



UNIVERSITÀ POLITECNICA
DELLE MARCHE
FACOLTÀ DI INGEGNERIA

Corso di Laurea Triennale in Ingegneria Edile

Misure sperimentali delle proprietà termofisiche della miscela R32+R1234ze(Z) mediante apparato isocorico.

Experimental measurements of the thermophysical properties of R32+R1234ze(Z) binary system using an isochoric apparatus.

Relatore:
Prof. Giovanni Di Nicola

Tesi di Laurea di:
Pochini Mattia

Correlatore:
Sebastiano Tomassetti

INDICE

INTRODUZIONE	3
1. FLUIDI REFRIGERANTI	5
1.1 Definizione e cenni storici	5
1.2 Classificazione dei refrigeranti	7
1.3 Miscele di refrigeranti	13
1.3.1 Miscele Zeotropiche	14
1.3.2 Miscele Azeotropiche	16
1.4 Il problema ambientale	17
1.4.1 Buco dell'ozono	17
1.4.2 L'effetto serra	18
1.5 Indici di impatto ambientale dei fluidi refrigeranti	20
1.5.1 ODP (Ozone Depletion Potential)	20
1.5.2 GWP (Global Warming Potential)	21
1.5.3 TEWI (Total Equivalent Warming Impact)	22
1.6 Legislazioni e normative	24
1.6.1 Protocollo di Kyoto	24
1.6.2 L'accordo di Parigi e Kigali	26
2. FLUIDI REFRIGERANTI UTILIZZATI NELLE PROVE	28
2.1 R-32	29
2.2 R-1234ze(Z)	31
3. EQUAZIONI DI STATO	33
3.1 Introduzione	33
3.2 Equazioni di stato cubiche o del tipo Van Der Waals	34
3.3 Equazione di Peng-Robinson	36
3.4 Regole di miscelazione	38
4. FLASH METHOD	41

5. APPARATO ISOCORICO	43
5.1 Cella di misura	45
5.2 Bagni Termostatici.....	47
5.2.1 Fluidi Termostatici.....	48
5.3 Pompa Magnetica di Ricircolo.	49
5.4 Sistema di Agitazione del Bagno Termostatico.	50
5.5 Sistema di Regolazione Termica.....	52
6. IL SISTEMA DI ACQUISIZIONE DATI.....	56
6.1 Il controllo della temperatura.....	57
6.2 Il controllo PID	60
6.3 Il software di gestione	64
6.4 La misura della pressione	68
6.5 L'accuratezza del sistema di misura	75
6.6 Calibrazione del misuratore di pressione	77
7. RISULTATI SPERIMENTALI.....	80
7.1 Carica dell'impianto	81
7.2 Cariche.....	85
7.3 Dati sperimentali	87
7.4 Analisi dei dati sperimentali	95
7.5 Confronto dei dati con il modello Flash Method.....	95
7.6 Confronto dei dati con l'equazione di Peng-Robinson	100
8. CONCLUSIONI	107
9. BIBLIOGRAFIA.....	108

INTRODUZIONE.

La seguente tesi ha lo scopo di studiare le proprietà termodinamiche della miscela composta dai fluidi refrigeranti R32 e R1234ze(Z), mediante un apparato isocorico situato nel laboratorio del Dipartimento di Ingegneria Industriale e Scienze Matematiche dell'UNIVPM. Lo studio di nuovi refrigeranti e loro nuove miscele nasce dai problemi ambientali, come l'assottigliamento dell'ozono stratosferico e l'effetto serra, che hanno reso necessaria la ricerca di nuovi fluidi refrigeranti a basso impatto ambientale.

La comunità scientifica ha riscontrato che i refrigeranti convenzionali, come clorofluorocarburi (CFC) e idroclorofluorocarburi (HCFC) sono stati alcuni dei principali agenti distruttivi dello strato di ozono e responsabili dell'aumento dell'effetto serra.

Successivamente al riscontro di queste problematiche, si è messa in moto una ricerca di alternative ai refrigeranti convenzionali, che inizialmente sono state trovate negli idrofluorocarburi (HFC). Tuttavia, è stato riscontrato che anche essi contribuiscono all'aumento dell'effetto serra.

Negli ultimi anni i fluidi maggiormente studiati per il loro possibile utilizzo nel campo del condizionamento e della refrigerazione sono le idrofluorofine (HFO), perchè hanno un basso impatto ambientale e rientrano nelle restrizioni imposte dal protocollo di Kyoto.

In questo contesto si inserisce il presente lavoro e l'attività di ricerca portata avanti nel dipartimento di Ingegneria Industriale e Scienze Matematiche dell'UNIVPM che consiste nella determinazione delle proprietà termodinamiche dei nuovi refrigeranti e delle loro nuove miscele, in vista di un loro impiego futuro.

Nella prima parte della tesi verrà presentata la classificazione dei fluidi refrigeranti, focalizzando l'attenzione sul loro impatto ambientale e sulle normative relative a questo aspetto. Nella seconda parte invece, saranno studiate le caratteristiche dei due refrigeranti studiati sperimentalmente e verranno presentati modelli termodinamici usati per valutare l'accuratezza delle misure sperimentali. Dopo aver descritto la procedura per realizzare le misurazioni in laboratorio e l'apparecchiatura usata, i dati sperimentali ottenuti saranno riportati. Infine i suddetti valori verranno confrontati con i valori ricavati dall'equazione di stato di Peng-Robinson e dal Flash-method, per valutarne l'accuratezza.

1. FLUIDI REFRIGERANTI.

1.1 Definizione e cenni storici.

Un fluido refrigerante è il fluido di lavoro di un ciclo frigorifero ed ha il compito di trasferire in modo ottimale il calore da una sorgente calda ad una sorgente fredda. Il trasferimento di energia può avvenire mediante scambio di calore latente (evaporazione, condensazione) e/o mediante scambio di calore sensibile.

La prima generazione di refrigeranti è individuabile nel 1834, in cui vennero messe in pratica, per la prima volta, le teorie di Carnot sui cicli frigoriferi, realizzando una macchina che ricorreva all'etere per un ciclo di compressione del vapore. Da allora per i successivi cento anni furono utilizzati svariati tipi di fluidi che potevano essere utili allo scopo, specie acqua, ammoniacca, anidride solforosa e anidride carbonica. Tali refrigeranti però risultavano essere dannosi o per l'ambiente, o per le persone data la natura talvolta infiammabile e/o tossica di molti di questi. La prima ricerca documentata volta a trovare dei fluidi refrigeranti ecocompatibili, non dannosi per l'uomo è riconducibile a quella svolta da Willis H. Carter e R. W. Waterfill negli anni '20 che scelsero, per la prima macchina centrifuga, il Dielene. [1]

La seconda generazione di refrigeranti fu caratterizzata da uno spostamento verso refrigeranti contenenti Fluoro. I primi ad essere commercializzati furono l'R-12 (1931) e l'R-11 (1932). Clorofluorocarburi (CFC) e successivamente Idroclorofluorocarburi (HCFCs) dominarono la seconda

generazione di refrigeranti. L'ammoniaca ha continuato ad essere, e continua tuttora, ad essere uno dei refrigeranti più utilizzati in campo industriale, in particolare nell'ambito alimentare. [2]

La nascita della terza generazione si deve alla scoperta che i refrigeranti utilizzati fino ad allora andavano ad intaccare lo strato di ozono atmosferico, causandone l'assottigliamento. In particolare si individuò il responsabile nel Cloro contenuto nei CFC. Questo problema destò notevoli preoccupazioni, che portarono alla firma del protocollo di Montreal (1987). Questo prevedeva la progressiva riduzione dell'utilizzo dei CFC e HCFC entro il 2030. Tuttavia l'Unione Europea ha anticipato i tempi e ha messo al bando tutti i CFC e HCFC dal primo gennaio 2015. Per far fronte quindi all'assottigliamento dello strato di ozono si ripiegò sull'utilizzo dei HFC, che garantivano una minimizzazione di questo problema. [3]

La quarta generazione di refrigeranti sono gli HFO (Idro-Fluoro-Olefine), una famiglia di refrigeranti derivati dal propano. Sono composti, da idrogeno, fluoro e carbonio. In virtù della loro struttura chimica sono sostanze che risultano essere instabili una volta rilasciate in atmosfera e che quindi si decompongono rapidamente. A differenza dei HFC, perciò, non si accumulano in atmosfera e provocano un effetto serra molto basso. Poiché non contengono cloro non provocano nemmeno danni all'ozono atmosferico.

Per tali ragioni vengono considerati refrigeranti ecologici.[4]

1.2 Classificazione dei refrigeranti.

Per la classificazione dei refrigeranti si fa riferimento alla normativa americana ASHRAE Standard (American Society of Heating, Refrigerating and Air-conditioning Engineers, Inc). I fluidi frigorigeni vengono classificati con la lettera "R" seguita da una cifra identificativa legata alla formula chimica, la massa molecolare, il punto di ebollizione e la classe di sicurezza.

Nella norma i refrigeranti sono stati suddivisi in 12 categorie:

1. derivati del metano;
2. derivati dell'etano;
3. derivati del propano;
4. composti organici ciclici;
5. composti organici vari;
6. composti ossigenati;
7. composti solforati;
8. composti azotati;
9. composti inorganici;
10. composti organici insaturi;
11. zeotropi;
12. azeotrope.

[5]

Per i primi tre, la designazione propone: **R – XYZa**, dove:

- X numero di atomi di C-1;
- Y numero di atomi di H+1;
- Z numero di atomi di F;
- a isomero.

Per i composti inorganici si ha: **R – 7YZ**, dove:

- YZ peso molecolare del composto inorganico. Le miscele zeotropiche sono, invece, indicate con la sigla:

R – 4YZA, dove:

- YZ numero d'ordine ASHRAE;
- A diverse composizioni.

Le miscele azeotropiche, infine, sono indicate con la sigla:

R – 5YZ, dove:

- YZ numero d'ordine ASHRAE. [6]

Un'ulteriore classificazione di sicurezza, avviene attraverso

l'utilizzo di due simboli alfanumerici:

- Un simbolo letterale che ne indica la tossicità;
- Un simbolo numerico che ne indica l'inflammabilità.

Per quanto riguarda la tossicità i refrigeranti vengono suddivisi in due gruppi:

- Gruppo A: a cui appartengono tutti i refrigeranti che non risultano tossici per concentrazioni pari o inferiori a 400 ppm;
- Gruppo B: a tale gruppo appartengono tutti i refrigeranti che risultano tossici per concentrazioni al di sotto di 400 ppm.

Per quanto riguarda l'infiammabilità esistono tre classi principali:

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

Recentemente l'ASHRAE ha proposto una sotto-classe, la 2L, che indica quei refrigeranti che sono leggermente infiammabili come, ad esempio, gli HFO, l'R32 o l'ammoniaca. La sotto-classe 2L comprende tutti i refrigeranti della classe 2 che hanno una velocità di propagazione della fiamma inferiore a 10 cm/s.

Ogni miscela viene classificata, sia per quanto riguarda la tossicità che per l'infiammabilità, in base alla situazione di frazionamento più pericolosa che si può verificare. [7]

Nelle Tabelle 1 e 2 sono rispettivamente riportati alcuni dei più noti fluidi refrigeranti e alcune delle miscele di fluidi frigoriferi maggiormente utilizzate.

Nome ASHRA E	Nome chimico	Formula chimica	Massa Molare	Temperatura di Ebollizione Normale	Gruppo di sicurezza
SERIE DEL METANO					
R10	Tetraclorometano (Tetracloruro di metano)	CCl ₄	153,8	77	B1
R11	Triclorofluorometano	CCl ₃ F	137,4	24	A1
R12	Diclorodifluorometano	CCl ₂ F ₂	120,9	-30	A1
R13	Clorotrifluorometano	CClF ₃	104,5	-81	A1
R13B1	Bromotrifluorometano	CBrF ₃	148,9	-58	A1
R20	Triclorometano (Cloroformio)	CHCl ₃	119,4	61	
R22	Clorodifluorometano	CHClF ₂	86,5	-41	A1
R23	Trifluorometano	CHF ₃	70,0	-82	
R32	Difluorometano (Fluoruro di metilene)	CH ₂ F ₂	52	-52	
R50	Metano	CH ₄	16,0	-161	A3
SERIE DELL'ETANO					
R114	1,2-diclorotetrafluoroetano	CClF ₂ CClF ₂	170,9	4	A1
R115	Cloropentafluoroetano	CClF ₂ CF ₃	154,5	-39	A1
R123	2,2-dicloro-1,1,1-trifluoroetano	CHCl ₂ CF ₃	153,0	27	B1
R124	2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoroetano	CHClF CF ₃	138,5	-12	A1
R125	Pentafluoroetano	CHF ₂ CF ₃	120,0	-49	A1
R134a	1,1,1,2-tetrafluoroetano	CH ₂ F CF ₃	102,0	-26	A1
R141b	1,1-dicloro-1-fluoroetano	CH ₃ CCl ₂ F	117,0	32	
R143a	1,1,1-trifluoroetano	CH ₃ CF ₃	84,0	-47	
R152a	1,1-difluoroetano	CH ₃ CHF ₂	66	-25	A2
R170	Etano	CH ₃ CH ₃	30	-89	A3

SERIE DEL PROPANO					
R216CA	1,3-dicloro-1,1,2,2,3,3-esafluoropropano	CClF ₂ CF ₂ CCIF ₂	221,0	36	
R218	Ottofluoropropano	CF ₃ CF ₂ CF ₃	188,0	-37	
R245ab	1,1,1,2,2-pentafluoropropano	CF ₃ CF ₂ CH ₃	134,0	-18	
R290	Propano	CH ₃ CH ₂ CH ₃	44,0	-42	A3
COMPOSTI ORGANICI VARI					
R600	Butano (normal-)	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	58,1	0	A3
R600a	2-metilpropano (Isobutano)	CH(CH ₃) ₃	58,1	-12	A3
COMPOSTI INORGANICI					
R702	Idrogeno	H ₂	2,0	-253	A3
R704	Elio	He	4,0	-269	A1
R717	Ammoniaca	NH ₃	17,0	-33	B2
R718	Acqua	H ₂ O	18,0	100	A1
R720	Neon	Ne	20,2	-246	A1
R728	Azoto	N ₂	28,1	-196	A1
R732	Ossigeno	O ₂	32,0	-183	
R740	Argon	Ar	39,9	-186	A1
R744	Anidride carbonica	CO ₂	44,0	-78*	A1
R744A	Protossido di azoto	N ₂ O	44,0	-90	
R764	Anidride solforosa	SO ₂	64,1	-10	B1
* temperatura di sublimazione					
COMPOSTI ORGANICI INSATURI					
1112a	1,1-diclorodifluoroetilene	CCl ₂ =CF ₂	133,0	19	
1113	Clorotrifluoroetilene	CClF=CF ₂	116,5	-28	
1114	Tetrafluoroetilene	CF ₂ =CF ₂	100	-76	
1120	Tricloroetilene	CHCl=CCl ₂	131,4	87	
1130	1,2-dicloroetilene	CHCl=CHCl	96,9	48	
1132a	1,1-difluoroetilene (fluoruro di vinilidene)	CH ₂ =CF ₂	64,0	-82	
1140	Cloruro di vinile	CH ₂ =CHCl	62,5	-14	B3
1141	Fluoruro di vinile	CH ₂ =CHF	45,0	-72	
1150	Etilene	CH ₂ =CH ₂	28,1	-104	A3
1270	Propilene	CH ₃ CH=CH ₂	42,1	-48	A3

Tabella 1.1 Classificazione dei fluidi frigiferi.

MISCELE ZEOTROPICHE			
400	R-12/114 (composizione da definire)	miscela binaria	A1
401A	R-22/152a/124 (53/13/34)	miscela ternaria (sost. Transizione R12)	A1
401B	R-22/152a/124 (61/11/22)	miscela ternaria (sost. Transizione R12)	A1
401C	R-22/152a/124 (33/15/52)	miscela ternaria (sost. Transizione R12)	A1
402A	R-22/125/290 (38/60/2)	miscela ternaria (sost. Transizione R502)	A1
402B	R-22/125/290 (60/38/2)	miscela ternaria (sost. Transizione R502)	A1
403A	R-22/218/290 (75/20/5)	miscela ternaria (sost. Transizione R502)	A1
403B	R-22/218/290 (56/39/5)	miscela ternaria (sost. Transizione R502)	A1
404A	R-125/143a/134a (44/52/4)	miscela ternaria (sost. Definitivo R502)	A1
407A	R-125/32/134a (40/20/40)	miscela ternaria (sost. Definitivo R502)	A1
407B	R-125/32/134a (70/10/20)	miscela ternaria (sost. Definitivo R502)	A1
407C	R-125/32/134a (10/30/60)	miscela ternaria (sost. Definitivo R22)	A1
MISCELE AZEOTROPICHE			
500	R-12/152a (73.8/26.2)		A1
501	R-22/12 (75.0/25.0)		A1
502	R-22/115 (48.8/51.2)		A1
503	R-23/13 (40.1/59.9)		--
504	R-32/115 (48.2/51.8)		--
505	R-12/31 (78.0/22.0)		--
506	R-31/114 (55.1/44.9)		--
507	R-125/143a (50/50)		--
508°	R-26/116 (39/61)		--
508B	R-26/116 (46/54)		--

Tabella 1.2 Miscele di fluidi frigoriferi.

1.3 Miscele di refrigeranti.

I fluidi refrigeranti possono essere sia sostanze pure monocomponente sia miscele di due o più refrigeranti. Attraverso la miscelazione di fluidi attentamente selezionati si cerca di correggere le caratteristiche penalizzanti di uno dei refrigeranti presenti in miscela, come ad esempio l'infiammabilità, la tossicità e le problematiche riguardanti il riscaldamento globale, cercando allo stesso tempo di preservare, le caratteristiche che rendono tali molecole, idonee all'impiego in macchine frigorifere. In generale, le miscele ottenibili con due o più fluidi puri sono divise in due categorie in funzione del loro comportamento termodinamico:

- Miscele zeotropiche;
- Miscele azeotropiche.

È di fondamentale importanza lo studio dell'equilibrio liquido-vapore tramite l'utilizzo di diagrammi isobari che riportano sull'asse delle ordinate la temperatura di equilibrio e sull'asse delle ascisse le concentrazioni dei due componenti o di uno dei due. Tali diagrammi sono ottenuti portando ad ebollizione, ad una determinata pressione, soluzioni di diversa composizione e determinando la composizione della fase liquida e della fase vapore in equilibrio a varie temperature. In tali diagrammi si possono distinguere due curve, la prima, detta di "bolla" definisce la composizione della fase liquida, mentre la seconda, detta di "rugiada" definisce la composizione della fase vapore ad ogni temperatura alla quale le due fasi coesistono in equilibrio.

1.3.1 Miscele Zeotropiche.

Nella Figura 1.1 si può vedere un esempio di diagramma per una miscela zeotropica. Tale diagramma è realizzato portando ad ebollizione, ad una prefissata pressione, soluzioni di diversa composizione e determinando poi la composizione della fase liquida e della fase vapore in equilibrio a varie temperature. La curva inferiore, detta “di bolla”, definisce la composizione della fase liquida e quella superiore, detta “di rugiada”, la composizione della fase vapore ad ogni temperatura alla quale le due fasi coesistono in equilibrio. Si vede come la soluzione contrassegnata con L comincia a bollire alla temperatura T_i (temperatura di bolla, punto L_i) e vaporizza completamente alla temperatura T_f (temperatura di rugiada, punto V_f).

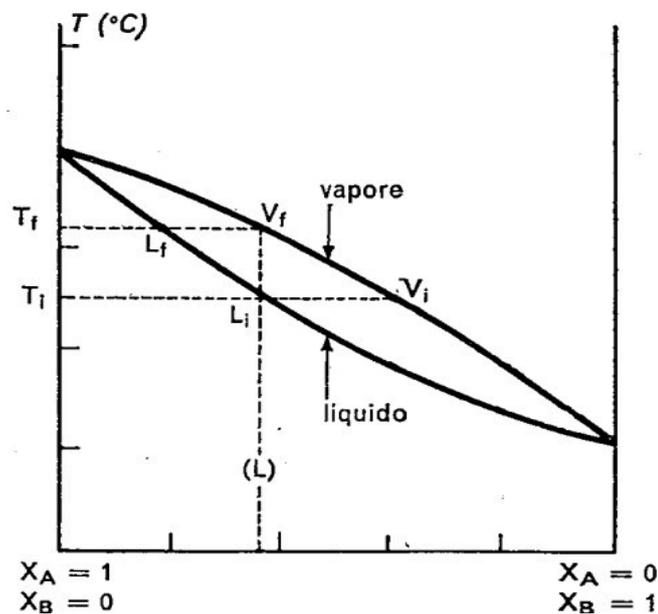


Figura 1.1 Esempio di miscela zeotropica.

La differenza tra la temperatura del punto di rugiada e quella del punto di bolla è noto come temperatura di glide e nei sistemi di refrigerazione può variare tra 2 e 20 K a seconda del tipo di miscela.

Praticamente un processo isobaro di cambiamento di fase che avviene nell'intervallo di temperatura, determinabile dall'intersezione della retta verticale, rappresentante la composizione della miscela, con le due curve limite.

Il sistema, finché coesistono le due fasi, è monovariante; temperatura e composizione sono funzioni l'una dell'altra, mentre durante l'ebollizione varia la composizione e varia quindi anche la temperatura.

Tra i vantaggi che offrono questo tipo di miscele troviamo:

- la possibilità, modificando la composizione della miscela introdotta nel ciclo, di far variare la potenza frigorifera (o termica) di una data macchina;
- si può ridurre la penalizzazione energetica che si verifica con fluidi frigoriferi monocomponente nello scambio di condensazione ed evaporazione, per effetto dei diversi profili di temperatura tra il fluido esterno ed il fluido operatore del ciclo.

Lo svantaggio principale sta nel fatto che in caso di una perdita nell'impianto che interessi in un rapporto casuale la fase liquida e quella vapore, la composizione complessiva della miscela è destinata a cambiare in modo difficilmente prevedibile, talché risulta quasi impossibile ripristinare esattamente la composizione di partenza attraverso un'operazione di ricarica parziale dell'impianto.

1.3.2 Miscele Azeotropiche.

In questo tipo di miscele il diagramma presenta invece un punto di massimo o di minimo e la soluzione di composizione ad esso corrispondente bollirà a temperatura costante, perché la composizione, essendo identica per le due fasi, non varia. Questo comportamento è chiaramente rappresentato nelle Figure 1.2 e 1.3.

