



UNIVERSITÀ
POLITECNICA
DELLE MARCHE



Escuela de
Ingeniería y Arquitectura
Universidad Zaragoza

Indagine sperimentale della miscela R1234ze(E)
+R32 e R1234yf+R32 mediante metodo
isocorico

Experimental analysis of R1234ze(E) + R32 and
R1234yf + R32 mixtures using isochoric method

Prof. Giovanni Di Nicola
Tesi di Laurea di Juan Bosco Vila Bausili

2017/2018

INDICE

Introduzione.....	5
1. Fluidi refrigeranti.....	7
1.1 Cenni storici.....	7
1.2 Classificazione.....	8
1.3 Impatto ambientale.....	9
1.3.1 L'ozono atmosferico.....	10
1.3.2 L'effetto serra.....	11
1.3.3 ODP (Ozone Depletion Potential)	13
1.3.4 GWP (Global Warming Potential)	14
1.3.5 TEWI (Total Equivalent Warming Impact)	15
1.4 Legislazione e normativa	16
1.4.1 Il protocollo di Montreal.....	16
1.4.2 Il protocollo di Kyoto.....	17
1.4.3 Lacordo di Parigi e di Kigali.....	18
1.5 Miscele di refrigeranti.....	19
2. Fluidi refrigeranti utilizzati nelle prove.....	23
2.1 R1234ze(E).....	23
2.2 R1234yf.....	24
2.3 R32.....	24
3. Analisi termodinamica dei refrigeranti.....	26
3.1 Grafico PVT di una sostanza pura	26
3.2 Le funzioni residue	29
3.3 Il fattore di comprimibilita	30
3.4 Le equazioni di stato	31
3.4.1 L'equazione di Van der Waals.....	33
3.4.2 L'equazione di Redlich-Kwong	34
3.4.3 L'equazione di Peng-Robinson	35
3.4.4 Il principio degli stati corrispondenti.....	37
3.4.5 Il fattore acentrico.....	38
3.4.6 Il metodo isocorico	39
4. L'apparato di misura.....	41
4.1 Bagno termostatico	42
4.2 Fluidi termostatici.....	43
4.3 Cella di misura	44
4.4 Sistema di agitazione del bagno termostatico	46
4.5 Pompa magnetica di ricircolo.....	47
4.6 Sistema di regolazione termica	48
4.7 Controllo della temperatura	51
4.7.1 Il controllo PID.....	51
4.7.2 Il software di gestione.....	52

4.8 Controllo della pressione.....	53
5. Risultati ottenuti.....	55
5.1 Procedura di carica	55
5.2 Cariche.....	56
5.3. Dati ottenuti.....	59
5.3.1 R1234ze(E) + R32.....	59
5.3.2 R1234yf + R32.....	66
5.4. Confronto dei dati con l'equazione Peng- Robinson.....	69
5.4.1 R1234yf.....	70
5.4.2 R1234ze(E).....	73
6 Conclusioni.....	79
BIBLIOGRAFIA.....	83

Introduzione

L'obiettivo della presente tesi di laurea è lo studio delle proprietà termofisiche della miscela binaria composta dai fluidi refrigeranti R1234ze(E) (trans 1,3,3,3- Tetrafluoropropene) e R32 (Difluorometano) e della miscela binaria di R1234yf (2,3,3,3- Tetrafluoropropene) e R32, nella regione del vapore surriscaldato, mediante un apparato isocorico ubicato nei laboratori del Dipartimento di Ingegneria Industriale e Scienze Matematiche (DIISM) dell'UNIVPM.

La necessità di studiare nuovi fluidi refrigeranti a basso impatto ambientale nasce dall'esigenza di limitare i problemi ambientali causati dai 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.

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 (CFC) e idroclorofluorocarburi (HCFC), l'industria della refrigerazione e del condizionamento si è vista costretta a dover sostituire gran parte dei fluidi frigorigeni 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. Recentemente la ricerca nell'ambito dei refrigeranti, sta spostando il proprio interesse verso le miscele di refrigeranti a basso impatto ambientale e refrigeranti tradizionali, con il vantaggio di mantenere sempre un basso valore del GWP e migliorare le proprietà termodinamiche.

La necessità di studiare un numero elevato di nuovi fluidi refrigeranti ha spinto la comunità scientifica ad impiegare nuovi metodi sperimentale per ottenere dati sperimentali che possono essere usati per validare i modelli termodinamici esistenti. Inoltre i nuovi dati sperimentali permetteranno di sviluppare nuovi termodinamici necessari per 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 misurazione delle proprietà termodinamiche dei nuovi fluidi refrigeranti e di nuove miscele, in vista di un loro possibile impiego futuro.

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

Possiamo dire che la storia del refrigerante può essere suddivisa in quattro generazioni.

Nella prima generazione protrattasi per circa cento anni vennero utilizzate sostanze quali ammoniaca, anidride carbonica e anidride solforosa. Si impiegavano anche idrocarburi come l'etano, per le basse temperature e altri fluidi come il cloruro di etile e il cloruro di metile per le medie e piccole potenze. Tali composti avevano però grandi svantaggi quali la tossicità ed in molti casi l'infiammabilità .

Negli anni trenta la pericolosità dell'utilizzo di tali fluidi spinse i produttori a proporre sul mercato nuovi refrigeranti, che garantissero una maggiore sicurezza d'uso. Furono sviluppati e introdotti dall'industria chimica i fluidi sintetici alogenati ed in particolare clorofluorocarburi (CFC) e idroclorofluorocarburi (HCFC), in quanto si notò come in alcuni idrocarburi della serie paraffinica la sostituzione di alcuni atomi con atomi di cloro conferivano a questi fluidi proprietà "refrigeranti".

Negli anni Ottanta e Novanta sono state intraprese azioni su scala internazionale mirate alla protezione dello strato di ozono stratosferico cosicché si ebbe la graduale eliminazione dei refrigeranti con effetti nocivi, come i clorofluorocarburi (CFC) e gli idroclorofluorocarburi (HCFC).

La terza generazione di refrigeranti vede quindi lo sviluppo di una nuova classe di composti sintetici, caratterizzati da una migliore compatibilità ambientale, come gli idrofluorocarburi (HFC), in cui il cloro è stato completamente eliminato e sostituito con l'idrogeno.

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 sono oggetto di approfonditi studi per valutarne la sicurezza, infatti alcuni fluidi hanno mostrato una leggera infiammabilità e tossicità.

1.2 Classificazione

Una classificazione dei refrigeranti può essere fatta sulla base delle indicazioni della normativa americana ASHRAE Standard 34-1992 Number Designation and Classification of Refrigerants, in base alla quale i fluidi frigoriferi 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:

- 1) Serie del metano
- 2) Serie dell'etano
- 3) Serie del propano
- 4) Compositi organici ciclici
- 5) Compositi organici vari
- 6) Compositi ossigenati
- 7) Compositi solfarati
- 8) Compositi azotati
- 9) Compositi inorganici
- 10) Compositi organici insaturi
- 11) Zeotropi
- 12) Azeotropi

Per i primi tre, la designazione: **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

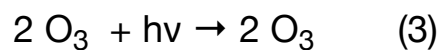
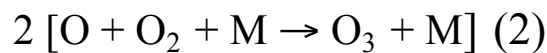
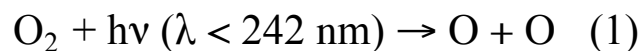
1.3 Impatto ambientale

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.

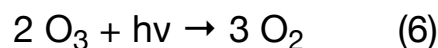
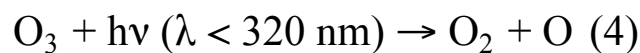
1.3.1 L'ozono atmosferico

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:

Mecanismo de Chapman (Formacion)



Mecanismo de Chapman (Destruccion)



essendo h la costante di Planck, ν e λ , rispettivamente, la frequenza e la lunghezza d'onda del fotone assorbito; M indica una specie molecolare di fondo (di fatto, N_2). [3]

1.3.2 L'effetto serra

Effetto serra è un fenomeno senza il quale la vita come la conosciamo adesso non sarebbe possibile.

Questo processo consiste in un riscaldamento del pianeta per effetto dell'azione dei cosiddetti gas serra, composti presenti nell'aria a concentrazioni relativamente basse (anidride carbonica, vapor acqueo, metano, ecc.). I gas serra permettono alle radiazioni solari di passare attraverso l'atmosfera mentre ostacolano il passaggio verso lo spazio di parte delle radiazioni infrarosse provenienti dalla superficie della Terra e dalla bassa atmosfera (il calore riemesso); in pratica si comportano come i vetri di una serra e favoriscono la regolazione ed il mantenimento della temperatura terrestre ai valori odierni.

Il vapore acqueo è il principale gas a effetto serra (H₂O), 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.

Le attività umane non immettono vapore acqueo nell'atmosfera. Tuttavia l'aria calda può assorbire molta più umidità e di conseguenza le temperature in aumento intensificano ulteriormente il cambiamento climatico.

L'anidride carbonica è la causa principale dell'effetto serra accelerato (dovuto alle attività umane) è l'anidride carbonica (CO₂), responsabile per oltre il 60% di questo effetto accelerato. Nei paesi industrializzati, il CO₂ 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 CO₂ dall'atmosfera durante la fotosintesi, utilizzano il carbonio per sviluppare i loro tessuti, e lo restituiscono all'atmosfera quando muoiono e si decompongono.

Anche il corpo degli animali (e degli uomini) contiene carbonio proveniente dai vegetali, e dagli animali, di cui si nutrono. Questo carbonio viene rilasciato sotto forma di CO₂ durante la respirazione e, dopo la morte, durante la decomposizione. I carburanti fossili si formano in presenza di determinate condizioni dai resti di piante e animali fossilizzati nel corso di milioni di anni e appunto per questo sono così ricchi di carbonio. In generale, il carbone è quanto resta delle foreste seppellite mentre il petrolio deriva dalla conversione della vita sottomarina. (Gli oceani assorbono CO₂ che, in forma disciolta, è utilizzato nella fotosintesi delle forme di vita acquatiche.) Ogni anno vengono scambiati naturalmente molti miliardi di tonnellate di carbonio fra l'atmosfera, gli oceani e la vegetazione terrestre. I livelli di anidride carbonica sembrano avere subito variazioni massime del 10% durante i 10.000 anni precedenti la rivoluzione industriale.

Il metano è la seconda causa dell'effetto serra accelerato in ordine di importanza è il metano (CH₄). 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.

Gas fluorurati 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 CO₂, e rimangono nell'atmosfera per migliaia di anni.

I gas fluorurati ad effetto serra includono gli idrofluorocarburi (HFC) utilizzati a fini di raffreddamento e refrigerazione, inclusa l'aria condizionata; l'esaffluoro di zolfo (SF₆), utilizzato tra l'altro nell'industria elettronica; e i perfluorocarburi (PFC), emessi durante la manifattura dell'alluminio e utilizzati anch'essi nell'industria elettronica. Probabilmente i più famosi di questi gas sono i clorofluorocarburi (CFC), che sono inoltre responsabili dell'impoverimento dello strato di ozono. Nel quadro del Protocollo di Montreal del 1987 sulle sostanze che impoveriscono lo strato di ozono questi gas sono in fase di progressivo smaltimento ed eliminazione. [4] [5]

1.3.3 ODP (Ozone Depletion Potential)

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

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:

- τ_F = vita atmosferica del fluido
- τ_{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 refrigerante 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.

1.3.4 GWP (Global Warming Potential)

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

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

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

1.3.5 TEWI (Total Equivalent Warming Impact)

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

Esso risulta:

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

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

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

L'esame dell'impatto ambientale di un refrigerante mediante il TEWI mette in luce che per la maggioranza delle applicazioni la quota di effetto serra indiretto prevale nettamente sull'effetto diretto. Una situazione opposta si verifica soltanto nel caso di applicazioni che richiedano un frequente reintegro di refrigerante a seguito di fughe; il caso più evidente è costituito dal condizionamento dei veicoli. Perciò nella maggior parte dei casi, tranne in quello appena detto, si consiglia di affrontare il problema dell'effetto serra nel seguente modo:

- 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.

1.4 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

1.4.1 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). [8]

1.4.2 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 CO₂ (anidride carbonica), prodotta dall'impiego dei combustibili fossili in tutte le attività energetiche e industriali oltre che nei trasporti
- il CH₄ (metano), prodotto dalle discariche dei rifiuti, dagli allevamenti zootecnici e dalle coltivazioni di riso
- l'N₂O (protossido di azoto), prodotto nel settore agricolo e nelle industrie chimiche

- gli HFC (idrofluorocarburi), impiegati nelle industrie chimiche e manifatturiere
- i PFC (perfluorocarburi), impiegati nelle industrie chimiche e manifatturiere

- l'SF₆ (esafluoruro di zolfo), impiegato nelle industrie chimiche e manifatturiere. [7]

1.4.3 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.

1.5 Miscele di refrigeranti

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'infiammabilità. 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.

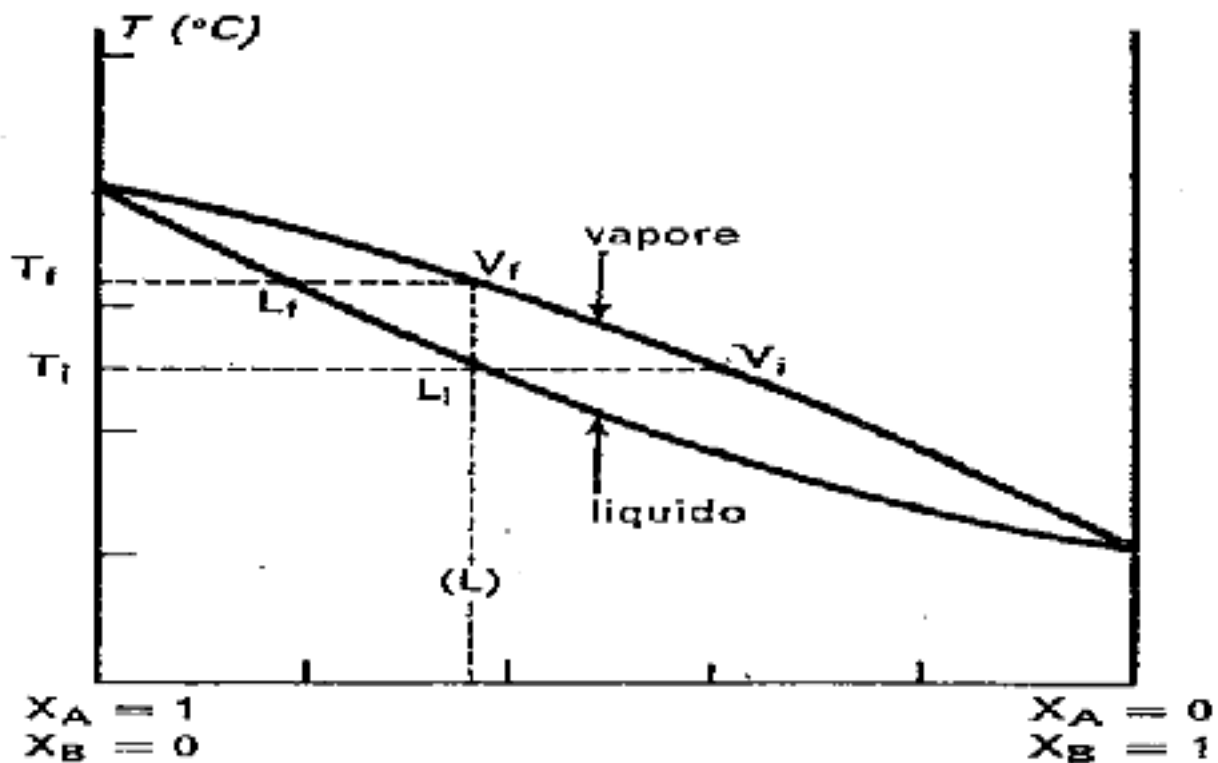


Figura 1.1 Esempio di miscela zeotropica

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 bollirà 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.

