

UNIVERSITÀ POLITECNICA DELLE MARCHE  
FACOLTÀ DI INGEGNERIA

**Indagine sperimentale della miscela  
R1234yf+R32 mediante metodo isocorico**

**Experimental test of mixture R1234yf+R32  
through isochoric method**

Prof. Giovanni Di Nicola

Tesi di Laurea di Carlos Mendoza González

Anno Accademico 2017/2018

# INDICE

<b>Introduzione</b> .....	- 4 -
<b>1. Fluidi refrigeranti</b> .....	- 6 -
1.1 Cenni storici.....	- 6 -
1.2 Clasificazione.....	- 7 -
1.3 Impatto ambientale .....	- 8 -
1.3.1 L'ozono atmosferico .....	- 8 -
1.3.2 L'effetto serra.....	- 9 -
1.4 Indici di impatto ambientale .....	- 10 -
1.5 Legislazione e normativa .....	- 13 -
1.5.1 Il protocollo di Montreal.....	- 14 -
1.5.2 Il protocollo di Kyoto .....	- 14 -
1.5.3 L'accordo di Parigi e di Kigali.....	- 15 -
1.6 Miscele di refrigeranti.....	- 16 -
<b>2 Fluidi refrigeranti utilizzati nelle prove</b> .....	- 20 -
2.1 R1234yf.....	- 20 -
2.2 R32 .....	- 20 -
<b>3 Analisi termodinamica dei refrigeranti</b> .....	- 22 -
3.1 Grafico PVT di una sostanza pura.....	- 22 -
3.2 Le funzioni residue.....	- 25 -
3.3 Il fattore di comprimibilita.....	- 25 -
3.4 Le equazioni di stato.....	- 27 -
3.4.1 L'equazione di Van der Waals.....	- 28 -
3.4.2 L'equazione di Redlich-Kwong.....	- 29 -
3.4.3 L'equazione di Peng-Robinson.....	- 29 -
3.4.4 Il principio degli stati corrispondenti.....	- 31 -
3.4.5 Il fattore acentrico .....	- 32 -
3.4.6 Il metodo isocorico.....	- 33 -
<b>4 L'apparato di misura</b> .....	- 35 -
4.1 Bagno termostatico .....	- 36 -
4.2 Fluidi termostatici .....	- 37 -
4.3 Cella di misura .....	- 38 -
4.4 Sistema di agitazione del bagno termostatico .-	40
-	
4.5 Pompa magnetica di ricircolo .....	- 41 -
4.6 Sistema di regolazione termica .....	- 42 -

4.7 Il sistema di acquisizione dati.....	- 44 -
4.7.1 Controllo della temperatura.....	- 44 -
4.7.2 Controllo della pressione.....	- 46 -
<b>5 Risultati ottenuti</b> .....	- 48 -
5.1 Procedura di carica .....	- 48 -
5.2 Cariche .....	- 49 -
5.3. Dati ottenuti.....	- 50 -
5.4. Confronto dei dati con l'equazione Peng- Robinson .....	- 57 -
<b>6 Conclusioni</b> .....	- 64 -
<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	- 66 -

# Introduzione

In questa tesi l'obiettivo è lo studio delle proprietà termofisiche della miscela binaria composta dai fluidi refrigeranti R1234yf (2,3,3,3-Tetrafluoropropene) e R32 (Difluorometano), nella regione del vapore surriscaldato, mediante un apparato isocorico ubicato nei laboratori del Dipartimento di Ingegneria Industriale e Scienze Matematiche (DIISM) dell'UNIVPM. I due fluidi sono rispettivamente un refrigerante di 4° generazione (HFO-tetrafluoropropene) e il difluorometano (derivanti dal metano).

La necessità di studiare nuovi fluidi refrigeranti a basso impatto ambientale dei fluidi refrigeranti tradizionali. Infatti da diversi anni ormai la comunità scientifica ha unanimemente riconosciuto nei clorofluorocarburi (CFC) e negli idroclorofluorocarburi (HCFC) i principali agenti distruttivi dello strato di ozono stratosferico, che costituisce uno strato protettivo contro i raggi ultravioletti, dannosi per la vita sul pianeta. L'azione distruttiva dei clorofluorocarburi è dovuta essenzialmente alla presenza del cloro, che reagendo con la molecola di ozono porta alla sua scomposizione, provocando un assottigliamento dello strato e annullando quindi la sua funzione protettiva e le loro miscele nascono dall'esigenza di contrastare le problematiche ambientali.

Dagli inizi degli anni '70, quando fu portato alla luce per la prima volta il problema, sono stati fatti numerosi studi e soprattutto si è arrivati alla stipulazione di protocolli internazionali con lo scopo di arginare il fenomeno. Qualche anno dopo, grazie ad una maggiore sensibilizzazione e conoscenza del problema, è iniziata una campagna per mettere al bando la produzione e l'uso dei fluidi alogenati contenenti cloro, ampiamente utilizzati in vari campi. Come conseguenza dei protocolli internazionali, che hanno fissato precise scadenze per l'abbandono dei clorofluorocarburi e idroclorofluorocarburi (HCFC), il mondo tecnologico si è visto costretto a dover sostituire gran parte dei fluidi frigoriferi impiegati per la produzione del freddo.

Una valida alternativa ai CFC e HCFC è stata inizialmente trovata negli idrofluorocarburi (HFC), ma oggi si cerca di limitarne l'utilizzo perché sono fluidi che contribuiscono all'effetto serra. Attualmente i fluidi di maggiore interesse nel campo del condizionamento e della refrigerazione sono le idrofluorolefine (HFO), che sono risultati essere potenzialmente buoni sostituti dei precedenti refrigeranti dal punto di vista ingegneristico, eliminando allo stesso tempo i problemi ambientali, soprattutto il contributo all'effetto serra grazie al loro potenziale di riscaldamento globale (GWP) estremamente basso.

Attualmente lo studio scientifico nell'ambito dei refrigeranti, sta spostando il proprio interesse verso le miscele di refrigeranti con fluidi di tipo naturale, con il vantaggio di mantenere sempre un basso valore del

GWP e migliorando le proprietà termodinamiche a scapito di una maggiore infiammabilità. Ovviamente, la necessità di studiare un numero elevato di fluidi ha spinto la comunità scientifica ad impiegare nuovi metodi di ricerca sperimentale, idonei alla corretta valutazione delle equazioni di stato che legano pressione, volume, temperatura e composizione, sapendo che tali relazioni sono funzione dei vari parametri di interazione tra le molecole dei componenti della miscela. Inoltre i nuovi dati sperimentali, possono essere usati per definire nuove equazioni di stato che permettano di calcolare le proprietà dei nuovi fluidi refrigeranti con maggiore precisione.

In questo contesto si inserisce il presente lavoro e tutta l'attività di ricerca portata avanti nel DIISM dell'Università Politecnica delle Marche, consistente nella accurata determinazione delle proprietà termodinamiche dei nuovi fluidi refrigeranti e di nuove miscele, in vista di un loro possibile impiego futuro.

Nella prima parte della tesi verranno l'impatto ambientale e la normativa relativa, inoltre verranno le caratteristiche dei due refrigeranti studiati, i metodi di analisi e l'apparecchiatura utilizzata per misurare. Infine, dopo aver descritto la procedura per realizzare le misure verranno riportati e analizzati i risultati ottenuti.

# 1. Fluidi refrigeranti

Un fluido refrigerante (o semplicemente refrigerante) è il fluido di lavoro di un ciclo frigorifero che 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 (riscaldamento, raffreddamento).

Oltre ad avere adeguate caratteristiche per renderli idonei alle specifiche applicazioni, in generale, i fluidi refrigeranti devono rispettare i seguenti requisiti:

- avere stabilità chimica nelle condizioni di utilizzo;
- non inquinare l'ambiente a livello globale;
- non essere tossici e infiammabili;
- avere adeguate proprietà termodinamiche.

## 1.1 Cenni storici

La storia dei refrigeranti nasce con l'introduzione della refrigerazione meccanica a compressione di vapore e può essere suddivisa in quattro diverse generazioni.

I primi fluidi ad essere utilizzati come refrigeranti negli impianti a compressione di vapore furono fluidi di tipo naturale come l'aria, l'anidride carbonica, gli eteri, l'ammoniaca, l'anidride solforosa e il cloruro metile.

Tali sostanze, utilizzate per la prima volta un secolo fa, costituirono la prima generazione ma risultarono chimicamente pericolose, infiammabili o inadatte all'utilizzo in piccoli impianti.

Negli anni '30, il problema venne superato con l'avvento della seconda generazione di fluidi refrigeranti, rappresentata da clorofluorocarburi (CFC) e idroclorofluorocarburi (HCFC) i quali, presentavano favorevoli condizioni di sicurezza, stabilità e resa.

Tuttavia, la comunità scientifica scoprì che, le abbondanti emissioni di questi fluidi, abbondantemente utilizzati anche in altri campi, rappresentassero una delle principali cause dell'assottigliamento dello strato di ozono stratosferico. Per questo motivo, negli anni Ottanta e Novanta furono intraprese azioni mirate alla protezione dello strato di ozono, determinando una graduale eliminazione dei refrigeranti con effetti nocivi, come i CFC e HCFC. La terza generazione vide quindi lo sviluppo di una nuova classe di composti sintetici, caratterizzati da una migliore compatibilità ambientale, come gli idrofluorocarburi (HFC) nei quali il cloro veniva eliminato e sostituito dall'idrogeno.

Ciò nonostante, è stato dimostrato che gli HFC contribuirono all'effetto serra portando a stipulare appositi accordi internazionali per bandire e/o limitare l'utilizzo di questi fluidi. Attualmente i fluidi che potenzialmente risultano essere buoni sostituti dei refrigeranti tradizionali sono le idrofluorolefine (HFO). Questi fluidi, chiamati refrigeranti di quarta generazione, sono caratterizzati da molecole insature, contenenti almeno un doppio legame carbonio-carbonio, molto reattive in atmosfera che determinano un bassissimo contributo all'effetto serra ed un contributo nullo all'assottigliamento dell'ozono.

Tuttavia, questa tipologia di refrigeranti è ancora oggetto di approfonditi studi, soprattutto per valutarne la sicurezza e le prestazioni termodinamiche.

## 1.2 Clasificazione

Una possibile classificazione e la normativa americana ASHRAE Standard 34-1992 (American Society of Heating, Refrigerating and Air-conditioning Engineers, Inc), in base alla quale i fluidi refrigeranti 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.

Queste sono le diverse categorie di refrigeranti:

- serie del metano;
- serie dell'etano;
- serie del propano;
- composti organici ciclici;
- composti organici vari;
- composti ossigenati;
- composti solforati;
- composti azotati;
- composti inorganici;
- composti organici insaturi;
- zeotropi;
- azeotropi.

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.

## 1.3 Impatto ambientale

Negli ultimi decenni l'impatto ambientale dei refrigeranti sta diventando un problema sempre più rilevante, infatti, la responsabilità di questi fluidi nella distruzione dello strato di ozono e l'aumento dell'effetto serra è ben nota. Spinto dalla comunità scientifica e dalle organizzazioni internazionali, il settore della refrigerazione da più di 20 anni sta cercando di trovare una soluzione a tali problemi. C'è stata una graduale eliminazione dei refrigeranti con effetti nocivi, come i clorofluorocarburi (CFC) e gli idroclorofluorocarburi (HCFC) e la loro sostituzione con una nuova classe di composti sintetici, caratterizzati da una migliore compatibilità ambientale, come gli idrofluorocarburi (HFC), riducendo la concentrazione di cloro nell'atmosfera, il quale è responsabile della distruzione dell'ozono stratosferico. Ma tutte queste molecole risultano potenti gas serra che contribuiscono direttamente al riscaldamento globale.

### 1.3.1 L'ozono atmosferico

La formazione dell'ozono atmosferico avviene essenzialmente nella stratosfera a causa di reazioni indotte dall'assorbimento della radiazione solare ultravioletta responsabili anche della struttura termica di quella regione. La concentrazione dell'ozono, espressa come rapporto di mescolamento in volume relativo rispetto all'aria, raggiunge un massimo di circa 8 parti per milione in volume (ppmv) a una quota di circa 30 km: la regione atmosferica in prossimità di tale massimo è detta ozonosfera. Dalla stratosfera l'ozono si diffonde nella troposfera, dove la vita media della molecola è di oltre un anno. La fascia di ozono subisce continue modifiche nel corso dell'anno a causa dell'attività solare, dell'avvicinarsi delle

stagioni e della tendenza della molecola a reagire con altre sostanze naturali o prodotte dall'attività umana. La concentrazione dell'ozono nell'atmosfera è determinata dall'equilibrio tra processi di formazione, distruzione e trasporto. Nella stratosfera l'equilibrio è fondamentalmente dovuto a una serie di reazioni chimiche e fotochimiche studiate inizialmente, nel 1930, da Sydney Chapman e costituenti il cosiddetto modello di Chapman:

- [1]  $O_2 + h\nu (\lambda < 242 \text{ nm}) = 2O (^3P)$
- [2]  $O_2 + h\nu (\lambda < 175 \text{ nm}) = O (^3P) + O (^1D)$
- [3]  $O + O_2 + M = O_3 + M + 24 \text{ (kcal/mole)}$
- [4]  $O_3 + h\nu = O + O_2$
- [5]  $O + O_3 = O_2 + O_2 + 94 \text{ (kcal/mole)}$
- [6]  $O + O + M = O_2 + M + 118 \text{ (kcal/mole)}$

essendo  $h$  la costante di Planck,  $\nu$  e  $\lambda$ , rispettivamente, la frequenza e la lunghezza d'onda del fotone assorbito; M indica una specie molecolare di fondo (di fatto,  $N_2$ ). Le reazioni [1], [2] e [4] esprimono la capacità della radiazione solare di lunghezza d'onda appropriata di fotodissociare sia l' $O_2$  sia l' $O_3$ . In particolare, uno dei due atomi di ossigeno prodotti dalla reazione [2] si trova nello stato eccitato  $O(^1D)$  e ha un elevato grado di reattività.

## 1.3.2 L'effetto serra

L'effetto serra è un sistema naturale di regolazione dell'equilibrio termico del nostro pianeta. La presenza dei gas serra nell'atmosfera terrestre consente di filtrare, assorbire e riflettere le radiazioni solari, mantenendo la temperatura del pianeta ad una media di  $14^\circ\text{C}$ . Senza l'effetto serra la Terra avrebbe una temperatura media di circa  $-18^\circ\text{C}$ , ben al di sotto del punto di congelamento dell'acqua e delle condizioni minime per consentire la vita.

L'effetto serra è anche una delle cause del riscaldamento globale e del surriscaldamento climatico ( global warming ) provocato dalla presenza di alcuni gas presenti nell'atmosfera ( gas serra ) che ostacolano la fuoriuscita del calore proveniente dalla superficie terrestre causando il riscaldamento del pianeta.

Il principale gas a effetto serra è il vapore acqueo ( $H_2O$ ), responsabile per circa due terzi dell'effetto serra naturale. Nell'atmosfera, le molecole di acqua catturano il calore irradiato dalla terra diramandolo in tutte le direzioni, riscaldando così la superficie della terra prima di essere irradiato nuovamente nello spazio.

Inoltre l'anidride carbonica e la causa principale dell'effetto serra accelerato (dovuto alle attività umane) è l'anidride carbonica ( $CO_2$ ),

responsabile per oltre il 60% di questo effetto accelerato. Nei paesi industrializzati, il CO<sub>2</sub> costituisce oltre l'80% delle emissioni di gas ad effetto serra, (la quantità di carbonio sulla terra non è illimitata e, come l'acqua, il carbonio ha un suo ciclo – il ciclo del carbonio. Si tratta di un sistema complesso nel quale il carbonio passa attraverso l'atmosfera, la biosfera terrestre e gli oceani. Le piante assorbono CO<sub>2</sub> dall'atmosfera durante la fotosintesi, utilizzano il carbonio per sviluppare i loro tessuti, e lo restituiscono all'atmosfera quando muoiono e si decompongono.) la seconda causa dell'effetto serra accelerato in ordine di importanza è il metano (CH<sub>4</sub>). Dall'inizio della rivoluzione industriale, le concentrazioni di metano nell'atmosfera sono raddoppiate, contribuendo per il 20% all'accelerazione dell'effetto serra. Nei paesi industrializzati il metano è responsabile in media del 15% delle emissioni.

Ma i Gas fluorati sono gli unici gas ad effetto serra che non esistono in natura ma sono stati sviluppati dall'uomo a fini industriali. Contribuiscono all'1,5% delle emissioni dei paesi industrializzati, ma sono estremamente potenti: sono in grado intrappolare fino a 22.000 più calore del CO<sub>2</sub>, e rimangono nell'atmosfera per migliaia di anni.