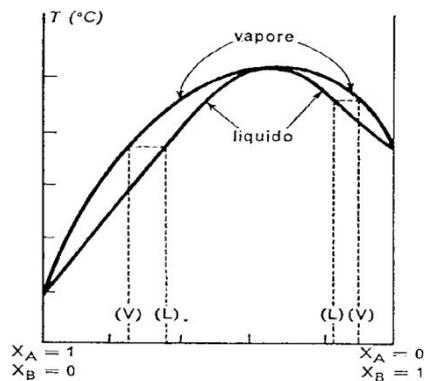


Figura 1.2

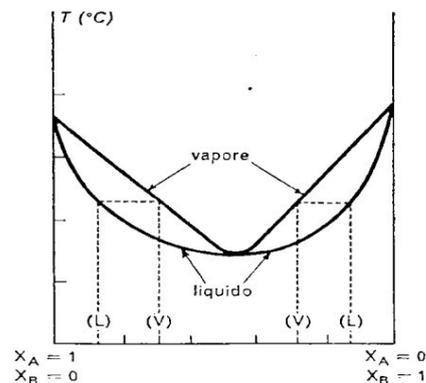


Figura 1.3

Si può notare che in corrispondenza di un determinato rapporto tra i componenti, che è generalmente funzione della pressione, l'intervallo di temperatura del cambiamento di fase si riduce a zero e la miscela è assimilabile ad un fluido puro, anche dal punto di vista del mantenimento della composizione iniziale anche nel caso in cui il circuito fosse soggetto a perdite di fluido. Le miscele azeotropiche hanno quindi la peculiarità di avere composizione della fase liquida uguale a quella della fase di vapore, per cui i processi di scambio termico a pressione costante sono anche isotermi poiché non vengono alterate le condizioni di equilibrio termodinamico. [8]

1.4 Il problema ambientale

Si esamineranno ora più nel dettaglio le problematiche che hanno reso necessaria la ricerca di una nuova generazione di refrigeranti.

1.4.1 Buco dell'ozono.

Con il termine "buco dell'ozono" si intende la progressiva diminuzione dello spessore dello strato di ozono presente nell'atmosfera. L'ozono è un gas formato da 3 atomi di ossigeno (formula chimica O_3) che si trova nella parte più esterna dell'atmosfera (stratosfera) ove forma uno strato, di concentrazione molto ridotta, di circa una ventina di chilometri di spessore.

Tale strato contribuisce ad attenuare l'intensità dei raggi solari ultravioletti di tipo B che giungono sulla Terra e che risultano dannosi per la salute dell'uomo e degli animali. Impoverendosi la fascia d'ozono aumenta l'intensità della radiazione solare che interessa la Terra e quindi, tra l'altro, anche l'effetto di riscaldamento della Terra stessa (effetto serra). A livello del suolo l'ozono è un inquinante, dannoso per la salute umana: il problema dell'ozono si presenta soprattutto nelle grandi città in quanto causato anche dagli scarichi delle automobili e dei veicoli a motore.

Il problema dell'impoverimento dello strato di ozono si manifesta in corrispondenza delle regioni polari (soprattutto quella Antartica), anche in relazione alle particolari condizioni meteorologiche che si verificano in tali zone.

La funzione protettiva dell'ozono nei riguardi dei raggi UV-B avviene nel seguente modo: la molecola di ozono assorbe il raggio UV, scindendosi in un atomo di ossigeno e in una molecola di ossigeno. Questi ultimi, a loro volta, combinandosi con una nuova molecola e con un atomo di ossigeno, provenienti da un'altra molecola di ozono dissociatasi, formano due altre nuove molecole di ozono. Tra le sostanze maggiormente imputate della distruzione dell'ozono troviamo il cloro che è uno dei costituenti fondamentali dei refrigeranti clorofluorocarburi e idroclorofluorocarburi.

Il cloro che si libera da una molecola di CFC, infatti, porta alla dissociazione della molecola di ozono. Attraverso una serie di ulteriori reazioni chimiche, l'atomo di cloro può liberarsi nuovamente dall'atomo di ossigeno che lo lega nel monossido di cloro ed innescare in seguito migliaia di altre nuove reazioni con l'ozono. [9]

1.4.2 L'effetto serra.

L'effetto serra è un fenomeno naturale che permette la nostra sopravvivenza e quella di tutta la vita sulla Terra. I gas serra naturali come la CO₂ e il metano intrappolano infatti nell'atmosfera il calore della radiazione solare, aumentando notevolmente le temperature medie superficiali del pianeta, da -18 °C a +14 °C. All'effetto serra di tipo naturale si affianca, però, anche quello di origine antropica, (il cosiddetto Global Warming), in grado di portare al verificarsi dei cambiamenti climatici.

Nell'ultimo secolo l'aumento dell'effetto serra si è intensificato in modo preoccupante a causa delle attività antropiche, prima fra tutte l'uso di combustibili fossili. Come conseguenza, la concentrazione di gas serra in atmosfera, in particolare di CO₂, si è impennata, facendo aumentare anche le temperature medie globali. In questo modo si è avuto un accumulo nell'atmosfera di sostanze che non permettono lo smaltimento del calore derivante dall'irraggiamento solare e dalle attività umane. L'elevata concentrazione di tali sostanze nella parte più "esterna" dell'atmosfera impedisce al calore riflesso dalla superficie terrestre di disperdersi.

Esso rimane, quindi, imprigionato nell'atmosfera provocando un innalzamento della temperatura dell'aria.

Anche i refrigeranti contribuiscono, in maniera diretta ed indiretta, ad aumentare l'effetto serra.

Per quantificare l'impatto di ciascun tipo di refrigerante sull'innalzamento della temperatura vengono utilizzati alcuni parametri quali il GWP e il TEWI o metodi come l'LCCP.

Il problema legato all'effetto serra è la principale causa per cui l'Unione Europea ha deciso di promulgare il Regolamento CE 842/2006 e, successivamente, il Regolamento Europeo 517/2014 che impongono la certificazione del personale (patentino) che maneggia i refrigeranti HFC e di controllare periodicamente i circuiti frigoriferi in modo da contenere le fughe di refrigerante.

[10]

1.5 Indici di impatto ambientale dei fluidi refrigeranti.

La compatibilità ambientale di un refrigerante viene valutata mediante tre indici:

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

Naturalmente, tanto minori sono questi indici, tanto minore è il rischio ambientale.

1.5.1 ODP (Ozone Depletion Potential).

L'entità della distruzione dell'ozono stratosferico da parte di una sostanza chimica dipende dalle caratteristiche intrinseche della sostanza, dalle sue interazioni con l'atmosfera e dalle caratteristiche locali e globali dell'atmosfera stessa. Questo effetto risulta proporzionale alla vita atmosferica della sostanza, calcolata sulla base di modelli che tengono conto dei principali meccanismi di distruzione della sua molecola. Date le sue caratteristiche, l'ODP è adatto a valutare i soli effetti cumulativi a lungo termine e la riduzione media annua dello strato di ozono, mentre non è adatto a quantificare gli effetti in regime transitorio e neppure consente valutazioni limitate a particolari latitudini. Va anche sottolineato che l'ODP è un indice di prima approssimazione, perché non tiene conto di alcuni meccanismi di decomposizione e trasporto, tuttora oggetto di indagine.

1.5.2 GWP (Global Warming Potential).

In quanto gas serra, i clorofluorocarburi (CFC) e gli idroclorofluorocarburi (HCFC) concorrono al riscaldamento della Terra. Nell'ultimo decennio il contributo dei clorofluorocarburi all'effetto serra è secondo solo a quello dell'anidride carbonica. Su base molecolare i clorofluorocarburi sono molto più pericolosi della CO₂ e i loro effetti negativi sono contenuti solo grazie alla minore quantità di emissioni. Il contributo di un refrigerante all'effetto serra è funzione della quantità immessa in atmosfera, della sua vita atmosferica e della sua capacità di assorbimento della radiazione infrarossa. Le proprietà di assorbimento dell'energia infrarossa di una sostanza chimica sono riferite alle stesse proprietà dell'anidride carbonica e sono espresse in termini di “Normalized Radiative Forcing” (NRF).

Il potenziale di riscaldamento globale può essere allora espresso come rapporto tra gli integrali nel tempo degli NRF del refrigerante e dell'anidride carbonica, calcolati per un periodo prefissato detto orizzonte di tempo.

$$GWP = \frac{\int_0^T NRF_F dt}{\int_0^T NRF_{CO_2} dt} \quad (1)$$

1.5.3 TEWI (Total Equivalent Warming Impact).

La somma dell'effetto serra diretto e indiretto di un refrigerante è valutata mediante l'indice d'impatto equivalente totale di riscaldamento globale (TEWI: Total Equivalent Global Warming Impact). Il TEWI di un refrigerante in una particolare applicazione dipende dal GWP del refrigerante, dalla quantità di refrigerante necessaria al funzionamento della macchina frigorifera nel corso della sua vita operativa (m_R), dall'energia elettrica consumata dalla macchina stessa (E) e dalle emissioni di gas serra conseguenti alla produzione dell'energia necessaria.

Esso risulta:

$$TEWI = GWP_F \cdot m_R + \alpha_{CO_2} \cdot E \quad (2)$$

Il coefficiente α_{CO_2} è proporzionale al GWP dei fumi derivanti dal processo di produzione di energia.

Il TEWI non dipende solo dal fluido frigorifero, ma è da considerarsi in rapporto al sistema che comprende il frigorifero e varia, dunque, da un impianto ad un altro, dipendendo dalla loro durata, dal loro utilizzo e dalla resa di questi sistemi. Quest'ultimo punto rende molto delicata l'applicazione del TEWI. L'utilizzo ottimale di questo parametro è quello che consiste nel determinare l'importanza relativa dell'effetto serra diretto (il GWP) in rapporto all'effetto indiretto. Infatti, più delle cifre assolute, sono i rapporti che contano. Così, nella maggior parte dei casi queste differenze sono legate alla resa energetica dei sistemi, che viene considerata nel calcolo del TEWI, mentre l'utilizzo del solo GWP non terrebbe conto di questo fattore.

L'esame dell'impatto ambientale di un refrigerante mediante il TEWI mette in luce che per la maggioranza delle applicazioni la quota di effetto serra indiretto prevale nettamente sull'effetto diretto. Una situazione opposta si verifica soltanto nel caso di applicazioni che richiedano un frequente reintegro di refrigerante a seguito di fughe; il caso più evidente è costituito dal condizionamento dei veicoli.

Perciò nella maggior parte dei casi, tranne in quello appena detto, si consiglia di affrontare il problema dell'effetto serra nel seguente modo:

- Assicurare l'eliminazione delle fughe ed il recupero.
Queste condizioni sono indispensabili per l'ammoniaca o per gli idrocarburi, ma possono essere valide anche per gli HFC a effetto serra elevato.
- Migliorare, in seguito, la resa energetica dei sistemi.
Più elevato è il COP di un sistema, migliore è la resa del sistema e minore è l'effetto del surriscaldamento del pianeta, indipendentemente dal fluido presente all'interno del sistema. [11]

1.6 Legislazioni e normative.

Nel corso degli anni sono state approvate una serie di leggi nazionali e internazionali che regolamentano la produzione e l'utilizzo di sostanze, compresi i refrigeranti, che portano alla riduzione della fascia d'ozono e che comportano un contributo all'effetto serra. Tali leggi sono state incentivate da una serie di trattati internazionali; i più recenti e principali sono:

- il protocollo di Kyoto;
- l'accordo di Parigi e di Kigali.

1.6.1 Il Protocollo di Kyoto.

Il protocollo di Kyoto è un accordo internazionale nato per contrastare il riscaldamento climatico. Il trattato, di natura volontaria, è stato sottoscritto l'11 dicembre 1997 ma è entrato in vigore solo il 16 febbraio 2005 grazie all'approvazione del Protocollo da parte della Russia. Il Protocollo di Kyoto impegnava i paesi sottoscrittori ad una riduzione quantitativa delle proprie emissioni di gas ad effetto serra (i gas climalteranti, che riscaldano il clima terrestre) rispetto ai propri livelli di emissione, in percentuale diversa da Stato a Stato: per fare questo le Parti sono tenute a realizzare un sistema nazionale di monitoraggio delle emissioni ed assorbimenti di gas ad effetto serra (l'inventario Nazionale delle emissioni e degli assorbimenti dei gas a effetto serra) da aggiornare annualmente,

insieme alla definizione delle misure per la riduzione delle emissioni stesse. I gas climalteranti (GHG – GreenHouseGases) oggetto degli obiettivi di riduzione sono:

- la CO₂ (anidride carbonica), prodotta dall'impiego dei combustibili fossili in tutte le attività energetiche e industriali oltre che nei trasporti;
- il CH₄ (metano), prodotto dalle discariche dei rifiuti, dagli allevamenti zootecnici e dalle coltivazioni di riso;
- l'N₂O (protossido di azoto), prodotto nel settore agricolo e nelle industrie chimiche;
- gli HFC (idrofluorocarburi), impiegati nelle industrie chimiche e manifatturiere;
- i PFC (perfluorocarburi), impiegati nelle industrie chimiche e manifatturiere;
- l'SF₆ (esafluoruro di zolfo), impiegato nelle industrie chimiche e manifatturiere. Come spiegato in precedenza, ciascuno di questi gas ha un proprio e specifico GWP (Global Warming Potential), che sostanzialmente corrisponde alla “capacità serra” di quel composto in relazione a quella della CO₂, convenzionalmente posta pari a 1, lungo un intervallo temporale che normalmente è di 100 anni.

L'Unione europea si è impegnata a ridurre le emissioni dell'8%. A oggi hanno aderito al trattato 140 paesi industrializzati, compresa la Russia, ma non gli Stati Uniti. [12]

1.6.2 L'accordo di Parigi e di Kigali.

Alla conferenza sul clima di Parigi del dicembre 2015, 195 paesi hanno adottato il primo accordo universale e giuridicamente vincolante sul clima mondiale. I paesi aderenti all'accordo hanno concordato di:

- mantenere l'aumento medio della temperatura mondiale ben al di sotto di 2°C rispetto ai livelli preindustriali come obiettivo a lungo termine;
- puntare a limitare l'aumento a 1,5°C, dato che ciò ridurrebbe in misura significativa i rischi e gli impatti dei cambiamenti climatici;
- fare in modo che le emissioni globali raggiungano il livello massimo al più presto possibile, pur riconoscendo che per i paesi in via di sviluppo occorrerà più tempo;
- procedere successivamente a rapide riduzioni in conformità con le soluzioni scientifiche più avanzate disponibili.

Nell'ottobre del 2016 è stato siglato un ennesimo accordo sul clima. Più di 150 paesi hanno aderito per eliminare gradualmente l'utilizzo degli idrofluorocarburi (HFC), tra i gas che più contribuiscono all'effetto serra.

Nel documento approvato è prevista una riduzione della produzione e dell'uso degli idrofluorocarburi divisa in tre fasi.

La prima riguarderà i paesi sviluppati, come Stati Uniti ed Europa, che entro il 2019 dovranno raggiungere una riduzione del 10 per cento nelle emissioni di questi gas. La seconda fase riguarderà invece paesi in via di sviluppo, come Cina e i paesi del Sud America, che dovranno tagliare le emissioni a partire dal 2024 (la Cina comincerà a diminuire la produzione a partire dal 2029). La terza fase riguarda invece India, Pakistan, Iran, Iraq e i paesi del Golfo, che inizieranno a ridurre l'uso dei gas a partire dal 2028. [13]

2. FLUIDI REFRIGERANTI UTILIZZATI NELLE PROVE.

Trovare nuovi gas refrigeranti in grado di garantire un'efficienza termodinamica a basso impatto ambientale è la sfida che, in questo periodo, deve affrontare l'industria del riscaldamento, ventilazione, aria condizionata e refrigerazione. Tale necessità è dettata da diverse normative e protocolli internazionali la cui principale linea guida che viene tracciata è quella di una riduzione progressiva e marcata dei gas ad effetto serra. L'impatto sul riscaldamento globale di ogni gas viene espresso con un indicatore specifico chiamato GWP (Global Warming Potential) l'obiettivo è quindi, quello di introdurre gas refrigeranti con valori di GWP sempre più bassi. L'obiettivo finale è pur sempre lo sviluppo di refrigeranti naturali, ma quando ciò non può attuarsi, la sola soluzione è il refrigerante sintetico. Un buon refrigerante sintetico è attualmente l'R32 che è un HFC mentre gli HFO mostrano migliori caratteristiche ambientali, ma sono anche infiammabili ed al momento nessun fluido puro sembra essere abbastanza efficiente. La soluzione probabilmente verrà dalle miscele perché non esiste un singolo refrigerante in grado di coprire l'ampio intervallo di applicazioni. Nel seguente lavoro di tesi verranno dunque analizzati due tipi di fluidi: l'R32 e l'R1234ze(z) con conseguente analisi della loro miscela.

2.1 R-32.

Sebbene come gas puro venga considerato un refrigerante di nuova generazione, l'R32 (difluorometano) è già in uso da molti anni. L'R32 è caratterizzato da ODP pari a 0, tuttavia ha un GWP piuttosto elevato che non rientra nei valori massimi stabiliti negli ultimi accordi internazionali sull'ambiente. Le principali caratteristiche chimico-fisiche dell'R-32 sono rappresentate nella Tabella 2.1.

DENOMINAZIONE	R-32
Formula	CH ₂ F ₂
Composizione	Mono refrigerante
Ozone Depletion Potential (ODP)	0
Global Warming Potential (GWP)	675
Pressione di saturazione [KPa]	245
Punto di ebollizione [°C]	-51,7
Ricarica	Liquido/Gas
Infiammabilità	Bassa infiammabilità (A2L)
Tossicità	NO
Punto di autocombustione [°C]	648

Tabella 2.1 Caratteristiche refrigerante R-32

Lo standard internazionale ISO 817-2014 classifica i refrigeranti in base al loro grado di infiammabilità in 4 categorie:

- Classe A1 – Nessuna propagazione di fiamma Classe A2L – Bassa infiammabilità;
- Classe A2 – Infiammabile Classe A3 – Alta infiammabilità;

Questa classificazione si basa su diversi criteri, tra cui il limite inferiore di infiammabilità, il potere calorifico e la velocità di combustione.

Nel caso specifico dell'R32, la classificazione di sicurezza ad esso attribuita è A2L, dove A indica che il fluido è caratterizzato da bassa tossicità, mentre 2L identifica la bassa infiammabilità del refrigerante. La combustione si verificherà solo se le tre condizioni sono soddisfatte: concentrazione di refrigerante, ossigeno costante, e una fonte di accensione.

2.2 R-1234ze(z).

Il Tetrafluoropropano [R1234ze(Z) - C₃F₄H₂], è un fluido con un basso potenziale di riscaldamento globale (GWP) che può essere utilizzato come refrigerante per le applicazioni ad alta temperatura.

Questo fluido refrigerante fa parte dei refrigeranti di quarta generazione, definiti HFO (HidroFluoroOlefine), che hanno un effetto serra quasi nullo grazie al doppio legame C=C. In virtù della loro struttura chimica sono sostanze che risultano essere instabili una volta rilasciate in atmosfera e che quindi si decompongono rapidamente. In particolare, il refrigerante R1234ze(Z) ha una durata in atmosfera di 10 giorni ed ha un potenziale di riscaldamento globale (GWP) minore di 1 rispetto all'anidride carbonica.

Poiché non contengono cloro non provocano nemmeno danni all'ozono atmosferico. Per tali ragioni vengono considerati refrigeranti a basso impatto ambientale.

Inizialmente il tetrafluoropropano è stato sviluppato da Honeywell per l'utilizzo come propellente non infiammabile per aerosol e come agente espandente, ma le sue caratteristiche fisiche lo rendono idoneo anche all'uso come gas refrigerante per applicazioni ad alte temperature, nei casi in cui la "non infiammabilità" sia un requisito di importanza prioritaria. Inoltre, non presenta particolari problemi di compatibilità con i materiali (plastiche ed elastomeri). Ad esempio, dato che attualmente la maggior parte dei veicoli impiega il refrigerante R134a,

caratterizzato da un GWP di 1400, il settore automobilistico e chimico stanno valutando alcuni fluidi con bassi GWP candidati a sostituirlo, tra i quali il fluido refrigerante R1234ze(Z).

Essendo però un composto di ultima generazione, sono disponibili pochissimi dati sperimentali in letteratura relativi alle sue proprietà termodinamiche. Tuttavia è stata misurata la temperatura critica (T_c) (423,27 K), la pressione critica (P_c) (3536 kPa), e la densità critica (ρ_c) (470 kg/m³).

Tali valori sono stati misurati da un campione fornito dal Central Glass Ltd. con una purezza dichiarata superiore a 99% della frazione di massa. [14]

In definitiva i vantaggi di questo fluido sono:

- può sostituire facilmente l'HFC-134a;
 - non è infiammabile;
 - ha un utilizzo sicuro;
 - accettabilità ambientale (bassissimo GWP);
 - compatibilità con i materiali comunemente usati;
- può essere manipolato, trasportato, distribuito e stoccato come l'R-134a.

3. EQUAZIONI DI STATO.

3.1 Introduzione.

La relazione generale che lega le caratteristiche fisiche e le coordinate di stato di una sostanza pura può essere definita come:

$$(P, v, T) = 0 \quad (3)$$

in cui P è la pressione, v il volume molare e T la temperatura.

Le equazioni di stato sono uno degli strumenti più utilizzati per descrivere gli stati di equilibrio termodinamico di sostanze pure e delle loro miscele. Nel caso di sostanze pure, le equazioni di stato rappresentano una correlazione tra le grandezze di stato P , v e T e tali equazioni possono essere utilizzate per calcolare proprietà termodinamiche che non sono direttamente misurabili, come ad esempio energia interna, entalpia ed entropia, fondamentali in termodinamica.

Le equazioni di stato possono essere utilizzate anche per valutare le proprietà di miscele, cioè sistemi eterogenei costituiti da diverse fasi fluide in equilibrio. La determinazione di equilibri di fase costituisce l'uso più frequente delle equazioni di stato, sia per correlare dati sperimentali sia per prevedere dati in aree in cui non esistono misure, oppure dove queste sono particolarmente difficili da ottenere. Una singola equazione di stato non è in grado di descrivere il comportamento di sostanze, con caratteristiche molecolari anche molto diverse tra loro, in tutte le condizioni di equilibrio.

