



UNIVERSITÀ POLITECNICA DELLE MARCHE

FACOLTÀ DI INGEGNERIA

Corso di Laurea magistrale in Ingegneria Meccanica

**Misurazione e modellazione delle proprietà termodinamiche del
refrigerante R1130(E)**

**Measurement and modeling of the thermodynamic properties of
refrigerant R1130(E)**

Relatore:

Prof. **Giovanni Di Nicola**

Tesi di Laurea di:

Andrea Rubini

Correlatore:

Ing. **Sebastiano Tomassetti**

A.A. 2023-24

Alla mia famiglia

INDICE

INDICE.....	3
SOMMARIO	6
ABSTRACT.....	6
NOMENCLATURA	7
Abbreviazioni.....	7
Simboli.....	7
INTRODUZIONE	9
1 REFRIGERANTI.....	11
1.1 Applicazione dei refrigeranti.....	11
1.1.1 Termodinamica applicata.....	11
1.1.2 Macchine inverse	13
1.1.3 Ruolo del fluido frigorifero	14
1.1.4 Ciclo a compressione di vapore	15
1.2 Storia dei refrigeranti	18
1.2.1 Evoluzione storica.....	18
1.2.2 Protocolli e regolamenti.....	21
1.3 Classificazione e proprietà dei refrigeranti	23
1.3.1 Classificazione	23
1.3.2 Requisiti ambientali globali	25
1.3.3 Requisiti ambientali locali	28
1.3.4 Requisiti termodinamici.....	29
1.3.5 Altri requisiti.....	30
2 ANALISI TERMODINAMICA ED EQUAZIONI DI STATO.....	32

2.1	Proprietà termodinamiche	32
2.2	Equazioni di stato	35
3	REFRIGERANTE R1130(E).....	39
3.1	Proprietà chimiche e fisiche	39
3.2	Impatto ambientale.....	41
4	APPARATO DI MISURA.....	42
4.1	Funzionamento generale	42
4.2	Bagni termostatici	47
4.3	Cella di misura	49
4.4	Misura e controllo della temperatura	51
4.4.1	Sistema di regolazione	51
4.4.2	Contributi termici.....	53
4.4.3	Controllo PID.....	54
4.4.4	Software di gestione.....	55
4.5	Misura della pressione.....	56
4.6	Incertezza di misura	57
5	ANALISI SPERIMENTALE	58
5.1	Procedura di carica	58
5.2	Cariche effettuate	60
5.2.1	Carica R134a.....	60
5.2.2	Carica R1130(E)	62
5.3	Risultati	62
5.4	Confronto con la letteratura	65
5.5	Confronto con i modelli numerici	67
6	CONCLUSIONI	80

RINGRAZIAMENTI.....	82
INDICE DELLE FIGURE.....	84
INDICE DELLE TABELLE	86
BIBLIOGRAFIA	87

SOMMARIO

In risposta all'introduzione di normative internazionali riguardanti l'industria della refrigerazione e alla crescente attenzione posta nei confronti del cambiamento climatico globale, sono in fase di studio e di ricerca refrigeranti più sostenibili dal punto di vista ambientale. In questo lavoro viene analizzato il fluido puro trans-1,2-dicloroetilene (R1130(E)), caratterizzato da indici di impatto sull'assottigliamento dello strato di ozono atmosferico (ODP) e sull'aumento dell'effetto serra (GWP) molto bassi. Lo studio ha coperto l'intervallo di temperatura da -7,5 a +70 °C (ossia da 265,65 a 343,15 K), dove sono stati misurati 32 valori della pressione di saturazione. Questi dati sono stati confrontati con i dati sperimentali disponibili in letteratura e con i valori forniti dai modelli numerici come le equazioni di Antoine e di Wagner.

ABSTRACT

In response to the introduction of international regulations concerning refrigeration industry and growing attention paid to global climate change, more environmentally sustainable refrigerants are currently under study. In this work the fluid trans-1,2-dichloroethylene (R1130(E)), characterized by very low ozone layer depletion index (ODP) and global warming potential index (GWP), is analyzed. The study covered temperature range from -7,5 to +70 °C (i.e. from 265,65 to 343,15 K), where 32 saturated pressure data were measured. These data were compared with the experimental data available in literature and with the values provided by numerical models such as Antoine and Wagner equations.

NOMENCLATURA

Abbreviazioni

AARD	Average Absolute Relative Deviation
ARD	Average Relative Deviation
CCVI	Ciclo a Compressione di Vapore Ideale
CCVS	Ciclo a Compressione di Vapore Standard
CFC	Cloro Fluoro Carburi
COP	Coefficient Of Performance
GWP	Global Warming Potential
HC	Idro Carburi
HCFC	Idro Cloro Fluoro Carburi
HFC	Idro Fluoro Carburi
HFO	Idro Fluoro Olefine
MI	Macchina Inversa
ODP	Ozone Depletion Potential
SEM	Serbatoio di Energia Meccanica
SET	Serbatoio di Energia Termica
TEWI	Total Equivalent Warming Impact

Simboli

AARD	Deviazione relativa assoluta media
ARD	Deviazione relativa media
A_i	Coefficienti equazioni di Antoine e di Wagner
COP	Coefficiente di prestazione reale
COP_{rev}	Coefficiente di prestazione reversibile
Diff. P	Differenza tra pressione sperimentale e calcolata
e	Deviazione percentuale tra pressione sperimentale e calcolata
h	Entalpia
k	Rapporto dei calori specifici
L	Lavoro

m	Massa
M	Massa molare
n	Numero di moli
N	Numero di dati sperimentali
P	Pressione assoluta
P_{atm}	Pressione atmosferica
P_C	Pressione critica
P_{calc}	Pressione calcolata
P_{exp}	Pressione sperimentale
P_{lett}	Pressione disponibile in letteratura
P_r	Pressione ridotta
P_{rel}	Pressione relativa
Q	Calore
R	Costante propria del gas
R^*	Costante universale dei gas
s	Entropia
s_{gen}	Entropia generata
T	Temperatura
T_A	Temperatura ambiente caldo
T_B	Temperatura ambiente freddo
T_C	Temperatura critica
T_r	Temperatura ridotta
v	Volume specifico
V	Volume
v_m	Volume molare
Z	Fattore di compressibilità
ξ	Coefficiente di prestazione di secondo principio
ρ	Densità
τ	Parametro dell'equazione di Wagner
ω	Fattore acentrico

INTRODUZIONE

Nell'ultimo decennio l'industria della refrigerazione ha dovuto affrontare una sfida critica in relazione ai fluidi di lavoro da impiegare nelle macchine frigorifere e nelle pompe di calore. L'introduzione di normative internazionali quali il Regolamento Europeo F-Gas del 2014 e l'Emendamento di Kigali al Protocollo di Montreal del 2016, che limitano la produzione e l'utilizzo di gas fluorurati ad effetto serra, ha portato all'urgente necessità di trovare nuovi fluidi di lavoro caratterizzati da basso impatto ambientale, in particolare nei riguardi dell'assottigliamento dello strato di ozono atmosferico (ODP) e dell'aumento dell'effetto serra (GWP). I fluidi frigorigeni idrofluorocarburi (HFC) e idroclorofluorocarburi (HCFC), in passato largamente usati, devono essere sostituiti con sostanze ecocompatibili, come idrofluoroolefine (HFO) e sostanze naturali.

I nuovi fluidi di lavoro nel campo della refrigerazione, oltre a soddisfare vari requisiti ambientali a largo spettro, devono presentare caratteristiche idonee alla specifica applicazione in termini di proprietà termodinamiche, sicurezza ed efficienza energetica. Da qui nasce l'esigenza di indagare le prestazioni termodinamiche e di studiare il comportamento della sostanza in un ampio intervallo di temperatura, compatibile con quello nel quale il fluido si trova a lavorare nel ciclo di funzionamento delle macchine frigorifere e delle pompe di calore.

Se per molti refrigeranti a potenziale basso impatto ambientale sono stati eseguiti numerosi studi, un fluido per il quale sono disponibili in letteratura poche informazioni a riguardo è il refrigerante clorurato R1130(E), trans-1,2-dicloroetilene. Come riportato in [1], questa sostanza si mostra poco dannosa per l'ozono e per l'effetto serra, ed è caratterizzata da bassi livelli di pressione. La struttura chimica e le proprietà critiche sono ben note, tuttavia è importante conoscere come variano le sue proprietà termodinamiche nelle diverse fasi e in ampi range di temperatura e pressione. In questo studio sono stati misurati i valori della pressione di saturazione nell'intervallo di temperatura da $-7,5$ a $+70$ °C (ossia da 265,65 a 343,15 K) attraverso un apparato isocorico.

Questo set di dati sperimentali nella regione bifase liquido-vapore è stato impiegato per sviluppare una relazione in grado di legare tra loro temperatura e pressione di

saturazione. In particolare tali grandezze sono state correlate mediante l'equazione di Antoine e l'equazione di Wagner. Inoltre i risultati sperimentali sono stati confrontati con quelli disponibili in letteratura, come [2], [3], [4] e [5], e con quelli ottenuti dai modelli, come l'equazione di stato PC-SAFT [5] e un modello basato sul principio degli stati corrispondenti esteso [4]. È stata quindi eseguita un'ulteriore regressione dei coefficienti delle due correlazioni considerando l'intero set di dati sperimentali (di questo studio e di quelli della letteratura).

Nella prima parte di questo lavoro verranno presentate le caratteristiche ed i requisiti necessari dei fluidi frigorigeni, il loro ruolo nelle applicazioni in cui sono impiegati e la loro storia, legata ad una serie di regolamenti e protocolli che hanno portato al tema attuale della ricerca di sostanze a basso impatto ambientale.

Successivamente verranno illustrati i metodi di analisi termodinamica dei refrigeranti e saranno evidenziate le caratteristiche del refrigerante R1130(E).

Si procederà quindi alla descrizione dell'apparato di misura isocorico utilizzato per determinare le proprietà del fluido in esame.

Infine verranno riportati e discussi i risultati sia delle misure sperimentali che dei confronti e delle analisi numeriche.

1 REFRIGERANTI

1.1 Applicazione dei refrigeranti

1.1.1 Termodinamica applicata

Ci sono molte applicazioni pratiche in cui si può essere interessati a sottrarre o a fornire con continuità energia termica (calore) ad un sistema a temperatura costante. I casi che si presentano frequentemente sono due:

- Si vuole mantenere un sistema in condizioni di regime stazionario ad una temperatura più bassa di quella dell'ambiente circostante, che è visto come un SET. Nel sistema, a causa della differenza di temperatura con l'ambiente, entrerà energia termica. Affinché la temperatura non aumenti, la stessa energia deve essere asportata con continuità dal sistema. Poiché non esistono SET a temperatura più bassa di quella del sistema, è necessario cedere questo calore all'unico SET disponibile, ovvero all'ambiente circostante. Quest'ultimo però è a temperatura più alta di quella del sistema.
- Si vuole mantenere un sistema in condizioni di regime stazionario ad una temperatura più alta di quella dell'ambiente circostante, che è visto come un SET. Dal sistema, a causa della differenza di temperatura con l'ambiente, uscirà energia termica. Affinché la temperatura non diminuisca, la stessa energia deve essere fornita con continuità al sistema. Poiché non esistono SET a temperatura più alta di quella del sistema, è necessario prelevare questo calore dall'unico SET disponibile, ovvero dall'ambiente circostante. Quest'ultimo però è a temperatura più bassa di quella del sistema.

Sono due problemi nella pratica diversi ma analoghi dal punto di vista termodinamico. Infatti in entrambi i casi si manifesta l'esigenza di trasferire energia termica da una temperatura più bassa, T_B , verso una più alta, T_A . Questo processo termico non può avvenire spontaneamente in natura.

Se per assurdo si ipotizza il passaggio spontaneo di calore da un livello termico inferiore verso uno superiore (da T_B a T_A , con $T_B < T_A$), la variazione di entropia del sistema complessivo isolato sarebbe:

$$\Delta S = \frac{Q}{T_A} - \frac{Q}{T_B} = Q \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) < 0 \quad (1.1)$$

Che mostra una evidente violazione del Secondo Principio della Termodinamica (l'entropia di un sistema isolato può solo aumentare nel tempo). Il Postulato di Clausius afferma infatti che è impossibile costruire una macchina operante secondo un processo ciclico il cui unico effetto utile sia il trasferimento di calore da un corpo o ambiente a temperatura più bassa ad un corpo o ambiente a temperatura più alta. Per realizzare tale trasformazione si deve fornire energia dall'esterno e la macchina che opera secondo questo funzionamento viene definita Macchina Inversa (MI). In particolare:

- Nel primo dei due casi precedentemente descritti il sistema che si vuole mantenere a temperatura più bassa è il SET T_B (ambiente freddo) mentre l'ambiente esterno circostante è il SET T_A (ambiente caldo). La macchina che realizza questa trasformazione è detta macchina frigorifera (successivamente indicata con il pedice f).
- Nel secondo dei due casi precedentemente descritti il sistema che si vuole mantenere a temperatura più alta è il SET T_A (ambiente caldo), mentre l'ambiente esterno circostante è il SET T_B (ambiente freddo). La macchina che realizza questa trasformazione è detta pompa di calore (successivamente indicata con il pedice p).

1.1.2 Macchine inverse

In Figura 1 è illustrato lo schema termodinamico di una macchina inversa, analizzato all'interno della superficie di controllo (S.C.) evidenziata e considerando il sistema costituito dalla macchina, dai due SET e dal SEM come un sistemato isolato (S.I.).

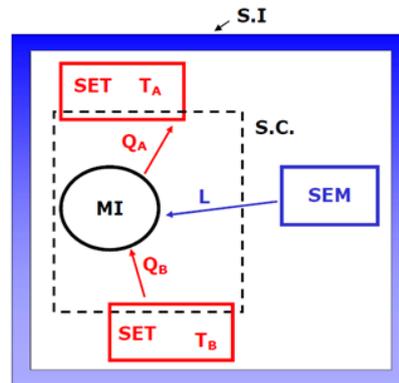


Figura 1: Schema termodinamico della macchina inversa

Il parametro adimensionale che consente di quantificare le prestazioni delle macchine inverse è chiamato Coefficiente di Prestazione (COP , Coefficient Of Performance), definito come il rapporto tra l'effetto utile e la spesa in termini energetici. Le prestazioni migliorano al crescere del COP , cioè a parità di spesa aumenta l'effetto utile o a parità di effetto utile diminuisce la spesa. In particolare si ha:

- Per la macchina frigorifera: $COP_f = \frac{Q_B}{L}$ (1.2)

- Per la pompa di calore: $COP_p = \frac{Q_A}{L}$ (1.3)

Utilizzando le equazioni di bilancio dell'energia ($Q_B + L = Q_A$) e dell'entropia ($S_{gen} = \frac{Q_A}{T_A} - \frac{Q_B}{T_B}$), è possibile esprimere il COP nei seguenti modi:

- Per la macchina frigorifera: $COP_f = \frac{1}{\frac{Q_A}{Q_B} - 1} = \frac{1}{\frac{T_A}{T_B} - 1 + \frac{T_A S_{gen}}{Q_B}}$ (1.4)

- Per la pompa di calore: $COP_p = \frac{1}{1 - \frac{Q_B}{Q_A}} = \frac{1}{1 - \frac{T_B}{T_A} + \frac{T_B S_{gen}}{Q_A}}$ (1.5)

In una macchina inversa reversibile, essendo nulla l'entropia generata, si avranno i seguenti COP_{rev} (le temperature sono quelle assolute ossia espresse in gradi Kelvin):

- Per la macchina frigorifera: $COP_{f,rev} = \frac{T_B}{T_A - T_B}$ (1.6)

- Per la pompa di calore: $COP_{p,rev} = \frac{T_A}{T_A - T_B}$ (1.7)

Gli estremi di variazione del COP_{rev} sono:

- Per la macchina frigorifera: $0 - \infty$ (rispettivamente per $T_B = 0$ e $T_B = T_A$);
- Per la pompa di calore: $1 - \infty$ (rispettivamente per $T_A = \infty$ e $T_A = T_B$).

Il coefficiente di prestazione di secondo principio è definito come $\xi = \frac{COP}{COP_{rev}}$, ed è ovviamente compreso tra 0 e 1, in quanto il COP di una macchina inversa reale è sempre minore di quello di una macchina ideale che opera reversibilmente.

1.1.3 Ruolo del fluido frigorifero

Si immagini di voler raffreddare un determinato ambiente attraverso l'impiego di una sostanza capace di assorbire il calore da esso prelevato. Per realizzare questo processo si potrebbe porre, all'interno di un ambiente confinato, un contenitore metallico contenente un liquido a bassa temperatura collegato in atmosfera. A causa della differenza di temperatura si avrà un flusso di calore dall'ambiente al contenitore che provoca l'ebollizione del fluido (poiché esso assorbe calore) ed il raffreddamento dell'ambiente (in quanto da esso viene asportato calore). Il vapore prodotto viene scaricato in atmosfera (quindi non si ha recupero del fluido di lavoro) e il processo produce effetto frigorifero in maniera non continua in quanto questo cesserà quando tutto il fluido frigorifero sarà passato dallo stato liquido alla fase vapore.

Per superare tale problematiche è necessario realizzare un processo ciclico, rappresentato dal ciclo a compressione di vapore, nel quale il vapore prodotto viene compresso fino ad essere portato ad una temperatura idonea per la sua successiva

condensazione e quindi ritorno allo stato iniziale di vapore. Così facendo, l'asportazione di calore dall'ambiente diventa ciclica. Il fluido frigorifero costituisce il fluido di lavoro e deve possedere caratteristiche tali da renderlo idoneo alla particolare applicazione.

1.1.4 Ciclo a compressione di vapore

Il ciclo a compressione di vapore ideale o ciclo di Carnot inverso (di seguito indicato come CCVI), illustrato in Figura 2 nel piano $T-s$ (temperatura-entropia), si compone di 4 trasformazioni: 2 isoterme (ed isobare essendo all'interno della campana) e 2 adiabatiche isentropiche. I componenti dell'impianto, riportati in Figura 3, sono compressore, scambiatore di calore (condensatore), turbina e scambiatore di calore (evaporatore).

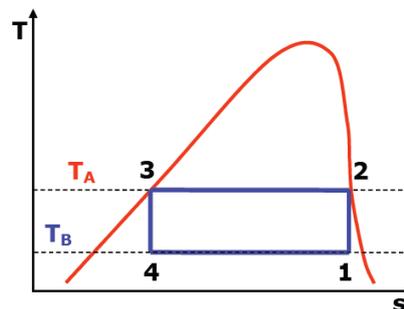


Figura 2: Schema termodinamico del CCVI nel piano $T-s$

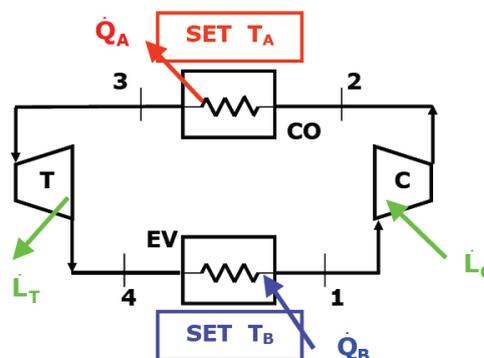


Figura 3: Schema d'impianto del CCVI

Sebbene un impianto di questo tipo presenterebbe il massimo COP e quindi la minima spesa di esercizio (potenza meccanica) in relazione ad un assegnato carico frigorifero, questo non è concretamente realizzabile per i seguenti tre motivi:

- È necessaria una differenza di temperatura tra il fluido di lavoro e l'ambiente interagente. Questo ΔT rappresenta una irreversibilità esterna e si trova come compromesso tra due esigenze: quella di limitare l'allungamento della trasformazione nel compressore (perché questa comporta una maggiore spesa di potenza meccanica) e quella di avere scambiatori di calore compatti dunque con una ridotta superficie di scambio termico (per il flusso termico vale infatti la relazione $\dot{Q} = U A \Delta T$, quindi, a parità di flusso di calore e di coefficiente globale di scambio termico, un basso salto di temperatura implica una grande area di scambio termico dunque scambiatori ingombranti). Di conseguenza la temperatura dell'ambiente freddo (T_B) è maggiore della temperatura di evaporazione (T_{EVAP}) mentre la temperatura dell'ambiente caldo (T_A) è minore della temperatura di condensazione (T_{COND}).
- È opportuno estendere la trasformazione di compressione in quanto i compressori lavorano male in presenza di liquido per problemi di usura meccanica e lubrificazione, per cui l'isobara superiore non è più isoterma e il vapore a fine compressione è di tipo surriscaldato. Ciò determina anche una maggiore spesa di potenza meccanica nella fase di compressione.
- È richiesto impiegare una valvola di laminazione al posto della turbina, la quale consentirebbe di ottenere lavoro nella fase di espansione che però è di entità modesta se paragonato a quello speso nella compressione ed il suo utilizzo non sarebbe economicamente vantaggioso. Questo comporta la perdita del lavoro di espansione.