## 1.4 Indici di impatto ambientale

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. Di fondamentale importanza per la determinazione dell'ODP e del GWP è la conoscenza della vita atmosferica di un refrigerante, cioè il tempo necessario perché una molecola, una volta immessa nell'atmosfera, venga dissociata con vari meccanismi [4]. Per la sua valutazione si usa il metilcloroformio (MC), la cui vita atmosferica è nota ( $\tau_{MC} = 6,3$  anni), sia perché esso ha origine esclusivamente antropica, sia perché se ne può misurare la concentrazione in atmosfera. Il metilcloroformio (1, 1, 1 Tricloroetano) è un importante composto industriale, largamente usato come solvente, la cui produzione è iniziata alla metà degli anni '50 e ha raggiunto livelli significativi all'inizio degli anni '70. Poiché il metilcloroformio si decompone solo per reazione con il radicale OH, la conoscenza della sua concentrazione in atmosfera consente la taratura di un modello di calcolo per la determinazione della concentrazione atmosferica di radicali OH. La vita atmosferica di un alogenocarburo può allora essere calcolata mediante l'equazione:

$$\tau_{AC} = \tau_{MC} * \frac{k_{MC}}{k_{AC}}$$

dove:

$\tau$  = vita atmosferica (in anni)

k = costante cinetica della reazione con il radicale OH a T=227°C.

## - ODP (Ozone Depletion Potencial)

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

Per poter ottenere l'ODP è necessario prima di tutto calcolare altri due indici:

- CLP (Chlorine Loading Potential);
- CEF (Chlorine Effectiveness Factor).

L'indice CLP rappresenta la quantità di cloro che passa dalla troposfera alla stratosfera in seguito all'emissione di un dato fluido. Assumendo come riferimento il CFC-11 (R-11), il CLP di un refrigerante, a parità di emissione, è definito come segue:

$$CLP_F = \frac{\tau_F}{\tau_{CFC-11}} \cdot \frac{M_{CFC-11}}{M_F} \cdot \frac{n_{CL}}{3}$$

dove:

$\tau_F$  = vita atmosferica del fluido

$\tau_{CFC-11}$  = vita atmosferica del CFC 11

$M_F$  = massa molecolare del fluido

$M_{CFC-11}$  = massa molecolare del CFC 11

$n_{cl}$  = numero di atomi di cloro nella molecola del fluido.

Il secondo indice (CEF) tiene in considerazione la variazione in funzione dell'altitudine, della quantità di frigorifero e della radiazione solare diretta. Il CEF è valutato assumendo come refrigerante di riferimento l'R-11 ed è generalmente minore di 1 per gli idroclorofluorocarburi.

La conoscenza di questi due indici consente il calcolo dell'ODP tramite la seguente espressione:

$$ODP_F = CLP_F \times CEF_F$$

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.

#### - GWP (Global Warning Potenzial)

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 CO<sub>2</sub> 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.

$$GWP = \frac{\int_0^T NRF_F dt}{\int_0^T NRF_{CO_2} dt}$$

#### - TEWI (Total Equivalent Warning 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:

$$TEWI = GWP_F \cdot m_R + \alpha_{CO_2} \cdot E$$

Il coefficiente  $\alpha_{CO_2}$  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:

- 1) 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.
- 2) 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 .

## 1.5 Legislazione e normativa

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 principali sono:

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

### 1.5.1 Il protocollo di Montreal

Il protocollo di Montreal è lo strumento operativo dell'UNEP, il Programma Ambientale delle Nazioni Unite, per l'attuazione della Convenzione di Vienna "a favore della protezione dell'ozono stratosferico". Entrato in vigore nel gennaio 1989, ad oggi, è stato ratificato da 197 Paesi tra i quali l'Italia (dicembre 1988).

Il Protocollo stabilisce i termini di scadenza entro cui le Parti firmatarie si impegnano a contenere i livelli di produzione e di consumo delle sostanze dannose per la fascia d'ozono stratosferico (halon, tetracloruro di carbonio, clorofluorocarburi, idroclofluorocarburi, tricloroetano, metilcloroformio, bromuro di metile, bromoclorometano). Il Protocollo, inoltre, disciplina gli scambi commerciali, la comunicazione dei dati di monitoraggio, l'attività di ricerca, lo scambio di informazioni e l'assistenza tecnica ai Paesi in via di sviluppo.

Nel 1990, il Protocollo di Montreal ha istituito il Fondo Multilaterale Ozono per aiutare i Paesi in via di Sviluppo a raggiungere i loro impegni di conformità rispetto all'eliminazione della produzione e del consumo di sostanze ozono lesive. Il Fondo finanzia progetti di investimento, assistenza tecnica, formazione, *capacity building*, trasferimento tecnologico e riconversione industriale in 147 Paesi in Via di Sviluppo (definiti "Paesi Art. 5" ai sensi del Protocollo). Dalla sua istituzione ad oggi, il Fondo ha erogato finanziamenti per un totale di 3.2 miliardi di dollari eliminando più di 463.000 tonnellate metriche di sostanze ozono lesive attraverso 7000 progetti.

Il 15 ottobre 2016 a Kigali (Ruanda), alla 28esima Riunione delle Parti, i 197 Paesi, Parti del Protocollo, hanno approvato un emendamento che sancisce l'eliminazione progressiva della produzione e dell'utilizzo degli idrofluorocarburi (HFC).

### 1.5.2 Il protocollo di Kyoto

Il Protocollo di Kyoto è un accordo internazionale per contrastare il riscaldamento climatico, fenomeno ambientale mai messo in dubbio della scienza e di cui è assolutamente chiara e comprovata responsabilità umana.

Il Protocollo di Kyoto impegnava i Paesi sottoscrittori (*le Parti*) 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 del 1990 (*baseline*), 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 – GreenHouse Gases) oggetto degli obiettivi di riduzione sono:

- la **CO<sub>2</sub>** (anidride carbonica), prodotta dall'impiego dei combustibili fossili in tutte le attività energetiche e industriali oltre che nei trasporti;
- il **CH<sub>4</sub>** (metano), prodotto dalle discariche dei rifiuti, dagli allevamenti zootecnici e dalle coltivazioni di riso;
- l'**N<sub>2</sub>O** (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'**SF<sub>6</sub>** (esafluoruro di zolfo), impiegato nelle industrie chimiche e manifatturiere.

### 1.5.3 L'accordo di Parigi e di Kigali

Alla conferenza sul clima di Parigi (COP21) del dicembre 2015, 195 paesi hanno adottato il primo accordo universale e giuridicamente vincolante sul clima mondiale. L'accordo definisce un piano d'azione globale, inteso a rimettere il mondo sulla buona strada per evitare cambiamenti climatici pericolosi limitando il riscaldamento globale ben al di sotto dei 2°C.

I obiettivi principali che i governi hanno concordato sono:

- 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.

Prima e durante la conferenza di Parigi, i paesi hanno presentato piani nazionali di azione per il clima completi (INDC). Questi non sono ancora sufficienti per mantenere il riscaldamento globale al di sotto di 2°C, ma l'accordo traccia la strada verso il raggiungimento di questo obiettivo.

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.

L'accordo è stato raggiunto nel corso della conferenza di Kigali, in Ruanda, dove si è svolto il ventottesimo incontro dei paesi che hanno firmato il Protocollo di Montréal, l'accordo del 1987 con cui vennero vietati la produzione e l'uso delle sostanze che causavano il buco nell'ozono, i clorofluorocarburi, come spiegato in precedenza.

L'anidride carbonica non è l'unico gas che, se emesso in quantità eccessive, provoca un aumento dell'effetto serra, e quindi il riscaldamento della Terra. Ad esempio c'è il metano prodotto dall'allevamento degli animali e gli idrofluorocarburi (HFC) che servono per far funzionare gli impianti di aria condizionata, i frigoriferi e le bombolette da cui escono sostanze in schiuma.

A differenza dei clorofluorocarburi, gli HFC non danneggiano l'ozonosfera, cioè lo strato di ozono che si trova nella stratosfera terrestre, il cui assottigliamento negli anni passati ha provocato il passaggio di una quantità eccessiva di raggi ultravioletti del Sole nell'atmosfera terrestre.

Nel documento approvato a Kigali 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.

## 1.6 Miscele di refrigeranti

Se si miscelano due sostanze della medesima natura chimica e aventi costituenti che non reagiscono l'uno con l'altro, all'atto della miscelazione o a più lungo termine, si otterrà un prodotto stabile le cui proprietà dipenderanno da quelle dei suoi costituenti e si avvicineranno maggiormente a quelle del costituente presente in misura più elevata. Tali miscele danno la possibilità di ottenere una vasta gamma di proprietà caratteristiche, annullando in alcuni casi le caratteristiche negative di un componente della miscela come ad esempio l'inflammabilità. 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

In tali miscele 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. I suddetti 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 questi diagrammi si possono distinguere due curve, la prima delle quali, 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.

## - Miscele zeotropiche

Questi diagrammi, di cui la Fig. 1.1 riporta un esempio per il caso di una miscela zeotropica, sono realizzati 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.

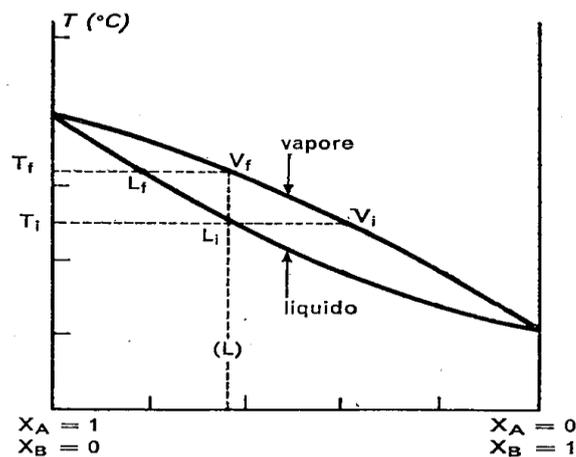


Figura 1.1 Esempio di miscela zeotropica

In questi diagrammi 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.

Riferendoci infatti alla Fig. 1.1 si vede come la soluzione contrassegnata con L comincia a bollire alla temperatura  $T_i$  (punto  $L_i$ ) e vaporizza completamente alla temperatura  $T_f$  (punto  $V_f$ ): la prima frazione di vapore che si forma alla temperatura  $T_i$  corrisponde al punto  $V_i$ , ed è quindi più ricca, rispetto alla soluzione liquida, del componente B.

Se durante l'ebollizione il vapore non viene allontanato, il punto rappresentativo della soluzione, che gradualmente si arricchisce dell'altro componente A, si sposta lungo la curva  $L_i$ - $L_f$ , mentre il punto rappresentativo della fase vapore si sposta parallelamente lungo la curva  $V_i$ - $V_f$ , fino a che, alla temperatura  $T_f$ , vaporizza l'ultimo residuo liquido corrispondente al punto  $L_f$ .

Praticamente un processo isobaro di cambiamento di fase (come la condensazione o l'evaporazione) 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 e temperatura e composizione sono funzioni l'una dell'altra: durante l'ebollizione varia la composizione e varia quindi anche la temperatura. Appare evidente che le composizioni delle due fasi in equilibrio possono essere sensibilmente diverse e, pertanto, 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 una operazione di ricarica parziale dell'impianto.

E' anche altrettanto evidente che i problemi derivanti dal cambio di composizione in seguito a perdite nell'impianto, sono tanto più gravi quanto più elevato è l'intervallo di temperatura del cambiamento di fase.

## - Miscele azeotropiche

Se il diagramma presenta invece un punto di massimo o di minimo, la soluzione di composizione ad esso corrispondente bollerà a temperatura costante, perché la composizione, essendo identica per le due fasi, non varia.

Questo comportamento, è caratteristico delle miscele azeotropiche, è chiaramente rappresentato nelle Fig. 1.2 e 1.3.

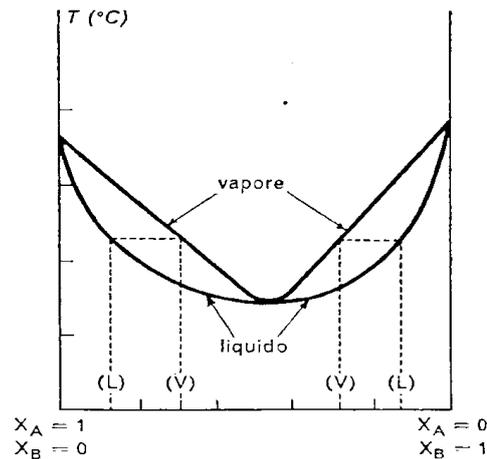


Figura 1.2 Esempio di miscela azeotropica

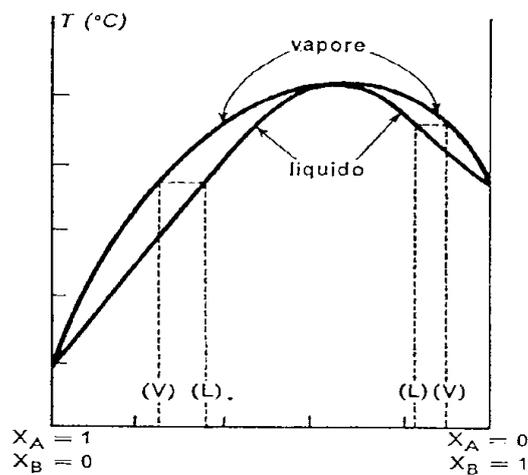


Figura 1.3 Esempio di miscela azeotropica

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 quand'anche 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.

## 2 Fluiti refrigeranti utilizzati nelle prove

Come descritto in precedenza, il mondo della refrigerazione sta subendo una profonda trasformazione dovuta all'utilizzo di nuove tipologie di refrigeranti. Da quando si è appurato che i fluidi tradizionali possono provocare danni all'ambiente, si sono cercati nuovi tipi di refrigeranti, la cui caratteristica principale è quella di avere un impatto sull'ambiente sensibilmente inferiore o addirittura nullo.

Nel seguente lavoro di tesi è stata studiata una miscela composta da R1234yf (2,3,3,3-Tetrafluoropropene), appartenente alla famiglia degli HFO, e R32 (Difluorometano). Tale accoppiamento permette di mantenere un basso valore del GWP, caratteristica tipica delle idrofluorolefine, migliorandone le caratteristiche termodinamiche a scapito di una maggiore infiammabilità della miscela.

### 2.1 R1234yf

Il refrigerante R1234yf (2,3,3,3-Tetrafluoropropene,  $\text{CH}_2=\text{CF}-\text{CF}_3$ ) appartiene alla famiglia degli HFO, refrigeranti di quarta generazione, che contengono un doppio legame carbonio-carbonio ed è caratterizzato da GWP molto basso.

Questo fluido refrigerante fa parte dei refrigeranti di quarta generazione, definiti HFO (HidroFluoroOlefine), che hanno un effetto serra quasi nullo grazie al doppio legame  $\text{C}=\text{C}$ . In virtù della loro struttura chimica sono sostanze che risultano essere instabili una volta rilasciate in atmosfera e che quindi si decompongono rapidamente. A differenza dei refrigeranti HFC, perciò, non si accumulano in atmosfera e provocano un effetto serra molto basso.

Il R1234yf ha un  $\text{GWP}=4$ ,  $\text{ODP}=0$ , e anche ha prestazioni di servizio simili a HFC-134a, e lo può sostituire in applicazioni dove è accettata una infiammabilità leggera.

Ma ha il bisogno di misure di sicurezza durante il periodo di implementazione, uso e servizio. Inoltre di misure di recupero e rilevatori di perdite.

### 2.2 R32

Il refrigerante R32 (Difluorometano,  $\text{CH}_2\text{F}_2$ ) appartiene alla famiglia degli HFC, refrigeranti di terza generazione, che contengono idrogeno, fluoro e carbonio.

Questo refrigerante ha un GWP=675, ma confrontato con altri refrigeranti HFC come per esempio R-410A con GWP=2090, e quasi un 1/3 di meno. E anche ha un ODP=0. Lo svantaggio di questo refrigerante è la difficoltà di gestirlo.

## 3 Analisi termodinamica dei refrigeranti

La termodinamica mette a disposizione numerose equazioni che pongono in relazione fra loro le proprietà termodinamiche delle sostanze. Queste proprietà dipendono dalla natura delle sostanze e differiscono da una sostanza all'altra. La termodinamica non costituisce affatto un modello o una descrizione del comportamento della materia; al contrario la sua utilità dipende dalla disponibilità di valori sperimentali o teorici relativi ad un numero minimo di proprietà. Disponendo di opportuni dati, tale disciplina permette di ricavare una serie di equazioni per definirle proprietà termodinamiche, da cui si possono successivamente calcolare gli effetti degli scambi di calore e di lavoro per vari processi e determinare le condizioni di equilibrio per un gran numero di sistemi.