Queste considerazioni hanno portato allo sviluppo di numerose equazioni di stato.

3.2 Equazioni di stato cubiche o del tipo Van der Waals.

Le equazioni di stato di Van Der Waals:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (4)$$

rappresenta il primo tentativo riuscito di descrivere la coesistenza di una fase liquida e di una fase vapore. Il parametro a è una misura delle forze attrattive tra le molecole e il parametro b è il covolume occupato dalle molecole. Il primo termine tiene conto del volume proprio delle molecole e caratterizza le forze di repulsione tra di esse, il secondo tiene conto delle forze di attrazione. [15]

I valori dei parametri a e b possono essere facilmente calcolati sulla base della conoscenza delle coordinate critiche. Questa equazione non è, purtroppo, come già osservato dallo stesso Van der Waals, sufficientemente accurata.

Il fattore di compressibilità, in corrispondenza del punto critico, ha un valore di 0,375 mentre il valore reale per i diversi idrocarburi è compreso tra 0,24 e 0,29. Inoltre, la costanza di a e b con la temperatura non permette di valutare correttamente la tensione di vapore dei liquidi e la loro variazione con la temperatura stessa.

Per questo motivo sono state apportate numerose modifiche all'equazione originale, che in gran parte riguardano il termine attrattivo lasciando inalterato quello repulsivo,

dando così origine a quella che comunemente è chiamata la famiglia delle equazioni cubiche.

Il risultato più significativo è stato raggiunto da Redlich e Kwong (1949), essi hanno modificato il termine attrattivo introducendo una differente dipendenza dalla temperatura e dal volume.

$$p + \frac{a}{T^{0,5}v(v+b)}(v - b) = RT \quad (5)$$

[16]

In questa maniera, l'equazione fornisce un valore del coefficiente di compressibilità leggermente migliore e pari a 0,333, ma i valori della tensione di vapore e della densità dei liquidi ottenuti sono ancora poco accurati.

Negli anni, diversi autori hanno proposto forme funzionali per $a(T)$ per migliorare la capacità di previsione della tensione di vapore di diverse classi di composti. La dipendenza del termine a dalla temperatura influenza la capacità di fornire valori accurati della tensione di vapore, mentre la dipendenza di questo termine dal volume determina la capacità di dare valori corretti delle proprietà volumetriche. Questo è il motivo della diversità delle forme assunte dal termine attrattivo, tra le quali merita di essere particolarmente citata l'equazione di Peng e Robinson (1976).

3.3 Equazione di Peng-Robinson.

L'equazione di stato di Peng-Robinson è tra le equazioni cubiche più usate in fluidodinamica computazionale. Poiché richiede solo il fattore acentrico ed i valori critici di pressione, temperatura e volume. È di facile implementazione per una varietà di specie chimiche ed ha una soddisfacente accuratezza sia per liquidi compressi, che fluidi supercritici e gas ideali. Rispetto all'equazione di stato cubica di Redlich-Kwong- Soave, l'equazione di Peng-Robinson risulta più accurata grazie ad una più complessa dipendenza dalla temperatura. L'equazione può essere scritta per i fluidi puri e le miscele sotto forma di pressione:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (6)$$

o sotto forma di fattore di comprimibilità:

$$Z = \frac{v}{v-b} - \frac{v}{RT} \left(\frac{a}{v(v+b)+b(v-b)} \right) \quad (7)$$

Un'ulteriore ed utile formulazione dell'equazione di stato è quella cubica in Z:

$$Z^3 + \alpha Z^2 + \beta Z + \gamma = 0 \quad (8)$$

Con:

$$\alpha = b\Psi - 1 \quad (7)$$

$$\beta = \Psi \left[\Psi \left(\frac{a}{p} - 3b^2 \right) - 2b \right] \quad (9)$$

$$\gamma = \Psi^2 b \left[b + \Psi \left(b^2 - \frac{a}{p} \right) \right] \quad (10)$$

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

$$\rho = \frac{p}{ZR_gT} \quad (11)$$

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

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

$$a = 0.457236 \frac{(RT_c)^2}{p_c} \alpha(T_r) \quad (12)$$

$$b = 0.077796 \frac{RT_c}{p_c} \quad (13)$$

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

$$\alpha(T_r) = [1 + f(\omega)(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (14)$$

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

$$\text{if } \omega \leq 0.49 : f(\omega) = 0.374640 + 1.54226\omega - 0.269920\omega^2$$

$$\text{if } \omega > 0.49 : f(\omega) = 0.379642 + 1.48503\omega - 0.164423\omega^2 + 0.016666\omega^3.$$

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

$$a = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m y_i y_j a_{ij} \quad (15)$$

$$b = \sum_{i=1}^m y_i b_i \quad (17)$$

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

$$a_{ij} = (1 - K_{ij}) \sqrt{a_i a_j} \quad (16)$$

essendo k_{ij} un parametro di interazione binaria.

Questi parametri, empiricamente determinati sulla base di scarsi dati sperimentali, sono tabulati, o, nel caso in cui non lo fossero, sono assunti nulli o stimati attraverso formule empiriche, ad esempio:

$$1 - K_{ij} = \left[\frac{2V_{ci}^{1/6} V_{cj}^{1/6}}{V_{ci}^{1/3} V_{cj}^{1/3}} \right]^3 \quad (17)$$

Come verrà spiegato nella sezione dei risultati, nel caso in studio il parametro di interazione binaria è stato ricavato regredendo i valori sperimentali di pressione, temperatura e composizione con l'equazione di Peng-Robinson in modo da minimizzare lo scarto tra i dati sperimentali e quelli calcolati [17].

3.4 Regole di miscelazione.

Il calcolo degli equilibri di fase rappresenta l'applicazione più tipica delle equazioni di stato e in particolare di quelle appartenenti alla famiglia dell'equazione di Van Der Waals. In questi calcoli si assume che l'equazione di stato utilizzata per calcolare le proprietà dei fluidi puri, possa esserlo anche per la descrizione delle miscele, a patto che siano valutati in maniera opportuna i parametri relativi alla miscela. Generalmente questo risultato è ottenuto utilizzando le regole di mescolamento a un fluido di Van Der Waals per entrambi i parametri a e b .

Le equazioni di stato come quella di Van der Waals, specialmente con le regole di mescolamento classiche, si applicano con buoni risultati essenzialmente a miscele di composti non polari, quali le miscele petrolifere.

Anche in questi casi difficilmente si riesce a correlare accuratamente dati di equilibrio liquido-vapore se, in precedenza, non ci si assicura di riuscire a descrivere altrettanto accuratamente i dati di tensione di vapore dei componenti puri. Una grave limitazione delle regole di mescolamento classiche è costituita dalla difficoltà di rappresentare il comportamento di miscele asimmetriche (nelle quali i componenti hanno tensione di vapore molto diversa) e miscele contenenti composti polari. Per questo motivo, per il termine a sono state proposte molte regole di mescolamento nelle quali si utilizza un coefficiente di interazione binaria dipendente dalla concentrazione, mediante opportune costanti.

Una limitazione di queste regole è rappresentata dal fatto che esse non forniscono una corretta dipendenza quadratica del secondo coefficiente del viriale.

Inoltre esse, hanno un difetto fondamentale, e cioè che se una miscela binaria è considerata, in maniera fittizia, come una miscela pseudo-ternaria con due componenti uguali, il valore del parametro a di miscela non coincide con quello calcolato per la miscela binaria. Per questo motivo, Huron e Vidal (1979) hanno derivato delle regole di mescolamento lineare per il parametro b . Queste regole di mescolamento generalmente non sono adatte per descrivere l'equilibrio liquido-vapore a bassa pressione, allo scopo di superare tale difficoltà, sono state proposte nuove regole di mescolamento che presentano il vantaggio di poter

utilizzare i valori determinati mediante correlazione di dati di equilibrio a bassa pressione. Non riescono però a dare per il secondo coefficiente del viriale una dipendenza quadratica rispetto alla composizione, così come è previsto dalla meccanica statistica. Wong e Sandler, partendo dall'energia libera di Helmholtz di eccesso, hanno proposto allora nuove regole coerenti con la dipendenza quadratica del secondo coefficiente del viriale. Questa regola di mescolamento è stata modificata per poter ritrovare come caso limite la regola di mescolamento classica di Van der Waals. I risultati ottenuti applicando questa regola di mescolamento sono stati eccellenti per la previsione degli equilibri liquido-vapore ad alta pressione. [18]

4. FLASH METHOD.

I dati VLE sono essenziali per la selezione di miscele con proprietà termodinamiche adeguate, essi però hanno lo svantaggio di avere un procedimento di calcolo molto laborioso e costoso. È dunque importante cercare metodi alternativi più fattibili.

Uno di questi è il Flash Method ovvero un nuovo metodo sviluppato per derivare l'equilibrio liquido-vapore dai dati delle misurazioni isocoriche nella regione bifasica liquido-vapore. Attraverso di esso si riesce a predire il comportamento della miscela che si ha in esame tramite la stima delle proprietà volumetriche.

La precisione del metodo dipende fortemente dalla capacità del modello di rappresentare la proprietà del liquido e del vapore lungo il limite VLE.

Il Flash Method è molto sensibile e le più importanti fonti di errore sono:

- numero di moli caricate;
- composizione e modello utilizzato per rappresentare le proprietà volumetriche dei composti puri e delle miscele.

L'idoneità dell'equazione di stato scelta per descrivere le proprietà volumetriche del sistema è fondamentale e deve essere analizzato prima che possa essere utilizzato.

L'analisi degli errori relativi alle proprietà volumetriche rappresentate tramite le equazioni di stato fa affidamento alla descrizione di:

- volumi dei composti puri lungo la linea di saturazione;
- comprimibilità del composto a causa della differenza fra i due stati liquido-vapore;
- volume della miscela.

Sebbene l'errore volumetrico non possa essere analizzato quantitativamente, per alcuni sistemi semplici, come i sistemi tipici della maggior parte dei refrigeranti, l'errore può essere calcolato basandoci sulla dipendenza dalla temperatura e dalla composizione. Se tale dipendenza non viene rilevata, si può presumere che l'errore relativo alla precisione sia probabilmente entro limiti accettabili. Considerando l'importanza di questa valutazione di errore, per la validità del Flash Method sono necessarie ulteriori ricerche. [19]

5. L'APPARATO ISOCORICO.

All'interno di questo capitolo verrà descritto l'apparato utilizzato per le misurazioni sperimentali. Esse sono state realizzate attraverso un apparato isocorico (Figura 5.1), che è stato realizzato basandosi su apparati sperimentali europei e giapponesi apportando importanti modifiche. Per le misurazioni a basse temperature l'apparato isocorico è stato affiancato da un bagno termostatico ausiliario (Figura 5.2 - Lauda VarioCool 3000).



Figura 5.1 Apparato Isocorico.



Figura 5.2 Lauda VC 3000.

Tale impianto viene utilizzato per la rilevazione dei dati p-v-T di fluidi puri e di nuove miscele di fluidi refrigeranti. Quest'ultimo è proprio il caso studiato in laboratorio per il presente lavoro di tesi. All'interno della cella di misura, di forma sferica, viene a crearsi un perfetto miscelamento dei fluidi e di conseguenza si avrà una pressione media pressoché uniforme, condizione ideale per la rilevazione dei dati. Il perfetto miscelamento viene realizzato mediante un sistema di oscillazione ad eccentrico che evita la stratificazione dei fluidi all'interno della cella sferica di misura.

L'impianto è così costituito:

1. Una cella di misura sferica;
2. Due bagni termostatici posti in posizione su una base incastrata e imbullonata al telaio;
3. Una pompa magnetica;
4. Un ponte termometrico con le relative termoresistenze per la misura della temperatura nei bagni termostatici;
5. Una serie di condotti e di valvole per caricare i fluidi all'interno della cella di misura;
6. Un sistema per la regolazione e misura della pressione all'interno della cella di misura;
7. Due bagni ausiliari e un gruppo di potenza per la regolazione della temperatura all'interno dei bagni termostatici.

Di seguito verranno analizzati i componenti principali dell'apparato.

5.1 Cella di misura.

La cella di misura è costituita da un contenitore sferico realizzato in acciaio AISI 304L, con diametro interno di 80mm e spessore di 10mm (Figura 5.3). La cella è formata da due calotte sferiche unite tra di loro mediante saldatura.

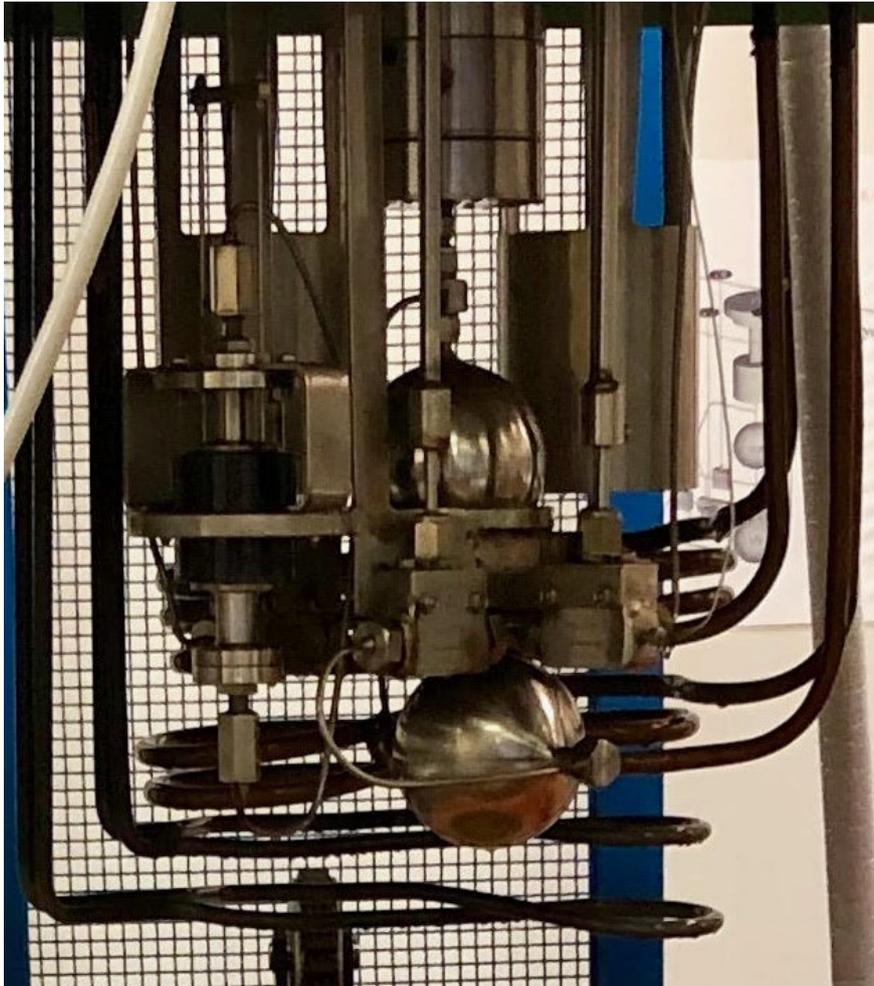


Figura 5.3 Cella di misura

Oltre alla prima cella di misura, sono presenti anche una seconda cella, sempre di geometria sferica (non utilizzata nel presente studio), un trasduttore di pressione differenziale e una pompa magnetica di ricircolo. Tali elementi sono tutti connessi tra loro da un sistema di tubi capillari. (Figura 5.4).

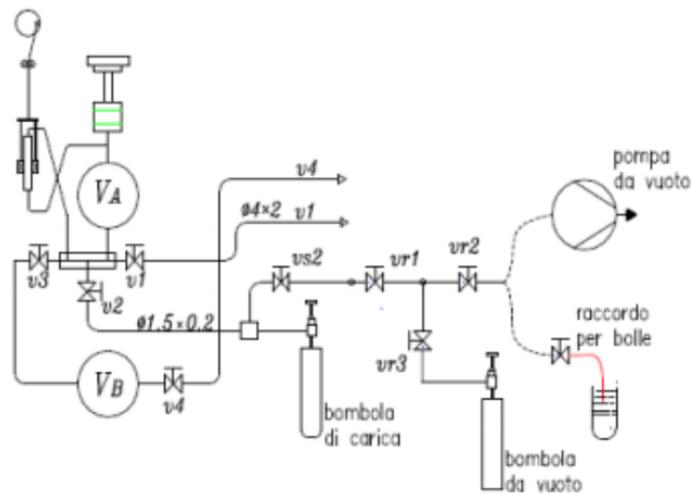


Figura 5.4 Schema dell'impianto

La sfera metallica è situata all'interno di un sostegno, anch'esso realizzato in acciaio inossidabile, vincolato sulla base superiore dell'apparato. È poi presente un insieme di valvole (Figura 5.5) che consentono di mettere in comunicazione la cella sferica di misura con l'esterno. Una valvola (V1), l'unica utilizzata, consente di scaricare il fluido presente all'interno della cella in atmosfera e successivamente permette alla pompa da vuoto di collegarsi con la sfera; inoltre, sempre la stessa valvola, mette in comunicazione la cella di misura con l'atmosfera e consente, attraverso una diramazione dei tubi capillari, di fare il vuoto nei capillari stessi e successivamente di caricare i fluidi frigorigeni nella sfera.



Figura 5.5 Sistema di valvole e capillari.

Il tubo capillare destinato alla carica e allo scarico della miscela e per realizzare il vuoto nel sistema di misura, ha un diametro esterno di 4mm e un diametro interno di 2mm per avere una migliore esecuzione delle operazioni e per evitare intasamenti nel caso in cui il fluido si presentasse allo stato liquido. Esso permette anche di limitare le incertezze sulla massa caricata e per stimare nel migliore modo possibile la massa di fluido persa durante la carica.

5.2 Bagni termostatici.

L'apparato di misura è dotato di un'unica cella di misura a volume costante e di un unico sistema di rilevazione per le temperature e le pressioni, ma poiché il campo delle possibili rilevazioni di temperatura è molto ampio ($-70 \div 150^{\circ}\text{C}$), di conseguenza non è possibile trovare un unico fluido per il bagno termostatico che si adatti ad un così ampio range di temperature.

Perciò si è scelto di utilizzare due fluidi termovettori in due bagni termostatici distinti: il “bagno caldo” destinato alle rilevazioni di dati a temperature medio alte ($15 \div 150^{\circ}\text{C}$) e il “bagno freddo” destinato a rilevare dati a temperature medio basse ($-70 \div 15^{\circ}\text{C}$), (Figura 5.6).

Entrambi i bagni termostatici sono composti da cassoni portavaso realizzati in compensato marino, con dentro dei vasi in borosilicato, adatto agli stress termici. La coibentazione è realizzata invece in maniera differente, infatti, il “bagno caldo” ha un isolamento in neoprene, mentre il “bagno freddo”, in poliuretano espanso.

Quest'ultimo ha inoltre le pareti interne del cassone rivestite con uno

strato di vetroresina di circa 2 mm, con lo scopo di fungere da barriera al vapore. Le giunture dei componenti di entrambi i bagni sono state sigillate con del silicone speciale.

Attraverso due finestre poste su tutti e due i bagni è possibile controllare lo stato di agitazione dei fluidi termostatici. Infine, il bordo superiore dei due vasi di vetro ha una guarnizione in materiale plastico che serve a proteggere il vetro stesso da eventuali urti e soprattutto garantisce un buon isolamento termico verso l'esterno.



Figura 5.6 Bagni Termostatici.

5.2.1 Fluidi termostatici.

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

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

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

- Stabilità alle alte e basse temperature;
- Basso punto di solidificazione;
- Bassa pressione di vapore;
- Tensione di vapore estremamente bassa;
- Bassa dipendenza della viscosità da temperatura e pressione;
- Temperature di accensione superiori ai 400°C;
- Elevata compressibilità;
- Poco reattivi, resistenti all'acqua, ai solventi organici, all'ossigeno puro e a tanti altri agenti chimici.
- Il contatto con quasi tutti i metalli non altera questo tipo di oli che a loro volta non attaccano i metalli stessi, il legno, la carta e la plastic;
- Indifferenza chimica nei confronti dei comuni materiali da imballaggio.

In virtù di queste proprietà perciò possono essere utilizzati come fluidi termovettori, idrorepellenti, liquidi dielettrici, lubrificanti, ausiliari per la produzione di cosmetici e prodotti farmaceutici, e molti altri scopi.

5.3 Pompa magnetica di ricircolo.

La pompa magnetica di ricircolo permette la miscelazione nel caso in cui si abbia una miscela di fluidi frigoriferi, evitandone la stratificazione nel periodo di stabilizzazione della temperatura all'interno del bagno termostatico.

Andando ad analizzare i suoi componenti ed il suo funzionamento, si può vedere che è realizzata in acciaio inossidabile ed è presente una camera cilindrica, all'interno della quale è alloggiato un pistone con delle valvole alle estremità.

Il pistone si muove di moto alternato grazie al movimento dei magneti e per permettere a questi ultimi di muoversi di moto traslatorio verticale, è presente un sistema di movimentazione biella-manovella.

I magneti, durante il loro moto, devono mantenersi in asse con il cilindro, rispetto al quale hanno un moto traslatorio relativo, per evitare di introdurre movimenti orizzontali che potrebbero danneggiare i magneti stessi; questo viene reso possibile grazie alla presenza di un sistema composto da due carrucole accoppiate con assi paralleli, posizionate sulla base superiore dell'apparato.

Per consentire il movimento della pompa il disco di ottone è accoppiato all'albero di un motoriduttore elettrico, alimentato con corrente continua, ruotante ad una velocità di 20rpm. Tale velocità da una parte permette che il pistone interno alla pompa possa seguire istantaneamente il moto dei magneti e, dall'altra, che si possa raggiungere una miscelazione efficace dei fluidi caricati.

5.4 Sistema di agitazione del bagno termostatico.

Serve ad uniformare il più possibile la temperatura dell'olio all'interno del bagno termostatico, riducendo così i gradienti di temperatura dovuti alla presenza degli scambiatori di calore quali resistenze elettriche e serpentine per il freddo, al fine di rilevare le temperature del fluido nel bagno termostatico e della miscela all'interno della cella

di misura con estrema precisione (accuratezza maggiore di 0,015 K).

