



UNIVERSITÀ POLITECNICA DELLE MARCHE
FACOLTÀ DI INGEGNERIA

Corso di Laurea Triennale in Ingegneria Edile

**INDAGINE SPERIMENTALE DEI PUNTI TRIPLI DI
REFRIGERANTI A BASSO IMPATTO AMBIENTALE**

**EXPERIMENTAL TEST OF TRIPLE POINTS OF
ENVIRONMENTALLY FRIENDLY REFRIGERANTS**

Relatore:

Dott. Giovanni Di Nicola

Correlatore:

Ing. Sebastiano Tomassetti

Tesi di Laurea di:

Leonardo Ercoli

A.A 2019/2020

Ai miei Genitori,

Indice

Introduzione	1
1. Capitolo 1 – I refrigeranti e l’ambiente	
1.1. Classificazione dei refrigeranti.....	3
1.2. Cenni storici.....	8
1.3. Impatto ambientale dei refrigeranti.....	10
1.3.1. Eliminazione dei CFC e HCF.....	11
1.3.2. Effetto Serra.....	12
1.3.3. Il Buco dell’Ozono.....	14
1.4. I trattati Internazionali.....	17
1.4.1. Il protocollo di Montreal.....	18
1.4.2. Il protocollo di Kyoto.....	19
1.4.3. L’accordo di Parigi e Kigali.....	20
1.4.4. Legislazione Europea.....	22
1.4.5. Legislazione Italiana.....	25
1.5. Proprietà termodinamiche dei fluidi HFC.....	26
1.6. Proprietà termodinamiche dei fluidi HFO.....	28
1.7. Proprietà termodinamiche del fluido R744	30
2. Capitolo 2 – Apparato di Misura SLE	
2.1. Sistema di raffreddamento dell’apparato SLE.....	36
2.2. Sistema di riscaldamento dell’apparato SLE.....	40
2.3. Il fluido di raffreddamento: Azoto Liquido.....	41
2.3.1. Coibentazione.....	42
2.4. Circuito dell’aria compressa.....	43
2.4.1. Regolazione e controllo del flusso d’aria.....	45
2.5. Procedimento per la carica dell’impianto.....	47
2.6. Incertezza Sperimentali.....	49

3. Capitolo 3 – Risultati sperimentali

3.1. Misura dei fluidi puri HFC.....	52
3.1.1. Misura del fluido puro: R23.....	53
3.1.2. Misura del fluido puro: R32.....	54
3.1.3. Misura del fluido puro: R41.....	55
3.1.4. Misura del fluido puro: R125.....	56
3.1.5. Misura del fluido puro: R143a.....	57
3.1.6. Misura del fluido puro: R152a.....	58
3.2. Misura dei fluidi puri HFO.....	59
3.2.1. Misura del fluido puro: R1234yf.....	60
3.2.2. Misura del fluido puro: R1234ze(E).....	61
3.2.3. Misura del fluido puro: R1234ze(Z).....	62
3.2.4. Misura del fluido puro: R1225ye(Z).....	63
3.2.5. Misura del fluido puro: R1243yf.....	64
3.3. Misura del fluido puro CO ₂ : R744.....	65

4. Conclusioni

4.1.	66
-----------	----

Bibliografia.....	68
--------------------------	-----------

INTRODUZIONE

Il presente lavoro di tesi mostra le misure sperimentali di punti tripli di refrigeranti a basso impatto ambientale, chiamati idrofluoroolefina (HFO).

Per realizzare queste misure, è stato utilizzato un apparato sperimentale capace di portare a solidificazione i refrigeranti sotto esame, monitorando i valori di pressione e di temperatura.

La ricerca di nuovi fluidi refrigeranti a basso impatto ambientale è di fondamentale importanza per ridurre le emissioni di gas serra, come i refrigeranti tradizionali, che contribuiscono al riscaldamento globale del pianeta.

I primi fluidi utilizzati come refrigeranti, come i (clorofluorocarburi) CFC e (idroclorofluorocarburi) HCFC, sono gas serra notevolmente più potenti dell'anidride carbonica. Inoltre, tali gas, grazie al fatto 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 d'ozono causandone l'assottigliamento.

Per ridurre l'emissione di CFC e HCFC, si è dato il via alla ricerca di refrigeranti alternativi e non dannosi per l'ambiente. Inizialmente, una valida alternativa ai CFC è stata trovata negli idrofluorocarburi (HFC) che sono risultati buoni sostituti dal punto di vista ingegneristico e migliori dal punto di vista ambientale in quanto non contengono cloro.

Tutta via è stato scoperto che anche questi fluidi contribuiscono all'effetto serra.

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

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

CAPITOLO 1

I REFRIGERANTI E L'AMBIENTE

1.1. CLASSIFICAZIONE DEI REFRIGERANTI

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

Questa designazione è stata successivamente rivista nel corso degli anni fino ad una versione quasi definitiva del 2007. I refrigeranti vengono classificati da una sigla identificativa che si compone di un prefisso e di un suffisso. Il prefisso è composto dalla lettera R (Refrigerante) o, alternativamente dalla sigla che identifica la tipologia del refrigerante (HCFC, HFC, HC, HFO, ecc.).

Quest'ultima soluzione può essere adottata solo nelle pubblicazioni non tecniche.

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

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

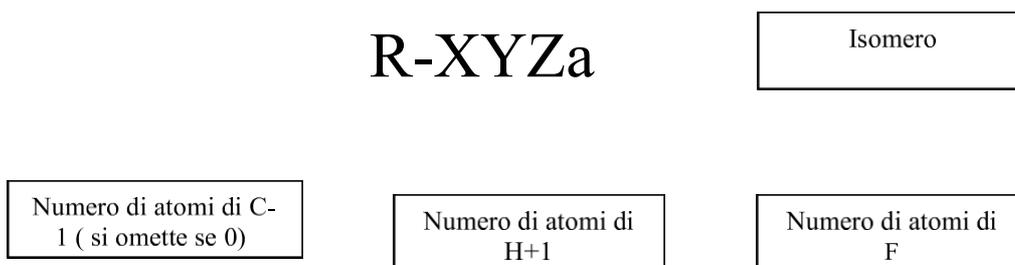


Fig. 1.1 – Nomenclatura derivati del metano, etano, propano.

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

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

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

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

Per determinare il numero degli atomi di cloro presenti, è necessario sottrarre la somma degli atomi di fluoro, di bromo e di idrogeno dal numero totale di atomi che sono legati chimicamente al carbonio. Essi sono in numero di 4 nei derivati del metano (CH_4) e 6 nei derivati dell'etano (C_2H_6).

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

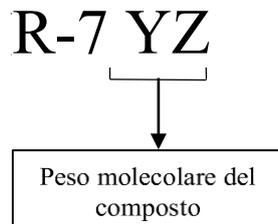


Fig. 1.2 – Nomenclatura composti inorganici

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

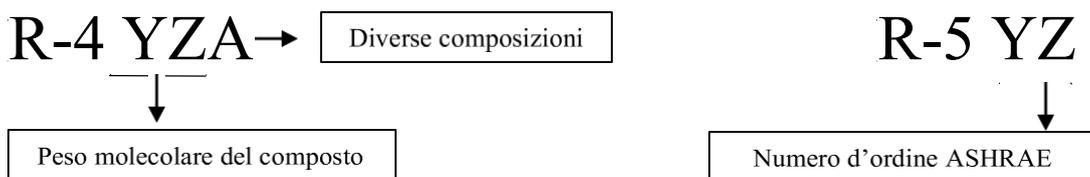


Fig. 1.3 – Nomenclatura miscele zeotrope e azeotrope

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 quarantaore 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

$$\leq 400 \text{ ppm}$$

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

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

Per quanto riguarda il comportamento con l'acqua, i fluidi alogenati sono sfavorevoli; in quanto l'acqua è poco solubile e quindi l'umidità presente nell'impianto al caricamento e quella che entra per difetti di tenuta, può ghiacciare bloccando la valvola di espansione.

In tali impianti sono necessari filtri essiccatori e indicatori di umidità; mentre per fluidi frigorigeni come l'ammoniaca, l'acqua è solubile in tutte le proporzioni. Non meno importante è la compatibilità con i materiali; Per esempio l'ammoniaca è incompatibile con il rame e sue leghe, mentre i fluidi alogenati sono inerti con i metalli solitamente impiegati, ma sono buoni solventi e tendono a solubilizzare materie plastiche e la gomma naturale.

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

1.2. CENNI STORICI

Il termine “refrigerare” è stato usato per la prima volta attorno al 1550 da Blas Villafranca, di origine spagnola, nel suo trattato “methodus refrigerandi ex vocato salenitro vinum acquamque”: raffreddare mediante il salnitro, dunque, ossia nitrato di potassio.

Un tempo, infatti, si utilizzavano dei sali che, disciolti in acqua, davano luogo a reazioni chimiche di tipo endotermico, ossia che assorbivano calore dall'esterno.

Questo metodo era già stato utilizzato tempo prima da un padovano, Zimara, che nel suo libro “Problemata” spiegava appunto come produrre freddo utilizzando dei refrigeranti.

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

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

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

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

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

Gli eteri vengono abbandonati perché infiammabili. Anche l'anidride carbonica piano accantonata a causa delle sue alte pressioni di lavoro.

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

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

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

1.3. IMPATTO AMBIENTALE DEI REFRIGERANTI

Quando però è emerso il problema del buco dell'ozono e dell'effetto serra, si è visto che i CFC contribuivano notevolmente all'aggravarsi dei due problemi, stante proprio la presenza nella loro composizione del cloro e del fluoro.

È il 1974 quando due scienziati americani, Rowland e Molina, illustrarono la loro teoria secondo la quale il cloro contenuto nei CFC agisce da elemento distruggitore dello strato di ozono atmosferico. L'assottigliamento di quest'ultimo porta ad una maggiore incidenza dei raggi ultravioletti del sole sulla Terra [3].

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

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

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

1.3.1 ELIMINAZIONE DEI CFC E DEI HCFC

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

Nel 1984 viene firmata la Convenzione di Vienna e nel 1987 il Protocollo di Montreal, primo accordo a livello internazionale che stabiliva la progressiva riduzione nel tempo dell'uso dei CFC fino ad una diminuzione del 50% della produzione e dei consumi entro il 1999 [4].

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

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

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

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

1.3.2. EFFETTO SERRA

Le variazioni climatiche, in termini di composizione dell'atmosfera, risultano influenzate anche dall'attività umana. Basti pensare al riscaldamento domestico, l'attività industriale ed agricola che riversano grandi quantità di gas nocivi per l'ambiente in atmosfera (in particolare CO₂).

A questo incremento viene attribuita l'amplificazione dell'effetto serra primario o naturale, fenomeno che consente alla Terra di conservare una temperatura media di circa 15°C e di mantenere condizioni favorevoli allo sviluppo della vita.

Se non ci fosse l'effetto serra, la temperatura media del nostro pianeta sarebbe pari a -15°C, molto inferiore al punto di congelamento dell'acqua, e le condizioni di vita sarebbero proibitive per gran parte delle specie viventi.

I gas serra presenti nell'atmosfera terrestre filtrano le radiazioni solari più nocive per la salute umana e ostacolano l'uscita delle radiazioni infrarosse.