Le proprietà termodinamiche come l'energia interna, l'entalpia, l'entropia non sono direttamente misurabili. I loro valori devono essere calcolati mediante le equazioni termodinamiche dai valori sperimentali di quantità misurabili, come la temperatura, la pressione, il volume e la capacità termica. Sebbene il comportamento delle sostanze non faccia intrinsecamente parte della termodinamica, la conoscenza delle proprietà delle sostanze è essenziale per qualsiasi efficace applicazione della termodinamica, compresa la tecnica del freddo. Perciò, in questo capitolo, verranno trattati in via qualitativa il comportamento generale delle sostanze negli stati di equilibrio ed in via quantitativa i metodi usati per la correlazione dei dati sperimentali e per il calcolo dei valori delle proprietà.

### 3.1 Grafico PVT di una sostanza pura

La relazione che lega il volume specifico o il volume molare alla temperatura e alla pressione per una sostanza pura in condizioni di equilibrio può essere rappresentata da una superficie in tre dimensioni, come mostrato nella fig. 3.1.

Le superfici contrassegnate con S, L e G rappresentano le regioni del diagramma corrispondenti rispettivamente al solido, al liquido e al gas. Le superfici non ombreggiate sono le regioni di coesistenza di due fasi in equilibrio; di tali regioni nel diagramma ne esistono tre: solido-gas (S-G), solido-liquido (S-L) e liquido-gas (L-G). Le linee più marcate separano le varie regioni e costituiscono i contorni delle superfici rappresentanti le singole fasi. La linea più marcata che passa per i punti A e B costituisce l'intersezione di due regioni bifase ed è una linea trifase, lungo la quale le fasi solida, liquida e gassosa coesistono in equilibrio. In accordo con la regola delle fasi, tali sistemi sono zero varianti, per una sostanza pura, esistono soltanto ad una data temperatura e ad una data pressione. Per tale ragione la proiezione di questa linea sul piano PT (mostrata a sinistra del diagramma principale di fig. 3.1) è un punto, noto come punto triplo.

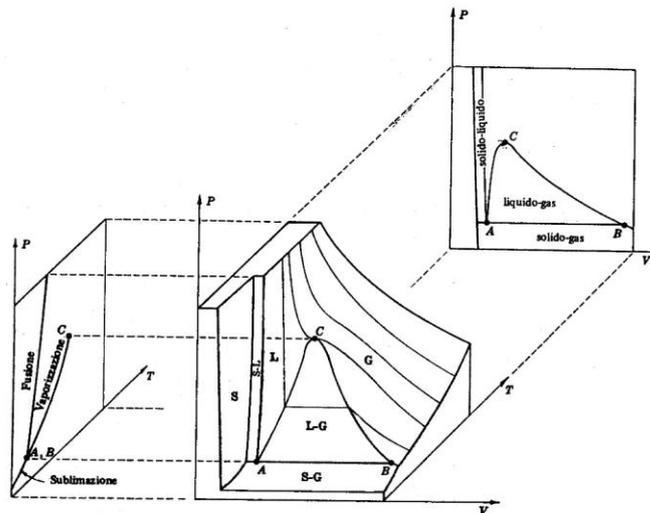


Figura 3.1 Grafico PVT di una sostanza pura

La proiezione PT della fig. 3.1 viene rappresentata in scala maggiore in fig. 3.2, mentre le regioni del liquido e del gas della proiezione PV sono rappresentate con maggiori dettagli nella fig. 3.3. Le linee a tratto continuo della fig. 3.2 rappresentano chiaramente i confini di fase. La curva di fusione (linea 2-3) ha normalmente una pendenza positiva, ma per alcune sostanze (di cui l'acqua è la più nota) essa ha pendenza negativa. Si suppone che tale linea si estenda indefinitamente verso l'alto. Le due curve 1-2 e 2-C rappresentano rispettivamente le tensioni di vapore del solido e del liquido.

Il punto estremo C è il punto critico, che indica la più alta pressione e la più alta temperatura alle quali liquido e vapore possono coesistere in equilibrio. Il fatto che la curva della tensione di vapore termini in C significa che a temperature e pressioni più elevate non è possibile effettuare una chiara distinzione tra ciò che è chiamato liquido e ciò che è chiamato gas. Vi è quindi una regione, la quale si estende indefinitamente verso l'alto e verso destra a partire dal punto critico, che è chiamata semplicemente regione del fluido. Essa è delimitata dalle linee tratteggiate, le quali non rappresentano passaggi di fase, ma corrispondono semplicemente alle definizioni arbitrarie di ciò che si considera liquido e di ciò che si considera gas.

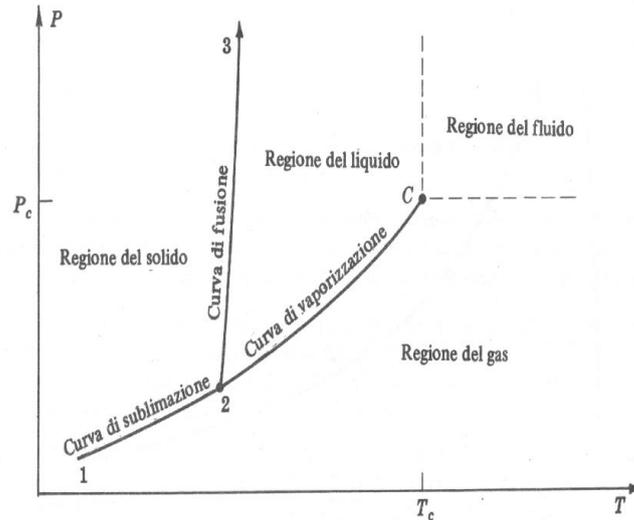


Figura 3.2 Grafico PT di una sostanza pura

La regione indicata come liquido nella fig. 3.2 si estende al di sopra della curva di vaporizzazione. Perciò un liquido può sempre essere vaporizzato a temperatura costante mediante una opportuna riduzione della pressione.

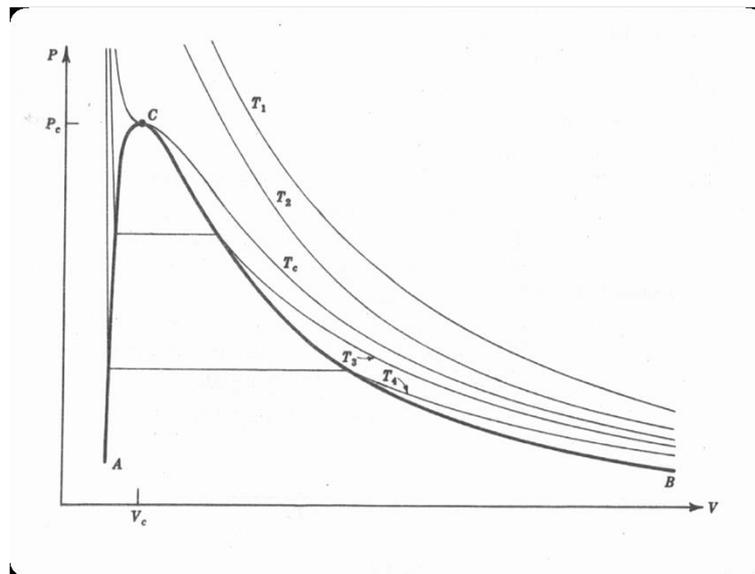


Figura 3.3 Grafico PV di una sostanza pura

La regione del gas della fig. 3.3 si estende a destra delle curve di sublimazione e di vaporizzazione. Quindi un gas può sempre venire condensato mediante una opportuna diminuzione di temperatura a pressione costante. Una sostanza ad una temperatura superiore alla sua temperatura critica  $T_c$  e ad una pressione superiore alla sua pressione critica  $P_c$  è detta fluido poiché non può venire condensata mediante una riduzione di temperatura a  $P$  costante, ovvero vaporizzata attraverso una riduzione di pressione a  $T$  costante.

Un vapore è un gas che esiste a temperature inferiori a  $T_c$ , e può quindi venire condensato o per riduzione di temperatura a  $P$  costante o per aumento di pressione a  $T$  costante.

## 3.2 Le funzioni residue

Un procedimento generale per il calcolo delle proprietà termodinamiche di gas o vapori reali fa uso di quelle che vengono chiamate funzioni residue. Esse sono definite mediante l'equazione generica:

$$\Delta M = M - M^* \quad (3.1)$$

dove le  $M$  possono rappresentare una proprietà termodinamica estensiva qualsiasi. La funzione residua  $\Delta M$  è la differenza fra  $M^*$ , che rappresenta la proprietà relativa allo stato di gas perfetto, ed  $M$ , che rappresenta la proprietà effettiva alla stessa temperatura e alla stessa pressione.

Lo stato di gas perfetto alla temperatura  $T$  e alla pressione  $P$ , per un dato gas, è quello stato che si raggiungerebbe se il gas alla temperatura  $T$  e ad una pressione tendente a zero, dove  $PV=RT$ , che costituisce l'equazione di stato dei gas ideali, si potesse ancora considerare un gas perfetto dopo essere stato compresso isotermicamente fino alla pressione  $P$ . Questo stato è naturalmente fittizio, salvo che a pressioni evanescenti; tuttavia esso trova un vasto impiego pratico.

I calcoli delle variazioni di una data proprietà possono essere effettuati seguendo un qualsiasi cammino arbitrario, e gli stati fittizi possono essere presi in considerazione esattamente come gli stati reali. Le variazioni delle proprietà dei gas perfetti sono espresse da equazioni molto semplici e l'uso delle funzioni residue consente la conversione nei due sensi tra le proprietà dei gas reali e quelle dei gas perfetti.

## 3.3 Il fattore di comprimibilità

Tra le funzioni residue, il volume residuo  $\Delta V$  è una funzione con la quale si può descrivere convenientemente il comportamento volumetrico di un sistema PVT: infatti, mentre  $V$  può assumere valori in un campo di ampiezza enorme, le variazioni osservate di  $\Delta V$  si mantengono entro un campo molto più limitato.

Tuttavia l'uso della funzione residua  $\Delta V$  comporta qualche svantaggio, anche se di minore importanza, in quanto il volume residuo rimane finito per i gas reali anche al limite per  $P \rightarrow 0$ , mentre per un gas ideale  $\Delta V$  è identicamente nullo nella medesima condizione di pressione. Inoltre il valore di  $\Delta V$  a pressione evanescente è differente per ogni gas e, per di più, è funzione della temperatura.

Questa difficoltà può essere evitata con l'impiego di una funzione volumetrica ausiliaria diversa da  $\Delta V$  e precisamente con l'impiego del fattore di comprimibilità  $Z$ .

L'equazione di stato dei gas ideali può essere scritta come:

$$\frac{P_{ideale} V_{ideale}}{RT} = 1 \quad (3.2)$$

Sapendo che  $\Delta V' = V' - V$  alle stesse P e T, allora Z può essere definito come rapporto tra V e V' alle stesse P e T:

$$Z = \frac{V}{V'} \quad (3.3)$$

Ricordando che per i gas perfetti vale l'equazione di stato  $PV = RT$ , si ricava che  $V = RT/P$  e sostituendo nell'equazione di Z, si ottiene la seguente formula:

$$Z = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} \quad (3.4)$$

Nel caso di gas perfetto quest'ultima si riconduce alla (3.2).

Dall'equazione (3.1), essendo  $\Delta V' = V' - V$ , è possibile, ricavando V in funzione degli altri termini, riscrivere il parametro Z nelle forme seguenti:

$$Z = 1 - \frac{P \Delta V'}{RT} \quad (3.5)$$

$$Z = 1 - \frac{\Delta V'}{V + \Delta V'} \quad (3.6)$$

Dalle equazioni precedenti deriva che se anche la funzione residua  $\Delta V'$  assume un valore finito per  $P \rightarrow 0$  (o per  $V \rightarrow \infty$ ), il fattore di comprimibilità tende sempre ad 1 in queste condizioni limite; inoltre questa costante universale è la stessa per tutti i gas reali nelle condizioni di pressione evanescente.

Anche Z come  $\Delta V'$  ha un campo di valori possibili molto più limitato di quello di V ed è quindi una funzione destinata a rappresentare le proprietà volumetriche dei fluidi reali.

## 3.4 Le equazioni di stato

In termodinamica e chimica fisica, una equazione di stato è una legge costitutiva che descrive lo stato della materia sotto un dato insieme di condizioni fisiche e fornisce una relazione matematica tra due o più variabili di stato associate alla materia, come temperatura, pressione, volume o energia interna. Le equazioni di stato sono utili nella descrizione delle proprietà dei fluidi (e delle loro miscele) e dei solidi. Il principale uso di una equazione di stato consiste nella determinazione dei parametri di stato relativi a gas e liquidi.

Per definire l'equazione di stato del viriale, che ha basi teoriche, si parte dalla considerazione che per qualunque gas si ha  $Z = 1$  per  $P = 0$  (ovvero per  $1/V = 0$ ); si può quindi considerare il fattore di comprimibilità in funzione di  $T$  e  $P$  (o di  $T$  e  $1/V$ ), per descrivere il comportamento della fase vapore, sviluppando in serie di potenze con punto iniziale  $P = 0$  o  $1/V = 0$ .

In questo modo si ottengono due espressioni per le equazioni del viriale:

$$Z = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \dots \quad (\text{Leiden}) \quad (3.7)$$

$$Z = 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \dots \quad (\text{Berlin}) \quad (3.8)$$

I coefficienti  $B$  e  $B'$ ,  $C$  e  $C'$ ... sono detti coefficienti del viriale (secondo, terzo...) e sono valori in funzione della temperatura, specifici per ogni fluido puro, mentre per le miscele dipendono anche dalla composizione. Questi coefficienti hanno un fondamento teorico poiché rappresentano le interazioni tra le molecole del fluido.

I coefficienti  $B'$ ,  $C'$ ... sono legati ai coefficienti della (3.7)  $B$ ,  $C$ ... da relazioni che è possibile ricavare uguagliando la (3.7) alla (3.8).

Il comportamento isoterma di una fase gassosa può essere descritto con qualsiasi approssimazione utilizzando le equazioni del viriale anche se questo risulta particolarmente complicato a causa della scarsa disponibilità di valori sperimentali per i coefficienti di ordine superiore al terzo che si ottengono tramite dati PVT molto precisi ed estesi su ampi campi delle variabili fisiche.

Per quanto riguarda la descrizione simultanea della fase liquida e della fase vapore al di sotto dell'isoterma critica serve introdurre delle equazioni di stato, di natura empiriche, poiché le previsioni delle proprietà volumetriche dei fluidi alle alte densità e nella regione del liquido non possono essere fatte con

elevata accuratezza per mezzo dell'equazione del viriale in forma troncata con un solo gruppo di coefficienti del viriale.

Esistono moltissime relazioni più o meno complicate sia da un punto di vista concettuale che matematico, ma nei paragrafi successivi verranno trattate solo le equazioni di stato empiriche utilizzate durante il processo di analisi, che mantengono un'elevata attinenza alla realtà dei fenomeni che approssimano.

### 3.4.1 L'equazione di Van der Waals

E' una delle equazioni più semplici ottenuta dallo scienziato Van der Waals modificando opportunamente l'equazione di stato del gas ideale in relazione alle due differenze essenziali fra gas ideali e gas reali:

- nei gas reali il volume materialmente occupato dalle molecole non è trascurabile rispetto al volume del recipiente in cui è contenuto il gas;
- nei gas reali fra le particelle gassose esistono interazioni.

Se  $n$  moli di gas reale occupano il volume  $V$ , il volume in cui le molecole possono liberamente muoversi non è  $V$  ma è la differenza fra  $V$  e la parte di  $V$  materialmente occupata dall'insieme delle molecole che costituiscono le  $n$  moli: se questa parte è trascurabile rispetto a  $V$  (gas a bassa pressione) di essa può non tenersi conto; in caso contrario (gas a pressioni elevate) va considerata.

Se  $b$  è il volume materialmente occupato dalle molecole che costituiscono una mole di gas, indicato come covolume, il volume realmente disponibile per il movimento delle molecole presenti nelle  $n$  moli di gas reale è  $V - nb$ , ed è questo volume che, nelle stesse condizioni di temperatura e pressione, avrebbe occupato il gas se fosse stato ideale. Pertanto:

$$V_{\text{ideale}} = V_{\text{reale}} - nb \quad (3.9)$$

Se due molecole di gas reale vengono progressivamente avvicinate, insorgono dapprima forze attrattive, poi, al diminuire della distanza, diventano sensibili le forze repulsive che, successivamente, equilibrano e superano le forze attrattive: nel campo di applicabilità dell'equazione di Van der Waals (pressioni non elevatissime), le distanze fra le molecole sono tali che si è sempre nel campo delle forze attrattive.

Se fra le molecole di un gas reale esistono forze attrattive, la durata media degli urti molecolari aumenta con l'aumentare di tali forze e di conseguenza diminuisce il numero di urti nell'unità di tempo; ciò significa che la pressione esercitata dal gas reale sulle pareti del recipiente è minore di quella che, nelle stesse condizioni, avrebbe esercitato il gas ideale.