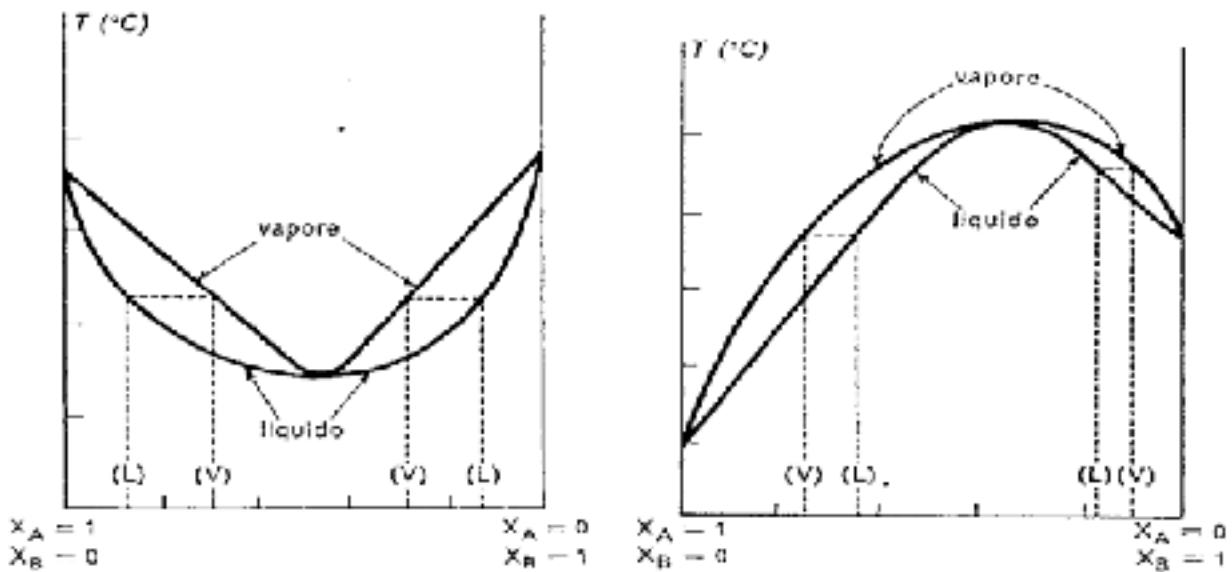


Figura 1.2 Esempio di miscela azeotropica

Figura 1.3 Esempio di miscela

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. Fluidi refrigeranti utilizzati nelle prove

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 sono state studiate due miscele, una composta da R1234yf (2,3,3,3-Tetrafluoropropene), appartenente alla famiglia degli HFO, e R32 (Difluorometano), e l'altro composta da R1234ze(E) (trans 1,3,3,3-tetrafluoropropene), appartenente alla famiglia delle idrofluorolefine (HFO), e R32. Tale accoppiamento permette di mantenere un basso valore del GWP, caratteristica tipica delle HFO, migliorandone le caratteristiche termodinamiche.

2.1 R1234ze(E)

Il Tetrafluoropropano (R1234ze(Z) - C₃F₄H₂), che ha massa molecolare di 114.04 g/mol è un fluido con un basso potenziale di riscaldamento globale (GWP) che può essere utilizzato come refrigerante per le applicazioni ad alta temperatura.

Questo fluido refrigerante fa parte dei refrigeranti di quarta generazione, definiti HFO (HidroFluoroOlefine), che hanno un effetto serra quasi nullo grazie al doppio legame C=C. In virtù della loro struttura chimica sono sostanze che risultano essere instabili una volta rilasciate in atmosfera e che quindi si decompongono rapidamente. A differenza dei refrigeranti HFC, perciò, non si accumulano in atmosfera e provocano un effetto serra molto basso. In particolare, il refrigerante R1234ze(Z) ha una durata in atmosfera di 10 giorni ed ha un potenziale riscaldamento globale (GWP) minore di 1 rispetto all'anidride carbonica, valori paragonabili a quelli di altri HFO come R1234yf, R1234ze(E) e R1243zf.

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

Inizialmente il tetrafluoropropano è stato sviluppato da Honeywell per l'utilizzo come propellente non infiammabile per aerosol e come agente

espandente, ma le sue caratteristiche fisiche lo rendono idoneo anche all'uso come gas refrigerante per applicazioni ad alte temperature, nei casi in cui la "non infiammabilità" sia un requisito di importanza prioritaria. Inoltre, non presenta particolari problemi di compatibilità con i materiali (plastiche ed elastomeri) ed ha caratteristiche simili al R-134a. Ad esempio, dato che attualmente la maggior parte dei veicoli impiega il refrigerante R134a, caratterizzato da un GWP di 1400, il settore automobilistico e chimico stanno valutando alcuni fluidi con bassi GWP candidati a sostituirlo, tra i quali il fluido refrigerante R1234ze(E). [13]

2.2 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.

Il R1234yf ha un $\text{GWP}=4$, $\text{ODP}=0$, e ha prestazioni di servizio simili a HFC-134a, e lo può sostituire in applicazioni dove è accettata accettabile a 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. [17]

2.3 R32

Il refrigerante R32 (Difluorometano, CH_2F_2) appartiene alla famiglia degli HFC, refrigeranti di terza generazione, che contengono idrogeno, fluoro e carbonio.

Questo refrigerante ha $\text{GWP}=675$, che comunque risulta inferiore rispetto al valore di altri refrigeranti HFC, come ad esempio la miscela R410A che ha $\text{GWP}=2090$. [6]

Denominazione	R-32
Formula	CH ₂ F ₂
Composizione	Mono refrigerante
Ozone Depletion Potential (ODP)	0
Global Warming Potential (GWP)	675
Pressione di saturazione (@ 25°C. Psi)	245
Punto di ebollizione (°C)	-51.7
Ricarica	Liquido/Gas
Infiammabilità	Bassa infiammabilità (A2L)
Tossicità	No
Punto di autocombustione (°C)	648

La differenza più significativa con il gas R410A è relativa alla classe di infiammabilità. Lo standard internazionale ISO 817:2014 classifica i refrigeranti in base al loro grado di infiammabilità in 4 categorie:

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

Questa classificazione si basa su diversi criteri, tra cui il limite inferiore di infiammabilità, il potere calorifico e la velocità di combustione. Nello caso specifico dell'R32, la classificazione di sicurezza ad esso attribuita è A2L, dove A indica che il fluido è caratterizzato da bassa tossicità, mentre 2L identifica la bassa infiammabilità del refrigerante. Ciò significa che per causare un innesco è necessaria una fonte di calore ad elevata energia: ad esempio, le scintille (prodotte da interruttori o relé) e l'elettricità statica non possiedono sufficiente energia per infiammarlo. [19]

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.

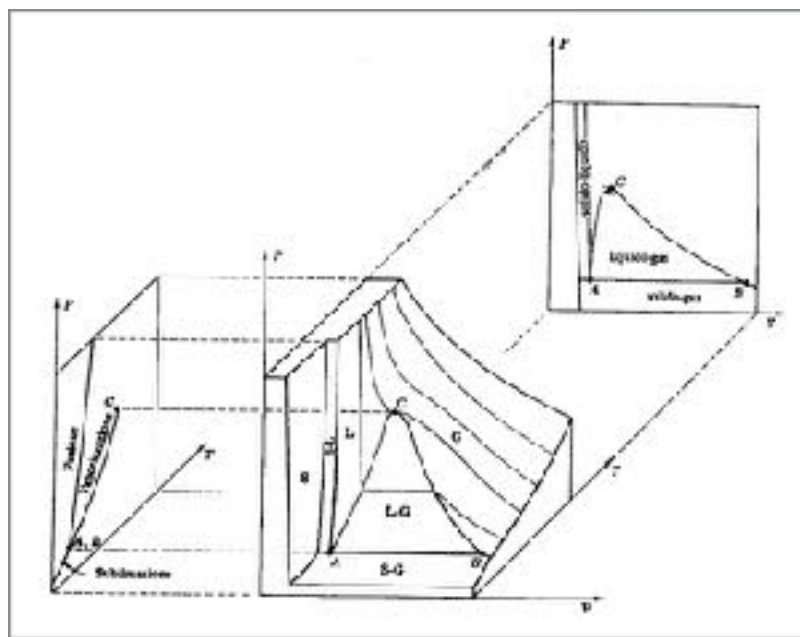


Figura 3.1 Grafico PVT di una sostanza pura

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.

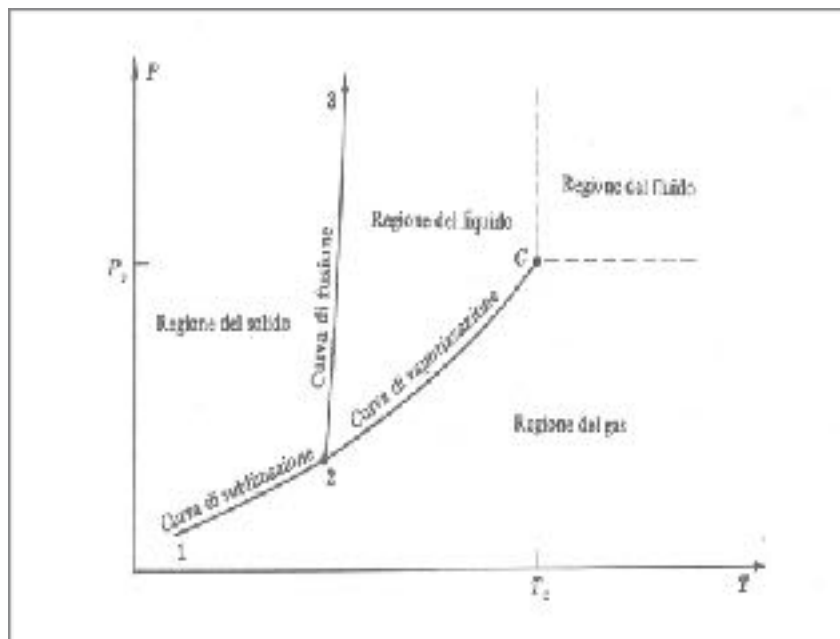


Figura 3.2 Grafico PT di una sostanza pura

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.

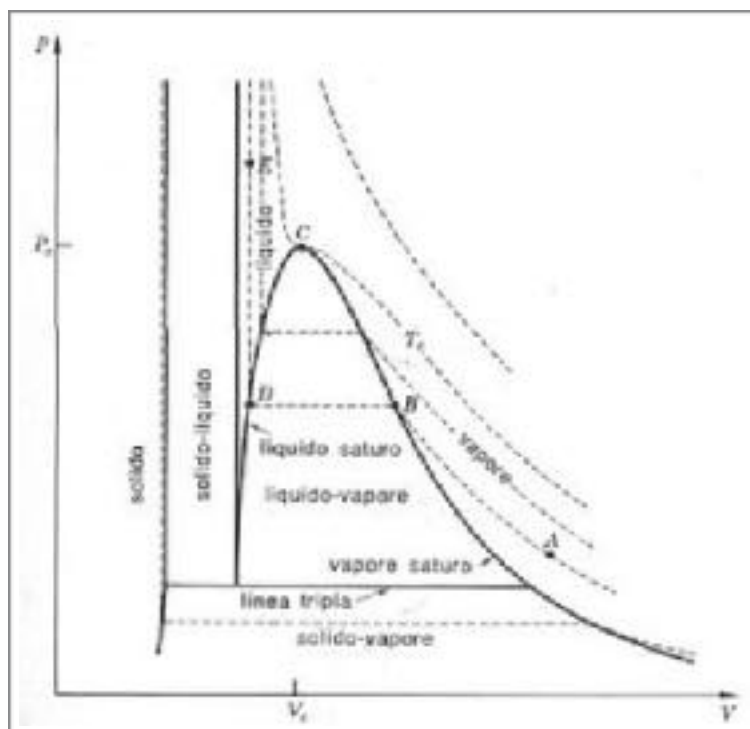


Figura 3.3 Grafico PV di una sostanza pura

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. [12]

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 isotericamente 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. [12]

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 $\Delta V' = V' - V$ che 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:

$$V_{IDEALE} = V_{REALE} - nb \quad (3.9)$$

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:

$$P_{IDEALE} = P_{REALE} + a \frac{n^2}{v^2} \quad (3.10)$$

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:

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

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

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

avendo definito $\Psi = p/RT$, 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:

$$a = 0.457236 \frac{(RT_c)^2}{p_c} \alpha(T_r) \quad (3.20)$$

$$b = 0.077796 \frac{RT_c}{p_c} \quad (3.21)$$

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, $T_r = T/T_c$.

$$\alpha(T_r) = \left[1 + f(\omega) (1 - \sqrt{T_r}) \right]^2 \quad (3.22)$$

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

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

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:

$$a = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m y_i y_j a_{ij} \quad (3.23)$$

$$b = \sum_{i=1}^m y_i b_i \quad (3.24)$$

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

$$a_{ij} = (1 - K_{ij}) \sqrt{a_i a_j} \quad (3.25)$$

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

$$1 - K_{ij} = \left[\frac{2V_{ci}^{\frac{1}{6}} V_{cj}^{\frac{1}{6}}}{V_{ci}^{\frac{1}{3}} V_{cj}^{\frac{1}{3}}} \right]^2 \quad (3.26)$$

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. [13]

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 :

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad P_r = \frac{P}{P_c} \quad V_r = \frac{V}{V_c} \quad (3.27)$$

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 $Z = pV/RT$ 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:

$$P_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2} \quad (3.28)$$

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 (ω), 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.

$$\omega = [\log_{10}(p_r^{sat})_{\text{fluido semplice a } T_r=0.7}] - [\log_{10}(p_r^{sat})_{T_r=0.7}] \quad (3.29)$$

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

$$\omega = -1 - \log_{10}(p_r^{sat})_{T_r=0.7} \quad (3.29) \quad (3.30)$$

La definizione di ω 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. [15]

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 4.1) 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.



Figura 4.1 Apparato isocorico

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

Di seguito verranno analizzati i componenti principali dell'apparato.