I raggi solari sono in parte riflessi verso l'alto dalla crosta terrestre, in parte assorbiti dalla Terra e riemessi verso l'alto sotto forma di raggi infrarossi (IF) ossia di calore. Successivamente, una parte dei raggi infrarossi rimbalza di nuovo verso il basso, grazie alla presenza dei gas serra in atmosfera.

In questo modo il calore del pianeta non si disperde del tutto nello spazio e la temperatura media sulla terra è più alta.

I gas serra presenti nell'atmosfera hanno la peculiarità di assorbire in modo notevole la radiazione infrarossa emessa dalla terra e contribuire ad un lento e progressivo riscaldamento del pianeta.

Tra questi gas troviamo: vapore d'acqua (H₂O), anidride carbonica (CO₂), metano (CH₄),

biossido di azoto (N₂O), ozono (O₃) e alcuni dei fluidi frigorigeni come CFC, HCFC, HFC [5].

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.

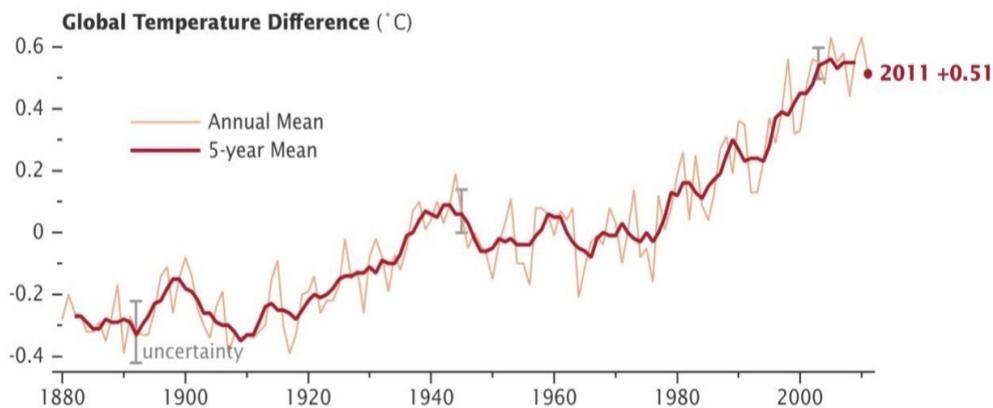


Fig. 1.4 - Andamento differenza di temperatura media globale dal 1880 al 2011 [6].

Per poter valutare il contributo di un qualsiasi fluido frigorigeno in base al suo potenziale di riscaldamento globale è stato definito l'indice GWP (Global Warming Potential), indicatore che misura il contributo all'assorbimento delle radiazioni termiche solari da parte di un gas serra in un certo arco di tempo rispetto all'assorbimento di una uguale quantità di CO₂.

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

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

1.3.3. 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).

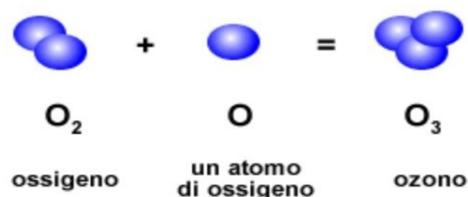


Fig.1.5 - Molecola di Ozono

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.

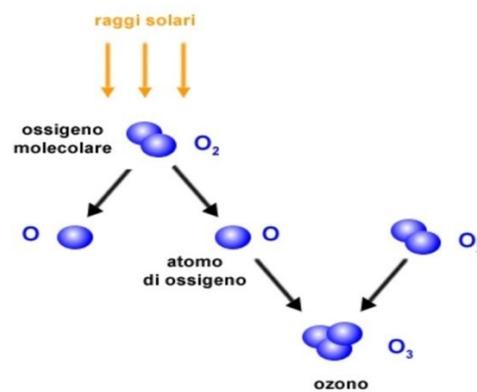


Fig.1.6 - Reazione tra le molecole di ossigeno e i raggi solari

Gli atomi di ossigeno liberati (O) si combinano con le altre molecole di ossigeno (O_2) dando vita a una nuova molecola di ozono (O_3). Queste nuove molecole di ossigeno (O_3) 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.

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

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.

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

1.4. I TRATTATI INTERNAZIONALI

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

1.4.1. IL PROTOCOLLO DI MONTREAL

Il protocollo di Montreal, firmato nel 1987, è il punto di partenza nell'azione di messa al bando dei refrigeranti CFC e HCFC. A tale protocollo venne attribuito un grande significato politico 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.

Il trattato prevedeva un piano per la progressiva eliminazione dei refrigeranti CFC e HFC. Per quanto riguarda i CFC, il protocollo ed il successivo emendamento di Copenaghen hanno stabilito la riduzione del 75% della produzione entro il 1° gennaio 1994 e la totale eliminazione entro il 1° gennaio 1996 [8].

Il protocollo di Montreal è lo strumento operativo dell'ONU per l'attuazione della convenzione di Vienna "a favore della protezione dell'ozono stratosferico".

Stabilisce inoltre i termini di scadenza entro cui le parti firmatarie si impegnano a contenere i livelli di produzione e consumo delle sostanze dannose per la fascia d'ozono stratosferico.

Disciplina poi 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, i paesi, Parti del Protocollo di Montreal, hanno approvato un emendamento al Protocollo di Montreal che sancisce l'eliminazione progressiva della produzione e dell'utilizzo degli idrofluorocarburi (HFC).

1.4.2. IL PROTOCOLLO DI KYOTO

Nel dicembre del 1997, durante la terza Conferenza delle Parti, in Giappone, le Parti presenti adottarono il Protocollo di Kyoto che, stabilisce impegni di riduzione delle emissioni ben distinti per ogni paese aderente.

L'obbligo più importante previsto dal trattato è quello di ridurre le emissioni di elementi che comportano l'inquinamento. I principali settori interessati sono l'industria pesante, lo smaltimento dei rifiuti, l'agricoltura e l'energia. Gli obiettivi di riduzione di emissioni variano per i singoli paesi in base alle circostanze.

La prima fase del protocollo ha avuto una durata di quattro anni, dal 2008 al 2012, l'estensione è stata prolungata di otto anni quindi fino al 2020 a seguito dell'accordo di Doha.

L'impegno degli stati si concentra anche sull'attuazione di politiche industriali e ambientali che possano agire rallentano il riscaldamento del pianeta. Si sono impegnati a ridurre le emissioni almeno del 18% rispetto ai livelli del 1990.

Fra le nazioni che non fanno parte del protocollo di Kyoto ci sono gli Stati Uniti, che lo ha firmato nel 1998 ma non lo ha ratificato. Mentre il Canada è stato il primo paese ad uscire prima della fine del primo periodo di adempimento. Ci sono nazioni come Cina, India, Brasile che, pur avendo una crescita molto intensa, sono esenti da obblighi. Tale protocollo si applica perciò solo a circa il 14% delle emissioni mondiali [9].

1.4.3. L'ACCORDO DI PARIGI E KIGALI

In seguito, la conferenza di Parigi sul clima ha portato ad un risultato equilibrato con un piano d'azione per limitare il riscaldamento globale ben al di sotto dei 2°C.

È entrato in vigore il 4 Novembre del 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.

I governi hanno concordato di rafforzare la capacità delle società e di affrontare gli impatti dei cambiamenti climatici e fornire ai paesi in via di sviluppo un sostegno internazionale continuo e più consistente all'adattamento.

Ad un anno dall'accordo di Parigi, nel 2017, l'emendamento di Kigali ne costituisce un importante tassello contribuendo in modo significativo a limitare l'aumento della temperatura ben al di sotto dei 2 °C. Hanno inoltre approvato l'emendamento per la progressiva eliminazione degli idrofluorocarburi (HFC).

L'uso dei gas HFC era stato introdotto, a seguito dell'adozione del protocollo di Montreal nel 1987, in sostituzione dei clorofluorocarburi (CFC), principali responsabili della distribuzione dello strato di ozono.

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

- I paesi industrializzati dovranno arrivare al limite del 15% entro il 2036,
- Il terzo gruppo di paesi dovrà rispettare il limite del 15% entro il 2047.

L'Europa grazie al regolamento F-gas ormai in vigore dal 2015, ha già raggiunto le sue quote di riduzione previste per il 2019 dall'emendamento di Kigali. Ad oggi oltre 65 paesi lo hanno già ratificato [10].

1.4.4. LEGISLAZIONE EUROPEA

A livello comunitario i riferimenti legislativi sono: Regolamento n. 2037/2000 Per quanto riguarda i fluidi CFC e HCFC, l'Unione Europea ha emanato, dal 1998, diversi regolamenti in materia; l'ultimo è stato il regolamento UE n. 2037 entrato in vigore il 1° gennaio 2000. Riguardo ai CFC, esso ne vieta la produzione e l'utilizzo in qualsiasi impianto, sia nuovo che esistente. Per quanto concerne, invece, gli HCFC, il regolamento distingue tra produzione, immissione sul mercato e utilizzo di tali sostanze. Dal 2000 la produzione è stata congelata ai livelli del 1997 e sarà progressivamente ridotta fino al divieto nel 2025. L'immissione sul mercato è stata limitata dal 2001 ed è diminuita fino al 2010 per essere poi non più consentita. Il divieto di utilizzo degli HCFC come refrigeranti nei nuovi impianti è stato stabilito secondo un programma temporale differenziato in funzione del tipo di apparecchiature [11].

Il regolamento europeo ha inoltre stabilito una serie di prescrizioni concernenti la manutenzione degli impianti:

- L'uso degli HCFC vergini per la manutenzione è proibito dal 1° gennaio 2010 per tutte le apparecchiature esistenti, mentre l'utilizzo di quelli recuperati e riciclati verrà proibito dal 1° gennaio 2015 per qualsiasi applicazione;
- Nel corso delle operazioni di manutenzione e riparazione, o prima dello smantellamento o della messa fuori uso di apparecchiature di condizionamento e refrigerazione, i refrigeranti di tali impianti devono essere recuperati e distrutti con adeguate tecnologie oppure riciclati;
- Ogni stato membro dell'UE dovrà istituire corsi di qualificazione professionale per gli addetti al recupero con carica superiore ai 3 kg;

- Sarà prossima l'elaborazione di norme europee relative al controllo delle fughe delle sostanze fuoriuscite da apparecchiature ed impianti;

- Ogni anno produttori, importatori ed esportatori dovranno comunicare per ciascuna sostanza controllata i dati relativi alle quantità prodotte, riciclate, rigenerate, distrutte e stoccate;

- Sono previsti controlli, ispezioni e sanzioni in caso di violazione delle disposizioni.

