



UNIVERSITÀ POLITECNICA DELLE MARCHE

FACOLTÀ DI INGEGNERIA

Corso di Laurea Triennale in Ingegneria Gestionale

**MISURAZIONE DELLE PROPRIETÀ TERMODINAMICHE DI
MISCELE DI REFRIGERANTI CON BASSO POTENZIALE DI
RISCALDAMENTO GLOBALE**

**MEASUREMENT OF THE THERMODYNAMIC PROPERTIES OF
REFRIGERANT MIXTURES WITH LOW GLOBAL WARMING
POTENTIAL**

Relatore:

Ing. Sebastiano Tomassetti

Tesi di Laurea di:

Giulio Rita

A.A 2023/2024

Ai miei Genitori,

Indice

Introduzione	1
1. Capitolo 1 – I refrigeranti e l’ambiente	
1.1. Classificazione dei gas refrigeranti.....	2
1.2. Impatto ambientale.....	8
1.2.1. Il Buco dell’Ozono.....	9
1.3. Indici di impatto ambientale.....	12
1.4. Protocolli e direttive europee.....	14
1.5. Proprietà termodinamiche dei fluidi HFC.....	15
1.6. Proprietà termodinamiche dei fluidi HFO.....	18
1.7. Proprietà termodinamiche del fluido R744	20
2. Capitolo 2 – Apparato di Misura SLE	
2.1. Sistema di raffreddamento dell’apparato SLE.....	26
2.2. Sistema di riscaldamento dell’apparato SLE.....	30
2.3. Il fluido di raffreddamento: Azoto Liquido.....	31
2.3.1. Coibentazione.....	31
2.4. Circuito dell’aria compressa.....	31

2.4.1. Regolazione e controllo del flusso d'aria.....	33
2.5. Procedimento per la carica dell'impianto.....	36
2.6. Incertezza Sperimentali.....	37

3. Capitolo 3 – Apparato di Misura Isocorico

3.1 Bagni termostatici.....	41
3.2 Fluidi termostatici.....	42
3.3 Celle di misura.....	42
3.4 Sistema di agitazione del bagno termostatico.....	44
3.5 Pompa magnetica di ricircolo.....	46
3.6 Sistema di regolazione termica.....	47
3.7 Sistema acquisizione dati.....	48
3.8 Il controllo della temperatura.....	49
3.9 Il controllo PID.....	52
3.10 Il software di gestione.....	55
3.11 La misura della pressione.....	57
3.12 Calibrazione del misuratore della pressione.....	61
3.13 Procedura per la carica dell'impianto.....	64

4. Capitolo 3 – Risultati sperimentali

APPARATO SLE.....	67
4.1. Misura della CO ₂	67

4.2. Misura del fluido:R469A.....	68
4.3. Misura del fluido:R473A.....	69
APPARATO ISOCORICO.....	70
4.4. Misura della miscela:R1234yf+R1243zf+R600a.....	71
CONCLUSIONI.....	75
BIBLIOGRAFIA.....	76

INTRODUZIONE

La finalità di questa ricerca sperimentale è lo studio delle proprietà termodinamiche di miscele di refrigeranti innovative a basso potenziale globale di riscaldamento (global warming potential, GWP). Tali miscele sono combinazioni di fluidi refrigeranti studiate in modo tale da aver un minor impatto ambientale. Perciò lo scopo principale è quello di rimpiazzare le miscele che oggi sono utilizzate, con altre che hanno caratteristiche più vantaggiose dal punto di vista ambientale.

In questo studio vengono misurate le temperature di solidificazione di miscele di refrigeranti proposte come possibili alternative a basso impatto ambientale per le applicazioni ad ultra-bassa temperatura.

Per compire queste misure, è stato utilizzato un apparato in grado di portare a solidificazione i refrigeranti in esame e monitorare la pressione e la temperatura attraverso trasduttori.

Inoltre, sono misurate le proprietà termodinamiche pressione-volume specifico-temperature di una miscela ternaria a basso GWP proposta per le pompe di calore per la climatizzazione residenziale. Queste misure sono state effettuate attraverso un apparato che realizza misure della pressione di una massa nota di fluido, all'interno di una cella a volume costante (isocorica), al variare della temperatura.

Numerosi ricercatori di tutto il mondo sono alla ricerca di refrigeranti che hanno un basso GWP, in quanto i refrigeranti attualmente utilizzati come gli idrofluorocarburi (HFC) sono fluidi chimicamente inerti che contribuiscono in modo significativo all'aumento dell'effetto serra quando sono immessi in atmosfera.

Attualmente i refrigeranti hanno un notevole impiego come nella refrigerazione o più comunemente nei condizionatori e pompe di calore, per tale motivo urge il bisogno di limitare i loro effetti che causano il surriscaldamento globale.

CAPITOLO 1

I REFRIGERANTI E L'AMBIENTE

1.1. Classificazione dei gas refrigeranti

La designazione dei refrigeranti riconosciuta a livello internazionale si fonda sullo standard 34 dell'ANSI/ASHRAE, pubblicato nel 2001: "Designazione e classificazione di sicurezza dei refrigeranti". [1]

I refrigeranti si dividono in quattro grandi categorie: CFC, HCFC, HFC, HFO. [2]

CFC (cloro-fluoro-carburi)

I Gas Refrigeranti CFC, sono stati utilizzati per lungo tempo fino agli anni '90.

Difatti, sono formati, come indica la sigla da 3 elementi: cloro, fluoro e carburi.

In particolare, il fluoro e il cloro, legandosi insieme creano una molecola, che una volta rilasciata nell'atmosfera, ha bisogno di anni ed anni per dissolversi.

Proprio per questo motivo, sono stati banditi, poiché il cloro reagisce con l'ozono presente nell'aria e ne riduce la quantità.

Questa reazione, ha come conseguenza quello che ormai comunemente è definito come aumento del Buco nell'ozono.

HCFC (idro-cloro-fluoro-carburi)

L'HCFC è simile al precedente ma con l'aggiunta di atomi di idrogeno.

Infatti, l'aggiunta di idrogeno all'interno della formula, fa sì che gli HCFC, siano meno stabili e che quindi possano scomparire e dividersi nell'aria prima di raggiungere lo strato di atmosfera in cui c'è l'ozono.

Il loro utilizzo è stato consentito fino al 2014 e fanno parte di questa categoria i gas: R22, R408A e R409A.

Rispetto a quelli precedenti, sono gas che hanno un ridotto potere ozono-lesivo.

Infatti, sono stati creati appositamente per sostituire i Gas CFC.

HFC (idro-fluoro-carburi)

L'eliminazione completa del cloro dalla composizione dei gas refrigeranti ha portato alla nascita degli idrofluorocarburi (HFC), gas refrigeranti che hanno effetto nullo per quanto riguarda il buco dell'ozono. Tuttavia anche tali fluidi non sono perfettamente eco-compatibili, in quanto la loro liberazione in atmosfera contribuisce ad aumentare l'effetto di surriscaldamento della Terra (effetto serra). Per tale ragione già si prospetta una graduale loro eliminazione, soprattutto in quegli impianti dove possono

essere sostituiti da altre tipologie di refrigeranti meno inquinanti (ossia che presentano un valore del GWP molto più basso). Oggigiorno i gas refrigeranti HFC trovano maggior impiego come componenti di miscele. L'opportuno dosaggio di più fluidi HFC (ed eventualmente anche insieme agli idrocarburi) permette di ottenere determinati composti che posseggono le caratteristiche termodinamiche necessarie a sostituire i refrigeranti CFC ed HCFC negli impianti esistenti.

HFO (idro-fluoro-olefine)

I refrigeranti HFO sono una famiglia di refrigeranti derivati dall'etilene e dal propilene.

Sono composti, come gli HFC, da idrogeno, fluoro e carbonio.

In virtù della loro struttura chimica sono sostanze che risultano essere instabili una volta rilasciate in atmosfera e che quindi si decompongono rapidamente. A differenza dei refrigeranti HFC, perciò, non si accumulano in atmosfera e provocano un effetto serra molto basso.

Poiché solitamente non contengono cloro non provocano nemmeno danni all'ozono atmosferico.

Abbiamo appena visto le principali suddivisioni dei refrigeranti, scendendo nel particolare questi fluidi sono composti da una sigla che si compone da un prefisso e un suffisso.

Il suffisso è un numero il cui significato è diverso a seconda che il refrigerante sia un fluido puro, una miscela, un composto organico o un composto inorganico.

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

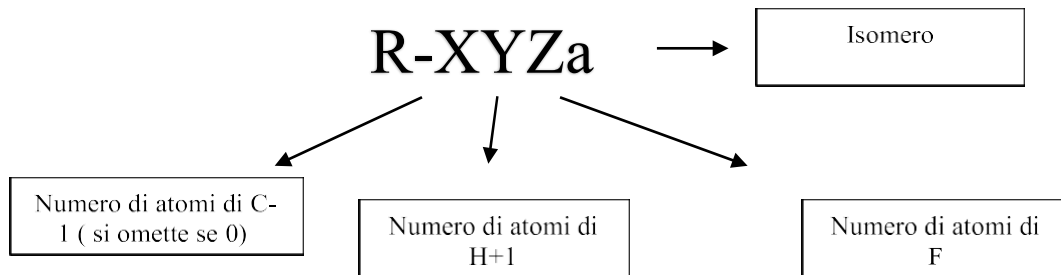


Fig. 1.1 – Nomenclatura dei refrigeranti derivati del metano, etano, propano.

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

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

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

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

Per determinare il numero degli atomi di cloro presenti, è necessario sottrarre la somma degli atomi di fluoro, di bromo e di idrogeno dal numero totale di atomi che sono legati chimicamente al carbonio. Essi sono in numero di 4 nei derivati del metano (CH₄) e 6 nei derivati dell'etano (C₂H₆).

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

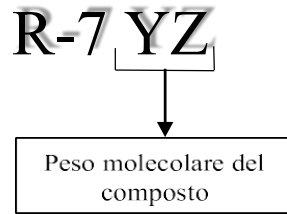


Fig. 1.2 – Nomenclatura composti inorganici

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

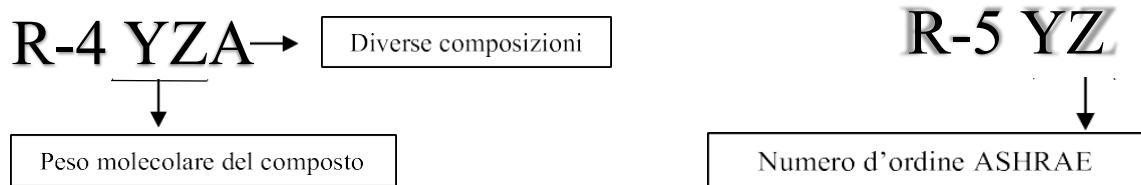


Fig. 1.3 – Nomenclatura miscele zeotrope e azeotrope

Dopo aver fatto una classificazione generale dei diversi refrigeranti possiamo classificarli in base alle proprietà. Per quanto riguarda i requisiti ambientali, questi si dividono in due categorie: di tipo globale e di tipo locale. Nei requisiti di tipo globale troviamo:

- Ozone Depletion Potential
- Global Warming Potential

- Total Equivalent Warming Impact

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

I requisiti di tipo locale si dividono in due categorie:

- Tossicità
- Infiammabilità

Il rischio tossicologico di un refrigerante viene quantificato nei "limiti di esposizione" che sono la massima concentrazione in volume e in aria ritenute "non pericolose". Il limite di esposizione professionale (TLV, TWA) è il valore medio nel tempo della concentrazione alla quale quasi tutti gli operatori possono essere esposti senza danni, giorno dopo giorno, ad un normale ritmo lavorativo di otto ore giornaliere e quaranta ore settimanali.

I refrigeranti si dividono in due classi di tossicità:

- **Classe A:** refrigeranti per i quali non è rilevata tossicità a concentrazioni ≤ 400 ppm
- **Classe B:** refrigeranti per i quali risulta evidenza di tossicità a concentrazioni ≤ 400 ppm

Per quanto riguarda l'infiammabilità di un refrigerante si definisce il "limite inferiore di infiammabilità" (LFL), che indica la concentrazione minima di refrigerante che è in grado di propagare la fiamma attraverso una miscela omogenea di fluido frigorifero ed aria, in determinate condizioni di temperatura e pressione. I refrigeranti si dividono in tre livelli di infiammabilità indicati con numeri che vanno da "1" per il non infiammabile a "3" per l'altamente infiammabile:

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

Quindi una sigla tipo "A2" sta indicare che siamo di fronte ad un refrigerante non tossico ed infiammabile.

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

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

1.2. Impatto ambientale

Negli ultimi decenni l'impatto ambientale dei refrigeranti sta diventando un problema sempre più rilevante; infatti, la responsabilità di questi fluidi nella distruzione dello strato di ozono e l'aumento dell'effetto serra è oramai ben nota. Spinto dalle sempre più stringenti normative internazionali ambientali, il settore della refrigerazione sta cercando da più di 20 anni di trovare una soluzione a tali problemi, ricercando fluidi con composizione non dannosa per l'ambiente. C'è stata una graduale eliminazione dei refrigeranti con effetti nocivi, come i clorofluorocarburi (CFC) e gli idroclorofluorocarburi (HCFC) e la loro sostituzione con una nuova classe di composti sintetici. Questi nuovi refrigeranti sono caratterizzati da una migliore compatibilità ambientale perché riducono la concentrazione di cloro nell'atmosfera che è responsabile della distruzione dell'ozono stratosferico, un esempio sono gli idrofluorocarburi (HFC). Comunque, si è poi visto che anche tutte queste molecole risultano essere potenti gas serra che contribuiscono direttamente al riscaldamento globale, quindi nel prossimo futuro il loro utilizzo sarà probabilmente ridotto, fino alla completa sostituzione con fluidi naturali o a bassissimo impatto ambientale.

