [Pa]	517964,3434

Tab. 1.5 – Caratteristiche CO₂ [24]

CAPITOLO 2

APPARATO DI MISURA SLE

All'interno di questo capitolo verrà illustrato l'apparato di misura SLE, presente all'interno del Laboratorio delle Proprietà Termofisiche dei Fluidi, progettato e realizzato dai tecnici del Dipartimento di Ingegneria Industriale e Scienze Meccaniche. Tale apparato permette di analizzare la temperatura del punto triplo dei refrigeranti e l'equilibrio solido-liquido delle loro miscele. Lo studio dell'equilibrio solido-liquido ci permette di effettuare anche la verifica su un eventuale comportamento eutettico confrontando le misure con l'andamento dell'equilibrio solido-liquido descritto dall'equazione di Schröder [25].

L'obiettivo dello studio sperimentale è quello di portare a solidificazione i fluidi puri o le miscele di essi, attraverso l'ausilio dell'apparato di misura SLE, in modo tale da poterne determinare il loro punto di solidificazione.

La tecnica utilizzata nell'apparato è una misurazione dinamica, chiamata metodo della curva di raffreddamento, ed essa non richiede l'osservazione visiva del cambiamento di fase. Nella Figura 2.1 viene riportata la schematizzazione 2D dell'apparato di misura SLE e l'elenco di tutti i suoi componenti.

Per il funzionamento del nostro apparato si è reso necessario l'utilizzo dell'azoto liquido per il sistema di raffreddamento, in quanto le miscele di refrigeranti da noi analizzate presentano una temperatura di solidificazione molto bassa (da -60°C a circa -170°C).

L'apparato presenta una cella di misura costituita da un cilindro di acciaio inossidabile con un volume di circa 47 cm^3 . Il corpo del cilindro è chiuso da un coperchio avente tre fori, saldato alla cella. Un tubo di acciaio inossidabile, avente un diametro di 4 mm , è stato inserito e saldato in uno dei fori del coperchio con lo scopo di caricare il campione di refrigerante all'interno della cella.

I due fori rimanenti, invece, ospitano due termocoppie protette da una guaina in acciaio inossidabile (diametro $1,2\text{ mm}$), che misurano la temperatura al centro e sul perimetro della cella.

Prima di procedere con le misure si è dovuta eseguire la calibrazione delle termocoppie attraverso un confronto con un termometro a resistenza al platino 25 (modello: 5680, SNI1083, Hart Scientific) con un'incertezza di $0,0016\text{ K}$.

I segnali che vengono trasmessi dalle termocoppie sono acquisiti grazie a un registratore TC-08 Pico Technology.

Per evitare che si venga a verificare una stratificazione prematura dei componenti dei sistemi studiati e per garantire l'omogeneità durante la liquefazione e la cristallizzazione dei campioni, è stato installato un miscelatore all'interno della cella.

Il miscelatore viene fatto ruotare grazie a un magnete collegato all'albero di un motore elettrico.

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

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

Per garantire l'isolamento termico l'intero sistema è ricoperto di materiale isolante neoprene.

L'apparato presenta due circuiti distinti: un circuito dove circola l'aria compressa e uno dove transita l'azoto liquido, di cui i dettagli del loro funzionamento verranno illustrati in seguito.

Un'estremità del circuito dell'aria compressa è collegata ad un flusso d'aria secca.

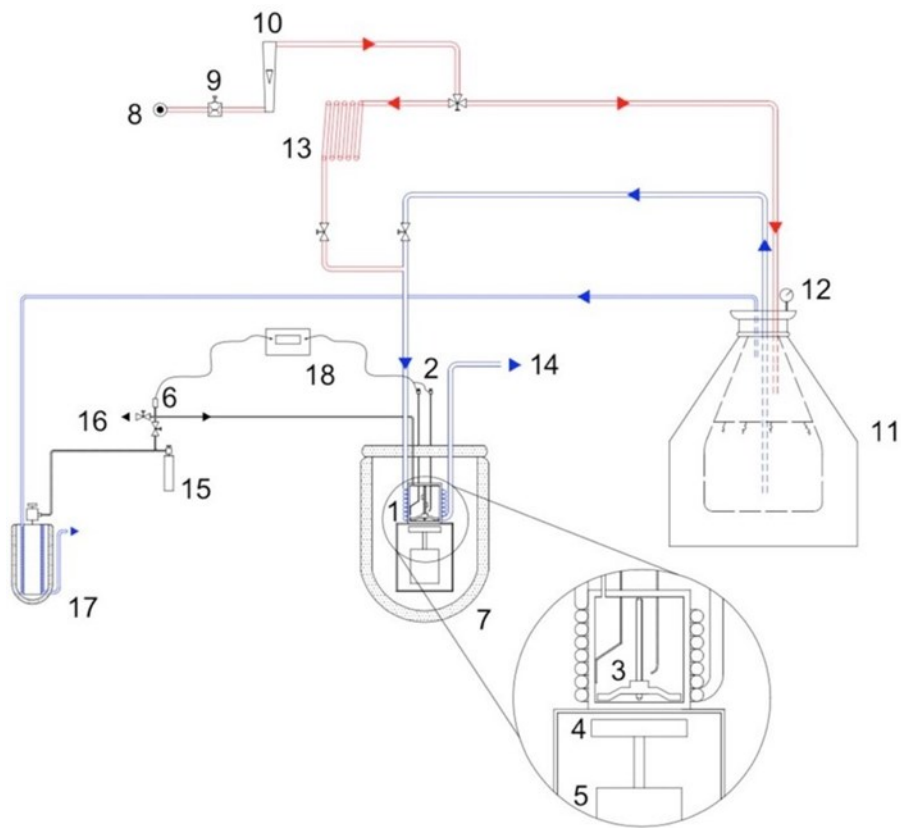
Un controllo del flusso dell'aria è stato installato a valle del collegamento con l'impianto di distribuzione di aria secca per regolare la portata del flusso d'aria, mentre un rotometro misura la portata del flusso d'aria.

All'altra estremità, il circuito dell'aria compressa si trova collegato sia con il serbatoio Dewar di azoto liquido termicamente isolato sia con una serpentina di riscaldamento esterna che è collegata a sua volta alla serpentina di rame che avvolge la cella di misura.

La direzione del flusso d'aria viene regolata mediante l'apertura e la chiusura di due valvole: una valvola installata a monte del serbatoio del liquido e una valvola installata a monte della serpentina di riscaldamento.

Per quanto riguarda il circuito dell'azoto liquido, una sua estremità è collegata al serbatoio Dewar di azoto liquido per mezzo di un tubo flessibile comprendente un rubinetto, mentre l'altra estremità è direttamente collegata alla bobina di rame.

Maggiori dettagli di alcuni sistemi e componenti che costituiscono l'apparato SLE sono riportati di seguito.



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

Fig.2.1 – Schematizzazione dell'apparato SLE

2.1. SISTEMA DI RAFFREDDAMENTO DELL'APPARATO SLE

I due circuiti che compongono il nostro apparato ci hanno permesso di eseguire le misurazioni in due modalità operative: modalità di riscaldamento e raffreddamento.

Il sistema di raffreddamento è l'insieme di tutti gli elementi dell'apparato di misura atti ad asportare calore dalla cella.

Durante la modalità di raffreddamento, l'aria compressa viene fatta passare all'interno di diversi filtri deumidificatori, contenenti silicagel, e viene successivamente inviata al serbatoio Dewar di azoto liquido. Poiché l'aria compressa secca genera una pressione positiva all'interno del serbatoio (controllata da un manometro), l'azoto liquido comincia a fluire attraverso un tubo di polivinilcloruro. Quando viene raggiunto uno stato stazionario, il fluido refrigerante inizia a scorrere attraverso un capillare in silicone; quindi, si sposta attraverso la serpentina di rame che avvolge la cella e infine fuoriesce in ambiente.

Scorrendo all'interno della tubazione, l'azoto liquido raffredda tutto il circuito fino a temperature di 90 K e scambia calore con la cella di misura per evaporazione. In questa configurazione, la valvola che si trova a monte del serbatoio di azoto liquido è aperta, mentre la valvola a monte della serpentina di riscaldamento è chiusa.

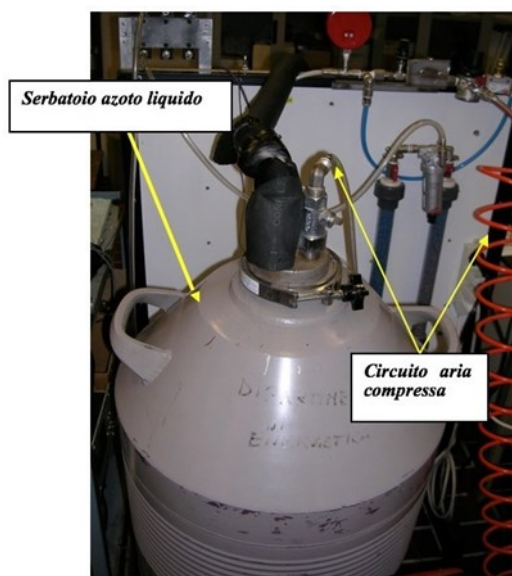


Fig. 2.2 – Serbatoio azoto e circuito aria compressa



Fig. 2.3 – Ingresso azoto e serpentina di rame

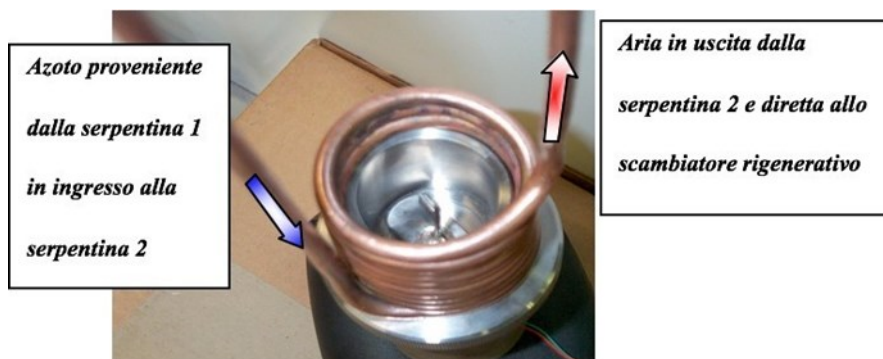


Fig. 2.4 – Serpentina che avvolge la cella

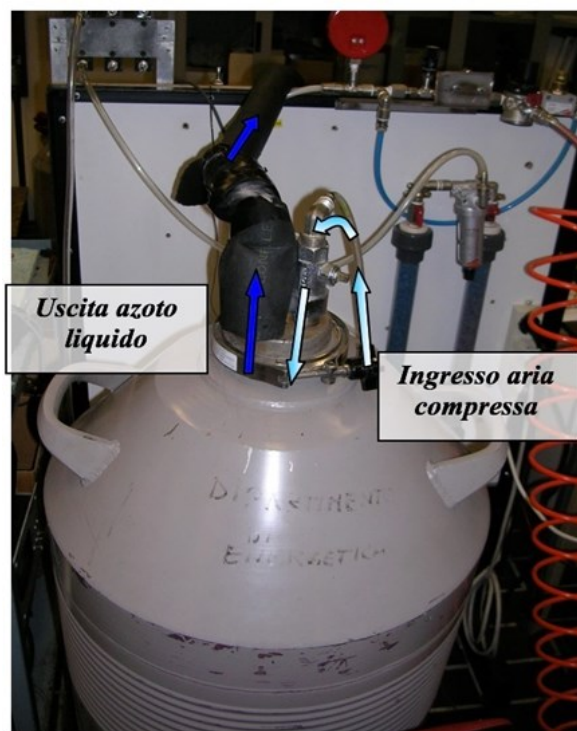


Fig. 2.5 – Serbatoio di azoto in pressione



Fig. 2.6 – Modalità di funzionamento in raffreddamento

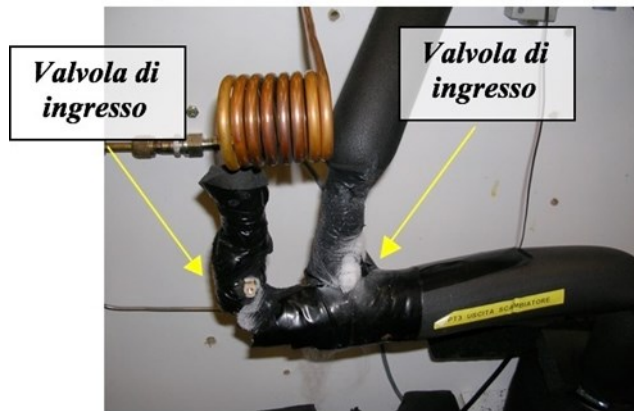


Fig. 2.7 – Valvole dei due circuiti

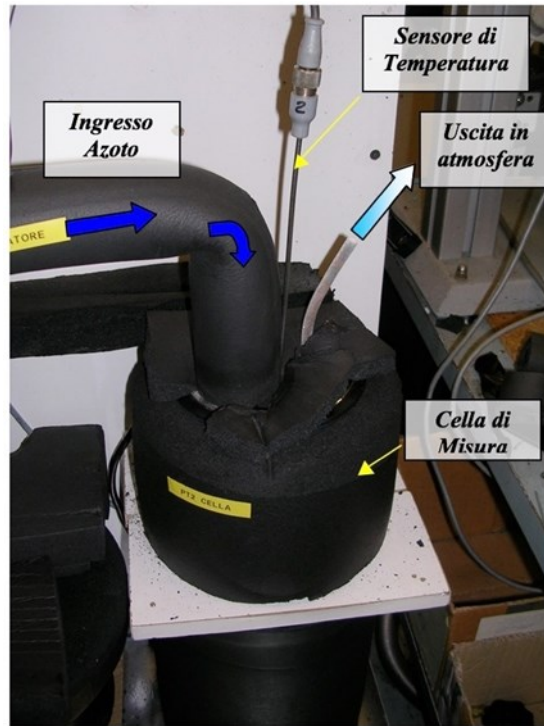


Fig. 2.8 – Scambio termico con la cella e uscita in atmosfera

2.2. SISTEMA DI RISCALDAMENTO DELL'APPARATO SLE

Durante la modalità di riscaldamento invece, il circuito dell'aria secca è direttamente collegato allo scambiatore di riscaldamento e l'aria, che funge da fluido termovettore, fluisce all'interno della serpentina riscaldando la cella di misura. In questa configurazione quindi la valvola a monte del serbatoio di azoto liquido è chiusa, mentre la valvola a monte della serpentina di riscaldamento è aperta.