Regolamento n. 842/2006 Per quanto riguarda i fluidi HFC, il riferimento legislativo è costituito dal regolamento n. 42 del 17 maggio 2006, pubblicato sulla G.U.U.E. del 14 giugno 2006, il quale stabilisce le regole comunitarie per rendere sicuro l'impiego dei tre gas fluorurati ad effetto serra (HFC, PFC ed esafluoruro di zolfo) disciplinati dal protocollo di Kyoto, e per vietarne in alcuni casi il commercio. Le nuove regole prevedono un sistema di controllo periodico delle perdite a cura di operatori specializzati. In particolare, le applicazioni contenenti 3 kg o più di gas fluorurati ad effetto serra devono essere controllate almeno una volta all'anno (questa disposizione non si applica alle apparecchiature con impianti ermeticamente sigillati, etichettati come tali e contenenti almeno 6 kg di gas fluorurati ad effetto serra); le applicazioni contenenti 30 kg o più devono essere controllate ogni 3 mesi. Inoltre, le apparecchiature devono essere controllate entro un mese dalla riparazione della perdita, per accertare che la riparazione sia stata efficace. Gli operatori hanno la possibilità di predisporre il corretto recupero dei gas fluorurati ad effetto serra da parte di personale certificato, al fine di assicurare il riciclaggio, la rigenerazione o la distruzione: i requisiti di formazione e certificazione del personale sono definiti dai vari stati membri. Inoltre, i prodotti e le apparecchiature contenenti gas fluorurati ad effetto serra possono essere immessi in commercio solo se le denominazioni chimiche di tali composti sono identificate mediante un'etichetta che

indica chiaramente che il prodotto o l'apparecchiatura contiene gas fluorurati disciplinati dal protocollo di Kyoto indicando la quantità presente. La Comunità Europea ha inoltre posto gli attuali atti legislativi sui gas fluorurati (F-Gas):

- Dal 1° gennaio 2011 non è più concessa l'omologazione CE o nazionale per quei veicoli che nell'impianto di condizionamento contengono gas fluorurati ad effetto serra con potenziale di riscaldamento globale superiore a 150;
- Dal 1° gennaio 2017 i nuovi veicoli dotati di impianti di condizionamento contenenti gas fluorurati ad effetto serra con potenziale di riscaldamento globale superiore a 150 non saranno più immatricolabili e sarà pure vietata la loro vendita e messa in circolazione.

1.4.5 LEGISLAZIONE ITALIANA

In Italia, nell'intento di recepire quanto stabilito degli articoli 16 e 17 del regolamento europeo n 2037, sono stati emanati alcuni decreti predisposti dal ministero per l'ambiente. Tra quelli presenti è importante citare il DPR n147 del 10 febbraio 2006 pubblicato sulla Gazzetta ufficiale che detta le modalità per il controllo ed il recupero delle fughe di sostanze lesive per lo stato di ozono stratosferico da apparecchiature di refrigerazione e di condizionamento, di cui al regolamento CE n 2037/2000. Il regolamento prende in considerazione i fluidi CFC e HCFC, poiché lesivi per la fascia di ozono, ma non i fluidi HFC. Il 20 aprile 2012 è stato pubblicato in Gazzetta Ufficiale il Decreto del Presidente della Repubblica 27 gennaio 2012, n. 43 recante attuazione del Regolamento (CE) n. 842/2006 del Parlamento europeo e del Consiglio del 17 maggio 2006 su taluni gas fluorurati ad effetto serra (G.U. n. 93 del 20 aprile 2012). Gli aspetti più importanti del regolamento sono costituiti dai seguenti obblighi per i gestori di apparecchiature o impianti di refrigerazione e climatizzazione contenenti CFC e HCFC:

- 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 a 100 kg, semestrale per gli impianti con carica superiore a 100 kg; Analisi sperimentale della densità di refrigeranti a basso impatto ambientale – Capitolo 1 24
- Possesso dei requisiti professionali minimi per il personale tecnico autorizzato, che devono ancora essere definiti da un apposito decreto [12].

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 (effetto serra) [13].

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 Fluidi Refrigeranti [13]

SIGLA	Denominazione	Formula	GWP	Infiammabilità
R23	Trifluorometano	CHF ₃	14800	A1
R32	Difluorometano	CH ₂ F ₂	675	A2L
R41	Fluorometano	CH ₃ F	92	A2
R125	Pentafluoroetano	CHF ₂ CF ₃	3500	A1
R143a	Trifluoroetano	CH ₃ CF ₃	4470	A2L
R152a	Difluoroetano	CH ₃ CHF 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[13].

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 presi in esame durante la nostra attività sono: R1234yf, R1234ze(E), R1234ze(Z), R1243zf e R1225ye(Z).

Tabella 2 – Caratteristiche dei Fluidi Refrigeranti [13]

SIGLA	Denominazione	Formula	GWP	Infiammabilità
R1234yf	Tetrafluoropropene	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$	4	A2L
R1234ze(E)	Tetrafluoropropene	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$	6	A2L
R1234ze(Z)	Tetrafluoropropene	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$	1,4	A2L
R1225ye(Z)	Pentafluoropropene	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$	2,2	A2L
R1243zf	Trifluoropropene	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	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 nei sistemi di refrigerazione a compressione di vapore, così come per quelli a pompa di calore[13].

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.

Tabella 3 – Caratteristiche del Fluido Refrigerante [13]

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 testare le proprietà termofisiche dei refrigeranti e delle loro miscele all'equilibrio solido-liquido.

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

Tutto ciò servendosi dell'apparato di misura SLE.

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

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

sistema di raffreddamento. L'apparato comprende una cella di misura costituita da un cilindro in acciaio inossidabile con un volume di circa 47cm³. 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).

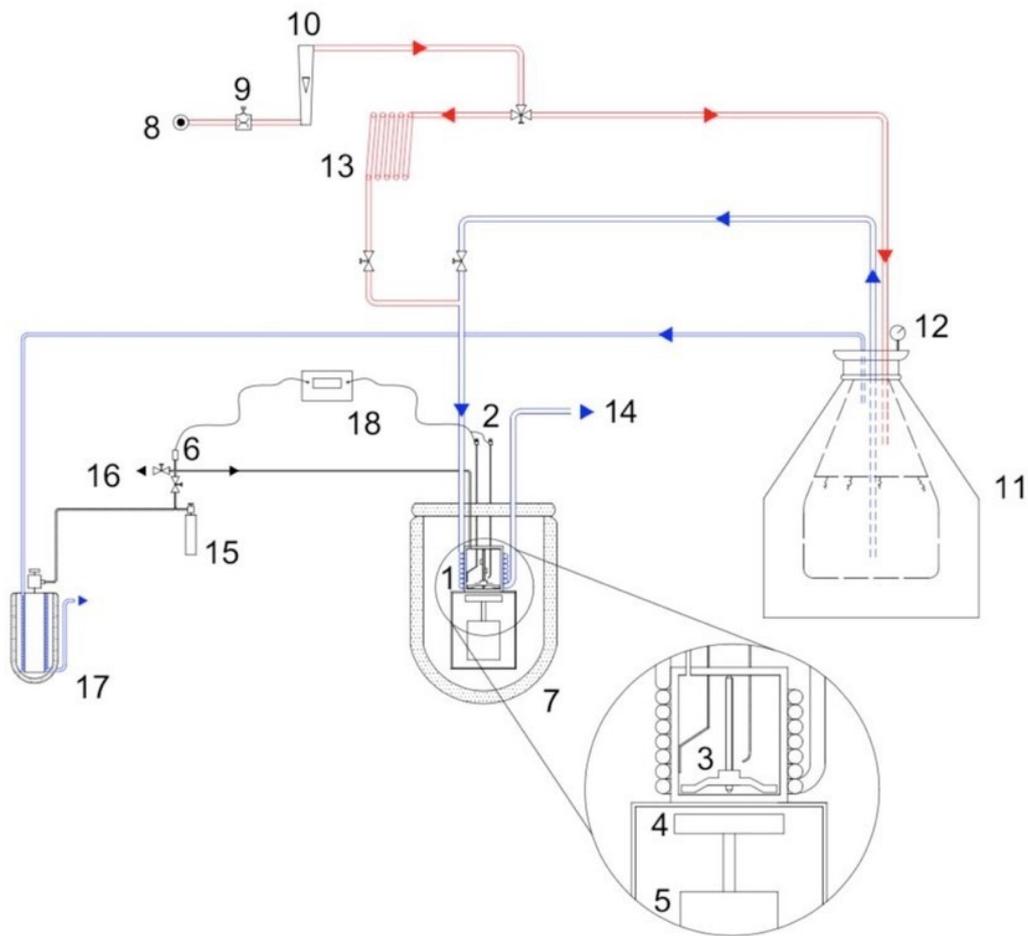
Un controllo del flusso di massa (9) è stato installato a valle del fornitore di aria secca per regolare la portata del flusso d'aria, mentre un rotometro (10) misura la portata del flusso d'aria.

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 del liquido 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.