Pertanto, indicando con  $a$  un valore costante, si può scrivere:

$$P_{\text{Ideale}} = P_{\text{Reale}} + a \frac{n^2}{V^2} \quad (3.10)$$

In base alle (3.9) e (3.10) l'equazione di Van der Waals riferita ad una mole è:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (3.11)$$

### 3.4.2 L'equazione di Redlich-Kwong

Nel corso degli anni l'equazione di Van der Waals è stata studiata ed analizzata per cercare di ottenere miglioramenti; questi progressi si sono verificati una volta che i ricercatori si sono impegnati a trovare la dipendenza empirica dalla temperatura del parametro di attrazione "a" proposto da van der Waals. Al contrario, è stata prestata poca attenzione alla modifica del parametro "b", in quanto esso non sarebbe modificato dalla temperatura, perché rappresenta il volume delle molecole, che non dovrebbe essere influenzato dalla loro energia cinetica (misurata in termini di temperatura). La prima notevole modifica al parametro attrattivo è stata la pubblicazione dell'equazione di stato di Redlich-Kwong nel 1949. L'equazione ottenuta è la seguente:

$$p + \frac{a}{T^{0.5}v(v+b)}(v-b) = RT \quad (3.12)$$

### 3.4.3 L'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 alla pure diffusa equazione di stato cubica di Redlich-Kwong, 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:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (3.13)$$

o sotto forma di fattore di comprimibilità:

$$Z = \frac{v}{v-b} - \frac{v}{RT} \left( \frac{a}{v(v+b)+b(v-b)} \right) \quad (3.14)$$

dove  $a$  [ $J \cdot m^3 \cdot mol^{-2}$ ] e  $b$  [ $m^3 \cdot mol^{-1}$ ] sono calcolate dalle proprietà critiche delle singole specie e sfruttando varie leggi di mescolamento nel caso delle miscele. Un'ulteriore ed utile formulazione dell'equazione di stato è quella cubica in  $Z$ :

$$Z^3 + \alpha Z^2 + \beta Z + \gamma = 0 \quad (3.15)$$

Con:

$$\alpha = b\Psi - 1 \quad (3.16)$$

$$\beta = \Psi \left[ \Psi \left( \frac{a}{p} - 3b^2 \right) - 2b \right] \quad (3.17)$$

$$\gamma = \Psi^2 b \left[ b + \Psi \left( b^2 - \frac{a}{p} \right) \right] \quad (3.18)$$

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,

$$\rho = \frac{p}{ZR_gT} \quad (3.19)$$

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:

$$a = 0.457236 \frac{(RT_c)^2}{p_c} \alpha(T_r) \quad (3.19)$$

$$b = 0.077796 \frac{RT_c}{p_c} \quad (3.20)$$

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,  $T_r = T / T_c$ .

$$\alpha(T_r) = \left[ 1 + f(\omega) \left( 1 - \sqrt{T_r} \right) \right]^2, \quad (3.21)$$

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:

$$a = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m y_i y_j a_{ij} \quad (3.22)$$

$$b = \sum_{i=1}^m y_i b_i \quad (3.23)$$

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

$$a_{ij} = (1 - K_{ij})\sqrt{a_i a_j} \quad (3.24)$$

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

$$1 - K_{ij} = \left[ \frac{2V_{ci}^{1/6} V_{cj}^{1/6}}{V_{ci}^{1/3} V_{cj}^{1/3}} \right]^3 \quad (3.25)$$

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.

### 3.4.4 Il principio degli stati corrispondenti

Sebbene il comportamento PVT di fluidi diversi sia qualitativamente simile, quando si confrontano fra di loro le stesse proprietà termodinamiche di due fluidi diversi alla stessa T e alla stessa P, si possono riscontrare notevoli differenze quantitative.

Per facilitare la correlazione e la previsione delle proprietà termodinamiche, è consigliabile dunque ridurre i dati disponibili per le diverse sostanze ad una base comune e stabilire una legge generale valida per tutti i gas (legge degli stati corrispondenti). A tal fine è conveniente far uso di coordinate ridotte (o generalizzate). Esse sono indicate con i simboli  $T_r$ ,  $P_r$  e  $V_r$  e sono variabili adimensionali normalizzate nei confronti rispettivamente dei valori critici  $T_c$ ,  $P_c$  e  $V_c$  :

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad P_r = \frac{P}{P_c} \quad V_r = \frac{V}{V_c} \quad (3.26)$$

Il principio degli stati corrispondenti è valido per tutte le sostanze quanto più la pressione si avvicina a zero e può essere sintetizzato dalla relazione:  $Z=f(T_r, p_r)$ .

Tale relazione può essere rappresentata in un diagramma avente in ascissa il valore della pressione ridotta  $P_r$  e in ordinata il fattore di comprimibilità  $Z = \frac{pV}{RT}$  ai valori della temperatura ridotta  $T_r$

Le equazioni di stato empiriche, scritte in funzione delle sole coordinate ridotte, si presentano in modo semplice. Come esempio viene riportata l'equazione di Van der Waals scritta in funzione di  $T_r$ ,  $P_r$ ,  $V_r$  e di valori costanti:

$$P_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2} \quad (3.27)$$

Tale equazione è applicabile a tutti i fluidi in quanto non sono più presenti i coefficienti dipendenti dal tipo di sostanza. Il principio degli stati corrispondenti asserisce che tutte le sostanze confrontate alle stesse  $T_r$  e alle stesse  $P_r$  devono avere gli stessi  $V_r$ .

### 3.4.5 Il fattore acentrico

Il principio degli stati corrispondenti suggerisce l'esistenza di un legame univoco tra il fattore di comprimibilità  $Z$  e le grandezze ridotte, ma non fornisce un'espressione analitica attraverso la quale calcolare i valori di  $Z$  noti  $p_r$  e  $T_r$ . I valori della funzione  $Z$  devono perciò essere determinati in base alla correlazione di dati sperimentali relativi ai fluidi come argon, kripton e xenon (fluidi semplici) per i quali il principio degli stati corrispondenti è rigorosamente rispettato. Per quanto riguarda gli altri fluidi, infatti, si notano evidenti deviazioni da tale principio: le deviazioni sono tanto più marcate quanto più è complessa la molecola che si sta considerando in termini di struttura, polarità e tendenza a formare legami intermolecolari. Ne consegue che il fattore di comprimibilità può essere considerato funzione di  $T_r$  e  $p_r$  solo per determinate classi di fluidi, mentre per altre categorie è necessario introdurre un ulteriore parametro che caratterizzi il fluido in studio.

Perciò deve essere introdotto un terzo parametro fatto in modo che sia effettivamente una costante per il fluido, che sia rappresentativo della forma e della dimensione della molecola, delle forze intermolecolari e che sia infine disponibile per tutti i fluidi. Per questo motivo è stato proposto da Pitzer come terzo parametro il cosiddetto fattore acentrico ( $\omega$ ), grandezza che tiene conto della sfericità della molecola, dovuta al campo di forze intramolecolari che la caratterizzano, e che assume un valore tanto più elevato quanto più la molecola presenta una forma allungata.

$$\omega = [\log_{10}(p_r^{\text{sat}})_{\text{fluido semplice a } T_r=0.7}] - [\log_{10}(p_r^{\text{sat}})_{T_r=0.7}] \quad (3.28)$$

Poiché  $p_r^{\text{sat}}$  per fluidi semplici assume in media il valore 0,1 a  $T_r=0,7$  la definizione si riduce a:

$$\omega = -1 - \log_{10}(p_r^{\text{sat}})_{T_r=0.7} \quad (3.29)$$

La definizione di  $\omega$  è stata scelta in modo da rendere  $\omega = 0$  per i gas rari quali Ar, Kr e Xe. Il valore del fattore acentrico è zero per i gas nobili e maggiore di zero per le sostanze poliatomiche. Quando il fattore acentrico non può essere stimato dalla sua definizione (equazione precedente), devono essere utilizzate tecniche per stimarne le proprietà.

### 3.4.6 Il metodo isocorico

È un metodo che prevede la realizzazione di misure della pressione prodotta da una massa nota di fluido, all'interno di una cella a volume costante (isocorica), al variare della temperatura. Per prima cosa si determinano i valori di pressione e temperatura, poi conoscendo il volume  $V$  della cella e la massa di fluido inizialmente introdotta, si ricava il valore del volume specifico.

La cella di forma sferica, nella quale si è realizzato preventivamente il vuoto, viene riempita con una massa prestabilita del fluido da esaminare. La sfera è immersa in un bagno termostatico e sono presenti tre sistemi ausiliari: il primo riguarda le operazioni di carica del fluido, il secondo svolge il compito di misura della pressione e l'ultimo serve al controllo ed alla misura della temperatura. È presente anche una pompa magnetica che svolge la funzione di mescolamento del fluido al fine di evitare fenomeni di stratificazione della carica.

Dopo aver scelto la temperatura alla quale si vuole effettuare la misura, si attende che si realizzino condizioni di stabilità termica spinte al centesimo di grado Celsius. Quest'ultima condizione è raggiunta grazie ad un sistema di controllo a retroazione (PID). Si procede poi con l'acquisizione della pressione tramite un sistema di misura costituito da un trasduttore differenziale collegato alla cella e ad un banco a pesi morti (o anche ad un tubo di Burdon). Acquisendo il valore della pressione a temperature diverse si ottiene una isocorica caratteristica del fluido in esame e della massa caricata.

Uno svantaggio che questo metodo di indagine presenta è rappresentato dalla variabilità del volume  $V$  della sfera con la temperatura e con la pressione, rendendo pertanto necessario l'utilizzo di opportuni digit correttivi, che tengano conto di tale fenomeno. La conoscenza dei coefficienti di espansione elastica e termica del materiale permette di determinare esattamente il volume della sfera per ogni

valore di pressione e temperatura del fluido. Il volume calcolato sarà comunque affetto da errori dovuti alla non perfetta geometria sferica della cella ed alle eventuali irregolarità della superficie interna della stessa che potrebbero provocare fenomeni di capillarità.

Per quanto affermato la trasformazione subita dal fluido al variare della temperatura non sarà strettamente isocorica, ma coinvolgerà piccole variazioni di volume tra un punto ed il successivo. Il sistema isocorico permette lo studio di fluidi allo stato monofasico (liquido o vapore) ed anche bifasico all'equilibrio tra liquido e vapore. È quindi possibile ottenere isocoriche che vanno dal campo di esistenza delle due fasi fino alla zona del vapore surriscaldato.

I limiti di tale metodo sono, come già sottolineato, costituiti dagli errori connessi alla variazione del volume della sfera durante le operazioni di misura e dalla necessità di una accurata misura della massa del fluido in esame.

## 4 L'apparato di misura

In questo capitolo verranno descritti i componenti principali del sistema di misura utilizzato per le prove in laboratorio. L'apparato di misura isocorico (figura 12) si trova all'interno del

Dipartimento di Ingegneria Industriale e Scienze Matematiche (DIISM) all'interno del laboratorio dei fluidi 1 ed è stato realizzato basandosi su apparati sperimentali europei e giapponesi apportando importanti modifiche.



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:

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

Di seguito verranno analizzati i componenti principali dell'apparato.

## 4.1 Bagno termostatico

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 ( $-70 \div 15^{\circ}\text{C}$ ).

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 4.1 Bagno caldo

## 4.2 Fluidi termostatici

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

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

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

Le 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 plastica.
- 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.

### 4.3 Cella di misura

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



Figura 4.2 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.

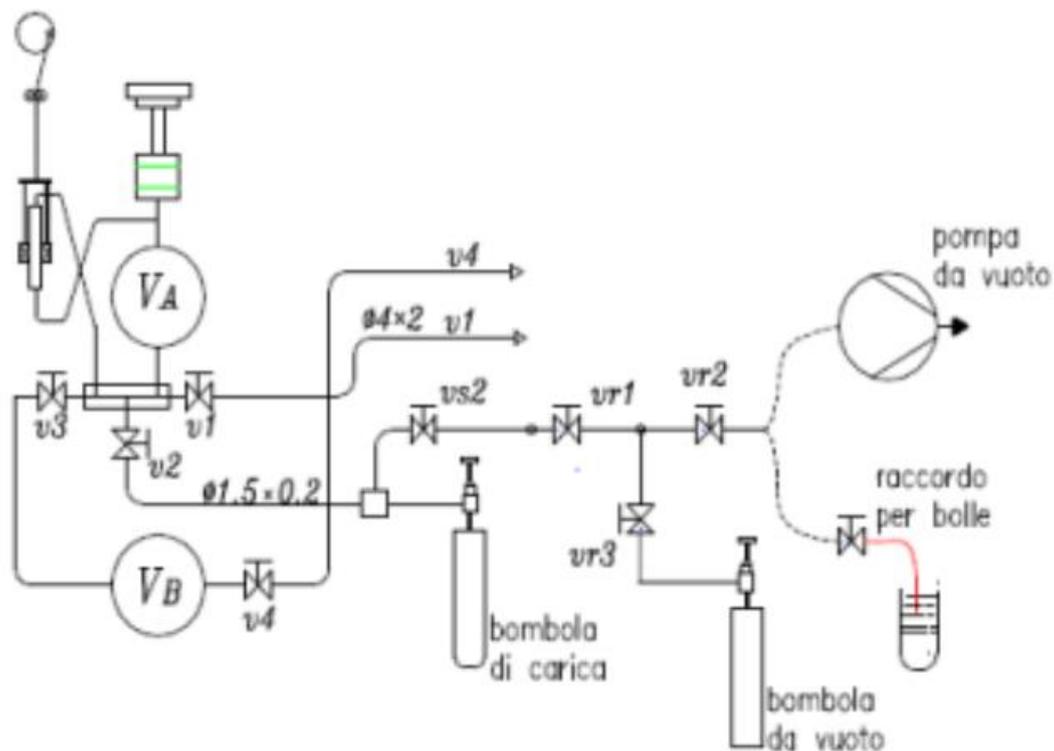


Figura 4.3 Schema dell'impianto

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 che consentono di mettere in comunicazione la cella sferica di misura con l'esterno. Una valvola (V1) 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. Ci sono anche una valvola che in precedenza veniva utilizzata per la carica dei fluidi e altre due valvole che mettono in comunicazione le due sfere tra di loro e con l'atmosfera, le quali però non sono state utilizzate per lo scopo di tale lavoro.

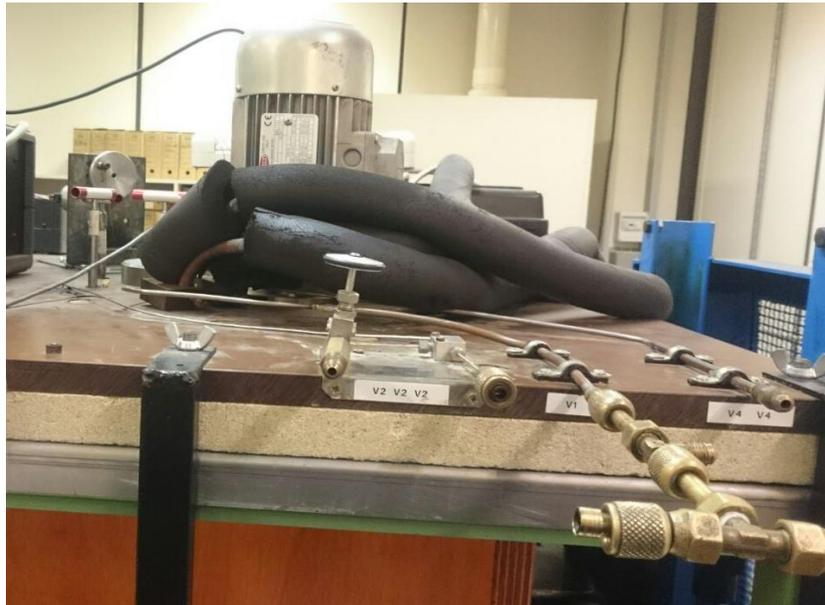


Figura 4.4 Sistema de capillari per caricare i fluidi

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.

## 4.4 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.

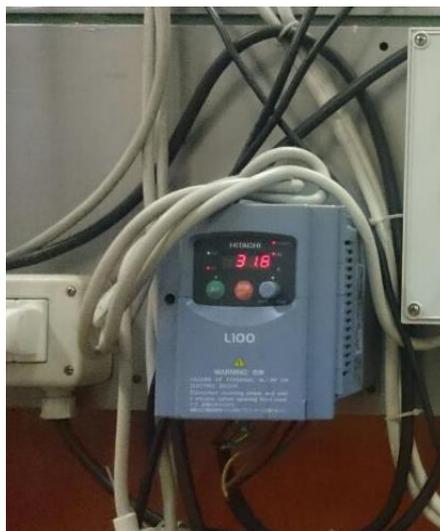


Figura 4.5 Inverter che regola il numero di giri

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.