Il sistema di agitazione dell'olio termostatico è composto da due agitatori rotanti montati in posizione verticale sulla base superiore del telaio. Il verso di rotazione dei motori è orario in modo da evitare lo svitamento dell'accoppiamento albero-ogiva per il fissaggio dell'elica. È anche possibile regolare la velocità di rotazione, modificando la frequenza dell'inverter comandante i motori degli agitatori.

(Figura 5.7)



Figura 5.7 Inverter per la regolazione del numero di giri.

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

essere verticale le eliche sono posizionate all'interno di collettori cilindrici, sulla superficie dei quali sono presenti tre ampie luci rettangolari di immissione per il flusso, posizionate sopra il livello delle eliche. Un raddrizzatore di flusso è posto all'ingresso del sistema di palette rotanti; analogamente, sotto la girante, è presente un distributore di flusso con il compito di raddrizzare il flusso in uscita dai collettori; in questo modo il flusso viene reso il più ortogonale possibile ai piani che presentano le serpentine di scambio termico e le resistenze elettriche. Ognuna delle due giranti del sistema di miscelamento è costituita da tre palette uguali appositamente sagomate e svergolate. Nella figura 5.8 sottostante si può vedere lo schema del sistema di agitazione del bagno termostatico.

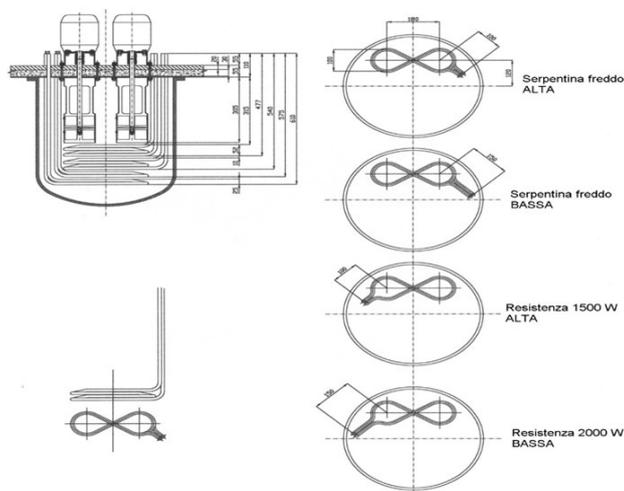


Figura 5.8 Schema del sistema di agitazione.

5.5 Sistema di regolazione termica.

Nell'apparato di misura ci sono due resistenze elettriche in acciaio con all'interno il filo conduttore e due serpentine di raffreddamento in rame. Gli scambiatori sono a forma di otto e posizionati in modo tale che le due aperture circolari siano in asse con gli agitatori.

Tale configurazione è dovuta al fatto che gli scambiatori devono permettere che il flusso del fluido termostatico rimanga verticale in uscita dagli agitatori e contemporaneamente devono assicurare un buono scambio termico. Le due serpentine di raffreddamento sono collegate ad un bagno termostatico ausiliario con lo scopo di estrarre calore dal bagno termostatico principale. Invece, le due resistenze elettriche hanno due diverse potenze massime dissipabili; una di 1862 W (P_1) e l'altra di 1344 W (P_2). Esse sono collegate ad un pannello di comando (TRIAC) dal quale ricevono potenza e possono essere utilizzate indipendentemente l'una dall'altra.

Posizione interruttori			Resistenze in funzione		Potenza disponibile
I1	I2	I3	R1=26Ω	R2=36Ω	
1	1	1	√	√	P_1+P_2
1	1	2	√	√	P_1+P_2
1	2	1	√	X	P_1
1	2	2	√	X	P_1
2	1	1	X	√	P_2
2	1	2	X	√	P_2
2	2	2	√	√	P_3
2	2	1	—	—	—

Tabella 5.1 Combinazioni delle resistenze e potenze disponibili

- Nel caso del loro utilizzo indipendente si raggiungerà una potenza pari a quella propria della serpentina utilizzata;
- nel caso del loro utilizzo in parallelo si raggiungerà la massima potenza raggiungibile, che è pari alla somma delle due ($1862+1344=3206$ W);
- nel caso di un loro utilizzo in serie si otterrà la potenza minima pari a 781 W (P_3).

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

Il sistema elettrico che permette di far giungere corrente alle resistenze è costituito da un relè interno al pannello di comando che permette il passaggio di corrente quando è premuto il pulsante di marcia (ON); in tali condizioni la corrente, di tipo alternata monofase avente tensione di 220 V e intensità di 10A eccita una bobina che si porta in condizione di autoeccitazione, garantendo l'alimentazione delle due resistenze. L'apertura del circuito, e quindi l'interruzione del passaggio di corrente, è realizzato mediante un secondo pulsante di arresto (OFF) sempre posizionato nel pannello di controllo (Figura 5.9).

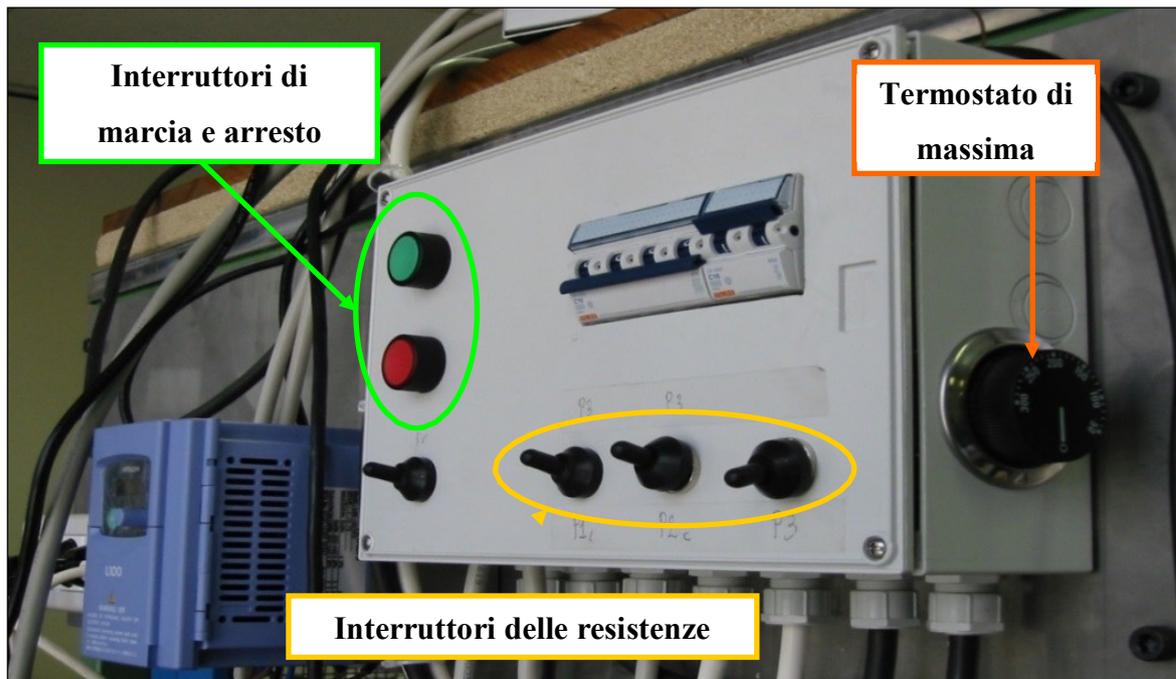


Figura 5.9 Pannello di controllo.

Per garantire una maggior sicurezza all'apparato è stato inserito un termostato di massima, che attraverso un tubicino in rame che scende verticalmente all'interno del bagno termostatico, legge la temperatura interna; nel caso in cui venga superata la temperatura massima prefissata il termostato di massima interrompe la linea della fase, disattivando l'autoeccitazione della bobina.

6. IL SISTEMA DI ACQUISIZIONE DATI.

Lo strumento di misura permette di ottenere misurazioni di temperatura e pressione ad un volume costante. I fluidi da studiare vengono introdotti all'interno della cella di misura, costituita da una sfera metallica, collegata al trasduttore di pressione e quindi ai manometri per mezzo di capillari. La cella di misura, il trasduttore e tutte le valvole necessarie sono a loro volta mantenute all'interno di un bagno termostatico perfettamente isolato e coibentato, nel quale è contenuto olio siliconico che funge da fluido termostatico. In realtà il volume della sfera metallica che costituisce la cella di misura, nella quale vengono introdotti i fluidi in esame, è variabile, seppure in minima parte, in funzione della temperatura, a causa delle dilatazioni termiche dell'acciaio con il quale è costruita la sfera stessa. Delle suddette dilatazioni si è tenuto conto, nonostante fossero di qualche ordine di grandezza inferiore rispetto al volume totale. Dalla formula si può vedere come varia il volume della cella in funzione della temperatura:

$$V_{\text{iso}} = (0,000000012010745 * T + 0,000273336001) * 1000 \quad (18)$$

Dove:

- V_{iso} è il volume della cella in dm^3 ;
- 0,000273336001 è il volume della cella in $\text{dm}^3 \times 10^{-3}$;
- T è la temperatura in $^{\circ}\text{C}$ alla quale si trova la sfera;
- 0,000000012010745 è un coefficiente moltiplicativo della temperatura.

Considerando il volume una costante, i parametri che varieranno in corrispondenza biunivoca saranno temperatura e pressione.

6.1 Il controllo della temperatura.

Nelle nostre prove si fisseranno gradualmente, all'interno del bagno termostatico, temperature diverse, ad intervalli di 5°C l'una dall'altra, per poi annotare il valore di pressione raggiunto all'interno della cella. Una difficoltà intrinseca del metodo risiede proprio nello stabilizzare la temperatura. Affinché le rilevazioni sperimentali abbiano rilevanza scientifica, è necessario che il sistema di controllo della temperatura permetta la stabilizzazione del bagno termostatico alla temperatura raggiunta, con una incertezza massima dell'ordine del centesimo ($\pm 0,015$ °C). La temperatura della miscela di fluidi frigoriferi all'interno della cella di misura, in condizioni di stabilità, può essere ritenuta uguale a quella del bagno termostatico, di conseguenza la temperatura della miscela di fluidi frigoriferi, presenti all'interno della sfera, viene misurata direttamente nel fluido termostatico. La stabilizzazione della temperatura interna avviene attraverso il controllo delle termoresistenze tramite PID e delle serpentine di raffreddamento tramite la regolazione di un bagno ausiliario, i quali rispettivamente forniranno ed asporteranno calore dal bagno.

I principali contributi termici che interessano il bagno termostatico sono:

- La potenza termica generata dalle termoresistenze Q_1 [W] direttamente proporzionale alla potenza elettrica che producono queste ultime.
- La potenza termica asportata Q_2 [W] dalle serpentine all'interno del bagno, dipendente dalla differenza di

temperatura fra il bagno termostatico e il fluido circolante (alcol etilico) all'interno delle serpentine stesse.

- Lo scambio termico tra bagno ed ambiente esterno Q_3 [W], in modulo e verso dipendente dai valori di temperatura ai quali essi stessi si trovano.
- La potenza termica generata dal sistema di agitazione Q_4 [W] dipendente dalla viscosità del fluido termostatico, funzione della temperatura degli oli siliconici.

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

La potenza termica generata per effetto joule dalle resistenze (Q_1), che permette il raggiungimento e la stabilizzazione della temperatura prefissata, è regolata tramite un software di controllo che lavora sulla base di un algoritmo PID, che permette di controllarla istantaneamente. La potenza termica da asportare (Q_2), invece, viene regolata impostando la temperatura di "set point" della macchina frigorifera, all'interno della quale scorre il fluido termovettore (alcol etilico) che poi giunge all'interno del bagno termostatico, asportandogli calore.

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

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 = 0 \quad (19)$$

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

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

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

6.2 Il controllo PID.

Il controllo Proporzionale-Integrale-Derivativo, comunemente abbreviato come PID, è un sistema in retroazione negativa ampiamente impiegato nei sistemi di controllo. Grazie a un input che determina il valore attuale, è in grado di reagire a un eventuale errore positivo o negativo tendendo verso il valore 0. La reazione all'errore può essere regolata e ciò rende questo sistema molto versatile. Nonostante l'uscita venga influenzata da diversi ingressi, c'è un solo ingresso utilizzato per imporre all'uscita controllata l'andamento desiderato, e tale ingresso viene detto grandezza controllante o manipolata. La grandezza controllante viene generata, durante l'azione di controllo, da un opportuno dispositivo, il controllore; l'azione della grandezza controllante sul processo avviene invece attraverso gli attuatori a sua disposizione.

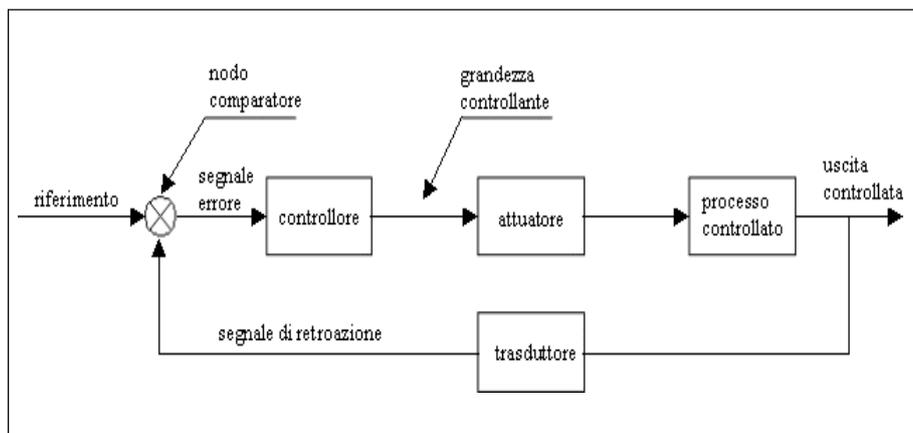


Figura 6.1 Controllo PID.

Il PID regola l'uscita in base a:

- il valore del segnale di errore (azione proporzionale);
- i valori passati del segnale di errore (azione integrale);

- quanto velocemente il segnale di errore varia (azione derivativa).

La legge di controllo dei PID può essere scritta come:

$$u(t) = K_p e(t) + K_I \int_0^t e(\tau) d\tau + K_d \frac{de(t)}{dt} \quad (20)$$

Dove:

K_p è il guadagno proporzionale, K_d è il guadagno derivato, K_I è il guadagno integrale.

1) Azione proporzionale

L'azione di controllo è semplicemente proporzionale all'errore tra il valore di riferimento e la variabile da controllare; la sola grandezza controllante può essere scritta come:

$$u(t) = K_p e(t) \quad (21)$$

Ciò significa che maggiore sarà l'errore $e(t)$ all'ingresso del controllore, maggiore sarà l'azione di controllo svolta dallo stesso regolatore. Un controllo puramente proporzionale è utilizzato solo in processi asintoticamente stabili.

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

$$X_p = 1/K_p \quad (22)$$

Di conseguenza un valore molto piccolo della banda proporzionale riduce l'errore a regime permanente ma rende la variabile controllata

molto instabile, cioè può innescare un aumento delle oscillazioni dovute ai transitori.

2) Azione integrale

Ha il compito di far sì che a regime la variabile controllata assuma il valore di set-point.

L'azione integrale può essere vista come un dispositivo per l'azzeramento dell'errore a regime introdotto dall'azione proporzionale. Anche l'azione integrale può essere usata da sola ed in tal caso la grandezza controllante assume la forma:

$$u(t) = K_I \int_0^t e(\tau) d\tau \quad (23)$$

Ciò vuol dire che il segnale in uscita è proporzionale, secondo il coefficiente K_i detto guadagno integrale, all'integrale nel tempo del segnale errore e dipende quindi dall'andamento nel tempo della funzione errore, non dal suo valore puntuale.

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

3) Azione derivata

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

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

La variabile controllata in questo caso diventa:

$$u(t) = K_d \frac{de(t)}{dt} \quad (24)$$

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

Un valore del tempo derivativo troppo elevato implica un'azione derivativa molto energica causando pendolazioni nell'andamento della variabile controllata, un valore troppo basso significa invece un'azione di controllo troppo debole che non porta vantaggi apprezzabili. L'azione derivativa, perciò, permette di ridurre il tempo per la stabilizzazione della temperatura, andando ad agire sull'azione integrale, regolando la potenza da fornire in modo da non raggiungere valori di temperatura superiori a quella di set point.

Non sempre i controllori hanno bisogno dell'azione derivata; si hanno spesso semplici controllori P o PI. I controllori ad azione derivata, infatti, presentano l'inconveniente di amplificare i segnali con contenuto armonico a frequenze elevate, che tipicamente caratterizza il rumore elettromagnetico sovrapposto al segnale utile. Ciò può introdurre un'instabilità nel sistema compromettendo la qualità del controllo.

L'apparato è influenzato da aspetti legati alle potenze elettriche e all'entità dell'agitazione del fluido termostatico, perciò i parametri PID, precedentemente visti, possono essere opportunamente variati al fine di ottenere una buona stabilizzazione della temperatura. Nel corso

delle prove, per il bagno caldo, sono stati scelti valori del PID pari a 5, 2 e 3.

6.3 Il software di gestione

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

Il linguaggio di programmazione usato in LabVIEW si distingue dai linguaggi tradizionali perché la sua sintassi non è scritta ma grafica, e per questa ragione viene chiamato G-Language (Graphic Language). LabVIEW conserva comunque molte similitudini con gli ambienti di programmazione tradizionali: presenta tutti i tipi di dati e gli operatori predefiniti di uso comune, permette di generare nuovi tipi di dati combinando tra loro i tipi di dati elementari e di controllare l'esecuzione dei programmi ricorrendo a strutture di controllo di flusso come ad esempio cicli e costrutti per l'esecuzione condizionale di codice.

Un programma o sottoprogramma G, denominato VI (Virtual Instrument), non esiste sotto forma di testo, ma può essere salvato solo come un file binario che può essere aperto e compilato solo da LabVIEW.

Un Virtual Instrument permette l'interazione tra calcolatore e strumentazione fornendo contemporaneamente all'utente un opportuno pannello frontale grafico per il dialogo con il VI stesso. In questo modo l'utente interagisce con un nuovo dispositivo (Instrument), costituito da calcolatore, interfacce, strumenti e

programma il quale presenta una realtà (Virtual) diversa dai singoli oggetti fisici che compongono il sistema stesso.

Un VI è composto da tre parti fondamentali:

- 1) Il pannello frontale (Front Panel) è la finestra che rappresenta l'interfaccia tra il programma e l'utilizzatore. Nel pannello frontale trovano posto tutti i controllori e gli indicatori dello strumento virtuale. Per controllore si intende una variabile di ingresso che può essere modificata agendo sul pannello frontale; per indicatore si intende una variabile di uscita il cui valore può essere modificato dal programma e non dall'utente. È possibile interagire con un Front Panel mediante tastiera o mouse, introducendo valori numerici o stringhe di caratteri, modificare lo stato di elementi grafici, come ad esempio manopole, bottoni e così via.
- 2) Il diagramma a blocchi funzionale (Block diagram) contiene il codice nella forma di diagramma a blocchi ed è costituito da: nodi, che sono degli elementi di elaborazione e collegamenti, che uniscono i nodi e permettono lo scambio di informazioni, le quali passano da un nodo all'altro del pannello frontale per mezzo dei connettori che uniscono i nodi stessi.
- 3) La coppia icona/connettore (Icon/connector) è il terzo elemento fondamentale di un programma LabVIEW. L'icona è un simbolo grafico di piccole dimensioni che rappresenta simbolicamente il VI stesso e che permette di trasformare il programma in un oggetto. Il connettore stabilisce la corrispondenza tra aree dell'icona e controllori/indicatori del pannello frontale.

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



Figura 6.2 Interfaccia del software di gestione LabVIEW.

Le due finestre principali al centro presentano un grafico, aggiornato in tempo reale, dell'andamento delle temperature rilevate dalle due sonde. La finestra più in basso delle due mostra la temperatura rilevata dalla sonda di misura, posta vicino alla cella di misura, oltre che l'andamento della temperatura media di misura calcolata su un certo numero di misure regolabili dall'utente; quella più in alto mostra la temperatura rilevata dalla sonda di controllo, posta in prossimità degli scambiatori. A sinistra c'è la parte dedicata al controllo PID, dove l'utente può impostare la temperatura di "set point" desiderata oltre che modificare i parametri PID. È presente inoltre un indicatore di potenza percentuale calcolata in base alla tensione inviata al gruppo di potenza, anch'essa indicata. Infine la sezione in basso a sinistra dà informazioni circa la differenza istantanea tra la temperatura di

controllo e la temperatura di misura e tra la temperatura di misura e il suo valore medio calcolato.

Gli elementi fondamentali del programma sono:

- Un ciclo While per ripetere la parte del diagramma a blocchi in esso racchiusa, fino a che il terminale condizionale connesso con il pulsante di stop del front panel non cambi il proprio valore da vero a falso.
- Una struttura case numerica che fa girare i blocchi contenuti nelle diverse sequenze, uno di seguito all'altro, in ordine numerico crescente: 0, 1, 2, 3.
- Il sub VI "GPIB write.vi" che invia al ponte termometrico un messaggio sotto forma di stringa.
- Il sub VI "GPIB read.vi" che legge il messaggio stringa proveniente dal ponte termometrico.
- Il sub VI "Scan from string.vi" per estrarre informazioni dalla stringa ricevuta dallo strumento.
- Il sub VI "Wait until next ms multiple.vi" che ritarda il passaggio della sequenza successiva.
- Il sub VI "GPIB status.vi" che mostra lo stato dello strumento connesso (errore o funzionamento corretto).
- Il sub VI "PID.vi" che in funzione dei parametri PB, RT, DT (proportional band, reset time, derive time) genera un segnale (output) secondo il metodo PID;
- Il sub VI "AO update channel.vi" che invia il segnale analogico al canale di uscita.

- Il sub VI “Recent history buffer (DBL) - controllo.vi” che memorizza in un buffer circolare le ultime letture fatte dalla sonda termometrica di controllo.
- Il sub VI “Recent history buffer (DBL) - misura.vi” che memorizza in un buffer circolare le ultime letture fatte dalla sonda termometrica di misura.

6.4 La misura della pressione.

Come è stato detto in precedenza, l'apparato sperimentale utilizzato in laboratorio è del tipo a volume costante ed è costituito essenzialmente da una cella sferica di volume noto in cui viene introdotto il fluido (puro o miscela) da testare. L'intero sistema di misura permette di determinare il valore di pressione all'interno della cella di misura in condizioni di equilibrio termodinamico. La cella di misura, realizzata in acciaio inossidabile AISI 304L, è di forma sferica ed è stata ottenuta saldando due calotte sferiche. Si è scelta una forma sferica, rispetto ad altre geometrie, per via della sua simmetria che permette una facile valutazione dei coefficienti di distorsione del volume, in funzione della temperatura e della pressione, che compaiono negli algoritmi delle correzioni da apportare al volume utile nella valutazione delle incertezze.