Un'altra modifica spesso adottata è il sotto raffreddamento del liquido uscente dal condensatore, una tecnica che può dare vantaggi in termini energetici. In un condensatore di dimensioni opportune il refrigerante viene portato allo stato di liquido sottoraffreddato, quindi oltre lo stato di liquido saturo. Questo determina un aumento del calore asportato all'evaporatore e di quello ceduto al condensatore a parità di lavoro speso al compressore, dunque un incremento del *COP*.

Tutte queste considerazioni portano al ciclo a compressione di vapore standard (di seguito indicato come CCVS). In Figura 4 e in Figura 5 sono illustrati, rispettivamente, il ciclo termodinamico nel piano *p-h* (pressione entalpia) e lo schema d'impianto. Le trasformazioni sono: 1-2 compressione nel compressore (ingresso di potenza meccanica \dot{L}_C), 2-3 scambio termico nel condensatore (uscita di potenza termica \dot{Q}_A), 3-4 espansione isoentalpica nella valvola di laminazione e 4-1 scambio termico nell'evaporatore (ingresso di potenza termica \dot{Q}_B). Il SET T_B rappresenta l'ambiente freddo (a temperatura minore) mentre il SET T_A costituisce l'ambiente caldo (a temperatura maggiore).

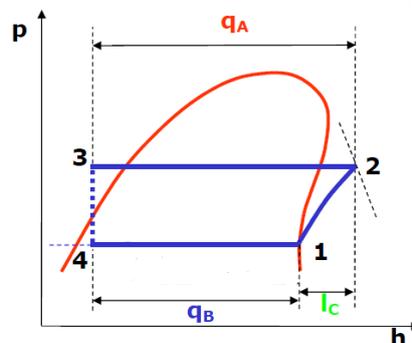


Figura 4: Schema termodinamico del CCVS nel piano *p-h*

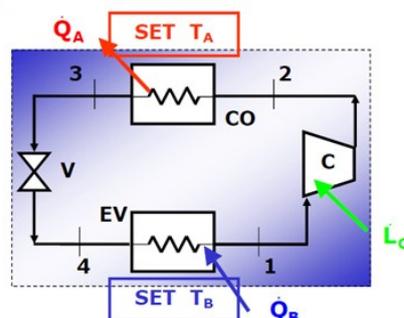


Figura 5: Schema d'impianto del CCVS

Il ciclo può essere rappresentato anche nel piano $T-s$ (temperatura-entropia), come riportato nella Figura 6 (in questo caso senza il sotto raffreddamento). La parte iniziale della trasformazione nel condensatore ha tale andamento perché fuori dalla campana le isobare e le isoterme non coincidono. L'area 3-4-4' rappresenta la perdita di laminazione mentre l'area a destra della campana (area 1-2-curve limite superiore) costituisce la perdita di surriscaldamento.

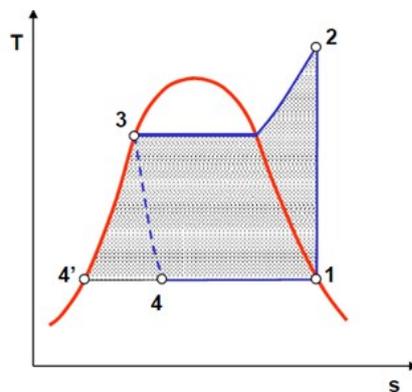


Figura 6: Schema termodinamico del CCVS nel piano $T-s$

1.2 Storia dei refrigeranti

1.2.1 Evoluzione storica

Il refrigerante costituisce il fluido di lavoro nel ciclo di funzionamento delle macchine frigorifere e delle pompe di calore. Questo fluido asporta calore all'evaporatore passando allo stato di vapore, viene compresso nel compressore subendo quindi un aumento di temperatura e pressione, cede calore al condensatore tornando in fase liquida e infine viene espanso in maniera isoentalpica nell'organo di laminazione per chiudere il ciclo. L'effetto utile viene realizzato, a seconda che il sistema lavori da macchina frigorifera o da pompa di calore, rispettivamente nell'asportazione di calore all'evaporatore o nella fornitura di calore al condensatore, mentre in ogni caso la spesa avviene nella fase di compressione.

Nelle macchine inverse il refrigerante rappresenta un elemento di fondamentale importanza, dovendo soddisfare una serie di requisiti che saranno successivamente spiegati. Nel corso degli anni sono state sviluppate e messe in commercio numerose sostanze, alcune delle quali hanno mostrato limiti o problematiche e ciò ha reso necessario portare ulteriormente avanti la ricerca, che è tutt'ora aperta. La storia dei refrigeranti è strettamente correlata allo sviluppo della refrigerazione e del condizionamento dell'aria, tecnologie essenziali per la conservazione delle derrate alimentari, per il comfort all'interno degli ambienti confinati e per molti processi industriali.

I primi refrigeranti, impiegati all'inizio del 1900, erano costituiti da fluidi di origine naturale come acqua, ammoniaca, anidride carbonica, diossido di zolfo ed etere etilico. Negli anni Trenta, a causa della pericolosità mostrata da molti fluidi fino a quel momento impiegati (alti gradi di infiammabilità e/o di tossicità), si è passati alla ricerca di sostanze che garantissero una maggiore sicurezza d'uso [6] [7].

Ecco quindi che sono stati messi a punto dei refrigeranti sintetici, in particolare prima i CFC (Clorofluorocarburi) e successivamente gli HCFC (Idroclorofluorocarburi). Questi inizialmente hanno avuto molto successo grazie alle elevate prestazioni, ma negli anni Settanta e Ottanta, quando si è iniziato a porre attenzione all'aspetto ambientale (in particolare all'assottigliamento della fascia di ozono atmosferico), è stato riscontrato l'elevato danno ambientale di questi refrigeranti a causa della presenza del cloro [8].

Negli anni Novanta si è arrivati agli HFC (Idrofluorocarburi), nei quali il cloro è stato sostituito dall'idrogeno, riducendo in maniera significativa il grado di danneggiamento dello strato di ozono. Le problematiche degli HFC sono due: l'importante livello di infiammabilità e il notevole impatto nei riguardi dell'aumento dell'effetto serra. Di conseguenza neanche questa famiglia di refrigeranti può essere accettata per applicazioni su larga scala e a lungo termine.

Gli HC (Idrocarburi), come il propano e il butano, in un primo momento sono stati ampiamente adottati in quanto sostanze molto più ecologiche, tuttavia sono infiammabili ed esplosivi per cui il loro uso è stato poi limitato ad applicazioni particolari.

Attualmente la ricerca si sta concentrando sugli HFO (Idrofluoroolefine), che sono alcheni quindi presentano un doppio legame del carbonio, il quale rende le molecole più fragili quando disperse in atmosfera dunque con una vita atmosferica molto breve (con conseguente minore impatto ambientale). Ad oggi non tutte le proprietà degli HFO sono note: se da un lato sono stati confermati gli ottimi requisiti ambientali globali (basso o nullo impatto nei riguardi dell'assottigliamento dello strato di ozono e dell'aumento dell'effetto serra), dall'altro è opportuno studiare con attenzione questa famiglia di sostanze per valutare il livello di infiammabilità (che è sicuramente non trascurabile) e determinare con precisione tutte le proprietà termofisiche. In questo momento nessun HFO sembra essere abbastanza buono da solo, per cui sono in fase di studio miscele di refrigeranti da impiegare al posto dei fluidi puri. Uno degli HFO maggiormente promettente sembra essere R1234yf [9].

Negli ultimi anni si è assistito ad un graduale ritorno ai refrigeranti naturali, in quanto questi hanno un impatto ambientale minimo. Ad esempio nel campo della refrigerazione industriale l'ammoniaca si mostra particolarmente efficiente dal punto di vista energetico, anche se richiede stringenti misure di sicurezza essendo infiammabile, tossica e corrosiva. Anche l'anidride carbonica, nonostante gli alti livelli di pressione e le prestazioni non molto spinte, ha trovato di nuovo applicazione, soprattutto perché non soffre di alcune problematiche caratteristiche degli altri fluidi naturali e ciò la rende una scelta valida nei paesi attenti all'ambiente.

È importante sottolineare che non esiste un singolo refrigerante in grado di coprire da solo in maniera ottimale l'ampio intervallo di applicazioni: refrigeranti naturali e sintetici coesisteranno e saranno complementari.

Tutt'ora la ricerca continua verso refrigeranti sicuri, efficienti e a basso impatto ambientale. L'obiettivo è trovare soluzioni che bilancino opportunamente l'efficienza energetica, le prestazioni termodinamiche, la sicurezza e la sostenibilità ambientale a largo spettro, in un contesto di regolamentazioni sempre più stringenti a livello globale.

1.2.2 Protocolli e regolamenti

L'inizio della cronistoria di protocolli e regolamenti riguardanti i fluidi frigorigeni è rappresentato dalla Convenzione di Vienna del 1984 e dal Protocollo di Montreal del 1987 (entrato poi in vigore nel 1989). In quest'ultimo viene riconosciuto il notevole danneggiamento dello strato di ozono causato dai CFC e viene concordata la loro eliminazione. Si tratta di un evento molto importante perché costituisce il primo accordo a livello internazionale ed è l'unico protocollo che ha visto l'adesione di tutti i principali protagonisti mondiali. Nello specifico viene stabilita la progressiva riduzione nel tempo dell'impiego dei CFC fino ad una diminuzione del 50% dei consumi entro il 1° gennaio 1999.

Nel 1992 si svolge a Copenaghen la Riunione delle Parti aderenti al Protocollo di Montreal. A seguito di una attenta analisi dei rapporti riguardanti lo stato dell'ozono atmosferico si decide di applicare un emendamento al Protocollo in cui si anticipa il bando dei CFC al 1° gennaio 1996. Contemporaneamente vengono indicate come sostanze dannose per lo strato di ozono anche i refrigeranti HCFC. Sempre nel 1992 la Comunità Economica Europea approva un nuovo Regolamento che fissa il termine per la produzione dei CFC al 31 dicembre 1994 [10].

Nel 1997 viene emanato il Protocollo di Kyoto, a seguito della Terza Conferenza delle Parti (COP3) e all'interno dell'UNFCCC (United Nations Framework Convention on Climate Change, Convenzione quadro delle Nazioni Unite sui cambiamenti climatici). Inizialmente ci sono stati degli attriti tra Europa e Stati Uniti: l'esito finale consiste in una riduzione delle emissioni da attuare entro il 2008 solo su base volontaria e le firme necessarie dei 55 Paesi aderenti vengono raggiunte soltanto nel 1998. Il Protocollo di Kyoto impegna i Paesi aderenti ad una riduzione quantitativa delle emissioni di gas serra rispetto ai propri livelli di emissione del 1990, in percentuale variabile tra il 6 e l'8% a seconda dello Stato. Inoltre le Parti sono tenute a realizzare un sistema nazionale di monitoraggio delle emissioni di gas ad effetto serra da aggiornare annualmente. I gas climalteranti oggetto degli obiettivi di riduzione comprendono l'anidride carbonica, il metano, l'esfluoruro di zolfo e gli HFC [11].

In Italia i protocolli di Montréal e di Kyoto vengono recepiti ed attuati attraverso la legge 549 del 28/12/1993 e la legge 179 del 13/6/1997, mentre i limiti riguardanti l'uso degli HCFC sono entrati in vigore dal 2000. Sempre nel 2000 con il Regolamento UE 2037/2000 vengono vietati produzione e uso degli HCFC dal 1° gennaio 2010 [12].

Nel 2013 al G20 di San Pietroburgo si raggiunge un accordo per la graduale messa al bando dei refrigeranti HFC. Con il COP21 del 2015, tenutosi a Parigi, viene invece stipulato un accordo climatico da attuarsi entro il 2020 riguardante l'effetto serra in senso lato (e quindi di conseguenza anche la refrigerazione) e che prevede come obiettivo il contenimento del riscaldamento globale ad un massimo di 2 °C entro il 2100.

Un'ultima tappa molto importante è l'Emendamento di Kigali (Ruanda) del 2016, adottato dal 28° Incontro delle Parti sul Protocollo di Montréal, nel quale vengono aggiunti ulteriori HFC ad elevato effetto serra nella lista delle sostanze da mettere al bando. I 197 Paesi, Parti del Protocollo di Montreal, hanno approvato un emendamento allo stesso Protocollo per l'eliminazione progressiva degli HFC [12].

Con l'Emendamento di Kigali la riduzione della produzione e dell'utilizzo degli HFC viene suddivisa in tre fasi distinte [13] [14]. La prima fase riguarda i paesi sviluppati, come ad esempio Stati Uniti ed Europa, aventi l'obbligo di ridurre del 10% le emissioni degli HFC entro il 2019. La seconda fase coinvolge i paesi in via di sviluppo, quali la Cina, che dovranno diminuire le emissioni degli HFC a partire dal 2024. Infine la terza fase interessa paesi come India, Pakistan, Iran e Iraq, che inizieranno a ridurre l'uso dei fluidi HFC a partire dal 2028.

1.3 Classificazione e proprietà dei refrigeranti

1.3.1 Classificazione

Il riferimento per la classificazione dei refrigeranti è la normativa americana ASHRAE Standard 34-1992 (la sigla ASHRAE sta per American Society of Heating, Refrigerating and Air-conditioning Engineers).

La classificazione [15] prevede l'indicazione della lettera "R" seguita da una serie di numeri che sono legati, a seconda della categoria di appartenenza, alla formula chimica, alla massa molecolare o al numero d'ordine ASHRAE.

Nella norma i refrigeranti sono stati suddivisi in 12 categorie, che sono:

- 1) Serie del metano;
- 2) Serie dell'etano;
- 3) Serie del propano;
- 4) Composti organici ciclici;
- 5) Composti organici vari;
- 6) Composti ossigenati;
- 7) Composti solforati;
- 8) Composti azotati;
- 9) Composti inorganici;
- 10) Composti organici insaturi;
- 11) Miscele zeotropiche;
- 12) Miscele azeotropiche.

I derivati del metano, dell'etano e del propano sono indicati come R-XYZa, dove X è il numero di atomi di carbonio -1 (si omette se 0), Y è il numero di atomi di idrogeno +1, Z è il numero di atomi di fluoro e a (o un'altra lettera) indica che è un isomero con diversa disposizione spaziale degli atomi. Due esempi di questi refrigeranti sono R12 (diclorodifluorometano) e R134a (1,1,1,2-tetrafluoroetano).

Le miscele zeotropiche sono classificate come R-4YZA, dove YZ è il numero d'ordine ASHRAE e A (o un'altra lettera) indica che ha diversa composizione. Zeotropo significa che nella miscela tra fase liquida e fase vapore è sempre presente una differenza di temperatura, ossia una zona di coesistenza delle due fasi. Due esempi sono R404A e R410A.

Le miscele azeotropiche sono indicate come R-5YZA, dove YZ è il numero d'ordine ASHRAE e A (o un'altra lettera) indica che ha diversa composizione. Azeotropo significa che in alcuni punti la miscela si comporta come un fluido puro, ossia è presente un'unica curva di separazione tra fase liquida e fase vapore. Due esempi sono R500 e R502.

I composti inorganici sono classificati come R-7YZ, dove YZ è un numero che corrisponde al peso molecolare del composto inorganico. Degli esempi sono R717 (ammoniaca), R728 (azoto), R729 (aria) e R744 (anidride carbonica).

La normativa ASHRAE fornisce anche informazioni sulla sicurezza dei refrigeranti (in termini di infiammabilità e tossicità) attraverso una sigla alfanumerica formata da due simboli (una lettera e un numero), il cui significato verrà spiegato più avanti.

I parametri caratteristici che influenzano l'ampiezza del ciclo termodinamico delle macchine inverse sono temperatura e pressione di evaporazione e di condensazione del fluido frigorifero. L'efficienza del ciclo non è indipendente dal fluido di lavoro, ma dipende sia dalle temperature estreme del ciclo che dalla pendenza delle curve che definiscono le perdite di laminazione e di surriscaldamento, caratteristiche per ciascun fluido.

Oltre che alle prestazioni termodinamiche, va posta estrema attenzione ai requisiti ambientali sia globali (impatto sull'ozono e sull'effetto serra) sia locali (infiammabilità e tossicità), alla stabilità chimica, al comportamento e alla compatibilità con i materiali e le sostanze con cui il fluido viene a contatto e al costo. Di seguito vengono elencati ed illustrati i requisiti necessari dei fluidi frigoriferi, con riferimento a [12].

1.3.2 Requisiti ambientali globali

Questi requisiti valutano l'impatto a livello ambientale globale provocato dal refrigerante. I valori di queste grandezze sono estremamente importanti in quanto è sulla base degli stessi che, attraverso regolamenti e protocolli, vengono stabiliti i limiti riguardo la produzione e l'utilizzo dei fluidi frigorigeni.

Il primo parametro da citare di questo gruppo di proprietà è l'ODP (Ozone Depletion Potential), il quale esprime il contributo del refrigerante all'assottigliamento della fascia di ozono. Il refrigerante R11 (triclorofluorometano) è stato preso come riferimento e possiede un ODP pari a 1. Il valore di ODP degli altri fluidi frigorigeni viene quindi misurato rispetto a quello assegnato al refrigerante R11, e si può affermare che un ODP prossimo a 1 è da considerarsi troppo elevato e non accettabile. È importante ricordare che l'ozono è un gas serra "particolare", che trattiene e assorbe una buona parte dell'energia solare, nello specifico le radiazioni a bassa lunghezza d'onda (e quindi ad alta frequenza). Di conseguenza l'ozono svolge un ruolo fondamentale nella schermatura della radiazione solare diretta verso la superficie terrestre, fungendo da filtro protettivo ed avendo un ruolo chiave nella salvaguardia del pianeta e delle specie che lo abitano [16].

Circa il 90% dell'ozono terrestre è situato nella stratosfera, lo strato di atmosfera che va da 15 a 50 km al di sopra della superficie terrestre, dove viene continuamente generato e distrutto dalle radiazioni ultraviolette. Gran parte dell'ozono è localizzato tra i 15 e i 35 km di altezza, cioè nella parte inferiore e intermedia della stratosfera, la regione nota anche come ozonosfera. Ad altitudini maggiori l'aria è così rarefatta che la concentrazione di ozono per litro è notevolmente più bassa rispetto a quella che si ha nell'aria a maggiore densità presente alle quote inferiori.

L'assottigliamento dello strato di ozono provoca quello che nel 1974 il chimico americano Frank Sherwood Rowland chiamò "buco dell'ozono", ovvero degli strappi nell'ozonosfera che in alcuni momenti si intensificano e in altri momenti si attenuano. L'estensione della fascia di ozono nell'atmosfera non è uniforme, ad esempio ai poli e all'equatore lo strato di ozono è più sottile. Il buco nell'ozono sull'Antartide si espande

di circa il 5% ogni 10 anni: ad agosto si apre per richiudersi verso dicembre, ma a volte possono intervenire fattori in grado di anticipare o posticipare questo fenomeno [16]. L'attività umana negli ultimi decenni ha condizionato in maniera sempre più marcata il livello di ozono presente nell'atmosfera. Le cause principali dell'intensificarsi del fenomeno del "buco dell'ozono" sono rappresentate dal rilascio di sostanze inquinanti, come i CFC. L'entità della dissoluzione della fascia di ozono da parte di una sostanza dipende dalle caratteristiche della sostanza stessa, dalle sue interazioni con l'atmosfera e dalle caratteristiche dell'atmosfera (ad esempio radiazione solare e dinamica delle masse d'aria) [17].

A causa dell'elevato valore di ODP posseduto da molti refrigeranti storicamente utilizzati (quali i CFC), la ricerca è finalizzata all'individuazione di sostanze aventi un indice ODP estremamente basso o nullo. Va detto che il parametro ODP è adatto a valutare solamente gli effetti a lungo termine e la riduzione media annua dello strato di ozono, mentre non consente di quantificare gli effetti in regime transitorio e in specifici momenti. Si tratta inoltre di un indice di prima approssimazione, in quanto non prende in considerazione alcuni meccanismi di trasporto e decomposizione, tutt'oggi oggetto di studio.

Il parametro GWP (Global Warming Potential) esprime il contributo del refrigerante all'effetto serra, considerando un potenziale di riferimento di 1 che corrisponde al refrigerante R744 (anidride carbonica). Il valore viene calcolato considerando un determinato arco temporale (di solito 20, 100 o 500 anni). Fluidi frigorigeni aventi un GWP dell'ordine di qualche centinaia non sono più trascurabili e accettabili ai fini dell'aumento dell'effetto serra.