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 4.2 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 Basysilone 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 (Figura 4.3). La cella è formata da due calotte sferiche unite tra di loro mediante saldatura.



Figura 4.3 Cella di misura.

Oltre alla prima cella di misura, sono presenti anche una seconda cella, sempre di geometria sferica (non utilizzata nel presente studio), un trasduttore di pressione differenziale e una pompa magnetica di ricircolo (Figura 4.4). Tali elementi sono tutti connessi tra loro da un sistema di tubi capillari.

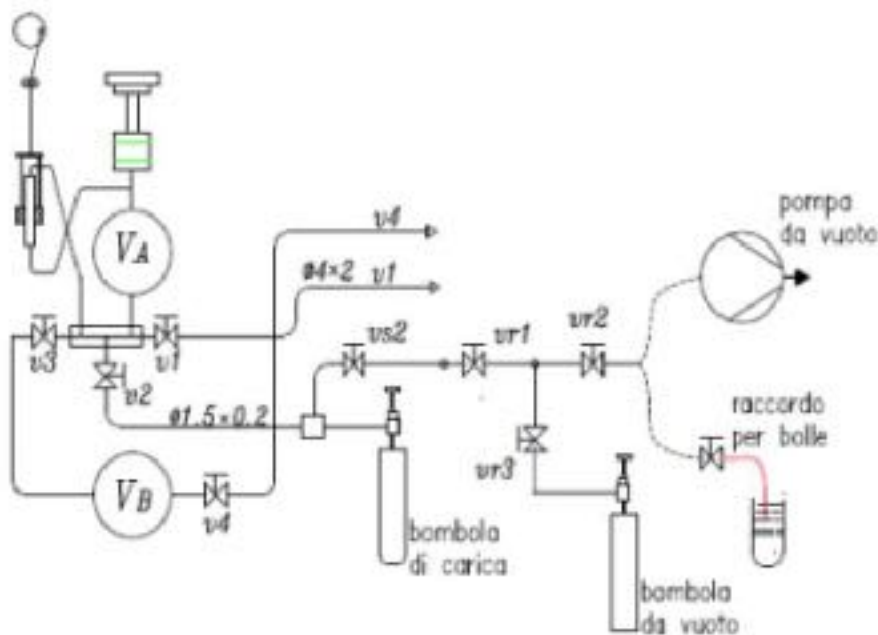


Figura 4.4 Shema dell'impianto.

La sfera metallica è situata all'interno di un sostegno, anch'esso realizzato in acciaio inossidabile, vincolato sulla base superiore dell'apparato. È poi presente un insieme di valvole (Figura 4.5) 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 frigoriferi 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 4.5 Sistema di valvole e capillari.

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

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 4.6).



Figura 4.6 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.

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

Tabella 4.1 combinazioni delle resistenze e potenze disponibili

- Nel caso del loro utilizzo indipendente si raggiungerà una potenza pari a quella propria della serpentina utilizzata;
- Nel caso del loro utilizzo in parallelo si raggiungerà la massima potenza raggiungibile, che è pari alla somma delle due (1862+1344=3206 W);
- Nel caso di un loro utilizzo in serie si otterrà la potenza minima pari a 781 W (P₃). 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 4.7).



Figura 4.7 Pannello di controllo.

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

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

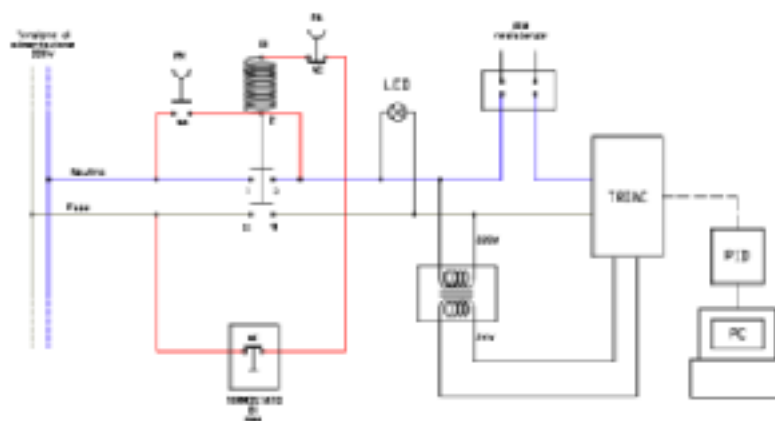


Figura 4.8 schema elettrico per il controllo della temperatura massima.

4.7 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.

4.7.1 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.

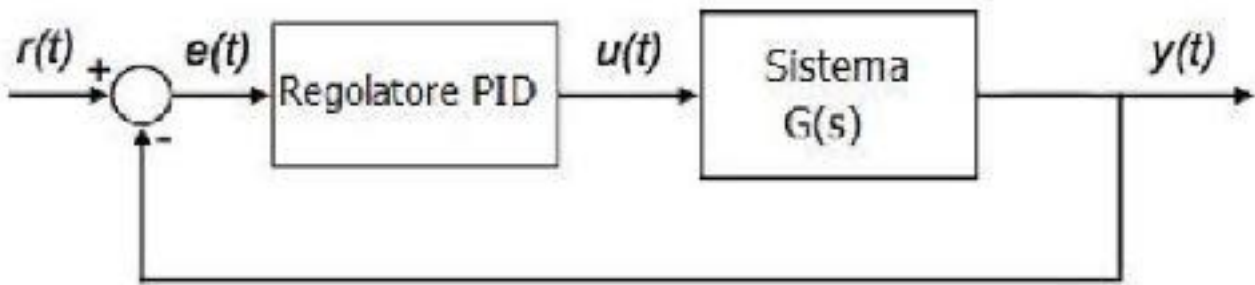


Figura 4.9 Controllo PID.

4.7.2 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.

4.8 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 4.10.

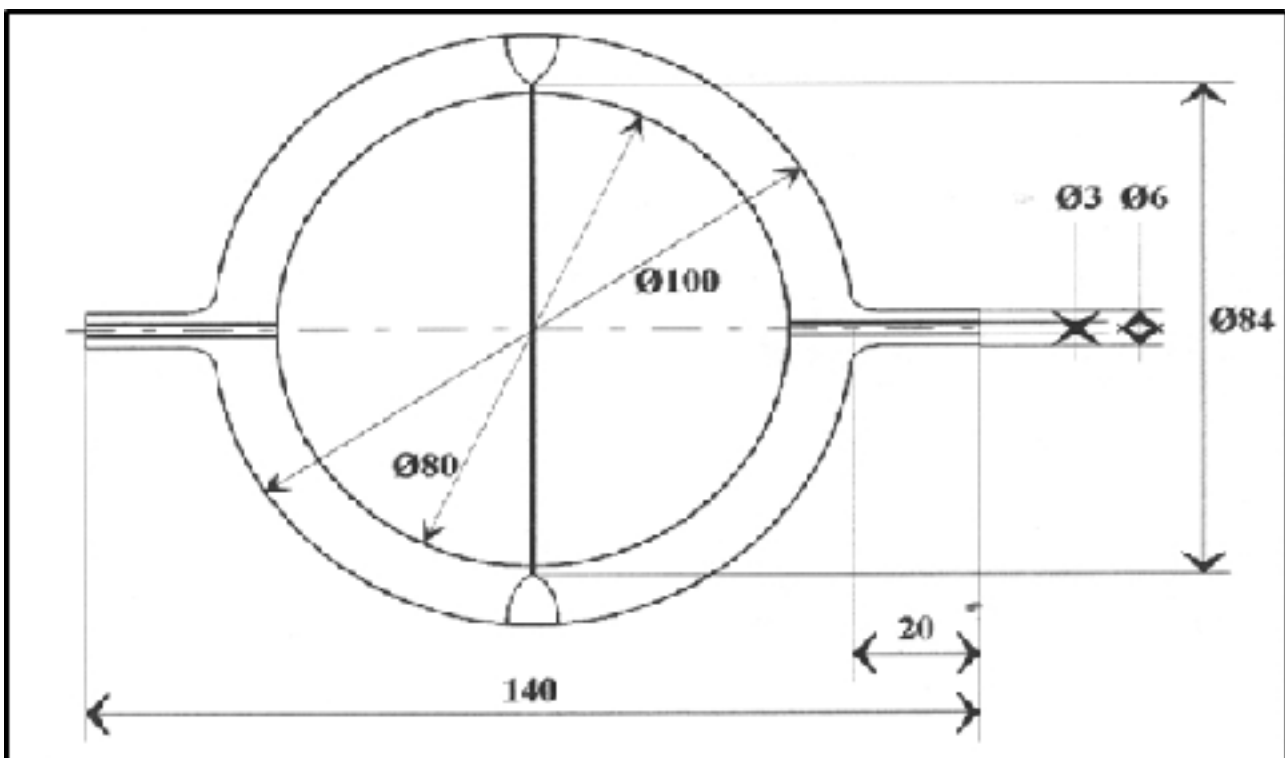


Figura 4.10 Cella sferica di misura

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 4.11 Misuratore di pressione atmosferica e misuratore di pressione relativa.

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 è un passaggio fondamentale dato che è necessario conoscere con elevata precisione quale sia la massa realmente inserita nella sfera dell'apparato isocorico.

Per questo dobbiamo seguire i seguenti passi:

- 1)** Si effettua il vuoto nella bomboletta che verrà utilizzata per il recupero del fluido che rimane nei tubi capillari di collegamento tra la sfera e le bombolette di carica. Per fare ciò si usa una pompa a vuoto.
- 2)** Si pesano le bombolette di carica (R1234yf o R1234ze(E)) e la bomboletta di recupero. Per questo si usa una bilancia di precisione.
- 4)** Si connettono le bombolette di carica e di recupero e la pompa a vuoto alla cella sferica dell'apparato mediante un raccordo a T.
- 5)** Si apre la valvola 1 (che collega la sfera con la bombolletta) e si effettua il vuoto nella sfera anche nei capillari.
- 6)** Si apre la bomboletta di refrigerante per riempire la sfera. Dopo si chiudono la bomboletta e V1.
- 7)** Per fare entrare tutto il fluido refrigerante possibile. Si riscalda il capillare a alta T, e si apre e chiude di nuovo V1. (Lo facciamo due volte, quindi ci assicuriamo che tutto il refrigerante entri nella sfera).
- 8)** Ripristiniamo il gas rimanente aprendo la bombolla di recupero.

9) Si peggiano un'altra volta le bombolette per determinare la massa di refrigerante a la sfera. Si fa sottraendo la masa de la bomboletta di carica prima e dopo e anche sottraendo la differenza di massa a la bombolla di recupero.

10) Per verificare se la massa entratta e veramente la calcolata, si fa una verifica faccendo salire la temperatura a 30°C e mesurando la presione. I valori vengono utilizzati nel programma REFPROP per calcolare la densita, e con el volumen della sfera que e noto si calcola la massa. Si la differenza di massa e minore di 0.01g e verificata.

11) Una volta verificato, viene caricato l'R32 allo stesso modo dell'HFO, ma non è necessario effettuare la verifica.

12) Una volta caricati è possibile iniziare le misurazioni della pressione a diverse temperature, 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 R1234ze(E) + R32 e 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 R1234ze(E):

Carica	Peso HFO Prima (g)	Peso HFO Dopo (g)	Peso bomboletta di recupero prima (g)	Peso bomboletta di recupero dopo (g)	Massa (g)	Massa REFPROP (g)	Deviazioni
1	261,8360	260,5490	186,3990	186,4542	1,2318	1,2364	0,0046
2	260,5490	260,1080	186,4026	186,4215	0,4221	0,4297	0,0076
3	255,3570	253,6120	186,4057	186,4773	1,6734	1,6757	0,0023
4	302,1800	299,2070	186,3984	186,5195	2,8519	2,8574	0,0055
5	290,0600	288,0030	186,4012	186,4843	1,9739	1,9717	-0,0022
6	260,1100	255,3590	186,4073	186,6000	4,5583	4,5576	-0,0007

Tabella 5.1 Cariche di HFO (R1234ze(E))

Carica R32:

Carica	Peso HFO Prima (g)	Peso HFO Dopo (g)	Peso bomboletta di recupero prima (g)	Peso bomboletta di recupero dopo (g)	Massa (g)
1	291,8590	290,6310	186,4014	186,4806	1,1488
2	290,6330	286,5240	186,4057	186,5830	3,9317
3	280,6440	278,1630	186,4085	186,5447	2,3448
4	313,2640	312,0300	186,3986	186,5091	1,1235
5	309,8590	309,5270	186,4044	186,4539	0,2781
6	286,5240	286,0190	186,4087	186,5221	0,3916

Tabella 5.2 Cariche di R32

Miscela totale:

Carica	Massa HFO (g)	Massa R32 (g)	Totale (g)
1	1,2318	1,1488	2,3806
2	0,4221	3,9317	4,3538
3	1,6734	2,3448	4,0182
4	2,8519	1,1235	3,9754
5	1,9739	0,2781	2,2520
6	4,5583	0,3916	4,9499

Tabella 5.3 Cariche totale (R1234ze(e) + R32)

Carica R1234yf:

Carica	Peso HFO Prima (g)	Peso HFO Dopo (g)	Peso bomboletta di recupero prima (g)	Peso bomboletta di recupero dopo (g)	Massa (g)	Massa REFPROP (g)	Deviazioni
2	228,4360	224,8760	186,3963	186,5476	3,4087	3,3957	-0,0130
3	236,5938	236,1134	186,4039	186,4230	0,4613	0,3023	-0,1590

Tabella 5.4 Cariche di HFO (R1234yf)

Carica R32:

Carica	Peso HFO Prima (g)	Peso HFO Dopo (g)	Peso bomboletta di recupero prima (g)	Peso bomboletta di recupero dopo (g)	Massa (g)
2	264,8970	262,8620	186,3970	186,5540	1,8780
3	276,4470	273,0230	186,4073	186,5577	3,2736

Tabella 5.5 Cariche di R32

Miscela totale:

Carica	Massa HFO (g)	Massa R32 (g)	Totale (g)
2	3,4087	1,8780	5,2867
3	0,4613	3,2736	3,7349

Tabella 5.6 Cariche totale

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.