La bobina di rame esterna può essere riscaldata dall'operatore per accelerare il processo.



Fig. 2.9 – Modalità di funzionamento in riscaldamento



Fig. 2.10 – Serpentina in rame esterna

2.3. IL FLUIDO DI RAFFREDDAMENTO: L'AZOTO LIQUIDO

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

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

L'azoto liquido viene conservato, anche per lunghi periodi, all'interno di appositi contenitori detti vasi di Dewars.

L'azoto viene sempre più spesso trasportato e immagazzinato allo stato liquido, in quanto in tale forma esso va ad occupare un volume di circa 700 volte inferiore rispetto all'equivalente gassoso a pressione atmosferica.

Il prodotto risulta essere facilmente manipolabile, purché si osservino le norme di sicurezza, quali la protezione di occhi, viso e pelle da eventuali spruzzi di liquido, in quanto esso può causare ustioni da congelamento e asfissia se inalato in alte concentrazioni.

Data la sua elevata capacità frigorigena, ossia la capacità di raffreddare i corpi con cui viene a contatto, è anche utilizzato per tutte le applicazioni che richiedono una riduzione veloce e drastica della temperatura.

Denominazione	Azoto
Formula	N ₂
Classe ASHRAE	A1
Massa molare [kg/mol]	0.028013
Temperatura del punto triplo [K]	63,151
Pressione del punto triplo [Pa]	12519,78

Tab. 2.1 – Caratteristiche azoto liquido

2.3.1. COIBENTAZIONE

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

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

2.4. CIRCUITO DELL'ARIA COMPRESSA

L'aria compressa che viene utilizzata e fatta circolare nell'apparato SLE è prelevata direttamente dall'ambiente esterno.

L'utilizzo dell'aria compressa fa sorgere un problema di notevole rilevanza dato che, a causa della presenza di umidità, la stessa può accumularsi sotto forma di ghiaccio nel serbatoio di azoto durante la fase di raffreddamento, oppure ostruire il circuito solidificato durante la fase di riscaldamento. Per ovviare a questo tipo di problema si è deciso di installare un deumidificatore che raccogliesse il vapore d'acqua, così da rendere l'aria più secca possibile. La progettazione e la realizzazione del deumidificatore si è basata sull'utilizzo di silicagel, prodotto dalla Merck: un materiale in granelli che ha la capacità di assorbire l'umidità dandone una prova visiva attraverso il cambiamento di colore, passando dal blu progressivamente al grigio, segnalando in tal modo la sua perdita d'efficienza e la necessità di sostituzione.

La peculiarità di questo materiale è la rigenerazione mediante un semplice riscaldamento mediante un forno alla temperatura di 80°C per circa un'ora, cosicché possa perdere l'acqua che ha assorbito durante le operazioni di misura e riprendere la classica colorazione blu (rigenerazione dei filtri).

Il silicagel è contenuto all'interno di un cilindro in PVC trasparente, avente un diametro esterno di 32 mm, spessore 2 mm e lunghezza di 360 mm, ottenendo un volume di 289,53 cm³ che racchiude circa 175 g di materiale.

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

A valle del deumidificatore è stato installato un filtro per l'aria compressa, in modo tale da evitare che i granelli più piccoli di silicagel possano entrare all'interno della tubazione dell'impianto, ostruendone il passaggio.



Fig. 2.11 – Deumidificatore

Come possiamo osservare in [Fig. 2.12] nel nostro apparato SLE sono presenti due deumidificatori identici montati in parallelo, permettendo in questo modo di non interrompere mai le prove nel momento in cui è richiesta la sostituzione del silicagel. Infatti, grazie ai rubinetti presenti a valle e a monte dei deumidificatori, l'aria può passare solo attraverso uno di essi, dando così la possibilità di smontare quello adiacente procedendo alla sua manutenzione.



Fig. 2.12 – Deumidificatori carichi di Silicagel

2.4.1. REGOLAZIONE E CONTROLLO DEL FLUSSO DELL'ARIA

A monte del deumidificatore è stato installato un regolatore di pressione ed uno di portata [Fig. 2.13]. Il primo elemento controlla la massima pressione raggiungibile nell'impianto (valvola nera). Nell'eventualità che si venga a presentare un'occlusione nella tubazione, la pressione tenderà ad aumentare ed il regolatore, che risente di tale cambiamento, reagirà diminuendo la quantità d'aria che lo attraversa fino a eventualmente bloccarne il flusso, nel caso in cui la pressione superi il valore limite.

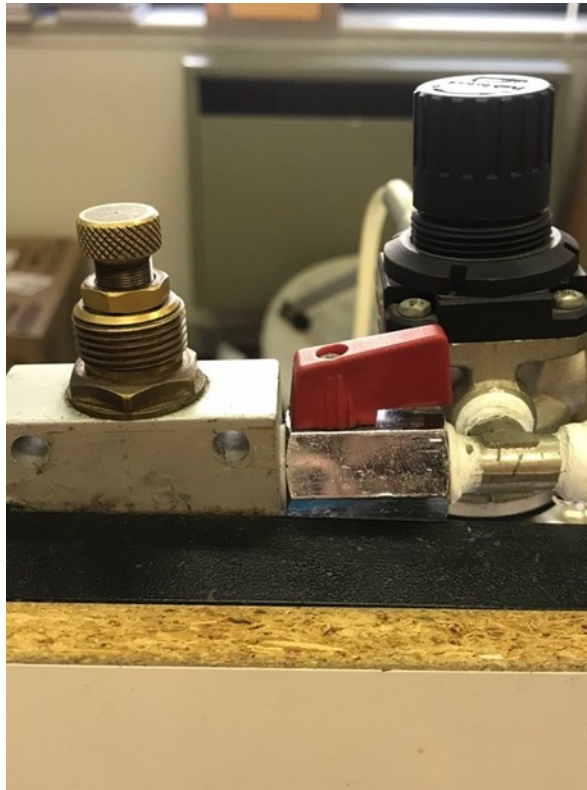


Fig. 2.13 – Valvole di regolazione

Il regolatore di portata, a sinistra della [Fig. 2.13], è una valvola a spillo: ruotando la manopola, che agisce sull'abbassamento/innalzamento dell'otturatore, si aumenta o si diminuisce la portata a seconda delle necessità.

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



Fig. 2.14 – Manometro

Per ciò che riguarda il controllo del flusso dell'aria, sono stati inseriti, oltre al manometro di [Fig. 2.14], anche dei misuratori di portata [Fig. 2.15].

Questi misuratori di portata sono dei flussometri aventi diverse scale graduate (1/min) che permettono diversi gradi di precisione nella lettura.



Fig. 2.15 – Misuratori della portata

2.5. PROCEDIMENTO PER LA CARICA DELL'IMPIANTO

Il primo passo da effettuare durante le prove sperimentali è la carica dell'apparato.

Il primo step che viene eseguito è la carica di una bomboletta con il campione da analizzare. Per identificare le masse caricate e per determinare la composizione del campione studiato si va ad utilizzare un metodo gravimetrico. Precisamente, la bomboletta viene collocata su una bilancia elettronica (incertezza di $\pm 0,025$ g) durante ogni fase del processo di carica, una volta fatto ciò essa viene collegata all'apparato.

Il campione viene caricato nel sistema, attraverso l'apertura della valvola della bomboletta, solo dopo aver generato il vuoto nell'apparato mediante l'utilizzo della pompa del vuoto (16) (Vacuumbrand RZ2) collegata allo stesso.

Per far sì che tutto il fluido contenuto nella bomboletta vada a confluire all'interno della cella si va a lasciare aperta la valvola della bomboletta durante tutta la misurazione, lasciandola ovviamente collegata all'apparato. In questo modo, quando la pressione della cella scende al di sotto del valore atmosferico, solo una quantità trascurabile della massa rimane all'interno del tubo di carica e della bomboletta.

Una volta che la valvola viene aperta, inizia la fase di raffreddamento e viene disegnata una curva di raffreddamento in tempo reale, grazie all'ausilio di un software (PicoLog6). Durante la solidificazione del campione, il calore rimosso dal raffreddamento viene compensato dal calore latente del cambiamento di fase, con conseguente modifica dell'inclinazione dell'andamento della temperatura in corrispondenza del punto di congelamento.

Una volta che il campione è stato portato allo stato solido, la modalità di raffreddamento viene arrestata e la cella di misurazione riscaldata mediante l'utilizzo dell'aria secca compressa che funge da fluido termovettore.

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

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

2.6. PICO DATA LOGGER USB TC-08

Per l'acquisizione dei dati relativi alle temperature dell'azoto, del centro e dell'esterno della cella di misurazione durante le nostre prove sperimentali, abbiamo utilizzato il Pico Data Logger USB TC-08. Questo strumento ci permette di misurare e registrare segnali da otto termocoppie contemporaneamente, fornendoci letture rapide e accurate. Attraverso la scelta accurata e corretta della termocoppia necessaria al tipo di misurazione, il registratore ci fornisce un range di misurazione della temperatura compreso tra -270°C e $+1820^{\circ}\text{C}$.

Per il suo funzionamento non è necessario nessun alimentatore esterno in quanto esso si alimenta mediante il collegamento alla porta USB del computer. Sul pc deve essere installato il software di acquisizione dei dati (PicoLog® 6 e PicoSDK®), compatibile con Windows, Linux e MacOS.

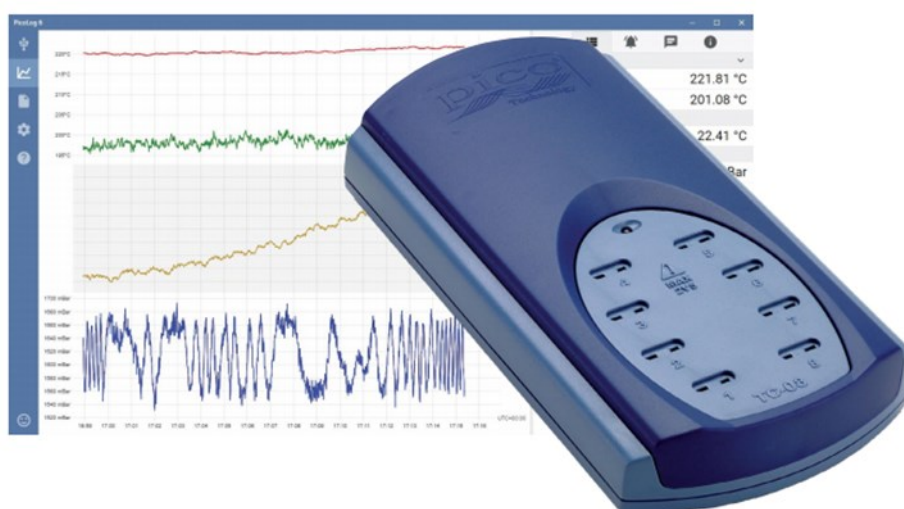


Fig. 2.16 – Pico Data Logger USB TC-08

Il breve tempo di conversione dell'USB TC-08 può richiedere fino a 10 misurazioni di temperatura ogni secondo, mentre la sua risoluzione elevata (a 20 bit) garantisce che l'apparecchio possa rilevare piccoli cambiamenti di temperatura.

PicoLog6 è un pacchetto software di acquisizione dati completo per il registratore di dati TC-08. PicoLog6 ti consente di configurare il registratore e avviare la registrazione in pochissimi passi, qualunque sia il tuo livello di esperienza con i registratori dati, grazie al suo layout chiaro e intuitivo.



Fig. 2.17 – Connessione USB al pc e schermata software

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

Il cuore di PicoLog6 è il file system che archivia i dati di acquisizione simultaneamente, direttamente su un database robusto, anziché su un singolo file vulnerabile alla corruzione e alla perdita di dati. Se il computer viene spento e riavviato, PicoLog perderà i dati solo durante l’interruzione, ripristinando i dati quando si andrà a riavviare il software [26].

2.7. INCERTEZZE SPERIMENTALI

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

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

dove $u(m_b)$ è l'incertezza della bilancia elettronica pari a $\pm 0,025$ g e n è il numero di volte in cui viene pesata la bomboletta di carica. Nel caso di utilizzo di un refrigerante puro, n è uguale a due, poiché la bomboletta viene pesata due volte: quando è vuota e quando è carica. Invece, per i sistemi binari, n è uguale a quattro perché, per stimare la massa dei due componenti, la bomboletta viene pesata quattro volte. Pertanto, $u(m)$ per un fluido puro e per un sistema binario è pari rispettivamente a $\pm 0,035$ g e $\pm 0,05$ g.

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

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

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

dove $u(x)$ è l'incertezza della frazione molare combinata dell'elemento, M è la massa molare dell'elemento, infine x va ad indicare la frazione molare.

Per quanto riguarda le incertezze delle frazioni molari delle miscele da noi misurate, sono risultate essere sempre minore di 0,005.

L'incertezza delle temperature misurate è stata valutata in base all'incertezza dello strumento utilizzato durante le prove, il termometro a resistenza di platino ($\pm 0,0016$ K).

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

Attraverso l'utilizzo della legge di propagazione dell'incertezza, è stata determinata l'incertezza combinata per le termocoppie, valore pari a $\pm 0,9 K$; tuttavia, è stato utilizzato un valore più conservativo di $\pm 1 K$.

CAPITOLO 3

RISULTATI SPERIMENTALI

All'interno di questo capitolo vengono illustrati i risultati dell'analisi condotta sull'equilibrio solido-liquido di diverse miscele di fluidi refrigeranti. Nello specifico:

- R23 + R1234yf
- CO₂ + R1132a
- R1132a + R1234yf
- R1132a + R1234ze(E)

Grazie all'apparato SLE, in questa analisi sperimentale abbiamo potuto studiare una delle proprietà delle miscele prese in esame, ovvero la temperatura di solidificazione, che indica il passaggio dallo stato liquido a quello solido. Questa proprietà è stata ricavata mediante le curve di raffreddamento generate durante le misurazioni sperimentali.