L'effetto serra, di per sé, è un fenomeno naturale e non negativo. Riguardo al principio fisico alla base di questo processo, i raggi solari passano attraverso l'atmosfera e riscaldano la superficie terrestre, dalla quale vengono riflessi sotto forma di raggi infrarossi. Nell'atmosfera sono presenti dei gas (detti gas ad effetto serra naturali), come ad esempio l'anidride carbonica, il metano e il protossido di azoto, che filtrano i raggi solari in ingresso e ne trattengono le radiazioni. La conseguenza positiva dell'effetto serra naturale è la mitigazione del clima del pianeta, il quale risulta mite e

compatibile con la vita umana: la temperatura media globale è di +15 °C, rispetto a quella di -18 °C che si avrebbe in assenza di questo fenomeno [18].

La principale causa che altera l'equilibrio dei gas serra in atmosfera è costituita dalle azioni degli esseri umani. Infatti le attività antropiche sono dirette responsabili dell'aumento eccessivo dei gas in atmosfera e dei relativi effetti negativi sul clima. Come conseguenza il pianeta Terra tende a trattenere una maggiore quantità di radiazioni solari, intensificando fenomeni come il surriscaldamento globale e le crisi climatiche. Oltre ai gas ad effetto serra naturali, ci sono dei gas ad effetto serra di origine antropica. Nonostante la loro quantità in atmosfera sia minima e molto minore di quella delle sostanze di origine naturale, le loro molecole producono un effetto serra notevolmente maggiore rispetto a quelle dei gas serra normalmente presenti in natura. Nel caso specifico della refrigerazione, CFC e HFC concorrono al riscaldamento della Terra in maniera significativa. Nell'ultimo decennio il contributo dei CFC all'effetto serra è secondo solo a quello dell'anidride carbonica. Da qui la necessità di sostituire questi refrigeranti con sostanze caratterizzate da un indice GWP molto basso o nullo.

Il TEWI (Total Equivalent Warming Impact) è simile al GWP, ma considera anche l'impatto della produzione esterna di anidride carbonica necessaria per alimentare l'impianto. Il TEWI di un refrigerante in una particolare applicazione dipende dal GWP del refrigerante stesso, dalla portata di fluido frigorigeno necessaria al funzionamento dell'impianto, dall'energia elettrica consumata dall'impianto e dalle emissioni di gas serra conseguenti alla produzione dell'energia elettrica necessaria.

Si tratta di un parametro che racchiude in sé il GWP della sostanza, ma che consente di effettuare una valutazione dell'impatto più ampia e completa.

In Figura 7 sono riportati i valori di ODP e GWP (quest'ultimo calcolato su un arco temporale di 100 anni) di numerosi refrigeranti.

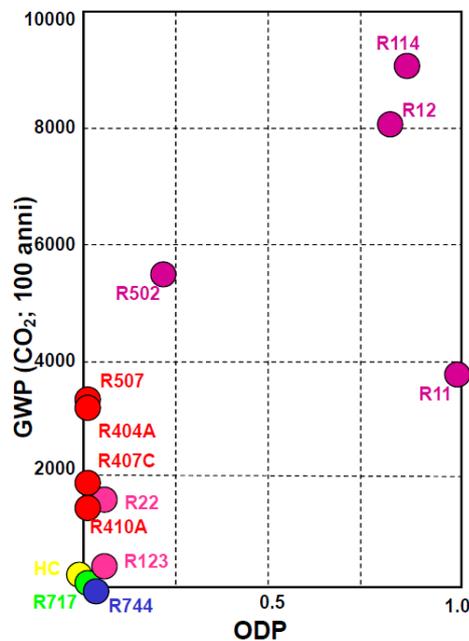


Figura 7: ODP e GWP refrigeranti

1.3.3 Requisiti ambientali locali

Questi requisiti riguardano la sicurezza d'uso della sostanza e i possibili rischi provocati dalla stessa verso gli operatori e l'ambiente circostante.

Un importante parametro legato alla sicurezza è l'infiammabilità. Il limite inferiore di infiammabilità è definito come la concentrazione minima di fluido frigorifero che è in grado di propagare la fiamma attraverso una miscela omogenea di frigorifero e aria, in determinate condizioni di temperatura e pressione. Si distinguono tre classi: classe 1 (non infiammabile, non propaga la fiamma in miscela con aria a temperatura di +18 °C e pressione di 101 kPa), classe 2 (infiammabile, limite inferiore di infiammabilità minore di 0,1 kg/m³ a +18 °C e 101 kPa) e classe 3 (altamente infiammabile, limite inferiore di infiammabilità maggiore di 0,1 kg/m³ a +18 °C e 101 kPa).

Per quanto riguarda la tossicità è opportuno fare una distinzione tra tossicità acuta (esposizione per periodi brevi a consistenti quantità di refrigerante) e tossicità cronica (esposizione per periodi prolungati a quantità molto basse). Il rischio tossicologico di un refrigerante viene quantificato nei limiti di esposizione, in particolare il limite di esposizione professionale è definito come il valore medio nel tempo della concentrazione alla quale quasi tutti gli operatori possono essere esposti senza danni, giorno dopo giorno, ad un normale ritmo lavorativo di 8 ore giornaliere e 40 ore settimanali. Una classificazione del grado di tossicità prevede la distinzione tra classe A (non è rilevata tossicità a concentrazioni inferiori a 400 ppm) e classe B (è riscontrata una evidente tossicità a concentrazioni inferiori a 400 ppm).

1.3.4 Requisiti termodinamici

Questi requisiti funzionali stabiliscono l'attitudine del fluido a fornire buone prestazioni energetiche con impianti semplici, economici ed affidabili.

La temperatura critica è definita come la temperatura al di sopra della quale la sostanza non può esistere allo stato liquido. A parità di altre condizioni, le perdite aumentano (e quindi il *COP* diminuisce) man mano che la temperatura critica si avvicina alle temperature operative. Per cui è richiesta un'alta temperatura critica del refrigerante, compatibilmente con il livello della pressione di evaporazione.

Un altro parametro da citare è il calore specifico. Infatti, a parità di temperatura critica, l'efficienza termodinamica dipende dalla forma delle due curve limite, a sua volta legata al calore specifico del liquido. Un incremento del calore specifico fa aumentare la perdita di laminazione e diminuire la perdita di surriscaldamento. Per quasi tutti i refrigeranti (eccetto R717, ovvero l'ammoniaca) le perdite di laminazione sono predominanti rispetto a quelle di surriscaldamento, dunque è possibile affermare che un elevato calore specifico del liquido costituisce uno svantaggio.

La temperatura di fine compressione dipende dalla forma della curva limite superiore nel piano $T-s$, che a sua volta è funzione del rapporto dei calori specifici k . Tipicamente i fluidi a bassa massa molecolare presentano elevati k ed alte temperature di fine compressione mentre i fluidi ad alta massa molecolare sono caratterizzati da ridotti k e basse temperature di fine compressione.

L'effetto frigorifero volumetrico è definito come il rapporto tra l'effetto frigorifero (salto entalpico del refrigerante tra l'uscita e l'ingresso dell'evaporatore) ed il volume specifico del vapore in uscita dall'evaporatore. Questo parametro influenza la taglia e la dimensione del compressore. In linea generale i fluidi bassobollenti hanno un elevato effetto frigorifero volumetrico mentre i fluidi altobollenti presentano un ridotto effetto frigorifero volumetrico.

Per quanto riguarda densità e calore latente di vaporizzazione, questi, a parità di capacità frigorifera, determinano la portata volumetrica del fluido circolante e quindi la sezione delle tubazioni.

Infine va nominata la conducibilità termica, parametro che influenza lo scambio termico al condensatore e all'evaporatore. In questi due componenti infatti il refrigerante scambia calore con un fluido termovettore (solitamente acqua, aria o salamoia) eseguendo rispettivamente il passaggio di stato vapore-liquido e liquido-vapore.

1.3.5 Altri requisiti

Una proprietà da valutare è il comportamento del refrigerante con l'olio lubrificante impiegato al compressore. A seconda della configurazione d'impianto e del tipo di refrigerante può essere richiesta una completa miscibilità o immiscibilità tra lo stesso e l'olio lubrificante.

In maniera analoga è necessario studiare il comportamento con l'acqua. Quest'ultima può essere molto o poco solubile nel refrigerante. Nel caso di scarsa solubilità l'umidità presente nell'impianto al caricamento o quella che entra per difetto di tenuta può ghiacciare bloccando la valvola di laminazione. È dunque opportuno impiegare nell'impianto indicatori di umidità e filtri disidratatori riempiti con sostanze granulari capaci di assorbire l'acqua.

Va prestata attenzione alla compatibilità del refrigerante con i materiali impiegati per realizzare le tubazioni e gli scambiatori di calore. Ad esempio il refrigerante R717 (ammoniaca) è incompatibile con il rame, il quale è un materiale spesso utilizzato negli scambiatori di calore in quanto possiede un'alta conducibilità termica.

Infine due aspetti da tenere in considerazione nella scelta dei fluidi frigoriferi sono la stabilità chimica e il costo. La condizione desiderata è ovviamente quella di una sostanza chimicamente stabile e a basso costo.

2 ANALISI TERMODINAMICA ED EQUAZIONI DI STATO

2.1 Proprietà termodinamiche

Molte proprietà termodinamiche caratteristiche di una sostanza, come l'entalpia, l'entropia e l'energia interna, non sono misurabili direttamente, quindi i loro valori devono essere calcolati attraverso opportune equazioni a partire dalla conoscenza di altre proprietà termodinamiche misurabili, come la temperatura, la pressione ed il volume. Avendo a disposizione valori sperimentali o teorici relativi ad un numero limitato di grandezze fisiche, le equazioni permettono di ricavare una serie completa di valori delle altre proprietà.

Per caratterizzare lo stato termodinamico di una sostanza pura (ossia una sostanza la cui composizione è identica in ogni sua parte e non soggetta a cambiamenti nel tempo) è necessario conoscere i valori di due variabili di stato indipendenti tra loro. Queste sono in genere grandezze intensive, ovvero indipendenti dalla massa, quali temperatura, pressione e volume specifico.

Si ricorre inoltre ad un diagramma bidimensionale per rappresentare graficamente gli stati accessibili da una sostanza pura: sui due assi compaiono due variabili di stato indipendenti e ogni punto del piano identifica uno stato, associato ai valori delle due variabili che costituiscono le sue coordinate cartesiane.

Per ogni sostanza pura esiste una relazione sperimentale che lega le variabili di stato e che prende il nome di equazione di stato. Nella forma generica questa può essere scritta come:

$$f(p, V, T) = 0 \quad (2.1)$$

Avendo indicato con p la pressione, V il volume e T la temperatura.

Per caratterizzare le condizioni termodinamiche di una sostanza pura in un determinato stato di aggregazione si fa riferimento ad una superficie in tre dimensioni, ossia il diagramma $p-V-T$, riportato in Figura 8.

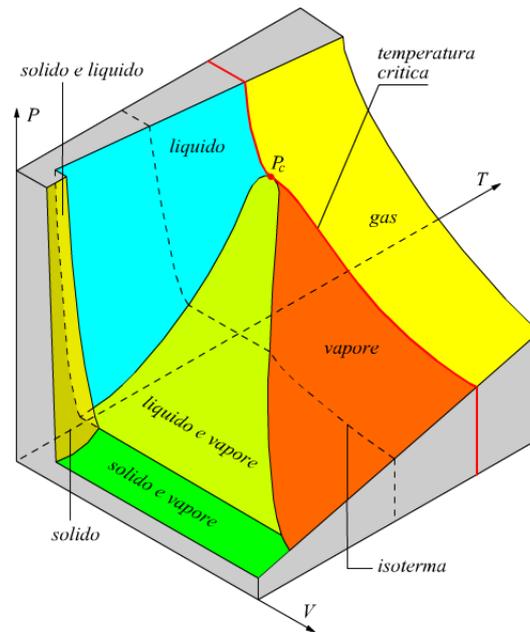


Figura 8: Diagramma $p-V-T$ sostanza pura

Intersecando il diagramma tridimensionale con dei piani isotermi (a temperatura costante), isobari (a pressione costante) e isocori (a volume costante) è possibile ricavare diagrammi bidimensionali, che sono rispettivamente i diagrammi $p-V$, $T-V$ e $p-T$. Da ognuno di questi grafici si possono ottenere importanti informazioni sul comportamento della sostanza al variare di due grandezze di stato (tra pressione, volume e temperatura) tenendo fissa la terza grandezza.

Nei diagrammi bidimensionali il punto critico costituisce l'insieme di particolari condizioni di massima temperatura e massima pressione (dette temperatura critica T_C e pressione critica p_C) in corrispondenza delle quali una sostanza può esistere come miscela bifase liquido-vapore. La curva limite inferiore è costituita dai punti nei quali inizia la vaporizzazione, mentre la curva limite superiore è costituita dai punti nei quali finisce la vaporizzazione. Le diverse regioni dei piani possono essere monofase, bifase o trifase. La linea del punto triplo rappresenta il luogo dei punti in cui la sostanza si trova in condizioni di equilibrio delle tre fasi (solido, liquido e vapore).

I diagrammi $p-V$, $T-V$ e $p-T$ sono visibili rispettivamente in Figura 9, Figura 10 e Figura 11.

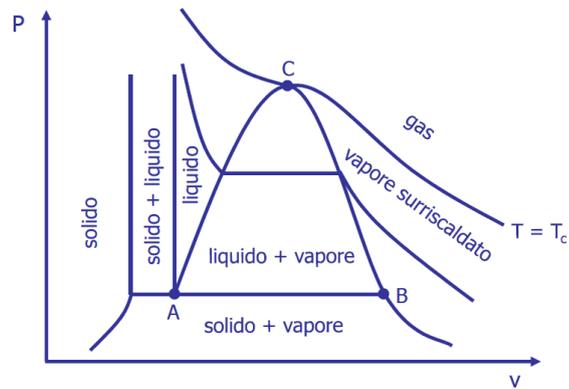


Figura 9: Diagramma $p-V$ sostanza pura

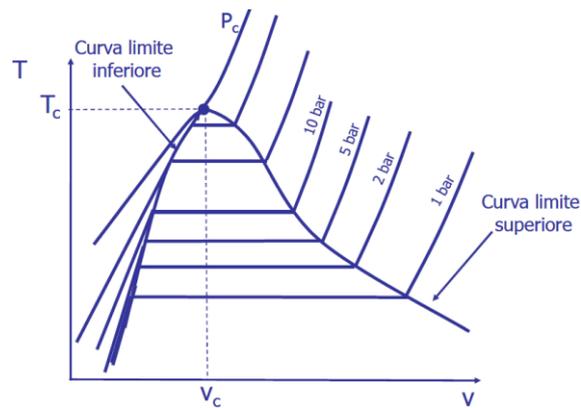


Figura 10: Diagramma $T-V$ sostanza pura

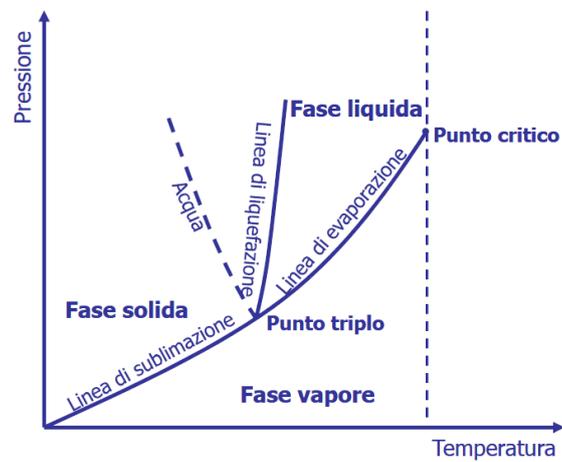


Figura 11: Diagramma $p-T$ sostanza pura

2.2 Equazioni di stato

Le equazioni di stato sono delle relazioni matematiche che descrivono il comportamento termodinamico di un sistema, legando tra loro grandezze fisiche come temperatura, pressione e volume. Le equazioni di stato sono utilizzate per caratterizzare lo stato fisico di un sistema in condizioni di equilibrio termodinamico e la loro principale applicazione consiste nella determinazione dei valori delle grandezze di stato dei fluidi, quindi liquidi e gas.

La più nota equazione di stato è quella dei gas ideali o perfetti, basata su una serie di ipotesi semplificative, su tutte quella che le particelle del gas interagiscano tra loro solo attraverso urti elastici e quella per cui il volume delle particelle stesse sia trascurabile rispetto al volume del contenitore in cui si trova il gas. L'equazione di stato dei gas ideali presenta la seguente forma [19]:

$$p V = n R^* T \quad (2.2)$$

Dove:

- p è la pressione del gas (in Pa);
- V è il volume occupato dal gas (in m^3);
- n è il numero di moli di gas (in mol);
- R^* è la costante universale dei gas, pari a 8,314 J/mol K;
- T è la temperatura assoluta del gas (in K).

Dividendo per la massa m del gas (espressa in kg) si ha:

$$p v = R T \quad (2.3)$$

Dove:

- v è il volume specifico (in m^3/kg), dato da $v = \frac{V}{m}$ e pari anche a $v = \frac{1}{\rho}$, dove ρ è la densità del gas (in kg/m^3);
- R è la costante propria del gas (misurata in J/kg K), calcolata come $R = \frac{R^*}{M}$, dove $M = \frac{m}{n}$ è la massa molare del gas (in kg/mol).

Per molti gas reali, soprattutto a basse temperature e ad alte pressioni, le deviazioni dall'equazione di stato dei gas ideali diventano significative, e lo scostamento dal comportamento ideale è misurato attraverso un parametro detto fattore di compressibilità Z , dato da:

$$Z = \frac{pV}{nR^*T} \quad (2.4)$$

Ovviamente per un gas perfetto Z vale 1, mentre è diverso dall'unità per un gas reale. In particolare se $Z < 1$ dominano le interazioni attrattive e il volume occupato dal gas è minore rispetto a quello ricavabile con l'equazione dei gas ideali, mentre se $Z > 1$ prevalgono le forze repulsive e il gas occupa un volume maggiore rispetto a quello previsto nel caso di gas perfetto. In definitiva, tanto più il valore del fattore di compressibilità è vicino a 1, tanto più il comportamento del gas reale è approssimabile a quello ideale.

Sono state proposte diverse equazioni di stato per descrivere il comportamento dei gas reali. La più diffusa è l'equazione di van der Waals, la quale tiene conto sia delle forze di interazione tra le molecole sia del volume finito delle particelle stesse, tuttavia non è applicabile nella regione in cui coesistono liquido e vapore. L'equazione di van der Waals è:

$$\left(p + a \frac{n^2}{V^2}\right) (V - nb) = nR^*T \quad (2.5)$$

Si può notare che si tratta di fatto di una correzione all'equazione di stato dei gas ideali. Rispetto a questa, il secondo membro è rimasto lo stesso mentre al primo membro sono comparsi in aggiunta due coefficienti (a e b), che sono caratteristici del gas in esame e che vengono determinati sperimentalmente. Tali coefficienti (ed i relativi termini) applicano una correzione ai valori di pressione e volume che si è soliti prendere in considerazione nel caso ideale. Il coefficiente a è legato all'intensità delle forze attrattive tra le molecole di gas, che tendono a ridurre il valore di pressione che il gas esercita sulle pareti del recipiente in cui è posto. Il coefficiente b è legato invece all'entità delle forze repulsive intermolecolari ed è detto "covolume".

L'equazione di stato di Peng-Robinson è tra le equazioni più utilizzate in fluidodinamica computazionale. Essa richiede la conoscenza della temperatura critica, della pressione critica e del fattore acentrico del fluido. Quest'ultimo parametro è indicato con ω ed è una proprietà che misura la simmetria delle molecole della sostanza in esame rispetto ad una molecola sferica (valori elevati indicano una maggiore asimmetria o polarità della molecola). Dunque il fattore acentrico quantifica la deviazione del comportamento della sostanza considerata da quello di un gas ideale con molecole perfettamente sferiche. L'equazione di Peng-Robinson può essere scritta sia per i fluidi puri che per le miscele.