5.3.1 R1234ze(E) + R32

Carica 1

	R32	HFO	Tot
Massa (g)	1,1488	1,2318	2,3806
PM	52,024	114,04	
N° Moli	0,0220821	0,0108015	0,0329
%Moli	67,152	32,848	100,00
%Massa	48,257	51,743	100,00

Tabella 5.7

T (K)	Patm (KPa)	Prel (KPa)	Pass (KPa)
303,15	99,609	191,75	291,359
308,15	99,651	196,98	296,631
313,15	99,630	202,27	301,9
318,15	99,60	207,53	307,128
323,15	99,583	212,78	312,363
328,15	99,610	217,96	317,57
333,15	99,60	223,17	322,77
338,15	99,6	228,37	327,972
343,15	99,733	233,44	333,173
348,15	99,809	238,74	338,549
353,15	99,842	243,88	343,722
358,15	99,849	249,05	348,899
363,15	99,817	254,22	354,037
368,15	99,781	259,39	359,171
373,15	99,751	264,54	364,291

Tabella 5.8

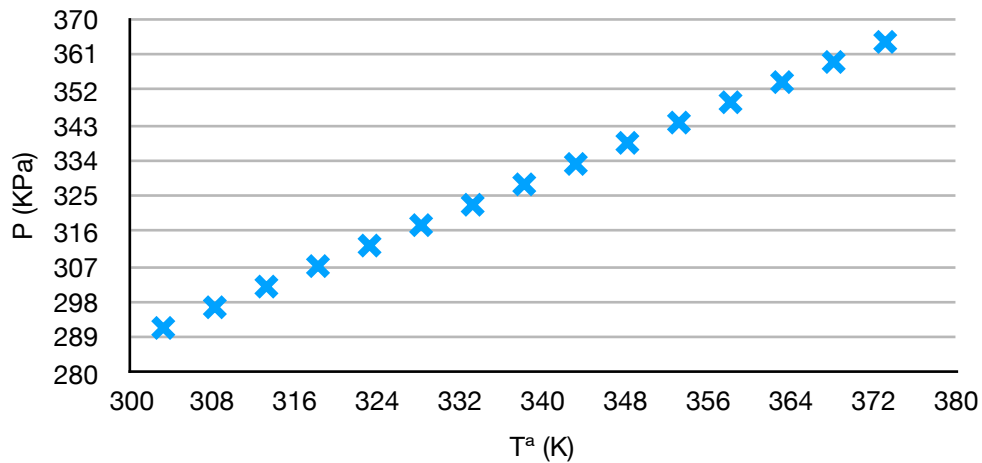


Grafico 5.1

Carica 2

	R32	HFO	Tot
Massa (g)	3,9317	0,4221	4,3538
PM	52,024	114,04	
N° Moli	0,0755747	0,0037013	0,0793
%Moli	95,331	4,669	100,00
%Massa	90,305	9,695	100,00

Tabella 5.9

T (K)	Patm (KPa)	Prel (KPa)	Pass (KPa)
303,15	99,629	569,47	669,099
308,15	99,962	582,54	682,502
313,15	99,840	596,08	695,9
318,15	99,84	609,41	709,245
323,15	99,881	622,63	722,511
328,15	99,781	635,92	735,70
333,15	99,79	649,04	748,83
338,15	99,8	662,11	761,891
343,15	99,752	675,16	774,912
348,15	99,688	688,20	787,888
353,15	99,607	701,25	800,857
358,15	99,571	714,19	813,761
363,15	99,543	727,05	826,593
368,15	99,534	739,83	839,364
373,15	99,585	752,70	852,285

Tabella 5.10

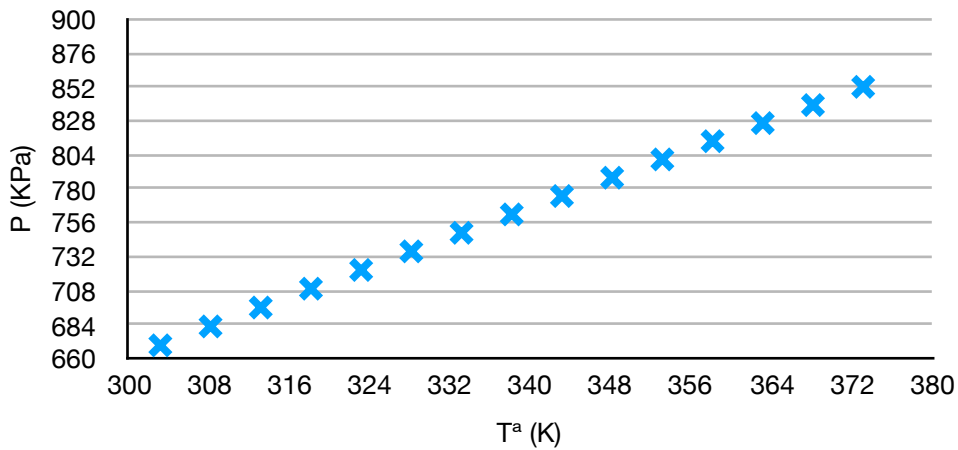


Grafico 5.2

Carica 3

	R32	HFO	Tot
Massa (g)	2,3448	1,6734	4,0182
PM	52,024	114,04	
N° Moli	0,0450715	0,0146738	0,0597
%Moli	75,439	24,561	100,00
%Massa	58,354	41,646	100,00

Tabella 5.11

T (K)	Patm (KPa)	Prel (KPa)	Pass (KPa)
303,15	99,765	412,31	512,075
308,15	99,151	422,62	521,771
313,15	99,116	432,60	531,7
318,15	99,10	442,50	541,598
323,15	99,117	452,31	551,427
328,15	99,028	462,20	561,23
333,15	99,03	471,99	571,02
338,15	99,0	481,73	580,740
343,15	99,034	491,39	590,424
348,15	99,037	501,05	600,087
353,15	99,081	510,64	609,721
358,15	99,103	520,26	619,363
363,15	99,460	529,63	629,090
368,15	99,495	539,11	638,605
373,15	99,532	548,56	648,092

Tabella 5.12

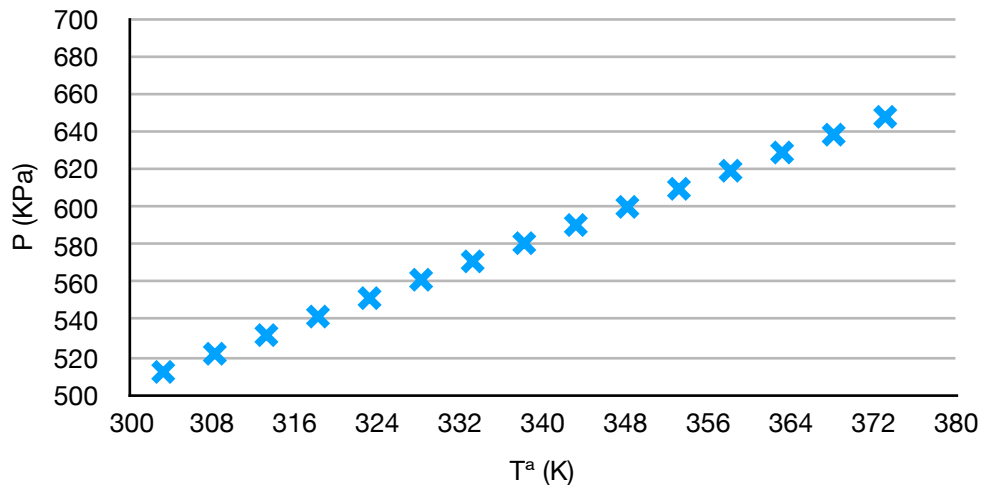


Grafico 5.3

Carica 4

	R32	HFO	Tot
Massa (g)	1,1235	2,8519	3,9754
PM	52,024	114,04	
N° Moli	0,0215958	0,0250079	0,0466
%Moli	46,339	53,661	100,00
%Massa	28,261	71,739	100,00

Tabella 5.13

T (K)	Patm (KPa)	Prel (KPa)	Pass (KPa)
303,15	99,178	301,33	400,508
308,15	99,172	309,06	408,232
313,15	99,192	316,72	408,232
318,15	99,27	324,30	423,569
323,15	100,205	331,02	431,225
328,15	100,221	338,61	438,83
333,15	100,23	346,13	446,36
338,15	100,2	353,68	453,905
343,15	100,205	361,19	461,395
348,15	100,193	368,69	468,883
353,15	100,195	376,14	476,335
358,15	100,210	383,59	483,800
363,15	100,245	391,00	491,245
368,15	100,750	398,00	498,750
373,15	100,788	405,31	506,098

Tabella 5.14

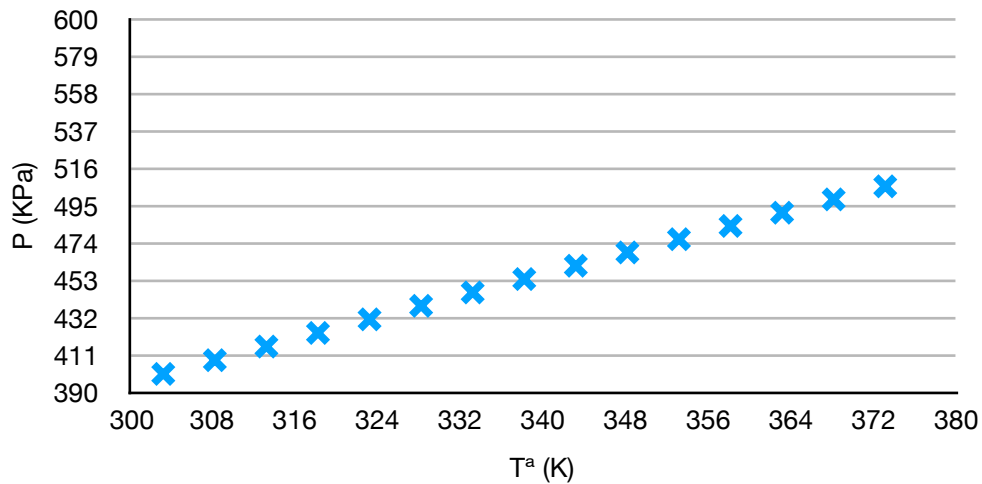


Grafico 5.4

Carica 5

	R32	HFO	Tot
Massa (g)	0,2781	1,9739	2,2520
PM	52,024	114,04	
N° Moli	0,0053456	0,0173088	0,0227
%Moli	23,596	76,404	100,00
%Massa	12,349	87,651	100,00

Tabella 5.15

T (K)	Patm (KPa)	Prel (KPa)	Pass (KPa)
303,15	99,000	101,57	200,570
308,15	98,820	105,37	204,190
313,15	98,751	109,04	207,8
318,15	98,72	112,65	211,370
323,15	98,836	116,23	215,066
328,15	98,860	119,75	218,61
333,15	98,84	123,33	222,17
338,15	98,8	127,04	225,799
343,15	98,800	130,51	229,310
348,15	99,103	133,84	232,943
353,15	99,139	137,35	236,489
358,15	99,140	140,90	240,040
363,15	99,146	144,41	243,556
368,15	99,167	147,90	247,067
373,15	99,162	151,39	250,552

Tabella 5.16

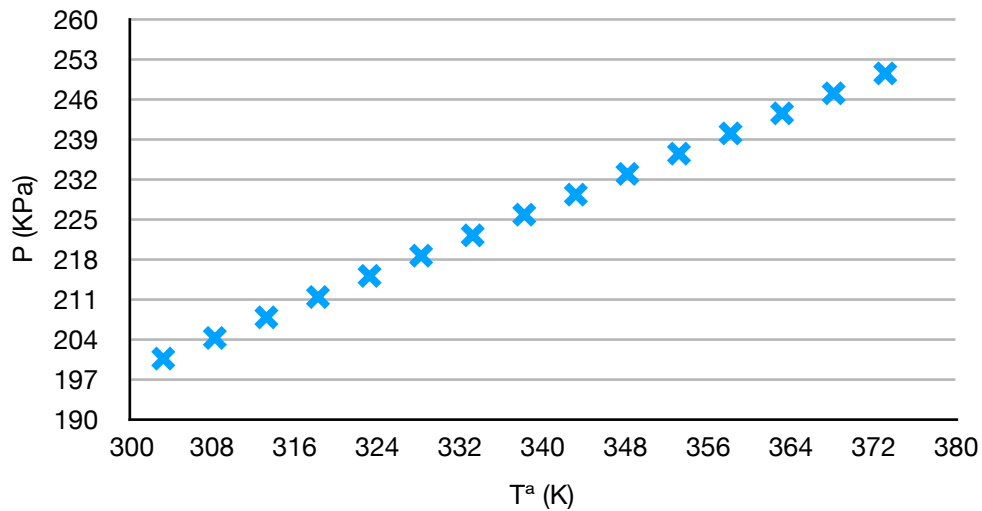


Grafico 5.6

Carica 6

R32	HFO	Tot
0,3916	4,5583	4,9499
52,024	114,04	
0,007527295	0,039971063	0,047498
15,847	84,153	100
7,911	92,089	100

Tabella 5.17

T (K)	Patm (KPa)	Prel (KPa)	Pass (KPa)
303,15	0,000	0,00	0,000
308,15	99,203	299,22	398,423
313,15	99,236	306,96	406,2
318,15	99,23	314,72	413,948
323,15	99,241	322,42	421,661
328,15	99,580	329,72	429,30
333,15	99,58	337,37	436,95
338,15	99,6	344,94	444,543
343,15	99,533	352,59	452,123
348,15	99,497	360,24	459,737
353,15	99,482	367,74	467,222
358,15	99,484	375,27	474,754
363,15	99,480	382,75	482,230
368,15	99,512	390,17	489,682
373,15	99,536	397,71	497,246

Tabella 5.18

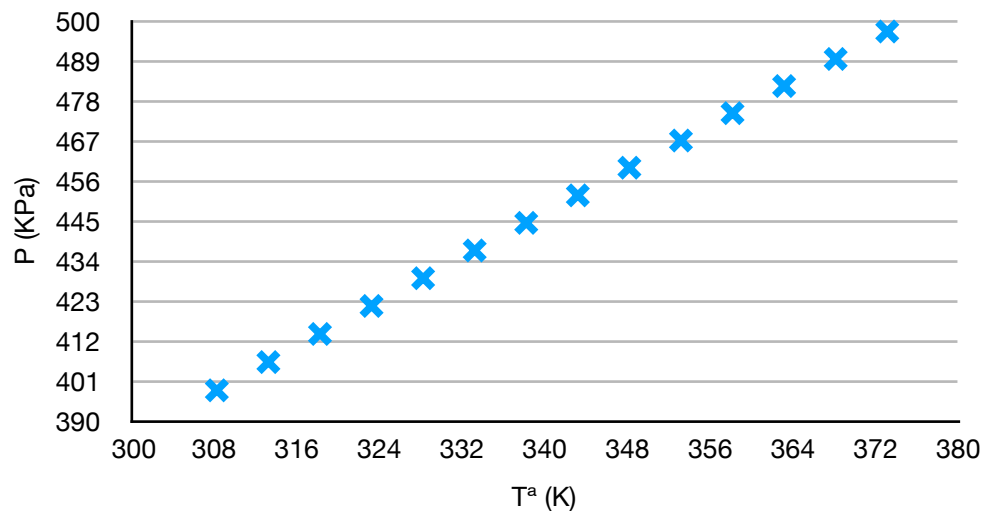


Grafico 5.7

5.3.2 R1234yf + R32

Carica 2

	R32	HFO	Tot
Massa (g)	1,8780	3,4087	5,2867
PM	52,024	114,04	
N° Moli	0,0360987	0,0298904	0,0660
%Moli	54,704	45,296	100,00
%Massa	35,523	64,477	100,00