L'attendibilità di queste misurazioni è stata valutata attraverso delle misurazioni di prova di fluidi frigorigeni puri, così da verificare se i valori ottenuti fossero in linea con quelli già presenti nella letteratura tecnica. Quindi, attraverso questi test iniziali, si è andati a verificare la funzionalità dell'apparato di misura.

Durante la nostra attività di ricerca sono stati eseguiti diversi test su diverse composizioni delle miscele sopracitate, ottenendo in tal modo un numero soddisfacente di valori di temperatura per descrivere accuratamente i punti in cui il sistema risulta essere completamente solido.

Quando si vanno a miscelare due specie chimiche si vengono a generare delle interazioni che intervengono a livello molecolare tra le stesse. Tali interazioni possono essere di diversa entità a seconda dei casi, ma vanno comunque a condizionare tutte le proprietà dei fluidi coinvolti nel miscelamento.

Tra le caratteristiche che possono essere modificate possiamo citarne alcune: la viscosità, il calore latente di vaporizzazione, la pendenza delle curve di saturazione, il calore specifico, il livello delle pressioni, ecc.

Quando si va ad effettuare la miscelazione di due specie chimiche, la miscela ottenuta conserverà le proprietà di ciascun fluido ma, allo stesso tempo, il fluido presente in quantità

superiore andrà ad esercitare un'influenza maggiore sugli altri componenti. Questo comporta che le proprietà chimiche, fisiche e termodinamiche saranno tanto più simili a quelle del fluido puro, quanto più alta sarà la presenza di quest'ultimo all'interno della miscela.

Per quanto riguarda il campo delle applicazioni, si punta principalmente a possedere dei fluidi frigorigeni, puri o in miscela, che abbiano dei buoni coefficienti di scambio termico e che presentino un buon rendimento energetico nel ciclo termodinamico inverso di base, ovviamente oltre ad avere degli ottimi requisiti per quanto riguarda l'impatto ambientale.

Per le considerazioni fatte fino ad ora si capisce come la presenza dell'agitatore all'interno della cella di misura sia di fondamentale importanza, in quanto attraverso la sua azione evita la stratificazione dei fluidi che costituiscono la miscela, permettendoci così di ricavare le caratteristiche termofisiche più vicine a quelle della miscela analizzata, piuttosto che al fluido contenuto in quantità maggiore.

3.1. MISURA DELLE MISCELE R23 + R1234yf

Di seguito vengono riportate alcune delle misure effettuate per questa miscela composta dall'R23 e dall'R1234yf, per osservare l'andamento delle temperature che definiscono il cambio di fase.

L'incertezza sperimentale di misura della temperatura è di $\pm 1 K$.

MISCELA TEST 1

R23	[g]
Massa iniziale bomboletta	1469,252
Massa finale bomboletta	1474,970
Massa caricata	5,718

Tab. 3.1 – Masse bomboletta R23

R1234yf	[g]
Massa iniziale bomboletta	208,097
Massa finale bomboletta	216,789
Massa caricata	8,692

Tab. 3.2 – Masse bomboletta R1234yf

Concentrazione	R23	R1234yf	Totale
Massa caricata [g]	5,718	8,692	14,410
Peso Molecolare [g/mol]	70,014	104,040	/
w %	39,68%	60,32%	100%
n moli [mol]	0,0817	0,0835	0,1652
x %	49,43%	50,57%	100%

Tab. 3.3 – Concentrazioni finali massa nella cella di misura

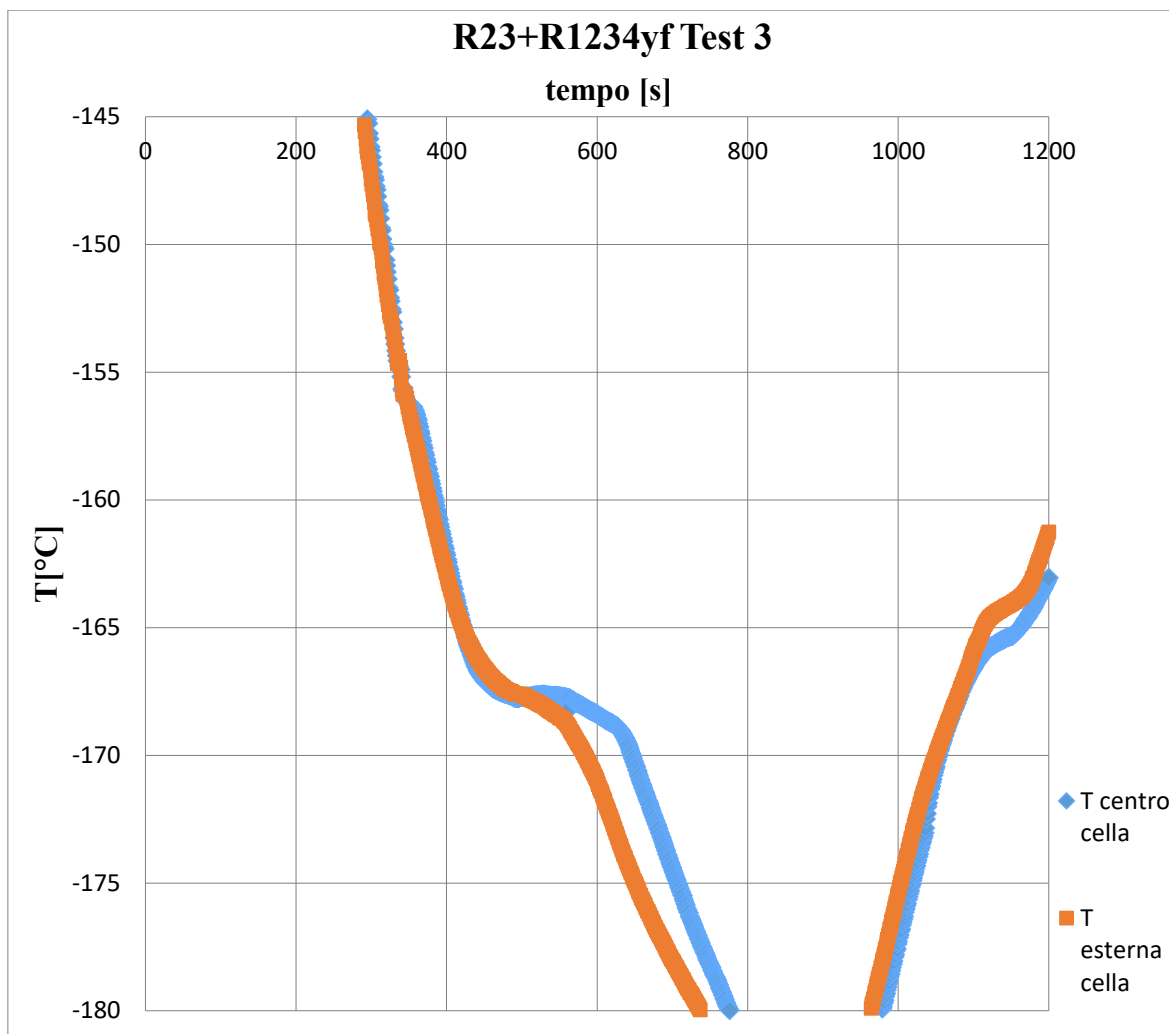


Fig. 3.1 – Grafico dell'andamento della temperatura che definisce il cambio di fase della miscela

MISCELA TEST 6

R23	[g]
Massa iniziale bomboletta	1469,242
Massa finale bomboletta	1472,302
Massa caricata	3,060

Tab. 3.4 – Massa bomboletta R23

R1234yf	[g]
Massa iniziale bomboletta	1419,463
Massa finale bomboletta	1432,224
Massa caricata	12,761

Tab 3.5 – Massa bomboletta R1234yf

Concentrazione	R23	R1234yf	Totale
Massa caricata [g]	3,060	12,761	15,821
Peso Molecolare [g/mol]	70,014	104,040	/
w %	19,34%	80,66%	100%
n moli [mol]	0,0437	0,1227	0,1664
x %	26,27%	73,73%	100%

Tab. 3.6 - Concentrazioni finali massa nella cella di misura

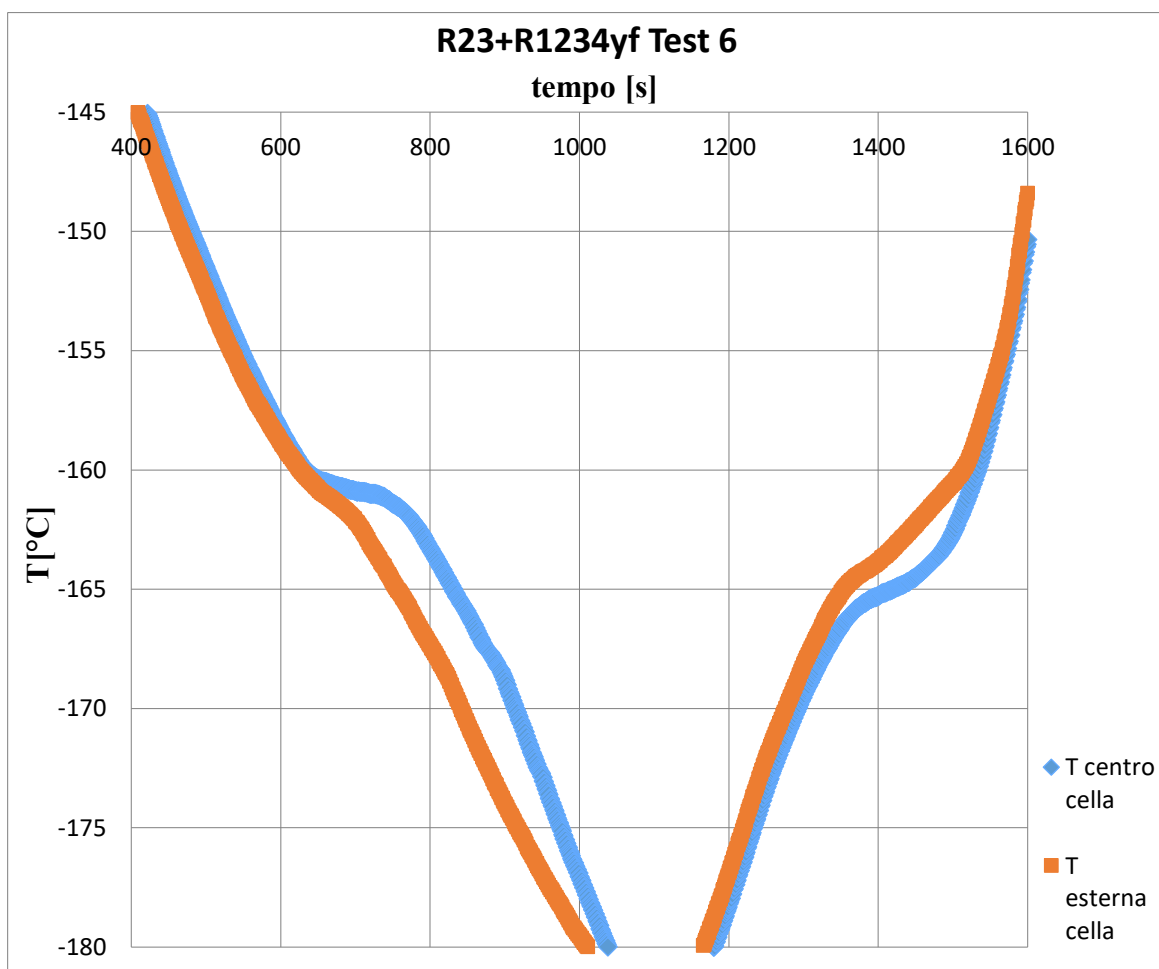


Fig. 3.2 - Grafico dell'andamento della temperatura che definisce il cambio di fase della miscela

MISCELA TEST 12

R23	[g]
Massa iniziale bomboletta	1469,228
Massa finale bomboletta	1483,069
Massa caricata	13,841

Tab. 3.7 - Massa bomboletta R23

R1234yf	[g]
Massa iniziale bomboletta	208,098
Massa finale bomboletta	212,956
Massa caricata	4,858

Tab. 3.8 - Massa bomboletta R1234yf

Concentrazione	R23	R1234yf	Totale
Massa caricata [g]	13,841	4,858	10,273
Peso Molecolare [g/mol]	70,014	104,040	/
w %	74,02%	25,98%	100%
n moli [mol]	0,1977	0,0467	0,1191
x %	80,89%	19,11%	100%