Una prima formulazione è quella espressa in funzione della pressione:

$$p = \frac{R^* T}{v_m - b} - \frac{a}{v_m (v_m + b) + b (v_m - b)} \quad (2.6)$$

Un'altra possibilità è esprimere l'equazione in funzione del fattore di compressibilità:

$$Z = \frac{v_m}{v_m - b} - \frac{v_m}{R^* T} \frac{a}{v_m (v_m + b) + b (v_m - b)} \quad (2.7)$$

v_m è il volume molare (in m^3/mol) e i coefficienti a (in $\text{J m}^3/\text{mol}^2$) e b (in m^3/mol) sono calcolati a partire dalle proprietà critiche del fluido e sfruttano le leggi di mescolamento nel caso delle miscele. Per un fluido puro si ha:

$$a = 0,457236 \frac{(R^* T_C)^2}{p_C} \alpha(T_r) \quad (2.8)$$

$$b = 0,077796 \frac{R^* T_C}{p_C} \quad (2.9)$$

Nelle due precedenti equazioni compaiono la costante universale dei gas R^* , la temperatura critica T_C e la pressione critica p_C , mentre $\alpha(T_r)$ è funzione della temperatura ridotta T_r ed è dato da:

$$\alpha(T_r) = [1 + f(\omega)(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (2.10)$$

La funzione $f(\omega)$ dipende dal fattore acentrico del fluido, in particolare se $\omega \leq 0,49$ allora:

$$f(\omega) = 0,374640 + 1,54226 \omega - 0,269920 \omega^2 \quad (2.11)$$

Altrimenti se $\omega > 0,49$:

$$f(\omega) = 0,379642 + 1,48503 \omega - 0,164423 \omega^2 + 0,016666 \omega^3 \quad (2.12)$$

Le correlazioni semi-empiriche che descrivono il legame tra temperatura e pressione in condizioni di coesistenza tra fase liquida e fase vapore sono l'equazione di Antoine e quella di Wagner. In entrambe compaiono la temperatura ridotta $T_r = \frac{T}{T_C}$ e la pressione ridotta $p_r = \frac{p}{p_C}$.

L'equazione di Antoine ha la seguente forma:

$$\ln(p_r) = A_1 + \frac{A_2}{A_3 + T_r} + A_4 T_r + A_5 T_r^2 + A_6 \ln(T_r) \quad (2.13)$$

L'equazione di Wagner è invece:

$$T_r \ln(p_r) = A_1 \tau + A_2 \tau^{1,5} + A_3 \tau^{2,5} + A_4 \tau^5 \quad (2.14)$$

Dove $\tau = 1 - T_r$, mentre i termini A_i sono dei coefficienti empirici specifici della sostanza determinati sperimentalmente.

3 REFRIGERANTE R1130(E)

3.1 Proprietà chimiche e fisiche

Il refrigerante R1130(E) corrisponde al trans-1,2-dicloroetilene, abbreviato con la sigla trans-1,2-DCE e con formula chimica $C_2H_2Cl_2$. È una sostanza organica clorurata derivata dell'etilene (o etene), quindi appartiene alla famiglia degli alcheni, per cui presenta un doppio legame del carbonio. Ognuno dei due atomi di carbonio (C) è legato all'altro atomo di carbonio, ad un atomo di idrogeno (H) e ad un atomo di cloro (Cl), come si può vedere in Figura 12 e in Figura 13 (in cui sono rappresentati in grigio gli atomi di C, in bianco gli atomi di H e in verde gli atomi di Cl).

Il termine “trans” indica che i due atomi di cloro sono dalla parte opposta rispetto al doppio legame carbonioso, mentre nella conformazione “cis” i due atomi di cloro si trovano dalla stessa parte (e in questo caso il refrigerante è denominato R1130(Z)).

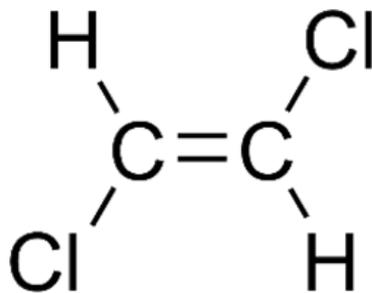


Figura 12: Configurazione chimica R1130(E)

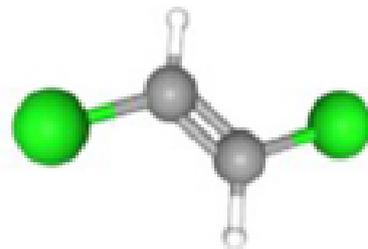


Figura 13: Struttura chimica R1130(E)

È chiamato anche dicloruro di vinilidene (o semplicemente cloruro di vinilidene). A temperatura ambiente si presenta come un liquido chiaro con un odore dolce. Fu preparato per la prima volta dal chimico francese Henri-Victor Regnault nel 1838 dalla reazione tra tricloroetano e idrossido di potassio alcolico.

Gli usi principali riguardano la produzione di polimeri (viene impiegato come monomero per la sintesi del cloruro di polivinile, PVC) e la sua applicazione come solvente (per la pulizia di superfici metalliche e la rimozione di grassi ed oli). È in fase di studio il suo utilizzo nel campo della refrigerazione, per cui è richiesta la conoscenza delle sue proprietà termofisiche in un ampio intervallo di temperatura. Inoltre è caratterizzato da pressioni molto basse e ciò lo rende adatto ad essere implementato in circuiti con compressori dinamici (centrifughi).

Nella Tabella 1 sono elencate le principali proprietà chimiche e fisiche del refrigerante R1130(E) [4].

Tabella 1: Proprietà chimiche e fisiche R1130(E)

Proprietà	Valore
Nome IUPAC	trans-1,2-dicloroetilene
Numero CAS	156-60-5
Massa molare	96,94 [g/mol]
Temperatura critica	+243,35 [°C]
Pressione critica	5510 [kPa]
Punto di ebollizione	+48 [°C]
Punto di fusione	-49 [°C]
Densità a +20 [°C]	1,26 [g/cm ³]
Fattore acentrico	0,2137

3.2 Impatto ambientale

Ad oggi non tutte le proprietà termodinamiche del refrigerante R1130(E) sono note. Negli ultimi anni sono stati compiuti diversi studi sperimentali, finalizzati a misurare la pressione e la densità del fluido al variare della temperatura, ad esempio [2], [4] e [5], e a determinare la tensione superficiale in funzione della temperatura, come [4]. Tuttavia, anche se non sono disponibili in letteratura molte informazioni sulle proprietà di questo refrigerante, è stato valutato che si tratta di una sostanza con impatto ambientale trascurabile nei riguardi sia dell'assottigliamento dello strato di ozono atmosferico (ODP pari a 0,00024) sia dell'aumento dell'effetto serra (GWP in 100 anni pari a 5) [1]. Di conseguenza si dimostra una sostanza con ottime proprietà ambientali globali.

Per quanto riguarda la sicurezza, la normativa ASHRAE colloca il refrigerante R1130(E) in classe B2. È considerato tossico se inalato, ingerito o assorbito attraverso la pelle, inoltre è infiammabile dunque deve essere maneggiato con estrema attenzione al fine di evitare rischi di incendi e di propagazione di fiamme. In conclusione questa sostanza presenta un rischio di tossicità e di infiammabilità non trascurabili, che richiedono precauzioni significative per garantire la sicurezza degli operatori e la salvaguardia degli ambienti in cui viene utilizzato.

Il refrigerante R1130(E) e il fluido R1336mzz(Z) (cis-1,1,1,4,4,4-esfluoro-2-butene) sono i due componenti del composto refrigerante R514. Quest'ultimo rappresenta un ottimo sostituto del refrigerante ad alto GWP R123 (2,2-dicloro-1,1,1-trifluoroetano), utilizzato in applicazioni di refrigerazione industriale e climatizzazione a bassa pressione. Il refrigerante R514 consente di ridurre il GWP del 97% rispetto al refrigerante R123 a parità di prestazioni [5]. La miscela azeotropica R514 è formata per il 74,7% in massa dal refrigerante R1336mzz(Z) e per il 25,3% dal refrigerante R1130(E), possiede un GWP in 100 anni pari a 2 ed è non infiammabile (la normativa ASHRAE lo colloca in classe B1) [4].

4 APPARATO DI MISURA

4.1 Funzionamento generale

Le misure sperimentali sono state svolte nel laboratorio “Proprietà termofisiche dei fluidi 1”, situato presso il Dipartimento di Ingegneria Industriale e Scienze Matematiche (DIISM) dell’Università Politecnica delle Marche (UNIVPM).

Nello specifico è stato utilizzato un apparato isocorico, il quale permette di realizzare misure a volume costante e quindi di ricavare dati PvT (pressione, volume specifico e temperatura) per fluidi puri e dati $PvTx$ (pressione, volume specifico, temperatura e composizione) nel caso di miscele sia nella regione bifase liquido-vapore sia in quella del vapore surriscaldato. Sostanzialmente lo scopo è quello di misurare, all’interno di una cella a volume costante (isocorica), la pressione prodotta da una massa nota di fluido al variare della temperatura. Inoltre conoscendo il volume della cella e la massa di fluido inizialmente introdotta nella stessa, si ricava il volume specifico del fluido in funzione della temperatura.

In Figura 14 è riportato il sistema di misura isocorico in cui sono visibili molti suoi componenti e dispositivi ausiliari.



Figura 14: Sistema di misura isocorico

La cella di misura possiede una forma sferica ed è immersa in un bagno termostatico. Prima di introdurre il fluido in esame all'interno della sfera si realizza il vuoto. Inoltre grazie all'impiego di una pompa magnetica si ottiene un perfetto miscelamento del fluido all'interno della cella sferica, ostacolando così il fenomeno della stratificazione termica. Questo è necessario per ottenere una pressione media uniforme nella cella, condizione ideale per l'acquisizione dei dati.

In Figura 15 è rappresentato lo schema meccanico dell'apparato di misura isocorico [21], mentre di seguito sono riportati i singoli componenti riprendendo la numerazione usata in figura.

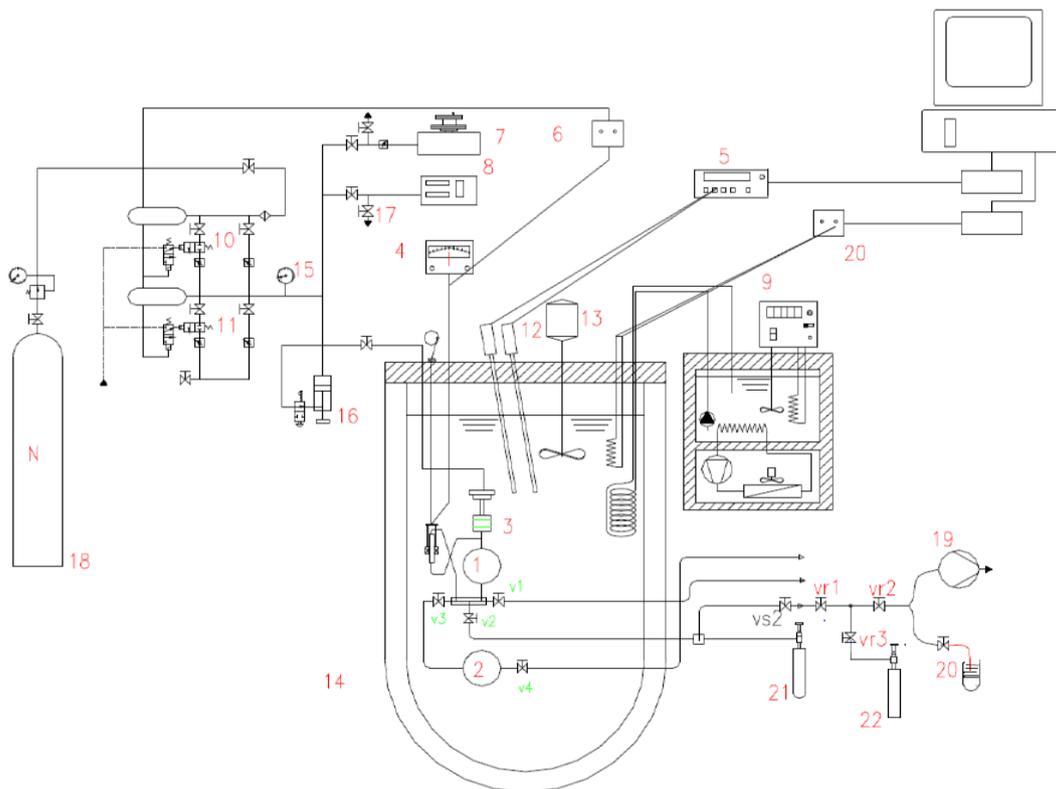


Figura 15: Schema meccanico apparato di misura isocorico

In Figura 16 sono visibili la cella di misura (1) e la cella ausiliaria (2).



Figura 16: Cella di misura e ausiliaria

In Figura 17 è riportato il trasduttore di pressione differenziale (3) con l'indicatore di zero elettronico (4).



Figura 17: Trasduttore di pressione differenziale

In Figura 18 si può vedere il ponte termometrico (5), mentre (6) corrisponde al regolatore elettronico ON-OFF.



Figura 18: Ponte termometrico

Il manometro a peso morto (7) e il manometro digitale a cilindro vibrante (8) sono riportati rispettivamente in Figura 19 e in Figura 20.



Figura 19: Manometro a peso morto



Figura 20: Manometro digitale a cilindro vibrante

Il componente (9) è il bagno termostatico ausiliario LAUDA VC3000 ad alcol etilico, visibile in Figura 21.



Figura 21: Bagno termostatico ausiliario

Il dispositivo (10) rappresenta il sistema di controllo automatico ad alta pressione mentre il componente (11) il sistema di controllo automatico a bassa pressione. Il componente (12) è invece la termoresistenza al platino.

Gli agitatori del bagno termostatico (13) sono visibili in Figura 22 mentre il bagno termostatico (14) è riportato in Figura 23.



Figura 22: Agitatori bagno termostatico



Figura 23: Bagno termostatico

I componenti (15) e (16) corrispondono rispettivamente al manometro elettronico a tubo di Bourdon e al controllo fine della pressione. Il dispositivo (17) rappresenta la valvola di ventilazione per la misura della pressione ambiente mentre (18) è la bombola di azoto. Infine sono presenti la pompa da vuoto (19), il raccordo per bolle con recipiente per liquido (20), la bombola di carica (21) e la bombola da vuoto (22).

Un aspetto da tenere in considerazione è la variazione del volume della sfera sia con la temperatura (fenomeno di dilatazione termica) sia con la pressione (spinta sulle pareti), e ciò viene fatto attraverso l'utilizzo di opportuni digit correttivi. La conoscenza dei coefficienti di espansione termica ed elastica del materiale permette di calcolare il volume della sfera in ogni condizione di temperatura e pressione del fluido di misura. Il volume calcolato presenta comunque un'incertezza legata alla non perfetta geometria sferica della cella e a possibili irregolarità della superficie interna della sfera stessa, che potrebbero dar luogo a fenomeni di capillarità.

4.2 Bagni termostatici

Il fluido oggetto di misura si trova dentro la cella sferica, la quale a sua volta è immersa in un fluido termovettore all'interno del bagno termostatico. L'intervallo di temperatura che può essere analizzato è molto ampio, infatti va da -70 a +150 °C. Di conseguenza non è possibile utilizzare un unico fluido termovettore e vengono impiegati due bagni termostatici differenti. Per facilità di distinzione questi sono chiamati bagno "freddo" e bagno "caldo", in particolare il bagno "freddo" viene usato a basse temperature (sotto i +30 °C) mentre il bagno "caldo" trova applicazione a medie ed alte temperature (sopra i +30 °C). I due bagni termostatici sono mobili e intercambiabili attraverso un sistema formato da una guida su cui scorrono ed un carrello elevatore.

Entrambi i bagni sono costituiti da cassoni porta vaso realizzati in compensato marino trattato con impregnante, all'interno dei quali si trovano dei vasi in borosilicato, materiale che risulta particolarmente indicato per stress termici. Per quanto riguarda la coibentazione interna, il bagno "freddo" ha un isolamento in poliuretano espanso mentre il bagno "caldo" ha un isolamento in neoprene. In aggiunta le pareti interne del

cassone del bagno “freddo” sono rivestite con uno strato di vetroresina di 2 mm, che funge da barriera al vapore.

Le giunture dei componenti dei bagni sono sigillate con del silicone speciale. Lo stato di agitazione dei fluidi termostatici utilizzati può essere controllato visivamente attraverso due finestre poste sui bagni. Il bordo superiore dei due vasi di vetro ha una guarnizione in materiale plastico, la quale serve per proteggere il vetro dagli urti meccanici e per garantire un buon isolamento termico verso l'esterno.

In conclusione i due bagni termostatici ed i relativi isolamenti sono stati progettati e realizzati al fine di minimizzare lo scambio di calore e l'ingresso di umidità ed aria all'interno del volume dei cassoni e dei vasi.

I fluidi termostatici utilizzati nei due bagni sono oli siliconici polidimetilsilossani liquidi e trasparenti prodotti dalla Bayer. In particolare viene impiegato l'olio Baysilone M 10 per il bagno “freddo” e l'olio Baysilone M 100 per il bagno “caldo”. Il secondo presenta valori di densità, viscosità cinematica e conducibilità termica più alti rispetto al primo. Entrambi gli oli sono ottimi conduttori di calore, sono allo stato liquido in un intervallo di temperatura molto ampio, hanno una stabilità di fatto illimitata e la conducibilità termica varia in maniera estremamente ridotta con la temperatura.

I due oli siliconici sono stati scelti in base a considerazioni empiriche relative alla valutazione del valore limite di viscosità al di là del quale è compromesso il buon funzionamento dei miscelatori, con conseguente eccessivo riscaldamento dei motori elettrici.

Le temperature del fluido termostatico all'interno del bagno e del refrigerante all'interno della cella devono essere misurate con un alto livello di accuratezza. Ciò rende necessario intervenire al fine di uniformare la temperatura dell'olio all'interno del bagno termostatico, ostacolando la stratificazione termica (ossia l'instaurarsi di un gradiente verticale di temperatura, con fluido più caldo nella zona superiore e fluido più freddo nella zona inferiore) e minimizzando le differenze termiche dovute alla presenza di componenti come resistenze elettriche e serpentine di rame.

Il sistema di agitazione dei fluidi termostatici è costituito da due agitatori rotanti montati in posizione verticale sulla base superiore del telaio. La velocità di rotazione degli agitatori può essere variata regolando la frequenza dell'inverter che comanda i motori elettrici associati agli agitatori rotanti.

Il display dell'inverter è visibile in Figura 24.



Figura 24: Inverter agitatori

4.3 Cella di misura

La cella di misura è a forma di sfera, con diametro interno di 80 mm e spessore di 10 mm. La cella è formata da due calotte sferiche unite tra di loro mediante saldatura. Il materiale costituente la sfera è l'acciaio AISI 304L, il quale rappresenta una variante dell'acciaio inossidabile AISI 304 con un contenuto di carbonio più basso (la lettera "L" sta per "Low Carbon") e possiede ottima resistenza a corrosione, buona combinazione tra duttilità e saldabilità ed elevata resistenza alla temperatura, per cui risulta adatto ad applicazioni con fluidi corrosivi e a temperature elevate.

Sono poi presenti una seconda cella (sempre di forma sferica) impiegata per le espansioni del fluido (che però in questo studio non è stata usata), un trasduttore di pressione differenziale sopra la cella di misura ed una pompa magnetica di ricircolo.

La cella è collegata alla base superiore del sistema di misura tramite un'asta in acciaio inox ed è messa in comunicazione con i componenti dell'apparato isocorico attraverso un insieme di valvole.

In Figura 25 è riportato lo schema strutturale della cella di misura, nel quale sono ben visibili la geometria e le dimensioni caratteristiche (espresse in mm).

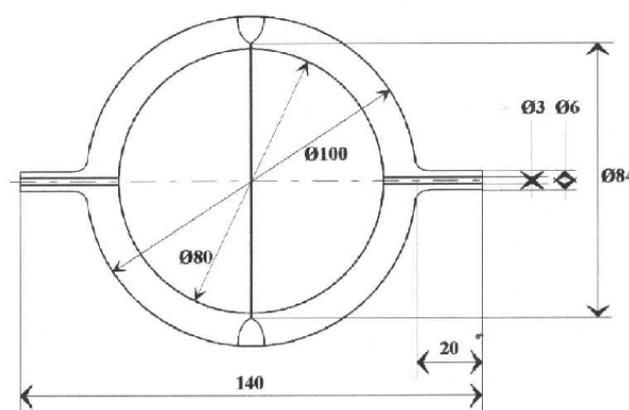


Figura 25: Schema strutturale cella di misura

Un componente molto importante correlato alla cella sferica di misura è la pompa di ricircolo. Si tratta di una pompa magnetica in acciaio inossidabile avente la funzione di miscelare opportunamente il fluido frigorifero nel caso in cui si stesse analizzando una miscela di fluidi e questi fossero stratificati o in due diverse fasi. Il ruolo della pompa è quindi quello di evitare la stratificazione dei diversi fluidi che compongono la miscela oggetto di studio. Se la pompa magnetica fosse assente, si correrebbe il rischio di misurare la pressione parziale di uno solo dei fluidi, quando in realtà si è interessati alla determinazione della pressione totale della miscela.