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

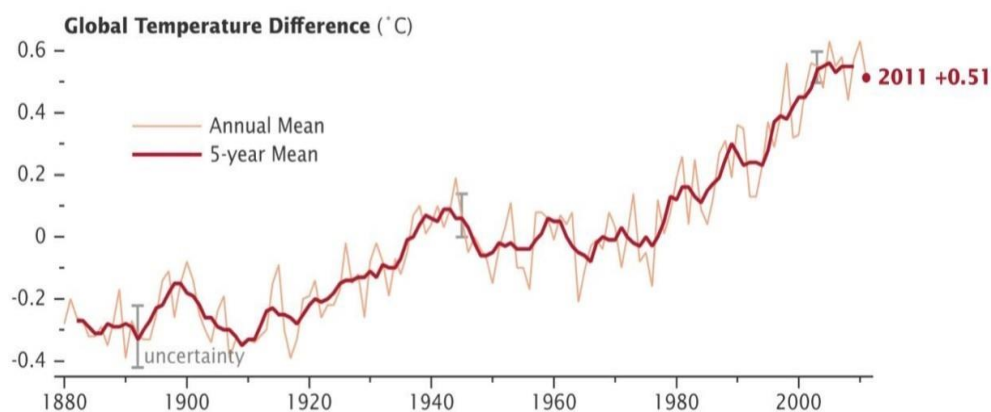


Fig. 1.3 - Andamento differenza di temperatura media globale dal 1880 al 2011 [4].

1.2.1 IL BUCO DELL'OZONO

Quando si parla di buco dell'ozono si intende il progressivo assottigliarsi dello strato di ozono presente nella stratosfera. La stratosfera assorbe i raggi ultravioletti del Sole e, proprio grazie allo strato di ozono, ne trattiene la maggior parte. Questo gas è quindi fondamentale per garantire la vita sulla Terra: senza di esso infatti i raggi ultravioletti non sarebbero filtrati e arriverebbero a noi in grandissime quantità. Ciò porterebbe a devastanti conseguenze sia per l'ambiente che per la nostra salute.

Si è iniziato a parlare di buco dell'ozono negli anni '70 poiché gli scienziati hanno notato che lo strato di ozono si era assottigliato ulteriormente, e questa volta per effetto dell'uomo. Gli agenti inquinanti rilasciati nell'atmosfera dalle industrie e dalle attività umane hanno determinato dei bruschi mutamenti.

Le sostanze inquinanti responsabili del buco dell'ozono, non appena entrano in contatto con i raggi ultravioletti si degradano e rilasciano nell'atmosfera atomi di cloro e di bromo, che danneggiano lo strato di ozono.

In particolar modo lo strato si assottiglia a causa del rilascio nell'atmosfera dei gas Clorofluorocarburo (CFC) 7.

L'ozono è una molecola composta da tre atomi di ossigeno (O_3). È un gas di colore blu. Si trova in natura allo stato gassoso nell'atmosfera del nostro pianeta. L'ossigeno molecolare (O_2) si combina con un atomo di ossigeno (O) dando vita ad una molecola di ozono (O_3).



Fig.1.5 - Molecola di Ozono

Nel corso del tempo le molecole di Ozono si sono concentrate nell'alta atmosfera del nostro pianeta, creando una sorta di tetto protettivo che assorbe le radiazioni solari ultraviolette UV più pericolose.

Lo strato di ozono nell'atmosfera è detto Ozonosfera. Questa fascia protettiva si trova 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 mantiene in costante equilibrio lo spessore della fascia di ozono.

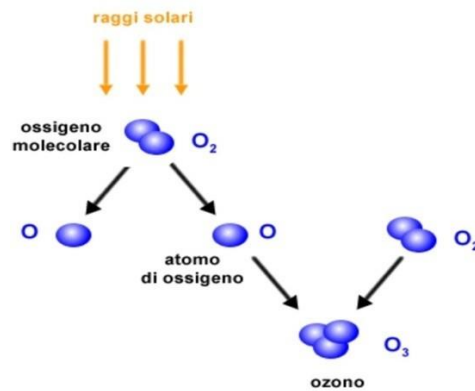


Fig.1.6 - Reazione tra le molecole di ossigeno e i raggi solari

Gli atomi di ossigeno liberati (O) si combinano con le altre molecole di ossigeno (O₂) dando vita a una nuova molecola di ozono (O₃). Queste nuove molecole di ossigeno (O₃) assorbono le radiazioni solari con una lunghezza d'onda compresa fra 240 e 340 nm generando la fotolisi che libera un atomo e una molecola di ossigeno.

Grazie a questo equilibrio, la quantità di ozono nell'atmosfera si mantiene costante.

Lo spessore della fascia di ozono varia sia per cause naturali che per cause antropiche.

Per quanto riguarda le cause antropiche sono la produzione di sostanze inquinanti come (CFC) che distruggono le molecole d'ozono riducendo lo spessore della fascia d'ozono nell'atmosfera.

Lo strato di Ozono serve a proteggere il nostro pianeta. L'Ozonosfera assorbe il 100% dei raggi UVc e il 90% dei raggi UV_B, le radiazioni ultraviolette più cariche di energia e più pericolose per la vita, mentre lascia passare le radiazioni UV_A a bassa energia che contribuiscono al funzionamento dell'ecosistema.

1.3. Indici di impatto ambientale dei fluidi refrigeranti

L'impatto ambientale di un refrigerante viene valutato mediante tre indici:

- ODP: potenziale di distruzione dell'ozono;
- GWP: potenziale di effetto serra, per l'effetto serra diretto;
- TEWI: potenziale di riscaldamento totale, per l'insieme dell'effetto serra diretto e indiretto

ODP (Ozone Depletion Potential)

L'entità della distruzione dell'ozono stratosferico da parte di una sostanza chimica dipende dalle caratteristiche intrinseche della sostanza, dalle sue interazioni con l'atmosfera e dalle caratteristiche locali e globali dell'atmosfera stessa (radiazione solare, dinamica delle masse d'aria, presenza di sostanze reattive con la sostanza, ecc.). In particolare, questo effetto risulta proporzionale alla vita atmosferica della sostanza, calcolata sulla base di modelli che tengono conto dei principali meccanismi di distruzione della sua molecola.

GWP (Global Warming Potential)

In quanto gas serra, i clorofluorocarburi (CFC) e gli idroclorofluorocarburi (HCFC) concorrono al riscaldamento della Terra. Nell'ultimo decennio il contributo dei clorofluorocarburi all'effetto serra è secondo solo a quello dell'anidride carbonica. Su base molecolare i clorofluorocarburi sono molto più pericolosi della CO₂ e i loro effetti negativi sono contenuti solo grazie alla minore quantità di emissioni. Il contributo di un refrigerante all'effetto serra è funzione della quantità immessa in

atmosfera, della sua vita atmosferica e della sua capacità di assorbimento della radiazione infrarossa. Le proprietà di assorbimento dell'energia infrarossa di una sostanza chimica sono riferite alle stesse proprietà dell'anidride carbonica e sono espresse in termini di “Normalized Radiative Forcing” (NRF).

Nella tabella 1, vediamo indicati i valori di vita atmosferica e di GWP di alcuni dei più comuni refrigeranti. Si può notare che per l'R1132a non sono presenti dati in letteratura per la sua vita atmosferica.

	sostanza	Vita atmosferica (anni)	GWP
R744	CO ₂	50-200	1
METANO	CH ₄	9-15	21
OSSIDO DI DIAZOTO	N ₂ O	120	310
R23	HFC-23	264	11700
R134a	HFC-134a	14,6	1400
R32	HFC-32	4,9	675
R1234yf	HFO	11 giorni	4
R1132a	HFO	-	3

Fig. 1.4 – vita atmosferica e gwp di alcuni refrigeranti

TEWI (Total Equivalent Warming Impact)

E' il parametro che monitora il comportamento complessivo di una macchina frigorifera ai fini dell'effetto serra. Esso valuta infatti, oltre all'impatto diretto del fluido refrigerante qualora si liberasse in atmosfera, le emissioni climalteranti nella produzione e alimentazione della macchina o quelle causate da eventuali perdite dei circuiti.

1.4. Protocolli e direttive europee

Nel corso degli anni sono state approvate una serie di leggi nazionali e internazionali che regolamentano la produzione e l'utilizzo di sostanze, compresi i refrigeranti, che portano alla riduzione dello strato d'ozono e che comportano un aumento dell'effetto serra. Solo a circa quindici anni dalla scoperta dell'impoverimento dello strato di ozono stratosferico, avvenuta agli inizi degli anni Settanta, è stata convocata una Conferenza 21 internazionale che discutesse il problema e ponesse le basi per interventi concreti. Tale Conferenza produsse, nel marzo del 1985 la Convenzione di Vienna, nella quale vennero stabiliti dei principi generali, rinviando a successive iniziative le misure specifiche da adottare. In questa prospettiva si giunse, nel settembre 1987 all'emanazione del Protocollo di Montreal, che stabiliva la progressiva riduzione nel tempo dell'uso dei CFC fino ad una diminuzione del 50% della produzione e dei consumi entro il 1999. Tale Protocollo è stato successivamente emendato, sulla base di quanto emerso dalle numerose ricerche avviate a livello mondiale, in occasione delle Conferenze di Londra (giugno 1989) e di Copenaghen (1992). Nel 1997, alla Conferenza mondiale di Kyoto, viene deciso di includere anche i refrigeranti HFC tra le sostanze responsabili dell'effetto serra. Alla conferenza sul clima di Parigi (COP21) del dicembre 2015, 195 paesi hanno adottato il primo accordo universale e giuridicamente vincolante sul clima mondiale e il 15 ottobre 2016 le 197 Parti del Protocollo di Montréal hanno firmato l'emendamento di Kigali per ridurre progressivamente l'utilizzo degli idrofluorocarburi (HFC) a livello mondiale (figura 3). L'accordo consentirà di rafforzare l'obiettivo dell'Accordo di

Parigi, che prevede per il 2100 il contenimento del riscaldamento planetario ad un massimo di $1,5 \div 2$ °C.

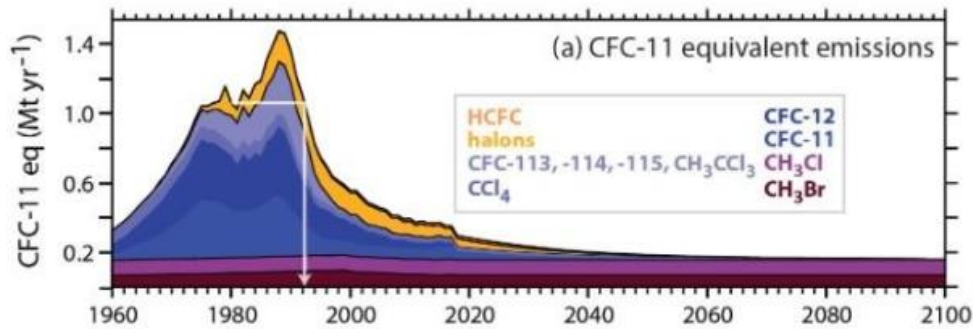


Fig. 1.5 – Emissioni storiche di CFC11 equivalenti, dedotto da misurazioni atmosferiche e da previsioni basate su modelli [4].

1.5. PROPRIETA' TERMODINAMICHE DEI FLUIDI HFC

L'eliminazione completa del cloro dalla composizione dei refrigeranti ha portato alla nascita degli HFC, refrigeranti che hanno effetto nullo per quanto riguarda il buco dell'ozono e che non sono tossici. Tuttavia anche tali fluidi non sono perfettamente eco-compatibili, in quanto la loro liberazione in atmosfera contribuisce ad aumentare l'effetto di surriscaldamento della Terra.

Il successo di questo tipo di refrigeranti non è stato finora esaltante, soprattutto per quanto riguarda l'utilizzo come fluidi puri. Questo è dovuto soprattutto al fatto che i fluidi HFC non offrono nella maggior parte dei casi prestazioni comparabili con i

refrigeranti CFC e HCFC, per cui l'operazione di retrofit dei vecchi impianti non risulta sempre di semplice e possibile effettuazione.

Uno dei pochi HFC che si è imposto sul mercato e che viene utilizzato allo stato puro è l'R134a, utilizzato con successo nella sostituzione dell'R12 alle medie ed alte temperature.

Il suo utilizzo avveniva anche negli impianti di climatizzazione dei veicoli dopo il divieto d'uso negli stessi dell'R22, ma la Direttiva Europea 2006/40/CE ne ha in seguito proibito l'uso nei veicoli omologati dopo il 1 gennaio 2011.

Comunque, nella riconversione di impianti da R12 a R134a, a parità di potenza del compressore, l'R134a fornisce una resa frigorifera leggermente inferiore dell'R12, soprattutto per le temperature di evaporazione più basse.

Per alcuni refrigeranti HFC (ad esempio l'R32, l'R143a, l'R152a) esiste il problema della loro leggera infiammabilità e, per l'R32 delle alte pressioni di lavoro. Proprio l'R32 è stato designato come refrigerante alternativo all'R410A nei climatizzatori split in quanto è un refrigerante con GWP molto più basso dell'R410A.

Durante la nostra attività abbiamo preso in esame diversi tipi di fluidi refrigeranti come R23, R32, R41, R125a, R143a, R152a, nella Tabella 1 sottostante vengono riportate alcune caratteristiche dei rispettivi fluidi.

Tabella 1 – Caratteristiche dei principali fluidi refrigeranti HFC [2]

SIGLA	Denominazione	Formula	GWP	Infiammabilità
R23	Trifluorometano	CHF ₃	1480 0	A1
R32	Difluorometano	CH ₂ F ₂	675	A2L
R41	Fluorometano	CH ₃ F	92	A2
R125	Pentafluoroetano	CHF ₂ C F ₃	3500	A1
R143a	Trifluoroetano	CH ₃ CF ₃	4470	A2L
R152a	Difluoroetano	CH ₃ CH F ₂	124	A2

1.6 PROPRIETA' TERMODINAMICHE DEI FLUIDI HFO

Gli HFO sono la quarta generazione di fluidi refrigeranti. Questi refrigeranti iniziano ad affermarsi come una soluzione relativamente economica, facilmente implementabile e con i giusti requisiti a livello di impatto ambientale, contribuendo al riscaldamento globale in una misura estremamente ridotta, quasi nulla se confrontata ai precedenti HFC.