Tab. 3.9 - Concentrazioni finali massa nella cella di misura

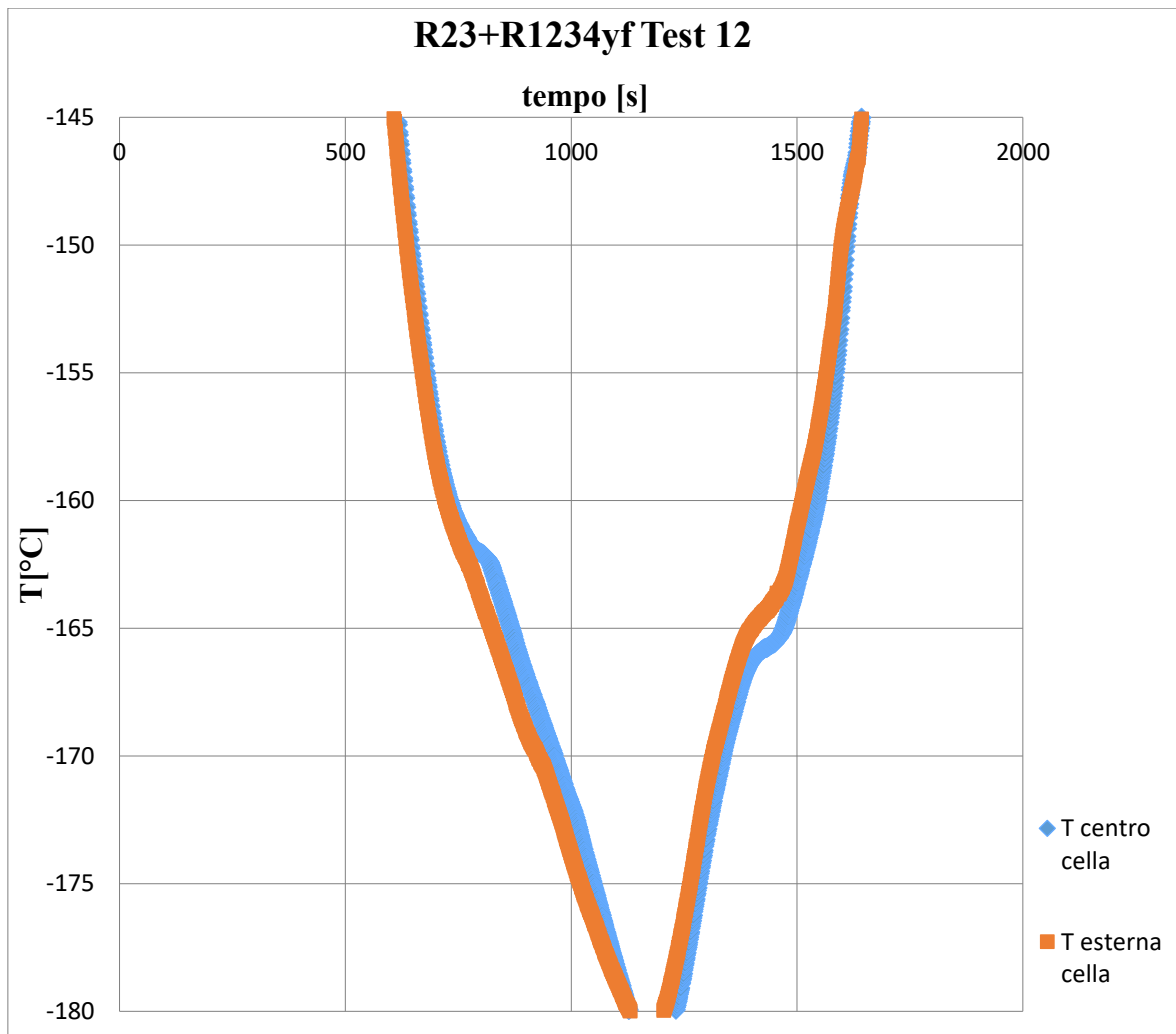


Fig. 3.3 - Grafico dell'andamento della temperatura che definisce il cambio di fase della miscela

All'interno di questo paragrafo sono stati riportati alcuni dei test a cui è stata sottoposta la miscela R23+R1234yf. Come possiamo osservare, vi è una chiara differenza tra i vari grafici riportanti l'andamento della temperatura, questo è dovuto alla variazione della composizione della nostra miscela, inoltre dai medesimi grafici si può notare facilmente il cambio di pendenza delle nostre curve, che va a definire il cambio di fase da liquido a solido della nostra miscela durante la modalità di raffreddamento.

3.2. MISURA DELLE MISCELE CO₂ + R1132a

Di seguito vengono riportate alcune delle misure effettuate per questa miscela composta dalla CO₂ e dall'R1132a, per osservare l'andamento delle temperature che definiscono il cambio di fase.

L'incertezza sperimentale di misura della temperatura è di $\pm 1 K$.

MISCELA TEST 1

CO ₂	[g]
Massa iniziale bomboletta	1563,673
Massa finale bomboletta	1568,030
Massa caricata	4,357

Tab. 3.10 - Massa bomboletta CO₂

R1132a	[g]
Massa iniziale bomboletta	1419,516
Massa finale bomboletta	1425,056
Massa caricata	5,540

Tab. 3.11 - Massa bomboletta R1132a

Concentrazione	CO ₂	R1132a	Totale
Massa caricata [g]	4,357	5,540	9,897
Peso Molecolare [g/mol]	44,010	64,035	/
w %	44,02%	55,98%	100%
n moli [mol]	0,0990	0,0865	0,1855
x %	53,37%	46,63%	100%

Tab. 3.12 - Concentrazioni finali massa nella cella di misura

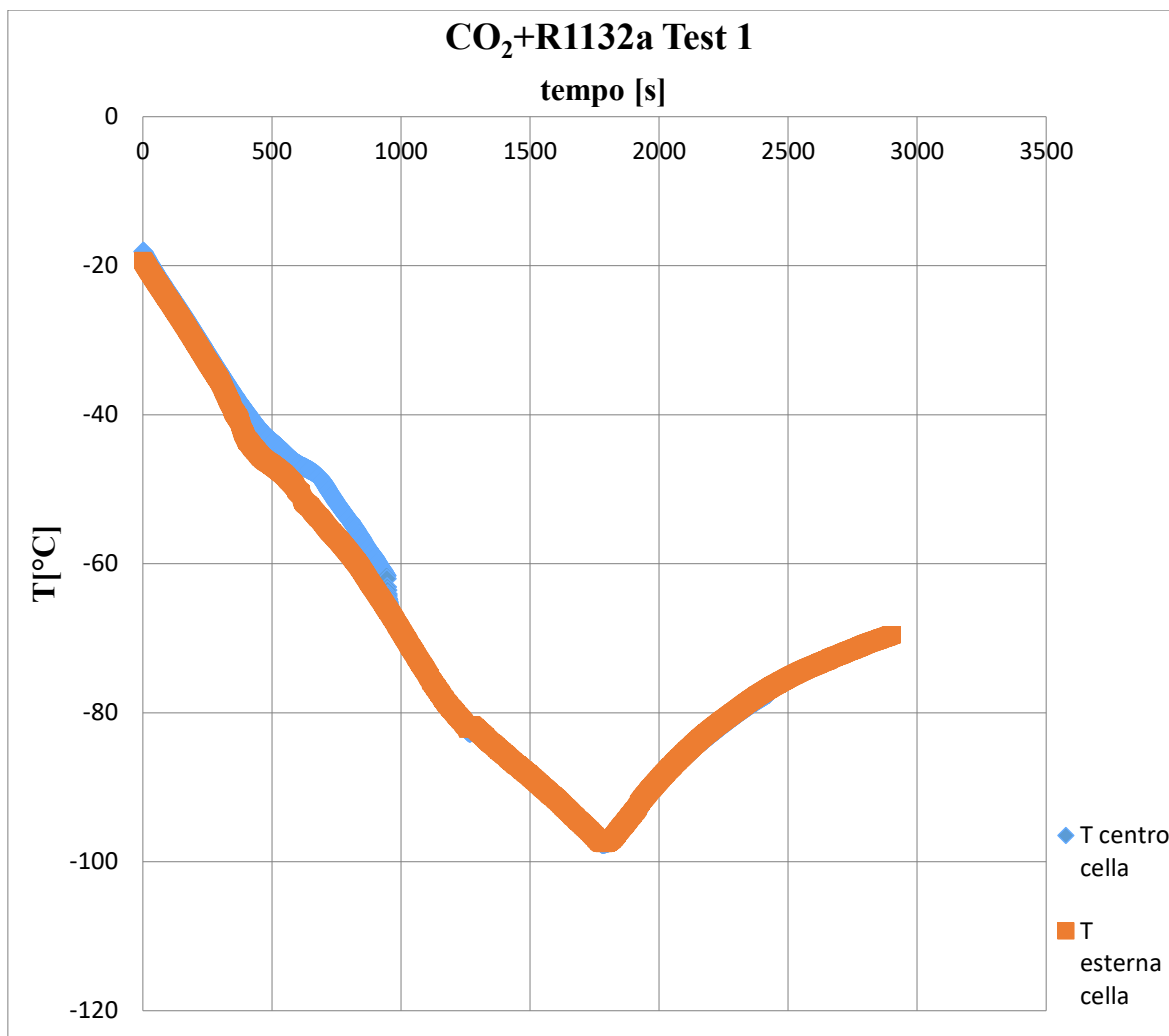


Fig. 3.4 - Grafico dell'andamento della temperatura che definisce il cambio di fase della miscela

MISCELA TEST 12

CO ₂	[g]
Massa iniziale bomboletta	1563,651
Massa finale bomboletta	1570,618
Massa caricata	6,967

Tab. 3.13 - Massa bomboletta CO₂

R1132a	[g]
Massa iniziale bomboletta	1427,051
Massa finale bomboletta	1468,202
Massa caricata	41,151

Tab. 3.14 - Massa bomboletta R1132a

Concentrazione	CO₂	R1132a	Totale
Massa caricata [g]	6,967	41,151	10,273
Peso Molecolare [g/mol]	44,010	64,035	/
w %	14,48%	85,52%	100%
n moli [mol]	0,1583	0,6426	0,1191
x %	19,77%	80,23%	100%

Tab. 3.15 - Concentrazioni finali massa nella cella di misura

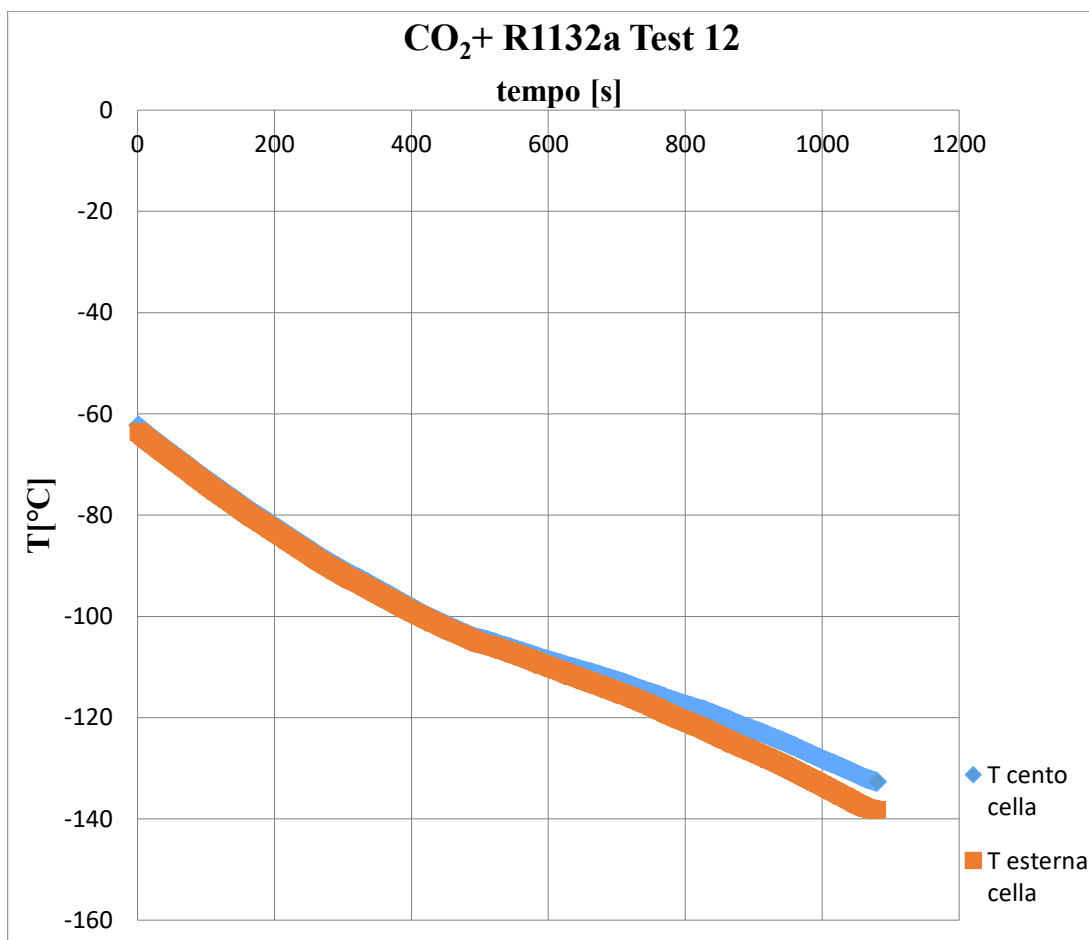


Fig. 3.5 - Grafico dell'andamento della temperatura che definisce il cambio di fase della miscela

MISCELA TEST 13

CO₂	[g]
Massa iniziale bomboletta	1469,214
Massa finale bomboletta	1484,808
Massa caricata	15,594

Tab. 3.16 - Massa bomboletta CO₂

R1132a	[g]
Massa iniziale bomboletta	438,056
Massa finale bomboletta	439,132
Massa caricata	1,076

Tab. 3.17 - Massa bomboletta R1132a

Concentrazione	CO₂	R1132a	Totale
Massa caricata [g]	15,594	1,076	10,273
Peso Molecolare [g/mol]	44,010	64,035	/
w %	93,55%	6,45%	100%
n moli [mol]	0,3543	0,0168	0,1191
x %	95,47%	4,53%	100%