La pompa va accesa poco prima della misura della pressione e spenta prima dell'inizio dell'acquisizione dei dati.

4.4 Misura e controllo della temperatura

4.4.1 Sistema di regolazione

Nell'apparato di misura isocorico sono presenti una serie di componenti e dispositivi aventi il ruolo di variare e regolare opportunamente la temperatura. Gli scambiatori di calore del sistema consistono in due resistenze elettriche e in due serpentine di rame. Gli scambiatori sono posizionati in modo tale che le due aperture circolari siano in asse con gli agitatori del fluido termostatico, così da far sì che l'olio termostatico sia verticale in uscita dagli agitatori rotanti.

Le serpentine di rame hanno lo scopo di prelevare calore dal bagno termostatico (raffreddandolo) e sono collegate ad un bagno termostatico ausiliario avente come fluido termovettore alcol etilico.

Le resistenze elettriche hanno la funzione di fornire calore al bagno termostatico (riscaldandolo) e sono caratterizzate da potenze massime dissipabili di 1500 W e 2000 W. Sono connesse ad un pannello di controllo dal quale ricevono potenza e possono essere utilizzate sia in maniera separata sia collegate tra loro in serie o in parallelo. Quest'ultima caratteristica fornisce flessibilità al sistema.

Inoltre è presente un sistema di controllo termico in corrente monofase formato da ponte termometrico, gruppo di potenza ed elaboratore, che serve a garantire sicurezza a tutto l'apparato.

Un termostato di massima permette di impostare la temperatura massima consentita al fluido termostatico durante il normale funzionamento. In queste condizioni si ha passaggio di corrente attraverso il circuito di alimentazione di una bobina da 220 V e 10 A che così facendo si eccita, chiude il circuito elettrico generale e alimenta le resistenze. Infine mediante un collegamento alla linea elettrica del neutro, la bobina si porta in condizioni di auto eccitamento. Se si raggiunge la temperatura massima impostata, il termostato interrompe la linea della fase, disattivando l'auto eccitamento della bobina. Di conseguenza non si ha più passaggio di corrente elettrica attraverso il circuito generale e le resistenze non sono più alimentate, dunque viene impedito un ulteriore incremento di temperatura del fluido del bagno termostatico.

L'apparato isocorico è così chiamato perché consente di effettuare misure della pressione alle varie temperature in condizioni di volume costante. In realtà il volume della cella di misura subisce fenomeni di dilatazione termica quindi è in minima parte variabile con la temperatura. Le dilatazioni dell'acciaio AISI 304L sono di entità contenuta e di qualche ordine di grandezza inferiori rispetto al volume totale della cella, ma se ne è comunque tenuto conto mediante la seguente relazione:

$$V_{ISO} = (0,000000012010745 \times T + 0,00027436001) \times 1000 \quad (4.1)$$

Dove V_{ISO} rappresenta il volume della cella sferica (in dm^3), il termine 0,000000012010745 è un coefficiente moltiplicativo della temperatura, T è la temperatura della cella (in $^{\circ}\text{C}$) ed il termine 0,00027436001 rappresenta il volume della cella alla temperatura di 0°C (in m^3).

Una delle principali problematiche nelle misurazioni consiste nel portare a regime la temperatura. È infatti richiesto che la temperatura si stabilizzi, oscillando in maniera molto limitata attorno al valore desiderato. Solo in queste condizioni è possibile misurare valori di pressione con incertezze accettabili e associabili alla temperatura di set point.

I componenti che misurano la pressione sono immersi, insieme alla cella contenente il fluido frigorifero, all'interno del bagno termostatico, il quale dovrebbe mantenersi ad una temperatura il più costante ed uniforme possibile. In condizioni stazionarie la temperatura del fluido all'interno della cella di misura coincide con quella del bagno termostatico.

Gli strumenti che consentono di stabilizzare opportunamente la temperatura sono il controllo PID delle resistenze elettriche, le quali forniscono calore al bagno termostatico, e la regolazione del bagno ausiliario che alimenta gli scambiatori a serpentina percorsi da alcol etilico, i quali asportano calore dal bagno termostatico.

4.4.2 Contributi termici

I principali contributi termici da tenere in considerazione in questo contesto sono:

- La potenza termica generata per effetto Joule dalle resistenze Q_R , direttamente proporzionale alla potenza elettrica ad esse applicate. Questa viene regolata da un software di controllo basato su un algoritmo PID. Si tratta di un contributo di calore sempre entrante nel sistema.
- La potenza termica asportata dagli scambiatori a serpentina Q_S , proporzionale alla differenza di temperatura tra quella del fluido termostatico e quella dell'alcol etilico che percorre le serpentine stesse. Questa viene regolata fissando la temperatura dell'alcol etilico nel bagno ausiliario. Si tratta di un contributo di calore sempre uscente dal sistema.
- La potenza termica scambiata tra il bagno termostatico e l'ambiente esterno Q_A . Si tratta di un contributo di calore che può essere entrante o uscente, a seconda che la temperatura del bagno sia minore o maggiore di quella dell'ambiente esterno circostante.
- La potenza termica generata dal sistema di agitazione Q_G , dipendente dalle caratteristiche degli oli silconici. Si tratta di un contributo di calore sempre entrante nel sistema.

Il controllo della temperatura viene quindi effettuato regolando i contributi Q_R e Q_S , mentre i termini Q_A e Q_G non possono essere gestiti direttamente in quanto influenzati dalle condizioni esterne del bagno e dalla velocità di agitazione del fluido termostatico. Per avere una temperatura costante all'interno del bagno è necessario raggiungere l'equilibrio termico, ossia $Q_R + Q_S + Q_A + Q_G = 0$, considerando per convenzione come positivi i flussi termici entranti nel sistema e come negativi quelli uscenti.

4.4.3 Controllo PID

Il controllo PID (Proporzionale-Integrale-Derivativo) è un controllo a retroazione o a catena chiusa. Questo processo consiste nel misurare la variabile controllata ed usare tale informazione (segnale) per influenzare il suo valore. È presente un unico ingresso, usato per imporre all'uscita controllata l'andamento desiderato. La grandezza controllante viene generata, durante l'azione di controllo, da un opportuno dispositivo, detto controllore, mentre l'azione della grandezza controllante sul processo è realizzata attraverso un altro dispositivo, chiamato attuatore. Nel controllo a retroazione viene generato un segnale errore nel nodo comparatore, dato dalla differenza tra il segnale di riferimento e quello di retroazione.

In Figura 26 è riportato lo schema a blocchi di un sistema di controllo a retroazione.

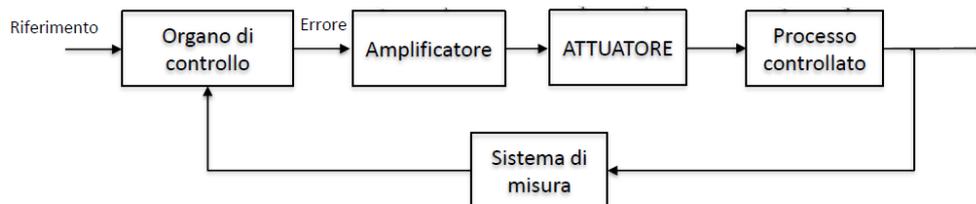


Figura 26: Schema a blocchi controllo a retroazione

Il sistema di controllo PID prevede tre tipi diversi di azione, che sono un'azione proporzionale all'errore (P), un'azione integrale sull'errore (I) ed una azione derivativa sull'errore (D).

La componente P produce un'azione di controllo proporzionale all'errore ed un'elevata azione proporzionale accelera la risposta del sistema ma può provocare instabilità. La componente I tiene conto dell'errore accumulato nel tempo e aiuta a ridurre l'errore stazionario. Infine la componente D è proporzionale alla velocità di variazione dell'errore e aiuta a smorzare le oscillazioni e a migliorare la stabilità.

I vantaggi principali del controllo PID sono l'alta efficienza (buon compromesso tra stabilità e precisione) e l'elevata versatilità di applicazione. Lo svantaggio è invece rappresentato dalla complessità di gestione delle tre componenti.

4.4.4 Software di gestione

Il controllo della temperatura viene affidato ad un elaboratore che esegue un programma realizzato con il software LabVIEW 6.1 della National Instruments.

L'interfaccia grafica del software di controllo è riportata in Figura 27, come esempio su una misura effettuata alla temperatura di +45 °C.

Nelle due finestre poste al centro sono rappresentati dei grafici, aggiornati in tempo reale, che raffigurano l'andamento delle temperature rilevate dalle due sonde di misura.

A destra è visibile il valore istantaneo della temperatura misurata e la media degli ultimi valori registrati dalle due sonde.

Nella parte sinistra è presente una sotto schermata dedicata al controllo PID, nella quale va impostata la temperatura di set point e vanno regolati i parametri PID. Sempre a sinistra, in basso, è riportato un indicatore di potenza percentuale calcolata in base alla tensione inviata al gruppo di potenza, anch'essa indicata.



Figura 27: Schermata software di gestione

4.5 Misura della pressione

La cella sferica contenente la sostanza oggetto di studio è connessa ad un sistema di rilevazione della pressione, la cui misura viene effettuata quando si è in equilibrio termodinamico. Una volta raggiunta tale condizione si registra la pressione esercitata dal fluido alla temperatura di misura. Un manometro differenziale consente di valutare la pressione del fluido dentro la sfera, che è quella relativa. A questa si dovrà quindi aggiungere il contributo della pressione atmosferica, misurata attraverso un manometro a cilindro vibrante, con fondo scala di 130 kPa. Il risultato dato dalla somma delle due pressioni registrate è il valore di pressione assoluta.

La sfera è collegata ad un trasduttore di pressione differenziale, il quale presenta all'interno due camere in pressione separate da un sottile diaframma. Una delle due camere è connessa direttamente alla cella di misura, per cui si trova alla pressione relativa del fluido frigorifero. L'altra camera è collegata al sistema di rilevazione della pressione, dunque si trova alla pressione dell'azoto, che funge da gas di lavoro per l'equilibrio del diaframma.

La differenza di pressione tra le due camere comporta una deformazione del diaframma. Al centro dello stesso si trova un sottile stelo con un'ancoretta ferromagnetica, che costituisce il nucleo centrale di un piccolo trasformatore differenziale. Lo stelo è posizionato sulla faccia di riferimento (quella su cui agisce l'azoto), mentre quella su cui agisce il fluido oggetto di misura è chiamata faccia campione. Il trasformatore differenziale misura la deflessione del diaframma dalla posizione neutra, e questa viene poi convertita in un segnale di tensione dall'indicatore di zero.

Il flusso di azoto nella camera di riferimento è gestito per mezzo di un gruppo di valvole. Attraverso queste l'operatore deve regolare opportunamente la pressione di riferimento dell'azoto fino ad uguagliare quella presente nella cella di misura. Il trasduttore di pressione è accoppiato all'indicatore di zero, per cui la posizione dell'ago dell'indicatore sul display analogico è proporzionale alla differenza di pressione tra quella di riferimento e quella del campione.

A monte della valvola d'immissione è presente un serbatoio di accumulo di azoto, per la fornitura di tale gas durante le operazioni di misura. Nel caso in cui venissero eseguite misure a temperature molto basse e di conseguenza a pressioni ridotte (al di sotto di quella atmosferica) viene utilizzato un sistema di vuoto composto da un serbatoio e da una pompa rotativa per il vuoto.

Prima di procedere alla misura della pressione differenziale ad una determinata temperatura, è necessario calibrare in maniera opportuna lo strumento e l'indicatore di zero, impostando il valore di Digit Z mediante l'apposita manopola a seconda della temperatura alla quale si trova il fluido frigorifero. Questo è necessario perché la geometria del trasduttore e la posizione del diaframma sono comunque sensibili alle variazioni di temperatura e pressione presenti nelle due camere. L'operazione di taratura è stata effettuata in laboratorio ed ha consentito di determinare lo zero dell'indicatore in un intervallo di temperatura molto ampio (da -50 a $+110$ °C), che copre tutto il range di temperatura al quale possono essere effettuate le misure con l'apparato isocorico.

4.6 Incertezza di misura

I valori delle incertezze sperimentali dei dati presentati sono stati calcolati sulla base della teoria della propagazione degli errori. Le misurazioni isocore hanno le seguenti incertezze estese con una confidenza del 95% del livello (fattore di copertura 2):

- 0,1 g per le masse;
- 0,03 K per le temperature;
- 1 kPa per le pressioni;
- 0,3 cm³ per i volumi;
- 0,005 m³/kg per i volumi specifici.

5 ANALISI SPERIMENTALE

5.1 Procedura di carica

Prima di procedere all'acquisizione dei dati e quindi alla misura delle proprietà PvT del refrigerante in esame, è necessario determinare con estrema precisione la massa di refrigerante caricata nella cella sferica di misura. A tal fine è opportuno impiegare due bombole (una di carica e una di recupero), delle bilance ad elevata sensibilità e una pompa da vuoto, e seguire con la massima attenzione una serie di passaggi che sono di seguito riportati:

- 1) Attraverso la pompa da vuoto (visibile in Figura 28) si ottiene il vuoto sulla bombola che verrà successivamente utilizzata per il recupero del fluido;

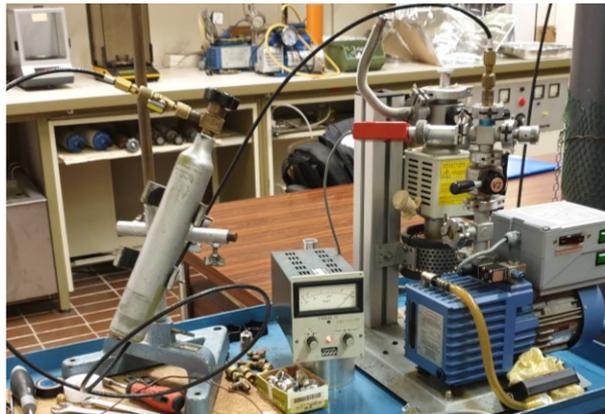


Figura 28: Pompa da vuoto

- 2) Mediante delle bilance digitali ad elevata precisione (riportate in Figura 29) si misura la massa della bombola di carica contenente il refrigerante e della bombola di recupero con il vuoto;

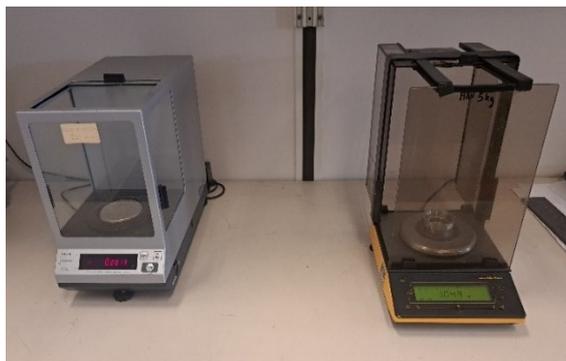


Figura 29: Bilance di precisione

- 3) Si porta la cella di misura a temperatura ambiente e si fa scendere il bagno termostatico fino alla sua base;
- 4) Si collegano le due bombole e la pompa da vuoto all'apparato di misura isocorico attraverso un raccordo a T;
- 5) Si accende la pompa da vuoto per vuotare i tubi capillari da eventuali residui di fluidi relativi a cariche precedenti, successivamente si fa il vuoto anche all'interno della cella di misura;
- 6) Una volta spenta la pompa da vuoto, si fa fluire il refrigerante dalla bombola di carica alla cella sferica dell'apparato isocorico per differenza di pressione;
- 7) Si mette in comunicazione la bombola di recupero con i tubi capillari, in modo tale che per differenza di pressione il refrigerante che è rimasto nei tubi fluisca nella bombola di recupero;
- 8) Si misura di nuovo la massa delle due bombole;
- 9) La massa di refrigerante effettivamente immessa nella cella di misura è data dalla differenza tra la massa iniziale e finale della bombola di carica a cui si sottrae la massa di fluido recuperato, quest'ultima pari alla differenza tra la massa finale e iniziale della bombola di recupero;
- 10) A questo punto si fa salire il bagno termostatico e si porta la cella di misura alla temperatura desiderata, si avvia il sistema di acquisizione e si procede alla misura delle proprietà del fluido.

Come già sottolineato, è fondamentale effettuare la carica con estrema precisione, dunque va fatta una misura scrupolosa della masse delle bombole e va ottenuto effettivamente il vuoto nell'apparato, nelle bombole e nei tubi capillari.

Il refrigerante R1130(E) a temperatura ambiente si trova allo stato liquido e ciò rende più complessa la corretta esecuzione della procedura di carica. C'è infatti il pericolo che alcune gocce della sostanza rimangano intrappolate nei tubi capillari o all'interno del circuito della pompa da vuoto, andando così ad alterare la massa effettivamente immessa nella cella e ostacolando l'ottenimento del vuoto all'interno dei capillari e della cella di misura. Tenendo conto che in questo studio sono state effettuate misure della pressione nella sola regione bifase liquido-vapore (indipendenti dalla massa), ciò non ha rappresentato un problema significativo.

5.2 Cariche effettuate

5.2.1 Carica R134a

Per la calibrazione dell'apparato isocorico e la verifica dell'attendibilità dei risultati ottenuti sul refrigerante R1130(E) sono state effettuate delle prove con una sostanza ben nota, ossia il refrigerante R134a.

Il fluido R134a appartiene alla famiglia degli HFC ed era largamente utilizzato nei sistemi di climatizzazione, nella refrigerazione commerciale e industriale e nelle pompe di calore. Possiede un ODP pari a 0, dunque non contribuisce all'assottigliamento dello strato di ozono (in quanto non contiene cloro), tuttavia è caratterizzato da un elevato valore del GWP (circa 1430 in 100 anni), per cui è molto impattante nei riguardi dell'effetto serra. Di conseguenza questo refrigerante è in fase di eliminazione graduale, venendo progressivamente sostituito da sostanze a basso impatto ambientale, come R1234yf e R744 (anidride carbonica).

È stata effettuata una carica del refrigerante R134a, le cui informazioni sono riassunte in Tabella 2.

Tabella 2: Masse carica R134a

Bombola di carica			Bombola di recupero			Totale [g]
Prima [g]	Dopo [g]	Diff. [g]	Prima [g]	Dopo [g]	Diff. [g]	
236,696	229,300	7,396	1598,906	1599,218	0,312	7,084

In Tabella 3 sono riportati i valori di pressione misurati per il fluido R134a (P_{exp}) e i valori calcolati con il programma REFPROP 10.0 ($P_{calc,REFPROP}$) [22], confrontati in termini sia di differenza ($Diff.P = P_{exp} - P_{calc,REFPROP}$) sia di deviazione percentuale ($e = \frac{P_{exp} - P_{calc,REFPROP}}{P_{exp}} \times 100$). Il confronto è visibile graficamente in Figura 30.

Tabella 3: Risultati carica R134a

T [°C]	T [K]	P_{exp} [kPa]	$P_{calc,REFPROP}$ [kPa]	$Diff.P$ [kPa]	e [%]
-9	264,15	208,7	208,6	0,1	0,05
0	273,15	292,8	292,8	0,0	0,00
+10	283,15	414,6	414,6	0,0	0,00
+20	293,15	536,3	538,7	-2,4	-0,45
+30	303,15	562,4	564,2	-1,8	-0,32
+40	313,15	588,0	589,2	-1,2	-0,20
+60	333,15	635,6	637,8	-2,2	-0,35

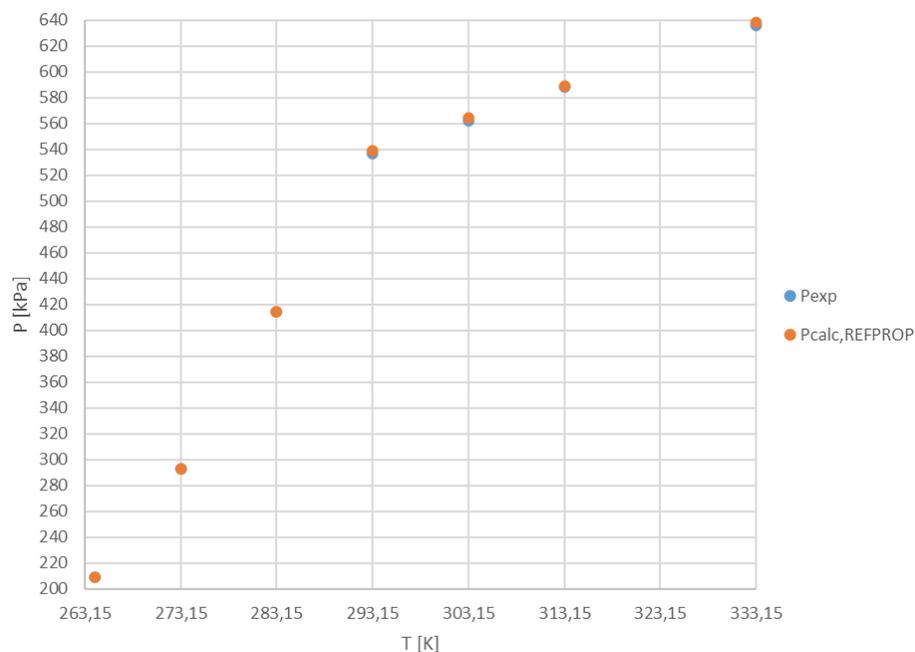


Figura 30: Confronto pressioni sperimentali REFPROP R134a

È possibile notare una minima differenza tra i valori di pressione misurati e quelli forniti da REFPROP, attribuibile all'incertezza di misura dell'apparato isocorico e degli altri strumenti impiegati (come le bilance per la determinazione delle masse).