Gli HFO, utilizzati come molecola pura, presentano, nel caso dell'R1234yf e R1234ze, un certo livello di infiammabilità, definito blando (classe A2L) e comunque non lontanamente paragonabile a quello – elevato – di idrocarburi quali propano, isobutano e propilene.

In particolare, nel caso dell'HFO1234ze, il fluido è definito nelle schede di sicurezza come non infiammabile a temperatura ambiente; ciò ovviamente si applica per quanto attiene lo stoccaggio, il trasporto e la manipolazione dei recipienti contenenti R1234ze.

Quando invece il prodotto è utilizzato come fluido refrigerante viene utilizzata come temperatura di riferimento per la classificazione un valore di 60 °C, e a questa temperatura l'R1234ze viene classificato come blandamente infiammabile di classe A2L (la stessa classe di assegnazione dell'R1234yf).

Le molecole HFO attualmente disponibili sul mercato sono R1234yf, R1234ze; come oramai noto, l'R1234yf è già utilizzato negli impianti di aria condizionata di oltre 8 milioni di veicoli come sostituto dell'R134a (GWP 150 volte inferiore).

Il refrigerante R1234yf offre capacità volumetrica e livelli di pressione assolutamente comparabili a quelli dell'R134a, con potenze variabili da 200 a 1.100 kW.

I fluidi HFO presi in esame durante la nostra attività sono: R1234yf, R1243zf e R1132a. In particolare, la proprietà termodinamiche della miscela contenente R1234yf, R1243zf e isobutano vengono misurate per valutare se risulta avere le opportune caratteristiche termodinamica per essere usata nelle pompe di calore per applicazioni residenziali.

Tabella 2 – Caratteristiche dei principali fluidi refrigeranti HFO [2]

SIGLA	Denominazione	Formula	GWP	Infiammabilità
R1234yf	Tetrafluoropropene	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{C}$ H_2	4	A2L
R1234ze(E)	Tetrafluoropropene	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{C}$ HF	6	A2L
R1234ze(Z)	Tetrafluoropropene	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{C}$ HF	1,4	A2L
R1225ye(Z)	Pentafluoropropene	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{C}$ HF	2,2	A2L
R1243zf	Trifluoropropene	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{C}$ H_2	0,82	A2L

1.7 PROPRIETA' TERMODINAMICHE DEL FLUIDO R744

L'anidride carbonica in condizioni ambientali standard a temperatura di 15°C e a pressione di 1 atm si presenta in forma gassosa. Come detto, essa è un costituente naturale dell'atmosfera presente in percentuali molto basse (circa il 0,03%) e molte delle sue caratteristiche sono assolutamente ideali per ciò che ne concerne l'utilizzo come fluido operativo in diversi sistemi di refrigerazione a compressione di vapore.

In sintesi, si può affermare che:

- l'anidride carbonica è facilmente reperibile, nonostante la bassa percentuale in atmosfera, essendo un prodotto di scarto dei processi tecnologici e industriali ad un costo piuttosto basso;
- la CO₂ è caratterizzata da un coefficiente GWP=1, per cui il suo impatto ambientale relativo all'effetto serra è di gran lunga inferiore rispetto a quello degli altri fluidi frigorigeni. Quando è utilizzata come gas tecnico il suo impatto ambientale è nullo;
- il coefficiente ODP relativo all'R744 è nullo, in quanto anche se emesso in atmosfera sottoforma di gas, tale fluido non impatta minimamente sulla concentrazione dell'ozono stratosferico;
- l'anidride carbonica è una sostanza non infiammabile, non è tossica e in condizioni normali è inodore. Sottoforma di gas è più densa dell'aria, perciò si accumula nelle

zone inferiori di eventuali ambienti non ventilati. In caso di alte concentrazioni può portare al soffocamento per la mancanza di ossigeno;

- l'anidride carbonica è una sostanza inerte, perciò è compatibile con tutti i materiali che sono utilizzati per la costruzione di un circuito frigorifero, posta l'attenzione però che se combinata con acqua può portare alla formazione di acidi corrosivi.

L'anidride carbonica per le sue caratteristiche è, quindi, un'eccellente alternativa ai refrigeranti sintetici HFC e ai refrigeranti naturali, soprattutto in campi in cui la tossicità e l'infiammabilità dell'ammoniaca e degli idrocarburi possono creare problematiche non indifferenti. [2]

Gli svantaggi della anidride carbonica possono essere riassunti in:

- Alte pressioni di lavoro
- Efficienza termodinamica ridotta ad alte temperature ambiente
- Necessita di componenti e tubazioni frigoriferi specifici quindi comporta costi impiantistici maggiori
- Temperature critica molto basse

In questo studio viene misurato il punto di congelamento di due miscele contenute anidrite carbonica, R469A e R473A, che sono state recentemente sviluppate per applicazioni ad ultra-bassa temperatura ($< 50^{\circ}\text{C}$). [5]

Tabella 3 – Caratteristiche del Fluido Refrigerante R744 [2]

SIGLA	Denominazione	Formula	GWP	Infiammabilità
R744	Diossido di carbonio	CO ₂	1	A1

CAPITOLO 2

APPARATO di MISURA SLE

L'apparato sperimentale che verrà descritto in questo capitolo è stato interamente progettato e realizzato dai tecnici del Dipartimento di Ingegneria Industriale e Scienze Meccaniche ed è in uso presso il Laboratorio delle Proprietà Termofisiche dei Fluidi con lo scopo di misurare il punto triplo dei fluidi refrigeranti e l'equilibrio solido-liquido delle loro miscele [6,7].

Lo studio dell'equilibrio solido-liquido consente anche la verifica di un eventuale comportamento eutettico attraverso l'applicazione dell'equazione di Schröder [8]. Considerando unitario il coefficiente d'attività γ , si può prevedere il comportamento ideale delle miscele noti i dati presenti in letteratura sui componenti puri e le rispettive entalpie di fusione.

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

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

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

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

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

L'apparato comprende una cella di misura (1) costituita da un cilindro in acciaio inossidabile con un volume di circa 47cm^3 . Il corpo del cilindro è circondato da un coperchio con tre fori, saldato alla cella. Un tubo in acciaio inossidabile (diametro 4mm) è stato inserito e saldato ad uno dei fori con lo scopo di caricare il campione nella cella.

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

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

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

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

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

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

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

Per garantire l'isolamento termico, l'intero sistema è ricoperto di schiuma neoprene.

L'apparato ha due circuiti separati: un circuito di aria compressa e un circuito di azoto liquido, di cui i dettagli del loro funzionamento verranno illustrati in seguito.

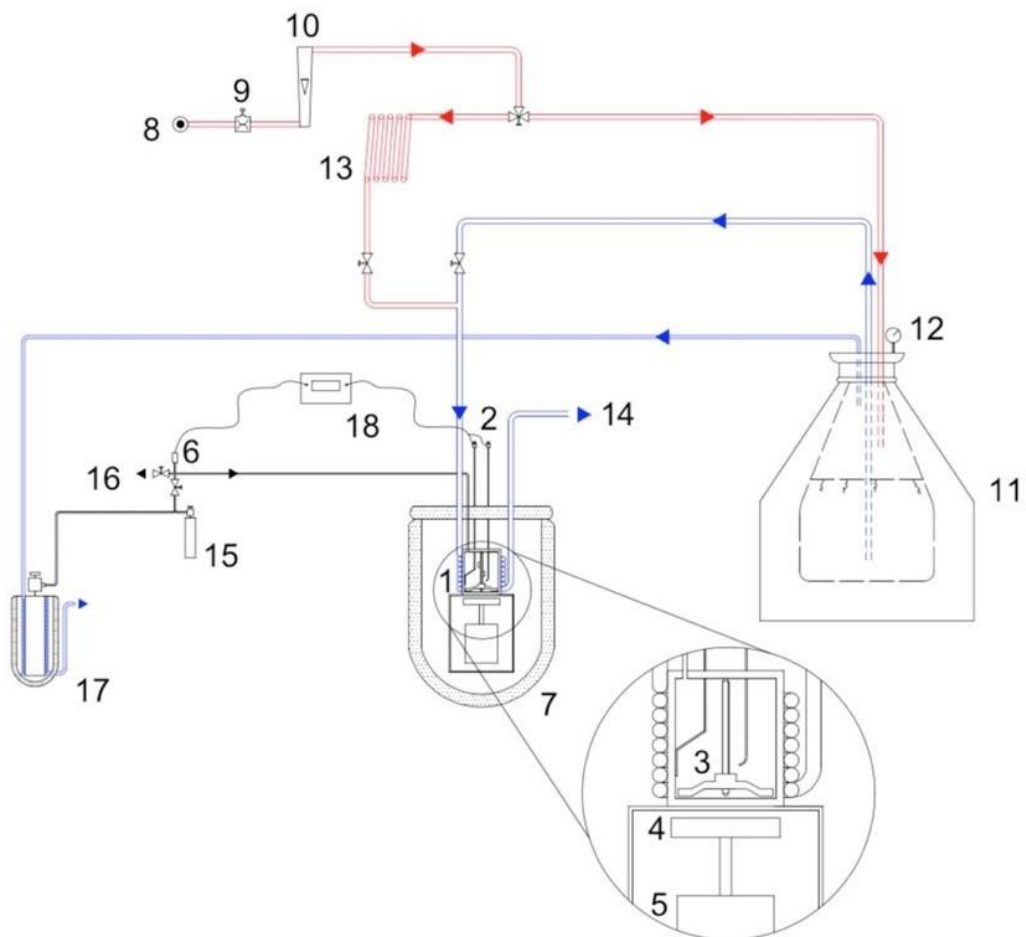
Un'estremità del circuito dell'aria compressa è collegata al fornitore di aria secca (8).

Un controllo del flusso di massa (9) è stato installato a valle del fornitore di aria secca per regolare la portata del flusso d'aria, mentre un rotometro (10) misura la portata del flusso d'aria.

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

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

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



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*

Fig.2.1 – Schematizzazione dell'Apparato SLE

2.1. SISTEMA DI RAFFREDDAMENTO DELL'APPARATO SLE

I due circuiti hanno permesso di eseguire misurazioni in due modalità operative: modalità di raffreddamento e riscaldamento.