## 4.5 Pompa magnetica di ricircolo

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

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. La manovella è costituita da un disco di ottone che

presenta, sulla superficie frontale, un perno filettato montato in prossimità della circonferenza esterna, mentre la biella è stata realizzata mediante un cavo di acciaio inossidabile del diametro di 1 mm con un'estremità agganciata al perno filettato montato sul disco di ottone e l'altra alle guide che sostengono i magneti.

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.

## 4.6 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 (P1) e l'altra di 1344 W (P2). Esse sono collegate ad un pannello di comando (TRIAC) dal quale ricevono potenza e possono essere utilizzate indipendentemente l'una dall'altra oppure collegate in serie o in parallelo tra loro.

- 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 (P3).

Posizione interruttori			Resistenze in funzione		Potenza disponibile
I1	I2	I3	R1=26Ω	R2=36Ω	
1	1	1	√	√	P <sub>1</sub> +P <sub>2</sub>
1	1	2	√	√	P <sub>1</sub> +P <sub>2</sub>
1	2	1	√	X	P <sub>1</sub>
1	2	2	√	X	P <sub>1</sub>
2	1	1	X	√	P <sub>2</sub>
2	1	2	X	√	P <sub>2</sub>
2	2	2	√	√	P <sub>3</sub>
2	2	1	—	—	—

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 .

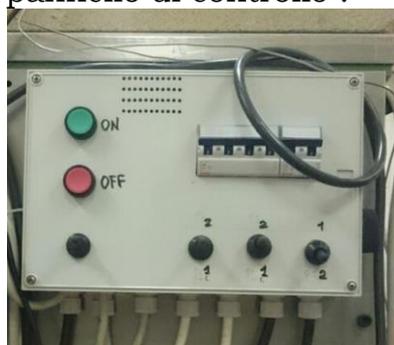


Figura 4.6 Pannello di controllo

## 4.7 Il sistema di acquisizione dati

### 4.7.1 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.

#### - 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.

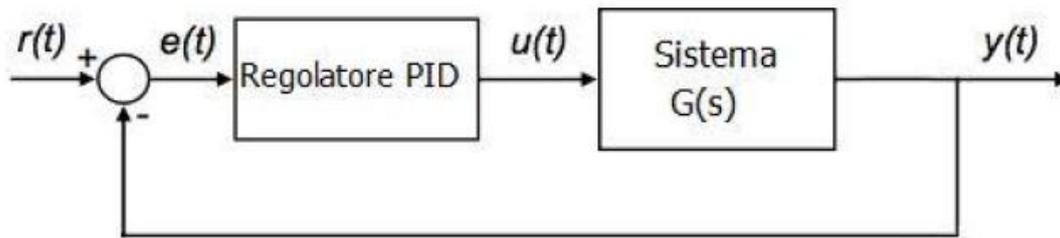


Figura 4.7 Controllo PID

## - 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.

## 4.7.2 Controllo della pressione

L'intero sistema di misura permette di determinare il valore di pressione all'interno della cella di misura in condizioni di equilibrio termodinamico.

Il cuore dell'apparato isocorico è costituito dalla sfera d'acciaio, nella quale vengono caricati i gas di interesse per le misure. La cella di misura è di forma sferica, ottenuta saldando due calotte sferiche, e realizzata in acciaio inossidabile AISI 304L come da figura.

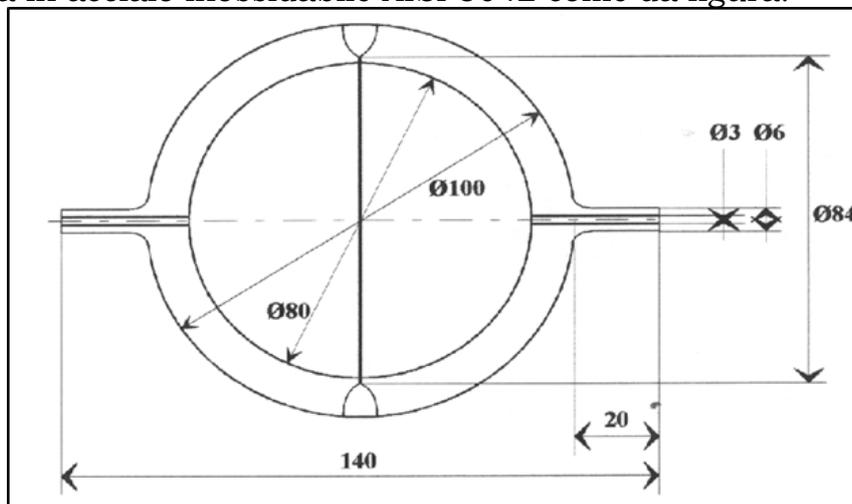


Figura 4.8 Cella sferica di misura

Si è scelta una forma sferica rispetto ad altre geometrie, come ad es. la forma cilindrica, 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. Essa è connessa ad un sistema di rilevazione della pressione: la misura della pressione 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 4.9 Misuratore di pressione relativa



Figura 4.10 Misuratore di pressione atmosferica

## 5 Risultati ottenuti

In questo capitolo sono riportati il procedimento delle prove e i dati sperimentali ottenuti per le miscele a diversa concentrazione studiate. Inoltre sono indicate le deviazioni percentuali tra i dati sperimentali ottenuti dalle prove con l'apparato isocorico e i valori calcolati attraverso l'equazione di Peng - Robinson.

### 5.1 Procedura di carica

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. Si effettua il vuoto nella bomboletta che verrà utilizzata per il recupero del fluido che rimane nei tubi capillari tra la sfera e le bombolette di carica. Per fare il vuoto si usa una pompa a vuoto.
2. Si pesano le bombolette di carica (R1234yf) e la bomboletta di recupero. Per questo si usa una bilancia di precisione.
3. Si connettono le due bombolette e anche la pompa di vuoto:
  - Si apre la sfera (V1) e si effettua il vuoto nella sfera e anche nei capillari che connettono la sfera con le due bombolette. (10 min)
  - Si apre la bomboletta di refrigerante per riempire la sfera. Dopo si chiudono la bomboletta e V1.
  - Per non sprecare il refrigerante, si riscalda il capillare a alta T, e si apre e chiude di nuovo V1. Per fare entrare tutto il fluido refrigerante possibile.
  - Per recuperare il fluido restante, si riscalda di nuovo il capillare, ma adesso si apre la bombolla di recupero.
4. Si pesano un'altra volta le bombolette per determinare la massa di refrigerante a la sfera. Si fa sottraendo la massa della bomboletta di carica prima e dopo e anche sottraendo la differenza di massa a la bombolla di recupero.
5. Per verificare se la massa entrata è veramente la calcolata al punto 4, si fa una verifica facendo salire la temperatura a 30°C e misurando la pressione. I valori vengono utilizzati nel programma REFPROP per calcolare la densità, e con il volume della sfera

que e noto si calcola la massa. Si la differenza di massa e minore di 0.01g e verificata.

6. Una volta verificata la massa si procede a caricare il R32 del stesso modo, ma adesso sense fare la verifica.
7. Dopo si fa salire la temperatura da 30°C fino a 110°C fermandola ogni 5°C e mesurando 5 valori per ogni temperatura.

## 5.2 Cariche

Con la procedura descritta in precedenza, sono state studiate sei differenti concentrazioni della miscela binaria R1234yf +R32 in modo da poterne caratterizzare il suo comportamento nella zona di vapore surriscaldato.

Di seguito sono riportate le tabelle riassuntive dei valori delle masse ottenute nella procedura di carica per ciascuna delle sei prove.

Carica R1234yf:

	Peso HFO ini(g)	Peso HFO fin (g)	Peso b.rec. Ini (g)	Peso b.rec. Fin (g)	Massa (g)	Massa REFPROP (g)	Deviazioni
Car.1	224.0000	222.7053	186.3945	186.5555	1.134	-	-
Car.2	222.7011	222.1205	186.3848	186.4084	0.557	0.560	-0.003
Car.3	222.1313	221.8228	186.3970	186.4068	0.299	0.302	-0.003
Car.4	226.3988	224.3300	186.3928	186.4765	1.985	1.983	0.002
Car.5	222.6413	220.9518	186.3888	186.4594	1.619	1.617	0.002
Car.6	231.3885	226.9984	186.3910	186.5748	4.206	4.201	0.005

Carica R32:

	Peso R32 iniziale (g)	Peso R32 finale (g)	Peso b.rec. Iniziale (g)	Peso b.rec. Finale (g)	Massa (g)
Car.1	333.023	331.753	186.3944	186.4463	1.2181
Car.2	331.745	331.295	186.3858	186.4157	0.4201
Car.3	331.300	328.806	186.3969	186.5053	2.3856
Car.4	327.710	327.174	186.3959	186.4586	0.4733
Car.5	326.126	325.802	186.3885	186.4377	0.2748
Car.6	325.485	325.130	186.3916	186.3916	0.2651

Miscela totale:

	Massa HFO (g)	Massa R32 (g)	Totale (g)
Car.1	1.134	1.2181	2.352
Car.2	0.557	0.4201	0.977
Car.3	0.299	2.3856	2.684
Car.4	1.985	0.4733	2.458
Car.5	1.619	0.2748	1.894
Car.6	4.206	0.2651	4.471

### 5.3. Dati ottenuti

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.

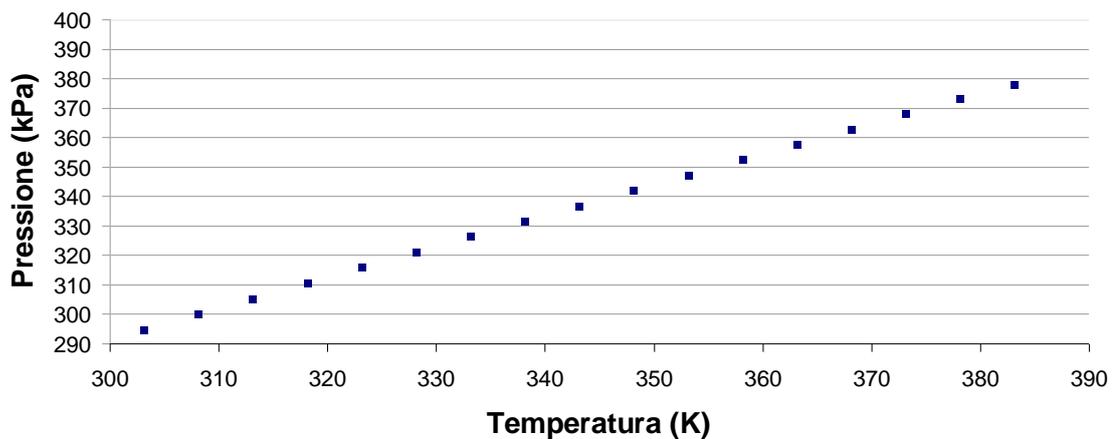
- Carica 1

	R32	HFO	Tot
Massa (g)	1.2181	1.1337	2.3518
PM	52.024	114.04	
n° Moli	0.023414193	0.009941249	0.033355
%Moli	70.196	29.804	100
%Massa	51.794	48.206	100

Frazioni massi e molari, questa ultima e la che facciamo variare tra le diverse cariche.

<i>T [°C]</i>	<i>T [K]</i>	<i>Patm [kPa]</i>	<i>Prel [kPa]</i>	<i>Pass ass [kPa]</i>
30	303.15	98.896	195.84	294.736
35	308.15	98.897	201.15	300.047
40	313.15	98.907	206.41	305.317
45	318.15	98.293	212.28	310.573
50	323.15	98.01	217.82	315.83
55	328.15	97.975	223.08	321.055
60	333.15	97.848	228.43	326.278
65	338.15	97.93	233.55	331.48
70	343.15	97.941	238.76	336.701
75	348.15	97.808	244.1	341.908
80	353.15	100.369	246.76	347.129
85	358.15	100.305	252.04	352.345
90	363.15	100.287	257.23	357.517
95	368.15	100.335	262.33	362.665
100	373.15	100.375	267.57	367.945
105	378.15	100.413	272.54	372.953
110	383.15	100.472	277.62	378.092

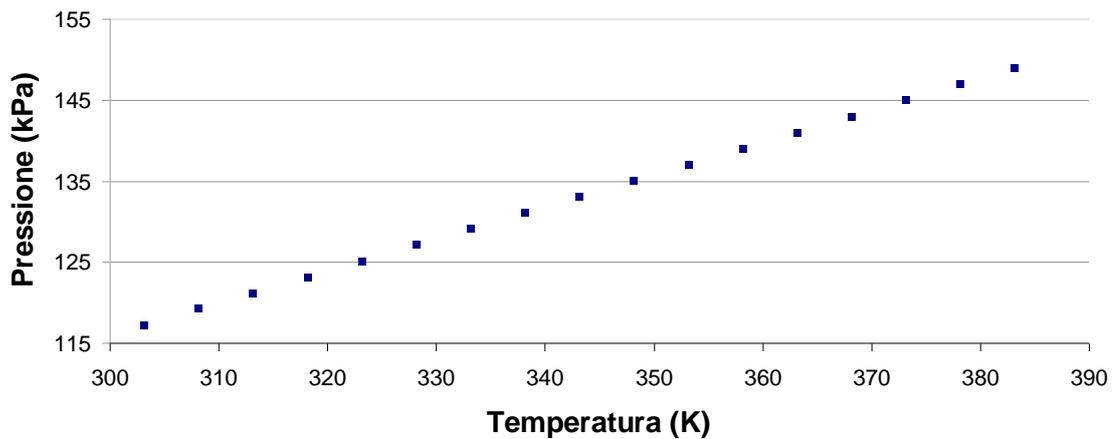
Misure della pressione a ogni temperatura.



- Carica 2

	<b>R32</b>	<b>HFO</b>	<b>Tot</b>
Massa (g)	0.4201	0.5570	0.9771
PM	52.024	114.04	
n° Moli	0.0080751	0.0048843	0.0130
%Moli	62.311	37.689	100.00
%Massa	42.995	57.005	100.00

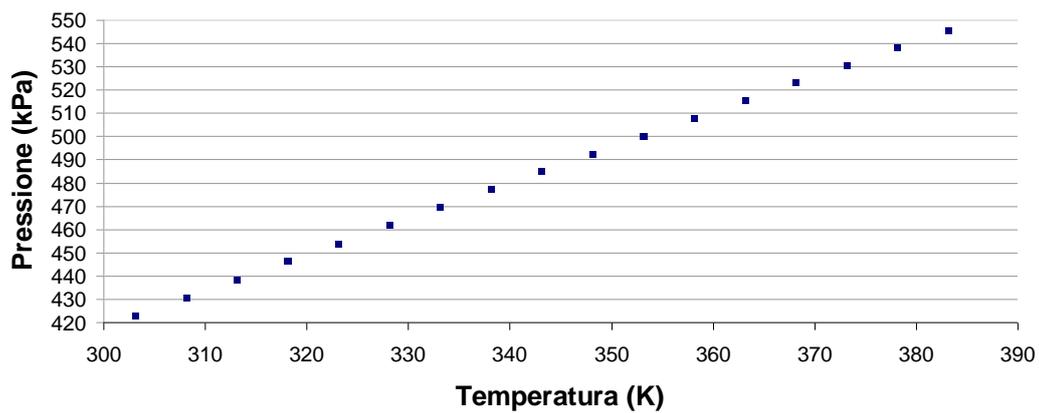
<i>T [°C]</i>	<i>T [K]</i>	<i>Patm [kPa]</i>	<i>Prel [kPa]</i>	<i>Pass ass [kPa]</i>
30	303.15	101.156	16.12	117.276
35	308.15	101.146	18.11	119.256
40	313.15	101.212	19.97	121.182
45	318.15	101.195	21.96	123.155
50	323.15	101.131	24	125.131
55	328.15	101.098	26.05	127.148
60	333.15	101.088	28.04	129.128
65	338.15	101.105	29.99	131.095
70	343.15	101.401	31.66	133.061
75	348.15	101.381	33.65	135.031
80	353.15	101.283	35.74	137.023
85	358.15	101.245	37.76	139.005
90	363.15	101.222	39.76	140.982
95	368.15	101.145	41.79	142.935
100	373.15	101.055	43.94	144.995
105	378.15	100.953	46.02	146.973
110	383.15	100.905	48.07	148.975



- Carica 3

	<b>R32</b>	<b>HFO</b>	<b>Tot</b>
Massa (g)	2.3856	0.2987	2.6843
PM	52.024	114.04	
n° Moli	0.0458558	0.0026193	0.0485
%Moli	94.597	5.403	100.00
%Massa	88.872	11.128	100.00