Tabella 5.19

T (K)	Patm (KPa)	Prel (KPa)	Pass (KPa)
303,15	0,000	0,00	0,000
308,15	99,505	469,43	568,935
313,15	99,517	480,55	580,1
318,15	99,78	491,35	591,132
323,15	99,754	502,40	602,154
328,15	99,761	513,35	613,11
333,15	99,61	524,54	624,15
338,15	99,6	535,34	634,974
343,15	99,609	546,16	645,769
348,15	99,601	556,96	656,561
353,15	99,592	567,74	667,332
358,15	99,575	578,49	678,065
363,15	99,542	589,25	688,792
368,15	99,521	599,98	699,501
373,15	99,502	610,69	710,192
378,15	99,154	621,52	720,674
383,15	99,183	632,03	731,213

Tabella 5.20

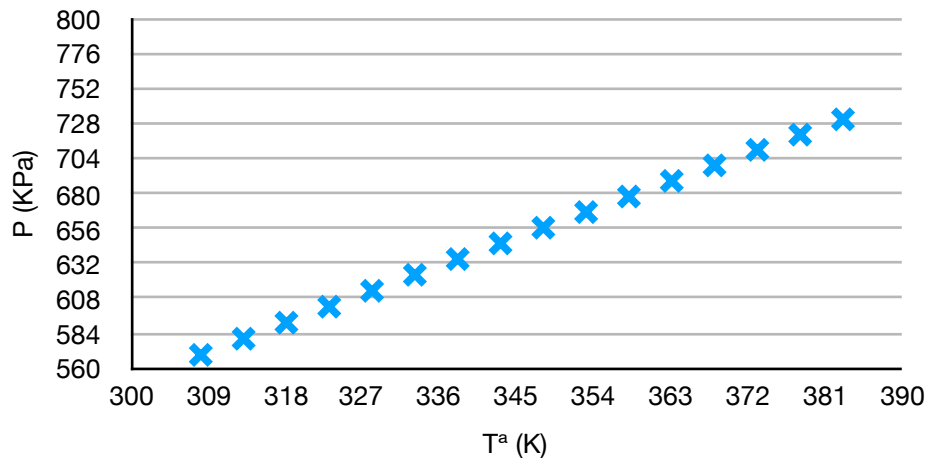


Grafico 5.8

Carica 3

	R32	HFO	Tot
Massa (g)	3,2736	0,4613	3,7349
PM	52,024	114,04	
N° Moli	0,0629248	0,0040451	0,0670
%Moli	93,960	6,040	100,00
%Massa	87,649	12,351	100,00

Tabella 5.21

T (K)	Patm (KPa)	Prel (KPa)	Pass (KPa)
303,15	0,000	0,00	0,000
308,15	99,253	485,38	584,633
313,15	99,222	496,51	595,7
318,15	99,20	507,63	606,834
323,15	99,174	518,69	617,864
328,15	98,924	530,05	628,97
333,15	98,92	540,97	639,89
338,15	98,9	551,92	650,820
343,15	98,869	562,77	661,639
348,15	98,815	573,66	672,475
353,15	98,826	584,46	683,286
358,15	98,838	595,24	694,078
363,15	98,810	605,99	704,800
368,15	99,140	616,54	715,680
373,15	98,679	627,44	726,119
378,15	99,177	637,89	737,067
383,15	99,207	648,23	747,437

Tabella 5.22

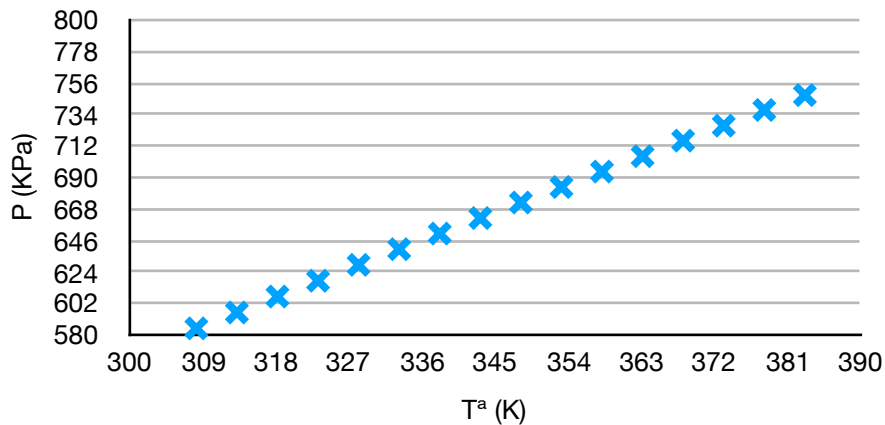


Grafico 5.9

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.

5.4.1 R1234yf

Carica 2

carica	k12	T[K]	Molar Volume (L/mol)	P_Exp [KPa]	P_calc PR [KPa]	AAD%	AD%
carica2	0,1507494	308,15	4,14887204291176	568,935	571,6548386322	0,478057	-0,47805788
carica2	0,1507494	313,15	4,14978209795368	580,067	582,2803757840	0,381572	-0,38157243
carica2	0,1507494	318,15	4,15069215299559	591,132	592,8929912618	0,297901	-0,29790152
carica2	0,1507494	323,15	4,15160220803751	602,154	603,4928853987	0,222349	-0,22234933
carica2	0,1507494	328,15	4,15251226307943	613,111	614,0802510029	0,158087	-0,15808736
carica2	0,1507494	333,15	4,15342231812134	624,147	624,6552737553	0,081434	-0,08143494
carica2	0,1507494	338,15	4,15433237316326	634,974	635,2181325805	0,038447	-0,03844764
carica2	0,1507494	343,15	4,15524242820517	645,769	645,7689999934	0,000000	0,000000001
carica2	0,1507494	348,15	4,15615248324709	656,561	656,3080424230	0,038527	0,038527658
carica2	0,1507494	353,15	4,15706253828901	667,332	666,8354205156	0,074412	0,074412658
carica2	0,1507494	358,15	4,15797259333092	678,065	677,3512894188	0,105256	0,105256956
carica2	0,1507494	363,15	4,15888264837284	688,792	687,8557990475	0,135919	0,135919254
carica2	0,1507494	368,15	4,15979270341475	699,501	698,3490943338	0,164675	0,164675342
carica2	0,1507494	373,15	4,16070275845667	710,192	708,8313154616	0,191593	0,191593898
carica2	0,1507494	378,15	4,16161281349858	720,674	719,3025980874	0,190294	0,190294351
carica2	0,1507494	383,15	4,1625228685405	731,213	729,7630735475	0,198290	0,198290573

Tabella 5.23

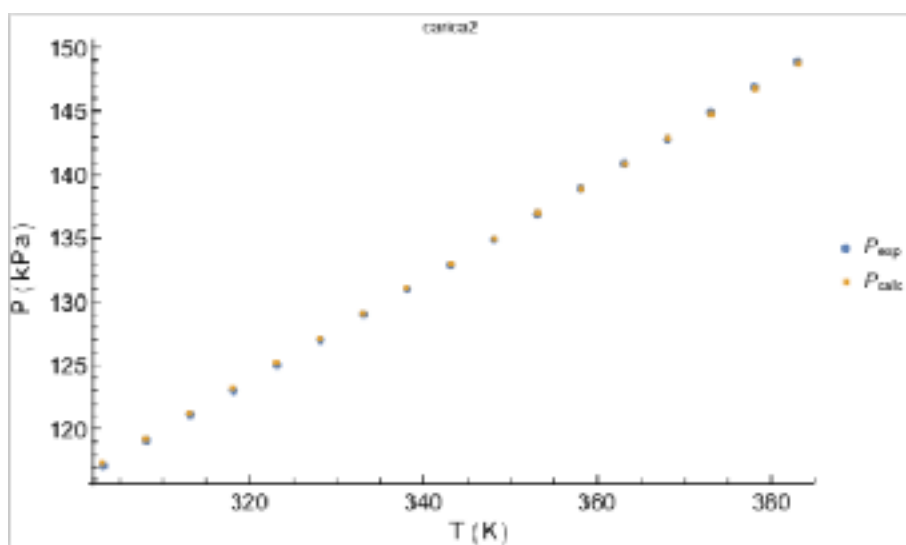


Grafico 5.10

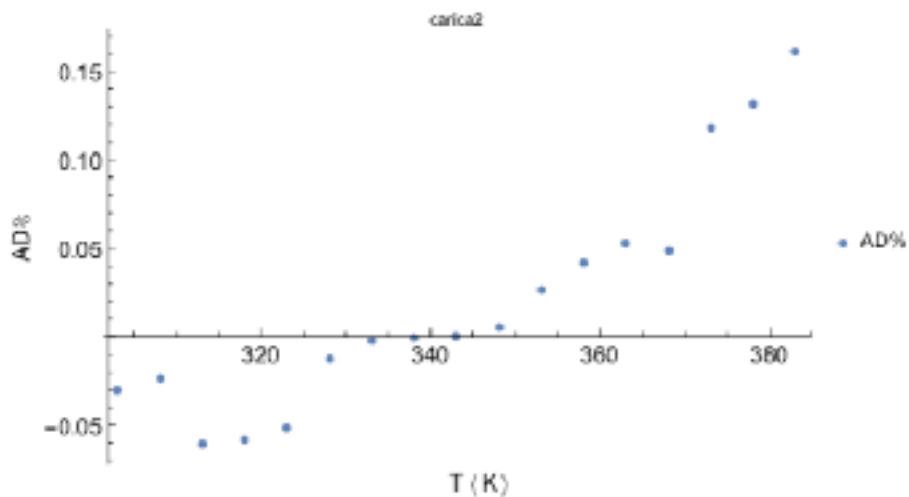


Grafico 5.10

Carica 3

carica	k12	T[K]	Molar Volume (L/mol)	P_Exp [KPa]	P_calc PR [KPa]	AAD%	AD%
Carica3	-0,0281303	308,15	4,08811249290704	584,633	587,2410301086	0,446096	-0,44609697
Carica3	-0,0281303	313,15	4,08900922034226	595,732	597,9040999122	0,364610	-0,36461024
Carica3	-0,0281303	318,15	4,08990594777747	606,834	608,5552922476	0,283651	-0,28365125
Carica3	-0,0281303	323,15	4,09080267521269	617,864	619,1947822764	0,215384	-0,21538433
Carica3	-0,0281303	328,15	4,09169940264791	628,974	629,8227385956	0,134940	-0,13494017
Carica3	-0,0281303	333,15	4,09259613008313	639,894	640,4393235842	0,085220	-0,08522092
Carica3	-0,0281303	338,15	4,09349285751835	650,82	651,0446937269	0,034524	-0,03452471
Carica3	-0,0281303	343,15	4,09438958495357	661,639	661,6389999165	0,000000	0,000000012
Carica3	-0,0281303	348,15	4,09528631238878	672,475	672,2223877364	0,037564	0,037564558
Carica3	-0,0281303	353,15	4,096183039824	683,286	682,7949977248	0,071858	0,071858969
Carica3	-0,0281303	358,15	4,09707976725922	694,078	693,3569656229	0,103883	0,103883767
Carica3	-0,0281303	363,15	4,09797649469444	704,8	703,9084226065	0,126500	0,126500765
Carica3	-0,0281303	368,15	4,09887322212966	715,68	714,4494955044	0,171935	0,171935012
Carica3	-0,0281303	373,15	4,09976994956488	726,119	724,9803070030	0,156819	0,156819060
Carica3	-0,0281303	378,15	4,10066667700009	737,067	735,5009758383	0,212467	0,212467002
Carica3	-0,0281303	383,15	4,10156340443531	747,437	746,0116169777	0,190702	0,190702764

Tabella 5.24

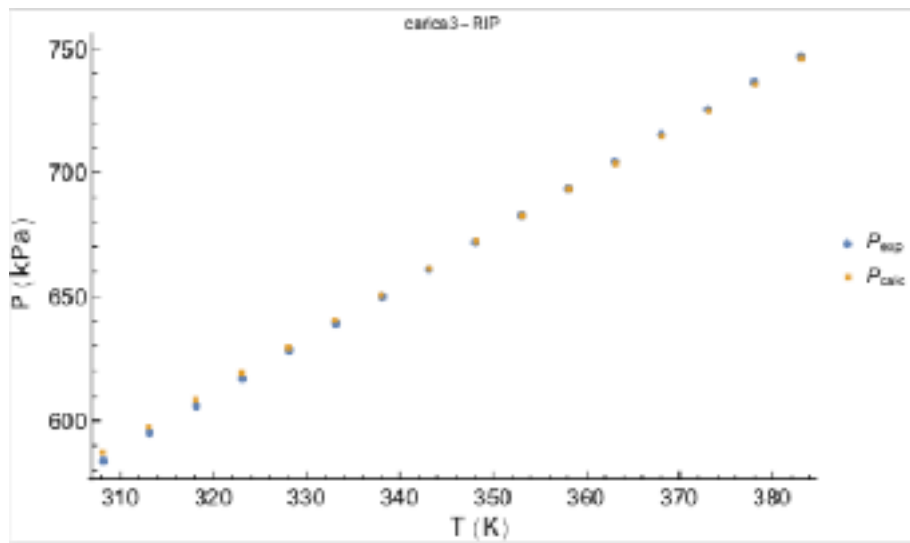


Grafico 5.11

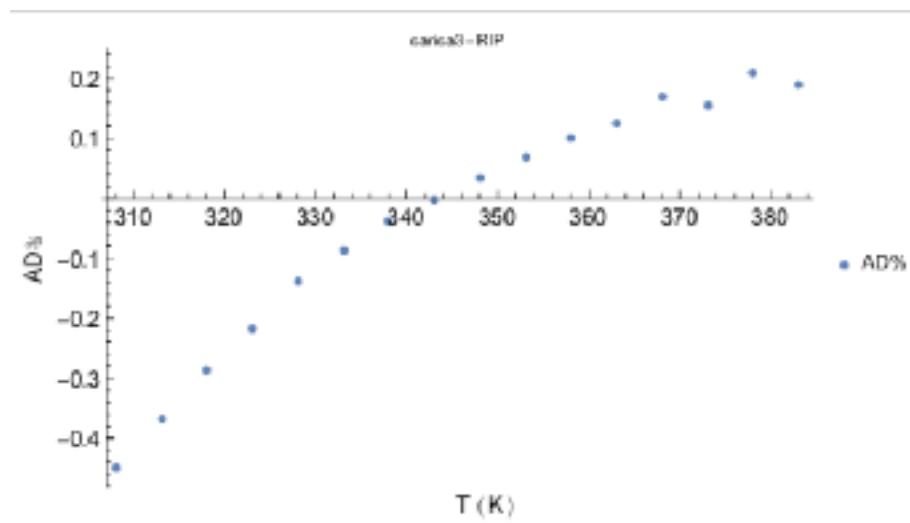


Grafico 5.12

5.4.2 R1234ze(E)

Carica 1

carica	k12	T[K]	Molar Volume (L/mol)	P_Exp [KPa]	P_calc PR [KPa]	AAD%	AD%
carica1	0,22746321	303,15	8,32391900418075	291,359	292,2375771303	0,301544	-0,30154453
carica1	0,22746321	308,15	8,32574525632106	296,631	297,3366446977	0,237886	-0,23788636
carica1	0,22746321	313,15	8,32757150846136	301,9	302,4315165762	0,176057	-0,17605716
carica1	0,22746321	318,15	8,32939776060167	307,128	307,5222417579	0,128363	-0,12836399
carica1	0,22746321	323,15	8,33122401274197	312,363	312,6088673929	0,078712	-0,07871207
carica1	0,22746321	328,15	8,33305026488228	317,57	317,6914388882	0,038240	-0,03824003
carica1	0,22746321	333,15	8,33487651702258	322,77	322,77	0	0
carica1	0,22746321	338,15	8,33670276916289	327,972	327,8445929189	0,038846	0,038846938
carica1	0,22746321	343,15	8,33852902130319	333,173	332,9152583512	0,077359	0,077359704
carica1	0,22746321	348,15	8,3403552734435	338,549	337,9820355928	0,167468	0,167468935
carica1	0,22746321	353,15	8,3421815255838	343,722	343,0449626002	0,196972	0,196972378
carica1	0,22746321	358,15	8,34400777772411	348,899	348,1040760560	0,227837	0,227837839
carica1	0,22746321	363,15	8,34583402986442	354,037	353,1594114303	0,247880	0,247880467
carica1	0,22746321	368,15	8,34766028200472	359,171	358,2110030388	0,267281	0,267281312
carica1	0,22746321	373,15	8,34948653414503	364,291	363,2588840971	0,283321	0,283321823