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

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

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

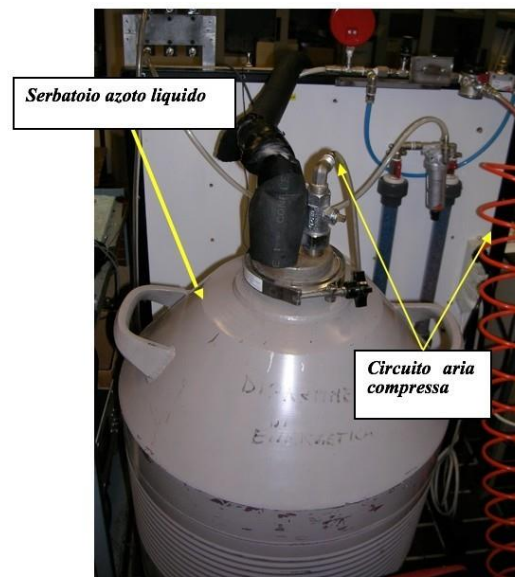


Fig. 2.2. Serbatoio azoto e Circuito aria compressa



Fig. 2.3. Serbatoio ingresso azoto e serpentina in rame

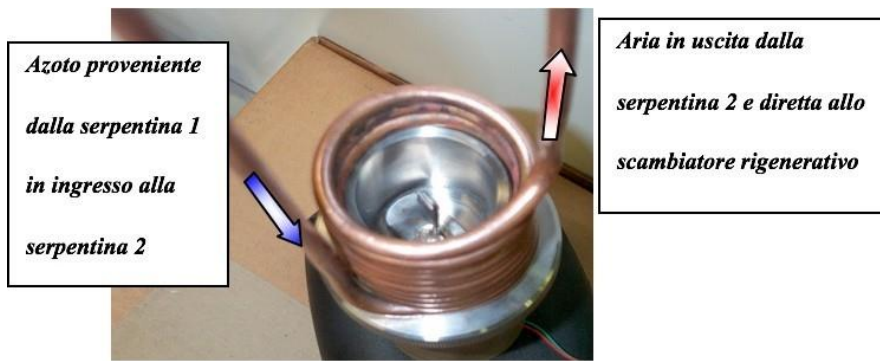


Fig. 2.4. Serpentina che avvolge la cella

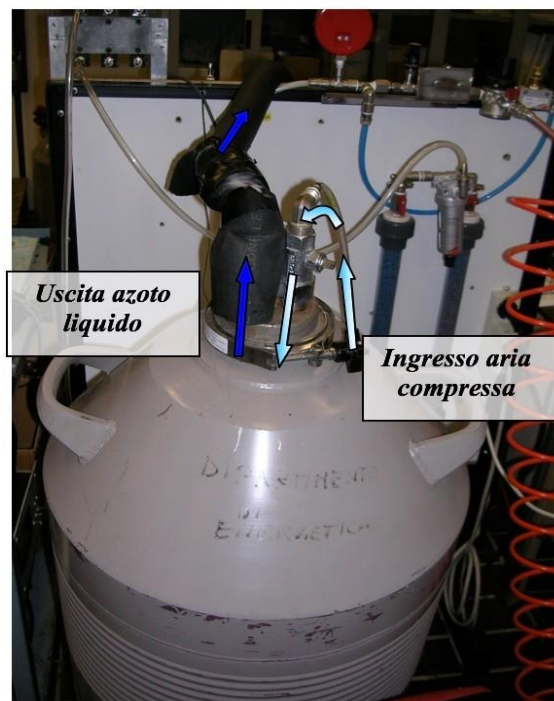


Fig. 2.5. Serbatoio di azoto in pressione



Fig. 2.6. Modalita' di funzionamento in raffreddamento

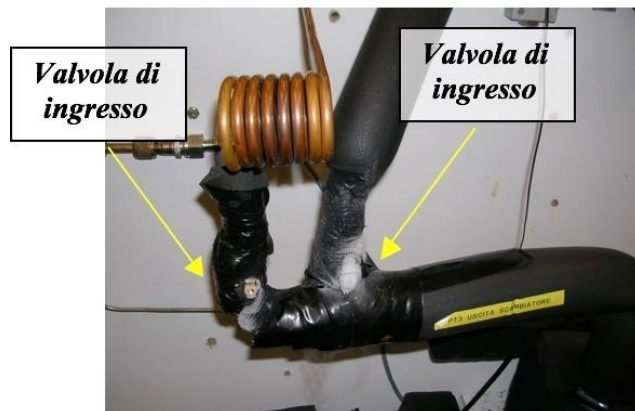


Fig. 2.7. Valvole dei due circuiti

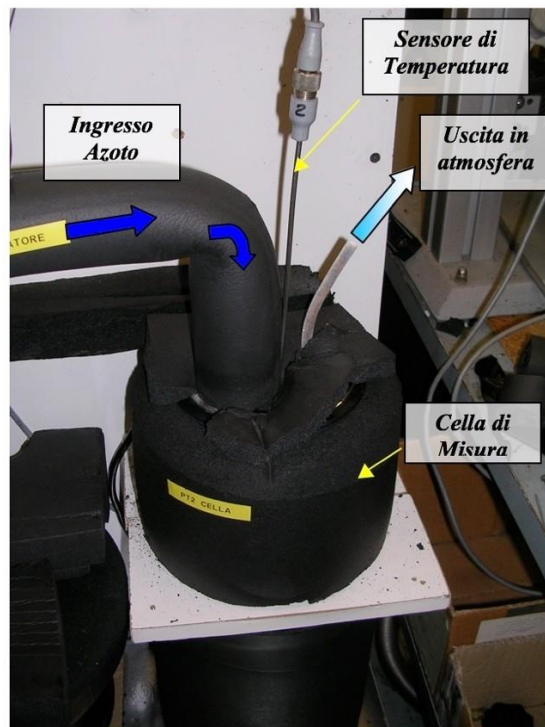


Fig. 2.8 Scambio termico con la cella e uscita in atmosfera

2.2. SISTEMA DI RISCALDAMENTO DELL'APPARATO SLE

Durante la modalità di riscaldamento, invece, il circuito dell'aria secca è direttamente collegato allo scambiatore di riscaldamento e l'aria, che funge da fluido vettore, fluisce nella serpentina riscaldando la cella di misura. Pertanto, in questo caso la valvola a monte del serbatoio di azoto liquido rimane chiusa.



Fig.2.9 Modalità di funzionamento in riscaldamento



Fig. 2.10 Serpentina in rame esterna

2.3. IL FLUIDO DI RAFFREDDAMENTO: L'AZOTO LIQUIDO

È il liquido criogenico più utilizzato per economicità, sicurezza e bassa temperatura. L'economicità e la sicurezza derivano dal fatto che l'azoto gassoso è l'elemento più presente nell'atmosfera che respiriamo (78,09% del volume totale e 75% del peso totale). L'azoto, inoltre, non reagisce facilmente con gli altri elementi, non brucia e

non alimenta mai la combustione. È poco solubile in acqua (20 mg/l) ed è un cattivo conduttore di calore e di elettricità.

2.3.1 COIBENTAZIONE

Tutto l'impianto, le serpentine e le tubazioni sono rivestiti di materiale isolante (neoprene) 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.

2.4. CIRCUITO DELL'ARIA COMPRESSA

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

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

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

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

Il Silicagel è contenuto all'interno di un cilindro in PVC trasparente con diametro esterno di 32 mm, spessore di 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 di raccordi smontabili per tubazioni, opportunamente adatti allo scopo.

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



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

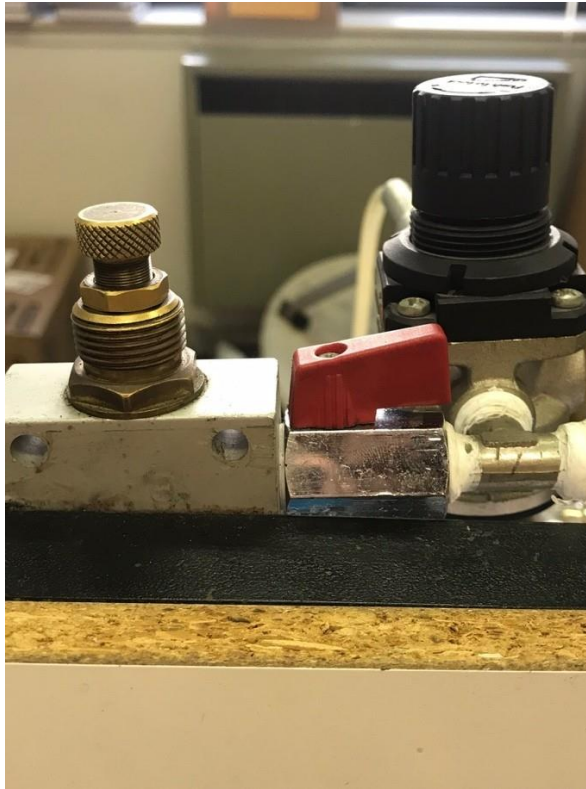


Fig. 2.13 Valvole di Regolazione

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

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



Fig. 2.14 Valvole di Regolazione di precisione

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.



Fig. 2.15 Asametri

2.5. PROCEDIMENTO PER LA CARICA DELL'IMPIANTO

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

Innanzitutto, una bomboletta di acciaio (15) viene caricata con il campione.

Un metodo gravimetrico viene utilizzato per identificare le masse caricate e per determinare la composizione del campione studiato. In particolare, la bomboletta viene pesata attraverso una bilancia elettronica (incertezza di $\pm 0.025\text{g}$) durante ogni fase del processo di carica. Quindi, la bottiglia contenente il campione, un refrigerante puro o un sistema, viene collegata all'apparato e ad una pompa del vuoto (16) (Vacuumbrand RZ2). Il campione viene caricato all'interno del sistema di misurazione aprendo la valvola della bombola dopo che viene creato un vuoto nel sistema.

Per caricare tutto il fluido contenuto nel flacone e inserire l'intera massa nella cella, il flacone di caricamento rimane aperto e collegato all'apparato durante l'intera misurazione. In questo modo, rimane solo una quantità trascurabile di massa nel tubo di carica e nella bottiglia quando la pressione nella cella scende al di sotto del valore atmosferico.

Una volta aperta la valvola della bottiglia di ricarica, inizia la fase di raffreddamento e viene acquisita una curva di raffreddamento in tempo reale attraverso termocoppie. 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 solidificazione. Dopo che il campione viene portato allo stato solido, la modalità di

raffreddamento viene arrestata e la cella di misurazione viene riscaldata mediante aria secca compressa.

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

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

2.6. INCERTEZZE SPERIMENTALI

Tutte le incertezze delle proprietà sono state calcolate usando la legge di propagazione dell'incertezza. In particolare, l'incertezza combinata della massa del campione, $u(m)$, caricata nella bomboletta è stata determinata essere uguale a circa ± 0.05 g, mentre quella della frazione massica delle miscele è circa ± 0.7 %.

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

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

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

CAPITOLO 3

APPARATO DI MISURA ISOCORICO

L'apparato di misura isocorico (fig.3.1) si trova nel Dipartimento di Ingegneria Industriale e Scienze Matematiche (DIISM), laboratorio dei fluidi ed è stato progettato basandosi su apparati sperimentali europei e giapponesi.

In particolare, vengono misurate le proprietà termodinamiche PvT (pressione, volume specifico, temperatura) di fluidi refrigeranti a basso impatto ambientale (GWP, Global Warming Potential), sia puri che in miscela. Attualmente, la ricerca è incentrata sullo studio di idrofluoroolefine (HFO, Hydrofluoroolefins), fluidi refrigeranti di nuova generazione che, grazie a buone prestazioni termodinamiche e al loro GWP molto contenuto, rappresentano lo step evolutivo degli idrofluorocarburi (HFC, Hydrofluorocarbons).

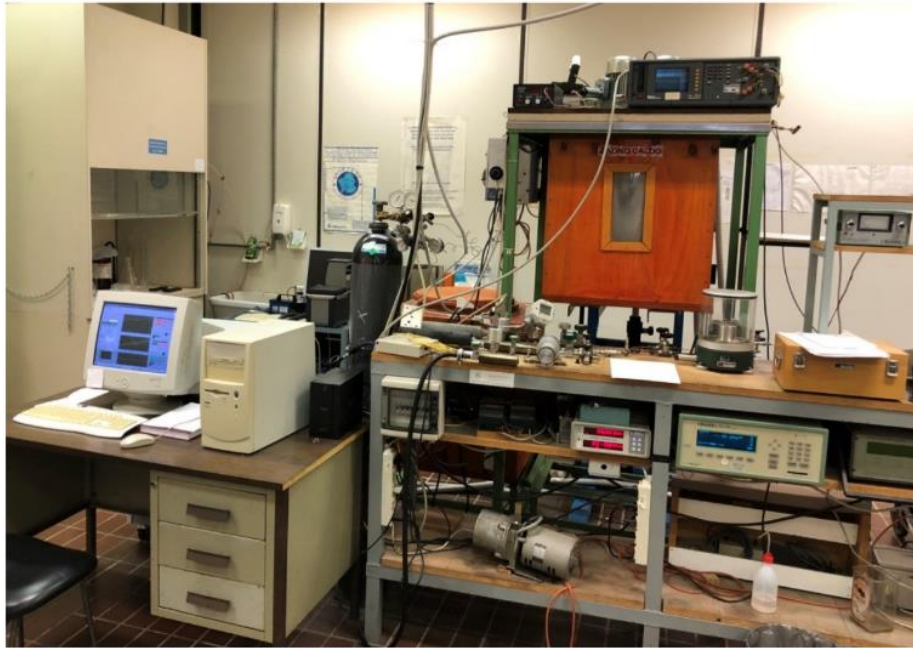


Fig.3.1 Apparato isocorico

Un apparato di tipo isocorico che permette di misurare le proprietà termodinamiche che definiscono lo stato fisico sia di fluidi puri (PVT) che di miscele di fluidi (PVTx) nell'intervallo di temperatura compreso tra $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $110\text{ }^{\circ}\text{C}$. I fluidi possono essere studiati sia nella regione bifasica che nella regione del vapore surriscaldato.

Nel presente lavoro si è utilizzato l'apparato di tipo isocorico con cella di misura; all'interno della cella di misura di forma sferica, viene a crearsi un perfetto miscelamento dei fluidi e di conseguenza si avrà una pressione media pressoché uniforme, condizione ideale per la rilevazione dei dati. Il perfetto miscelamento della carica viene realizzato mediante un sistema di oscillazione ad eccentrico, che evita la stratificazione dei fluidi.

L'impianto è così costituito:

- Una cella di misura sferica;

- Due bagni termostatici che possono spostarsi lungo un binario, posti in posizione su una base incastrata e imbullonata al telaio;
- Una pompa magnetica;
- Un ponte termometrico con le relative termoresistenze per la misura della temperatura nei bagni termostatici;
- Una serie di condotti e di valvole per caricare i fluidi all'interno della cella di misura;
- Un sistema per la regolazione e misura della pressione all'interno della cella di misura;
- Due bagni ausiliari e un gruppo di potenza per la regolazione della temperatura all'interno dei bagni termostatici.

Di seguito verranno analizzati i componenti principali dell'apparato.

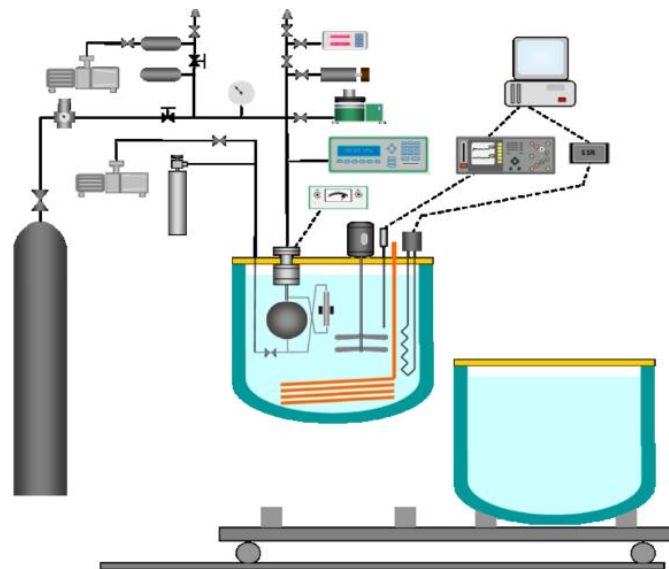


Fig.3.2 Schema impianto

3.1. Bagni termostatici

L'apparato di misura è dotato di un'unica cella di misura a volume costante e di un unico sistema di rilevazione per le temperature e le pressioni, ma poiché il campo delle possibili rilevazioni di temperatura è molto ampio ($-50 \div 120^{\circ}\text{C}$), di conseguenza non è possibile trovare un unico fluido per il bagno termostatico che si adatti ad un così ampio range di temperature. Perciò si è scelto di utilizzare due fluidi termovettori in due bagni termostatici distinti: Il "bagno caldo" destinato alle rilevazioni di dati a temperature medio alte ($15 \div 120^{\circ}\text{C}$) ed il "bagno freddo" destinato a rilevare dati a temperature medio basse ($-50 \div 15^{\circ}\text{C}$).

Entrambi i bagni termostatici sono composti da cassoni portavaso realizzati in compensato marino, con all'interno dei vasi in borosilicato, adatto agli stress termici. La coibentazione è realizzata invece in maniera differente, infatti, il "bagno caldo" ha un isolamento in neoprene, mentre il "bagno freddo", in poliuretano espanso. Il bordo superiore dei due vasi di vetro ha una guarnizione in materiale plastico che garantisce un buon isolamento termico verso l'esterno.