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



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

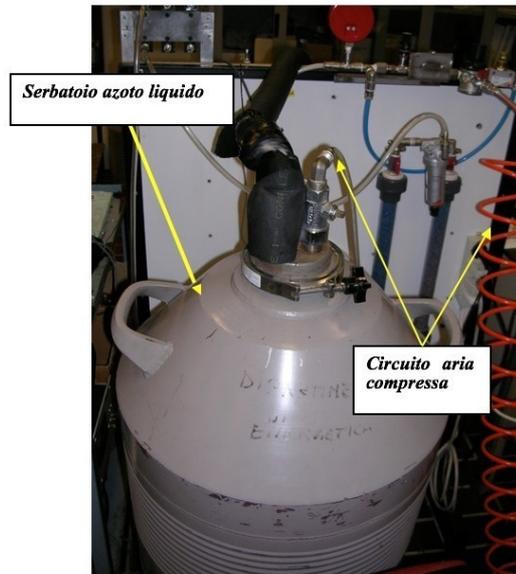


Fig. 2.2. Serbatoio azoto e Circuito aria compressa



Fig. 2.3. Serbatoio ingresso azoto e serpentina in rame

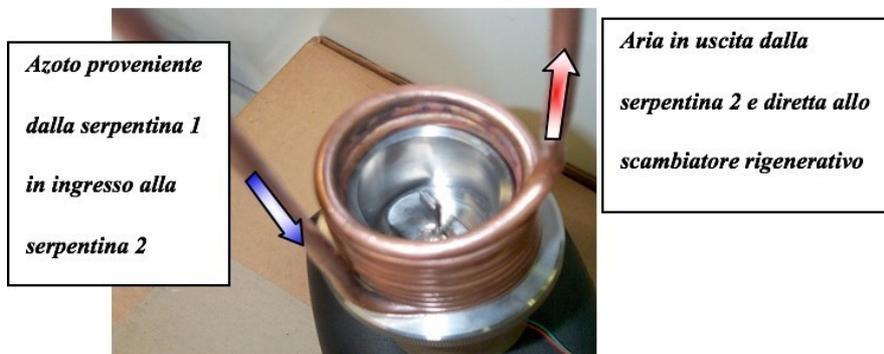


Fig. 2.4. Serpentina che avvolge la cella

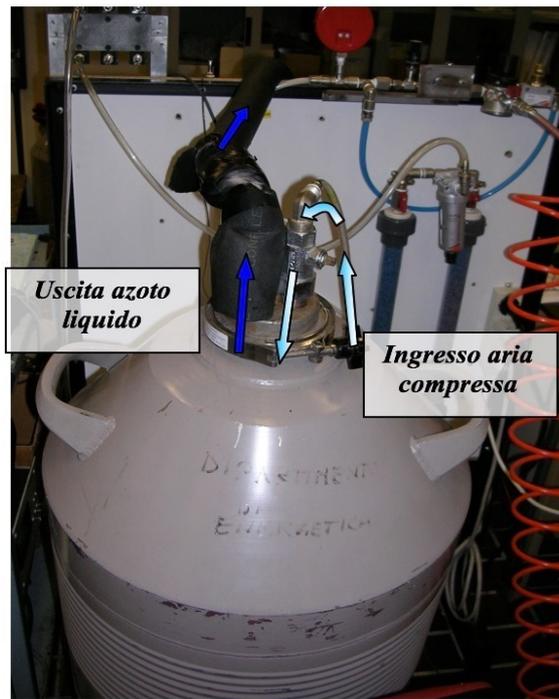


Fig. 2.5. Serbatoio di azoto in pressione



Fig. 2.6. Modalita' di funzionamento in raffreddamento



Fig. 2.7. Valvole dei due circuiti

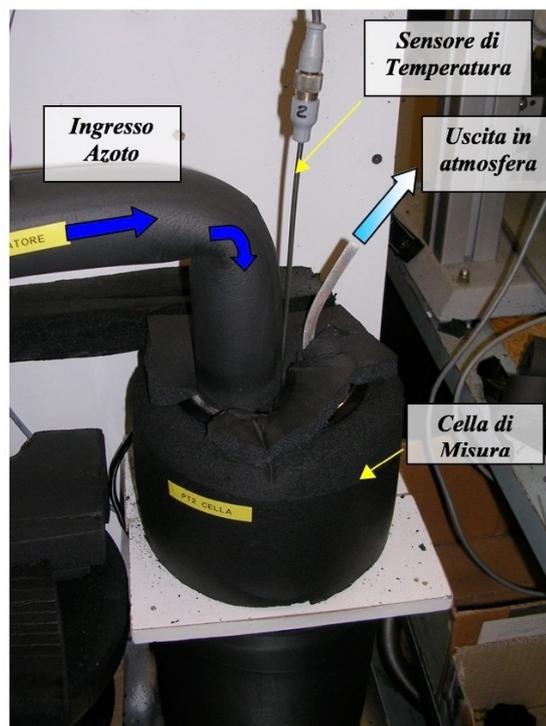


Fig. 2.8 Scambio termico con la cella e uscita in atmosfera

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.

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



Fig.2.9 Modalità di funzionamento in riscaldamento



Fig. 2.10 Serpentina in rame esterna

2.3. IL FLUIDO DI RAFFREDDAMENTO: L'AZOTO LIQUIDO

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

Allo stato liquido è poco più leggero dell'acqua (800 kg/m³) e non produce vapori tossici o irritanti. Evapora senza lasciare traccia e non altera chimicamente le sostanze con cui viene a contatto. Nel passaggio dallo stato liquido a quello gassoso, evaporando, l'azoto sottrae all'ambiente circostante 47 kcal per ogni chilogrammo di azoto liquido evaporato (1kg di azoto=1,236 l).

L'azoto liquido è conservato, anche per lunghi periodi di tempo, in appositi contenitori, i cosiddetti vasi di dewars.

L'azoto in forma di gas viene, infatti, sempre più spesso immagazzinato e trasportato allo stato liquido perché occupa un volume di circa 700 volte minore dell'equivalente gassoso a pressione atmosferica.

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

2.3.1 COIBENTAZIONE

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

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

2.4. CIRCUITO DELL'ARIA COMPRESSA

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

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

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

Peculiarità del Silicagel è la rigenerazione attraverso un semplice riscaldamento tramite forno ad una temperatura di 80° 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 32mm, spessore di 2mm e lunghezza di 360mm, 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. 2.11 Deumidificatore

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



Fig. 2.12 Deumidificatori carichi di Silicagel

2.4.1. REGOLAZIONE E CONTROLLO DEL FLUSSO DELL'ARIA

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



Fig. 2.13 Valvole di Regolazione

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

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



Fig. 2.14 Valvole di Regolazione di precisione

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

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



Fig. 2.15 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 bottiglia di titanio (15) viene caricata con il campione.

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

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

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

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

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

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

2.6. INCERTEZZE SPERIMENTALI

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

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

dove $u(m_b)$ è l'incertezza del bilancio analitico (pari a $\pm 0,3$ mg) e n è il numero di volte in cui viene pesata la bottiglia di ricarica. Per un refrigerante puro, n è uguale a 2 poiché la bottiglia di titanio viene pesata due volte: quando è vuota e quando è carica. Invece, n è uguale a 4 per i sistemi binari perché, per stimare le masse dei due componenti, la bottiglia viene pesata quattro volte. Pertanto, $u(m)$ sono pari a $\pm 0,4$ mg e $\pm 0,6$ per un fluido puro e per un sistema binario, rispettivamente.

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

RISULTATI SPERIMENTALI

In questa sezione, vengono presentati i risultati delle misure dei punti tripli dei fluidi refrigeranti puri R23, R32, R41, R125, R143a, R152a, R1234yf, R1234ze(E), R1234ze(Z), 1225ye(Z), 1243yf.

Le proprietà dei fluidi, interessanti ai fini dell'analisi sperimentale, sono la temperatura del punto triplo, punto che segna il passaggio dallo stato liquido a quello solido, e la pressione ad essa associata. Tali proprietà dovranno essere ricavate dall'interpretazione delle curve di raffreddamento prodotte durante le misurazioni.

Per quanto riguarda i fluidi puri, i risultati sperimentali rappresentano un valido strumento per confermare le caratteristiche già menzionate, poiché quest'ultime sono già note nella letteratura tecnica; inoltre, attraverso i test eseguiti, si può verificare la funzionalità dell'apparato di misura.

Studiare il punto triplo è di fondamentale interesse nell'industria della refrigerazione poiché definiscono la temperatura più bassa alla quale i refrigeranti puri possono essere utilizzati allo stato liquido.

Di seguito, in *Tabella 4* riportiamo dei campioni misurati dopo diversi cicli di congelamento, evacuazione, scongelamento e agitazione ad ultrasuoni. Per verificare la purezza della frazione molare è stato usato un gascromatografo.

Tabella 4 – Campioni di Fluidi misurati

Nome	Fonte	Purezza finale della frazione molare
R23	[14]	0.996
R32	[15]	0.998
R41	[16]	0.999
R152a	[17/18]	0.9994
R143a	[17]	0.999
R125	[15]	0.9996
R1234yf	[19]	0.999
R1234ze(E)	[20]	0.999
R1243zf	[21]	0.999
R1225ye(Z)	[21]	0.999

3.1 MISURA DEI FLUIDI PURI HFC

Durante il lavoro sono state misurate le temperature del punto triplo di alcuni refrigeranti convenzionali per verificare l'affidabilità dell'apparato di misura confrontandoli con i valori della letteratura.

Nelle ultime colonne della **Tabella 5** sono riportati i nuovi valori misurati con l'apparato di misura. Inoltre, nella seconda colonna della **Tabella 5** troviamo le temperature degli articoli della letteratura, indicati dai riferimenti elencati nella terza colonna, mentre nella quarta colonna abbiamo i valori riportati nell'articolo Di Nicola et al. [21].

Tabella 5 – Punti tripli delle differenti temperature con incertezza di temperatura (T) di $\pm 1 K$

Fluido	T_{lit1} (K)	Ref. Of T_{lit1}	T_{lit2} (K)	T_{tp}^c (K)	T_{tp}^h (K)	T_{tp}^m (K)
R23	118,02	[14]	118,0	117,7	117,0	116,6
R32	136,3	[15]	136,0	136,3	136,3	136,3
R41	129,8	[16]	129,8	129,7	129,6	129,6
R125	172,5	[15]	172,67	171,7	172,2	171,9
R143a	161,3	[17]	161,5	161,3	168,2	167,9
R152a	154,3	[17/18]	154,3	154,7	155,0	154,8

- T temperatura (K)
- T_{lit} temperature di letteratura del punto triplo (K)
- T_m temperature del punto di fusione (K)
- T_{tp} temperatura del punto triplo (K)

3.1.1 MISURA DEL FLUIDO PURO: R23

La temperatura sperimentale del punto triplo per il fluido puro R23 presa come riferimento è quella riportata in Magee et al. [14].

L'analisi di tale refrigerante puro attraverso l'apparato SLE, come mostrato in *Fig. 3.1*, ha dato dei risultati abbastanza concordanti con quelli derivanti dalla letteratura come riportato in *Tabella 5*.

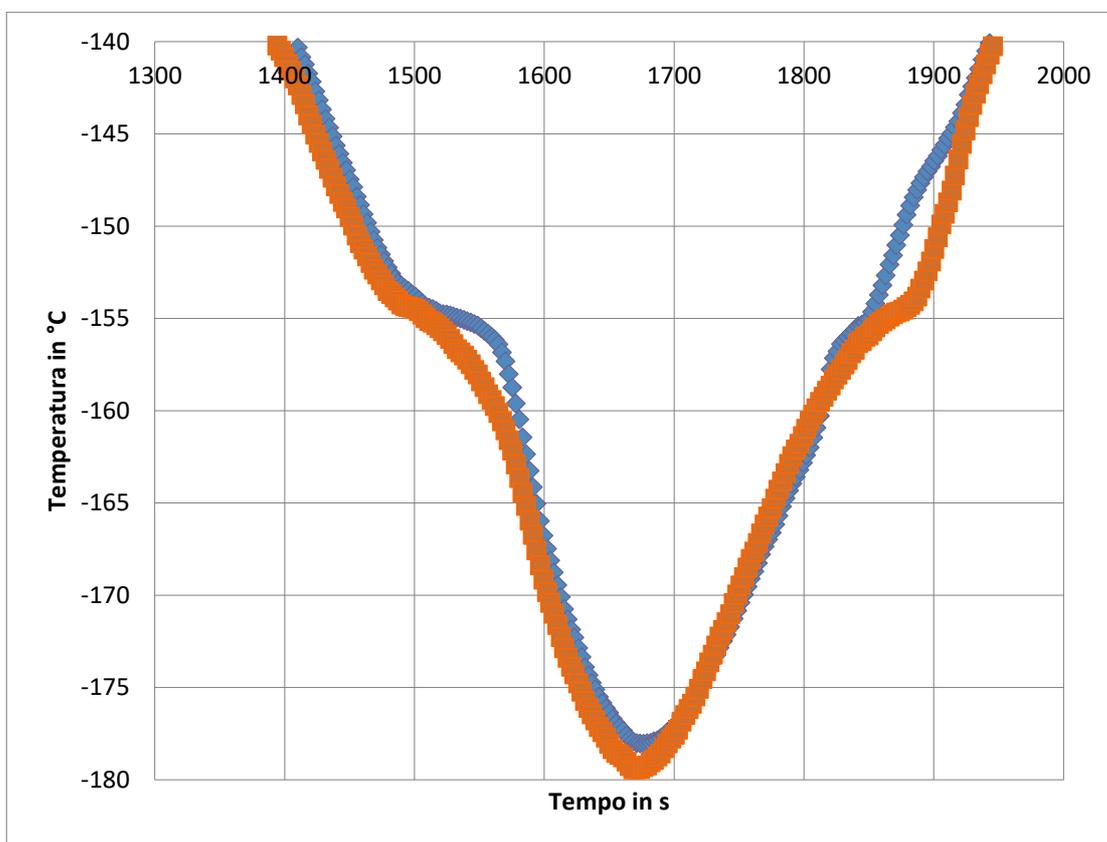


Fig.3.1. Grafico andamento temperature che definiscono il cambio di fase

3.1.2 MISURA DEL FLUIDO PURO: R32

La temperatura sperimentale del punto triplo per il fluido puro R32 presa come riferimento è quella riportata in Luddecke TO et al. [15].