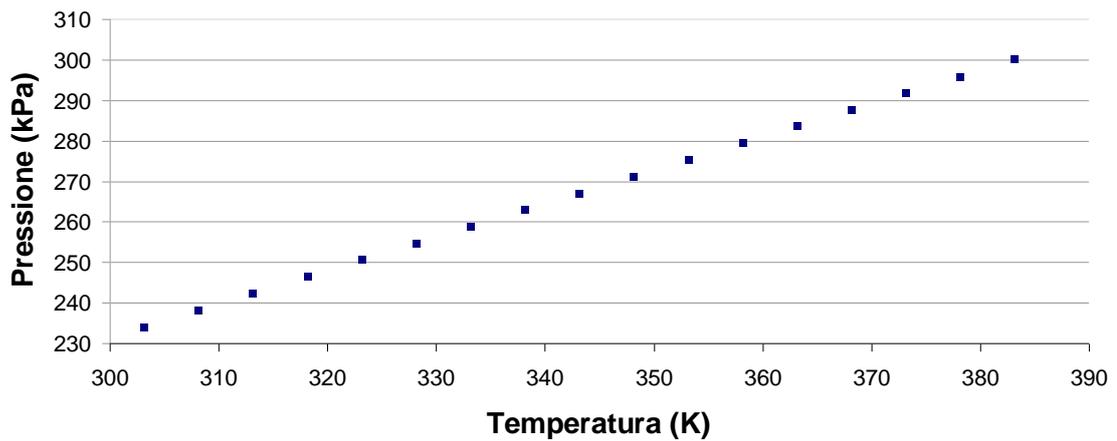
<i>T [°C]</i>	<i>T [K]</i>	<i>Patm [kPa]</i>	<i>Prel [kPa]</i>	<i>Pass ass [kPa]</i>
30	303.15	100.392	322.36	422.752
35	308.15	100.324	330.31	430.634
40	313.15	100.237	338.21	438.447
45	318.15	100.208	346.04	446.248
50	323.15	100.198	353.81	454.008
55	328.15	100.131	361.62	461.751
60	333.15	99.314	370.17	469.484
65	338.15	99.189	377.96	477.149
70	343.15	99.046	385.77	484.816
75	348.15	98.923	393.55	492.473
80	353.15	98.87	401.24	500.11
85	358.15	98.818	408.92	507.738
90	363.15	98.74	416.58	515.32
95	368.15	98.018	424.93	522.948
100	373.15	98.095	432.4	530.495
105	378.15	98.098	439.93	538.028
110	383.15	98.273	447.28	545.553



- Carica 4

	<b>R32</b>	<b>HFO</b>	<b>Tot</b>
Massa (g)	0.4733	1.9851	2.4584
PM	52.024	114.04	
n° Moli	0.0090977	0.0174071	0.0265
%Moli	34.325	65.675	100.00
%Massa	19.252	80.748	100.00

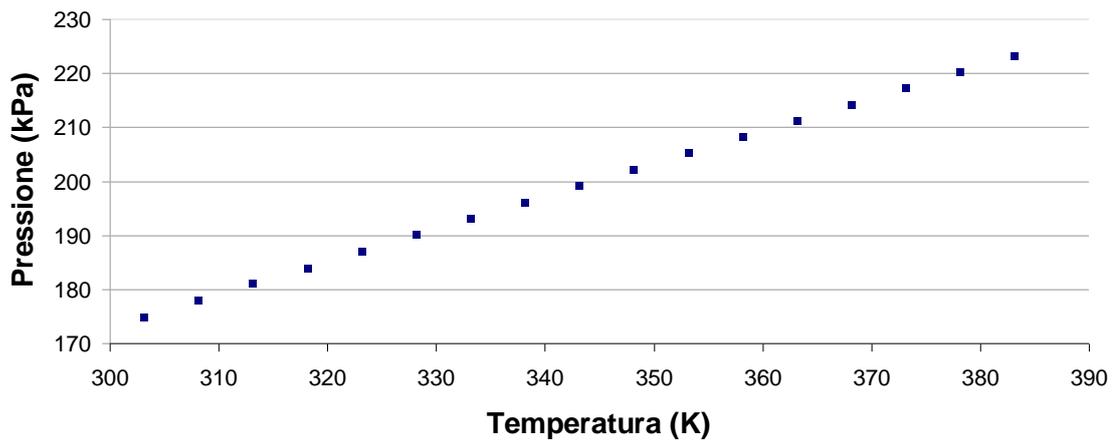
<i>T [°C]</i>	<i>T [K]</i>	<i>Patm [kPa]</i>	<i>Prel [kPa]</i>	<i>Pass ass [kPa]</i>
30	303.15	99.65	134.33	233.98
35	308.15	99.593	138.58	238.173
40	313.15	99.528	142.84	242.368
45	318.15	99.499	147.04	246.539
50	323.15	100.388	150.19	250.578
55	328.15	100.485	154.2	254.685
60	333.15	100.56	158.26	258.82
65	338.15	100.645	162.31	262.955
70	343.15	101.264	165.85	267.114
75	348.15	101.267	169.96	271.227
80	353.15	101.164	174.18	275.344
85	358.15	101.136	178.31	279.446
90	363.15	101.153	182.39	283.543
95	368.15	101.138	186.5	287.638
100	373.15	100.883	190.85	291.733
105	378.15	100.801	195.12	295.921
110	383.15	100.34	199.76	300.1



- Carica 5

	<b>R32</b>	<b>HFO</b>	<b>Tot</b>
Massa (g)	0.2748	1.6189	1.8937
PM	52.024	114.04	
n° Moli	0.0052822	0.0141959	0.0195
%Moli	27.119	72.881	100.00
%Massa	14.511	85.489	100.00

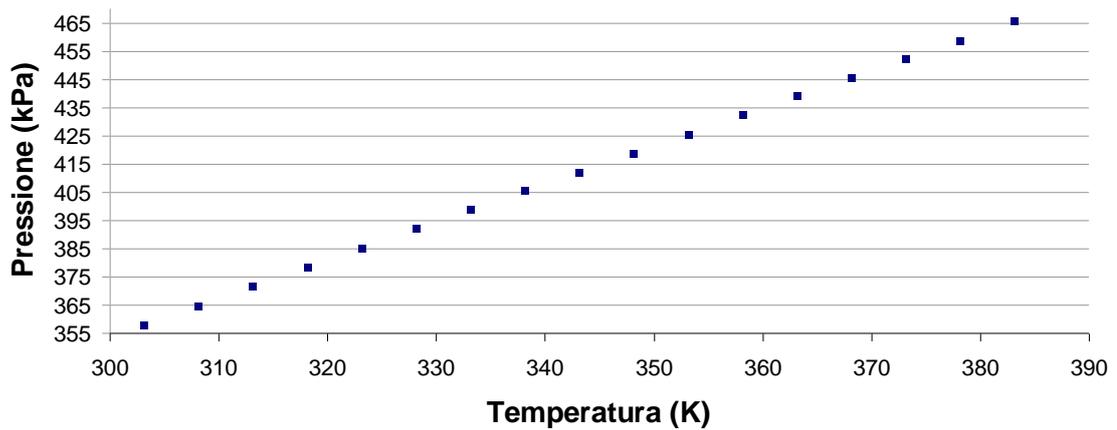
<i>T [°C]</i>	<i>T [K]</i>	<i>Patm [kPa]</i>	<i>Prel [kPa]</i>	<i>Pass ass [kPa]</i>
30	303.15	101.325	73.54	174.865
35	308.15	101.224	76.71	177.934
40	313.15	101.137	79.85	180.987
45	318.15	101.095	82.93	184.025
50	323.15	101.065	86	187.065
55	328.15	101.06	89.03	190.09
60	333.15	100.986	92.13	193.116
65	338.15	101.014	95.11	196.124
70	343.15	100.948	98.22	199.168
75	348.15	100.873	101.32	202.193
80	353.15	100.84	104.39	205.23
85	358.15	100.805	107.46	208.265
90	363.15	100.569	110.71	211.279
95	368.15	100.51	113.76	214.27
100	373.15	100.363	116.9	217.263
105	378.15	100.239	120.02	220.259
110	383.15	98.869	124.37	223.239



- Carica 6

	<b>R32</b>	<b>HFO</b>	<b>Tot</b>
Massa (g)	0.2651	4.2063	4.4714
PM	52.024	114.04	
n° Moli	0.0050957	0.0368844	0.0420
%Moli	12.138	87.862	100.00
%Massa	5.929	94.071	100.00

<i>T [°C]</i>	<i>T [K]</i>	<i>Patm [kPa]</i>	<i>Prel [kPa]</i>	<i>Pass ass [kPa]</i>
30	303.15	100.167	257.46	357.627
35	308.15	100.103	264.46	364.563
40	313.15	100.078	271.38	371.458
45	318.15	100.034	278.27	378.304
50	323.15	100.026	285.11	385.136
55	328.15	99.995	291.95	391.945
60	333.15	99.524	299.18	398.704
65	338.15	99.471	305.99	405.461
70	343.15	99.351	312.84	412.191
75	348.15	99.224	319.68	418.904
80	353.15	99.116	326.5	425.616
85	358.15	99.045	333.26	432.305
90	363.15	98.982	339.99	438.972
95	368.15	98.664	347	445.664
100	373.15	98.651	353.79	452.441
105	378.15	98.692	360.2	458.892
110	383.15	98.619	367.07	465.689



## 5.4. Confronto dei dati con l'equazione Peng-Robinson

Un primo confronto tra i valori di pressione sperimentali e quelli calcolati con l'equazione di Peng-Robinson è stato attuato utilizzando un differente coefficiente di interazione binaria  $K_{12}$ , necessario per utilizzare l'equazione di stato di Peng-Robinson nello studio delle miscele, per le varie concentrazioni. In questo modo sono stati ottenuti i valori delle pressioni calcolate dall'equazione di stato, gli errori percentuali e le differenze di pressione, relativi alla pressione sperimentale, sono riportati nelle tabelle sottostanti.

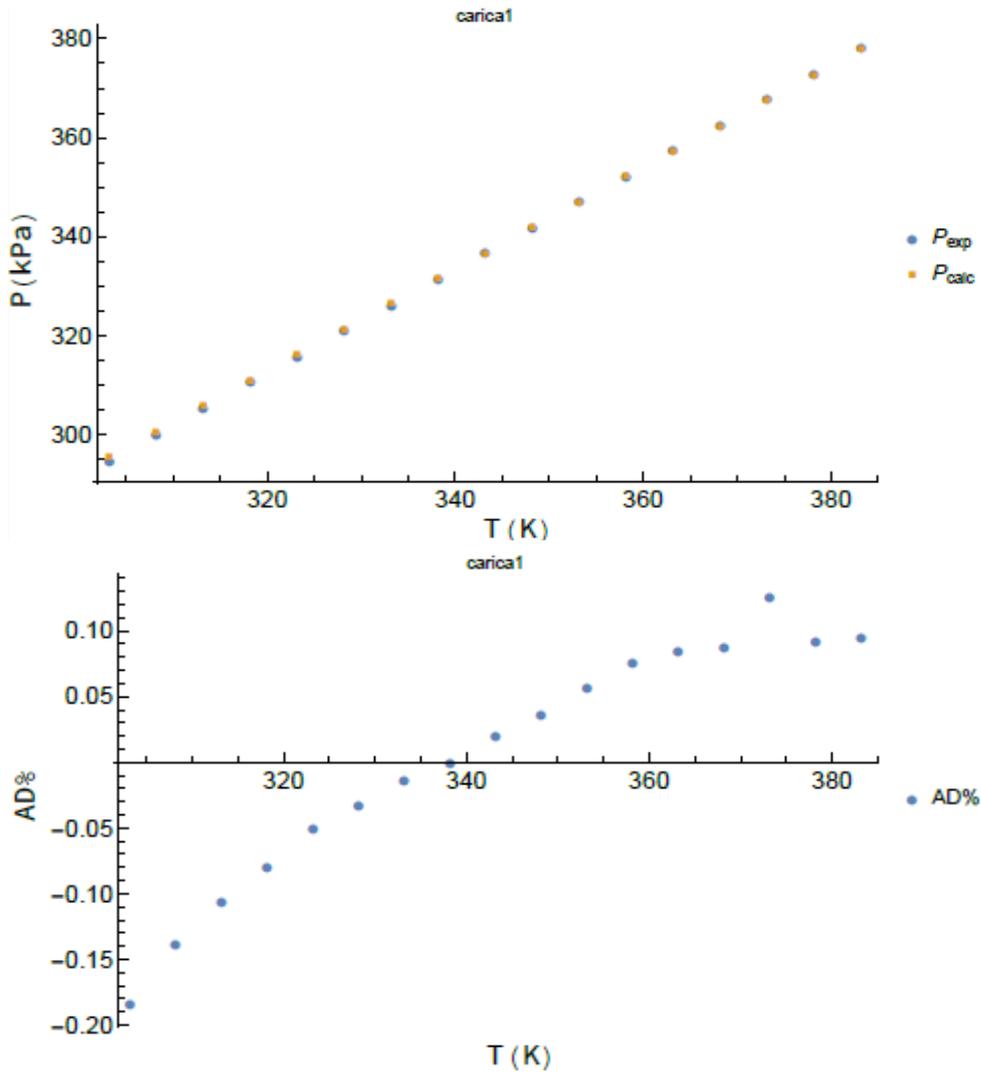
Tale coefficiente di interazione binaria è ricavato andando ad inserire all'interno dell'equazione di Peng-Robinson le tre variabili  $P_{exp}$ - $V$ - $T$ , in modo da ottenere dalla regressione di questi dati il valore di  $K_{12}$  che minimizza la deviazione tra la pressione sperimentale e quella calcolata.

Per caratterizzare in modo migliore la miscela, è opportuno trovare un  $K_{12}$  medio, applicabile a tutte le diverse concentrazioni, anche se comporta degli scostamenti percentuali superiori.

Di seguito, saranno riportate le deviazioni percentuali di ogni singola concentrazione ottenute con un  $K_{12}$  calcolato per ogni singola carica.

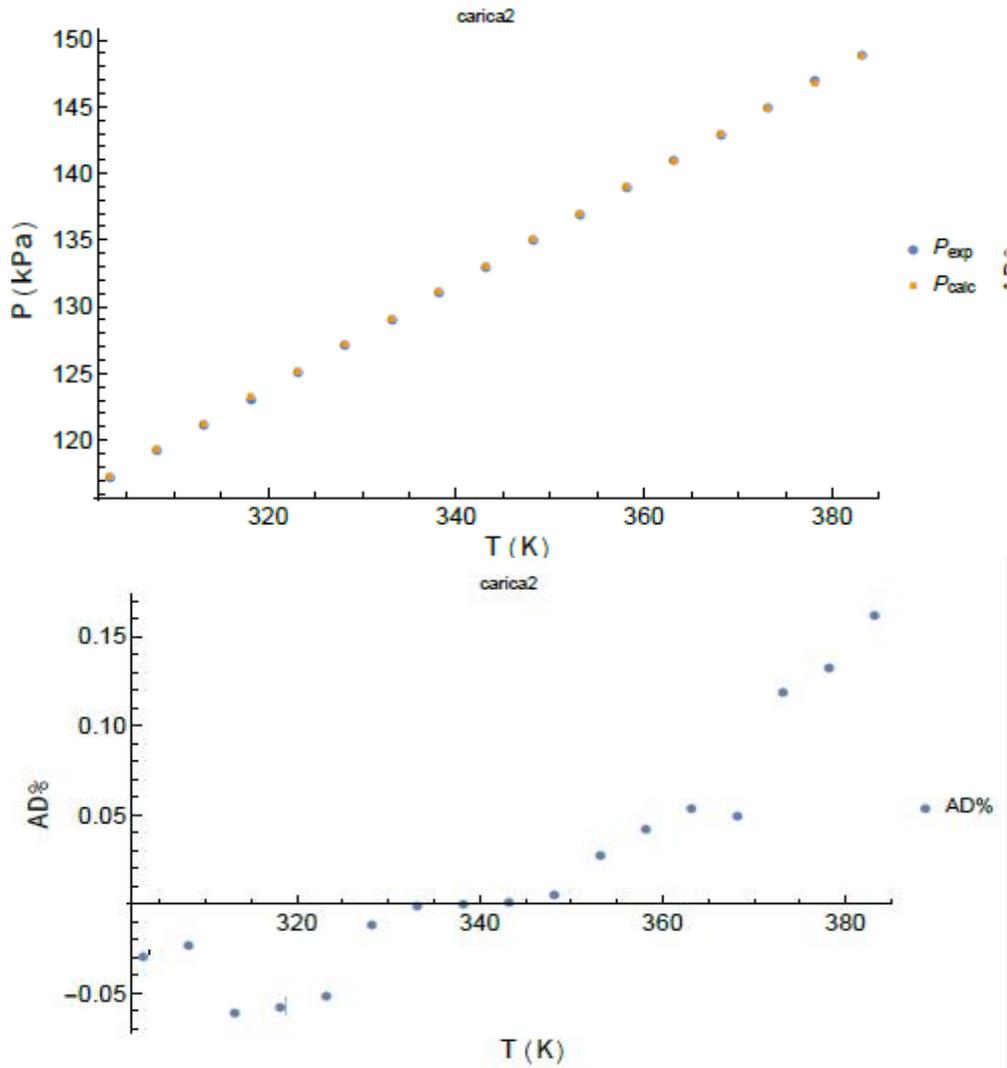
### • Carica 1

$k_{12}$	T[K]	Molar Volume (L/mol)	$P_{Exp}$ [KPa]	$P_{calc PR}$ [KPa]	AAD%	AD%
0.006737	303.15	8.206167	294.736	295.2775	0.183732	-0.18373
0.006737	308.15	8.207968	300.047	300.4623	0.138413	-0.13841
0.006737	313.15	8.209768	305.317	305.6427	0.106665	-0.10667
0.006737	318.15	8.211568	310.573	310.8187	0.0791	-0.0791
0.006737	323.15	8.213369	315.83	315.9903	0.05077	-0.05077
0.006737	328.15	8.215169	321.055	321.1578	0.032009	-0.03201
0.006737	333.15	8.21697	326.278	326.321	0.013169	-0.01317
0.006737	338.15	8.21877	331.48	331.48	3.16E-09	3.16E-09
0.006737	343.15	8.22057	336.701	336.6349	0.01963	0.01963
0.006737	348.15	8.222371	341.908	341.7857	0.035761	0.035761
0.006737	353.15	8.224171	347.129	346.9325	0.056604	0.056604
0.006737	358.15	8.225972	352.345	352.0753	0.076547	0.076547
0.006737	363.15	8.227772	357.517	357.2141	0.084721	0.084721
0.006737	368.15	8.229573	362.665	362.349	0.087133	0.087133
0.006737	373.15	8.231373	367.945	367.48	0.126377	0.126377
0.006737	378.15	8.233173	372.953	372.6071	0.092733	0.092733
0.006737	383.15	8.234974	378.092	377.7305	0.095618	0.095618