Fig.3.3 Bagno caldo e bagno freddo

3.2. Fluidi termostatici

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

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

Le particolari proprietà fisiche e chimiche di questi oli, presi singolarmente o combinati tra loro, permettono l'utilizzo in particolari applicazioni tecnologiche.

3.3. Cella di misura

La cella di misura è costituita da un contenitore sferico realizzato in acciaio AISI 304L, con diametro interno di 80mm e spessore di 10mm (Fig.3.4). La cella è formata da due calotte sferiche unite tra di loro mediante saldatura



Fig.3.4 Cella di misura

Oltre alla prima cella di misura, sono presenti anche una seconda cella, sempre di geometria sferica un trasduttore di pressione differenziale e una pompa magnetica di

successivamente di caricare i fluidi frigoriferi nella sfera.



Fig.3.6 Sistemi di valvole e capillari

3.4. Sistema di agitazione del bagno termostatico

Tale sistema serve ad uniformare il più possibile la temperatura dell'olio all'interno del bagno termostatico, riducendo così i gradienti di temperatura dovuti alla presenza degli scambiatori di calore quali resistenze elettriche e serpentine per il freddo; il sistema di agitazione dell'olio termostatico è composto da due agitatori rotanti montati in posizione verticale sulla base superiore del telaio. È anche possibile regolare la velocità di rotazione, modificando la frequenza dell'inverter comandante i motori degli agitatori (Fig.3.7).



Fig.3.7 Inverter per la regolazione del numero di giri

Per quanto riguarda il principio di funzionamento del sistema di agitazione del bagno termostatico, si ha che l'olio viene spinto dall'alto verso il basso grazie alla conformazione dei profili delle eliche e ciò consente di creare un flusso continuo che, investendo gli scambiatori, serve a rendere uniforme in tutti i punti e anche nel tempo la temperatura del bagno termostatico.

Nella figura (3.8) sottostante si può vedere lo schema del sistema di agitazione del bagno termostatico.

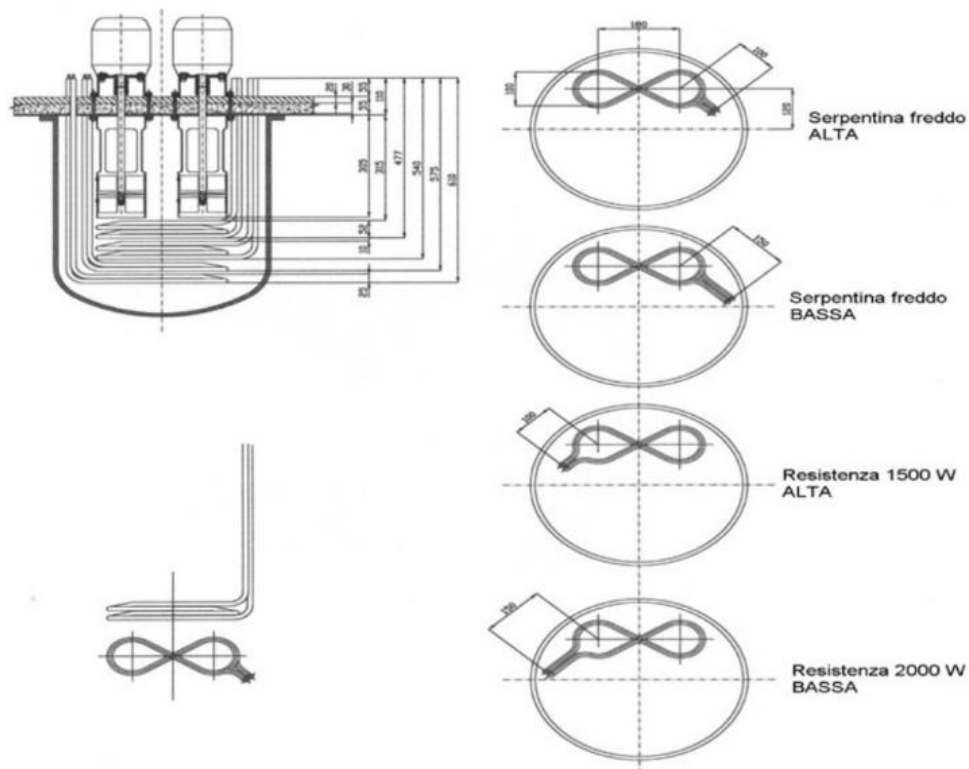


Fig.3.8 Schema del sistema di agitazione

3.5. Pompa magnetica di ricircolo

La pompa magnetica di ricircolo permette la miscelazione nel caso in cui si abbia una miscela di fluidi frigoriferi, evitandone la stratificazione nel periodo di stabilizzazione della temperatura all'interno del bagno termostatico. Nel caso in cui la pompa fosse assente si correrebbe il rischio di rilevare la pressione parziale di un unico fluido, quando invece si dovrebbe effettuare la lettura della pressione totale della miscela. Perciò è necessario tenerla azionata fino alla stabilizzazione della temperatura per poi spegnerla.

3.6. Sistema di regolazione termica

Nell'apparato di misura vi sono due resistenze elettriche in acciaio con all'interno il filo conduttore e due serpentine di raffreddamento in rame. Gli scambiatori sono a forma di otto e posizionati in modo tale che le due aperture circolari siano in asse con gli agitatori. Tale configurazione è dovuta al fatto che gli scambiatori devono permettere che il flusso del fluido termostatico rimanga verticale in uscita dagli agitatori e contemporaneamente devono assicurare un buono scambio termico. Le due serpentine di raffreddamento sono collegate ad un bagno termostatico ausiliario con lo scopo di estrarre calore dal bagno termostatico principale. Invece, le due resistenze elettriche hanno due diverse potenze massime dissipabili; una di 1862 W (P1) e l'altra di 1344 W (P2). Esse sono collegate ad un pannello di comando (TRIAC) dal quale ricevono potenza e possono essere utilizzate indipendentemente l'una dall'altra oppure collegate in serie o in parallelo tra loro.

In questo modo si è riusciti ad avere un apparato flessibile, in grado di regolare la potenza delle resistenze elettriche attraverso l'utilizzo di interruttori e deviatori, manualmente azionati.

Il sistema elettrico (Fig.3.9) che permette di far giungere corrente alle resistenze è costituito da un relè interno al pannello di comando che permette il passaggio di corrente quando è premuto il pulsante di marcia (ON) e viceversa (OFF).

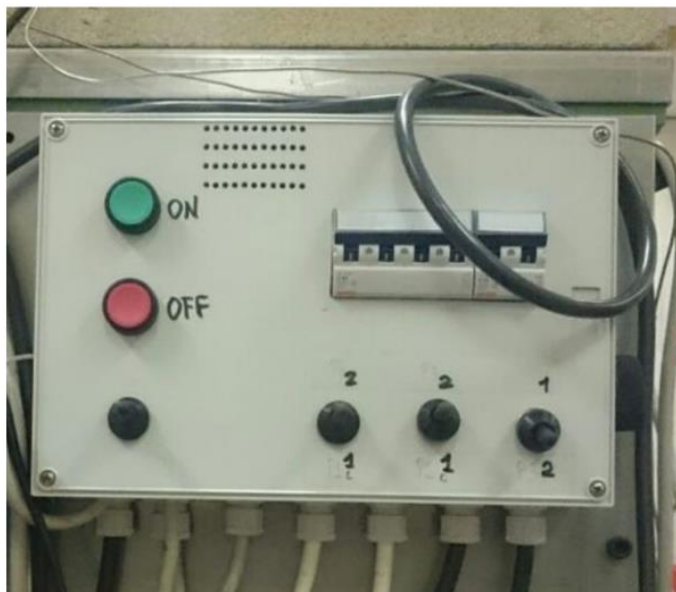


Fig.3.9 Pannello di controllo

Nella figura sottostante è mostrato lo schema elettrico di tutti gli elementi necessari per il controllo della temperatura massima.

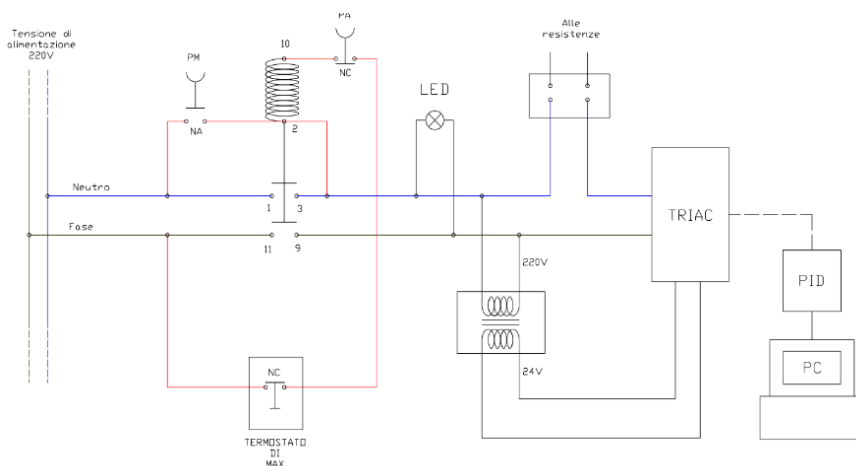


Fig.3.10 Schema elettrico per il controllo della temperatura massima

3.7. Sistema di acquisizione dati

Lo strumento di misura permette di ottenere misurazioni di temperatura e pressione ad un volume costante. I fluidi da studiare vengono introdotti all'interno della cella di misura, costituita da una sfera metallica, collegata al trasduttore di pressione e quindi ai manometri per mezzo di capillari. La cella di misura, il trasduttore e tutte le valvole necessarie sono a loro volta mantenute all'interno di un bagno termostatico perfettamente isolato e coibentato, nel quale è contenuto olio silconico che funge da fluido termostatico.

3.8. Il controllo della temperatura

Nelle prove si fissano gradualmente, all'interno del bagno termostatico, temperature diverse ad intervalli di 5°C l'una dall'altra, per poi annotare il valore di pressione raggiunto all'interno della cella. Una difficoltà intrinseca del metodo risiede proprio nello stabilizzare la temperatura. Affinché le rilevazioni sperimentali abbiano rilevanza scientifica, è necessario che il sistema di controllo della temperatura permetta la stabilizzazione del bagno termostatico alla temperatura raggiunta, con una incertezza massima dell'ordine del centesimo ($\pm 0,015$ °C).

La temperatura della miscela di fluidi frigoriferi all'interno della cella di misura, in condizioni di stabilità può essere ritenuta uguale a quella del bagno termostatico, di conseguenza la temperatura della miscela di fluidi frigoriferi presenti all'interno della sfera, viene misurata direttamente nel fluido termostatico.

La stabilizzazione della temperatura interna avviene attraverso il controllo delle

termoresistenze tramite sistema PID e delle serpentine di raffreddamento tramite la regolazione di un bagno ausiliario, i quali rispettivamente forniranno ed asporteranno calore dal bagno.

I principali contributi termici che interessano il bagno termostatico sono:

- La potenza termica generata dalle termoresistenze Q_1 [W] direttamente proporzionale alla potenza elettrica che producono queste ultime.
- La potenza termica asportata Q_2 [W] dalle serpentine all'interno del bagno, dipendente dalla differenza di temperatura fra il bagno termostatico e il fluido circolante (alcol etilico) all'interno delle serpentine stesse.
- Lo scambio termico tra bagno ed ambiente esterno Q_3 [W], in modulo e verso dipendente dai valori di temperatura ai quali essi stessi si trovano.
- La potenza termica generata dal sistema di agitazione Q_4 [W] dipendente dalla viscosità del fluido termostatico, funzione della temperatura degli oli siliconici.

Il controllo della temperatura avviene regolando quei contributi direttamente condizionabili, cioè la potenza termica generata dalle resistenze elettriche (Q_1) e quella asportata dalle serpentine (Q_2). Non si può invece effettuare la regolazione degli scambi termici Q_3 e Q_4 , in quanto essi dipendono rispettivamente dalla temperatura dell'ambiente esterno e dalla velocità di agitazione del fluido termostatico.

La potenza termica generata per effetto joule dalle resistenze (Q_1), che permette il raggiungimento e la stabilizzazione della temperatura prefissata, è regolata tramite un software di controllo che lavora sulla base di un algoritmo PID, che permette

di controllarla istantaneamente. La potenza termica da asportare (Q_2), invece, viene regolata impostando la temperatura di “set point” della macchina frigorifera, all'interno della quale scorre il fluido termovettore (alcol etilico) che poi giunge all'interno del bagno termostatico, asportandogli calore.

Per raggiungere la stabilità della temperatura sarà quindi necessario inseguire l'equilibrio termico, ovvero si dovrà verificare che:

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 = 0$$

Questa equazione esprime l'uguaglianza delle quantità di calore che istante per istante entrano ed escono dal bagno termostatico. Assumendo la convenzione positiva per il calore entrante (bagno assorbe calore) e negativa per il calore uscente (il bagno cede calore):

- Q_1 è sempre positivo;
- Q_2 è sempre negativo;
- Q_3 assume segno positivo se la temperatura del bagno è inferiore a quella ambiente, viceversa è negativo se la sua temperatura è superiore a quella esterna;
- Q_4 è sempre positivo.

Le difficoltà maggiori per il raggiungimento dell'equilibrio termico si hanno alle temperature più basse a causa della grande potenza refrigerante, difficilmente raggiungibile, necessaria per mantenere l'elevato gradiente termico. Un'ulteriore difficoltà si ha a causa dell'aumento della viscosità a basse temperature che comporta un aumento dell'attrito tra pale degli agitatori e fluido termostatico e, conseguentemente, un incremento di Q_4 .

Nella figura 20 è rappresentato l'andamento qualitativo delle potenze termiche coinvolte e la linea tratteggiata divide il campo di lavoro dei due bagni termostatici.