5.2.2 Carica R1130(E)

È stata effettuata una carica del refrigerante R1130(E), le cui informazioni sono riassunte in Tabella 4.

Tabella 4: Masse carica R1130(E)

Bombola di carica			Bombola di recupero			Totale [g]
Prima [g]	Dopo [g]	Diff. [g]	Prima [g]	Dopo [g]	Diff. [g]	
286,402	280,576	5,826	1598,927	1601,734	2,807	3,019

5.3 Risultati

La serie di misure sul refrigerante R1130(E) ha interessato l'intervallo di temperatura da -7,5 a +70 °C (ossia da 265,65 a 343,15 K), con dati acquisiti ogni 2,5 °C.

La massa caricata secondo i calcoli realizzati è pari a 3,019 g, ma tenendo conto delle problematiche sopra discusse, quella effettiva immessa nella cella di misura potrebbe essere minore. Di conseguenza il passaggio dalla regione bifase liquido-vapore alla regione del vapore surriscaldato viene anticipato a temperature più basse, dunque i risultati considerati validi in questo studio (focalizzato sulle pressioni di saturazione) sono fino alla temperatura di +70 °C (343,15 K). Il passaggio alla zona del vapore surriscaldato avviene a circa +75 °C (348,15 K), osservazione deducibile dai risultati delle misure al di sopra di tale temperatura, caratterizzati da valori di pressione molto diversi da quelli previsti con i modelli numerici e con un andamento non più esponenziale, bensì lineare (caratteristico della regione del vapore).

La misura della pressione atmosferica è stata effettuata mediante il manometro digitale a cilindro vibrante, mentre la pressione relativa è stata misurata attraverso il manometro a peso morto. Fino alla temperatura di +45 °C (318,15 K) il sistema si trovava in depressione, per cui è stata utilizzata la pompa rotativa per il vuoto accoppiata al manometro digitale a cilindro vibrante.

I risultati ottenuti dalle misure sul refrigerante R1130(E) sono visibili in Tabella 5.

Tabella 5: Risultati carica R1130(E)

T [°C]	T [K]	p_{exp} [kPa]
-7,5	265,65	11,7
-5	268,15	13,0
-2,5	270,65	14,5
0	273,15	16,2
+2,5	275,65	18,1
+5	278,15	20,3
+7,5	280,65	22,7
+10	283,15	25,2
+12,5	285,65	28,0
+15	288,15	31,1
+17,5	290,65	34,4
+20	293,15	38,1
+22,5	295,65	42,0
+25	298,15	46,4
+27,5	300,65	51,1
+30	303,15	56,0
+32,5	305,65	61,4
+35	308,15	67,3
+37,5	310,65	73,5
+40	313,15	80,2
+42,5	315,65	87,4
+45	318,15	94,8
+47,5	320,65	103,1
+50	323,15	112,0
+52,5	325,65	121,2
+55	328,15	131,4

+57,5	330,65	142,0
+60	333,15	153,2
+62,5	335,65	165,0
+65	338,15	177,3
+67,5	340,65	190,2
+70	343,15	203,9

In Figura 31 è riportato l'andamento della pressione in funzione della temperatura, quindi il grafico P - T . Si può notare il trend esponenziale della pressione, tipico della regione bifase liquido-vapore.

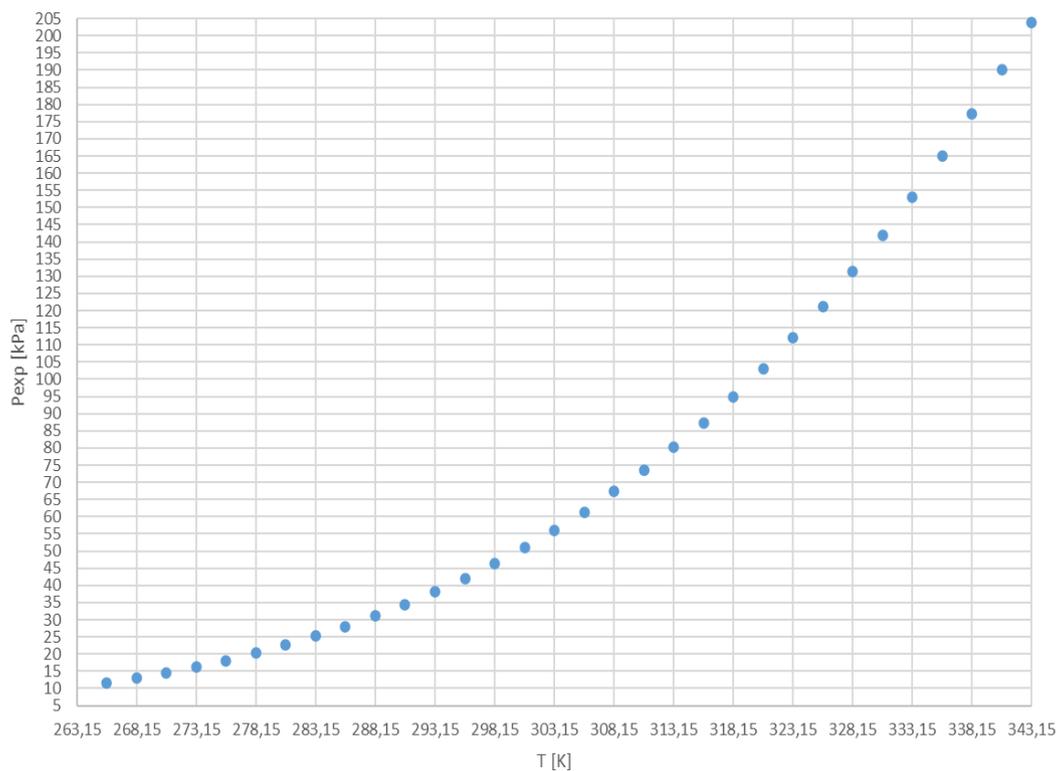


Figura 31: Grafico P - T

5.4 Confronto con la letteratura

I risultati sperimentali ottenuti sono stati confrontati con quelli disponibili in letteratura, come [2], [4] e [5]. Questi studi sono gli unici attualmente realizzati che hanno indagato le proprietà del refrigerante R1130(E) (come fluido puro o sotto forma di miscela), e hanno costituito importanti elementi di confronto per validare i risultati ricavati sperimentalmente.

In particolare in [2] sono state individuate alcune temperature di misura coincidenti con quelle di questo studio, e il confronto delle pressioni in tali punti è riportato in Tabella 6 ($P_{lett,2}$ indica il valore di pressione riportato in [2]).

Tabella 6: Confronto diretto pressioni sperimentali con la letteratura [2]

T [°C]	T [K]	P_{exp} [kPa]	$P_{lett,2}$ [kPa]	$P_{exp} - P_{lett,2}$ [kPa]
+10	283,15	25,2	24,5	0,7
+20	293,15	38,1	37,5	0,6
+30	303,15	56,0	55,9	0,1
+40	313,15	80,2	80,4	-0,2
+50	323,15	112,0	111,7	0,3
+60	333,15	153,2	152,8	0,4

I valori di pressione sperimentali di questo lavoro sono quasi coincidenti con quelli registrati da [2], con una differenza sempre minore di 1 kPa e dunque molto bassa (è opportuno tener conto dell'incertezza di entrambi gli apparati di misura).

Per quanto riguarda [4] e [5], non è stato possibile effettuare un confronto diretto delle pressioni di saturazione (come fatto invece per [2]) poiché le temperature di misura non corrispondono esattamente a quelle di questo studio, tuttavia in maniera puramente qualitativa si può affermare che sia gli ordini di grandezza che gli andamenti della pressione sono coerenti con i valori ricavati sperimentalmente.

Di seguito sono rappresentati gli andamenti delle pressioni di questo studio (P_{exp}), di quelle ottenute da [2] ($P_{lett,2}$) e di quelle misurate da [5] ($P_{lett,5}$).

Per facilità di visualizzazione il confronto è stato diviso in due intervalli di temperatura: intervallo a basse temperature (Figura 32) ed intervallo ad alte temperature (Figura 33).

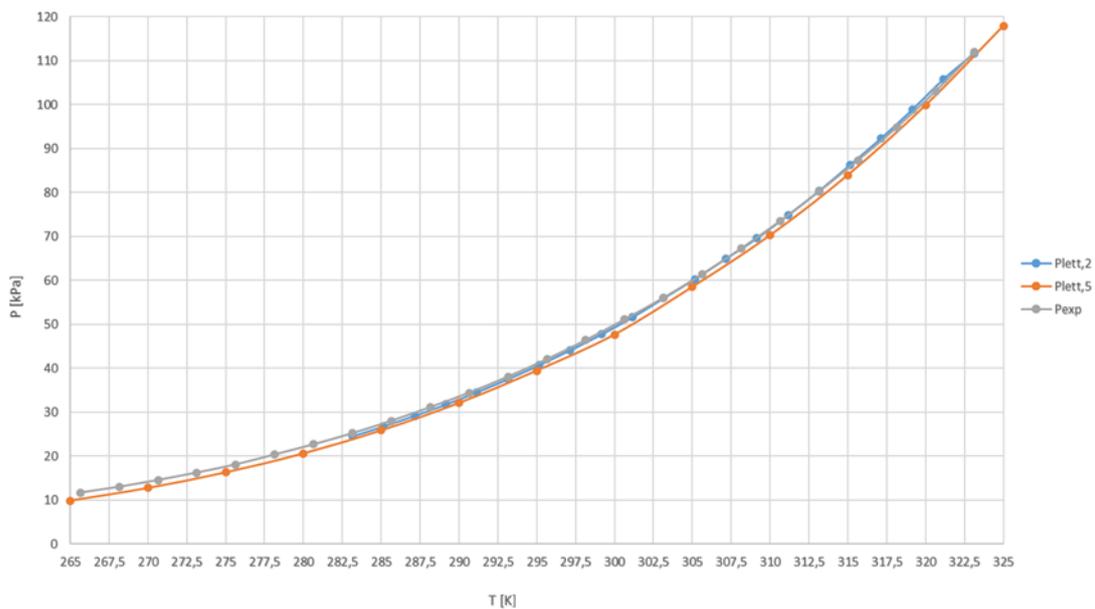


Figura 32: Confronto pressioni sperimentali con la letteratura [2] [5] basse T

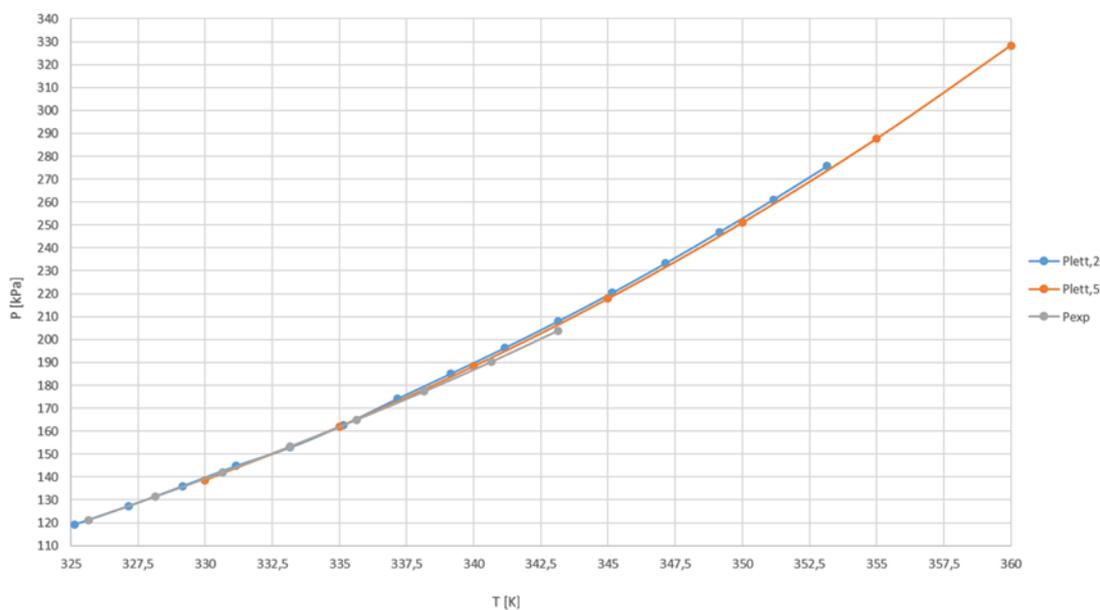


Figura 33: Confronto pressioni sperimentali con la letteratura [2] [5] alte T

5.5 Confronto con i modelli numerici

I dati sperimentali sono stati utilizzati per regredire i coefficienti dell'equazione di Antoine e dell'equazione di Wagner (illustrate in 2.2). I coefficienti ottenuti per le due correlazioni sono elencati in Tabella 7.

Tabella 7: Coefficienti regressione dati sperimentali

	Antoine	Wagner
A_1	544,8996703	-19,94971
A_2	-3753,325634	36,21012
A_3	0,256781666	-41,47134
A_4	2745,724843	40,01438
A_5	-300,9080009	-
A_6	-4487,588958	-

Indicando con N il numero di dati sperimentali, per ogni equazione sono state calcolate due grandezze riassuntive delle deviazioni, che sono:

- Deviazione relativa assoluta media $AARD$ (Average Absolute Relative Deviation): $AARD = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |e_i|$;
- Deviazione relativa media ARD (Average Relative Deviation):

$$ARD = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N e_i.$$

In Tabella 8 sono riportati i valori dei parametri $AARD$ e ARD calcolati per le due equazioni.

Tabella 8: Risultati regressione dati sperimentali

	Antoine	Wagner
$AARD$ [%]	0,16176	0,19192
ARD [%]	-0,00224	-0,01328

Di seguito sono rappresentati gli andamenti della deviazione percentuale in funzione della temperatura per l'equazione di Antoine (Figura 34) e per l'equazione di Wagner (Figura 35).

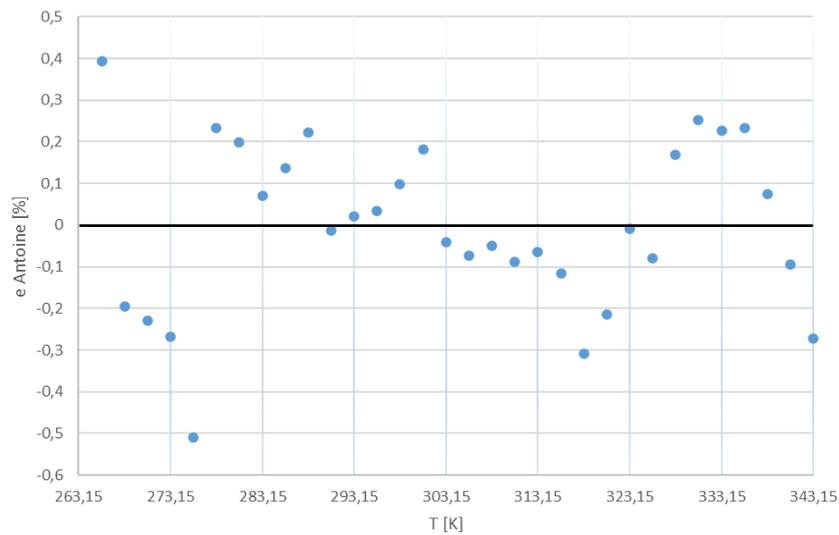


Figura 34: Deviazione percentuale eq. Antoine regressione sperimentale

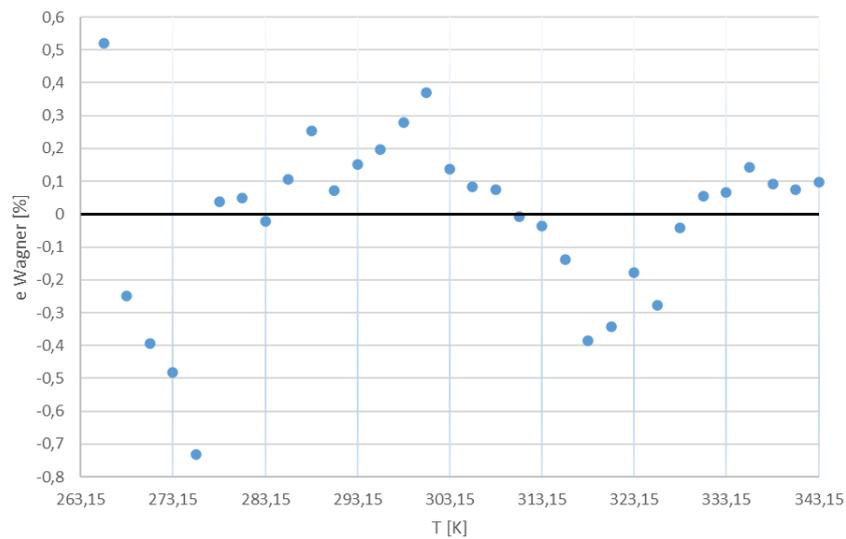


Figura 35: Deviazione percentuale eq. Wagner regressione sperimentale

Per l'equazione di Antoine la deviazione percentuale massima positiva è circa 0,394%, valutata alla temperatura di -7,5 °C (265,65 K), mentre la deviazione percentuale massima negativa è circa -0,509%, in corrispondenza della temperatura di +2,5 °C (275,65 K).

Per l'equazione di Wagner la deviazione percentuale massima positiva è circa 0,521%, ottenuta alla temperatura di -7,5 °C (265,65 K), mentre la deviazione percentuale massima negativa è circa -0,731%, verificatasi alla temperatura di +2,5 °C (275,65 K). Va tenuto conto che alle basse temperature la pressione del fluido è molto ridotta, di conseguenza anche una differenza minima tra valore sperimentale e calcolato implica una deviazione percentuale importante. Infatti le deviazioni percentuali massime (sia positive che negative) sono state riscontrate per entrambe le equazioni alle temperature di -7,5 e +2,5 °C, nonostante la differenza di pressione tra sperimentale e calcolata risulti in valore assoluto comunque minore di 0,15 kPa.

Per entrambe le correlazioni la differenza tra pressione sperimentale e pressione calcolata è minore di 1 kPa ad ogni temperatura, dunque più bassa dell'incertezza sulla pressione dell'apparato di misura isocorico. In generale gli scostamenti risultano essere molto piccoli e ciò conferma l'accuratezza dei modelli utilizzati per descrivere l'andamento della pressione in funzione della temperatura del fluido.

I coefficienti ricavati dalla regressione sui risultati sperimentali di questo studio (riportati in Tabella 7) sono stati utilizzati per calcolare, attraverso le correlazioni semi-empiriche di Antoine e di Wagner, le pressioni di saturazione alle temperature di misura di [2] nel range sovrapponibile all'intervallo di questo lavoro. Il confronto tra i valori sperimentali della letteratura e quelli calcolati è espresso in termini di deviazione percentuale in funzione della temperatura.

L'andamento della deviazione percentuale è visibile in Figura 36 per l'equazione di Antoine e in Figura 37 per quella di Wagner.