Tabella 5.25

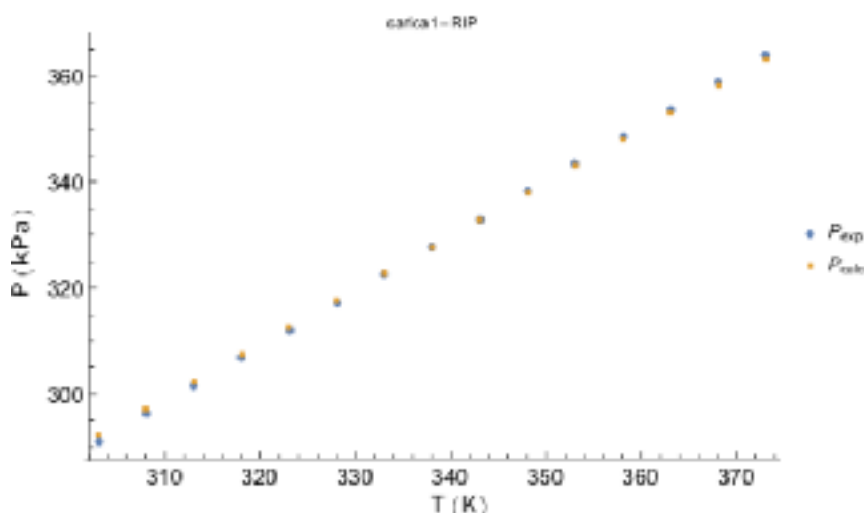


Grafico 5.13

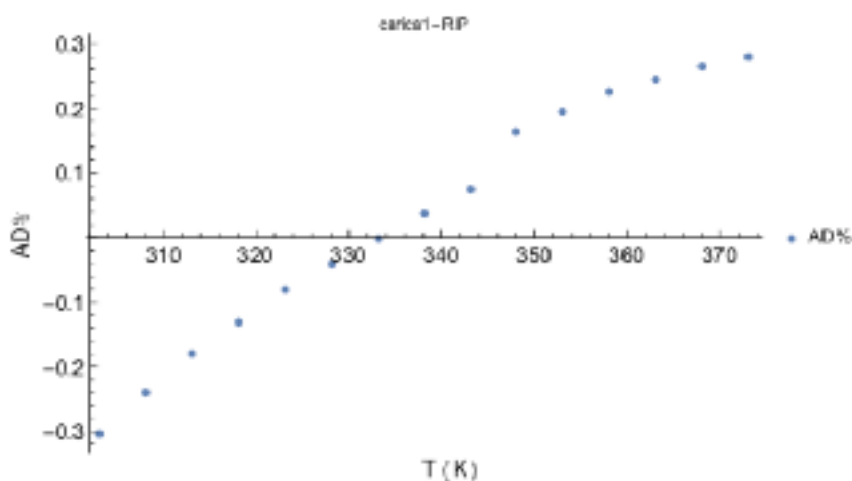


Grafico 5.14

Carica 2

carica	k12	T[K]	Molar Volume (L/mol)	P_Exp [KPa]	P_calc PR [KPa]	AAD%	AD%
carica2	-0,3039361	303,15	3,45274861158736	669,099	672,3111560941	0,4800718	-0,48007187
carica2	-0,3039361	308,15	3,45350613812488	682,502	685,1034434464	0,3811627	-0,38116275
carica2	-0,3039361	313,15	3,4542636646624	695,92	697,8795343678	0,2815746	-0,28157465
carica2	-0,3039361	318,15	3,45502119119993	709,245	710,6396894790	0,1966442	-0,19664424
carica2	-0,3039361	323,15	3,45577871773745	722,511	723,3841594444	0,1208506	-0,12085067
carica2	-0,3039361	328,15	3,45653624427497	735,701	736,1131855072	0,0560262	-0,05602622
carica2	-0,3039361	333,15	3,45729377081249	748,827	748,8269999865	0,0000000	0,00000001
carica2	-0,3039361	338,15	3,45805129735001	761,891	761,5258267427	0,0479298	0,04792985
carica2	-0,3039361	343,15	3,45880882388753	774,912	774,2098816107	0,0906062	0,09060620
carica2	-0,3039361	348,15	3,45956635042506	787,888	786,8793728060	0,1280165	0,12801657
carica2	-0,3039361	353,15	3,46032387696258	800,857	799,5345013035	0,1651354	0,16513543
carica2	-0,3039361	358,15	3,4610814035001	813,761	812,1754611938	0,1948408	0,19484084
carica2	-0,3039361	363,15	3,46183893003762	826,593	824,8024400158	0,2166193	0,21661930
carica2	-0,3039361	368,15	3,46259645657514	839,364	837,4156190701	0,2321258	0,23212586
carica2	-0,3039361	373,15	3,46335398311267	852,285	850,0151737121	0,2663224	0,26632244

Tabella 5.26

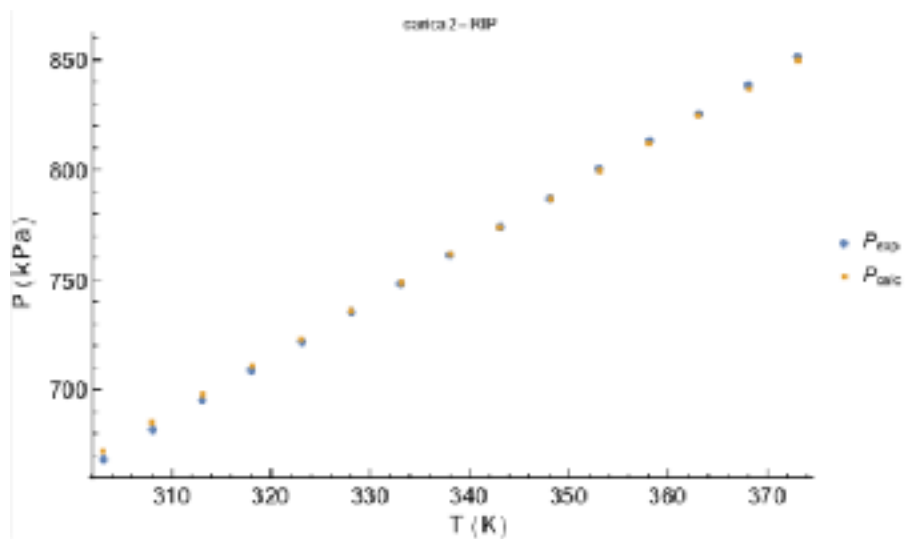


Grafico 5.15

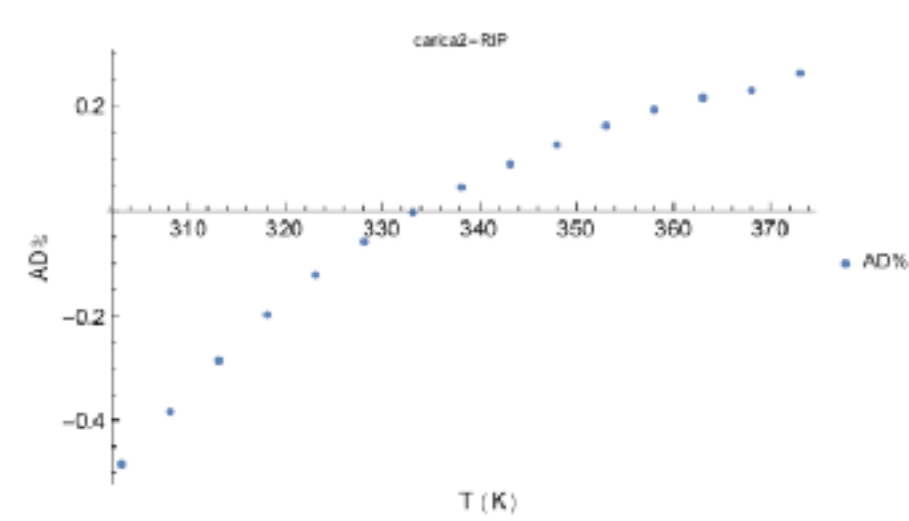


Grafico 5.16

Carica 3

carica	k12	T[K]	Molar Volume (L/mol)	P_Exp [KPa]	P_calc PR [KPa]	AAD%	AD%
carica3	0,02746208	303,15	8,90069332910217	271,403	271,6810106663	0,102434	-0,10243463
carica3	0,02746208	308,15	8,90264612444224	276,346	276,4685971639	0,044363	-0,04436364
carica3	0,02746208	313,15	8,90459891978231	281,252	281,2519999916	0,000000	0,000000002
carica3	0,02746208	318,15	8,90655171512238	286,165	286,0312711078	0,046731	0,046731393
carica3	0,02746208	323,15	8,90850451	291,06	290,8064605250	0,087109	0,087109006

Tabella 5.27

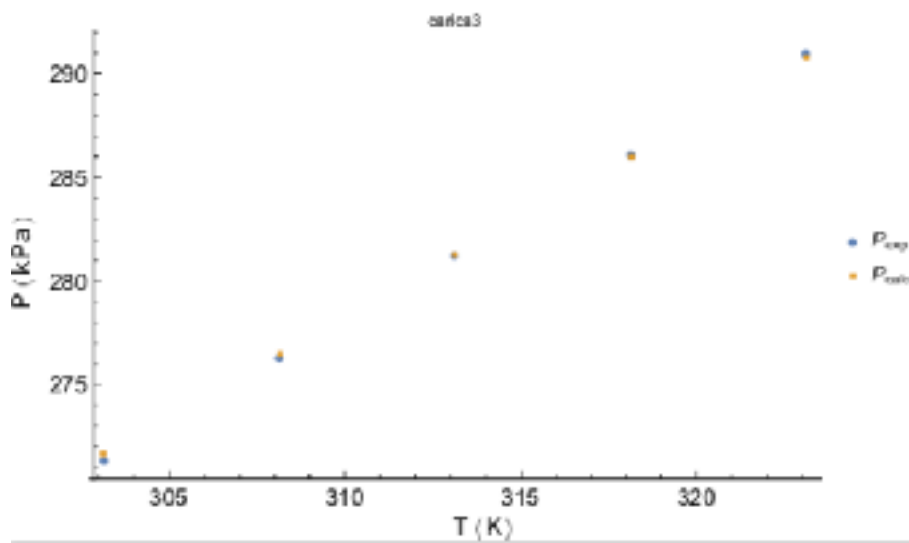


Grafico 5.17

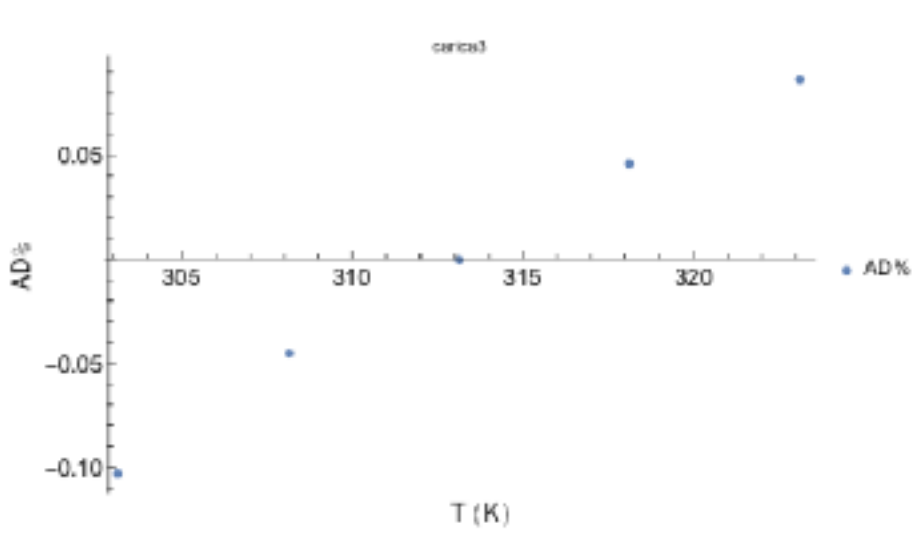


Grafico 5.18

Carica 4

carica	k12	T[K]	Molar Volume (L/mol)	P_Exp [KPa]	P_calc PR [KPa]	AAD%	AD%
carica4	0,06277734	303,15	5,873361303	400,508	402,0269739238	0,379261	-0,37926181
carica4	0,06277734	308,15	5,874649907	408,232	409,4353312653	0,294766	-0,29476652
carica4	0,06277734	313,15	5,875938512	415,912	416,8355232873	0,222047	-0,22204776
carica4	0,06277734	318,15	5,877227116	423,569	424,2276715636	0,155505	-0,15550513
carica4	0,06277734	323,15	5,87851572	431,225	431,6118928479	0,089719	-0,08971948
carica4	0,06277734	328,15	5,879804325	438,831	438,9882995135	0,035845	-0,03584512
carica4	0,06277734	333,15	5,881092929	446,357	446,3569999999	0,000000	0,00000000
carica4	0,06277734	338,15	5,882381534	453,905	453,7180985363	0,041176	0,04117633
carica4	0,06277734	343,15	5,883670138	461,395	461,0716959125	0,070070	0,07007099
carica4	0,06277734	348,15	5,884958742	468,883	468,4178891631	0,099195	0,09919550
carica4	0,06277734	353,15	5,886247347	476,335	475,7567719551	0,121391	0,12139104
carica4	0,06277734	358,15	5,887535951	483,8	483,0884349882	0,147078	0,14707834
carica4	0,06277734	363,15	5,888824556	491,245	490,4129656117	0,169372	0,16937259
carica4	0,06277734	368,15	5,89011316	498,75	497,7304485906	0,204421	0,20442133
carica4	0,06277734	373,15	5,891401764	506,098	505,0409656933	0,208859	0,20885960