L'analisi di tale refrigerante puro attraverso l'apparato SLE, come mostrato in *Fig. 3.2*, ha dato dei risultati abbastanza concordanti con quelli derivanti dalla letteratura come riportato in *Tabella 5*.

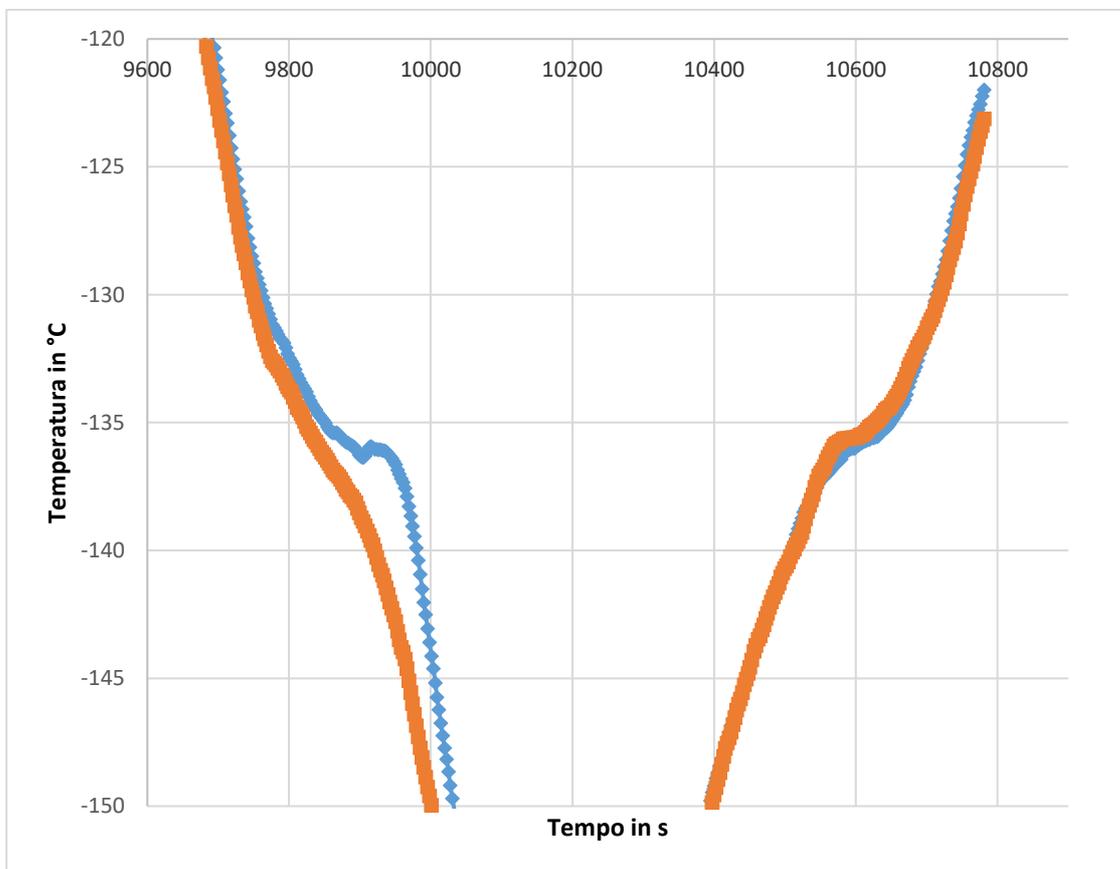


Fig.3.2. Grafico andamento temperature che definiscono il cambio di fase

3.1.3 MISURA DEL FLUIDO PURO: R41

La temperatura sperimentale del punto triplo per il fluido puro R41 presa come riferimento è quella riportata in Magee JW. [16].

L'analisi di tale refrigerante puro attraverso l'apparato SLE, come mostrato in *Fig. 3.3*, ha dato dei risultati abbastanza concordanti con quelli derivanti dalla letteratura come riportato in *Tabella 5*.

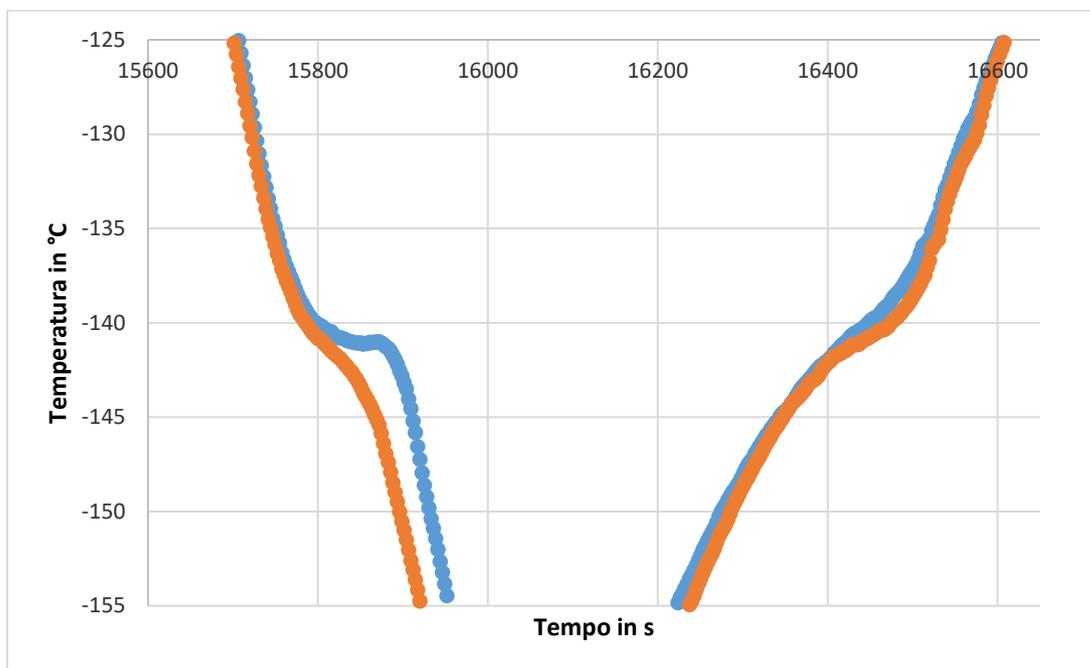


Fig.3.3. Grafico andamento temperature che definiscono il cambio di fase

3.1.4 MISURA DEL FLUIDO PURO: R125

La temperatura sperimentale del punto triplo per il fluido puro R125 presa come riferimento è quella riportata in Luddecke TO et al. [15].

L'analisi di tale refrigerante puro attraverso l'apparato SLE, come mostrato in *Fig. 3.4*, ha dato dei risultati abbastanza concordanti con quelli derivanti dalla letteratura come riportato in *Tabella 5*.

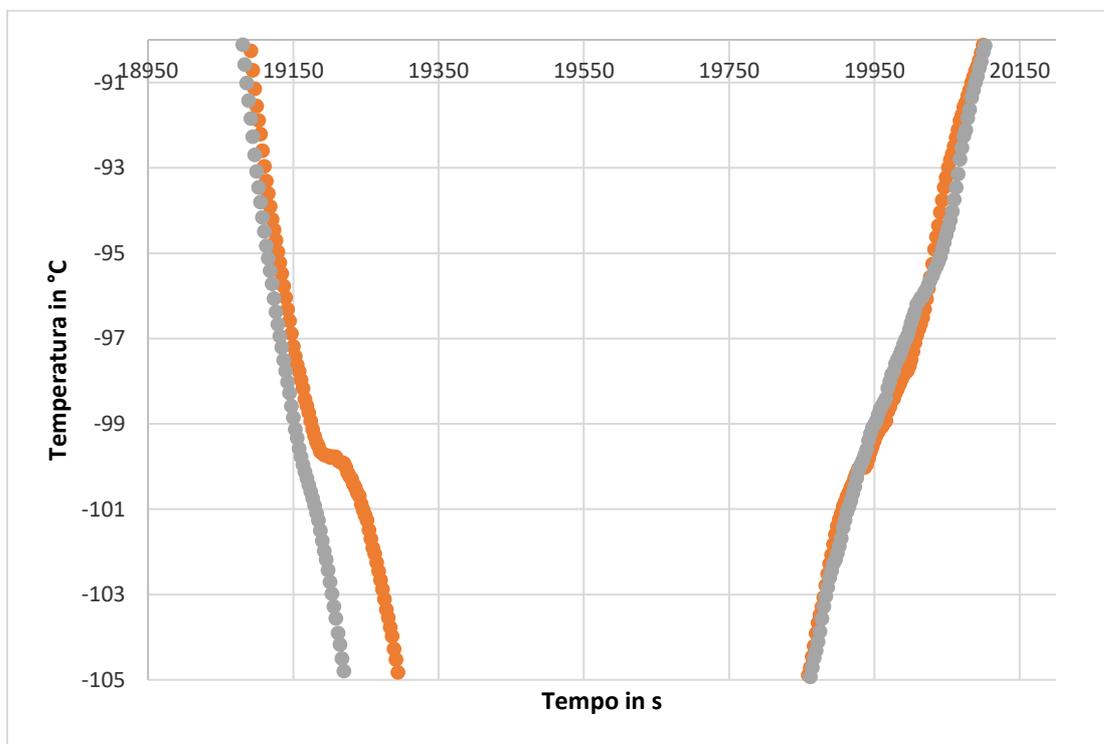


Fig.3.4. Grafico andamento temperature che definiscono il cambio di fase

3.1.5 MISURA DEL FLUIDO PURO: R143a

La temperatura sperimentale del punto triplo per il fluido puro R143a presa come riferimento è quella riportata in Magee JW. [17].

L'analisi di tale refrigerante puro attraverso l'apparato SLE, come mostrato in *Fig. 3.5*, ha dato dei risultati abbastanza concordanti con quelli derivanti dalla letteratura come riportato in *Tabella 5*.