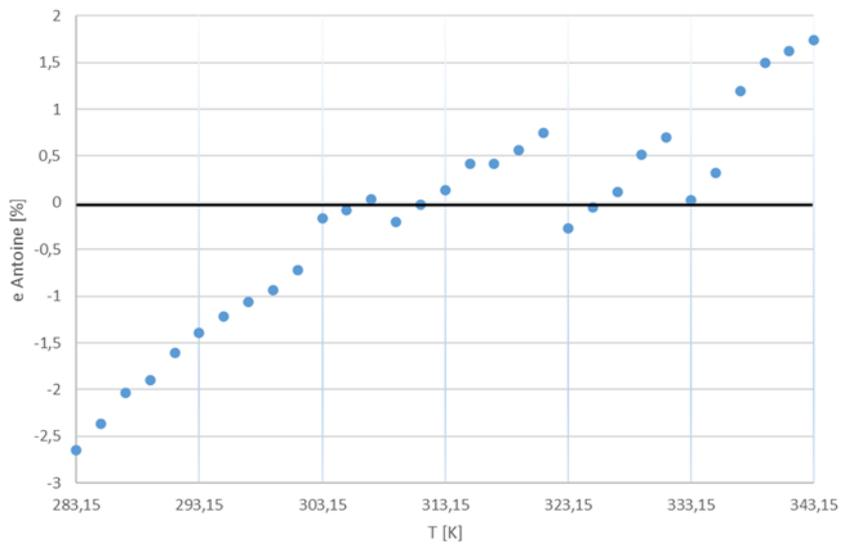


Figura 36: Deviazione percentuale eq. Antoine coefficienti dati sperimentali [2]

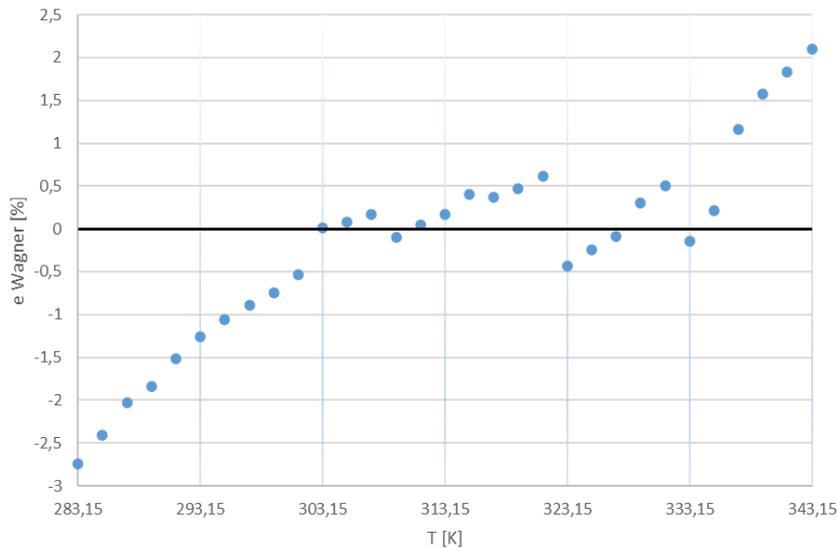


Figura 37: Deviazione percentuale eq. Wagner coefficienti dati sperimentali [2]

Per entrambe le equazioni si ottengono le deviazioni percentuali massime negative alle temperature di misura più basse e le deviazioni percentuali massime positive alle temperature più alte, mentre alle temperature intermedie le deviazioni sono contenute e in valore assoluto minori dell'1%.

Successivamente è stata eseguita un'altra regressione dei coefficienti dell'equazione di Antoine e di Wagner che ha riguardato il seguente insieme di dati P - T nella regione bifase liquido-vapore:

- Valori sperimentali di questo studio, nell'intervallo di temperatura da $-7,5$ a $+70$ °C (da 265,65 a 343,15 K) ogni 2,5 °C;
- Valori sperimentali riportati in [2], nell'intervallo di temperatura da $+10$ a $+80$ °C (da 283,15 a 353,15 K) ogni 2 °C;
- Valori sperimentali riportati in [5], nell'intervallo di temperatura da $-8,15$ a $+86,85$ °C (da 265 a 360 K) ogni 5 °C.

I valori di [4] in questo caso non sono stati presi in considerazione perché coprivano un range di temperatura molto diverso da quello del precedente set di dati.

I coefficienti ottenuti per le due correlazioni sono elencati in Tabella 9.

Tabella 9: Coefficienti regressione complessiva

	Antoine	Wagner
A_1	-205,2930012	-7,98607
A_2	-2605,199349	4,26841
A_3	0,223659752	-5,37489
A_4	2763,915605	4,61048
A_5	-429,8856054	-
A_6	-3641,766958	-

Anche in questo caso sono stati calcolati i parametri $AARD$ e ARD per le due equazioni, visibili in Tabella 10.

Tabella 10: Risultati regressione complessiva

	Antoine	Wagner
$AARD$ [%]	1,25583	1,25220
ARD [%]	0,01855	0,01906

Rispetto alla regressione effettuata sulle sole misure sperimentali di questo studio, in questo caso i valori del parametro *AARD* risultano maggiori, ma ciò è inevitabile tenendo conto che nel set di dati complessivo ci sono temperature di misura coincidenti ma caratterizzate da valori di pressione sperimentali leggermente differenti. Inoltre nella regressione complessiva l'intervallo di temperatura analizzato è più ampio rispetto al precedente e i dati sperimentali sono influenzati dall'incertezza di misura dei rispettivi sistemi impiegati per la determinazione della pressione. In ogni caso, i valori ottenuti per l'*AARD* sono comunque accettabili e indicatori di una buona regressione dei coefficienti delle due correlazioni.

Anche in questo caso è stato fatto un confronto tra le pressioni calcolate mediante le due correlazioni con i coefficienti della regressione complessiva (riportati in Tabella 9) e le pressioni ricavate sperimentalmente in questo lavoro, da [2] e da [5]. È stata quindi valutata la deviazione percentuale tra valore sperimentale e calcolato e questa è stata graficata in funzione della temperatura.

In Figura 38 e in Figura 39 è visibile l'andamento della deviazione percentuale in riferimento ai dati sperimentali di questo lavoro, rispettivamente per l'equazione di Antoine e per quella di Wagner.

Il confronto tra le pressioni di saturazione sperimentali ottenute da [2] e quelle calcolate è rappresentato in Figura 40 per l'equazione di Antoine e in Figura 41 per l'equazione di Wagner.

Infine la deviazione ricavata tra i dati sperimentali di [5] e le pressioni calcolate è riportata in Figura 42 per la correlazione di Antoine e in Figura 43 per l'equazione di Wagner.

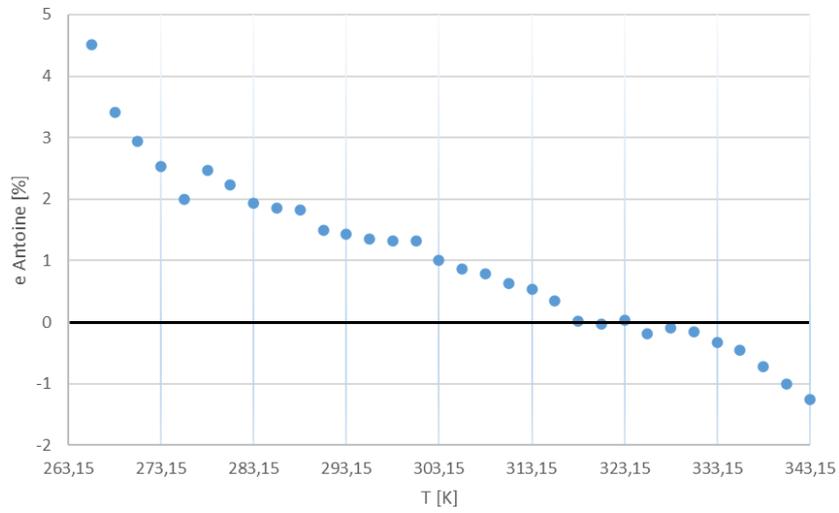


Figura 38: Deviazione percentuale eq. Antoine coefficienti complessivi dati exp.

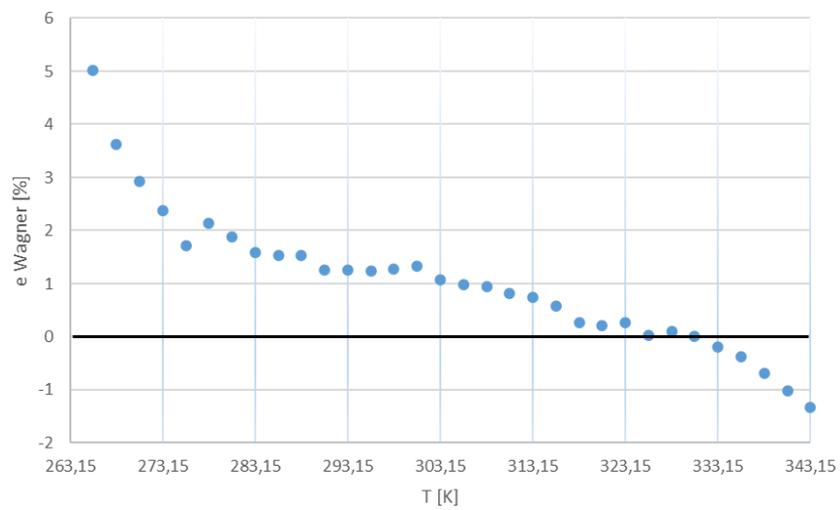


Figura 39: Deviazione percentuale eq. Wagner coefficienti complessivi dati exp.

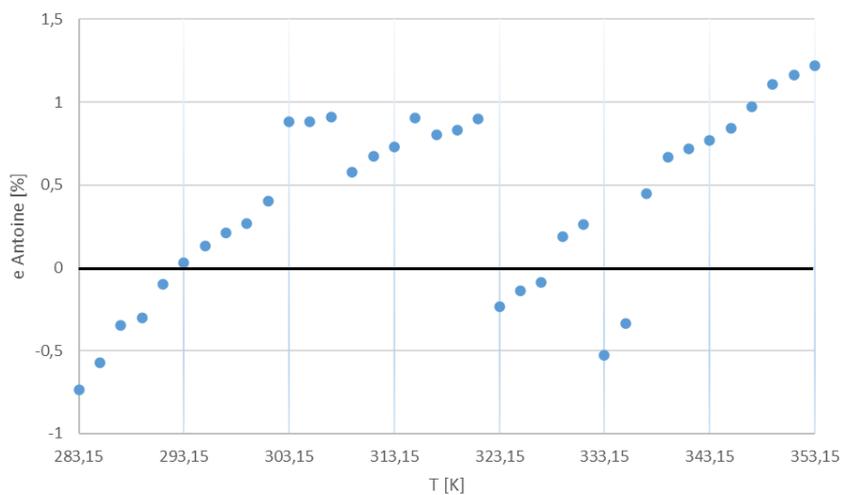


Figura 40: Deviazione percentuale eq. Antoine coefficienti complessivi [2]

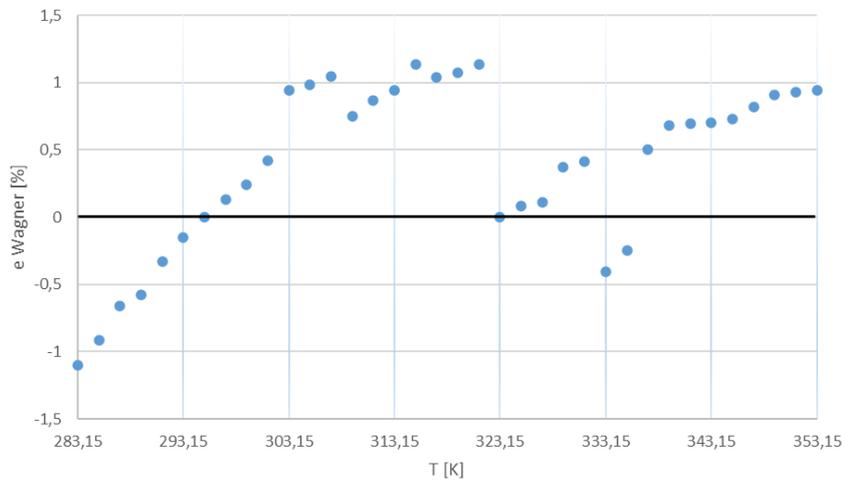


Figura 41: Deviazione percentuale eq. Wagner coefficienti complessivi [2]

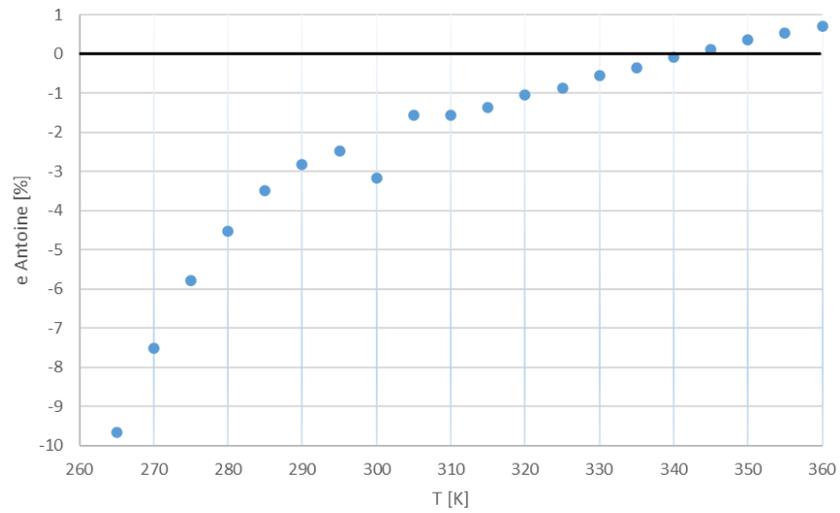


Figura 42: Deviazione percentuale eq. Antoine coefficienti complessivi [5]

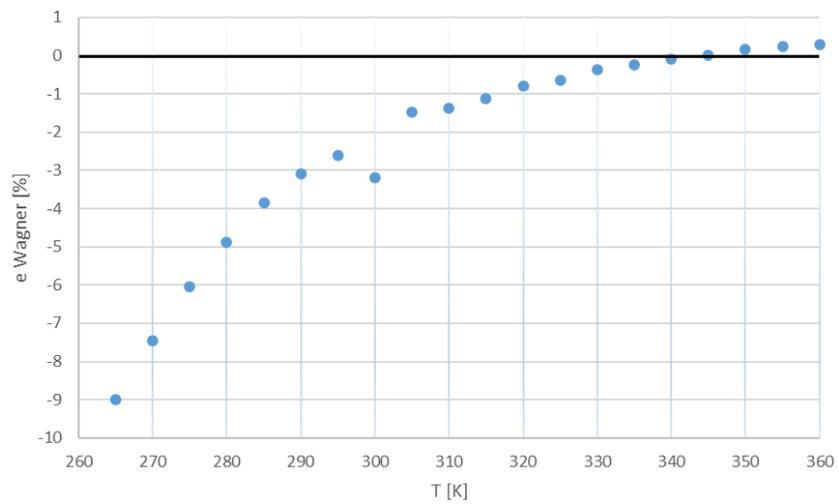


Figura 43: Deviazione percentuale eq. Wagner coefficienti complessivi [5]

Anche in questo caso le pressioni sperimentali (P_{exp}) sono state confrontate con i valori calcolati con il programma REFPROP 10.0 ($P_{calc,REFPROP}$). Il confronto è rappresentato in Figura 44. Inoltre è stata valutata la deviazione percentuale tra la pressione sperimentale e quella calcolata con REFPROP, graficata in Figura 45.

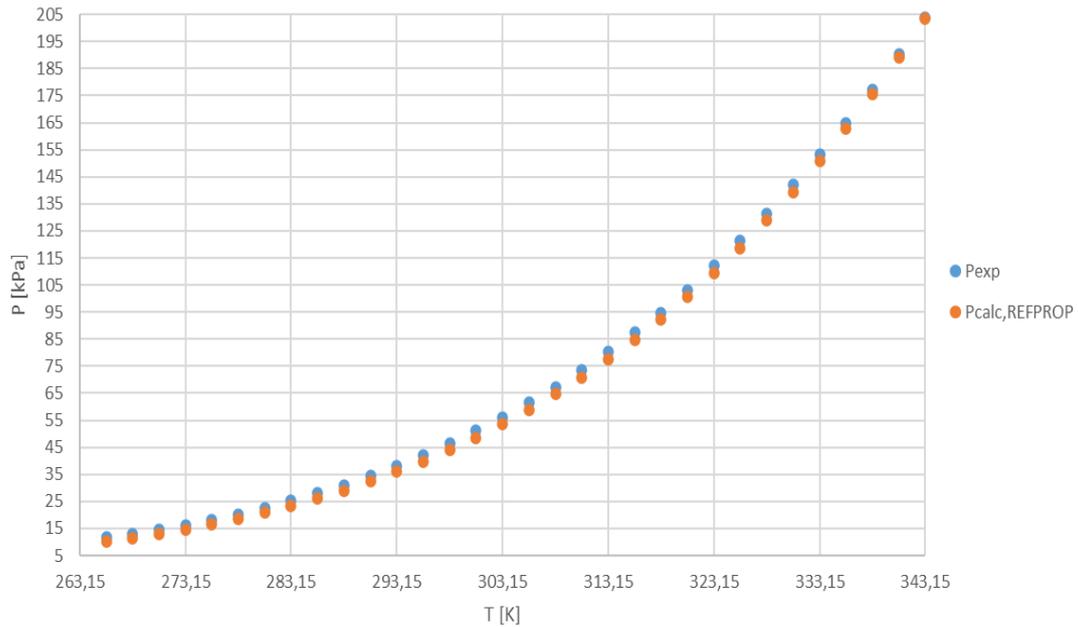


Figura 44: Confronto pressioni sperimentali REFPROP

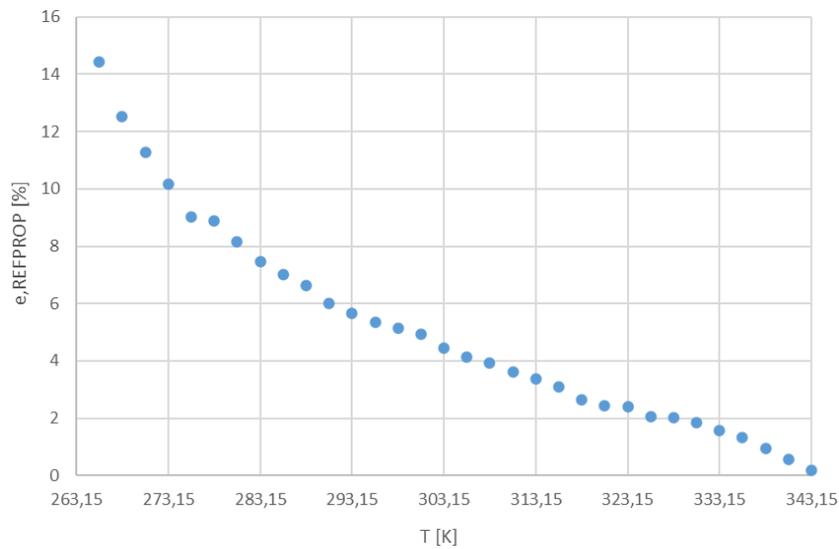


Figura 45: Deviazione percentuale pressioni sperimentali REFPROP

È possibile notare una leggera differenza tra i valori misurati e quelli forniti da REFPROP (i primi sono sempre maggiori dei secondi), attribuibile all'incertezza di misura dell'apparato isocorico. Inoltre va tenuto conto che attualmente si ha a disposizione una quantità insufficiente di dati per lo sviluppo di un robusto riferimento per l'equazione di stato per il refrigerante R1130(E), di conseguenza i modelli numerici in REFPROP non sono, ad oggi, estremamente accurati.

Per quanto riguarda l'andamento della deviazione percentuale, alle basse temperature la deviazione è molto alta a causa dei ridotti valori della pressione, che fanno sì che anche un minimo scostamento tra valore sperimentale e calcolato determini una deviazione percentuale molto alta. Alle basse temperature infatti la differenza di pressione $P_{exp} - P_{calc,REFPROP}$ è sempre minore di 2 kPa e addirittura inferiore rispetto a quella che si ha alle temperature intermedie.

Come ulteriore analisi e confronto tra dati sperimentali e dati ricavati attraverso i modelli numerici si è fatto utilizzo di Anaconda, una distribuzione open-source di Python specifica per la data science, il machine learning e il calcolo scientifico.

In particolare è stata importata la libreria TEQP (Templated EQUation of state Package), la quale consente il calcolo delle proprietà termodinamiche di fluidi puri e miscele e supporta modelli termodinamici complessi, come l'equazione di Peng-Robinson.

Nell'ambiente integrato di sviluppo Spyder sono state importate le proprietà termodinamiche caratteristiche del refrigerante R1130(E) e i valori di pressione ottenuti dalle misure sperimentali, sono stati importati e memorizzati i parametri dell'equazione di Peng-Robinson (da TEQP) e i modelli PC-SAFT (Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory) e per entrambi i modelli è stata calcolata la pressione in funzione della temperatura.