Tabella 5.28

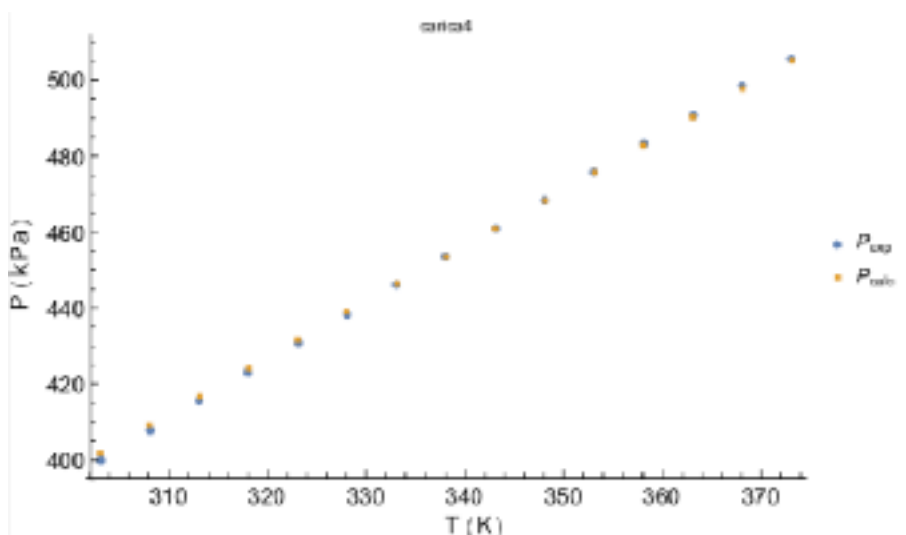


Grafico 5.19

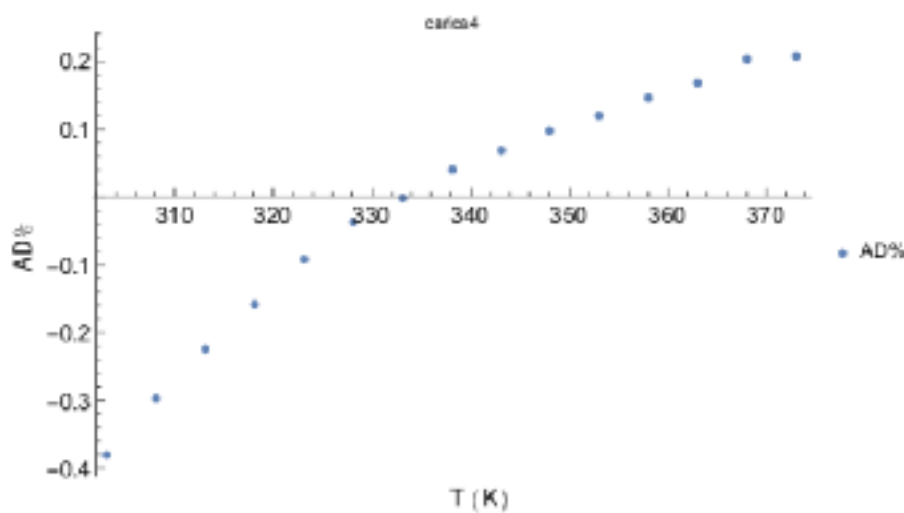


Grafico 5.20

Carica 5

carica	k12	T[K]	Molar Volume (L/mol)	P_Exp [KPa]	P_calc PR [KPa]	AAD%	AD%
carica5	0,140596	303,15	12,08240976	200,57	201,1537573884	0,2910492	-0,29104920
carica5	0,140596	308,15	12,08506062	204,19	204,6635520347	0,2319173	-0,23191734
carica5	0,140596	313,15	12,08771148	207,791	208,1704681971	0,1826201	-0,18262013
carica5	0,140596	318,15	12,09036233	211,37	211,6745395602	0,1440788	-0,14407889
carica5	0,140596	323,15	12,09301319	215,066	215,1757980435	0,0510531	-0,05105318
carica5	0,140596	328,15	12,09566405	218,61	218,6742748763	0,0294016	-0,02940161
carica5	0,140596	333,15	12,09831491	222,17	222,1699999926	0,0000000	0,000000003
carica5	0,140596	338,15	12,10096577	225,799	225,6630022553	0,0602295	0,060229560
carica5	0,140596	343,15	12,10361662	229,31	229,1533096961	0,0683312	0,068331212
carica5	0,140596	348,15	12,10626748	232,943	232,6409488332	0,1296674	0,129667415
carica5	0,140596	353,15	12,10891834	236,489	236,1259458145	0,1535184	0,153518423
carica5	0,140596	358,15	12,1115692	240,04	239,6083257356	0,1798343	0,179834304
carica5	0,140596	363,15	12,11422006	243,556	243,0881128627	0,1921065	0,192106594
carica5	0,140596	368,15	12,11687091	247,067	246,5653308711	0,2030498	0,203049832
carica5	0,140596	373,15	12,11952177	250,552	250,0400020908	0,2043479	0,204347963

Tabella 5.29

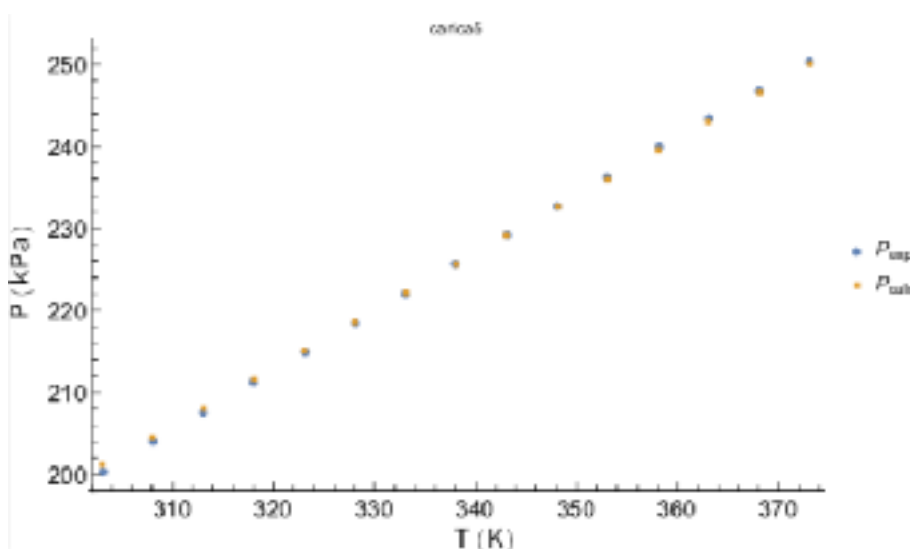


Grafico 5.21

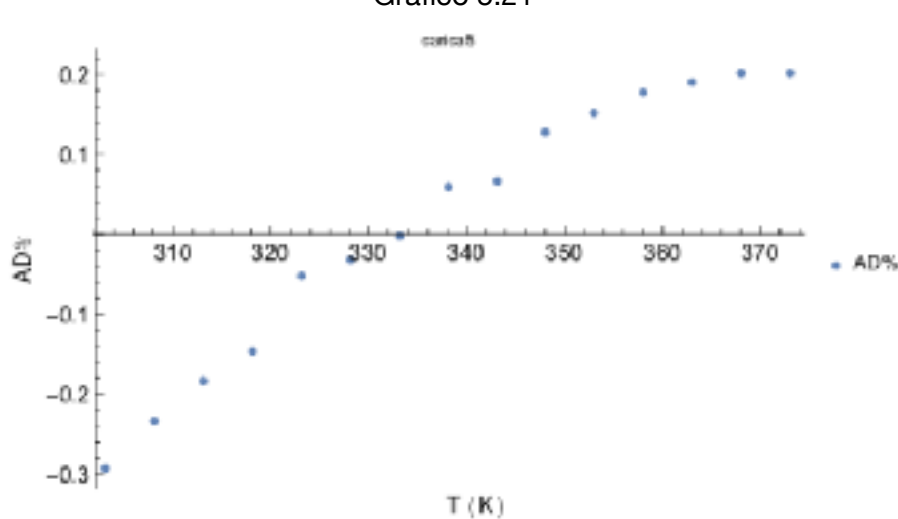


Grafico 5.22

Carica 6

carica	k12	T[K]	Molar Volume (L/mol)	P_Exp [KPa]	P_calc PR [KPa]	AAD%	AD%
carica6	0,31714315	303,15	5,76273253580819	402,128	404,3717321700	0,5579646	-0,5579646
carica6	0,31714315	308,15	5,76399686846475	410,165	412,0038647135	0,4483231	-0,4483231
carica6	0,31714315	313,15	5,76526120112131	418,211	419,6267056243	0,3385146	-0,3385146
carica6	0,31714315	318,15	5,76652553377787	426,215	427,2404013580	0,2405831	-0,2405831
carica6	0,31714315	323,15	5,76778986643442	434,189	434,8450927800	0,1511076	-0,1511076
carica6	0,31714315	328,15	5,76905419909098	442,132	442,4409154662	0,0698695	-0,0698695
carica6	0,31714315	333,15	5,77031853174754	450,028	450,0279999822	0,0000000	0,0000000
carica6	0,31714315	338,15	5,7715828644041	457,875	457,6064721442	0,0586465	0,0586465
carica6	0,31714315	343,15	5,77284719706065	465,706	465,1764532626	0,1137083	0,1137083
carica6	0,31714315	348,15	5,77411152971721	473,489	472,7380603696	0,1585970	0,1585970
carica6	0,31714315	353,15	5,77537586237377	481,402	480,2914064323	0,2306998	0,2306998
carica6	0,31714315	358,15	5,77664019503033	489,133	487,8366005524	0,2650402	0,2650402
carica6	0,31714315	363,15	5,77790452768689	496,83	495,3737481532	0,2931086	0,2931086
carica6	0,31714315	368,15	5,77916886034344	504,504	502,9029511554	0,3173510	0,3173510
carica6	0,31714315	373,15	5,780433193	512,14	510,4243081416	0,3350044	0,3350044

Tabella 5.30

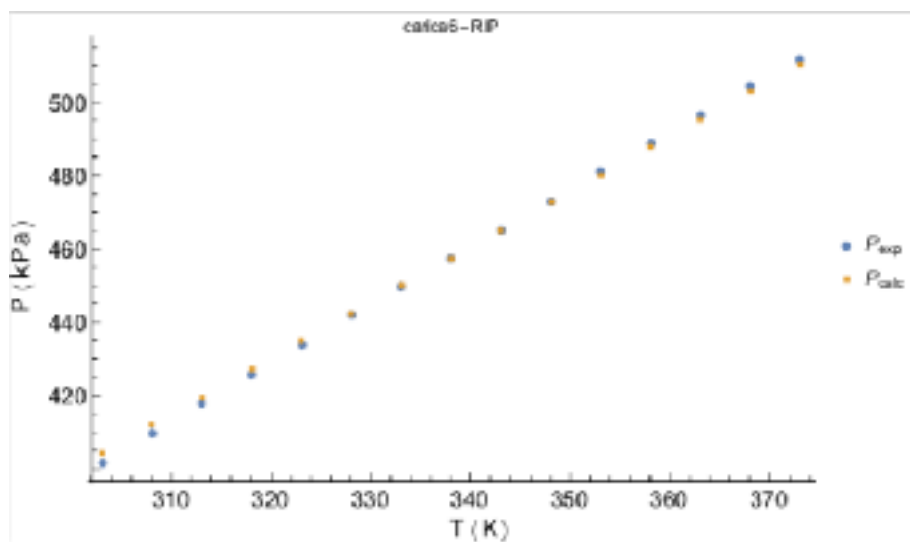


Grafico 5.23

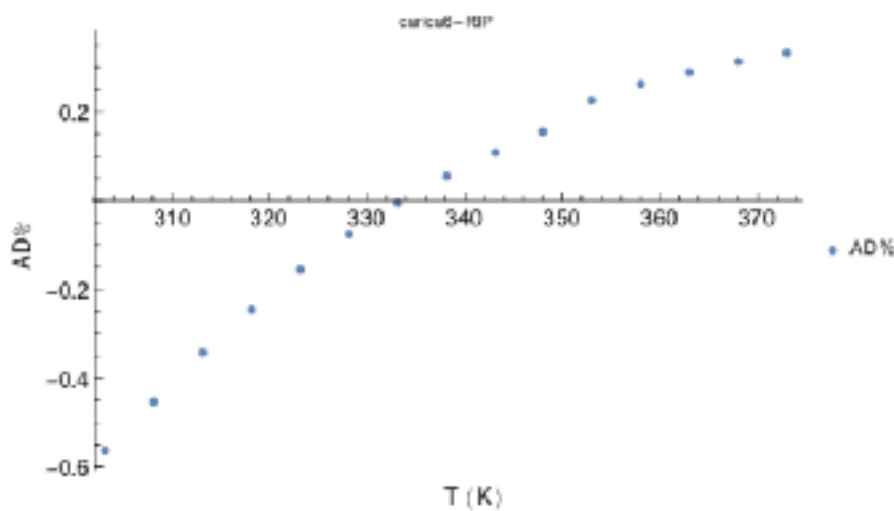


Grafico 5.24

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 misurare le proprietà termofisiche 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_x di due miscele costituite prima da, difluorometano (R32) e da R1234ze(E) e secondo da R32 e da R1234yf, nella regione di vapore surriscaldato per 6 diverse concentrazioni. Le misure sperimentali coprono complessivamente un intervallo di temperatura tra 303,15 K e 383,15 K ed un intervallo di pressione all'incirca compreso tra 170 kPa e 850 kPa.