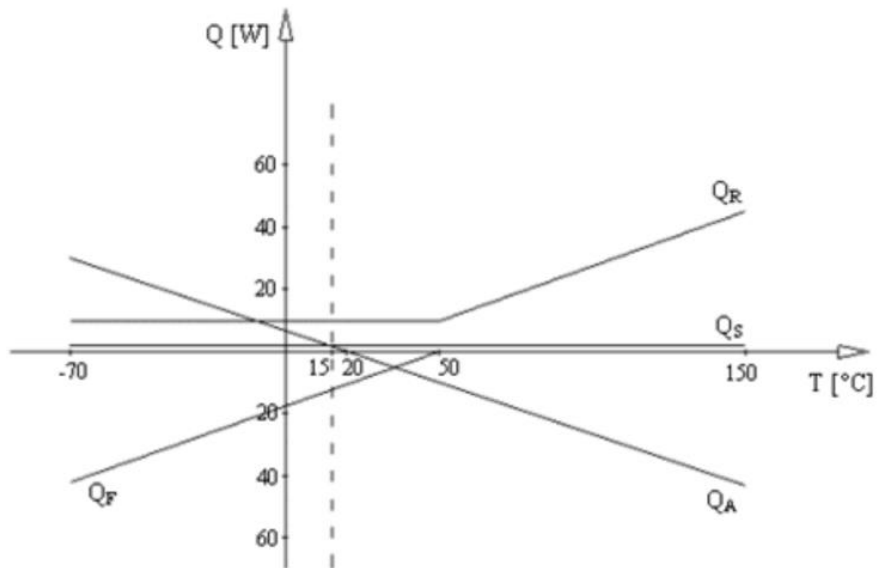


Fig.3.11 Andamento delle potenze termiche

3.9. Il controllo PID

Il controllo Proporzionale-Integrale-Derivativo, comunemente abbreviato come PID, è un sistema in retroazione negativa ampiamente impiegato nei sistemi di controllo. Grazie ad un input che determina il valore attuale, è in grado di reagire a un eventuale errore positivo o negativo tendendo verso il valore 0. La reazione all'errore può essere regolata e ciò rende questo sistema molto versatile.

Nonostante l'uscita venga influenzata da diversi ingressi, c'è un solo ingresso utilizzato per imporre all'uscita controllata l'andamento desiderato, e tale ingresso

viene detto grandezza controllante o manipolata. La grandezza controllante viene generata, durante l'azione di controllo, da un opportuno dispositivo, il controllore; l'azione della grandezza controllante sul processo avviene invece attraverso gli attuatori a sua disposizione.

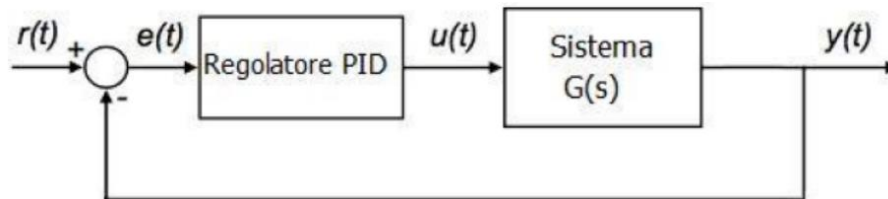


Figura 21 Controllo PID

Fig.3.12 Controllo PID

Il PID regola l'uscita in base a:

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

- Azione proporzionale

L'azione di controllo è semplicemente proporzionale all'errore tra il valore di riferimento e la variabile da controllare.

Ciò significa che maggiore sarà l'errore all'ingresso del controllore, maggiore sarà l'azione di controllo svolta dallo stesso regolatore.

L'azione proporzionale non è in grado, da sola, di assicurare l'azzeramento del segnale errore, anzi mantiene a regime un errore, che prende il nome di errore in regime permanente o offset, tanto più piccolo quanto minore è il valore della banda proporzionale. L'errore di offset indica lo scostamento tra la temperatura di "set point" impostata e quella effettivamente raggiunta.

- Azione integrale

Ha il compito di far sì che a regime la variabile controllata assuma il valore di setpoint.

L'azione integrale può essere vista come un dispositivo per l'azzeramento dell'errore a regime introdotto dall'azione proporzionale.

L'azione integrale viene utilizzata in combinazione con quella proporzionale ed in tal caso si parla di controllo di tipo PI. I controlli PI permettono di ottenere una maggiore precisione senza peggiorare la stabilità del sistema.

- Azione derivata

Lo scopo di tale azione è quello di migliorare la stabilità del ciclo chiuso.

Diversamente dalle due azioni viste in precedenza, quella derivativa non può essere utilizzata da sola.

Se l'azione derivativa viene accompagnata da quella proporzionale si ha un'azione controllante tanto più intensa quanto più rapido è l'aumento dell'errore.

L'azione derivativa, permette di ridurre il tempo per la stabilizzazione della temperatura, andando ad agire sull'azione integrale, regolando la potenza da fornire in modo da non raggiungere valori di temperatura superiori a quella di set point.

L'apparato è influenzato da aspetti legati alle potenze elettriche e all'entità dell'agitazione del fluido termostatico, perciò i parametri PID, precedentemente visti, possono essere opportunamente variati al fine di ottenere una buona stabilizzazione della temperatura. Nel corso delle prove, per il bagno caldo e freddo, sono stati scelti valori del PID riportati successivamente

3.10. Il software di gestione

Per effettuare il controllo della temperatura viene utilizzato il software LabVIEW 6.1 della National Instruments.

Il linguaggio di programmazione usato in LabVIEW si distingue dai linguaggi tradizionali perché la sua sintassi non è scritta ma grafica, e per questa ragione viene chiamato G-Language (Graphic Language). LabVIEW.

Nella figura (3.13) sottostante è riportata una immagine che mostra come si presenta all'utente il programma di acquisizione dati utilizzato; l'interfaccia grafica è suddivisa in diverse sezioni, ciascuna delle quali assolve un compito specifico .

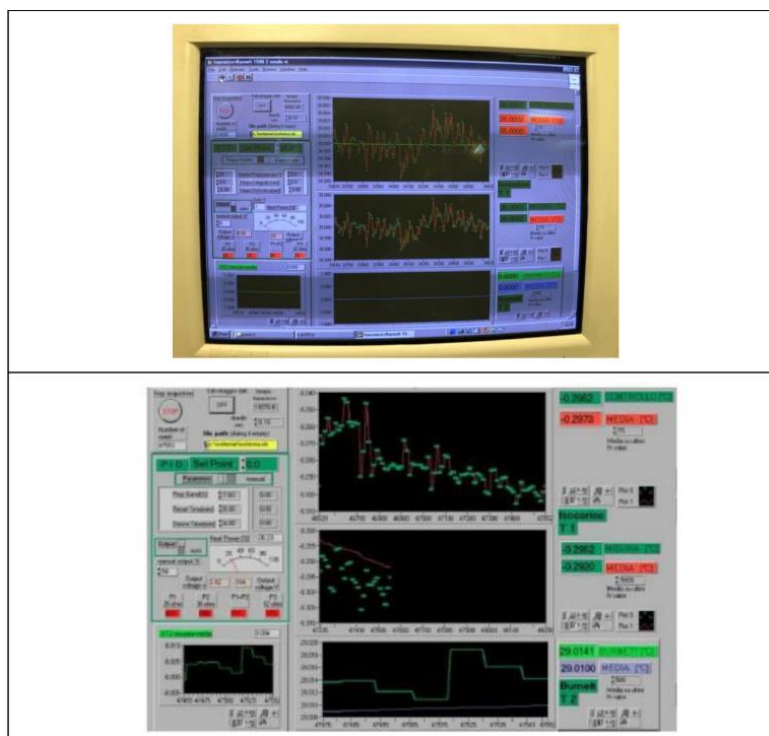


Fig.3.13 Interfaccia del software di gestione LabView

Le due finestre principali al centro, presentano un grafico dell'andamento delle temperature rilevate dalle due sonde, che viene aggiornato in tempo reale.

La finestra più in basso delle due mostra la temperatura rilevata dalla sonda di misura posta vicino alla cella di misura, oltre che l'andamento della temperatura media di misura calcolata su un certo numero di misure regolabili dall'utente; quella più in alto mostra la temperatura rilevata dalla sonda di controllo, posta in prossimità degli scambiatori. A sinistra c'è la parte dedicata al controllo PID, dove l'utente può impostare la temperatura di "set point" desiderata oltre che modificare i parametri PID. È presente inoltre un indicatore di potenza percentuale calcolata in base alla tensione inviata al gruppo di potenza. Infine la sezione in basso a sinistra dà

informazioni circa la differenza istantanea tra la temperatura di controllo e la temperatura di misura e tra la temperatura di misura e il suo valore medio calcolato.

3.11. La misura della pressione

Come è stato detto in precedenza, l'apparato sperimentale utilizzato in laboratorio è del tipo a volume costante ed è costituito essenzialmente da una cella sferica di volume noto in cui viene introdotto il fluido (puro o miscela) da testare. L'intero sistema di misura permette di determinare il valore di pressione all'interno della cella di misura in condizioni di equilibrio termodinamico. La cella di misura, realizzata in acciaio inossidabile AISI 304L è di forma sferica ed è stata ottenuta saldando due calotte sferiche (Fig.23).

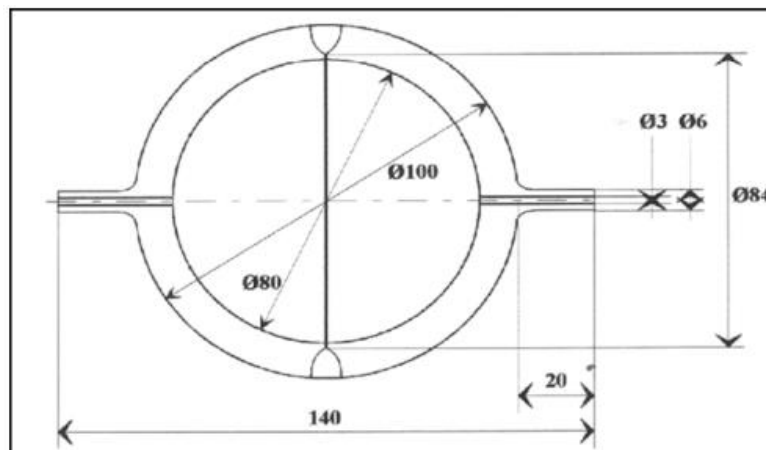


Fig.3.14 Cella sferica di misura

Essa è connessa ad un sistema di rilevazione della pressione, la cui misura viene effettuata in condizioni di perfetto equilibrio termodinamico. Una volta raggiunto l'equilibrio termodinamico si determina il valore di pressione esercitato da quel dato volume di gas quando si trova ad una ben determinata temperatura.

All'interno della cella la pressione non è assoluta ma relativa, in quanto lo strumento che la misura è un manometro differenziale. A questa poi si dovrà aggiungere la quantità di pressione atmosferica, costantemente monitorata da un altro manometro, per ottenere il corrispondente valore di pressione assoluta.



Fig.3.15 Misuratore di pressione relativa

La cella è collegata ad un trasduttore di pressione differenziale mod. 2413 della Ruska Instrument Corporation di Houston, Texas. Il trasduttore ha all'interno due camere in pressione divise da un diaframma. Una camera è collegata direttamente con la cella di misura, perciò durante le operazioni di misura si trova alla pressione della miscela di fluidi frigoriferi, l'altra camera invece, è collegata al sistema di rilevazione della pressione e durante le operazioni di misura si trova alla pressione dell'azoto presente nel sistema. L'effetto della differenza di pressione tra le due camere è quello di deflettere il diaframma senza però raggiungere stati tensionali troppo elevati.

Nella parte centrale della superficie del diaframma è posizionato un sensore di misura (LVDT) connesso ai rilevatori di pressione Ruska, successivamente viene riportato il metodo utilizzato per la misura della pressione.

Di seguito viene riportata la figura che rappresenta i componenti dell'apparato di misura della pressione.

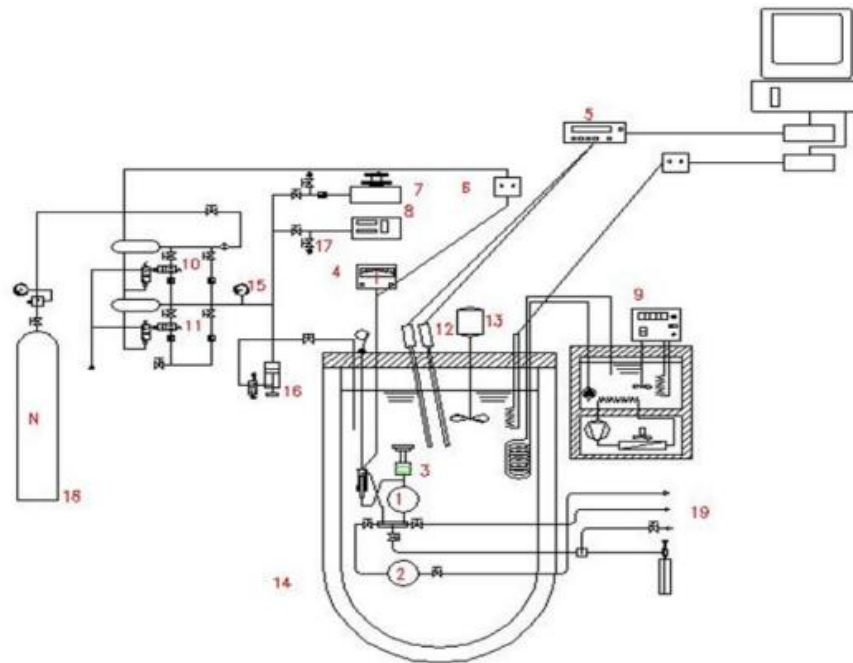


Fig.3.16 Schema dell'apparato

Gli elementi presenti in figura sono:

1. Cella sferica a volume costante
2. Sfera ausiliaria
3. Trasduttore di pressione differenziale (Ruska mod.2413)
4. Indicatore di zero elettronico (Ruska mod.2461)
5. Indicatore digitale di temperatura
6. Regolatore elettronico on-off
7. Manometro a peso morto (Ruska mod.2465)
8. Manometro digitale a cilindro vibrante (Ruska mod.6200)

9. Bagno termostatico ausiliario (alcool etilico)
10. Sistema controllo automatico alta pressione
11. Sistema controllo automatico bassa pressione
12. Termoresistenza al platino (Franco Corradi mod.RP 7000)
13. Agitatore bagno termostatico
14. Bagno termostatico
15. Manometro elettronico a tubo di Bourdon
16. Controllo fine della pressione (Ruska mod.3891)
17. Valvola di ventilazione per la misura della pressione ambiente
18. Bombola di azoto
19. Sistema di carica per il fluido da analizzare

3.12. Calibrazione del misuratore di pressione

Il processo di calibrazione è stato effettuato con l'aiuto di azoto per il calcolo della misura della pressione differenziale.