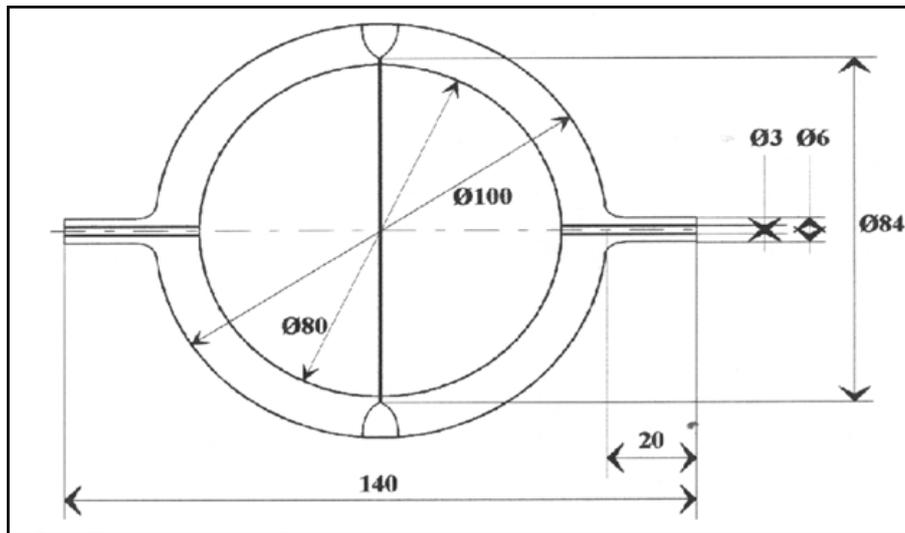


Figura 6.3 Cella sferica di misura.

Essa è connessa ad un sistema di rilevazione della pressione, la cui misura viene effettuata in condizioni di perfetto equilibrio termodinamico. Una volta raggiunto l'equilibrio termodinamico si determina il valore di pressione esercitato da quel dato volume di gas quando si trova ad una ben determinata temperatura. All'interno della cella la pressione non è assoluta ma relativa, in quanto lo strumento che la misura è un manometro differenziale. A questa poi si dovrà aggiungere la quantità di pressione atmosferica, costantemente monitorata da un altro manometro, per ottenere il corrispondente valore di pressione assoluta.



Figura 6.4 Misuratore di pressione relativa.



Figura 6.5 Misuratore di pressione atmosferica.

La cella è collegata ad un trasduttore di pressione differenziale mod. 2413 della Ruska Instrument Corporation di Houston, Texas.

Il trasduttore ha all'interno due camere, in pressione, separate da un sottile diaframma del diametro di circa 5 cm con uno spessore di 25 μm . Una camera è collegata direttamente con la cella di misura, perciò, durante le operazioni di misura si trova alla pressione della miscela di fluidi frigorigeni; l'altra camera, invece, è collegata al sistema di rilevazione della pressione e, durante le operazioni di misura, si trova alla pressione dell'azoto presente nel sistema. L'effetto della differenza di pressione tra le due camere è quello di deflettere il diaframma senza però raggiungere stati tensionali troppo elevati.

Nella parte centrale della superficie del diaframma è posizionato un sottile stelo recante un'ancoretta ferromagnetica che funge da nucleo centrale di un piccolo trasformatore differenziale (LVDT). Tale stelo è posizionato sulla faccia di riferimento sulla quale agisce l'azoto, mentre la faccia del diaframma sulla quale agisce la miscela di fluidi frigorigeni è denominata faccia campione. Il trasformatore

differenziale percepisce la deflessione del diaframma dalla posizione neutra e tale deflessione è convertita in un segnale di tensione che viene inviato all' indicatore di zero mod. – 711 della Ruska Instruments Corporation.

Il flusso di azoto nella camera di riferimento viene regolato attraverso un gruppo di valvole, di immissione e d'estrazione, e tale regolazione può essere fatta in maniera automatica o manuale. Nel primo caso, che rende l'operazione più semplice e rapida, sono attive due valvole, del gruppo automatico di immissione e di estrazione, comandate da un attuatore che riceve segnali direttamente dall'indicatore di zero; nel caso invece di regolazione manuale è l'operatore, che attraverso le valvole manuali, deve adattare la pressione di riferimento dell'azoto a quella del gas presente nella cella di misura. Nel nostro caso è stata sempre effettuata una regolazione manuale della pressione.

Il trasduttore di pressione, durante le operazioni di misura, non può essere sottoposto a forti pressioni differenziali (>10 bar), poiché il diaframma potrebbe deformarsi plasticamente. La ricerca dell'equilibrio tra le due pressioni, infatti, corrisponde ad una posizione del diaframma non deformato e tale posizione garantisce la non variabilità del volume della cella.

Il trasduttore di pressione è utilizzato in coppia con l'indicatore di zero come "null detector": lo spostamento e la direzione dell'ago dell'indicatore di zero sul display analogico è proporzionale alla differenza di pressione tra il lato di riferimento e quello campione, ed avviene in una o nell'altra direzione, a seconda del verso della

deflessione del diaframma. consentendo quindi la regolazione manuale o automatica della pressione dell'azoto sul lato di riferimento. L'operazione di taratura, effettuata in laboratorio, ha permesso di determinare lo zero dello strumento nelle diverse condizioni di pressione e temperatura alle quali esso si può trovare ad operare.

La geometria del trasduttore e, di conseguenza, la posizione del diaframma sono infatti suscettibili alle variazioni della temperatura e della pressione agente nelle due camere.

Il circuito dell'indicatore di zero ha un'uscita analogica che fornisce un segnale variabile tra $-0,75$ e $+0,75$ VDC in funzione della deflessione del diaframma. Il segnale dell'indicatore viene quindi inviato al gruppo automatico di immissione e regolazione, precisamente a due regolatori elettronici del tipo on/off che accettano in ingresso segnali in tensione da 0 a 10V e agendo sulle bobine di due elettrovalvole a tre vie normalmente chiuse, comandano le valvole elettropneumatiche di immissione e scarico a due vie che normalmente rimangono chiuse. Queste sono a tenuta premistoppa a soffietto, alimentate da una linea ad aria compressa di $7 \div 8$ bar.

La valvola di immissione si apre non appena il segnale proveniente dall'indicatore di zero supera il valore impostato di $+0,4$ VDC, portando così l'azoto sulla faccia di riferimento del diaframma, mentre la valvola di scarico si apre, scaricando il gas di riferimento in atmosfera, quando il segnale proveniente dall'indicatore scende al di sotto del valore $-0,4$ VDC.

I valori di soglia scelti impediscono alla pressione differenziale di assumere valori superiori a 2 bar, preservando in tal modo il diaframma da indesiderate deformazioni plastiche.

A monte della valvola d'immissione è presente un serbatoio di accumulo di azoto, per la fornitura del suddetto gas anche durante le operazioni di regolazione nei momenti critici, mentre a valle della valvola di scarico è possibile mettere in comunicazione un sistema di vuoto composto da un serbatoio e da una pompa rotativa per il vuoto.

In questo modo si possono ottenere, sul lato di riferimento, anche pressioni molto basse consentendo così di eseguire misurazioni anche a basse temperature per le quali le pressioni assolute sono spesso inferiori a quella ambiente. In seguito alla stabilizzazione della temperatura nel bagno termostatico e una volta raggiunto l'equilibrio tra la pressione sul lato di riferimento e quella sul lato di misura, si procede con la lettura della pressione: questa viene visualizzata su un manometro elettronico a tubo di Bourdon (fondo scala 100 bar) con poca risoluzione e accuratezza. In seguito, in base al valore letto sul manometro elettronico, viene scelto uno strumento più preciso sul quale effettuare la lettura definitiva.

Gli strumenti a disposizione sono: un manometro digitale a cilindro vibrante della Ruska (fondo scala 130 kPa) in grado, oltre a rilevare le pressioni al di sotto dei 130 kPa nel circuito di riferimento, dopo aver fatto il vuoto nel circuito stesso, di rilevare la pressione atmosferica in seguito all'apertura di una valvola di ventilazione che lo mette in comunicazione con l'ambiente;

un manometro a peso morto della Ruska mod. 2465 per pressioni maggiori di 130 kPa o in alternativa un misuratore di pressione a tubo di Bourdon della Ruska mod. 7000 (fondo scala 60 bar) con risoluzione di 0,01 kPa che consente misure più pratiche e veloci.

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

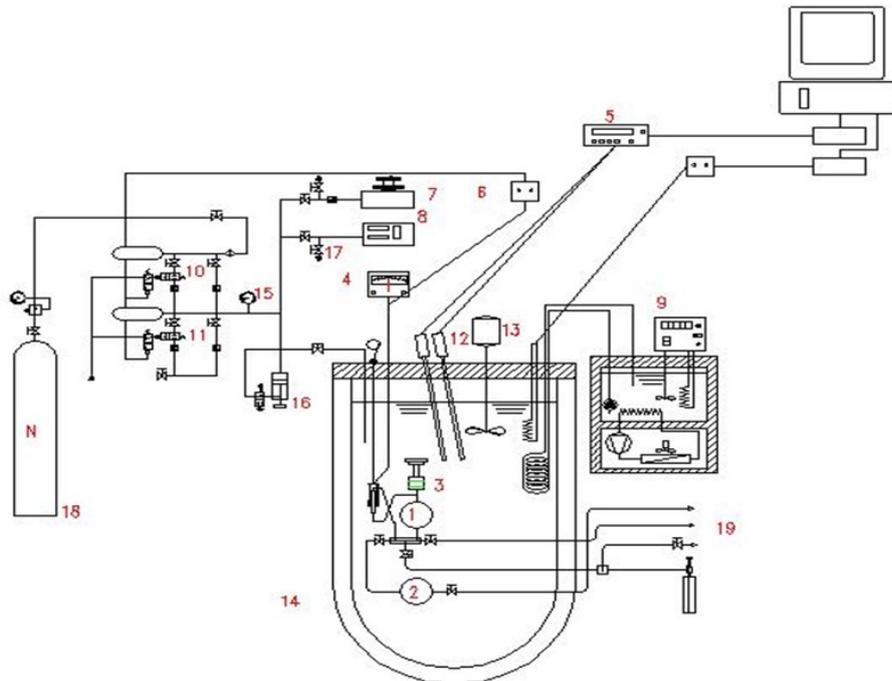


Figura 6.6 Schema dell'apparato.

Gli elementi presenti in figura sono qui elencati:

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

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

6.5 L'accuratezza del sistema di misura.

L'accuratezza complessiva della misura di pressione dipende dall'incertezza caratteristica di ogni elemento che costituisce la catena di misura della pressione.

Utilizzando il banco a pesi si ottiene che l'incertezza dichiarata dal costruttore del trasduttore di pressione, dopo aver fatto una calibrazione solamente in pressione per correggerne la deriva dallo zero, risulta essere di 0.01 PSI, ovvero di circa 68 Pa.

Effettuando anche una calibrazione in temperatura sarebbe possibile ridurre ulteriormente tale valore. L'incertezza dichiarata relativa al banco a pesi è mostrata nella tabella sottostante:

Strumento	Campo di misura	Incertezza
Manometro a cilindro vibrante	0 ÷ 130 kPa ass.	≤ 26 Pa
Banco a pesi	1 ÷ 7 bar ass.	≤ 100 Pa
	7 ÷ 21 bar ass.	≤ 200 Pa
	oltre 21 bar ass.	≤ 0.01% lettura

Tabella 6.1 Incertezza della misura di pressione con il banco a pesi

La pressione ambiente è letta con il manometro a cilindro vibrante. Ha un fondo scala di 130 kPa assoluti e l'incertezza è stata dichiarata pari allo 0.02% del fondo scala, corrispondente a 26 Pa.

L'incertezza complessiva della misura con questo sistema si ottiene valutando, in ogni campo di pressione, i contributi delle tre componenti e combinandoli con il metodo statistico RSS. Si ottengono così i risultati riassunti nella seguente tabella:

Strumento	Campo di misura	Incertezza
Manometro a cilindro vibrante	0 ÷ 130 kPa ass.	≤ 26 Pa
Banco a pesi	1 ÷ 7 bar ass.	≤ 100 Pa
	7 ÷ 21 bar ass.	≤ 200 Pa
	oltre 21 bar ass.	≤ 0.01% lettura

Tabella 6.2 Incertezza della misura di pressione con il banco a pesi

Tranne che per pressioni inferiori a 130 kPa per le quali le misure hanno un'incertezza complessiva inferiore ai 26 Pa, per pressioni superiori a tale valore l'incertezza complessiva può essere stimata, con buona approssimazione, all'interno dei 100 Pa per pressioni inferiori ai 7bar, entro i 200 Pa per pressioni comprese tra 7 e 21 bar e inferiori allo 0,01 % della lettura per pressioni maggiori. Utilizzando invece, al posto del banco pesi, l'indicatore digitale di pressione a tubo Bourdon

della Ruska mod. 7000, si ottiene per l'incertezza che, la casa costruttrice ha dichiarato per il manometro digitale un'incertezza pari allo 0,003% del fondo scala: essendo quest'ultimo pari a 6000 kPa si ottiene una incertezza pari a 180 Pa; per il trasduttore di pressione e il manometro a cilindro vibrante vale quanto detto prima. In questa seconda configurazione la combinazione delle incertezze degli elementi componenti con il metodo RSS, fornisce un'incertezza complessiva pari a 194 Pa.

In tabella 11 vengono riassunte le incertezze delle misure effettuate con il manometro digitale:

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

Tabella 3.3 Incertezza della misura di pressione con l'indicatore digitale di pressione a tubo di Bourdon.

6.6 Calibrazione del misuratore di pressione.

Il processo di calibrazione è stato effettuato senza nessun gas di riferimento all'interno della cella di misura e senza l'aiuto di azoto per il calcolo della misura della pressione differenziale.

È stato scelto un sistema aria/aria, mantenendo a contatto con l'ambiente esterno l'impianto dell'azoto e quello di carica dell'apparato isocorico, e ricavando il valore del digit Z del misuratore di pressione differenziale in grado di indicare l'equilibrio di pressione fra la parte superiore e quella inferiore della membrana presente nel

trasduttore, cioè in grado di portare la lancetta del misuratore sul valore di zero.

Durante il processo di calibrazione aria/aria, si è agito sulle valvole per ottenere una conformazione di impianto rispondente alle nostre esigenze.

La figura 6.7 sottostante mostra come è stato regolato l'impianto per la calibrazione.



Figura 6.7 Schema degli organi per la calibrazione.

La valvola 1, che mette in comunicazione l'impianto dell'azoto e il misuratore di pressione differenziale, è stata lasciata aperta. A questo punto si può agire in due modi diversi: si può aprire il rubinetto 2, in modo che la zona nella quale si trova il sensore di pressione (3) venga a contatto con l'ambiente esterno e quindi risenta della pressione atmosferica; in alternativa è possibile aprire la valvola 4, che è proprio quella deputata allo scarico in atmosfera dell'azoto, in modo che il circuito si riempia di aria.

Ovviamente, questa operazione va effettuata intercettando l'azoto a monte del circuito (valvola 5), altrimenti si avrebbe solo la dispersione del gas nel laboratorio. In questo modo, mantenendo aperti sia l'impianto di carica dell'isocorico che quello di adduzione dell'azoto, la sfera di misura è stata riempita completamente dall'aria esterna. A questo punto, fissando la temperatura dell'intero apparato, è stato possibile regolare il valore del digit Z presente sul misuratore. (Figura 6.8)

Attraverso la manopola nera a sinistra, si porta l'ago in posizione zero. Il processo di calibrazione è stato ripetuto per tutto il range di temperature tipiche coperto dalle prove sperimentali ($-50^{\circ}\text{C} \div 102^{\circ}\text{C}$).



Figura 6.8 Particolare del misuratore di pressione differenziale.

È stata poi effettuata un'interpolazione dei punti tramite il programma TableCurve 2d, specifico per il calcolo matematico. La funzione di interpolazione scelta è stata di tipo polinomiale con esponente pari, visto l'andamento simile ad una parabola dei grafici di Z.

Alla fine i risultati ottenuti alle diverse temperature sono quelli riportati nella tabella sottostante.

T media °C	Digit Z	T media °C	Digit Z	T media °C	Digit Z
-50	1.55	0	2.18	50	3.78
-49	1.56	1	2.20	51	3.82
-48	1.57	2	2.23	52	3.87
-47	1.59	3	2.25	53	3.91
-46	1.60	4	2.27	54	3.96
-45	1.61	5	2.30	55	4.01
-44	1.62	6	2.32	56	4.06
-43	1.63	7	2.35	57	4.12
-42	1.63	8	2.38	58	4.17
-41	1.64	9	2.40	59	4.23
-40	1.65	10	2.43	60	4.28
-39	1.66	11	2.46	61	4.34
-38	1.67	12	2.48	62	4.40
-37	1.67	13	2.51	63	4.47
-36	1.68	14	2.54	64	4.53
-35	1.69	15	2.57	65	4.60
-34	1.70	16	2.59	66	4.67
-33	1.70	17	2.62	67	4.74
-32	1.71	18	2.65	68	4.82
-31	1.72	19	2.68	69	4.89
-30	1.73	20	2.71	70	4.97
-29	1.74	21	2.74	71	5.06
-28	1.75	22	2.77	72	5.14
-27	1.76	23	2.80	73	5.24
-26	1.76	24	2.83	74	5.33
-25	1.77	25	2.86	75	5.43
-24	1.78	26	2.90	76	5.53
-23	1.80	27	2.93	77	5.63
-22	1.81	28	2.96	78	5.74
-21	1.82	29	2.99	79	5.85
-20	1.83	30	3.03	80	5.97
-19	1.84	31	3.06	81	6.09
-18	1.85	32	3.09	82	6.22
-17	1.87	33	3.12	83	6.35
-16	1.88	34	3.16	84	6.49
-15	1.90	35	3.19	85	6.64
-14	1.91	36	3.23	86	6.78
-13	1.93	37	3.26	87	6.94
-12	1.95	38	3.30	88	7.10
-11	1.96	39	3.34	89	7.27
-10	1.98	40	3.37	90	7.44
-9	2.00	41	3.41	91	7.62
-8	2.02	42	3.45	92	7.81
-7	2.03	43	3.49	93	8.01
-6	2.05	44	3.52	94	8.21
-5	2.07	45	3.56	95	8.42
-4	2.09	46	3.60	96	8.64
-3	2.11	47	3.65	97	8.87
-2	2.14	48	3.69	98	9.11
-1	2.16	49	3.73	99	9.35
				100	9.61
				101	9.87
				102	10.15

Figura 6.9 Calibrazione indicatore di zero.

7. RISULTATI SPERIMENTALI.

Di seguito verranno riportati le procedure di carica dell'impianto e i dati sperimentali ottenuti per la miscela presa in esame: R32 + R1234ze(Z). Il lavoro di ricerca prevede l'analisi di quattro cariche portate a temperature che vanno dai -10°C ai 100°C. Inoltre sono indicate le deviazioni percentuali tra i dati sperimentali ottenuti dalle prove e i valori calcolati attraverso l'equazione di Peng- Robinson e il metodo Flash Method.

7.1 Carica dell'impianto.

In questo lavoro sperimentale il processo di carica riveste una particolare importanza dato che è necessario conoscere con elevata precisione quale sia la massa realmente inserita nella sfera dell'apparato isocorico. Per raggiungere il suddetto obiettivo si procede nel seguente modo:

1. La sfera viene portata a temperatura ambiente facendo scendere il bagno termostatico, così che non siano a contatto i due elementi (Figura 7.1);



Figura 7.1

2. Si effettua il vuoto nella bomboletta (**Figura 7.2**) che verrà utilizzata per il recupero del fluido intrappolato nei tubi capillari di collegamento tra la cella e le bombolette di carica, il vuoto viene effettuato attraverso una pompa (**Figura 7.3**) che viene lasciata accesa per circa 10 minuti;



Figura 7.2



Figura 7.3

3. Tutte le bombolette utilizzate, ossia quelle dei refrigeranti e quelle di recupero, vengono pesate con delle bilance di precisione (**Figura 7.4**) per poi appuntarne la massa;



Figura 7.4

4. Si connettono le bombolette di carica e di recupero e la pompa a vuoto alla cella sferica dell'apparato tramite la valvola V1 mediante un raccordo a T, quindi si procede effettuando il vuoto nella cella sferica e nei tubi capillari (**Figura 7.5**);



Figura 7.5

5. A questo punto la bomboletta di carica contenente il primo refrigerante da inserire viene aperta, mettendola in comunicazione con la sfera per permettere l'ingresso del refrigerante stesso, e quindi richiusa;
6. Si chiude la valvola V1;
7. Si riscalda il tubo capillare che collega il raccordo a T alla valvola V1 con una pistola termica, in modo da scaldare il fluido restante al suo interno; riaprendo la valvola V1 il restante entrerà nella cella sferica.;
8. Si chiude nuovamente la valvola V1;
9. Quindi, si procede con il recupero del fluido rimasto nei capillari. Si apre la bomboletta di vuoto e si scalda nuovamente il capillare per facilitare l'ingresso del refrigerante nella bomboletta;
10. Vengono ripesate le bombolette di carica e di recupero;
11. Si determinano la massa di refrigerante estratta dalla bomboletta di carica e la massa di refrigerante persa nella bomboletta di

12. recupero, sottraendo la massa delle bombolette prima e dopo la carica nell'apparato Si determinano la massa di refrigerante estratta dalla bomboletta di carica e la massa di refrigerante persa nella bomboletta di recupero, semplicemente sottraendo la massa delle bombolette prima e dopo la carica nell'apparato;
13. A questo punto si può calcolare la massa di refrigerante effettivamente caricato nella sfera come sottrazione tra la massa estratta dalla bomboletta del refrigerante e la massa della bomboletta di recupero;
14. Per verificare se la massa calcolata con il procedimento appena descritto sia effettivamente quella entrata nella sfera, si compie una misurazione della pressione ad una qualsiasi temperatura e questi valori vengono utilizzati nel programma REFPROP per calcolare la densità in quelle condizioni. Si fa salire la macchina e la si avvia, impostando su LabVIEW una specifica temperatura e aspettando circa un'ora e mezza che la pressione si stabilizzi. Conoscendo il volume della sfera, si ricava la densità dalla massa calcolata mediante la differenza di peso delle due bombolette e la si confronta con la densità ottenuta da REFPROP, verificando che la differenza tra le due densità sia al massimo di $\pm 0,03\text{g}$. Nel caso venga riscontrata una differenza superiore a tale valore, si ripete dall'inizio la procedura di carica;
15. Dopo tale verifica si può passare alla carica nella sfera del secondo fluido refrigerante.