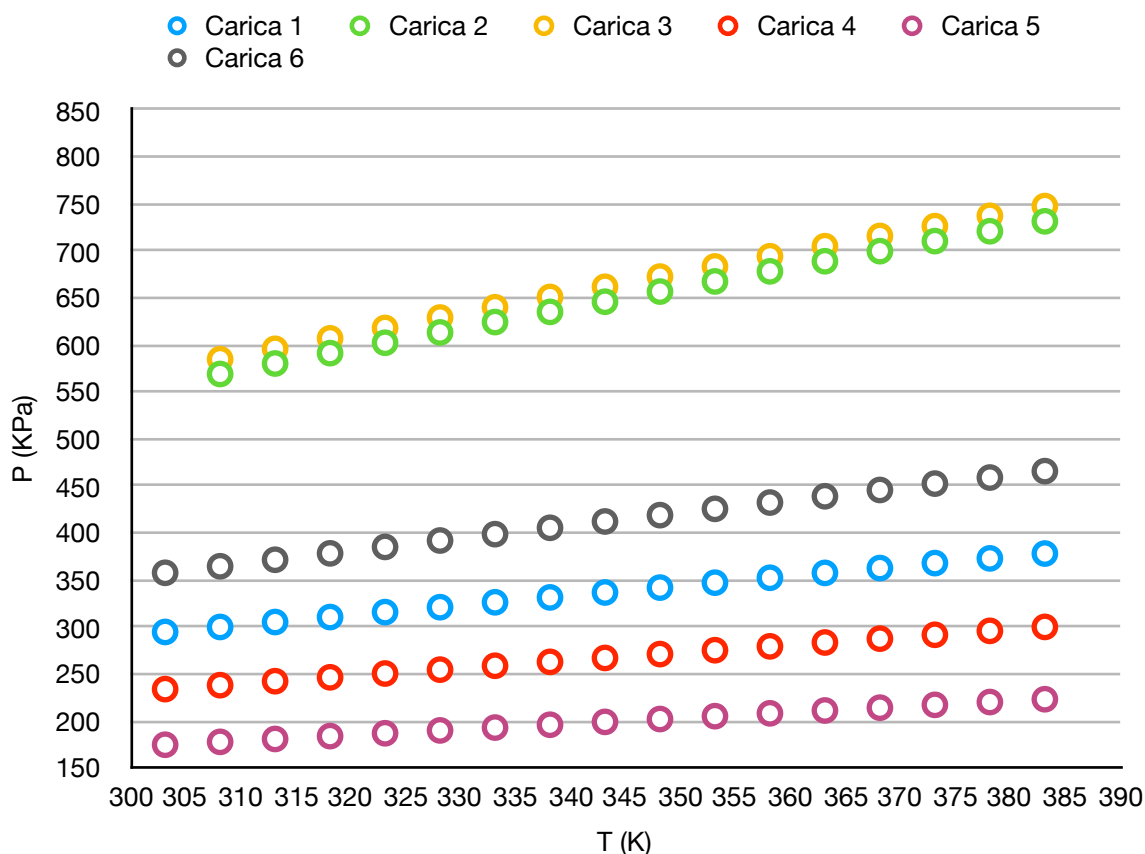


Grafico 5.25: R1234ze(E)

Dal grafico, si può dire che seguono una successione quasi lineare con all'incirca la stessa pendenza. Il punto di pressione minima è 200,570 kPa della carica 5 (%Moli: 23,596% R32, 76,404% HFO; con un totale di 2,2520g

di miscela), e un massimo di 648,092 kPa a la carica 3 (%Moli: 75,439% R32, 24,561% HFO; 4,0182g).

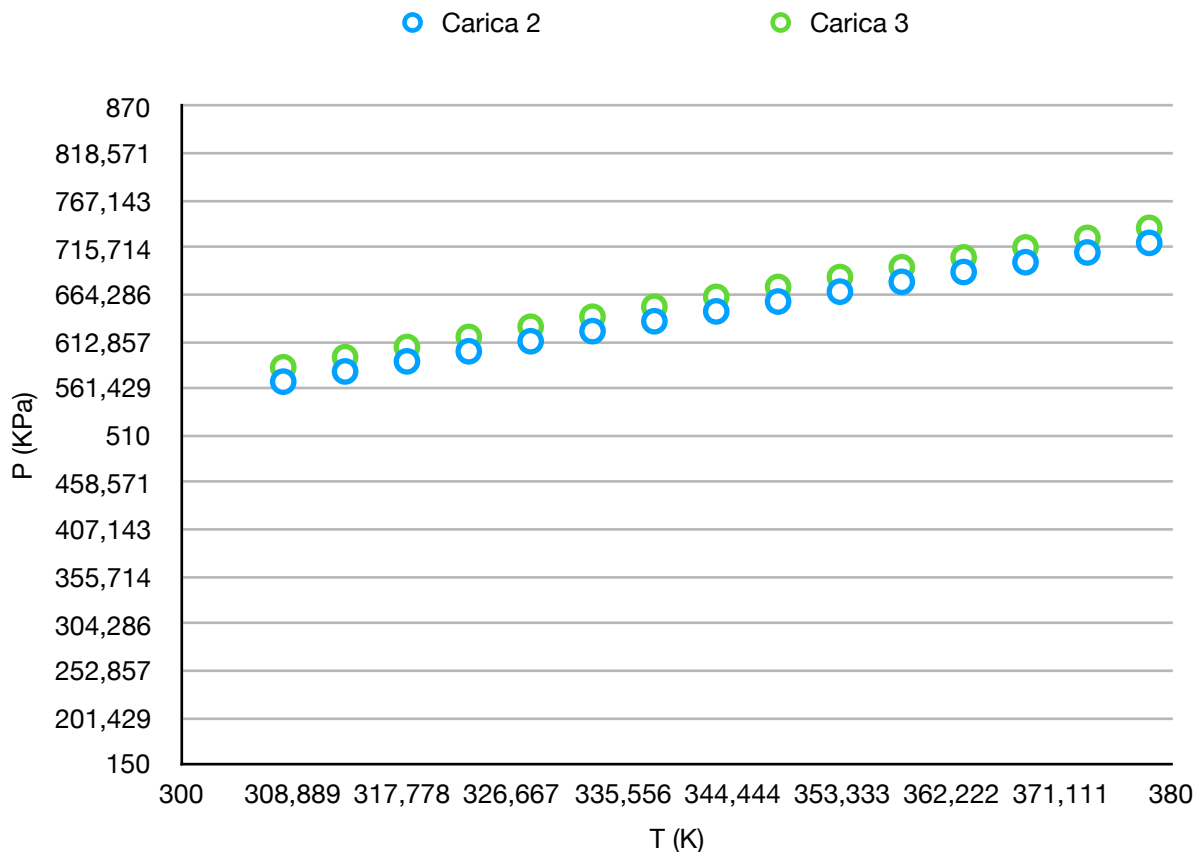


Grafico 5.26: R1234yf

Il punto di pressione minima è 568,935 kPa della carica 2 (%Moli: 54,703% R32, 45,296% HFO; con un totale di 5,2867g di miscela), e un massimo di 747,437 kPa a la carica 3 (%Moli: 93,960% R32, 6,040% HFO; 3,7349g).

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.

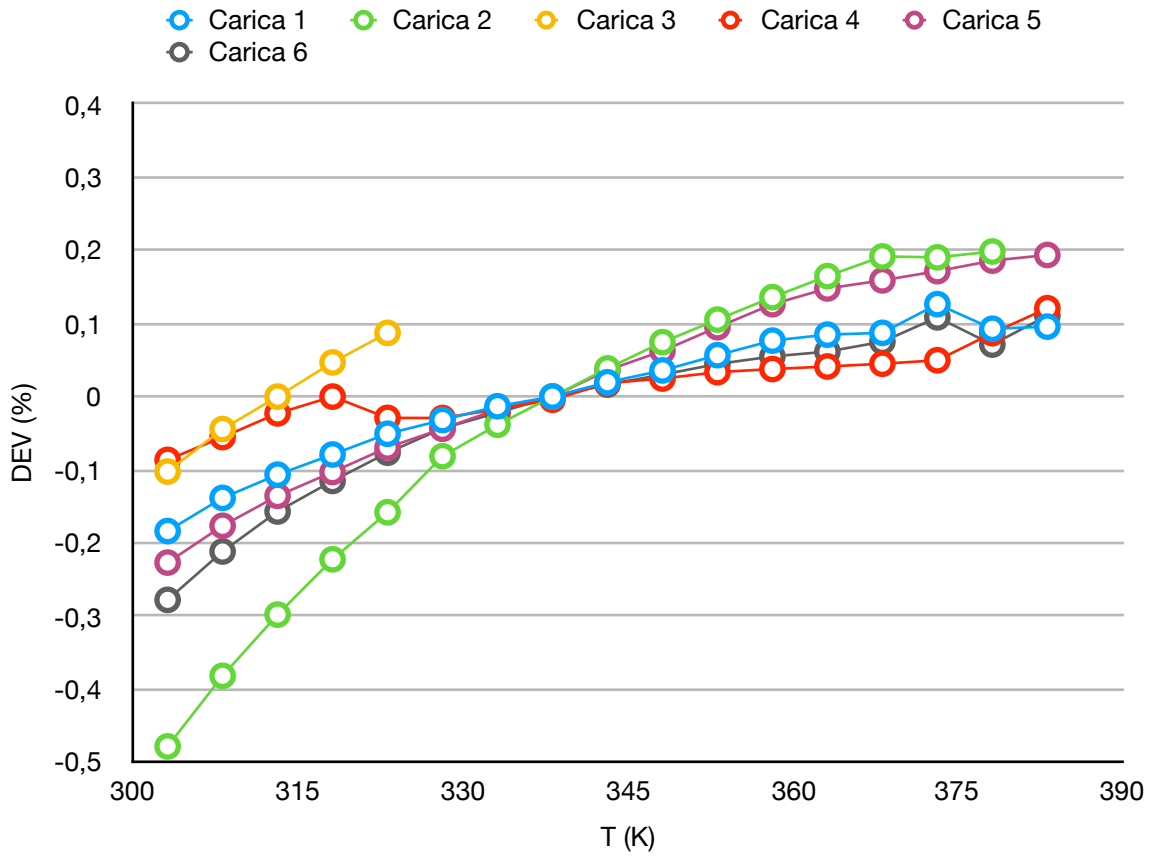


Grafico 5.27: R1234ze(E)

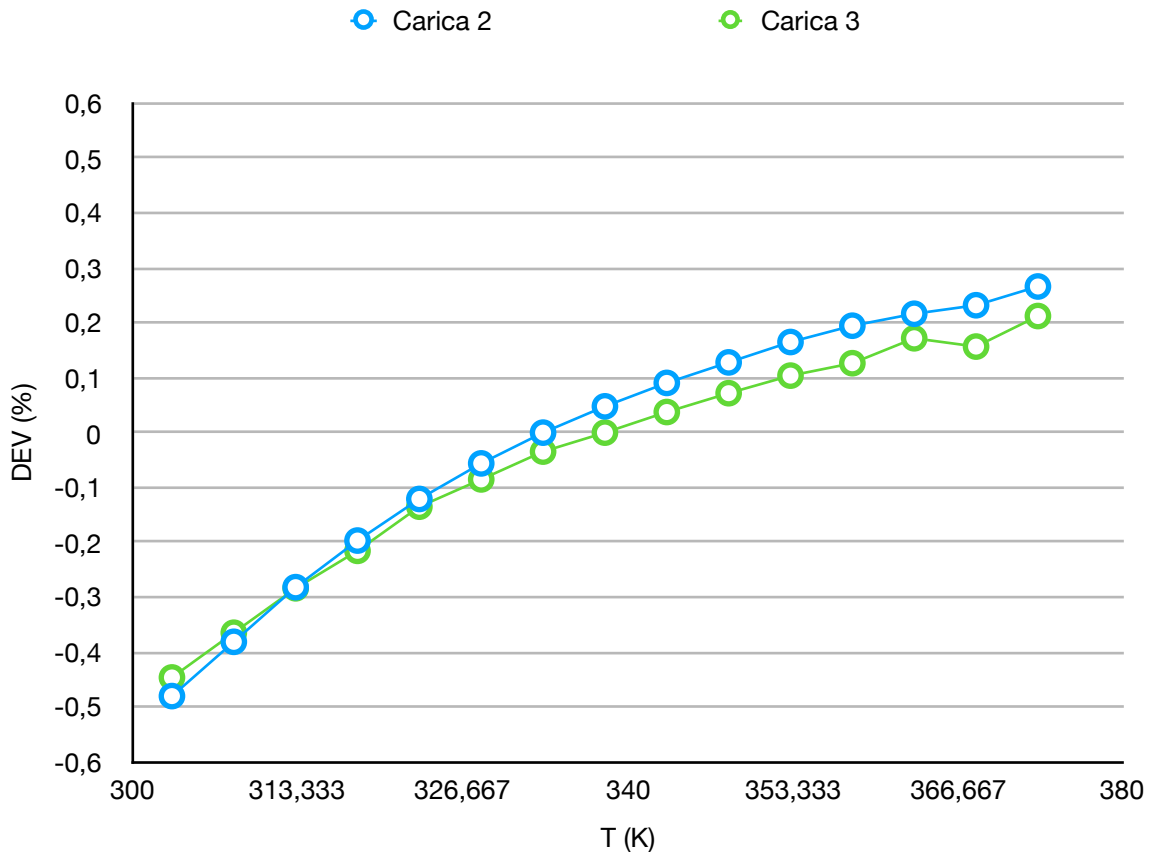


Grafico 5.25: R1234yf

Per la miscela di R1234ze (E) + R32 il maggior discostamento rilevato è stato ottenuto per la Carica 2, per la miscela di R1234yf + R32 il maggior discostamento rilevato è stato ottenuto per la Carica 2, utilizzando il coefficiente d'interazione binaria differente per ogni singola carica, che ha portato a un errore percentuale compreso tra quasi 0,2% e -0,5% (R1234ze(E) + R32) e 0,3% e -0,5% (R1234yf + R32), 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 + R1234ze(E) e 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" https://www.u-cursos.cl/ciencias/2011/1/EC120/1/material_docente/bajar?id_material=578786
- [4] "Effetto serra" <https://doc.studenti.it/riassunto/geografia/8/effetto-serra.html>
- [5] "Effetto serra" https://ec.europa.eu/clima/sites/campaign/pdf/gases_it.pdf
- [6] "R-32 is a next generation refrigerant that efficiently carries heat and has lower environmental impact" www.daikin.com
- [7] "Protocollo di Kyoto della convenzione sui cambiamenti climatici" www.microconsulting.it
- [8] "Protocollo di Montreal" www.minambiente.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] "Isothermal vapor liquid equilibrium measurements for difluoromethane (R32) + trans-1,3,3,3-tetrafluoropropene (R1234ze(E))" di Xiaozhen Hu, Xianyang Meng, Jiangtao Wu. Fluid Phase Equilibria. <https://www.journals.elsevier.com/fluid-phase-equilibria>
- [11] "Volumetric properties of binary mixtures of {difluoromethane (R32) + trans-1,3,3,3-tetrafluoropropene (R1234ze(E))} at temperatures from 283,15 K to 363,15 K and pressures up to 100 MPa" di Tao Jia, Shengshan Bi, Xiaozhen Hu Meng, Jiangtao Wu. J. Chem. Thermodynamics. <https://www.journals.elsevier.com/the-journal-of-chemical-thermodynamics>

[12] “Experimental test of mixture R1233ze(Z)+C₄H₁₀ through isochoric method” Tesi di Laurea di: Luca Saraceni

[13] “Thermodynamic properties of R1234ze(E) + R600a binary system by the isochoric method” Tesi di Laurea di: Alessio Fortuna

[14] Charles A. Passut and Ronald P. Danner, “Acentric Factor. A Valuable Correlating Parameter for the Properties of Hydrocarbons”.

[15] “Experimental test of mixture R1234yf+R32 through isochoric method” Tesi di Laurea di Carlos Mendoza González

[16] “Redlich-Kwong EOS (1949)” J. A. Dutton www.e-education.psu.edu

[17] “Fluidos refrigerantes, hfo-1234yf” www.gas-servei.com

[18] “Tesi specialistica” Di Prato.

[19] “R32” <https://www.lgbusiness.it/magazine/climatizzazione/gas-r32-caratteristiche-e-normative/>