Tab. 3.18 - Concentrazioni finali massa nella cella di misura

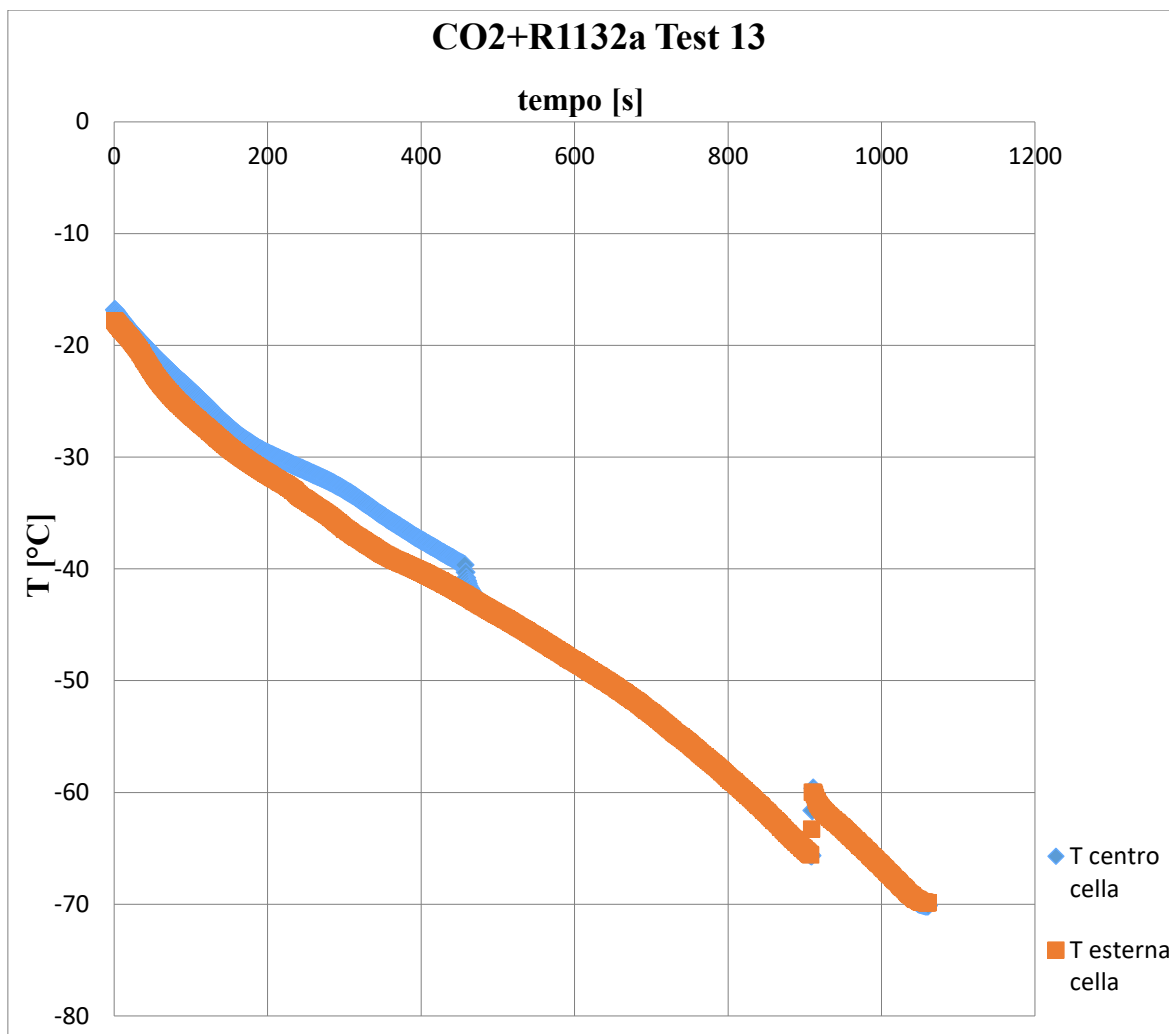


Fig. 3.6 - Grafico dell'andamento della temperatura che definisce il cambio di fase della miscela

In questa sezione abbiamo analizzato alcuni dei test effettuati con la miscela composta da CO₂ e R1132a. Durante il corso delle prove si è notato come una bassa presenza di massa di CO₂ non facesse osservare in maniera esaustiva il cambiamento di fase, infatti si è reso necessario caricare le bombolette con almeno 7 grammi di CO₂ per far sì che il fenomeno sia visibile. Inoltre, attraverso l'utilizzo della CO₂, ci si è trovati dinnanzi al fenomeno del sottoraffreddamento (o sopraffusione), come ben visibile dalla [Tab. 3.24]. Questo fenomeno consiste nel fatto che una sostanza raffreddata lentamente e in perfetta quiete, al di sotto della temperatura di solidificazione, si mantiene allo stato liquido metastabile. In questo stato è sufficiente una leggera scossa, o l'aggiunta al liquido di un cristallo della stessa sostanza o di una sostanza isomorfa, per far sì che tutta la massa si solidifichi rapidamente e la temperatura si riporti al punto di solidificazione, come è facilmente osservabile nel grafico precedente [Fig. 3.6] dove vi è un salto da -64,5°C circa alla temperatura di solidificazione della sostanza, ovvero -59,78°C.

3.3. MISURA DELLE MISCELE R1132a+R1234yf

Di seguito vengono riportate alcune delle misure effettuate per questa miscela composta dall'R1132a e dall'R1234yf, per osservare l'andamento delle temperature che definiscono il cambio di fase.

L'incertezza sperimentale di misura della temperatura è di $\pm 1 K$.

MISCELA TEST 1

R1132a	[g]
Massa iniziale bomboletta	435,545
Massa finale bomboletta	438,590
Massa caricata	3,045

Tab. 3.19 - Massa bomboletta R1132a

R1234yf	[g]
Massa iniziale bomboletta	1419,525
Massa finale bomboletta	1424,021
Massa caricata	4,496

Tab. 3.20 - Massa bomboletta R1234yf

Concentrazione	R1132a	R1234yf	Totale
Massa caricata [g]	3,045	4,496	7,541
Peso Molecolare [g/mol]	64,035	104,040	/
w %	40,38%	59,62%	100%
n moli [mol]	0,0476	0,0432	0,0908
x %	52,39%	47,61%	100%

Tab. 3.21 - Concentrazioni finali massa nella cella di misura

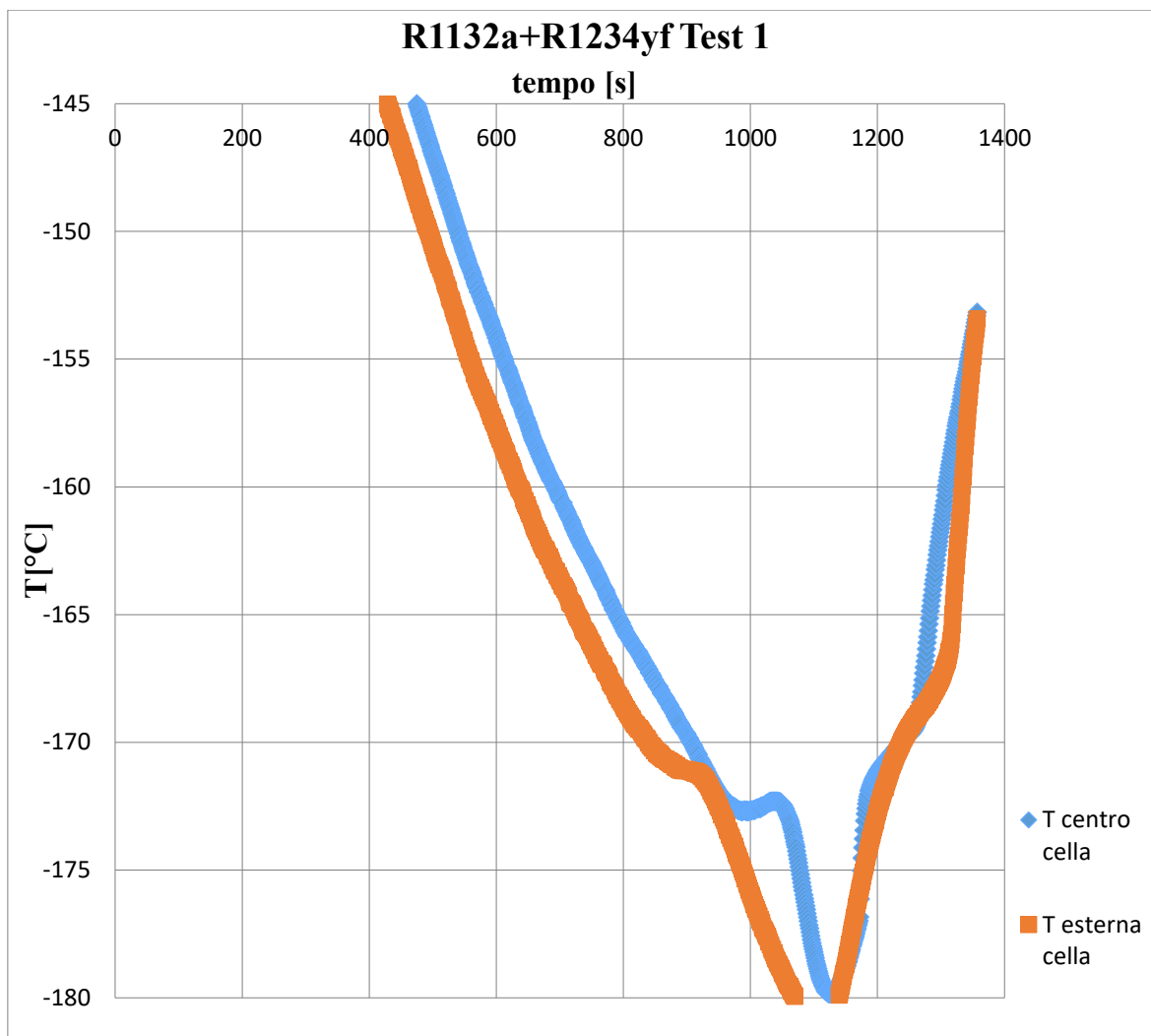


Fig. 3.7 - Grafico dell'andamento della temperatura che definisce il cambio di fase della miscela

MISCELA TEST 3

R1132a	[g]
Massa iniziale bomboletta	435,555
Massa finale bomboletta	447,230
Massa caricata	11,675

Tab. 3.22 - Massa bomboletta R1132a

R1234yf	[g]
Massa iniziale bomboletta	1419,493
Massa finale bomboletta	1422,810
Massa caricata	3,317

Tab. 3.23 - Massa bomboletta R1234yf

Concentrazione	R1132a	R1234yf	Totale
Massa caricata [g]	11,675	3,317	14,993
Peso Molecolare [g/mol]	64,035	104,040	/
w %	77,88%	22,12%	100%
n moli [mol]	0,1823	0,0319	0,2142
x %	85,12%	14,88%	100%

Tab. 3.24 - Concentrazioni finali massa nella cella di misura

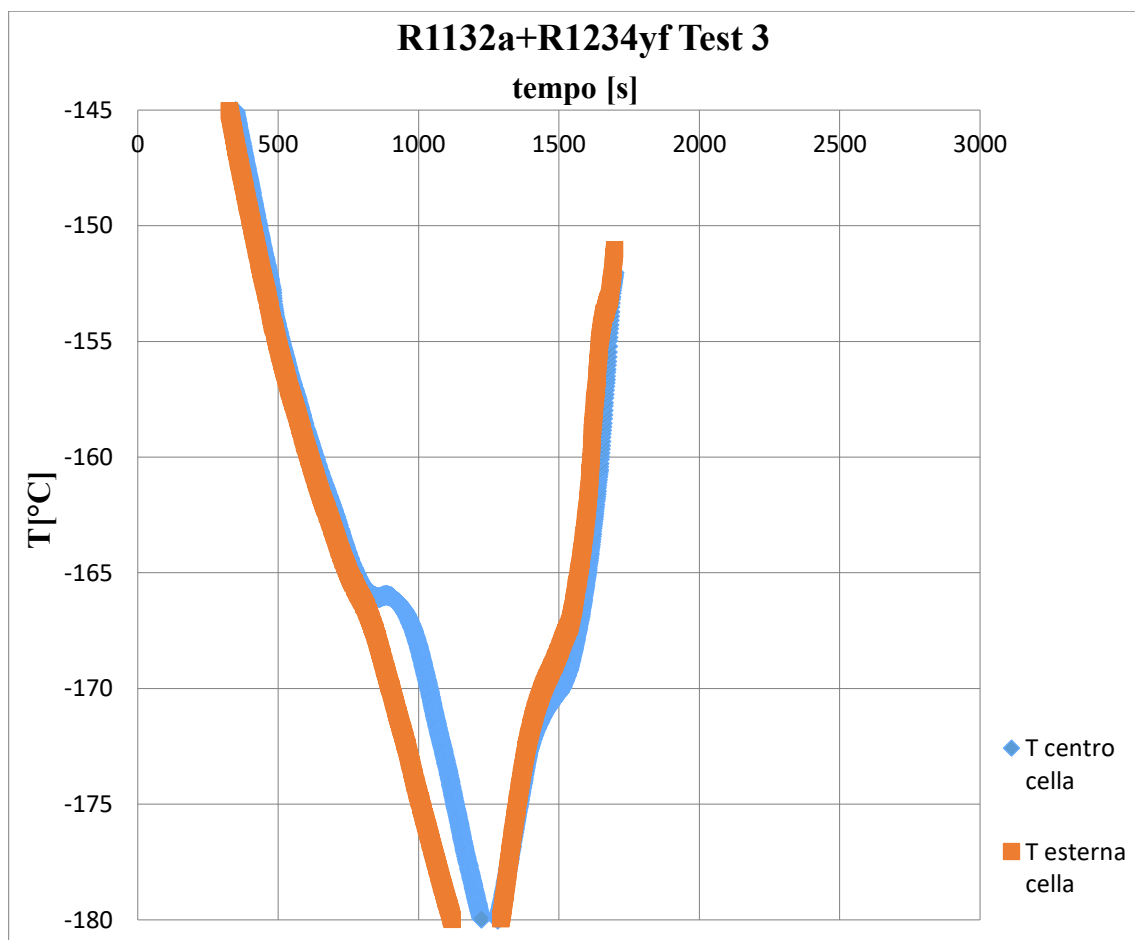


Fig. 3.8 - Grafico dell'andamento della temperatura che definisce il cambio di fase della miscela

MISCELA TEST 7

R1132a	[g]
Massa iniziale bomboletta	438,063
Massa finale bomboletta	440,902
Massa caricata	2,839

Tab. 3.25 - Massa bomboletta R1132a

R1234yf	[g]
Massa iniziale bomboletta	1563,645
Massa finale bomboletta	1575,373
Massa caricata	11,728

Tab. 3.26 - Massa bomboletta R1234yf

Concentrazione	R1132a	R1234yf	Totale
Massa caricata [g]	2,839	11,728	14,567
Peso Molecolare [g/mol]	64,035	104,040	/
w %	19,49%	80,51%	100%
n moli [mol]	0,0443	0,1127	0,1571
x %	28,23%	71,77%	100%

Tab. 3.27 - Concentrazioni finali massa nella cella di misura



Fig. 3.9 - Grafico dell'andamento della temperatura che definisce il cambio di fase della miscela

3.4. MISURA DELLE MISCELE R1132a+R1234ze(E)

Di seguito vengono riportate alcune delle misure effettuate per questa miscela composta dall'R1132a e dall'R1234ze(E), per osservare l'andamento delle temperature che definiscono il cambio di fase.

L'incertezza sperimentale di misura della temperatura è di $\pm 1 K$.