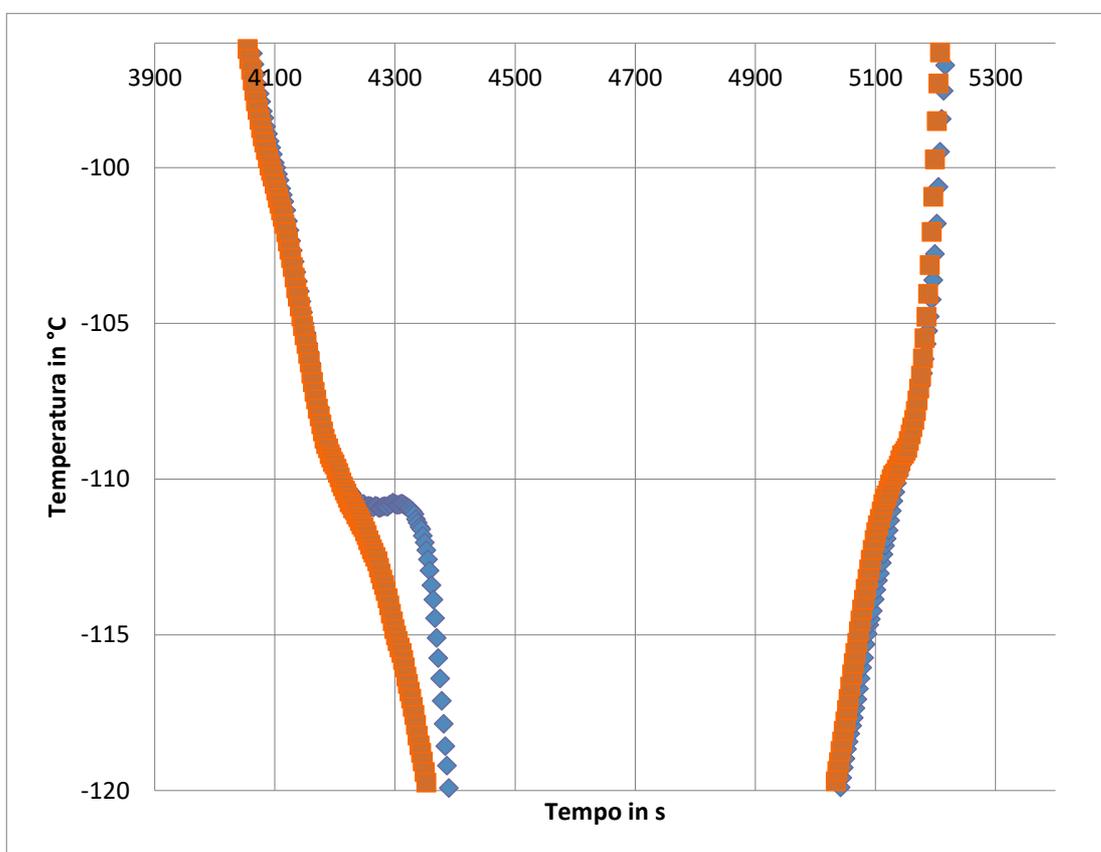


Fig.3.5. Grafico andamento temperature che definiscono il cambio di fase

3.1.6 MISURA DEL FLUIDO PURO: R152a

La temperatura sperimentale del punto triplo per il fluido puro R152a presa come riferimento è quella riportata in Magee JW et al. [17/18].

L'analisi di tale refrigerante puro attraverso l'apparato SLE, come mostrato in *Fig. 3.6*, ha dato dei risultati abbastanza concordanti con quelli derivanti dalla letteratura come riportato in *Tabella 5*.

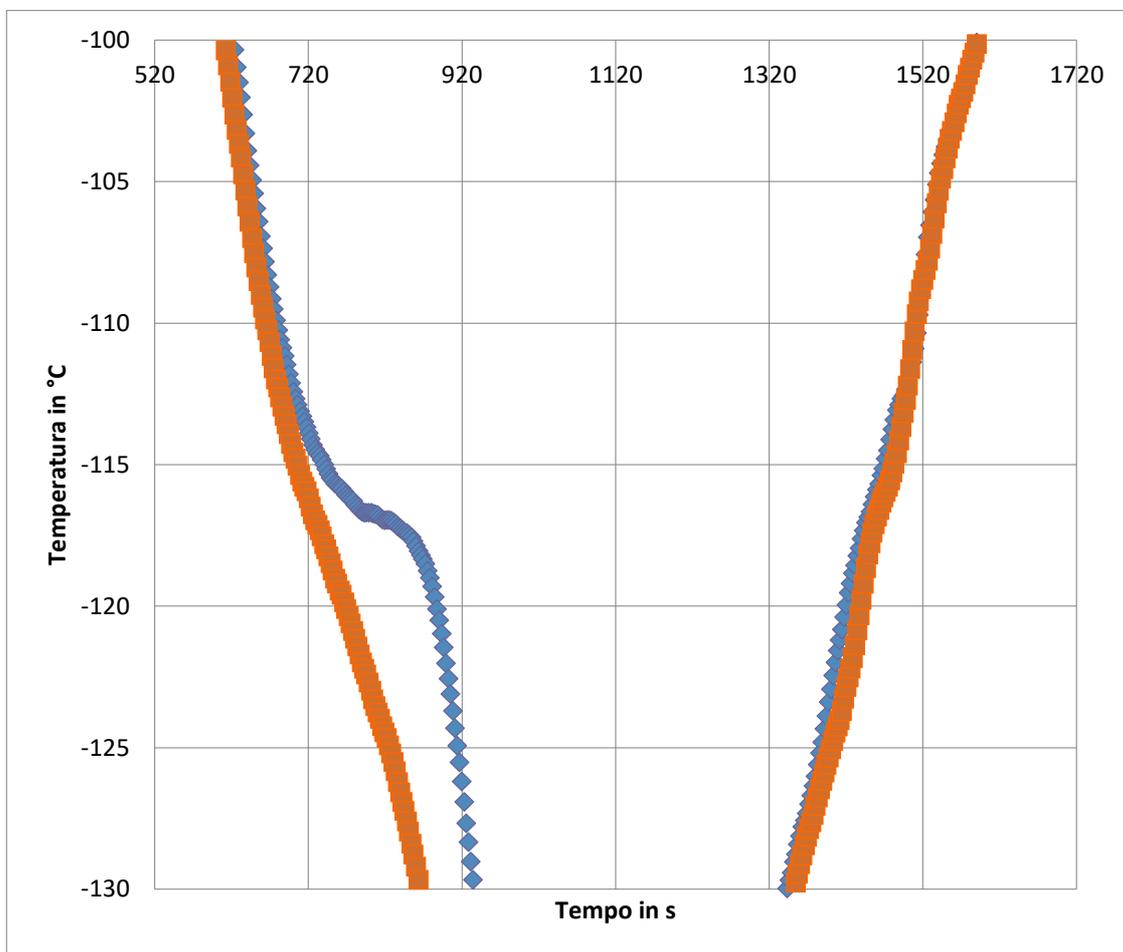


Fig.3.6. Grafico andamento temperature che definiscono il cambio di fase

3.2 MISURA DEI FLUIDI PURI HFO

In **Tabella 6** sono riportati i valori dei punti tripli dei refrigeranti a basso impatto ambientale misurati con l'apparato di misura. Inoltre, nella seconda colonna della **Tabella 6** troviamo le temperature degli articoli della letteratura, indicati dai riferimenti elencati nella terza colonna, mentre nella quarta colonna abbiamo i valori riportati nell'articolo Di Nicola et al. [21].

La temperatura del punto triplo del R1234ze(Z) è stato misurato per la prima volta in questo lavoro, dato che non ci sono valori di questa proprietà in letteratura.

Tabella 6 – Punti tripli delle differenti temperature con incertezza di temperatura (T) di $\pm 1 K$

Fluido	$T_{lit1}(K)$	Ref. Of T_{lit1}	$T_{lit2}(K)$	$T_{tp}^c(K)$	$T_{tp}^h(K)$	$T_{tp}^m(K)$
R1234yf	122,7	[19]	123,45	122,6	122,6	122,6
R1234ze(E)	168,6	[20]	169,1	167,5	168,2	167,9
R1234ze(Z)	—	—	—	147,8	147,5	147,6
R1225ye(Z)	—	—	137,6	135,9	135,8	135,7
R1243zf	—	—	122.1	121,7	121,4	121,5

- T temperatura (K)
- T_{lit} temperature di letteratura del punto triplo (K)
- T_m temperature del punto di fusione (K)
- T_{tp} temperatura del punto triplo (K)

3.2.1 MISURA DEL FLUIDO PURO: R1234yf

La temperatura sperimentale del punto triplo per il fluido puro R1234yf presa come riferimento è quella riportata in Minor B, Spatz M[19].

L'analisi di tale refrigerante puro attraverso l'apparato SLE, come mostrato in *Fig. 3.7*, ha dato dei risultati abbastanza concordanti con quelli derivanti dalla letteratura come riportato in *Tabella 6*.

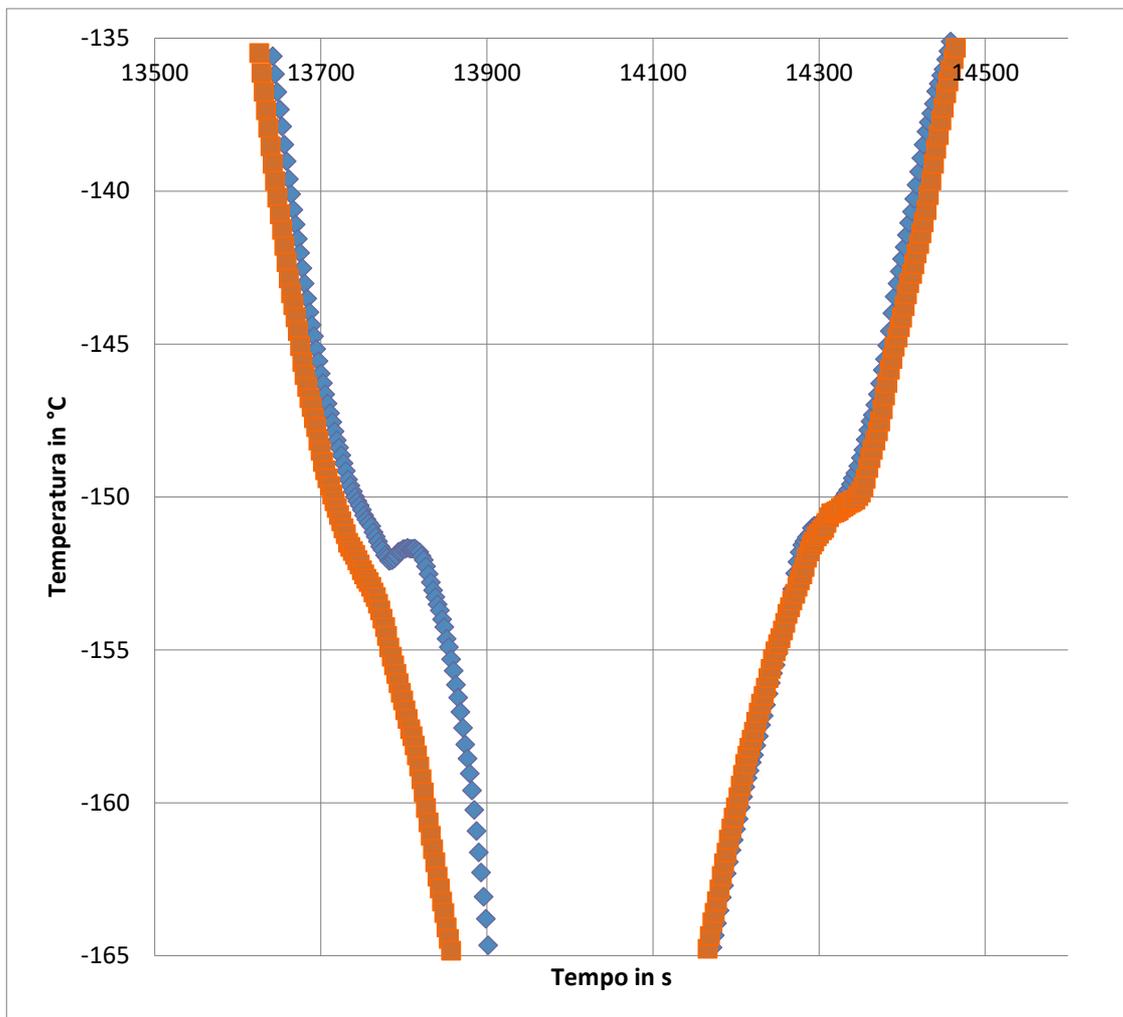


Fig.3.7. Grafico andamento temperature che definiscono il cambio di fase

3.2.2 MISURA DEL FLUIDO PURO: R1234ze(E)

La temperatura sperimentale del punto triplo per il fluido puro R1234ze(E) presa come riferimento è quella riportata in Lemmon EW et al. [20].