16. La procedura è la stessa descritta per caricare l'HFO, solo che in questo caso non viene effettuata la verifica con REFPROP.

Maggiore è la precisione della misura del peso delle bombolette e minore sarà l'errore.

7.2 Cariche.

Di seguito verranno riportate le tabelle riassuntive dei valori delle masse ottenute nella procedura di carica per entrambe le prove.

Cariche di R1234ze(Z) con relative modifiche mediante il programma REFPROP:

	Peso bomb. HFO iniziale [g]	Peso bomb. HFO finale [g]	Peso bomb. recupero iniziale [g]	Peso bomb. recupero finale [g]	Massa effettiva [g]	Massa REFPROP [g]	Densità REFPROP [g/dm ³]	Deviazioni in massa [g]
Car. 1	197.1517	176.0838	186.3922	187.811	19.6491	0	-	-19.6491
Car. 2	181.9355	176.5103	184	185.2886	4.059	4.0562	14.798	-0.0028
Car. 3	177.1277	175.2197	186.3962	186.4714	1.8328	1.8226	6.6559	-0.0101
Car. 4	178.2092	176.072	186.3995	186.485	2.0517	2.0492	7.4848	-0.0025

Tabella 7.1 Cariche di HFO.

La deviazione in massa nella tabella appena descritta, rappresenta la differenza tra la massa teorica (derivante dalla

densità calcolata dal programma REFPROP) e la massa effettiva (calcolata mediante la pesata delle bombolette). Nella prima carica il valore della massa REFPROP è 0 perché abbiamo misurato i punti soltanto in bifase e non in surriscaldato; stesso discorso per la densità REFPROP. Per ogni prova è stato verificato che la massa calcolata corrisponda a quella effettivamente caricata. La deviazione tra le masse risulta essere prossima allo zero ciò è dovuto all'incertezza della bilancia.

- Cariche di R32

	Peso bomb. R32 iniziale [g]	Peso bomb. R32 finale [g]	Peso bomb. rec. iniziale [g]	Peso bomb. rec. finale [g]	Massa effettiva [g]
Car. 1	212.6397	211.6996	186.3957	186.4806	0.8552
Car. 2	192.137	184.187	183.9863	184.4596	7.4767
Car. 3	215.2139	213.0173	186.3925	186.514	2.0751
Car. 4	190.503	181.9692	186.4131	186.8273	8.1813

Tabella 7.2 Cariche di R32.

- Miscela finale

	Massa caricata HFO [g]	Massa caricata R32 [g]	Totale [g]
Carica 1	19.6491	0.8552	20.5043
Carica 2	4.059	7.4767	11.5357
Carica 3	1.8328	2.0751	3.9079
Carica 4	2.0517	8.1813	10.233

Tabella 7.3 Cariche totali.

7.3 Dati sperimentali

Di seguito vengono riportati tutti i dati sperimentali di pressione e temperatura, insieme ai valori relativi alle concentrazioni molari, di ciascuna delle sei cariche studiate della miscela binaria.

• 1[^] concentrazione

	R32	HFO	tot
MASSA [g]	0.8552	19.6491	20.5043
PESO MOLARE [g/mol]	52.024	114.04	-
N° MOLLI [mol]	0.01644	0.1723	0.18874
FRAZ. MOLARE	8.7097	91.2903	100
FRAZ. MASSICIA	4.1708	95.8291	100

Tabella 7.4 Frazioni massica e molare della 1[^]concentrazione.

T[°C]	T [K]	P.atm [kPa]	P.rel [kPa]	P.ass [kPa]
-10	263,15	79.5	0	79.5
-5	268,15	94.9	0	94.9
0	273,15	99.9	12.8	112.8
5	278,15	100.1	33.2	133.2
10	283,15	100.1	56.2	156.3
15	288,15	100.2	82.4	182.6
20	293,15	100.3	111.7	212.1
25	298,15	100.9	144.7	245.5
30	303,15	100.8	182.3	283.1
35	308,15	99	228.6	327.5
40	313,15	99.3	274.5	373.9
45	318,15	100.4	325.5	425.9
50	323,15	100.3	383.3	483.6
55	328,15	100.3	447.4	547.7
60	333,15	100.3	517.9	618.2
65	338,15	99.5	596.9	696.4
70	343,15	99.3	682	781.3
75	348,15	99.2	775.9	875
80	353,15	99.2	877.4	976.6
85	358,15	99.6	988.6	1088.2
90	363,15	99.5	1108.4	1207.8
95	368,15	99.4	1235.7	1335
100	373,15	99.2	1348.4	1447.6

Tabella 7.5 Valori sperimentali di pressione e temperatura 1[^]concentrazione.

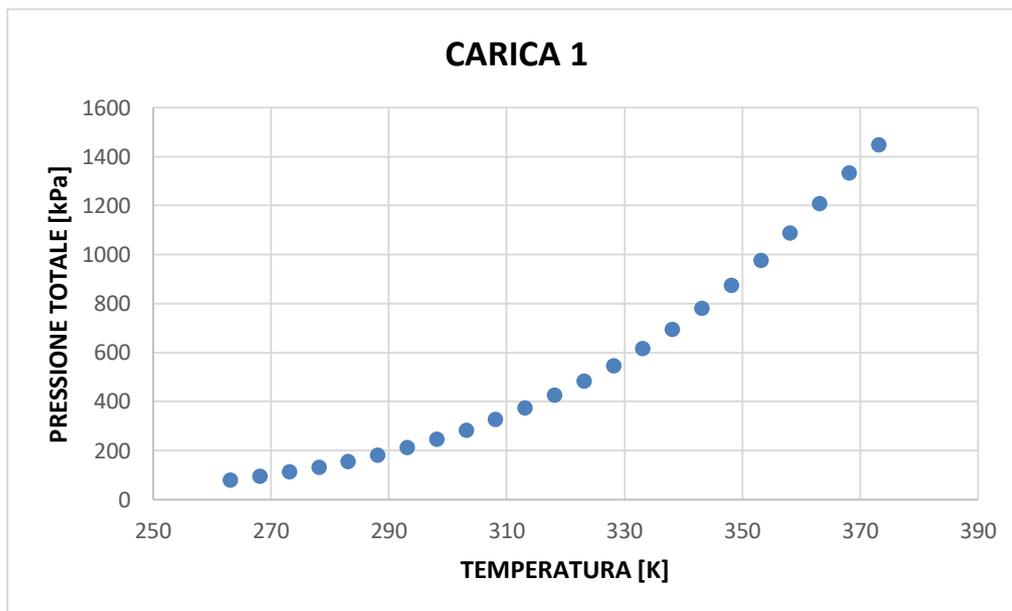


Figura 7.6 Rappresentazione grafica dei dati sperimentali relativi alla 1^a carica.

- 2[^] concentrazione

	R32	HFO	tot
MASSA [g]	7.4767	4.059	11.5357
PESO MOLARE [g/mol]	52,024	114,040	/
N° MOLI [mol]	0.14372	0.03559	0.17931
FRAZ. MOLARE	80.1500	19.8499	100
FRAZ. MASSICIA	64.8136	35.1864	100

Tabella 7.6 Frazione massica e molare della 2[^]concentrazione.

T[°C]	T [K]	P.atm [kPa]	P.rel [kPa]	P.ass [kPa]
-10	263,15	100,1	336,7	436,8
-5	268,15	100,5	397,6	498,1
0	273,15	100,5	467,8	568,3
5	278,15	100,8	544,1	644,9
10	283,15	100,8	623,7	724,5
15	288,15	100,7	706,6	807,4
20	293,15	100,6	792	892,7
25	298,15	100,6	877,4	978,1
30	303,15	101	964,4	1065,5
35	308,15	101,1	1052,5	1153,6
40	313,15	101	1139,7	1240,7
45	318,15	100,8	1233	1333,8
50	323,15	100,7	1310,2	1410,9
55	328,15	99,4	1350,7	1450,1
60	333,15	99,2	1386	1485,1
65	338,15	99,1	1420,8	1519,8
70	343,15	98,9	1455,1	1554,1
75	348,15	98,9	1488,9	1587,9
80	353,15	98,8	1522,5	1621,4
85	358,15	98,8	1555,8	1654,6
90	363,15	99,8	1587,9	1687,8
95	368,15	99,9	1620,5	1720,4
100	373,15	99,9	1652,9	1752,8

Tabella 7.7 Valori sperimentali di pressione e temperatura 2[^]concentrazione.

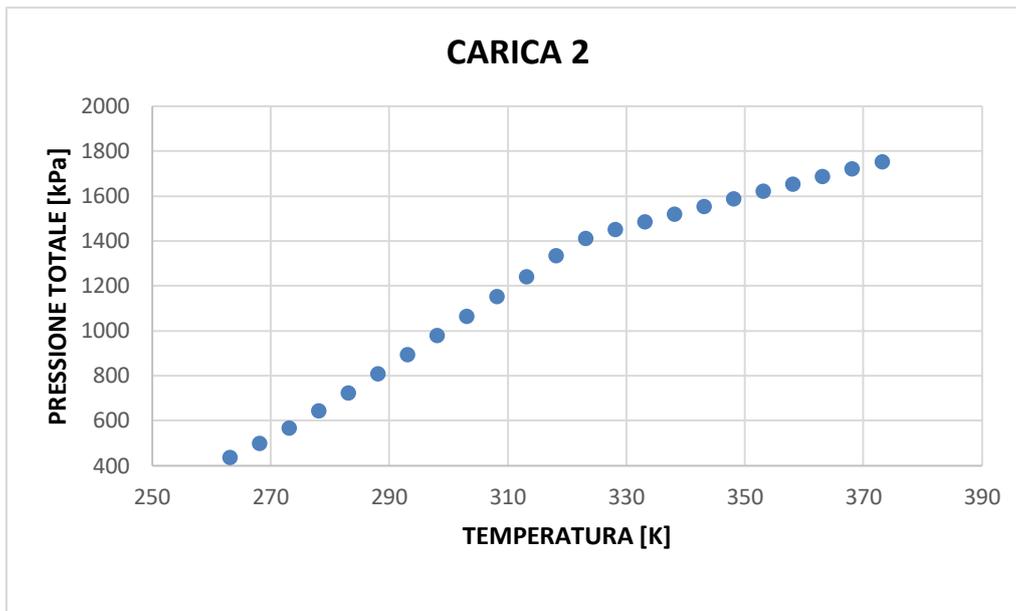


Figura 7.7 Rappresentazione grafica dei dati sperimentali relativi alla 2^a carica.

• 3[^] concentrazione

	R32	HFO	tot
MASSA [g]	2.0751	1.8328	3.9079
PESO MOLARE [g/mol]	52.024	114.04	-
N° MOLLI [mol]	0.03989	0.01607	0.05596
FRAZ. MOLARE	71.2797	28.7203	100
FRAZ. MASSICIA	53.1001	46.8998	100

Tabella 7.8 Frazioni massica e molare della 3[^]concentrazione.

T[°C]	T [K]	P.atm [kPa]	P.rel [kPa]	P.ass [kPa]
-10	263,15	98,9	165,9	264,8
-5	268,15	99,2	191,4	290,6
0	273,15	99,3	217,8	317,1
5	278,15	99,3	246,4	345,7
10	283,15	99,3	278,9	378,2
15	288,15	99,8	311,0	410,9
20	293,15	99,4	346,2	445,7
25	298,15	99,4	361	460,5
30	303,15	99,4	371	470,4
35	308,15	98,2	382	480,3
40	313,15	99,5	390,2	489,7
45	318,15	99,4	399,7	499,2
50	323,15	99,6	409,2	508,8
55	328,15	98,3	419,8	518,1
60	333,15	98,4	429	527,5
65	338,15	98,4	438,2	536,7
70	343,15	98,5	447,4	546
75	348,15	98,5	456,6	555,2
80	353,15	98,5	465,8	564,3
85	358,15	98,5	474,9	573,5
90	363,15	98,5	484	582,5
95	368,15	98,5	493,1	591,7
100	373,15	98,5	502	600,6

Tabella 7.9 Valori sperimentali di pressione e temperatura 3[^]concentrazione.

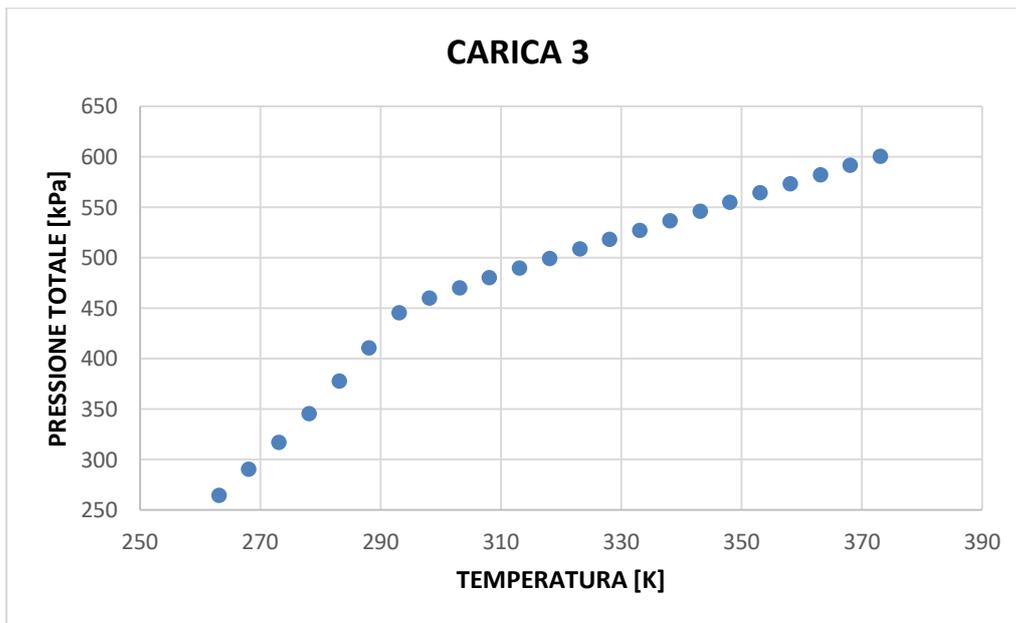


Figura 7.8 Rappresentazione grafica dei dati sperimentali relativi alla 3^a carica.

• 4[^] concentrazione

	R32	HFO	tot
MASSA [g]	8.1813	2.0517	10.233
PESO MOLARE [g/mol]	52.024	114.04	-
N° MOLLI [mol]	0.15726	0.01799	0.17525
FRAZ. MOLARE	89.7341	10.2659	100
FRAZ. MASSICIA	79.9502	20.0498	100

Tabella 7.10 Frazioni massica e molare della 4[^]concentrazione.

T[°C]	T [K]	P.atm [kPa]	P.rel [kPa]	P.ass [kPa]
-10	263,15	98,8	401,8	500,6
-5	268,15	99	480,8	579,8
0	273,15	99,1	564,6	663,7
5	278,15	99,2	655,3	754,5
10	283,15	99,3	752,3	851,7
15	288,15	99,4	850,3	949,7
20	293,15	99,5	947,3	1046,8
25	298,15	100	1044,9	1145
30	303,15	100	1136,4	1236,5
35	308,15	99,4	1219,3	1318,7
40	313,15	99,3	1258,7	1358,1
45	318,15	99,3	1293,6	1393
50	323,15	99,3	1327,9	1427,2
55	328,15	99,2	1361,2	1460,5
60	333,15	99,2	1394,2	1493,4
65	338,15	99,1	1426,8	1526,1
70	343,15	99,1	1459,2	1558,3
75	348,15	99,1	1491,3	1590,4
80	353,15	99	1522,1	1621,2
85	358,15	99	1554,8	1653,8
90	363,15	98,9	1586,1	1685,1
95	368,15	98,9	1617,3	1716,2
100	373,15	98,9	1648,3	1747,2

Tabella 7.11 Valori sperimentali di pressione e temperatura 4[^]concentrazione.

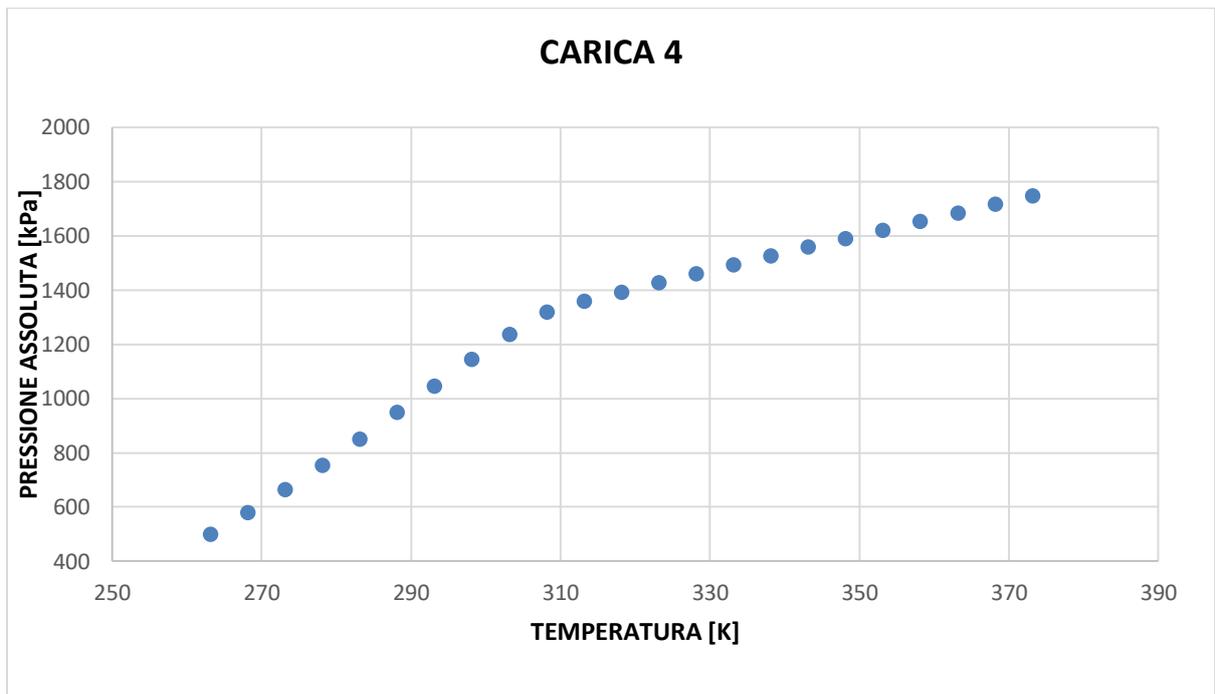


Figura 7.9 Rappresentazione grafica dei dati sperimentali relativi alla 4^a carica.

7.4 Analisi dei dati sperimentali

I dati ottenuti sperimentalmente nella regione bifase sono stati confrontati con i risultati ottenuti attraverso il modello del Flash Method, invece quelli misurati nella regione del vapore surriscaldato sono stati confrontati con i valori calcolati con l'equazione di Peng-Robinson.

7.5 Confronto dei dati con modello Flash Method

Il primo confronto riguarda il Flash Method dal quale ricaviamo i dati delle proprietà volumetriche, che derivano dall'equilibrio liquido-vapore. In questo modo sono stati ottenuti i valori sperimentali riportati nelle seguenti tabelle.

$$\text{DevP} = P_{\text{sper.}} - P_{\text{cal.}} \quad (25)$$

$$\text{RDevP} = [(P_{\text{sper.}} - P_{\text{cal.}}) / P_{\text{sper.}}] * 100 \quad (26)$$

• 1^concentrazione

T [K]	P _{exp} [kPa]	Z _{1exp}	P _{cal} [kPa]	DevP[kPa]	RDevP [kPa]	x _{1cal}	y _{1cal}
263,15	79,5	0,087097	79,4	0,04	0,1	0,066210112	0,47951632
268,15	94,8	0,087097	94,9	-0,07	0,1	0,064007928	0,45197453
273,15	112,7	0,087097	112,7	0,01	0,01	0,061786123	0,42488127
278,15	133,2	0,087097	133,1	0,1	0,1	0,059564836	0,39839675
283,15	156,3	0,087097	156,3	0,01	0,01	0,057362471	0,37266812
288,15	182,5	0,087097	182,6	-0,1	0,1	0,055195321	0,34782471
293,15	212,1	0,087097	212,4	-0,4	0,2	0,053077359	0,3239746
298,15	245,5	0,087097	246	-0,5	0,2	0,051020148	0,30120255
303,15	283,1	0,087097	283,8	-0,6	0,2	0,049032931	0,27956956
308,15	327,5	0,087097	326,1	1,4	0,4	0,047122748	0,25911342
313,15	373,8	0,087097	373,3	0,5	0,1	0,045294679	0,23985053
318,15	425,9	0,087097	425,8	0,1	0,01	0,043552081	0,22177825
323,15	483,5	0,087097	484,1	-0,5	0,1	0,041896854	0,20487767
328,15	547,7	0,087097	548,7	-1,02	0,1	0,040329715	0,18911662
333,15	618,1	0,087097	620	-1,8	0,3	0,038850446	0,17445251
338,15	696,4	0,087097	698,4	-2,1	0,3	0,037458134	0,16083504
343,15	781,3	0,087097	784,6	-3,3	0,4	0,036151388	0,14820859
348,15	875	0,087097	879,1	-4,04	0,5	0,034928536	0,13651423
353,15	976,5	0,087097	982,2	-5,6	0,6	0,033787811	0,12569145

Tabella 7.12 Valori sperimentali.