La figura sottostante mostra come è stato regolato l'impianto per la calibrazione.



Fig.3.17 Schema degli organi per la calibrazione

Osservando la fig, (3.17), gli step da seguire per la calibrazione sono:

-Apertura valvola nera posteriore (2)

-Chiusura valvola verde posteriore (1)

Nello strumento di misura Ruska digitale (fig. 24) premere:

-PREV

-F5 (MENU)

-F2 (CALIBRAZIONE)

-F1 (ZERO)

-F6 (OK)

ATTENDERE

-PREV

-Chiusura valvola nera posteriore (2)

-Apertura valvola verde posteriore (1)

La valvola 1 mette in comunicazione l'impianto dell'azoto e il misuratore di pressione differenziale, il rubinetto 2 fa sì che la zona nella quale si trova il sensore di pressione (3) venga a contatto con l'ambiente esterno e quindi risentadella pressione atmosferica, la valvola 4 che è quella deputata allo scarico in atmosfera dell'azoto, fa sì che il circuito si riempia di aria. La valvola 5 intercetta l'azoto a monte del circuito.

-Si regola il valore del digit Z presente sul misuratore analogico (Fig. 3.18), attraverso la manopola nera a sinistra (con la manopola si setta un valore di correzione letto sulla tabella di fig. 30, relativo alla temperatura a cui si esegue la prova).

-Si agisce sulle due valvole verdi rotonde (4 e 5), fin quando la lancetta non si posiziona sullo zero (fig 3.18).

-Lettura del valore di P_{atm} e P_{diff} .

Il processo di calibrazione va ripetuto per tutto il range di temperature tipiche coperto dalle prove sperimentali ($-50^{\circ}\text{C} \div 102^{\circ}\text{C}$), ad ogni valore di pressione acquisito.



Fig.3.18 Particolare regolazione digit cerchiato in rosso

T media °C	Digit Z	T media °C	Digit Z	T media °C	Digit Z
-20	1.80	0	3.14	80	3.28
-40	1.80	1	2.20	81	3.30
-40	1.80	2	2.25	82	3.32
-40	1.80	3	2.30	83	3.34
-40	1.80	4	2.35	84	3.36
-40	1.80	5	2.40	85	3.38
-40	1.80	6	2.45	86	3.40
-40	1.80	7	2.50	87	3.42
-40	1.80	8	2.55	88	3.44
-40	1.80	9	2.60	89	3.46
-40	1.80	10	2.65	90	3.48
-40	1.80	11	2.69	91	3.50
-40	1.80	12	2.74	92	3.52
-40	1.80	13	2.78	93	3.54
-40	1.80	14	2.83	94	3.56
-40	1.80	15	2.87	95	3.58
-40	1.80	16	2.92	96	3.60
-40	1.80	17	2.96	97	3.62
-40	1.80	18	2.99	98	3.64
-40	1.80	19	3.03	99	3.66
-40	1.80	20	3.07	100	3.68
-40	1.80	21	3.11	101	3.70
-40	1.80	22	3.15	102	3.72
-40	1.80	23	3.19		
-40	1.80	24	3.23		
-40	1.80	25	3.27		
-40	1.80	26	3.31		
-40	1.80	27	3.35		
-40	1.80	28	3.39		
-40	1.80	29	3.43		
-40	1.80	30	3.47		
-40	1.80	31	3.51		
-40	1.80	32	3.55		
-40	1.80	33	3.59		
-40	1.80	34	3.63		
-40	1.80	35	3.67		
-40	1.80	36	3.71		
-40	1.80	37	3.75		
-40	1.80	38	3.79		
-40	1.80	39	3.83		
-40	1.80	40	3.87		
-40	1.80	41	3.91		
-40	1.80	42	3.95		
-40	1.80	43	3.99		
-40	1.80	44	4.03		
-40	1.80	45	4.07		
-40	1.80	46	4.11		
-40	1.80	47	4.15		
-40	1.80	48	4.19		
-40	1.80	49	4.23		
-40	1.80	50	4.27		
-40	1.80	51	4.31		
-40	1.80	52	4.35		
-40	1.80	53	4.39		
-40	1.80	54	4.43		
-40	1.80	55	4.47		
-40	1.80	56	4.51		
-40	1.80	57	4.55		
-40	1.80	58	4.59		
-40	1.80	59	4.63		
-40	1.80	60	4.67		
-40	1.80	61	4.71		
-40	1.80	62	4.75		
-40	1.80	63	4.79		
-40	1.80	64	4.83		
-40	1.80	65	4.87		
-40	1.80	66	4.91		
-40	1.80	67	4.95		
-40	1.80	68	4.99		
-40	1.80	69	5.03		
-40	1.80	70	5.07		
-40	1.80	71	5.11		
-40	1.80	72	5.15		
-40	1.80	73	5.19		
-40	1.80	74	5.23		
-40	1.80	75	5.27		
-40	1.80	76	5.31		
-40	1.80	77	5.35		
-40	1.80	78	5.39		
-40	1.80	79	5.43		
-40	1.80	80	5.47		
-40	1.80	81	5.51		
-40	1.80	82	5.55		
-40	1.80	83	5.59		
-40	1.80	84	5.63		
-40	1.80	85	5.67		
-40	1.80	86	5.71		
-40	1.80	87	5.75		
-40	1.80	88	5.79		
-40	1.80	89	5.83		
-40	1.80	90	5.87		
-40	1.80	91	5.91		
-40	1.80	92	5.95		
-40	1.80	93	5.99		
-40	1.80	94	6.03		
-40	1.80	95	6.07		
-40	1.80	96	6.11		
-40	1.80	97	6.15		
-40	1.80	98	6.19		
-40	1.80	99	6.23		
-40	1.80	100	6.27		
-40	1.80	101	6.31		
-40	1.80	102	6.35		

Fig.3.19 Calibrazione indicatore di zero

3.13. Procedimento per la carica dell'impianto

Il processo di carica è un passaggio fondamentale, in quanto si deve conoscere con elevata precisione quale sia la massa realmente inserita nella sfera dell'apparato isocorico. Vengono elencati i passaggi necessari a tal fine.

La sfera viene portata a temperatura ambiente facendo scendere il bagno termostatico.

Si prende la bomboletta di carica del fluido, si effettua il vuoto con pompa a vuoto e si misura la massa della bomboletta vuota con una bilancia analitica, si fa il vuoto nella bomboletta utilizzata per il recupero del fluido e si pesa, i valori vengono annotati; si carica il fluido da testare nella bomboletta di carica dove era stato fatto il vuoto in precedenza; in particolare la miscela oggetto di studio è composta da tre gas che sono R1234yf+R1243zf+R600a. I fluidi sono stati caricati nella bomboletta in base alla pressione che li caratterizza: prima è stato caricato il fluido con pressione minore e poi quelli con valori maggiori. Una volta caricata, la bomboletta viene di nuovo pesata e la massa viene annotata.

Si connettono le bombolette di carica contenente il fluido con pressione minore e di recupero (con le rispettive valvole chiuse) e la pompa a vuoto alla cella sferica dell'apparato con un raccordo a T (Fig.3.20), si apre la valvola della sfera e si effettua il vuoto in essa e nei tubi capillari per circa 10 minuti (mantenendo le valvole delle bombolette chiuse).



Fig.3.20 Calibrazione indicatore di zero

Viene aperta la valvola della bomboletta di carica che entra dentro la sfera (in cui vi è stato fatto il vuoto). Quindi viene recuperato il campione nei capillari collegamento tramite la bomboletta di recupero. Le due bombolette vengono scollegate e pesate nuovamente per determinare la massa di campione caricato effettivamente all'interno della cella di misura. La stessa procedura viene ripetuta con i componenti della miscela con pressioni maggiori. Tuttavia, in ogni passaggio vengono effettuate delle misurazioni dei fluidi caricati e confrontate con i valori calcolati con modelli di riferimento per verificare che non sono commessi errori nel calcolo della massa caricata.

Di seguito vengono riportate le incertezze combinate per le proprietà misurate:

$$U(T) = 0.03 \text{ K}, U(p) = 1 \text{ kPa}, U(x_1) = U(x_2) = 0.005, u(v) = 0.033 \text{ m}^3/\text{kg}.$$

CAPITOLO 3

RISULTATI SPERIMENTALI

In questa sezione, vengono presentati i risultati delle misure dei punti tripli del refrigerante puro R744 e i punti di solidificazione delle miscele R473a e R469a; inoltre, si riportano i risultati di pressione della miscela R1234yf+R1243zf+R600a ottenuti alle varie temperature (intervalli di 5°C) e concentrazioni molari studiata mediante apparato isocorico.

APPARATO SLE:

4.1. MISURA DELLA CO₂

L'accuratezza dell'apparato di misura è stata verificata con la misura del punto triplo della CO₂. In Figura 4.1 è riportato l'andamento della temperatura ottenuto durante la misura dove si può notare un lungo plateau che corrisponde alla temperatura del punto triplo di 216,65 K. Questo valore risulta esse concorde con quello riportato in letteratura (216,58 K).[6]

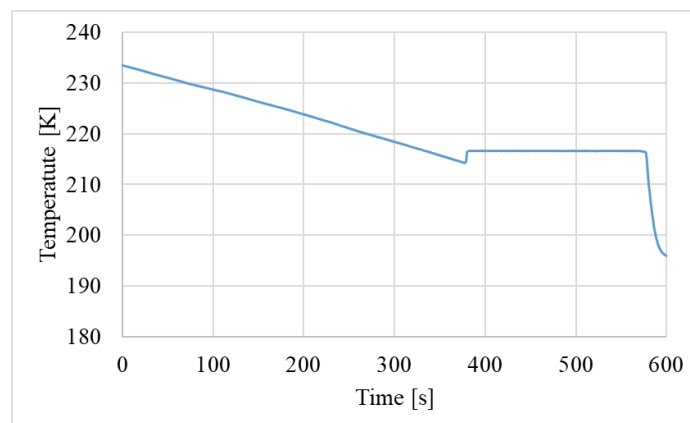


Fig.4.1. Andamento della temperatura che definisce il punto triplo della CO₂

4.2. MISURA DEL FLUIDO : R469A

Le misure del punto di solidificazione della miscela R469A (35 mass% R744/32,5 mass% R32/32,5 mass% R125) effettuate attraverso l'apparato SLE hanno portato ad un valore di 183,8 K, come mostrato in Fig. 4.2. Nello specifico sono state misurate le seguenti composizioni:

- 35,17 mass% R744/32,54 mass% R32/32,29 mass% R125 nel Test 1;
- 35,06 mass% R744/32,39 mass% R32/32,55 mass% R125 nel Test 2;
- 35,06 mass% R744/32,47 mass% R32/32,46 mass% R125 nel Test 3;

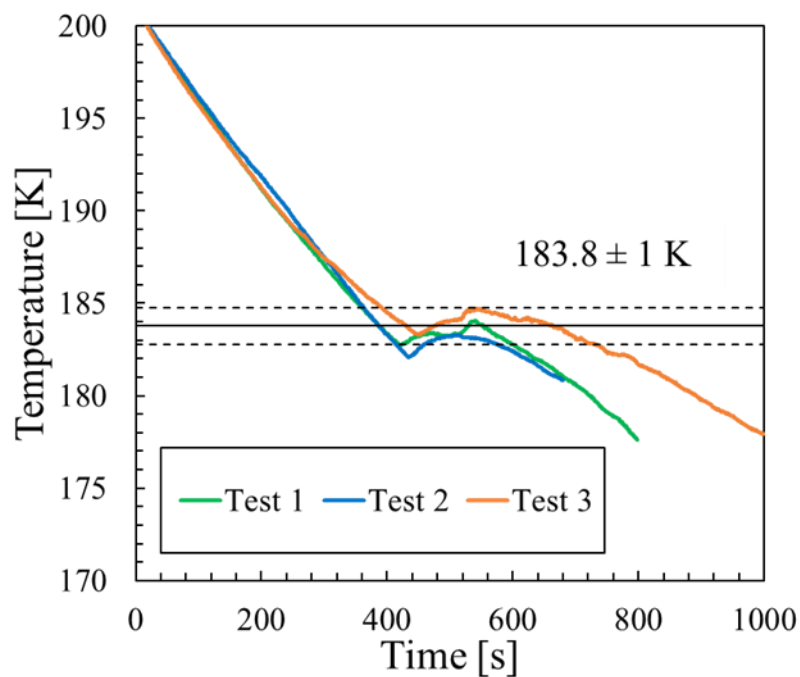


Fig.4.2. Andamento della temperatura che definiscono il punto di solidificazione della miscela R469A

Il valore ottenuto dalle misurazioni è stato confrontato con quello calcolato applicando l'equazione di Schröder [8] che uguale a 188,3 K. Dato la significativa discrepanza tra i due

valori, è possibile affermare che questo modello non descrive in modo sufficientemente accurato la temperatura di solidificazione della miscela R469A.