In Figura 46 è riportato un confronto tra le pressioni ricavate sperimentalmente (P_{exp}), quelle ottenute usando l'equazione di Peng-Robinson ($P_{calc,PR}$) e quelle fornite dal modello PC-SAFT ($P_{calc,PC-SAFT}$). In Figura 47 e in Figura 48 sono invece rappresentati gli andamenti della deviazione percentuale, rispettivamente per l'equazione di Peng-Robinson e per il modello PC-SAFT.

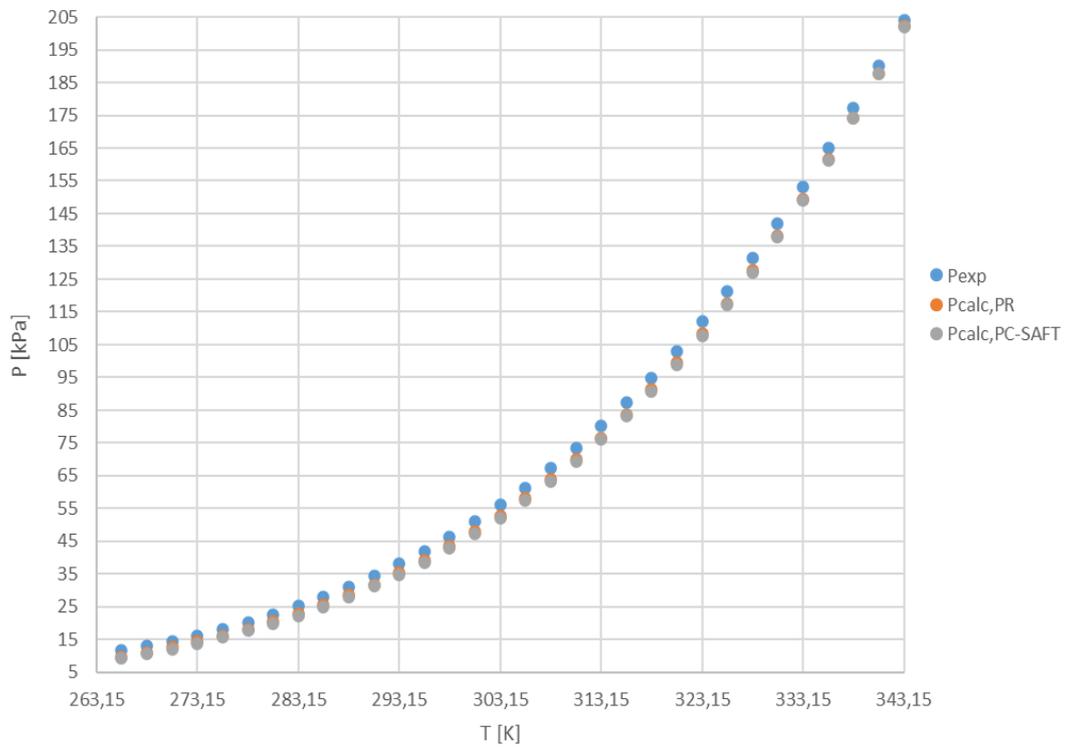


Figura 46: Confronto pressioni sperimentali Peng-Robinson e PC-SAFT

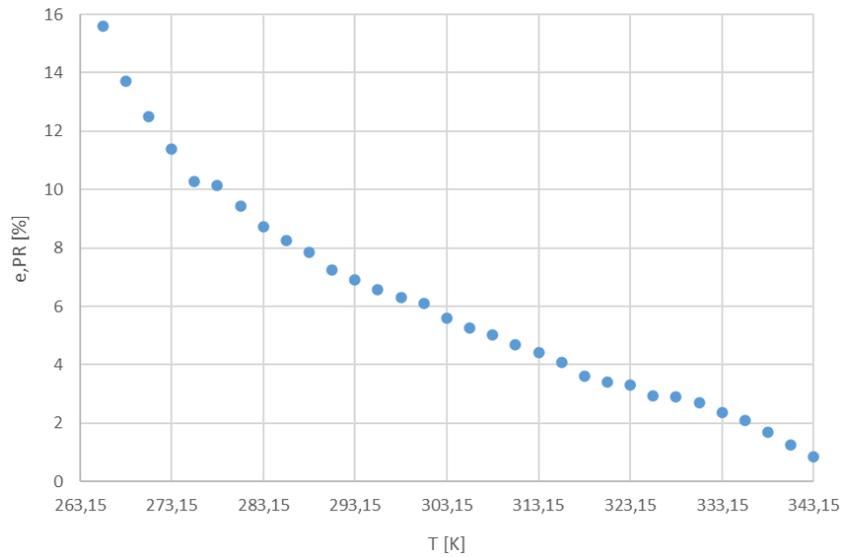


Figura 47: Deviazione percentuale pressioni sperimentali Peng-Robinson

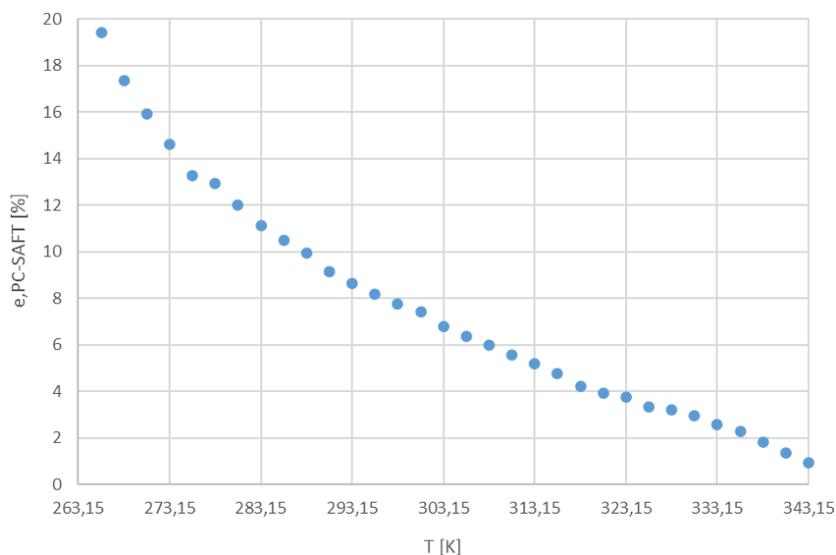


Figura 48: Deviazione percentuale pressioni sperimentali PC-SAFT

Le pressioni sperimentali sono superiori a quelle calcolate con i modelli, in media di circa 1,5-2 kPa. Questa differenza sistematica è da ritenere comunque accettabile, vista l'incertezza del sistema di misura e soprattutto la non ottimale accuratezza dei modelli stessi (i quali si differenziano tra loro anche di 0,7 kPa ad alcune temperature), per lo stesso motivo spiegato in precedenza riguardo i valori calcolati con REFPROP.

Per quanto riguarda la deviazione percentuale, vale lo stesso discorso fatto in precedenza sull'andamento della deviazione per i valori di REFPROP, per cui alle basse temperature una differenza di pressione anche minima pesa molto nel calcolo della deviazione percentuale. Infatti in entrambi i casi all'aumentare della temperatura la deviazione decresce.

Analizzando qualitativamente il trend si può affermare che le pressioni sperimentali sono maggiori di quelle calcolate con l'equazione di Peng-Robinson, a loro volta superiori alle pressioni previste dal modello PC-SAFT. Anche se con piccole differenze nei valori, l'andamento è comunque analogo in tutti e tre i casi e questo rappresenta un'ulteriore conferma che nell'intervallo di temperatura analizzato il fluido si trova allo stato bifase liquido-vapore e che i modelli garantiscono un'adeguata rappresentazione della pressione di saturazione.

6 CONCLUSIONI

I dati sperimentali della pressione di saturazione del refrigerante puro R1130(E) sono stati ottenuti attraverso un apparato isocorico. Sono state misurate le temperature tra 265,65 e 343,15 K (ogni 2,5 K) e le pressioni comprese tra 11,7 e 203,9 kPa. I dati sono stati correlati attraverso le equazioni di Antoine e di Wagner e confrontati con quelli disponibili in letteratura e con quanto ricavato dai modelli numerici di REFPROP, TEQP e PC-SAFT.

La regressione dei coefficienti basata sui dati sperimentali di questo studio ha portato ad un *AARD* pari a 0,16176% per l'equazione di Antoine e di 0,19192% per quella di Wagner. Deviazioni così basse permettono di confermare l'accuratezza dei modelli impiegati per la regressione.

La successiva regressione, nella quale sono stati utilizzati sia i dati sperimentali di questo lavoro che i dati della letteratura, ha prodotto un indice *AARD* di 1,25583% per l'equazione di Antoine e di 1,25220% per la correlazione di Wagner. Quest'ultima analisi, che ha lo scopo di estendere la gamma di validità delle equazioni regredite, fornisce comunque scarti piuttosto bassi.

Le correlazioni di Antoine e di Wagner si dimostrano accurate per legare tra loro temperatura e pressione del fluido in tutta la regione bifase liquido-vapore.

Le misure effettuate in laboratorio sono del tutto sovrapponibili a quelle della letteratura, e l'esito di tale confronto consente di validare i risultati ricavati sperimentalmente in questo lavoro.

Rispetto ai modelli numerici le pressioni misurate risultano di poco maggiori, ma ciò non costituisce un problema significativo perché attualmente i modelli numerici di questo refrigerante non sono molto accurati in quanto non si possiede un robusto riferimento per lo sviluppo della sua equazione di stato. In tal senso i risultati sperimentali di questo studio rappresentano una fonte utile per ampliare il set di dati disponibili su questo fluido.

Il refrigerante R1130(E) è caratterizzato da pressioni molto basse. Questo costituisce un aspetto positivo nelle applicazioni ma aumenta l'incertezza nella misura della pressione, soprattutto a basse temperature poiché i valori effettivi di pressione si avvicinano ai valori minimi misurabili con gli strumenti. Infatti nelle misure sperimentali non è stato possibile determinare la pressione a temperature inferiori ai 265,65 K proprio perché a tale temperatura era stata quasi raggiunta la soglia degli strumenti di misura impiegati. Sarebbe opportuno effettuare delle prove (con diversi misuratori di pressione) per arrivare a valutare la pressione del fluido a qualche grado al di sotto della precedente temperatura.

Il presente lavoro costituisce uno studio di base nella creazione di un modello in grado di descrivere il comportamento del fluido R1130(E). Ulteriori studi, sia nella regione bifase liquido-vapore che, soprattutto, in quella del vapore surriscaldato, sono necessari affinché i dati di questo lavoro possano essere ulteriormente validati ed ampliati. Tenendo conto che la possibilità di trovare nuovi refrigeranti oltre a quelli attualmente noti è molto limitata, è fondamentale indagare al meglio quelli che si hanno a disposizione, utilizzare miscele di fluidi e migliorare l'efficienza dei sistemi energetici che li impiegano, allo scopo di rispettare i regolamenti sempre più stringenti a livello ambientale ed attuare concretamente la transizione ecologica nel settore della refrigerazione.

RINGRAZIAMENTI

Grazie al Relatore, Prof. Giovanni Di Nicola, e al Correlatore, Ing. Sebastiano Tomassetti, per aver accettato la mia richiesta di svolgere l'attività di tirocinio presso i laboratori del Dipartimento di Ingegneria Industriale e Scienze Matematiche (DIISM) dell'Università Politecnica delle Marche. Avete dimostrato un senso di disponibilità non scontato, che ha fatto sì che io abbia avuto sempre due punti di riferimento su cui poter contare in ogni momento dell'attività di tirocinio e della scrittura della tesi.

Grazie ai miei genitori, Renzo e Donatella, per avermi dato la possibilità di seguire questo percorso di studi non facendomi mai mancare nulla. Sono immensamente grato per i sacrifici che avete fatto per permettermi di inseguire i miei sogni. Questo risultato ottenuto lo devo a voi.

Grazie a mio fratello Alessio e mia sorella Arianna per aver sempre creduto in me. La vostra fiducia e vicinanza mi ha dato la forza e gli stimoli per superare le difficoltà e raggiungere questo importante traguardo. Siete stati parte fondamentale del mio percorso.

Grazie ai miei compagni di università, con i quali ho avuto modo di condividere lunghe sessioni di studio, progetti di gruppo e risate durante le lezioni. Insieme abbiamo imparato tanto, non solo dai nostri studi ma anche e soprattutto l'uno dall'altro. Mi avete fatto capire che l'amicizia rende le soddisfazioni più appaganti e le difficoltà più leggere.

Grazie ai miei amici per la pazienza dimostrata quando lo studio mi rendeva assente. Avete mostrato comprensione ed empatia ascoltandomi nei momenti di sconforto e festeggiando insieme a me i miei successi. Sono grato di avervi come amici e sappiate che sarò sempre per voi una spalla su cui potrete appoggiarvi.

Grazie ai tecnici e al personale del DIISM con cui ho avuto modo di dialogare ed interagire durante il tirocinio. Chi con un consiglio e chi con una battuta, avete reso più facile e piacevole la mia attività nel corso dei mesi.

Grazie all'UNIVPM, che in questi cinque lunghi anni mi ha visto crescere e formare come studente e come persona. Questo stimolante ambiente mi ha permesso di maturare e di trasformare i miei sogni in realtà, in un periodo che probabilmente ricorderò come uno dei più belli della mia vita.

INDICE DELLE FIGURE

Figura 1: Schema termodinamico della macchina inversa	13
Figura 2: Schema termodinamico del CCVI nel piano $T-s$	15
Figura 3: Schema d'impianto del CCVI	15
Figura 4: Schema termodinamico del CCVS nel piano $p-h$	17
Figura 5: Schema d'impianto del CCVS	17
Figura 6: Schema termodinamico del CCVS nel piano $T-s$	18
Figura 7: ODP e GWP refrigeranti	28
Figura 8: Diagramma $p-V-T$ sostanza pura	33
Figura 9: Diagramma $p-V$ sostanza pura.....	34
Figura 10: Diagramma $T-V$ sostanza pura	34
Figura 11: Diagramma $p-T$ sostanza pura.....	34
Figura 12: Configurazione chimica R1130(E).....	39
Figura 13: Struttura chimica R1130(E)	39
Figura 14: Sistema di misura isocorico.....	42
Figura 15: Schema meccanico apparato di misura isocorico.....	43
Figura 16: Cella di misura e ausiliaria	44
Figura 17: Trasduttore di pressione differenziale	44
Figura 18: Ponte termometrico	44
Figura 19: Manometro a peso morto.....	45
Figura 20: Manometro digitale a cilindro vibrante.....	45
Figura 21: Bagno termostatico ausiliario.....	45
Figura 22: Agitatori bagno termostatico	46
Figura 23: Bagno termostatico.....	46
Figura 24: Inverter agitatori.....	49
Figura 25: Schema strutturale cella di misura	50
Figura 26: Schema a blocchi controllo a retroazione	54
Figura 27: Schermata software di gestione.....	55
Figura 28: Pompa da vuoto	58
Figura 29: Bilance di precisione	58
Figura 30: Confronto pressioni sperimentali REFPROP R134a	61

Figura 31: Grafico $P-T$	64
Figura 32: Confronto pressioni sperimentali con la letteratura [2] [5] basse T	66
Figura 33: Confronto pressioni sperimentali con la letteratura [2] [5] alte T	66
Figura 34: Deviazione percentuale eq. Antoine regressione sperimentale	68
Figura 35: Deviazione percentuale eq. Wagner regressione sperimentale	68
Figura 36: Deviazione percentuale eq. Antoine coefficienti dati sperimentali [2]....	70
Figura 37: Deviazione percentuale eq. Wagner coefficienti dati sperimentali [2]	70
Figura 38: Deviazione percentuale eq. Antoine coefficienti complessivi dati exp. ...	73
Figura 39: Deviazione percentuale eq. Wagner coefficienti complessivi dati exp....	73
Figura 40: Deviazione percentuale eq. Antoine coefficienti complessivi [2].....	74
Figura 41: Deviazione percentuale eq. Wagner coefficienti complessivi [2].....	74
Figura 42: Deviazione percentuale eq. Antoine coefficienti complessivi [5].....	75
Figura 43: Deviazione percentuale eq. Wagner coefficienti complessivi [5].....	75
Figura 44: Confronto pressioni sperimentali REFPROP	76
Figura 45: Deviazione percentuale pressioni sperimentali REFPROP.....	76
Figura 46: Confronto pressioni sperimentali Peng-Robinson e PC-SAFT.....	78
Figura 47: Deviazione percentuale pressioni sperimentali Peng-Robinson	78
Figura 48: Deviazione percentuale pressioni sperimentali PC-SAFT	79

INDICE DELLE TABELLE

Tabella 1: Proprietà chimiche e fisiche R1130(E).....	40
Tabella 2: Masse carica R134a	60
Tabella 3: Risultati carica R134a.....	61
Tabella 4: Masse carica R1130(E).....	62
Tabella 5: Risultati carica R1130(E)	63
Tabella 6: Confronto diretto pressioni sperimentali con la letteratura [2].....	65
Tabella 7: Coefficienti regressione dati sperimentali	67
Tabella 8: Risultati regressione dati sperimentali.....	67
Tabella 9: Coefficienti regressione complessiva	71
Tabella 10: Risultati regressione complessiva.....	71

BIBLIOGRAFIA

- [1] P. Gimenez-Prades, J. Navarro-Esbri, C. Arpagaus, A. Fernandez-Moreno, A. Mota-Babiloni. Novel molecules as working fluids for refrigeration, heat pump and organic Rankine cycle system. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 167, 2022.
- [2] Giulia Lombardo, Davide Menegazzo, Laura Fedele, Sergio Bobbo, Mauro Scattolini. Experimental assessment and correlation of the liquid density and saturation pressure of trans-1,2-Dichloroethene (R1130(E)). *International Congress of Refrigeration*, 2023.
- [3] L. Fedele, G. Lombardo, I. Greselin, D. Menegazzo, S. Bobbo. Thermophysical Properties of Low GWP Refrigerants: An Update. *Int J Thermophys* 44, 80, 2023.
- [4] Katsuyuki Tanaka, Chieko Kondou, Sho Fukuda, Ryo Akasaka. Vapor Pressure, (p , ρ , T) Behavior, Saturated Densities, and Surface Tension of trans-1,2-Dichloroethene [R1130(E)]. *Int J Thermophys* 43, 69, 2022.
- [5] Aaron J. Rowane, Stephanie L. Outcalt. Bubble Point Measurements of cis-1,1,1,4,4,4-Hexafluorobutene [R-1336mzz(Z)] + trans-1,2-Dichloroethene [R-1130(E)] mixtures. *Int J Thermophys* 45, 96, 2024.
- [6] https://www.legambiente.it/wp-content/uploads/2022/12/dossier_i_gas_refrigeranti_in_italia_2013.pdf
- [7] M.O. McLinden, M.L. Huber. Evolution of refrigerants, *Data*. 65 (2020) 4176–4193.

- [8] “The new refrigerant gases: from HFCs to carbon dioxide”, ExpoClima.
- [9] <https://www.interfred.it/Aziende/Refrigeranti/HFO.asp>
- [10] https://www.interfred.it/Aziende/Refrigeranti/Storia_normative.asp
- [11] <https://www.reteclima.it/protocollo-di-kyoto/>
- [12] Giovanni Di Nicola, dispense del corso di “Tecnica del Freddo”, Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Meccanica UNIVPM.
- [13] <https://www.ilpost.it/2016/10/15/conferenza-clima-ruanda/>
- [14] F. Polonara, L. Kuijpers, R. Peixoto. Potential impacts of the Montreal protocol Kigali Amendment to the choice of refrigerant alternatives, Int J Heat Technol 35 (2017) S1–S8.
- [15] <https://www.ashrae.org/technical-resources/standards-and-guidelines>
- [16] <https://www.acea.it/guide/giornata-mondiale-protezione-strato-ozono>
- [17] Università di Genova, Il Pensiero Scientifico - Ozono, 2008.
- [18] <https://www.eon-energia.com/magazine/innovazione-e-ambiente/effetto-serra-cose-cause-e-conseguenze.html>
- [19] <http://pcfarina.eng.unipr.it/dispense01/big130724/big130724.htm>
- [20] <https://echa.europa.eu/information-on-chemicals>

- [21] G. Di Nicola, G. Giuliani, G. Passerini, F. Polonara. Vapor–Liquid-Equilibrium (VLE) properties of R-32 + R-134a system derived from isochoric measurements. *Fluid phase equilibria*, 153(1), 143-165, 1998.
- [22] E.W. Lemmon, I.H. Bell, M.L. Huber, M.O. McLinden, NIST Standard Reference Database 23: Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties- REFPROP, Version 10.0, National Institute of Standards and Technology, 2018.