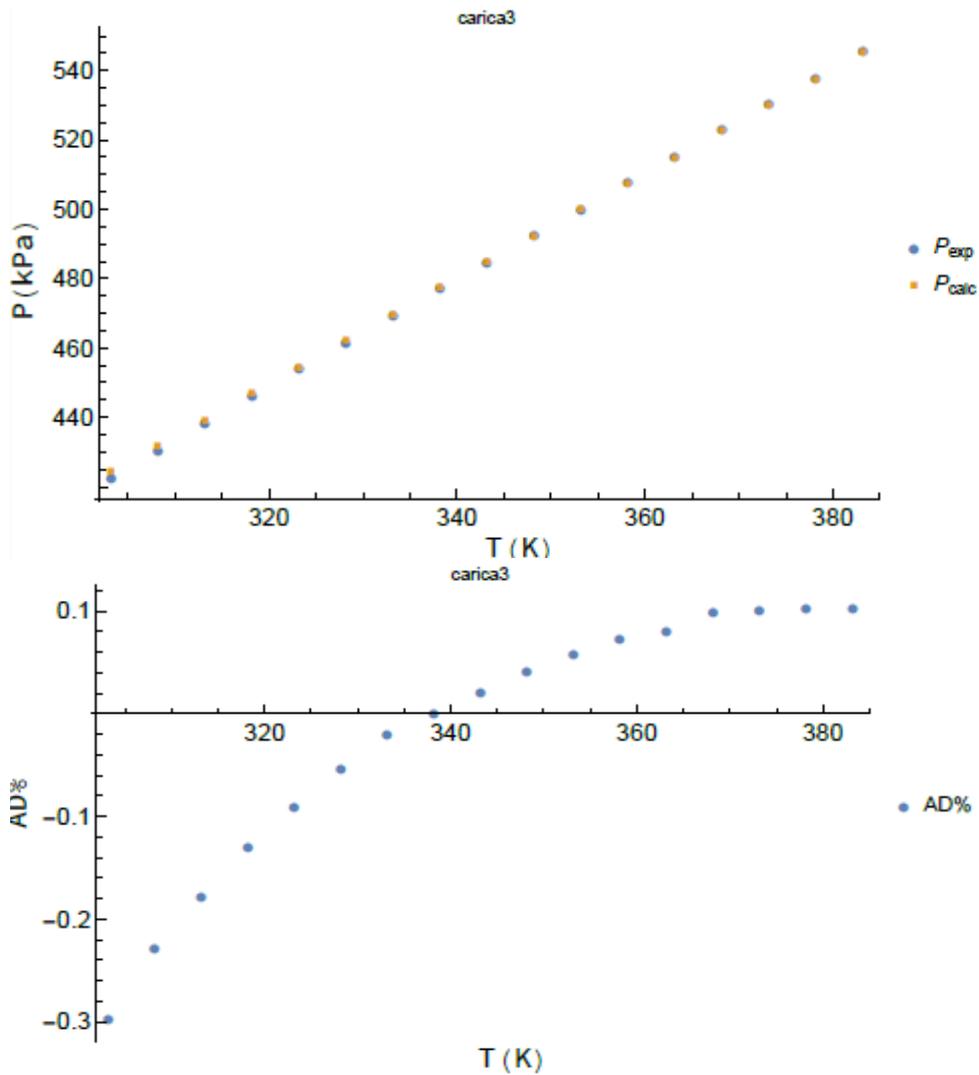
- Carica 2

k12	T[K]	Molar Volume (L/mol)	P_Exp [KPa]	P_calc PR [KPa]	AAD%	AD%
-0.09849	303.15	21.12142	117.276	117.3103	0.029283	-0.02928
-0.09849	308.15	21.12606	119.256	119.2832	0.022817	-0.02282
-0.09849	313.15	21.13069	121.182	121.2549	0.06012	-0.06012
-0.09849	318.15	21.13532	123.155	123.2253	0.057067	-0.05707
-0.09849	323.15	21.13996	125.131	125.1945	0.050747	-0.05075
-0.09849	328.15	21.14459	127.148	127.1625	0.011421	-0.01142
-0.09849	333.15	21.14923	129.128	129.1294	0.001047	-0.00105
-0.09849	338.15	21.15386	131.095	131.095	8.83E-10	8.83E-10
-0.09849	343.15	21.15849	133.061	133.0595	0.001147	0.001147
-0.09849	348.15	21.16313	135.031	135.0228	0.006088	0.006088
-0.09849	353.15	21.16776	137.023	136.9849	0.027786	0.027786
-0.09849	358.15	21.1724	139.005	138.9459	0.042502	0.042502
-0.09849	363.15	21.17703	140.982	140.9058	0.054072	0.054072
-0.09849	368.15	21.18166	142.935	142.8645	0.049339	0.049339
-0.09849	373.15	21.1863	144.995	144.8221	0.119277	0.119277
-0.09849	378.15	21.19093	146.973	146.7785	0.132335	0.132335
-0.09849	383.15	21.19557	148.975	148.7338	0.161885	0.161885



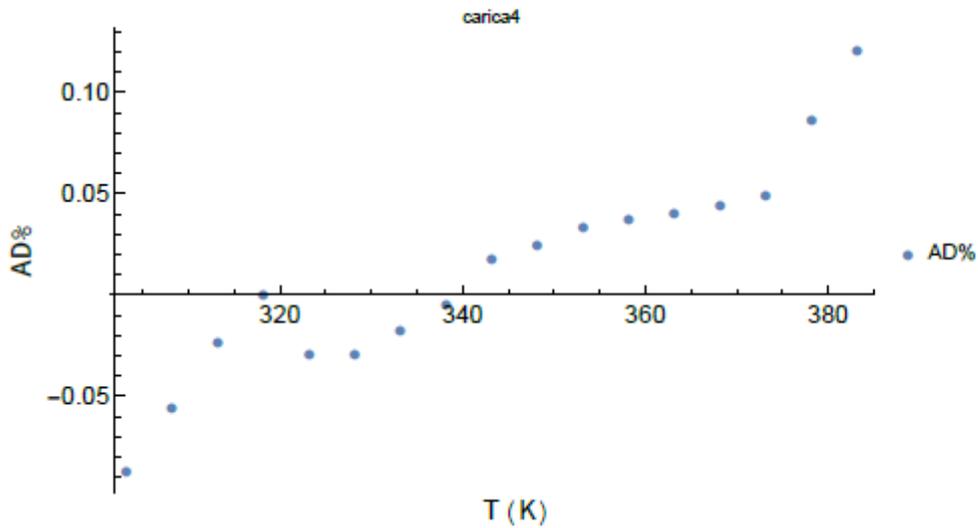
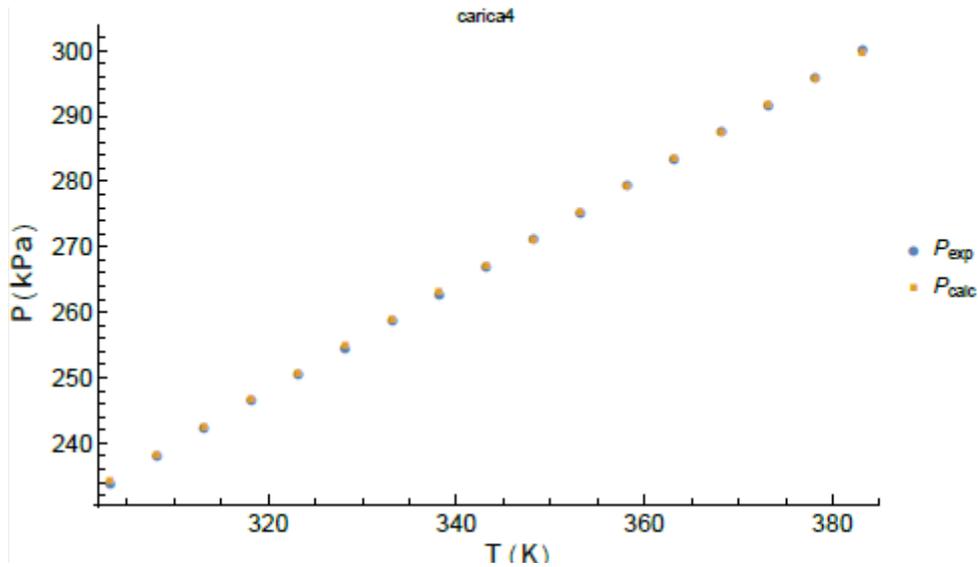
- Carica 3

k12	T[K]	Molar Volume (L/mol)	P_Exp [KPa]	P_calc PR [KPa]	AAD%	AD%
-0.42852	303.15	5.646627	422.752	424.0049	0.296368	-0.29637
-0.42852	308.15	5.647866	430.634	431.6187	0.228655	-0.22865
-0.42852	313.15	5.649105	438.447	439.225	0.177448	-0.17745
-0.42852	318.15	5.650344	446.248	446.8241	0.129089	-0.12909
-0.42852	323.15	5.651582	454.008	454.4159	0.089841	-0.08984
-0.42852	328.15	5.652821	461.751	462.0006	0.054053	-0.05405
-0.42852	333.15	5.65406	469.484	469.5783	0.020079	-0.02008
-0.42852	338.15	5.655299	477.149	477.149	4.5E-09	4.5E-09
-0.42852	343.15	5.656538	484.816	484.7129	0.021271	0.021271
-0.42852	348.15	5.657777	492.473	492.27	0.041227	0.041227
-0.42852	353.15	5.659016	500.11	499.8204	0.057914	0.057914
-0.42852	358.15	5.660254	507.738	507.3641	0.073633	0.073633
-0.42852	363.15	5.661493	515.32	514.9014	0.08124	0.08124
-0.42852	368.15	5.662732	522.948	522.4321	0.098654	0.098654
-0.42852	373.15	5.663971	530.495	529.9564	0.101525	0.101525
-0.42852	378.15	5.66521	538.028	537.4744	0.102895	0.102895
-0.42852	383.15	5.666449	545.553	544.9861	0.103915	0.103915



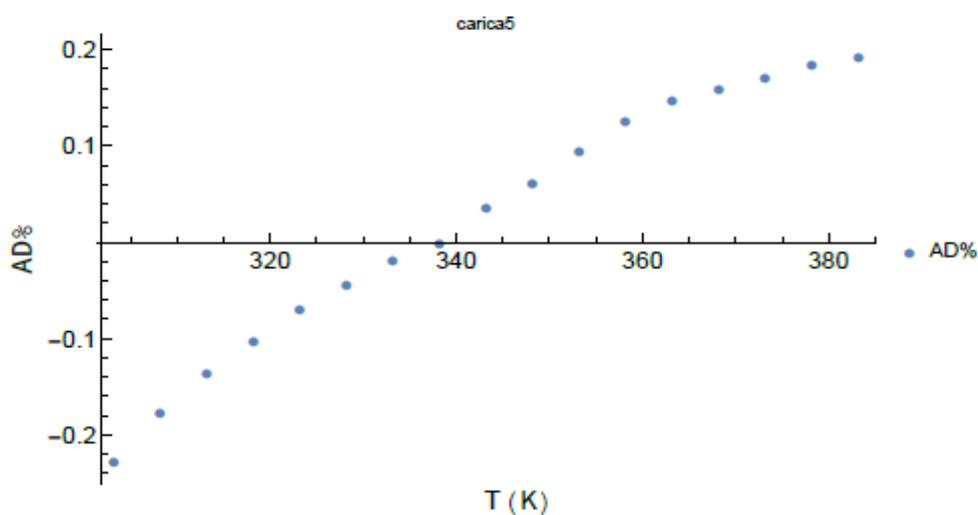
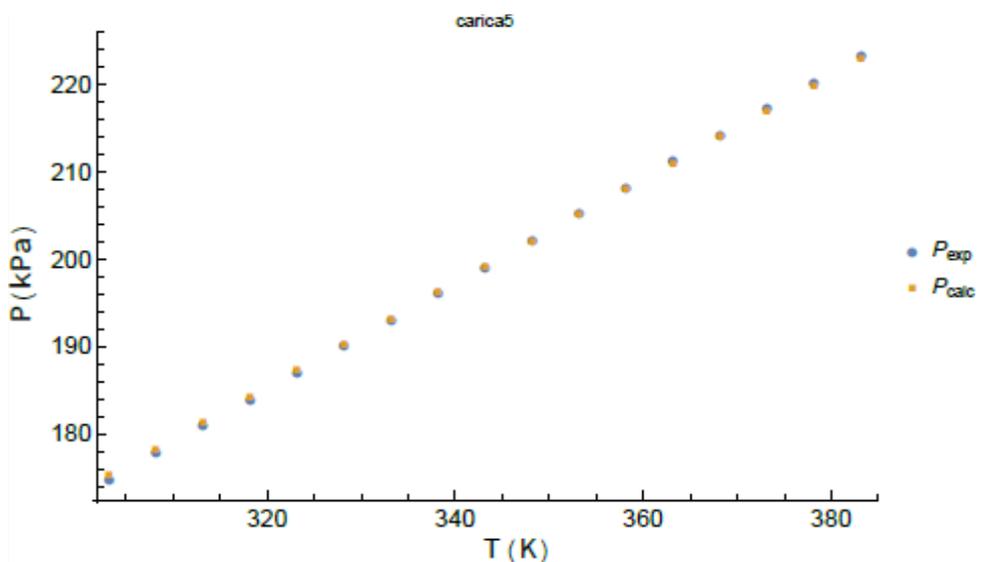
- Carica 4

k12	T[K]	Molar Volume (L/mol)	P_Exp [KPa]	P_calc PR [KPa]	AAD%	AD%
-0.07036	303.15	10.32721	233.98	234.1823	0.086467	-0.08647
-0.07036	308.15	10.32947	238.173	238.3047	0.055312	-0.05531
-0.07036	313.15	10.33174	242.368	242.4236	0.022948	-0.02295
-0.07036	318.15	10.33401	246.539	246.539	1.32E-09	1.32E-09
-0.07036	323.15	10.33627	250.578	250.6509	0.029102	-0.0291
-0.07036	328.15	10.33854	254.685	254.7594	0.029223	-0.02922
-0.07036	333.15	10.3408	258.82	258.8646	0.017214	-0.01721
-0.07036	338.15	10.34307	262.955	262.9663	0.004311	-0.00431
-0.07036	343.15	10.34533	267.114	267.0648	0.018414	0.018414
-0.07036	348.15	10.3476	271.227	271.16	0.024695	0.024695
-0.07036	353.15	10.34987	275.344	275.252	0.033417	0.033417
-0.07036	358.15	10.35213	279.446	279.3408	0.037663	0.037663
-0.07036	363.15	10.3544	283.543	283.4263	0.041144	0.041144
-0.07036	368.15	10.35666	287.638	287.5088	0.044923	0.044923
-0.07036	373.15	10.35893	291.733	291.5881	0.049664	0.049664
-0.07036	378.15	10.3612	295.921	295.6644	0.086727	0.086727
-0.07036	383.15	10.36346	300.1	299.7375	0.120779	0.120779