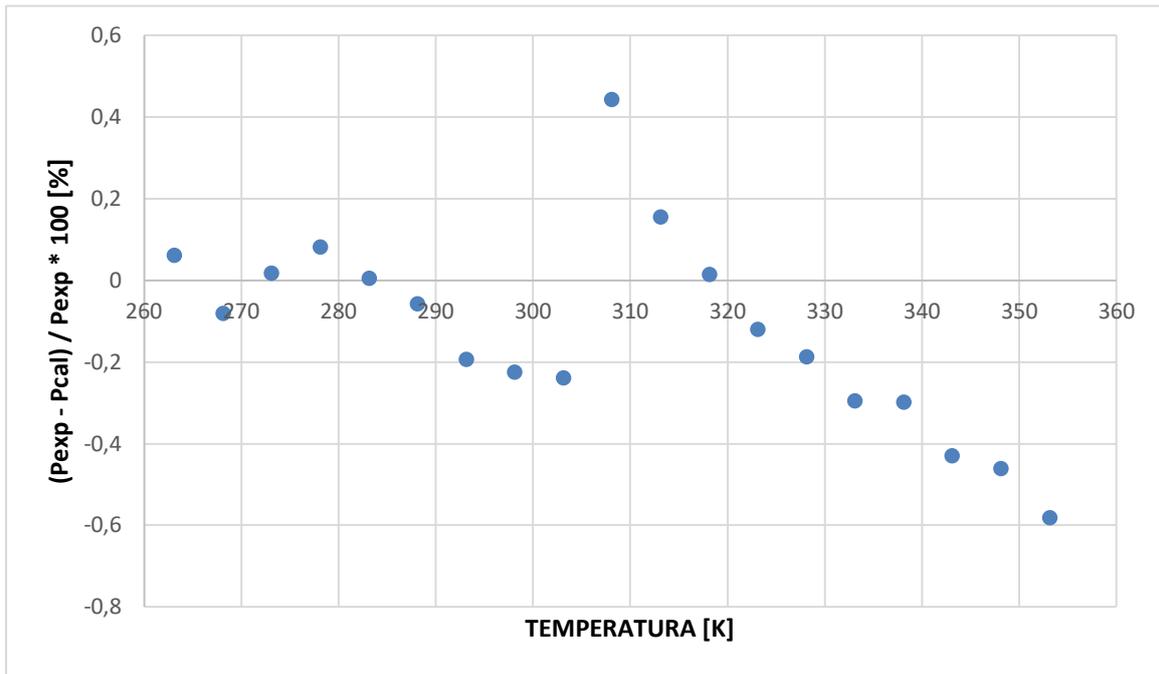


Figura 7.10 Rappresentazione grafica dei dati confrontati con il Flash Method relativi alla 1^a concentrazione.

- 2[^]concentrazione

T [K]	P _{exp} [kPa]	Z _{1exp}	P _{cal} [kPa]	DevP [kPa]	RDevP [kPa]	x _{1cal}	y _{1cal}
263,15	436,8	0,8015	432,5	4,3	0,9	0,725805058	0,96566481
268,15	498,1	0,8015	502,2	-4,1	0,8	0,710653557	0,96049791
273,15	568,3	0,8015	577,2	-8,8	1,5	0,693157577	0,95427428
278,15	644,9	0,8015	656,3	-11,3	1,7	0,673246859	0,94677736
283,15	724,5	0,8015	738,8	-14,2	1,9	0,651006979	0,93778374
288,15	807,4	0,8015	823,4	-16,1	1,9	0,6267158	0,92708584
293,15	892,7	0,8015	909,6	-16,8	1,8	0,600839338	0,91451732
298,15	978,1	0,8015	996,6	-18,5	1,8	0,573977609	0,89997391
303,15	1065,5	0,8015	1084,4	-18,9	1,7	0,546776261	0,88342298
308,15	1153,6	0,8015	1173,4	-19,7	1,7	0,519837057	0,86490078
313,15	1240,7	0,8015	1263,9	-23,1	1,8	0,493655608	0,8445012
318,15	1333,8	0,8015	1356,6	-22,8	1,7	0,468596086	0,82236135

Tabella 7.13 Valori sperimentali.

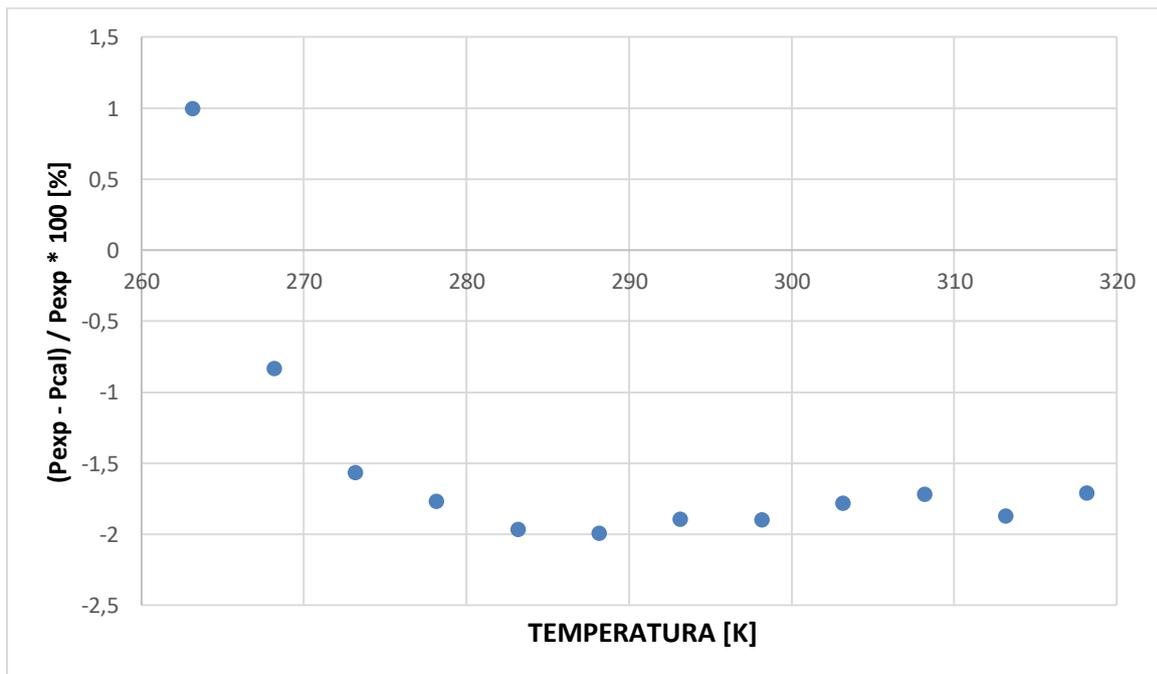


Figura 7.11 Rappresentazione grafica dei dati confrontati con il Flash Method relativi alla 2[^]concentrazione.

- 3[^]concentrazione

T [K]	P _{exp} [kPa]	Z _{1exp}	P _{cal} [kPa]	DevP [kPa]	RDevP [kPa]	x _{1cal}	y _{1cal}
263,15	264,8	0,712797	266,8	-2	0,7	0,414485052	0,89379868
268,15	290,6	0,712797	294	-3,3	1,1	0,38011193	0,87208948
273,15	317,1	0,712797	321,9	-4,7	1,5	0,34791272	0,84742245
278,15	345,7	0,712797	350,9	-5,2	1,5	0,318303581	0,81999444
283,15	378,2	0,712797	381,6	-3,3	0,8	0,291423852	0,79009707
288,15	410,9	0,712797	414,4	-3,4	0,8	0,267226906	0,75809538
293,15	445,7	0,712797	449,8	-4,1	0,9	0,245557346	0,72440581

Tabella 7.14 Valori sperimentali

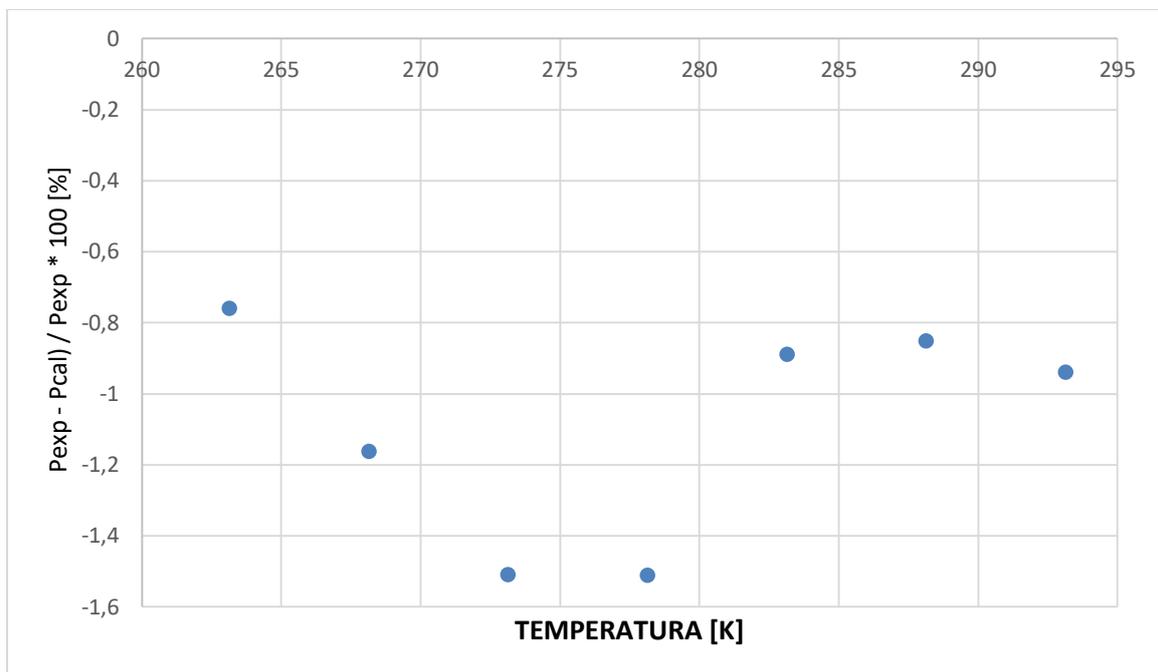


Figura 7.12 Rappresentazione grafica dei dati confrontati con il Flash Method relativi alla 3[^]concentrazione.

- 4[^]concentrazione

T [K]	P _{exp} [kPa]	Z _{1exp}	P _{cal} [kPa]	DevP [kPa]	RDevP [kPa]	x _{1cal}	y _{1cal}
263,15	500,6	0,897341	497	3,6	0,7	0,846003728	0,98214078
268,15	579,8	0,897341	580,9	-1	0,1	0,833575874	0,97906746
273,15	663,7	0,897341	671,6	-7,8	1,1	0,818126455	0,97514853
278,15	754,5	0,897341	767,9	-13,3	1,7	0,799040105	0,97010314
283,15	851,7	0,897341	867,6	-15,8	1,8	0,775817537	0,96359176
288,15	949,7	0,897341	968,3	-18,5	1,9	0,74831001	0,95525199
293,15	1046,8	0,897341	1067,9	-21,1	2	0,716946911	0,94476657
298,15	1145	0,897341	1165,1	-20,1	1,7	0,682769912	0,93193614
303,15	1236,5	0,897341	1259,8	-23,3	1,8	0,647182313	0,91671223

Tabella 7.15 Valori sperimentali.

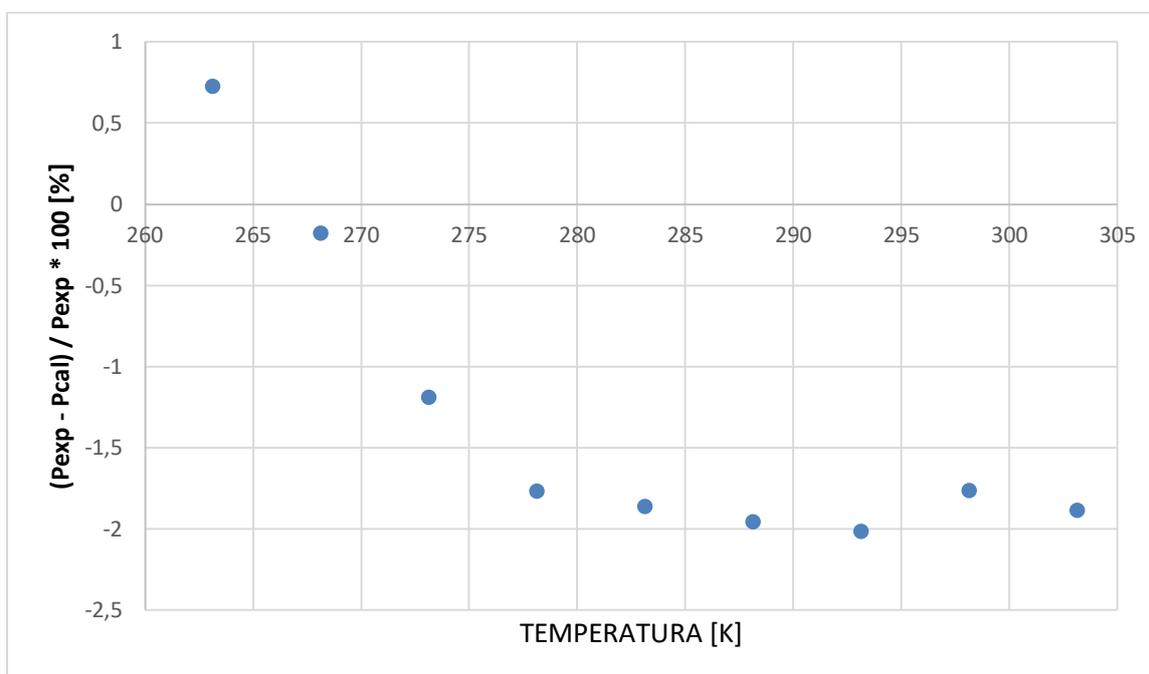


Figura 7.13 Rappresentazione grafica dei dati confrontati con il Flash Method relativi alla 4[^]concentrazione.

7.6 Confronto dei dati con l'equazione di Peng-Robinson.

Il secondo confronto tra i valori di pressione sperimentali nella regione del vapore surriscaldato e quelli calcolati con l'equazione di Peng-Robinson è stato effettuato utilizzando un coefficiente di interazione binaria K12. In questo modo sono stati ottenuti i valori delle pressioni calcolate dall'equazione di stato, gli errori percentuali e le differenze di pressione relative alla pressione sperimentale. Tali dati sono riportati nelle Tabelle sottostanti.

• 1[^]concentrazione

T[K]	M.Vol.[m ³ /mol]	K12	P _{exp} [kPa]	P _{cal} [kPa]	AD [%]	AAD [%]
363.15	1.4541	-1	1207.8	1387.7	-14.8937	14.89366
368.15	1.4544	-1	1335	1425.8	-6.80502	6.805018
373.15	1.4547	-1	1447.6	1463.8	-1.12546	1.125456

Tabella 7.16 Riepilogo delle pressioni sperimentali, calcolate, e dello scarto percentuale della 1[^] concentrazione.

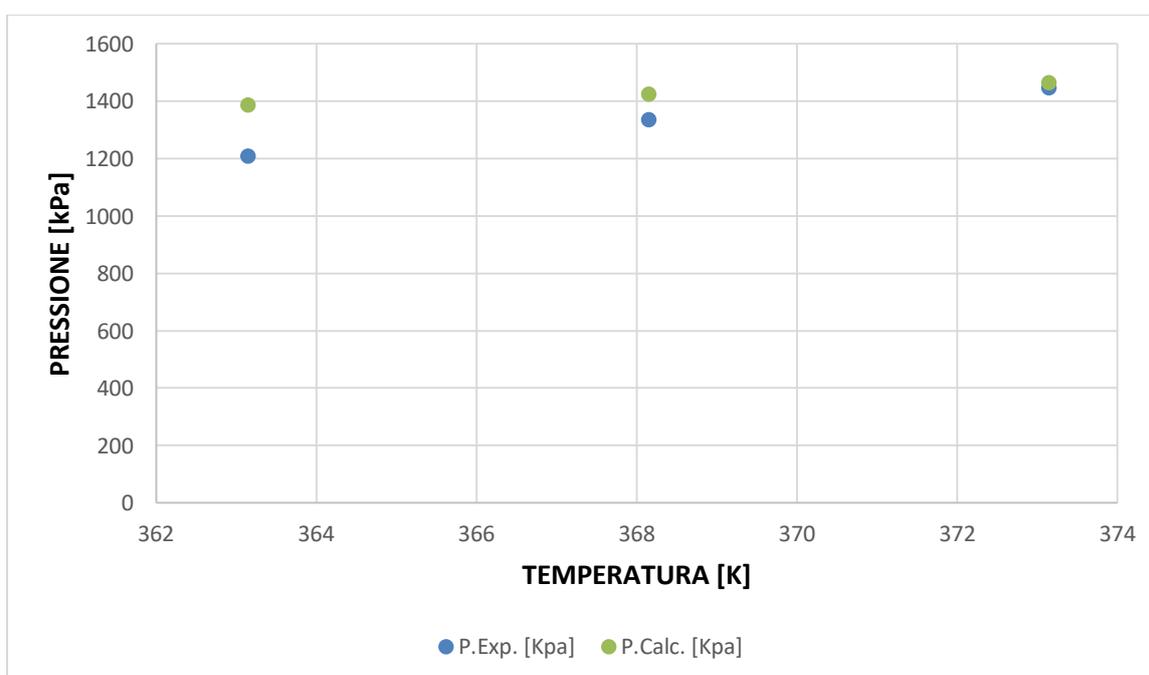


Figura 7.14 Confronto tra curva di surriscaldamento sperimentale e quella calcolata della 1[^]concentrazione.

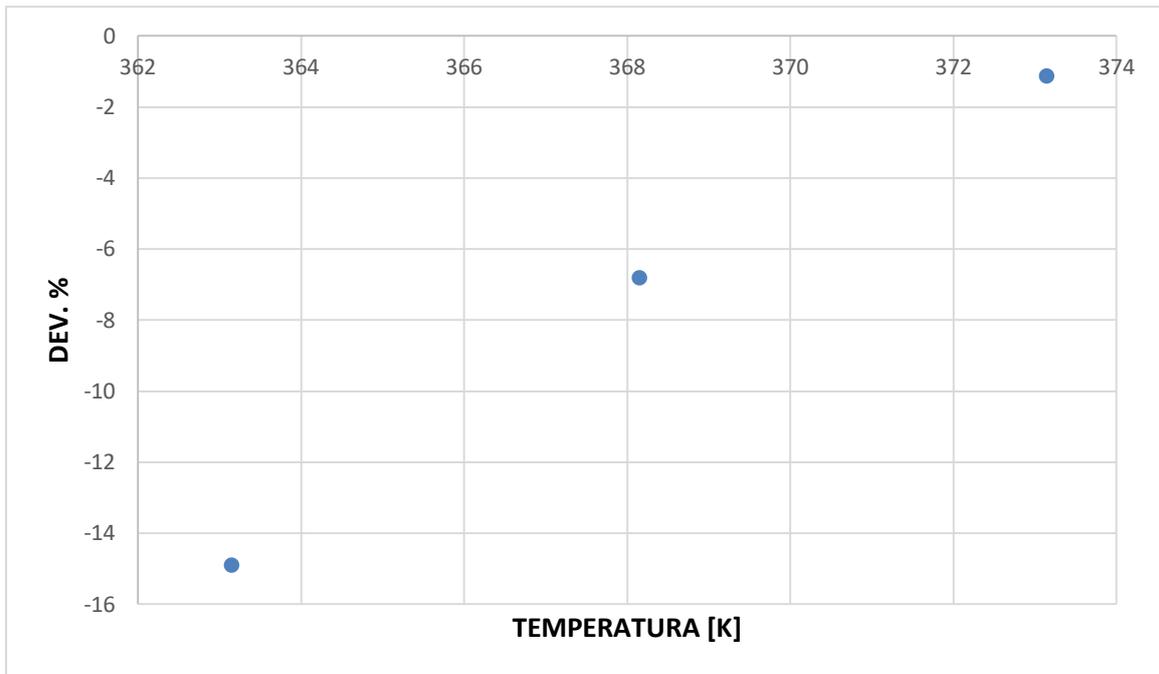


Figura 7.15 Rappresentazione grafica degli scarti percentuali della 1^a concentrazione.

- 2[^]concentrazione

T[K]	M.Vol.[m3/mol]	K12	Pexp[kPa]	Pcal[kPa]	AD [%]	AAD [%]
328,15	1,5282	-0,10032	1450,1	1460,5	-0,71536	0,715358
333,15	1,5285	-0,10032	1485,2	1492,4	-0,48298	0,482977
338,15	1,5288	-0,10032	1519,8	1524,3	-0,29272	0,292716
343,15	1,5292	-0,10032	1554,1	1556,1	-0,13436	0,134359
348,15	1,5295	-0,10032	1587,9	1587,9	2,41E-10	2,41E-10
353,15	1,5298	-0,10032	1621,4	1619,5	0,112676	0,112676
358,15	1,5302	-0,10032	1654,6	1651,2	0,206916	0,206916
363,15	1,5305	-0,10032	1687,8	1682,7	0,299035	0,299035
368,15	1,5308	-0,10032	1720,4	1714,2	0,361657	0,361657
373,15	1,5312	-0,10032	1752,8	1745,6	0,410918	0,410918

Tabella 7.17 Riepilogo delle pressioni sperimentali, calcolate, e dello scarto percentuale della 2[^]concentrazione.

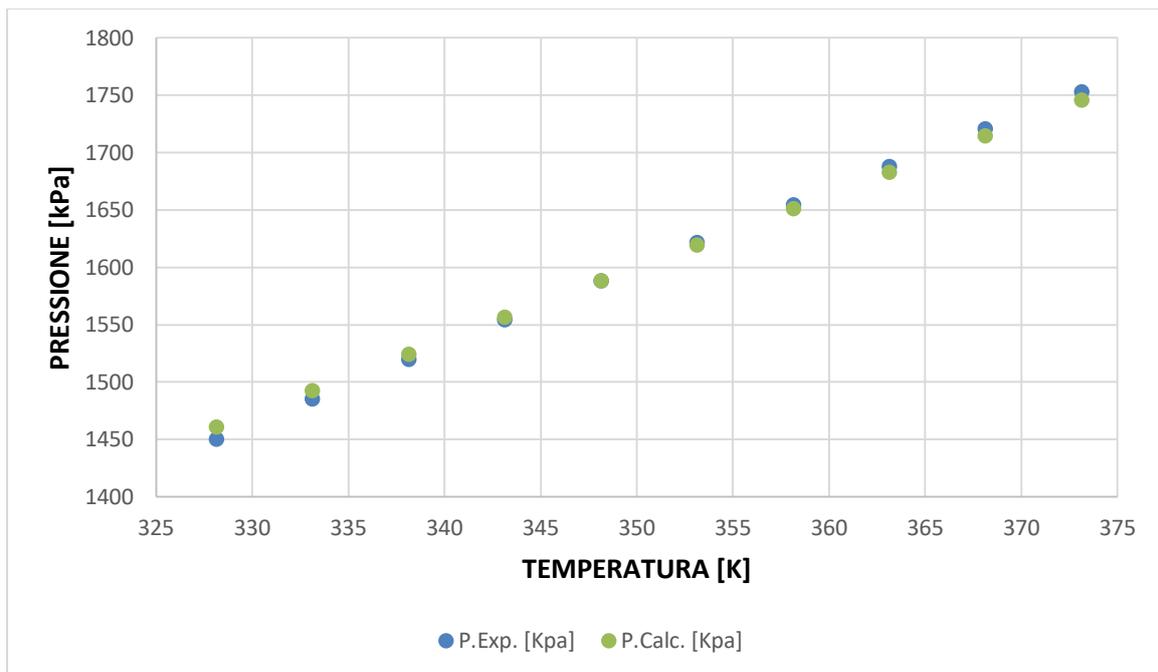


Figura 7.16 Confronto tra curva di surriscaldamento sperimentale e quella calcolata della 2[^]concentrazione.