MISCELA TEST 5

R1132a	[g]
Massa iniziale bomboletta	1469,285
Massa finale bomboletta	1476,01
Massa caricata	6,725

Tab. 3.28 - Massa bomboletta R1132a

R1234ze(E)	[g]
Massa iniziale bomboletta	1563,680
Massa finale bomboletta	1568,760
Massa caricata	5,080

Tab. 3.29 - Massa bomboletta R1234ze(E)

Concentrazione	R1132a	R1234ze(E)	Totale
Massa caricata [g]	6,725	5,080	11,805
Peso Molecolare [g/mol]	64,035	104,040	/
$w \%$	56,97%	43,03%	100%
n moli [mol]	0,0816	0,1403	0,1538
$x \%$	68,263%	31,737%	100%

Tab. 3.30 - Concentrazioni finali massa nella cella di misura

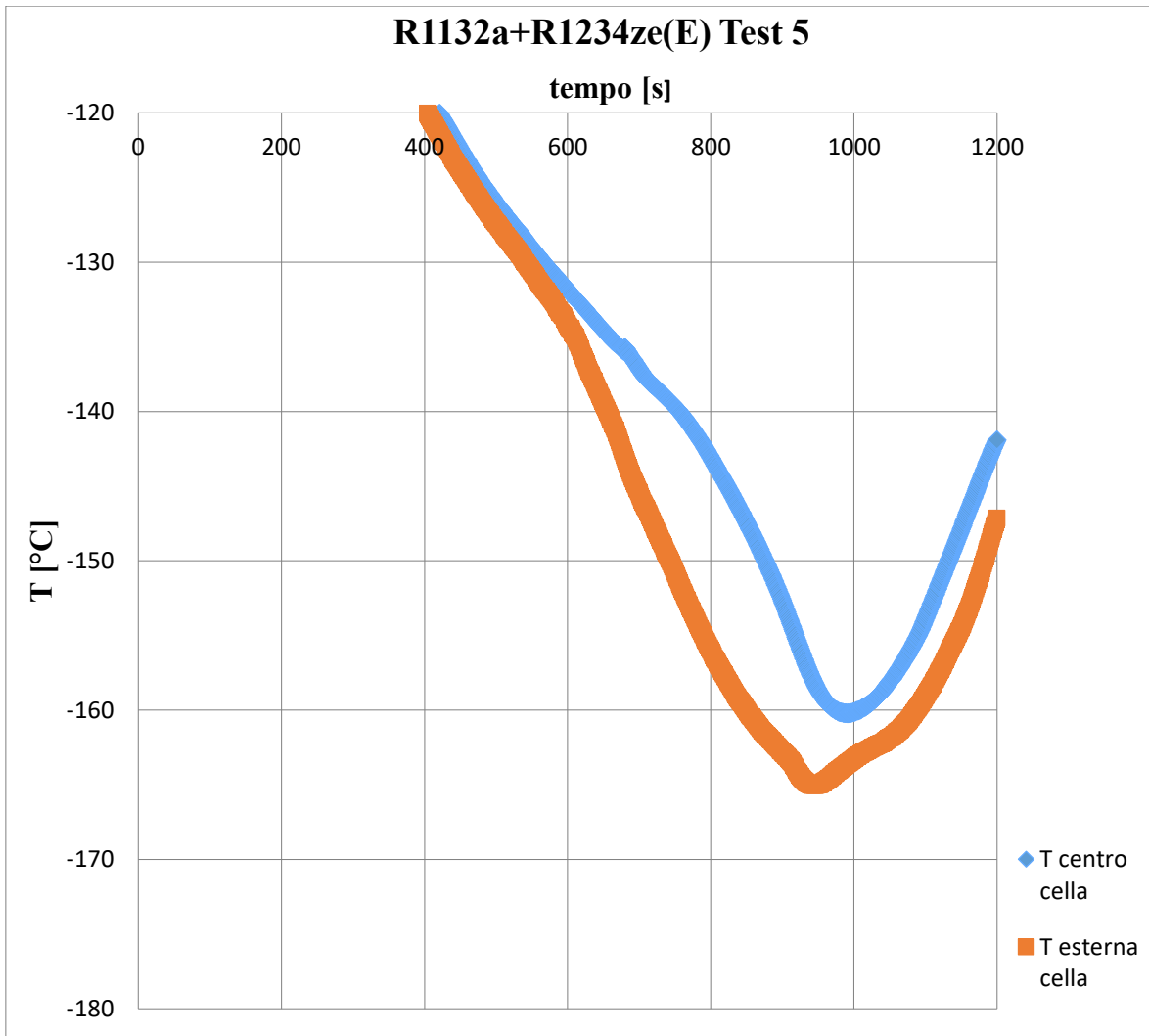


Fig. 3.10 - Grafico dell'andamento della temperatura che definisce il cambio di fase della miscela

MISCELA TEST 6

R1132a	[g]
Massa iniziale bomboletta	1469,285
Massa finale bomboletta	1470,368
Massa caricata	1,083

Tab. 3.31 - Massa bomboletta R1132a

R1234ze(E)	[g]
Massa iniziale bomboletta	208,087
Massa finale bomboletta	214,055
Massa caricata	5,968

Tab. 3.32 - Massa bomboletta R1234ze(E)

Concentrazione	R1132a	R1234ze(E)	Totale
Massa caricata [g]	1,083	5,968	7,050
Peso Molecolare [g/mol]	64,035	104,040	/
w %	15,36%	84,64%	100%
n moli [mol]	0,0169	0,0574	0,0743
x %	22,77%	77,23%	100%

Tab. 3.33 - Concentrazioni finali massa nella cella di misura

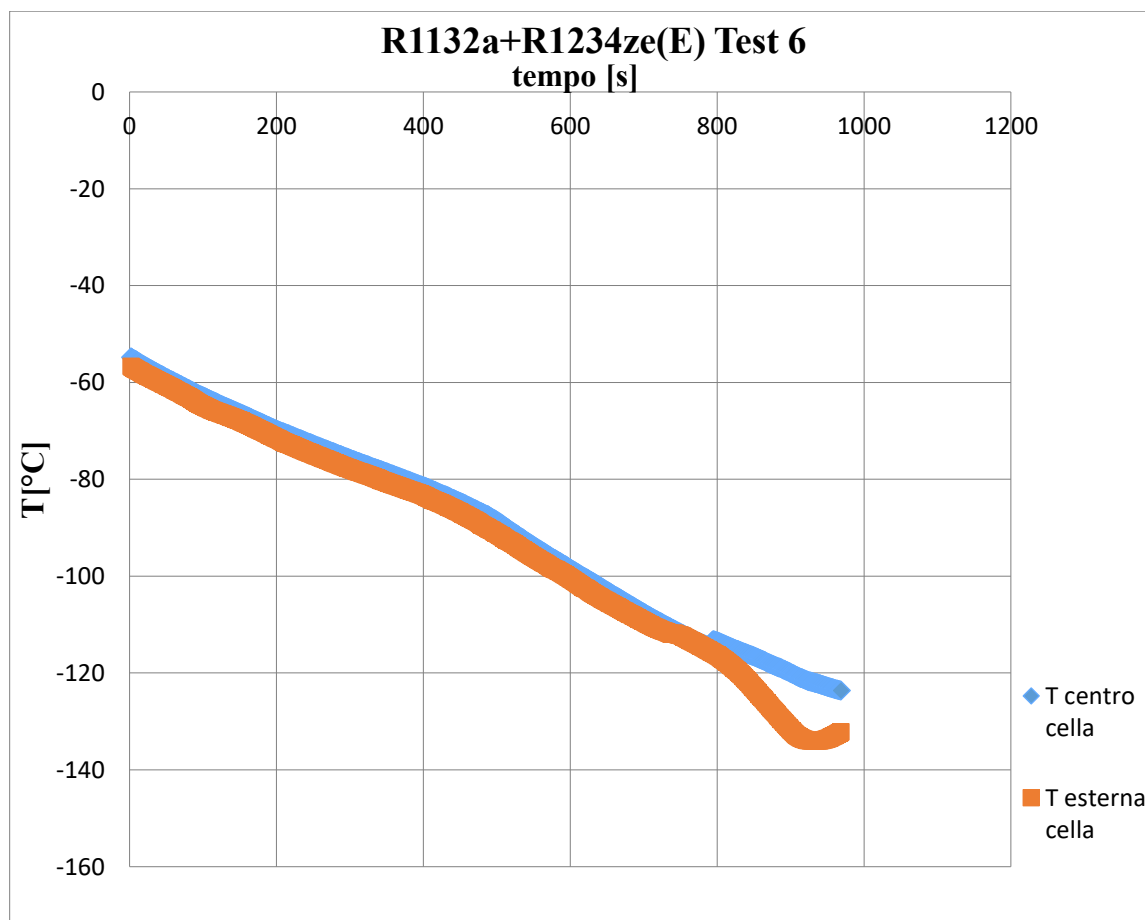


Fig. 3.11 - Grafico dell'andamento della temperatura che definisce il cambio di fase della miscela

MISCELA TEST 11

R1132a	[g]
Massa iniziale bomboletta	208,087
Massa finale bomboletta	210,618
Massa caricata	2,532

Tab. 3.34 - Massa bomboletta R1132a

R1234ze(E)	[g]
Massa iniziale bomboletta	1563,652
Massa finale bomboletta	1568,888
Massa caricata	5,236

Tab. 3.35 - Massa bomboletta R1234ze(E)

Concentrazione	R1132a	R1234ze(E)	Totale
Massa caricata [g]	2,532	5,236	7,768
Peso Molecolare [g/mol]	64,035	104,040	/
w %	32,59%	67,41%	100%
n moli [mol]	0,0395	0,0503	0,0899
x %	44,00%	56,00%	100%

Tab. 3.36 - Concentrazioni finali massa nella cella di misura

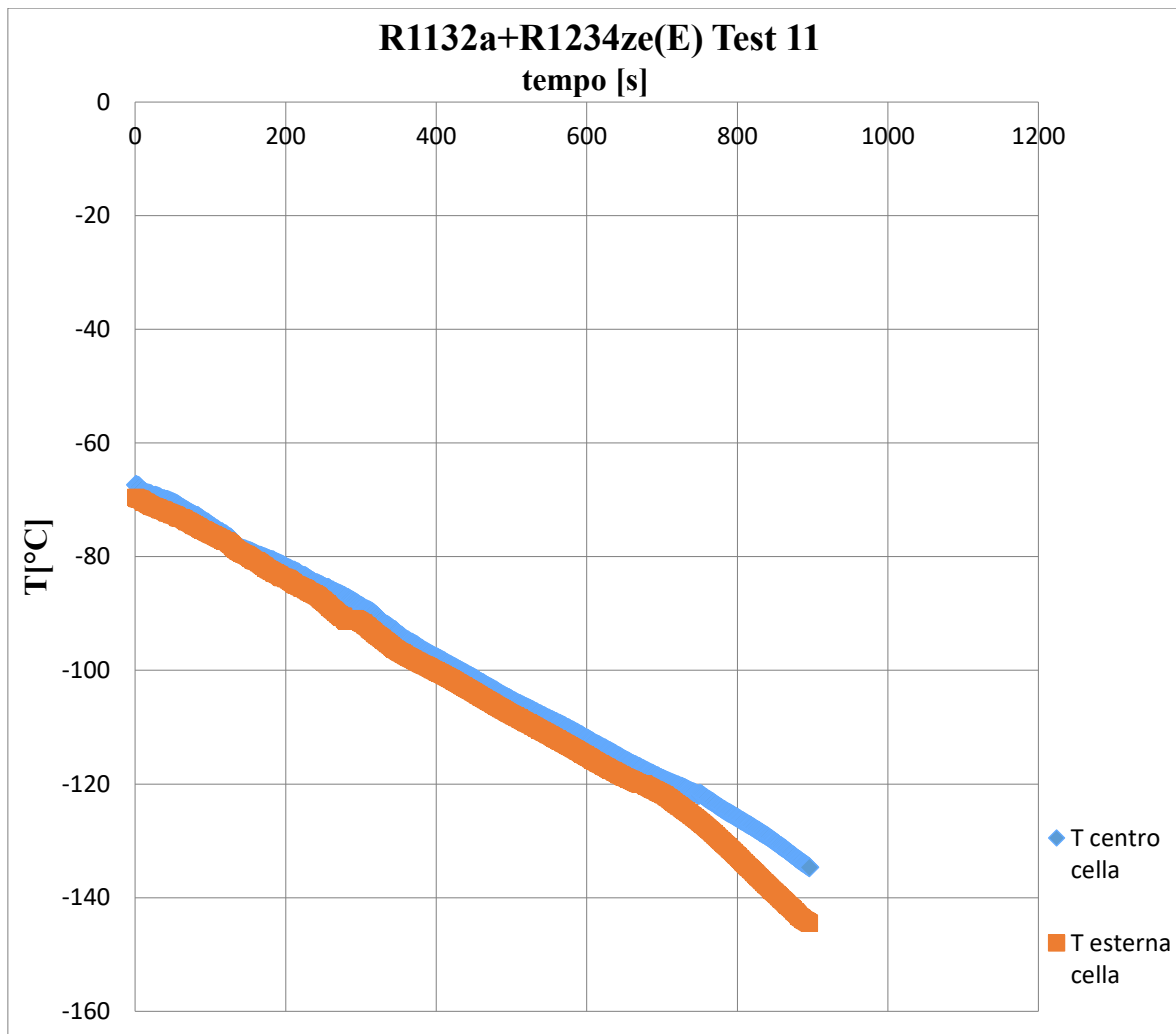


Fig. 3.12 - Grafico dell'andamento della temperatura che definisce il cambio di fase della miscela

3.5. RISULTATI FINALI

In questo paragrafo vengono riportati i risultati ottenuti attraverso le nostre prove, mediante l'utilizzo dell'apparato SLE, delle miscele di refrigeranti a basso impatto ambientale.

Per ognuna delle nostre miscele sono state effettuate più prove a diverse concentrazioni dei due componenti che la costituiscono, così da ottenere un numero sufficienti di punti che sono stati riportati su di un grafico temperatura-concentrazione ($T-x$) per ognuna di esse.

L'andamento dell'equilibrio solido-liquido, delle varie miscele alle diverse concentrazioni, è stato riferito alle curve tracciate utilizzando l'equazione di Schröder.