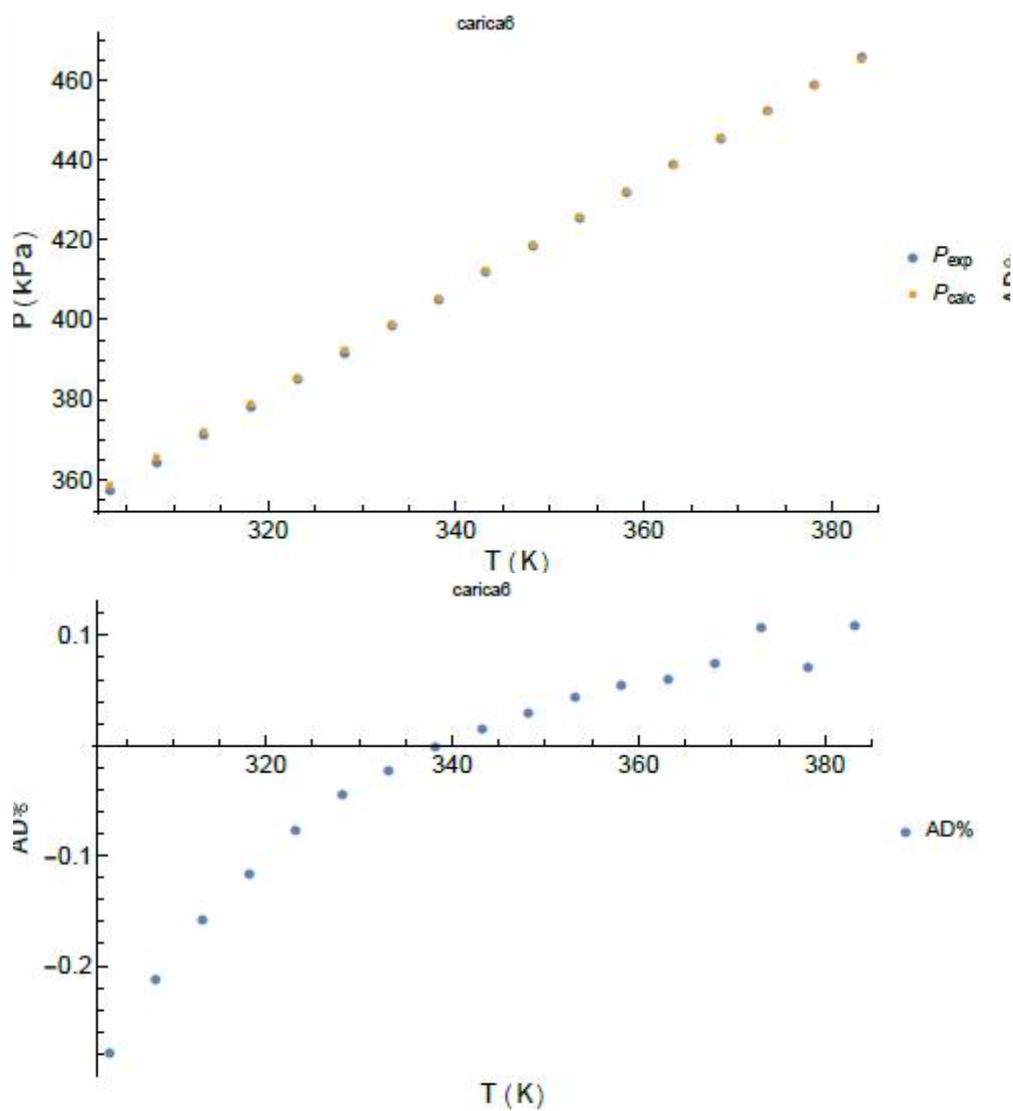
- Carica 5

k12	T[K]	Molar Volume (L/mol)	P_Exp [KPa]	P_calc PR [KPa]	AAD%	AD%
0.641535	303.15	14.05274	174.865	175.2617	0.226849	-0.22685
0.641535	308.15	14.05582	177.934	178.2481	0.17652	-0.17652
0.641535	313.15	14.05891	180.987	181.2324	0.135613	-0.13561
0.641535	318.15	14.06199	184.025	184.2148	0.103115	-0.10311
0.641535	323.15	14.06507	187.065	187.1951	0.069523	-0.06952
0.641535	328.15	14.06816	190.09	190.1733	0.043846	-0.04385
0.641535	333.15	14.07124	193.116	193.1497	0.017429	-0.01743
0.641535	338.15	14.07432	196.124	196.124	7.57E-10	7.57E-10
0.641535	343.15	14.07741	199.168	199.0964	0.035955	0.035955
0.641535	348.15	14.08049	202.193	202.0668	0.062395	0.062395
0.641535	353.15	14.08357	205.23	205.0354	0.094834	0.094834
0.641535	358.15	14.08666	208.265	208.002	0.126285	0.126285
0.641535	363.15	14.08974	211.279	210.9667	0.147804	0.147804
0.641535	368.15	14.09282	214.27	213.9296	0.15888	0.15888
0.641535	373.15	14.09591	217.263	216.8905	0.17143	0.17143
0.641535	378.15	14.09899	220.259	219.8497	0.185841	0.185841
0.641535	383.15	14.10207	223.239	222.8069	0.193538	0.193538



- Carica 6

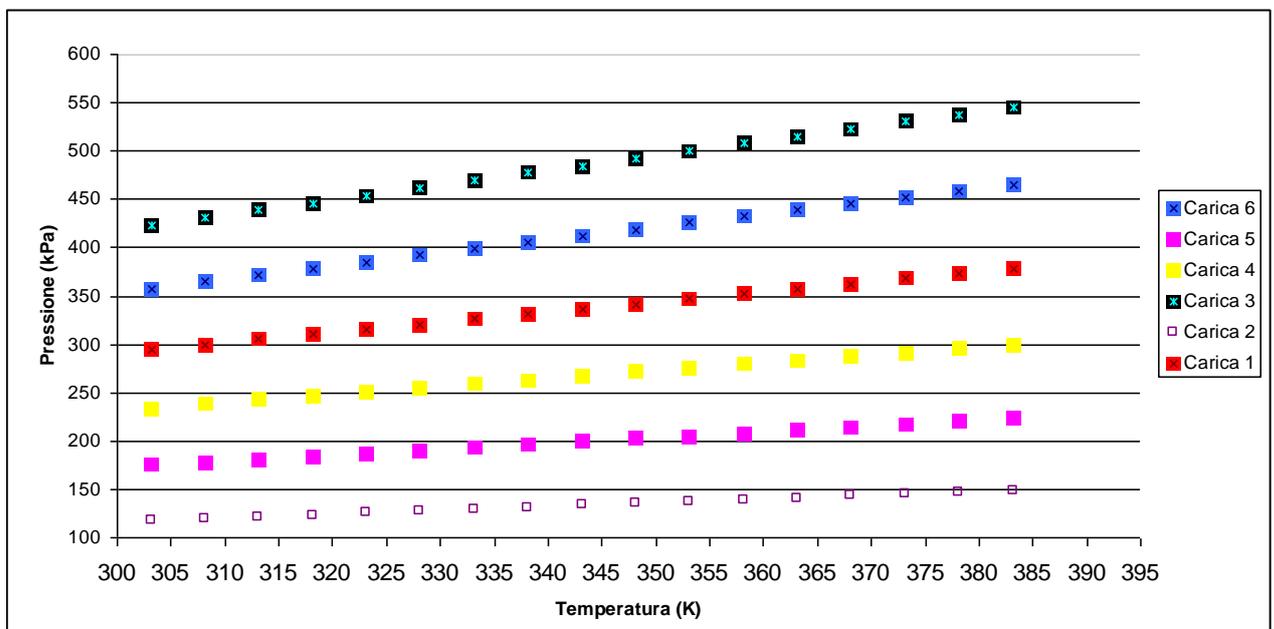
k12	T[K]	Molar Volume (L/mol)	P_Exp [KPa]	P_calc PR [KPa]	AAD%	AD%
-0.13392	303.15	6.520232	357.627	358.6203	0.277749	-0.27775
-0.13392	308.15	6.521663	364.563	365.3346	0.211664	-0.21166
-0.13392	313.15	6.523093	371.458	372.0412	0.157001	-0.157
-0.13392	318.15	6.524524	378.304	378.7401	0.115267	-0.11527
-0.13392	323.15	6.525954	385.136	385.4314	0.076691	-0.07669
-0.13392	328.15	6.527385	391.945	392.1152	0.04343	-0.04343
-0.13392	333.15	6.528815	398.704	398.7917	0.022004	-0.022
-0.13392	338.15	6.530246	405.461	405.461	3.03E-09	3.03E-09
-0.13392	343.15	6.531676	412.191	412.1231	0.016466	0.016466
-0.13392	348.15	6.533107	418.904	418.7782	0.030029	0.030029
-0.13392	353.15	6.534537	425.616	425.4263	0.044563	0.044563
-0.13392	358.15	6.535968	432.305	432.0676	0.054916	0.054916
-0.13392	363.15	6.537398	438.972	438.7021	0.06149	0.06149
-0.13392	368.15	6.538829	445.664	445.3299	0.074975	0.074975
-0.13392	373.15	6.540259	452.441	451.951	0.108294	0.108294
-0.13392	378.15	6.54169	458.892	458.5657	0.071114	0.071114
-0.13392	383.15	6.543121	465.689	465.1738	0.110624	0.110624



## 6 Conclusioni

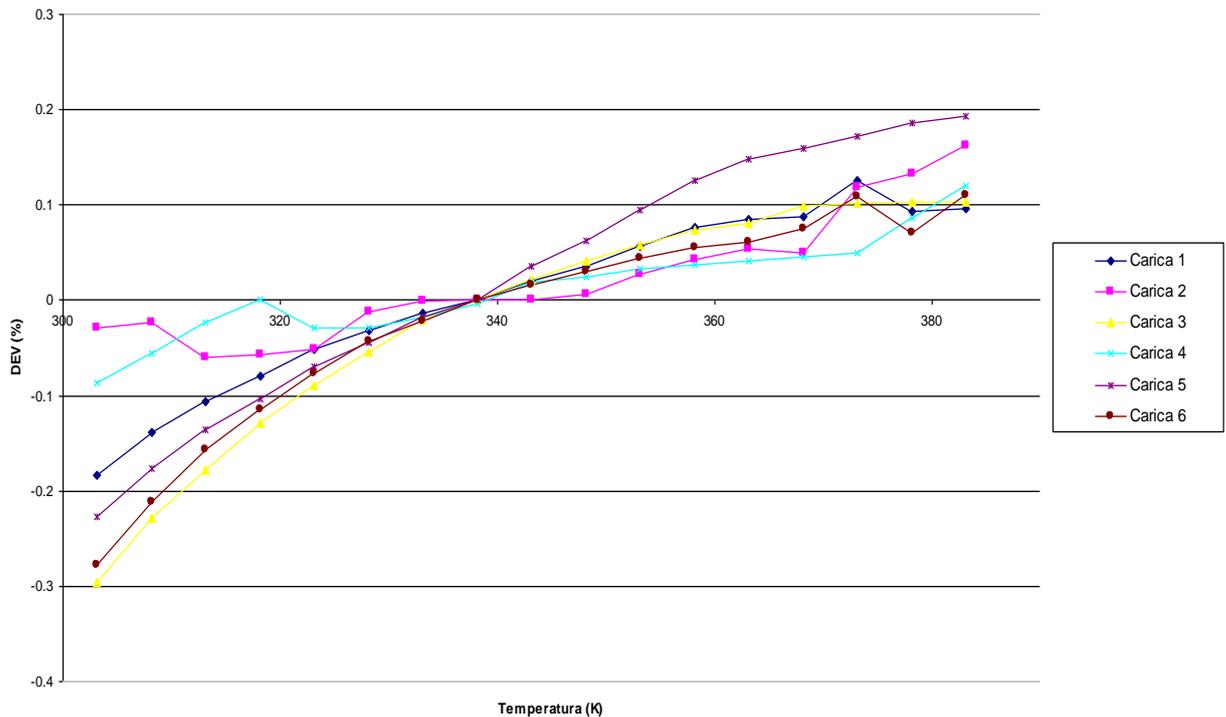
In questo lavoro di tesi è stato proseguito il programma di ricerca e sviluppo nello studio delle proprietà termofisiche dei refrigeranti, già avviato da diversi anni dal Dipartimento di Ingegneria Industriale e Scienze Matematiche, con l'obiettivo di favorire la sperimentazione di nuove miscele di fluidi refrigeranti a basso impatto ambientale.

La sperimentazione effettuata in questo lavoro, tramite il metodo isocorico, ha coinvolto lo studio del comportamento PVT di una miscela costituita da difluorometano (R32) e da R1234yf, nella regione di vapore surriscaldato per 6 diverse concentrazioni. Le misure sperimentali PVT (Pressione-Volume-Temperatura) coprono complessivamente un intervallo di temperatura tra 303,15 K e 383,15 K ed un intervallo di pressione all'incirca compreso tra 117.276 kPa e 545.553 kPa.



Dal grafico, prima si può dire che seguono una successione lineare con quasi la stessa pendenza. Il punto di pressione minima è 117.276 kPa e della carica 2 (%Moli: 62,31% R32, 37,69% HFO; con un totale di 0.98g di miscela), e un massimo di 545.553 kPa a la carica 3 (%Moli: 94,60% R32, 5,40% HFO; 2,68g).

I punti ottenuti nella regione del vapore surriscaldato sono stati confrontati con i valori calcolati tramite l'equazione di stato cubica di Peng – Robinson, ottenendo i grafici p-T e degli scarti percentuali mostrati nel capitolo precedente. Nel grafico successivo l'andamento degli scarti è stato raggruppato in un unico grafico.



Il maggior discostamento rilevato è stato ottenuto per la Carica 3, utilizzando il coefficiente d'interazione binaria differente per ogni singola carica, che ha portato a un errore percentuale compreso tra quasi 0,2% e -0,3%, ritenuto in ogni caso piuttosto basso ed accettabile.

Nonostante quanto detto, dai grafici si denota piccoli discostamenti dei dati sperimentali da quelli calcolati con l'equazione di Peng – Robinson; dovuti alle incertezze degli strumenti di misura come la bilancia e i manometri utilizzati per rilevare la pressione.

In definitiva, si può concludere che, dati i piccoli scostamenti rilevati, l'equazione di stato di Peng- Robinson approssima molto bene il comportamento reale della miscela binaria R32 – R1234yf, quando vengono utilizzati i coefficienti di interazione binaria, ricavati dai dati sperimentali. In questo modo l'equazione può essere utilizzata per determinare le proprietà termofisiche della miscela studiata.

# BIBLIOGRAFIA

- [1] G. Di Nicola, Dispense del corso di tecnica del freddo
- [2] G. Di Nicola, C. Di Nicola, "Proprietà termofisiche e prestazioni dei refrigeranti a basso impatto ambientale" 2012
- [3] "L'ozono atmosferico" [www.treccani.it](http://www.treccani.it)
- [4] Archivio ministero dell'ambiente [www.minambiente.it](http://www.minambiente.it)
- [5] "I gas ad effetto serra"  
[https://ec.europa.eu/clima/sites/campaign/pdf/gases\\_it.pdf](https://ec.europa.eu/clima/sites/campaign/pdf/gases_it.pdf)
- [6] "Il protocollo di Montreal" [www.minambiente.it](http://www.minambiente.it)
- [7] "Protocollo di Kyoto" [www.reteclima.it](http://www.reteclima.it)
- [8] [https://ec.europa.eu/clima/policies/international/negotiations/paris\\_it](https://ec.europa.eu/clima/policies/international/negotiations/paris_it)
- [9] "Thermodynamic property models for the difluoromethane (R-32) + trans-1,3,3,3-tetrafluoropropene (R-1234ze(E)) and difluoromethane + 2,3,3,3-tetrafluoropropene (R-1234yf) mixtures" Ryo Akasaka\*  
Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu Sangyo University, 2-3-1 Matsukadai, Higashi-ku, Fukuoka 8138503, Japan
- [10] "Fluidos refrigerantes, hfo-1234yf" [www.gas-servei.com](http://www.gas-servei.com)
- [11] 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".
- [12] Charles A. Passut and Ronald P. Danner, "Acentric Factor. A Valuable Correlating Parameter for the Properties of Hydrocarbons".

[14] "R-32 is a next generation refrigerant that efficiently carries heat and has lower environmental impact" [www.daikin.com](http://www.daikin.com)

[15] "Redlich-Kwong EOS (1949)" J. A. Dutton [www.e-education.psu.edu](http://www.e-education.psu.edu)