L'analisi di tale refrigerante puro attraverso l'apparato SLE, come mostrato in *Fig. 3.8*, ha dato dei risultati abbastanza concordanti con quelli derivanti dalla letteratura come riportato in *Tabella 6*.

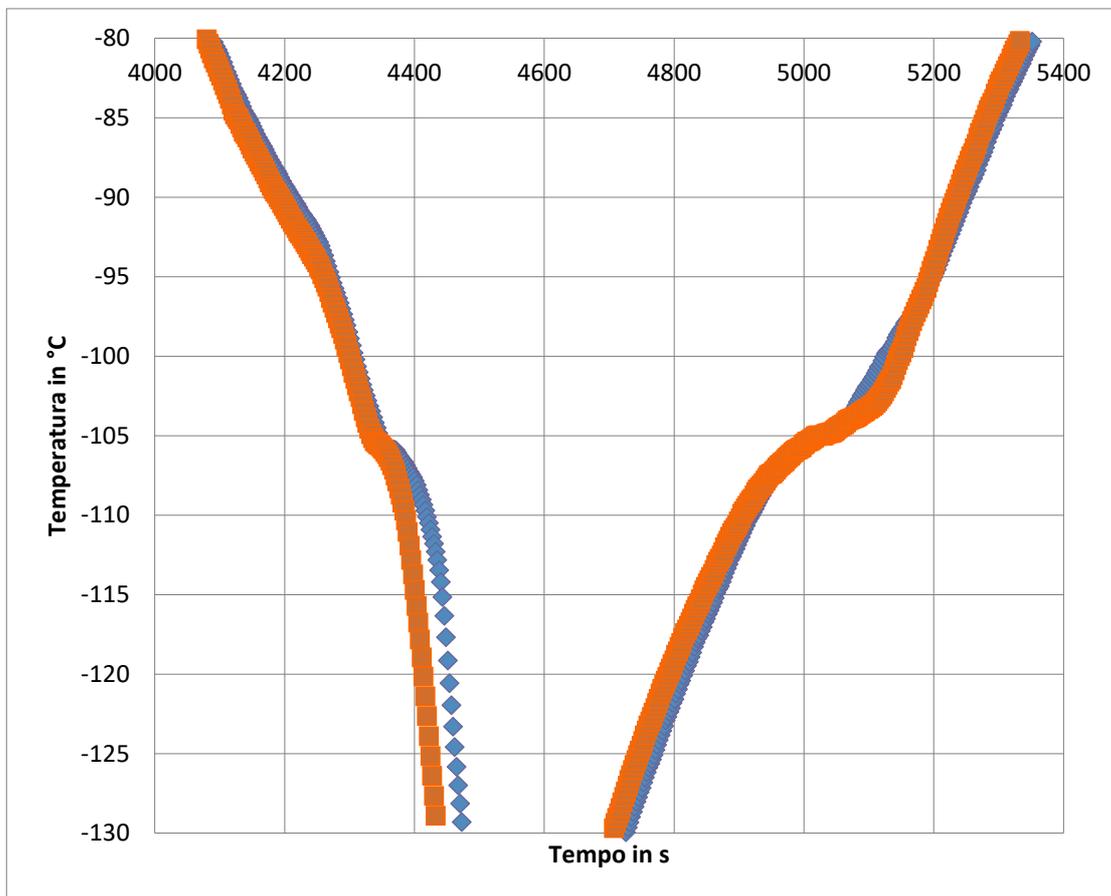


Fig.3.8. Grafico andamento temperature che definiscono il cambio di fase

3.2.3 MISURA DEL FLUIDO PURO: R1234ze(Z)

Per il fluido puro R1234ze(Z), avendo misurato per la prima volta il suo punto triplo non abbiamo una temperatura di riferimento della letteratura come per gli altri refrigeranti ma, abbiamo solo quella ricavata in laboratorio durante l'indagine sperimentale come mostrato in *Fig. 3.9*.

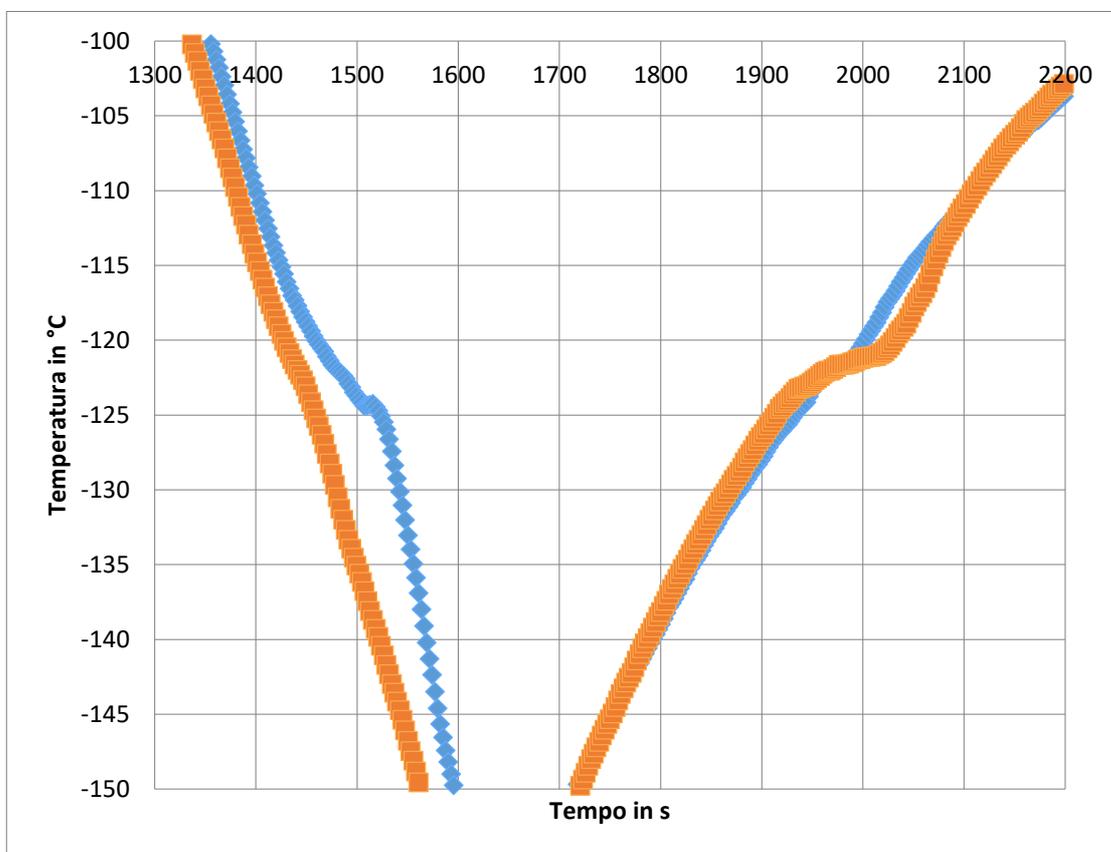


Fig.3.9. Grafico andamento temperature che definiscono il cambio di fase

3.2.4 MISURA DEL FLUIDO PURO: R1225ye(Z)

La temperatura sperimentale del punto triplo per il fluido puro R1225ye(Z) presa come riferimento è quella riportata in Di Nicola et al. [21].

L'analisi di tale refrigerante puro attraverso l'apparato SLE, come mostrato in *Fig. 3.10*, ha dato dei risultati abbastanza concordanti con quelli derivanti dalla letteratura come riportato in *Tabella 6*.

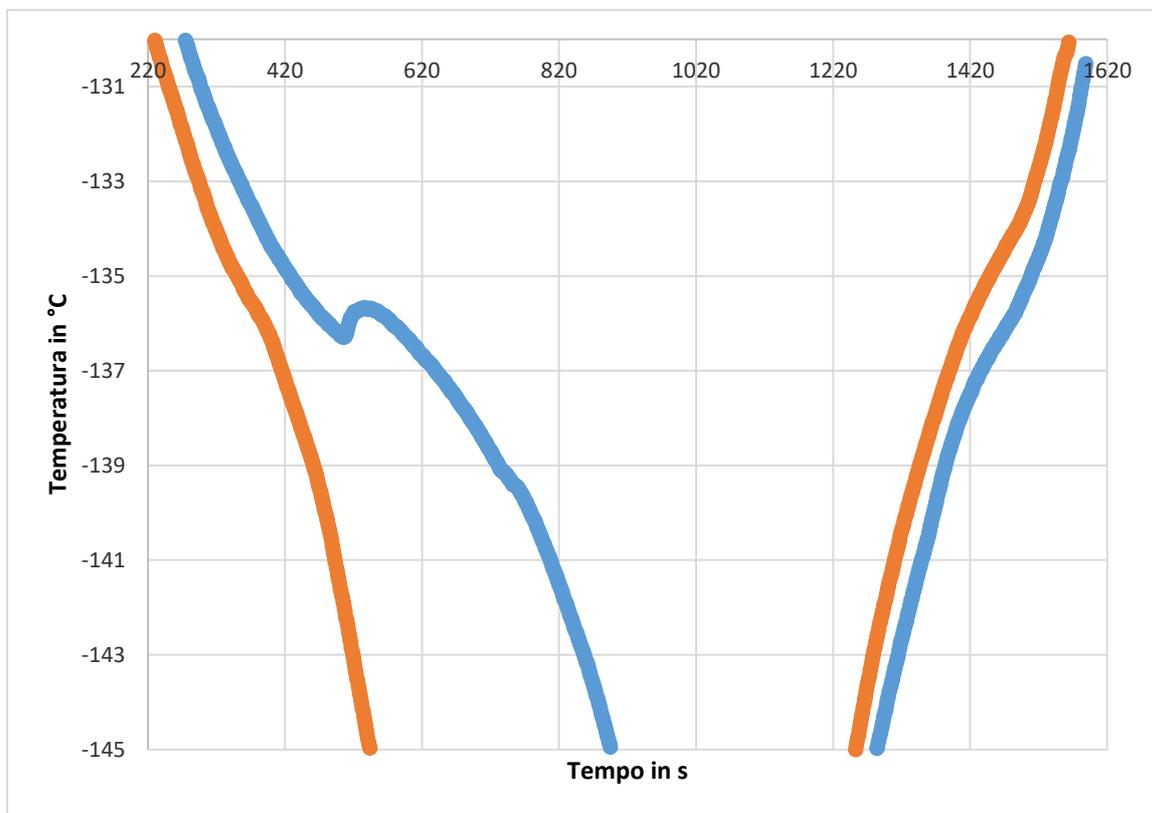


Fig.3.10. Grafico andamento temperature che definiscono il cambio di fase

3.2.5 MISURA DEL FLUIDO R1243zf

La temperatura sperimentale del punto triplo per il fluido puro R1243zf presa come riferimento è quella riportata in Di Nicola et al. [21].