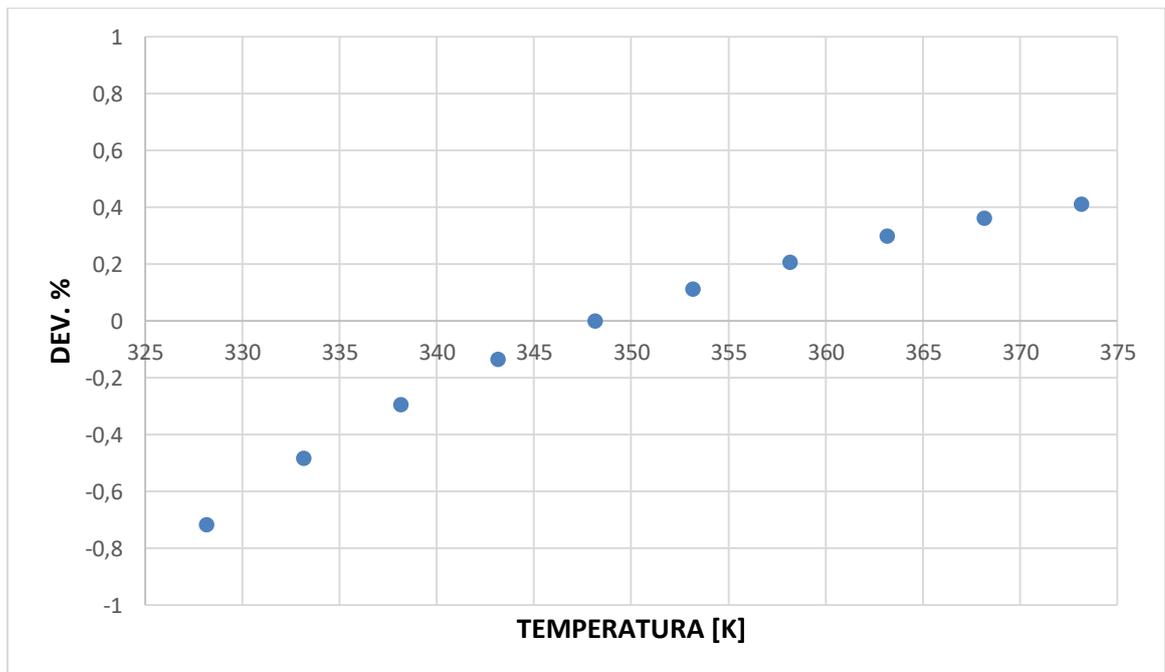


Figura 7.17 Rappresentazione grafica degli scarti percentuali della 2^a concentrazione.

• 3^a concentrazione

T[K]	M.Vol.[m ³ /mol]	K12	Pexp[kPa]	Pcal[kPa]	AD [%]	AAD [%]
298,15	4,8903	-0,1736	460,5	464,6	-0,90042	0,900416
303,15	4,8914	-0,1736	470,4	473,6	-0,67612	0,676119
308,15	4,8925	-0,1736	480,3	482,6	-0,4866	0,4866
313,15	4,8935	-0,1736	489,7	491,6	-0,38618	0,386185
318,15	4,8946	-0,1736	499,2	500,6	-0,27452	0,274516
323,15	4,8957	-0,1736	508,8	509,6	-0,15387	0,153874
328,15	4,8968	-0,1736	518,1	518,5	-0,07135	0,071345
333,15	4,8978	-0,1736	527,5	527,5	2,05E-08	2,05E-08
338,15	4,8989	-0,1736	536,7	536,4	0,057944	0,057944
343,15	4,9001	-0,1736	546	545,3	0,113409	0,113409
348,15	4,9011	-0,1736	555,2	554,3	0,1629	0,1629
353,15	4,9021	-0,1736	564,3	563,2	0,205281	0,205281
358,15	4,9032	-0,1736	573,5	572,1	0,243138	0,243138
363,15	4,9043	-0,1736	582,5	581	0,267254	0,267254
368,15	4,9054	-0,1736	591,7	589,8	0,313302	0,313302
373,15	4,9064	-0,1736	600,6	598,7	0,313719	0,313719

Tabella 7.18 Riepilogo delle pressioni sperimentali, calcolate, e dello scarto percentuale della 3^a concentrazione.

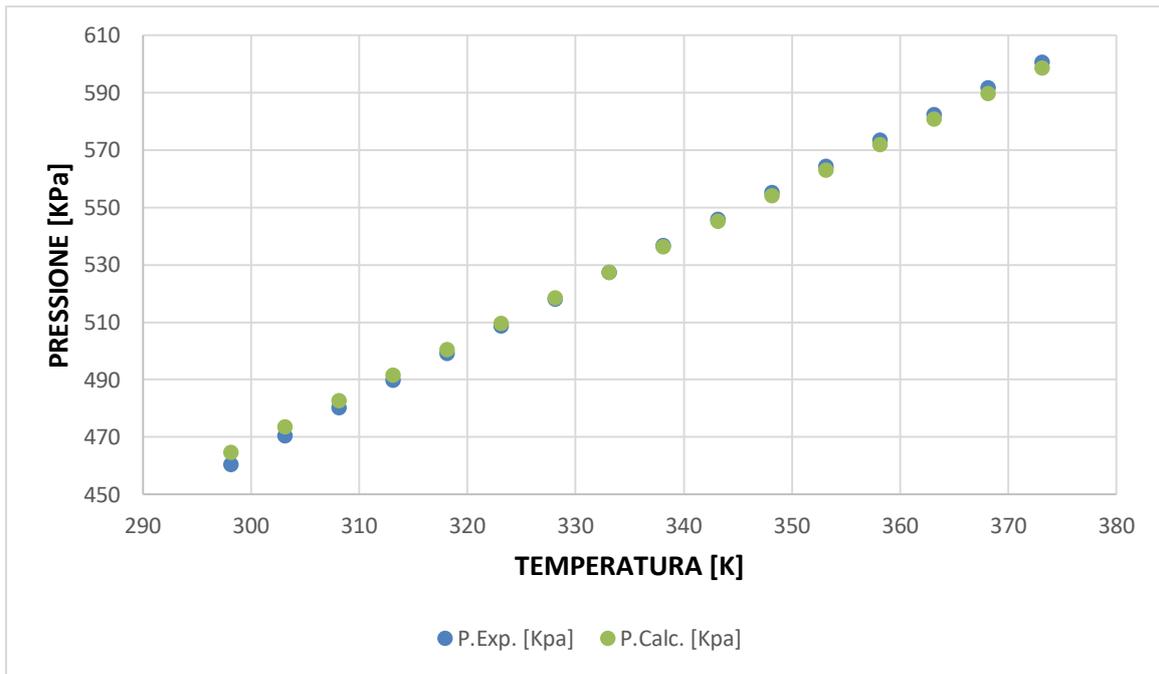


Figura 7.18 Confronto tra curva di surriscaldamento sperimentale e quella calcolata della 3^a concentrazione.

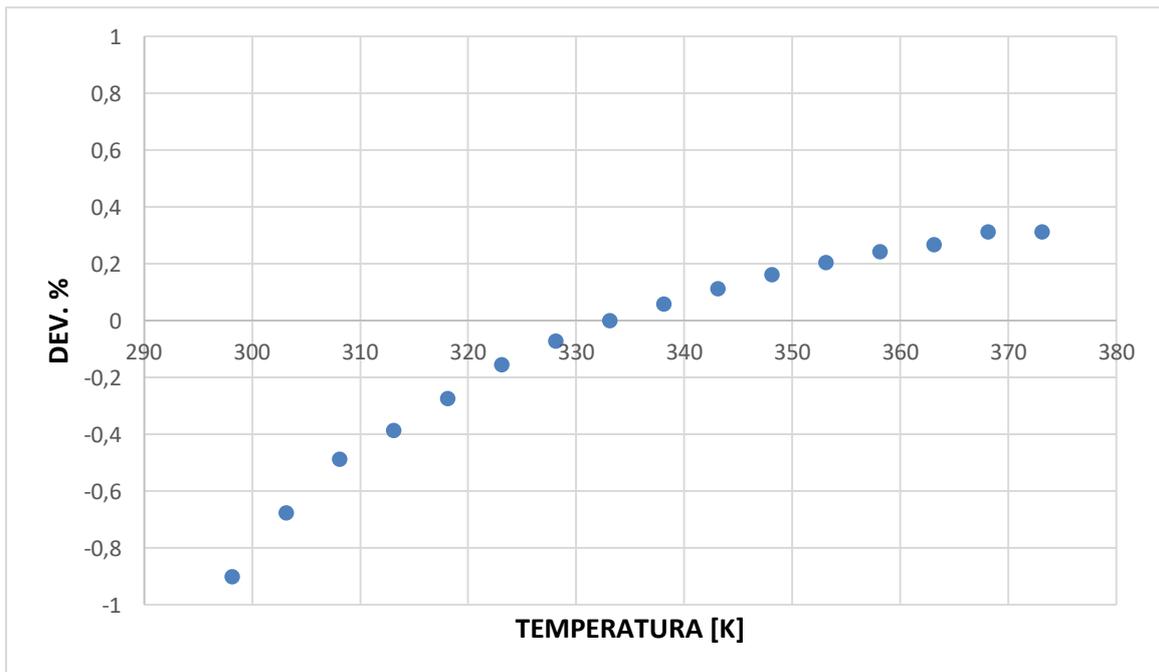


Figura 7.19 Rappresentazione grafica degli scarti percentuali della 3^a concentrazione.

- 4[^]concentrazione

T[K]	M.Vol.[m3/mol]	K12	Pexp[KPa]	Pcal[KPa]	AD [%]	AAD [%]
308,15	1,5622	-0,1909	1318,7	1341,3	-1,70861	1,708608
313,15	1,5625	-0,1909	1358,1	1372,2	-1,04252	1,042519
318,15	1,5629	-0,1909	1393	1403,1	-0,72656	0,726564
323,15	1,5632	-0,1909	1427,2	1433,9	-0,47381	0,47381
328,15	1,5635	-0,1909	1460,5	1464,7	-0,28886	0,288856
333,15	1,5639	-0,1909	1493,4	1495,4	-0,1315	0,131504
338,15	1,5642	-0,1909	1526	1526	8,92E-09	8,92E-09
343,15	1,5646	-0,1909	1558,3	1556,6	0,110567	0,110567
348,15	1,5649	-0,1909	1590,4	1587,1	0,204418	0,204418
353,15	1,5653	-0,1909	1621,2	1617,6	0,223415	0,223415
358,15	1,5656	-0,1909	1653,8	1648	0,351131	0,351131
363,15	1,5659	-0,1909	1685,1	1678,3	0,403232	0,403232
368,15	1,5663	-0,1909	1716,2	1708,6	0,445737	0,445737
373,15	1,5666	-0,1909	1747,2	1738,8	0,481115	0,481115

Tabella 7.19 Riepilogo delle pressioni sperimentali, calcolate, e dello scarto percentuale della 4[^]concentrazione.

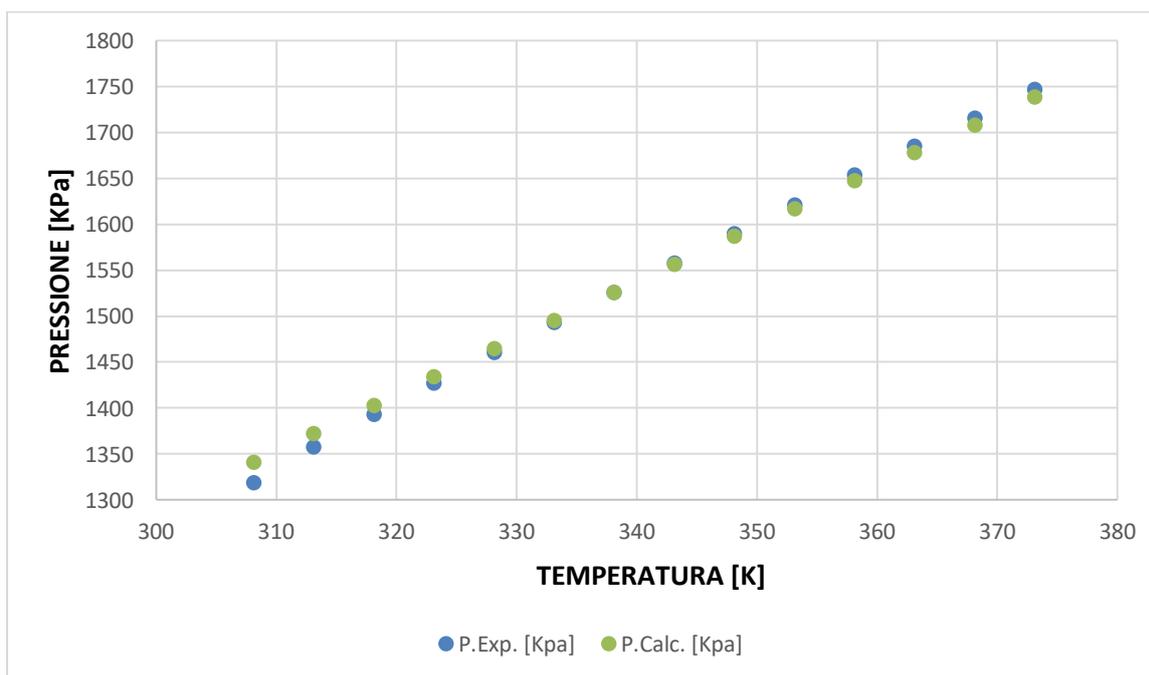


Figura 7.20 Confronto tra curva di surriscaldamento sperimentale e quella calcolata della 4[^]concentrazione.

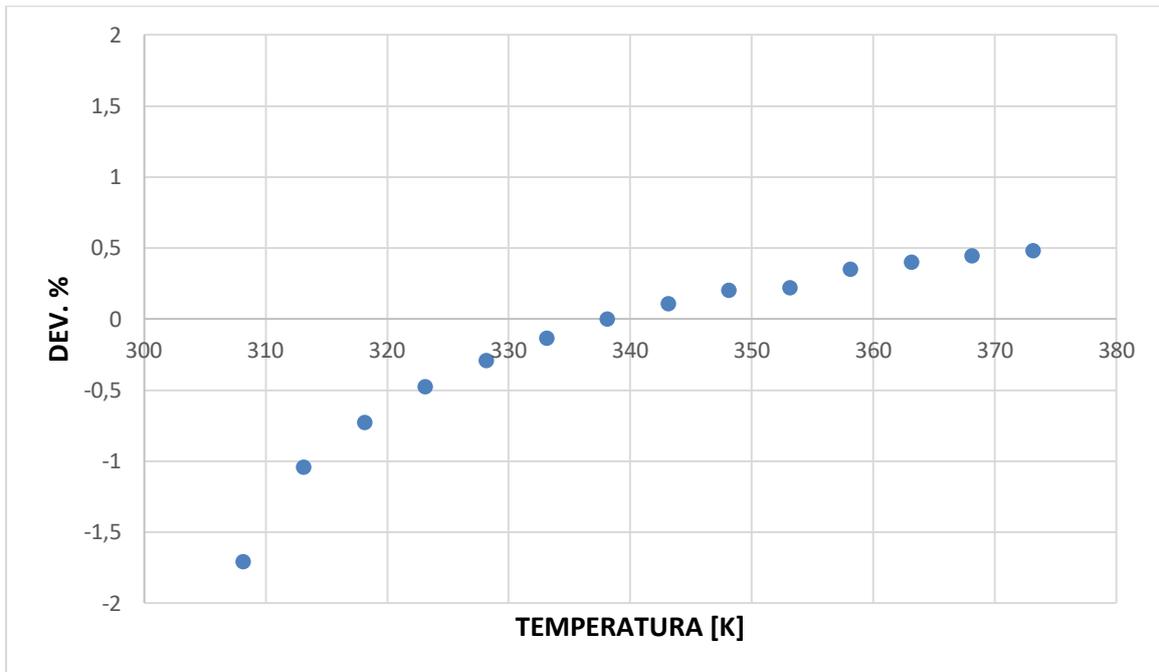
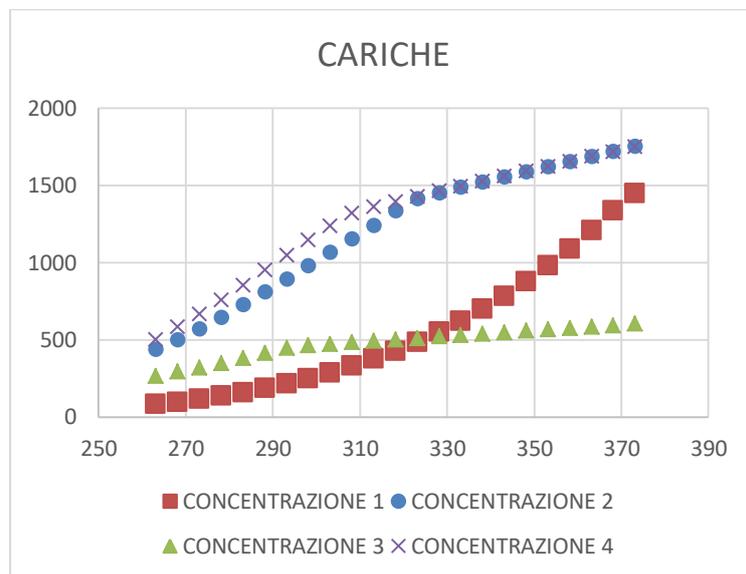


Figura 7.21 Rappresentazione grafica degli scarti percentuali della 4^a concentrazione.

8. CONCLUSIONI

In questo lavoro di tesi è stato eseguito lo studio delle proprietà termo-fisiche di miscele di refrigeranti a basso impatto ambientale con l'obiettivo di favorire la loro sperimentazione e applicazione. La ricerca effettuata in questo lavoro tramite un apparato isocorico, ha coinvolto lo studio del comportamento termodinamico di una miscela, costituita da R32 e R1234ze(Z), nella regione di vapore surriscaldato e bifase per quattro diverse concentrazioni. Le misure effettuate coprono un intervallo di temperature che va dai -10°C ai 100°C . I dati ottenuti sono stati confrontati con i valori calcolati tramite l'equazione di stato cubica di Peng-Robinson e tramite il modello Flash Method, ottenendo i grafici mostrati nel capitolo precedente.



Da questi grafici si può appurare che i dati sono accurati sia nella zona di vapore surriscaldato che nella regione bifase, questo perché le deviazioni trovate sono relativamente basse. Le piccole variazioni che abbiamo riscontrato sono dovute alle incertezze sperimentali delle misure.

9. BIBLIOGRAFIA

- [1] Normativa F-gas – GeneralGas/CFC.
<https://www.generalgas.it/f-gas.html>

- [2] Normativa F-gas – GeneralGas/HCFC.
<https://www.generalgas.it/f-gas.html>

- [3] Normativa F-gas – GeneralGas/HFC.
<https://www.generalgas.it/f-gas.html>

- [4] Refrigeranti HFO IdroFluoroOlefine.
<http://www.interfred.it/Aziende/Refrigeranti/HFO.asp>

- [5] ASHRAE Refrigerant designation.
<https://www.ashrae.org/technical-resources/standards-and-guidelines/ashrae-refrigerant-designations>

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

- [7] Interfred, Classificazione di sicurezza dei refrigeranti.
<http://www.interfred.it/Aziende/Refrigeranti/Classificazione/Sicurezza.asp>

- [8] L. Rajapaksha, “Influence of special attributes of zeotropic refrigerant mixtures on design and operation of vapour compression refrigeration and heat pump systems”, Energy Conversion and Management.

- [9] Buco Ozono.
http://www.interfred.it/Ambiente&Natura/Buco_ozono.asp
- [10] Effetto Serra.
http://www.interfred.it/Ambiente&Natura/Effetto_serra.asp
- [11] Indici di impatto ambientale dei fluidi e dei sistemi refrigeranti.
- [12] Protocollo di Kyoto.
<https://www.reteclima.it/protocollo-di-kyoto/>
- [13] Accordo Parigi – Kigali.
https://ec.europa.eu/clima/policies/international/negotiations/paris_it
- [14] R1234ze(Z).
L. Fedele, J. S. Brown, G. Di Nicola, S. Bobbo, C. Zillo,
“Measurement and Correlations of CIS-1,3,3,3-Tetrafluoroprop-1-ene (R1234ze(Z)) Saturation Pressure”
Springer Science+Business Media New York 2014.
- [15];[16] Introduzione al calcolo degli equilibri di fasi fluide.
Roberto De Santis.

- [17] E. Giacomazzi, F.R. Picchia, D. Cecere, G. Messina, N. Arcidiacono, G. Rossi, B. Favini, “Implementazione e Test di Modelli Numerici e Fisici per l'Ossi---Combustione in Atmosfera di CO₂ Supercritica”.
- [18] Equazioni di stato, regole di miscelazione.
http://www.treccani.it/export/sites/default/Portale/sito/altre_aree/Tecnologia_e_Sienze_applicate/enciclopedia/italiano_vo1_5/123_134_x2_6_Equazioni_x_ita.pdf
- [19] G. Di Nicola, G. Giuliani, G. Passerini, F. Polonara, R. Stryjek, “Vapor-liquid-equilibrium (VLE) properties of R32+R134a system derived from isocoric measurements.