4.3. MISURA DEL FLUIDO R473A

Infine, le misure del punto di solidificazione della miscela R473A (60 mass% R744/20 mass% R1132a/10 mass% R23/10 mass% R125) effettuate attraverso l'apparato SLE hanno portato ad un valore di 203,5 K, come mostrato in Fig. 4.3.

Nello specifico sono state misurate le seguenti composizioni:

- 60,29 mass% R744/20,02 mass% R1132a/9,69 mass% R23/10,01 mass% R125 nel Test 1;
- 60,16 mass% R744/20,04 mass% R1132a/9,74 mass% R23/10,05 mass% R125 nel Test 2;
- 60,46 mass% R744/20,58 mass% R1132a/8,96 mass% R23/10,00 mass% R125 nel Test 3;

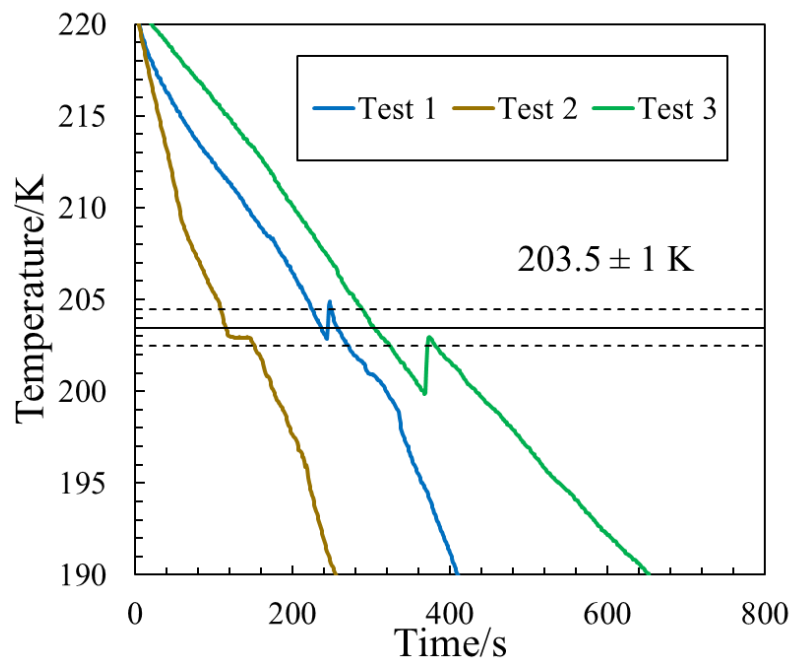


Fig.4.3. Andamento della temperatura che definiscono il punto di solidificazione della miscela R473A

Anche in questo caso il valore ottenuto dalle misurazioni è stato confrontato con quello calcolato applicando l'equazione di Schröder [8] che uguale a 203,1 K. A differenza della miscela precedente, è evidente che il modello descrive accuratamente la temperatura di solidificazione della miscela R473A dato la limitata differenza tra la temperatura sperimentale e quella calcolata.

APPARATO ISOCORICO

4.6. MISURA DELLA MISCELA:R1234yf+R1243zf+R600a

I seguenti grafici e tabelle mostrano gli andamenti della pressione in funzione della temperatura per le diverse composizioni della miscela studiata.

◆ CARICA 1:

Tabella 4 – Composizione della miscela R1234yf+R1243zf+R600a della carica 1

	R1234yf	R1243zf	R600a	Tot
<i>Molar fraction (%)</i>	0,363	0,294	0,343	1,000
<i>Mass fraction (%)</i>	0,462	0,316	0,223	1,000

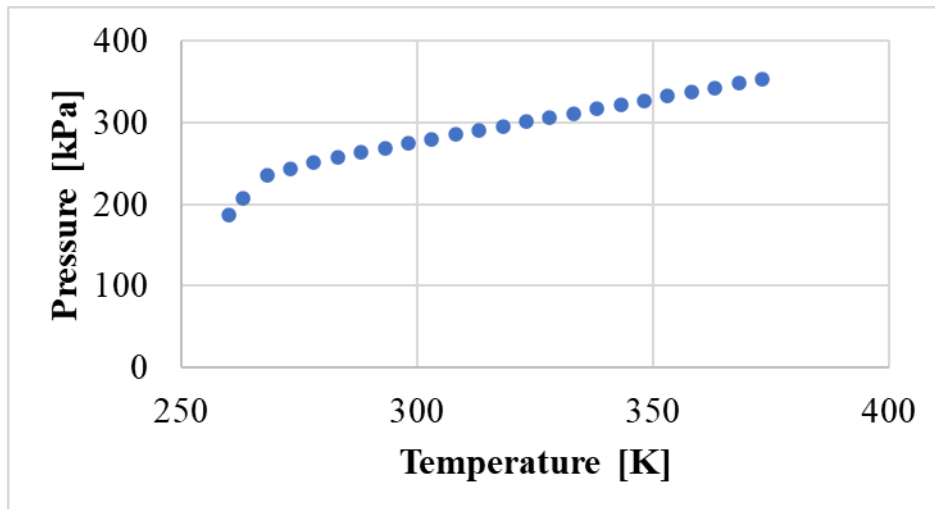


Fig.3.9. Andamento della pressione in funzione della temperatura della carica 1 della miscela R1234yf+R1243zf+R600a nella regione liquido vapore e vapore surriscaldato. La composizione è riportata in Tabella 4, mentre il volume specifico è 0.095094 m³/kg.

◆ **CARICA 2:**

Tabella 5 – Composizione della miscela R1234yf+R1243zf+R600a della carica 2

	R1234yf	R1243zf	R600a	Tot
<i>Molar fraction (%)</i>	0,111	0,413	0,476	1,000
<i>Mass fraction (%)</i>	0,158	0,496	0,346	1,000

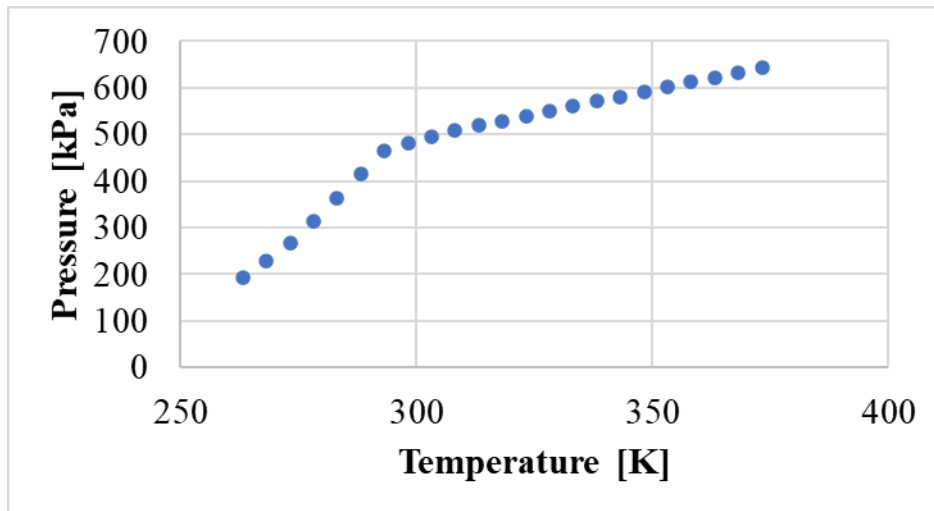


Fig.3.10. Andamento della pressione in funzione della temperatura della carica 2 della miscela R1234yf+R1243zf+R600a nella regione liquido vapore e vapore surriscaldato. La composizione è riportata in Tabella 5, mentre il volume specifico è $0.055457 \text{ m}^3/\text{kg}$.

◆ **CARICA 3:**

Tabella 6 – Composizione della miscela R1234yf+R1243zf+R600a della carica 3

	R1234yf	R1243zf	R600a	Tot
<i>Molar fraction (%)</i>	0,169	0,643	0,188	1,000
<i>Mass fraction (%)</i>	0,209	0,672	0,119	1,000

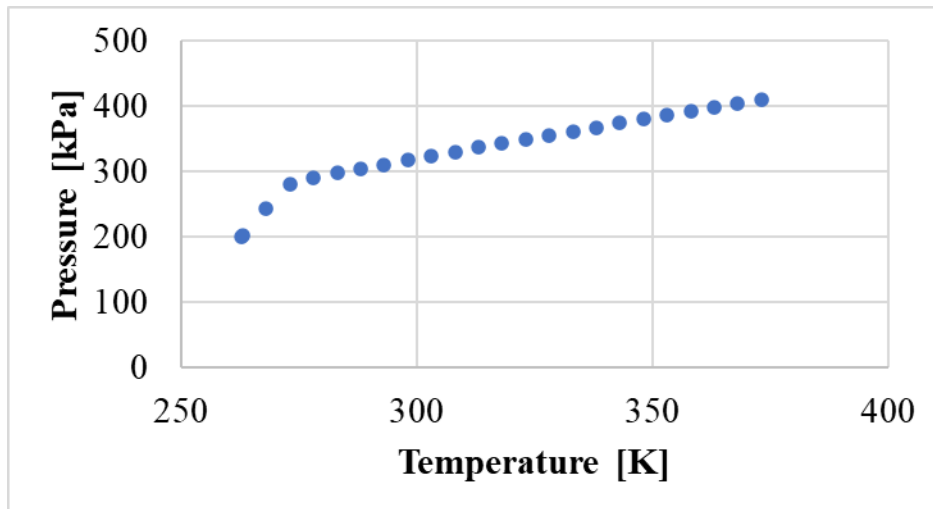


Fig.3.11. Andamento della pressione in funzione della temperatura della carica 3 della miscela R1234yf+R1243zf+R600a nella regione liquido vapore e vapore surriscaldato. La composizione è riportata in Tabella 6, mentre il volume specifico è 0.078049 m³/kg.

Infine, le misure ottenute mediante l'apparato isocorico per la miscela studiata sono state confrontate con i valori calcolati con il software REFPROP 10. [9]

Le deviazioni relative medie tra le pressioni sperimentali e calcolate sono uguali a 4,26 % nella regione bifase e 0,72 % nella regione del vapore surriscaldato, dimostrando come il software è molto più accurato nel secondo caso rispetto al primo.

CAPITOLO 4

CONCLUSIONI

Lo studio presentato in questa tesi si inserisce in un ampio processo di ricerca e sviluppo, avviato dal Dipartimento di Ingegneria Industriale e Scienze Meccaniche dell'Università Politecnica delle Marche, con l'intento di favorire la sperimentazione di nuove miscele di

fluidi frigorigeni per la sostituzione dei tradizionali refrigeranti negli impianti frigoriferi a compressione di vapore.

Uno scopo dello studio è quello di trovare fluidi in grado di sostituire i tradizionali refrigeranti HFC utilizzati nei cicli in cascata, studiandone le caratteristiche chimico-fisiche. Al fine di individuare, così, sin dove è possibile spingersi verso le basse temperature, ci si è serviti dell'apparato sperimentale SLE per misurare le temperature del punto di solidificazione di miscele contenenti CO₂ proposte per applicazioni ad ultra-bassa temperatura.

Per verificare la validità dell'apparato, sono stati misurati inizialmente i punti tripli della CO₂ confrontando poi i risultati ottenuti con i valori dati da Di Nicola et al. [6].

Dopo aver constatato che le misure da noi effettuate coincidevano con i valori riportati in letteratura e quindi aver accertato che l'apparato è affidabile, sono state realizzate le misure delle miscele R469A e R473A ottenendo i seguenti valori: 183,8 K per la prima e 203,5 K per la seconda.

Inoltre, nel presente lavoro è stato eseguito uno studio delle proprietà termodinamiche di una miscela di refrigeranti a basso impatto ambientale che potrebbe essere utilizzata in ambito residenziale. In particolar modo, l'attenzione è stata posta sui fluidi sostitutivi dei refrigeranti più ampiamente utilizzati in pompe di calore. Nello specifico abbiamo analizzato la miscela R1234yf+R1243zf+R600a e confrontato i dati sperimentali con quelli forniti del software REFPROP 10, trovando un discreto accordo.

BIBLIOGRAFIA

[1] Interfred Aziende Refrigeranti

Designazione e classificazione dei refrigeranti

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

[2] G. Di Nicola, Dispense del corso di tecnica del freddo

Designazione e classificazione refrigeranti (interfred.it); B. Van Horn, “A primer on HFOs. Hydrofluoro-olefins. LowGWP Refrigerants, Ashrae Winter Conference, Las Vegas (NV), January 30, 2011.

[3] Ambiente Bio

Impatto ambientale dei refrigeranti in Italia

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

[4] Eco Age.com Ecologia & Ambiente

Effetto serra

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

[5] Mota-Babiloni, A., Fernández-Moreno, A., Giménez-Prades, P., Udriou, C. M., & Navarro-Esbrí, J.

Mota-Babiloni, A., Fernández-Moreno, A., Giménez-Prades, P., Udriou, C. M., & Navarro-Esbrí, J. (2023). Ternary refrigerant blends for ultra-low temperature refrigeration. *International Journal of Refrigeration*, 148, 108-116

[6] Di Nicola, G., Brandoni, C., Di Nicola, C., & Giuliani, G.

Di Nicola, G., Brandoni, C., Di Nicola, C., & Giuliani, G. (2012). Triple point measurements for alternative refrigerants. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 108(2), 627-631.

[7] Tomassetti, S., Di Nicola, G., Miyoshi, K., Busby, S. R., & Kondou, C.

Tomassetti, S., Di Nicola, G., Miyoshi, K., Busby, S. R., & Kondou, C. (2022). Solid–liquid equilibria of binary systems containing low global warming potential refrigerants. *International Journal of Refrigeration*, 144, 254-263.

[8] Walas, S. M. (2013)

Phase equilibria in chemical engineering

[9] Lemmon, E. W., Bell, I. H., Huber, M. L., & McLinden, M. O.

Lemmon, E. W., Bell, I. H., Huber, M. L., & McLinden, M. O. (2018). NIST standard reference database 23: reference fluid thermodynamic and transport properties-REFPROP, Version 10.0, National Institute of Standards and Technology. Standard Reference Data Program, Gaithersburg.