L'analisi di tale refrigerante puro attraverso l'apparato SLE, come mostrato in *Fig. 3.11*, ha dato dei risultati abbastanza concordanti con quelli derivanti dalla letteratura come riportato in *Tabella 6*.

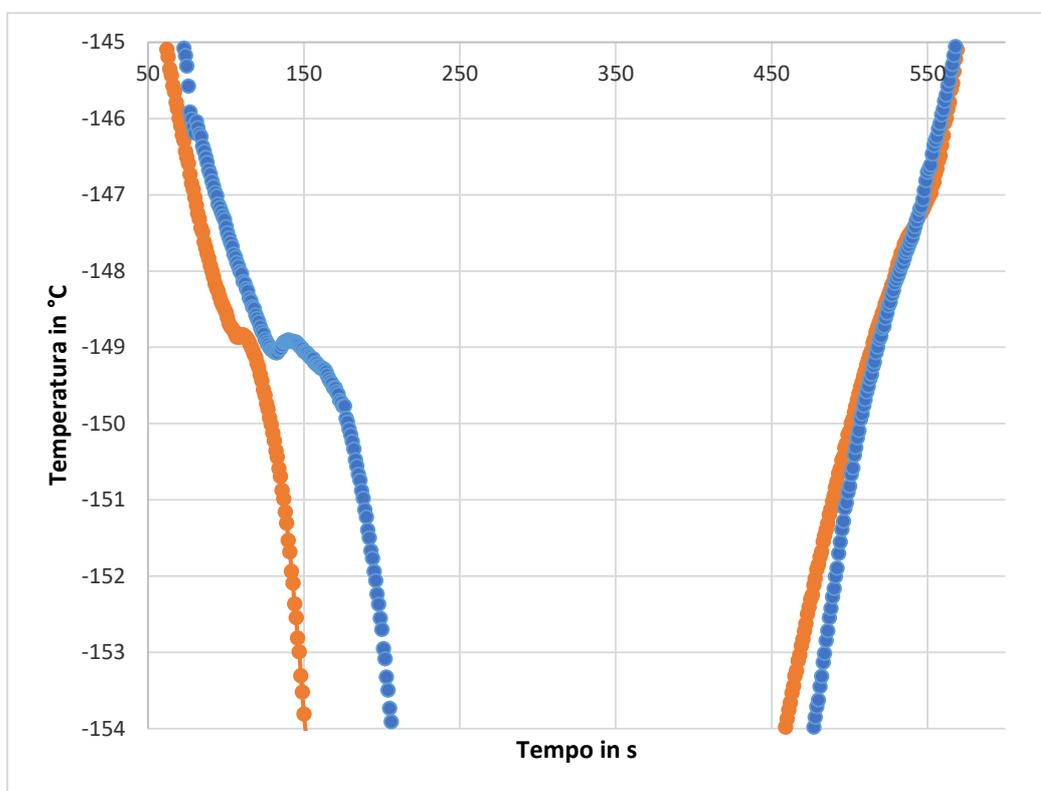


Fig.3.11. Grafico andamento temperature che definiscono il cambio di fase

3.3 MISURA DEL FLUIDO R744

Infine, l'apparato di misura è stato utilizzato per misurare la temperatura del punto triplo dell'anidrite carbonica. Il valore misurato è riportato in **Tabella 7** insieme ai valori disponibili in letteratura.

Tabella 7 – Punto triplo delle differenti temperature con incertezza di temperatura (T) di $\pm 1 K$

Fluido	$T_{lit1}(K)$	Ref. Of T_{lit1}	$T_{lit2}(K)$	$T_{tp}^c(K)$	$T_{tp}^h(K)$	$T_{tp}^m(K)$
R744	216.58	[21]	216.6	216.5	216.3	216.4

- T temperatura (K)
- T_{lit} temperature di letteratura del punto triplo (K)
- T_m temperature del punto di fusione (K)
- T_{tp} temperatura del punto triplo (K)

La temperatura sperimentale di cristallizzazione per il fluido puro R744 presa come riferimento è quella riportata in Angus S et al. [21].

L'analisi di tale refrigerante puro attraverso l'apparato SLE ha dato dei risultati abbastanza concordanti con quelli derivanti dalla letteratura come mostrato in *Fig. 3.12*.

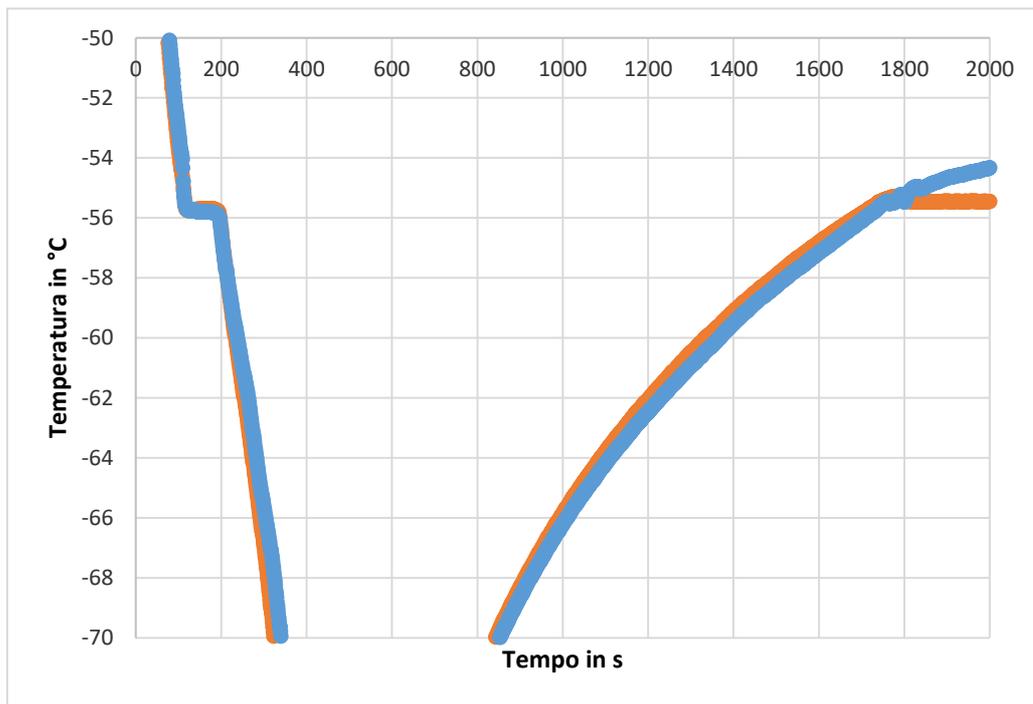


Fig.3.12. Grafico andamento temperature che definiscono il cambio di fase

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.

L'intento è quello di trovare fluidi in grado di sostituire i vecchi refrigeranti HFC negli impianti che utilizzano cicli in cascata, studiandone le caratteristiche chimico-fisiche, oggetto del presente lavoro.

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 dei punti tripli di refrigeranti a basso impatto ambientale chiamati HFO.

Per verificare la validità dell'apparato, sono stati misurati inizialmente i punti tripli dei refrigeranti HFC confrontando poi i risultati ottenuti con i valori dati dall'articolo Di Nicola, G. et al. [21].

Dopo aver constatato che le misure da noi effettuate coincidevano con i valori riportati in letteratura e quindi aver accertato che l'apparato sia valido, abbiamo analizzato i nuovi refrigeranti HFO.

Come riportato nei precedenti grafici dell'andamento delle temperature che definiscono il cambio di fase, possiamo vedere che l'apparato SLE ha dato tutti risultati concordanti con quelli derivanti dalla letteratura

BIBLIOGRAFIA

[1] Interfred Aziende Refrigeranti

Designazione e classificazione dei refrigeranti

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

[2] Interfred Aziende Refrigeranti

Nascita, Storia, Evoluzione dei refrigeranti

http://www.interfred.it/Aziende/Refrigeranti/Storia_normative.asp

[3] Ambiente Bio

Impatto ambientale dei refrigeranti in Italia

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

[4] Interfred Aziende Refrigeranti

Nascita, Storia, Evoluzione dei refrigeranti

http://www.interfred.it/Aziende/Refrigeranti/Storia_normative.asp

[5] Eco Age.com Ecologia & Ambiente

Effetto serra

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

[6] NASA

Andamento differenza di temperatura media globale dal 1880 al 2011.

[http://www.giss.nasa.gov/research/news/20120119/;](http://www.giss.nasa.gov/research/news/20120119/)

[7] Informazione ambiente.it

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

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

[8] Interfred.it

Tutto è iniziato a Montreal

http://www.interfred.it/Aziende/Notizie_Aziende/Iniziato_Montreal.asp

[9] ENAC

Il Protocollo di Kyoto sui cambiamenti climatici

<https://www.enac.gov.it/ambiente/impatto-ambientale/le-emissioni-gassose/il-protocollo-di-kyoto>

[10] Zero sottozero

Tecnologie e tendenze dal mondo della refrigerazione

<https://www.zerosottozero.it/2019/01/03/e-entrato-in-vigore-lemendamento-di-kigali/>

[11] COMMISSIONE EUROPEA

Legislazione Europea

https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/it/MEMO_14_50

[12] Regolamento F-GAS

Legislazione italiana

<https://www.invisibilemavero.it/refrigerazione-condizionamento/regolamento-f-gas-cosa-prevede-e-cosa-fare-per-rendere-a-norma-gli-impianti/>

[13] Interfred Aziende Refrigeranti

Caratteristiche dei Fluidi Refrigeranti

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

[14] Magee JW, Duarte-Garza HA.

Molar heat capacity at constant volume of trifluoromethane (R23) from the triple-point temperature to 342 K at pressures to 33 MPa. Int J Thermophys. 2000; 21:1351–72.

[15] Luddecke TO, Magee JW.

Molar heat capacity at constant volume of difluoromethane (R32) and pentafluoroethane (R125) from the triple-point temperature to 345 K at pressures to 35 MPa. Int J Thermophys. 1996; 17:823–49.

[16] Magee JW.

In: Holcomb CD, Magee JW, Scott JL, Outcalt SL, Haynes WM, editors. NIST technical note 1397; 1997. p. 14.

[17] Magee JW.

Molar heat capacity at constant volume of 1,1-difluoroethane (R152a) and 1,1,1-trifluoroethane (R143a) from the triple-point temperature to 345 K at pressures to 35 MPa. Int J Thermophys. 1998; 19:1397–420.

[18] Blanke W, Weiss R.

Isochoric (p , v , T) measurements on $C_2H_4F_2$ (R152a) in the liquid state from the triple point to 450 K and at pressures up to 30 MPa. Fluid Phase Equilib. 1992;80: 179–90.

[19] Minor B, Spatz M.

HFO-1234yf low GWP refrigerant update. International refrigeration and air conditioning conference at Purdue, paper 2349, 14–17 July 2008, pp. 1–8.

[20] Lemmon EW, Huber ML, McLinden MO.

NIST standard reference database 23: reference fluid thermodynamic and transport properties-REFPROP, Version 9.0, National Institute of Standards and echnology, Standard Reference Data Program, Gaithersburg; 2010.

[21] 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.

[22] Angus S, Armstrong B, de Reuck KM.

International thermodynamic tables of the fluid state—3 carbon dioxide. New York: Pergamon; 1976.