L'equazione di Schröder ci permette di analizzare il comportamento dei liquidi di un sistema organico con una fase eutettica e una solida formata da componenti puri. Questa equazione descrive la solubilità del soluto solido nel solvente, trascurando la differenza tra la capacità termica del soluto liquido sottoraffreddato e il soluto solido, ed essa può essere scritta come segue:

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

Dove i termini ivi contenuti stanno ad indicare:

- x_i^l = frazione molare del componente i in fase liquida
- γ_i^l = coefficiente d'attività del componente i in fase liquida
- $\Delta_{fus}H_i$ = entalpia di fusione del componente i
- $T_{fus,i}$ = temperatura di fusione del componente i
- T = temperatura assoluta
- R = costante universale dei gas ($8,314472 \frac{Pa \cdot m^3}{mol \cdot K}$)
- ΔH_{trs} = entalpia di transizione del componente i
- $T_{trs,i}$ = temperatura di transizione del componente i

Inizialmente si può ipotizzare che la solubilità del solido è indipendente dal solvente, questo va ad implicare che il coefficiente di attività γ_i^l può essere considerato uguale ad uno, tenendo conto così di un comportamento ideale della miscela.

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

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

Dato che il coefficiente di attività γ_i^l dipende dalla temperatura T e dalla frazione molare, l'equazione viene risolta in maniera iterativa [25].

L'equazione di Schröder è stata assunta come parametro di riferimento per i risultati sperimentali ottenuti ed essi saranno inseriti all'interno di un diagramma temperatura-concentrazione.

Noti i dati presenti in letteratura del punto triplo dei componenti puri e le rispettive entalpie di fusione, si può prevedere il comportamento ideale delle miscele considerando il coefficiente di attività γ unitario.

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

3.5.1. ANALISI DELLA MISCELA R23+R1234yf

Sono stati eseguiti numerosi test su diversi composti di R23+R1234yf, ottenendo così un numero soddisfacente di valori di temperatura per descrivere in maniera accurata i punti in cui iniziano a formarsi i solidi e i punti in cui si trova il sistema completamente solido, in funzione della composizione.

Come detto precedentemente, ci siamo dovuti avvalere dell'equazione di Schröder per venire a conoscenza dell'andamento dell'equilibrio solido-liquido della miscela, per questo dovevamo essere a conoscenza del $\Delta_{fus} H_i$ dei nostri fluidi. In particolare, in queste prove, sono stati presi tali valori per i nostri due componenti:

$$- \Delta_{fus} H_{R23} = 4120 [J/mol]$$

$$- \Delta_{fus} H_{R1234yf} = 4100 [J/mol]$$

Nella tabella successiva vengono riportate tutte le prove effettuate sulla miscela composta da R23+R1234yf, con le rispettive temperature interne ricavate nella modalità di raffreddamento con un'incertezza di $\pm 1 K$.

N. test	x_1	T_{f_c} [K]
R23	1,0000	118,5
R1234yf	0,0000	120,9
test 1	0,3527	109,2
test 2	0,7226	109,2
test3	0,4943	105,5
test 4	0,3843	108,3
test 5	0,5597	105,9
test 6	0,2627	112,7
test 8	0,1976	114,2
test 11	0,1528	115,4
test 12	0,8089	111,9
test 13	0,5233	105,1

Tab. 3.37 – Misure SLE della miscela R23+R1234yf

- x_1 : frazione molare
- T_{f_c} [K] : temperatura di cambio di fase ricavata durante la modalità di raffreddamento

I risultati dell'equilibrio solido-liquido del sistema studiato mostrano un accordo generale con la previsione fornita dall'equazione di Schröder, fornendo delle deviazioni generalmente entro i 2-3 K.

Le prove dalle quali è stata ricavata la temperatura di solidificazione al variare della concentrazione dei componenti della miscela sono state riportate sul grafico T-x [Fig. 3.13]. Attraverso questi test è stato possibile ricavare il punto eutettico stimato a una temperatura pari a $T = 105,1$ K, corrispondente alla frazione molare di R23, x_1 , di circa 0,5233.

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

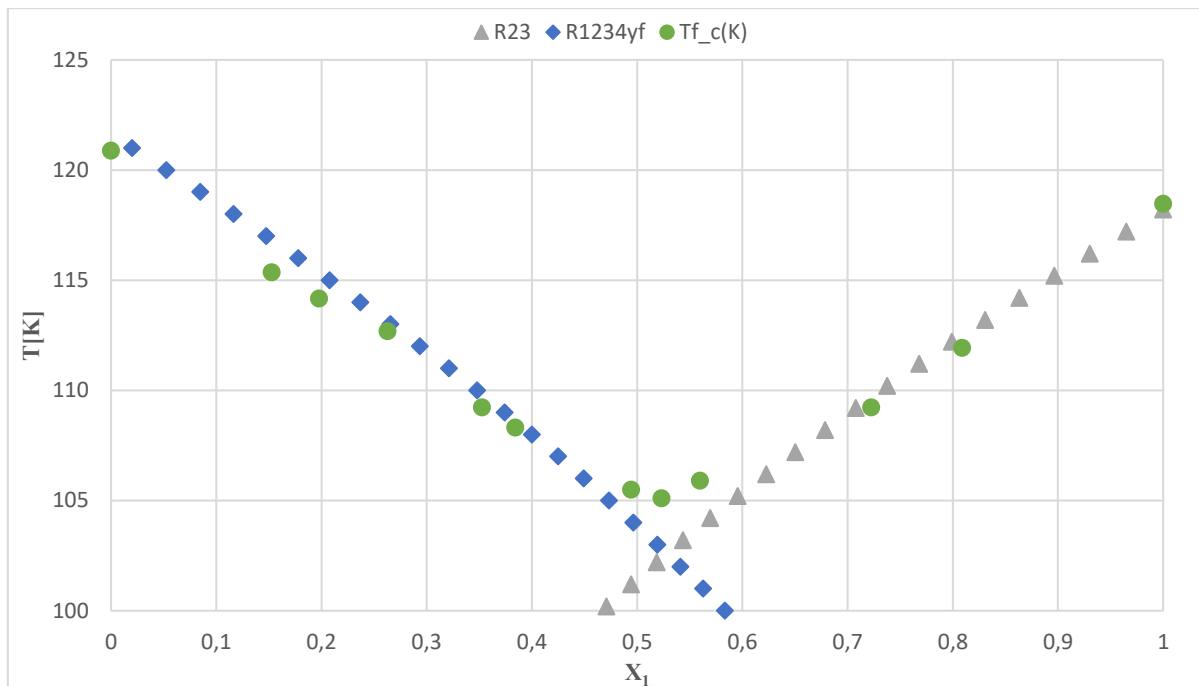


Fig. 3.13 – Grafico temperatura-concentrazione della miscela R23+R1234yf

◆ - temperatura di cambio di fase dell' R1234yf in funzione della frazione molare, ricavata mediante l'utilizzo dell'equazione di Schröder

▲ - temperatura di cambio di fase dell'R23 in funzione della frazione molare, ricavata mediante l'utilizzo dell'equazione di Schröder

3.5.2. ANALISI DELLA MISCELA CO₂+R1132a

Anche per il sistema binario costituito da CO₂+R1132a sono stati eseguiti numerosi test al fine di ottenere un numero soddisfacente di valori di temperatura, in funzione della composizione, per descrivere in maniera accurata i punti in cui si ha l'inizio della formazione di cristalli solidi e i punti in cui il sistema diviene completamente solido.

Con l'impiego dell'equazione di Schröder siamo risaliti all'andamento dell'equilibrio solido-liquido attraverso l'utilizzo di questi valori di $\Delta_{fus}H_i$:

- $\Delta_{fus}H_{CO_2} = 9020 [J/mol]$
- $\Delta_{fus}H_{R1132a} = 5400 [J/mol]$

Nella tabella successiva vengono riportate tutte le prove effettuate sulla miscela composta da R23+R1234yf con le rispettive temperature interne ricavate nella modalità di raffreddamento, con un'incertezza di $\pm 1 K$.

N. test	x_1	$T_{f_c} [K]$
CO ₂	1,0000	216,6
R1132a	0,0000	111,6
test 1	0,5336	190,7
test 2	0,7893	209,0
test 4	0,6649	197,5
test 6	0,4373	186,5
test 7	0,7006	203,5
test 8	0,8652	213,3
test 11	0,3105	174,0
test 12	0,1976	166,3
test 13	0,9547	213,4

Tab. 3.38 – Misure SLE della miscela CO₂+R1132a

- x_1 : frazione molare
- $T_{f_c} [K]$: temperatura di cambio di fase ricavata durante la modalità di raffreddamento

I risultati dell'equilibrio solido-liquido del sistema studiato mostrano un accordo generale con la previsione fornita dall'equazione di Schröder, fornendo delle deviazioni generalmente entro i 2-3 K.

Le prove dalle quali è stata ricavata la temperatura di solidificazione al variare della concentrazione dei componenti della miscela sono state riportate sul grafico T-x [Fig. 3.14]. Il sistema binario composto da CO₂+R1132a tra i vari analizzati, è stato quello che ha presentato le maggiori problematiche durante le nostre prove, in quanto ci si è resi conto che con una massa di CO₂ inferiore ai 7 grammi non si riuscivano ad osservare dei cambi di pendenza della curva di raffreddamento soddisfacenti, per tale motivo questo composto ha richiesto un numero maggiore di prove.

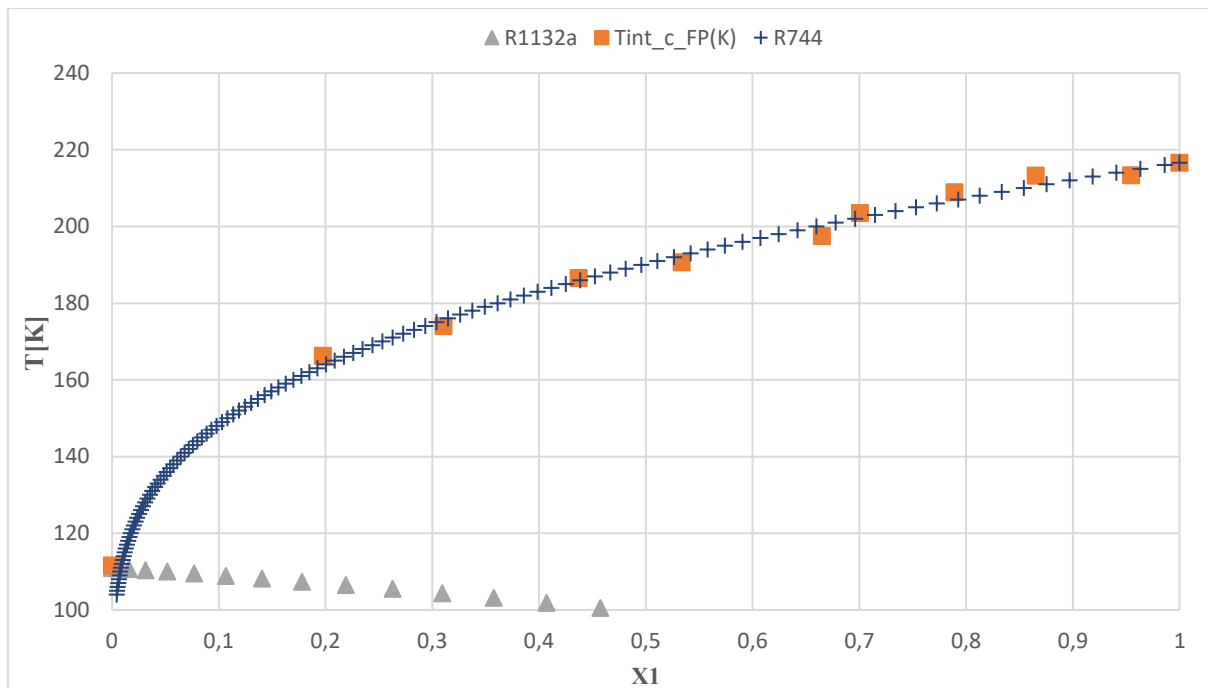


Fig. 3.14 – Grafico temperatura-concentrazione della miscela CO₂+R1132a

▲ - temperatura di cambio di fase dell'R1132a in funzione della frazione molare, ricavata mediante l'utilizzo dell'equazione di Schröder

+ - temperatura di cambio di fase della CO₂ (R744) in funzione della frazione molare, ricavata mediante l'utilizzo dell'equazione di Schröder

3.5.3. ANALISI DELLA MISCELA R1132a+R1234yf

In questa sezione vengono analizzati i risultati ottenuti dalle prove effettuate sul sistema binario composto da R1132a+R1234yf. Anche in questo caso sono state eseguite molteplici prove al fine di ottenere un numero soddisfacente di valori di temperatura per descrivere accuratamente i punti in cui iniziano a formarsi i cristalli solidi.

Per quanto riguarda i valori di $\Delta_{fus}H_i$ immessi all'interno dell'equazione di Schröder, abbiamo:

- $\Delta_{fus}H_{R1132a} = 5400 [J/mol]$
- $\Delta_{fus}H_{R1234yf} = 4100 [J/mol]$

Nella [Tab. 3.39] vengono riportate tutte le prove effettuate sulla miscela composta da R1132a+R1234yf con le rispettive temperature interne ricavate nella modalità di raffreddamento, con un'incertezza di ± 1 K.

N. test	x_1	T_{f_c} [K]
R1132a	1,0000	111,6
R1234yf	0,0000	120,8
test 1	0,5239	100,8
test 2	0,2157	113,4
test 3	0,8512	107,2
test 4	0,5908	103,2
test 5	0,3775	107,4
test 6	0,7010	103,5
test 7	0,2823	111,9
test 8	0,1474	116,6

Tab. 3.39 – Misure SLE della miscela R1132a+R1234yf

- x_1 : frazione molare
- T_{f_c} [K] : temperatura di cambio di fase ricavata durante la modalità di raffreddamento

I risultati dell'equilibrio solido-liquido del sistema studiato mostrano un accordo generale con la previsione fornita dall'equazione di Schröder, fornendo delle deviazioni generalmente entro i 2-3 K.

Le prove dalle quali è stata ricavata la temperatura di solidificazione al variare della concentrazione dei componenti della miscela sono state riportate sul grafico T-x [Fig. 3.15]. Attraverso questi test è stato possibile ricavare il punto eutettico stimato a una temperatura pari a $T = 100,8$ K, corrispondente alla frazione molare di R1132a, x_1 , di circa 0,5239.

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

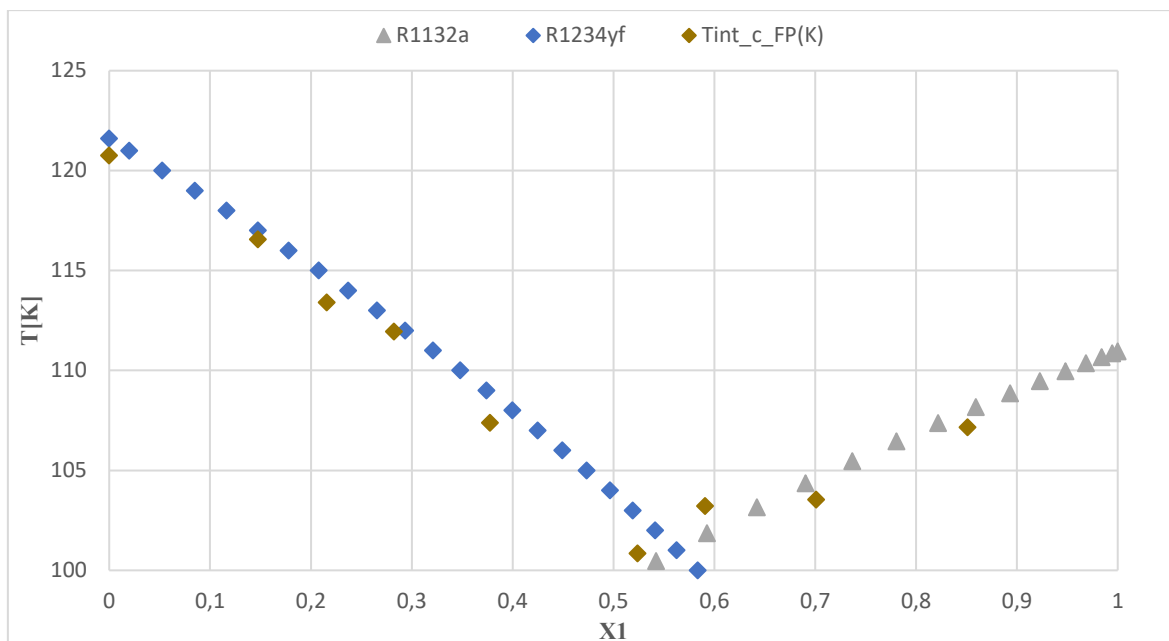


Fig. 3.15 – Grafico temperatura-concentrazione della miscela R1132a+R1234yf

▲ - temperatura di cambio di fase dell'R1132a in funzione della frazione molare, ricavata mediante l'utilizzo dell'equazione di Schröder

◆ - temperatura di cambio di fase dell'R1234yf in funzione della frazione molare, ricavata mediante l'utilizzo dell'equazione di Schröder

3.5.4. ANALISI DELLA MISCELA R1132a+R1234ze(E)

Infine, in questo ultimo paragrafo, andiamo ad osservare i risultati ottenuti dall'analisi delle prove effettuate sul sistema binario composto da R1132a+R1234ze(E). Anche per quest'ultima miscela è stato effettuato un numero soddisfacente di prove, ottenendo un numero adeguato di valori di temperatura per descrivere i punti in cui iniziano a formarsi i cristalli solidi.

I valori immessi all'interno dell'equazione di Schröder sono i seguenti:

- $\Delta_{fus}H_{R1132a} = 5400 \text{ [J/mol]}$
- $\Delta_{fus}H_{R1234ze(E)} = 7890 \text{ [J/mol]}$

Nella [Tab. 3.40] vengono riportate tutte le prove effettuate sulla miscela composta da R1132a+R1234yf con le rispettive temperature interne ricavate nella modalità di raffreddamento, con un'incertezza di $\pm 1 \text{ K}$.

N. test	x_1	T_{f_c} [K]
R1132a	1,0000	111,6
R1234ze(E)	0,0000	169,4
test 2	0,5990	145,0
test 3	0,7898	129,4
test 4	0,3676	155,9
test 5	0,6826	137,4
test 6	0,2277	159,9
test 10	0,1285	163,8
test 11	0,4400	151,4

Tab. 3.40 – Misure SLE della miscela R1132a+R1234ze(E)

- x_1 : frazione molare
- T_{f_c} [K] : temperatura di cambio di fase ricavata durante la modalità di raffreddamento

I risultati dell'equilibrio solido-liquido del sistema studiato mostrano un accordo generale con la previsione fornita dall'equazione di Schröder, fornendo delle deviazioni generalmente entro i 2-3 K.

Le prove dalle quali è stata ricavata la temperatura di solidificazione al variare della concentrazione dei componenti della miscela sono state riportate sul grafico T-x [Fig. 3.16].

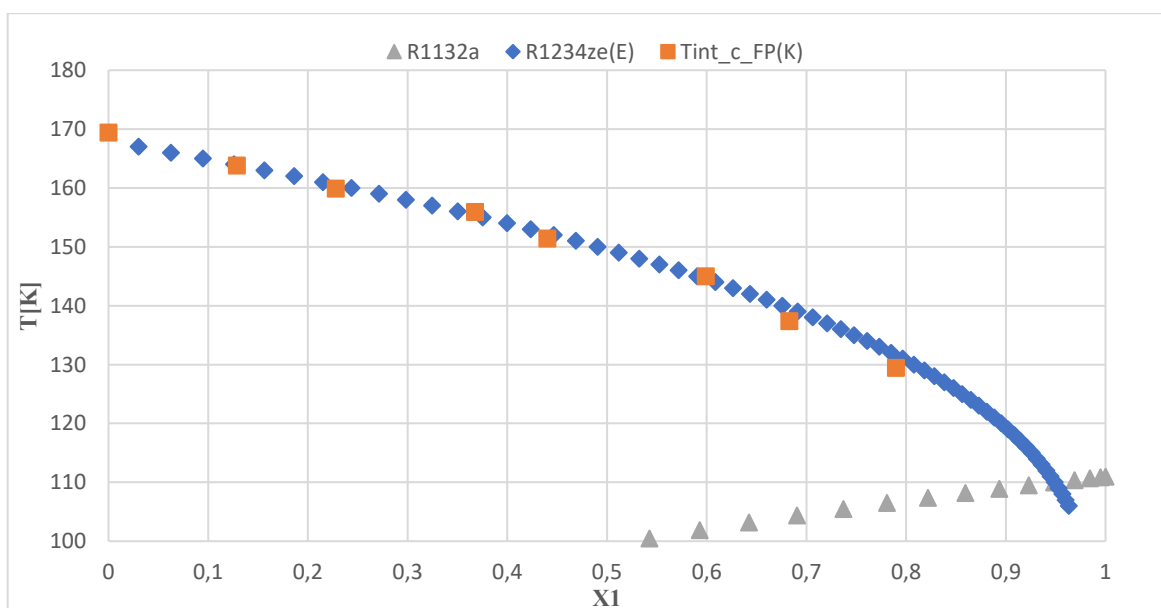


Fig. 3.16 – Grafico temperatura-concentrazione della miscela R1132a+R1234ze(E)

▲ - temperatura di cambio di fase dell'R1132a in funzione della frazione molare, ricavata mediante l'utilizzo dell'equazione di Schröder

◆ - temperatura di cambio di fase dell'R1234ze(E) in funzione della frazione molare, ricavata mediante l'utilizzo dell'equazione di Schröder

CONCLUSIONI

Lo studio presentato in questa tesi si inserisce in un ampio processo di ricerca e sviluppo effettuato dal Dipartimento di Ingegneria Industriale e Scienze Matematiche dell'Università Politecnica delle Marche, con lo scopo di favorire la sperimentazione di nuove miscele di fluidi refrigeranti al fine di sostituire i refrigeranti tradizionali dagli impianti frigoriferi in modo da aver un minor impatto ambientale. Per andare ad individuare, per ogni concentrazione, la zona eutettica e conoscere così, fin dove è possibile spingersi verso le basse temperature, ci si è serviti dell'apparato di misura SLE.

Le miscele analizzate sono le seguenti: R23+R1234yf, CO₂+R1132a, R1132a+R1234yf, R1132a+R1234ze(E).

Le miscele sono state analizzate in presenza dell'agitatore acceso, per verificare i benefici derivanti da una migliore omogeneità dei sistemi binari caricati all'interno della cella di misura. Il moto del miscelatore influisce positivamente sull'unione dei due fluidi, evitando così possibili errori di misura, ma allo stesso tempo, probabilmente, costituisce un elemento di disturbo per la formazione dei primi cristalli di solido, quando la temperatura è prossima a quella di solidificazione.

Le prove, dalle quali si è ottenuta la temperatura del punto di solidificazione delle varie miscele al variare della concentrazione dei componenti della stessa, sono state riportate su di un grafico temperatura-concentrazione. Nello stesso grafico sono state tracciate le curve attraverso l'utilizzo dell'equazione di Schröder, che esprime il comportamento ideale della miscela, assumendo il coefficiente di attività γ pari a uno.

Le deviazioni tra i dati sperimentali e i valori previsti dall'equazione di Schröder sono state generalmente all'interno di un range di 2-3 K, confermando così che il modello è in grado di rappresentare correttamente l'andamento dell'equilibrio solido-liquido delle miscele analizzate.

BIBLIOGRAFIA

- [1] “I gas refrigeranti in Italia impatto ambientale, quantitativi, gestione e recupero degli F-gas nel nostro Paese” www.legambiente.it;
- [2] [Nascita, storia e normative gas refrigeranti \(interfred.it\)](http://interfred.it)
- [3] G. Di Nicola, Dispense del corso di tecnica del freddo; [Designazione e classificazione refrigeranti \(interfred.it\)](http://interfred.it); B. Van Horn, “A primer on HFOs. Hydrofluoro-olefins. Low-GWP Refrigerants, Ashrae Winter Conference, Las Vegas (NV), January 30, 2011.
- [4] Samira Benhadid-Dib, Ahmed Benzaoui, “Refrigerants and their environmental impact Substitution of hydro chlorofluorocarbon HCFC and HFC hydro fluorocarbon. Search for an adequate refrigerant” Energy Procedia 18 (2012) 807-816.
- [5] [Buco dell ozono: definizione, cause e conseguenze del fenomeno \(informazioneambiente.it\); section8.pdf \(noaa.gov\)](http://informazioneambiente.it)
- [6] [NASA's GISS Releases Data Showing 2011 was Ninth-Warmest Year on Record \(scitechdaily.com\)](http://scitechdaily.com)
- [7] [effetto serra \(ecoage.it\)](http://ecoage.it)
- [8] Pavel Makhnatch, Rahmatollah Khodabandeh; [The Role of Environmental Metrics \(GWP, TEWI, LCCP\) in the Selection Of Low GWP Refrigerant - ScienceDirect](http://ScienceDirect), in “Energy Procedia 61 (2014) 2460-2463”.
- [9] [Che cos'è l'IPCC? - Eniscuola](http://eniscuola.it)
- [10] [Il Protocollo di Montreal | Ministero della Transizione Ecologica \(mite.gov.it\)](http://mite.gov.it)
- [11] [Protocollo di Kyoto: l'accordo internazionale per contrastare il cambiamento climatico - Rete Clima](http://reteclima.it)
- [12] [Cosa prevede l'Accordo di Parigi sul clima, come è nato e chi lo sostiene - LifeGate](http://lifegate.it)
- [13] [Kigali, approvato l'emendamento al Protocollo di Montreal | Ministero della Transizione Ecologica \(mite.gov.it\)](http://mite.gov.it)

- [14] [L'azione per il clima dell'UE e il Green Deal europeo \(europa.eu\)](#)
- [15] [Il Decreto clima diventa Legge! I 10 punti principali della prima misura italiana contro i cambiamenti climatici - greenMe](#)
- [16] [gas refrigerante r23, r23 gas, recupero gas r23, vendita gas refrigeranti \(f-gas.it\); HFC IdroFluoroCarburi \(interfred.it\)](#)
- [17] [R23 — CoolProp 6.4.1 documentation](#)
- [18] [Le prime tracce di HFO in ATMOSFERA - ZeroSottoZero; Prodotto refrigerante HFO-1234yf \(admin.ch\)](#)
- [19] [R1234yf — CoolProp 6.4.1 documentation](#)
- [20] G. Di Nicola, Dispense del corso di tecnica del freddo; [HFO IdroFluoroOlefine \(interfred.it\)](#); Sebastiano Tomassetti, Giovanni Di Nicola, Chieko Kondou “Triple point measurement for new low-global-warming-potential refrigerants: hydro-fluoro-olefins, hydro-chloro-fluoro-olefins, and trifluoriodomethane”, in “International Journal of Refrigeration”.
- [21] [R1234ze\(E\) — CoolProp 6.4.1 documentation](#)
- [22] Sebastiano Tomassetti, Giovanni Di Nicola, Chieko Kondou “Triple point measurement for new low-global-warming-potential refrigerants: hydro-fluoro-olefins, hydro-chloro-fluoro-olefins, and trifluoriodomethane”, in “International Journal of Refrigeration”; Sebastiano Tomassetti, Giovanni Di Nicola “Saturated pressure and vapor-phase pvT measurements of 1,1-difluoroethene (R1132a)”, in “Fluid Phase Equilibria 533 (2021) 112939”.
- [23] [Gas CO2 - Anidride carbonica \(interfred.it\)](#); Giovanni Di Nicola, Giuliano Giuliani, Fabio Polonara, Roman Stryjek “Blends of carbon dioxide and HFC sas working fluid for the low-temperature circuit in cascade refrigerating systems”, in “International Journal of Refrigeration” Volume 28, Issue 2, March 2005.
- [24] [CarbonDioxide — CoolProp 6.4.1 documentation](#)

[25] Sebastiano Tomassetti, Gianluca Coccia, Mariano Pierantozzi, Giorgio Passerini, Giovanni Di Nicola, “Solid–liquid equilibria for the R32 + R1234ze(E) binary system”, in “International Journal of Refrigeration 107 (2019) 128-134”.

[26] [USB TC-08 Data Sheet \(rs-online.com\)](#)