

**CENTRO STUDI GALILEO
INDUSTRIA & FORMAZIONE**



V EUROPEAN SEMINAR ON

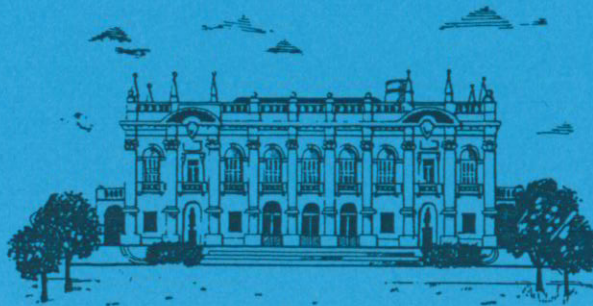
**LE ULTIME TECNOLOGIE E IL FUTURO
DEL FREDDO E DEL CONDIZIONAMENTO**

**I NUOVI REFRIGERANTI ED
IL SETTORE ALIMENTARE**

THE FUTURE OF REFRIGERATION
AND AIR CONDITIONING

THE NEW REFRIGERANTS
AND THE FOOD INDUSTRY

With the participation of scientists and experts of
the International Institute of Refrigeration of Paris
the French Association of Refrigeration
the Politecnics of Milano, Torino,
the Universities of Ancona, Bari, Bologna, Firenze,
Molise, Napoli, Padova, Palermo, Perugia, Roma



POLITECNICO OF MILANO

16th - 17th June 1995

RECENTI RISULTATI E PROSPETTIVE NELLE RICERCHE SU NUOVI FLUIDI PER SISTEMI AD ASSORBIMENTO

M. Felli, F. Asdrubali, C. Buratti

Università degli Studi di Perugia, Istituto di Energetica, Strada S. Lucia Canetola, 06125 Perugia

Sommario

Si illustrano le principali linee di ricerca nel settore dei nuovi fluidi per macchine ad assorbimento, considerando cinque classi di fluidi: miscele del tipo Acqua e Sali; Acqua, Refrigerante Organico e Sali; Alcool e Sali; Refrigerante Alogenato e Assorbente Organico; miscele a base di Ammoniaca. Per ciascuna classe sono menzionate le miscele proposte in tempi recenti ed i risultati più promettenti conseguiti. Il lavoro è completato da un cospicuo numero di riferimenti bibliografici recenti.

1 Introduzione

I requisiti fondamentali richiesti per i fluidi destinati all'impiego in macchine ad assorbimento sono prevalentemente di natura termodinamica e chimico-fisica; non si devono tuttavia trascurare altri importanti aspetti quali il basso costo, la facile reperibilità, la assenza di tossicità della sostanza.

Numerosi lavori scientifici si sono soffermati, anche in tempi recenti [1], [2], su tali requisiti, che possono essere così riassunti:

- refrigerante: elevata volatilità, elevato calore di trasformazione, bassa viscosità, stabilità chimica e termica, ininflammabilità, non tossicità;

- assorbente: stabilità chimica e termica, elevata solubilità nel refrigerante, temperatura di ebollizione sensibilmente più elevata di quella del refrigerante;

- refrigerante-assorbente: basso calore specifico, bassa viscosità, elevata conducibilità termica, elevato coefficiente di convezione nelle condizioni di impiego, deviazione negativa dalla legge di Raoult.

Per quanto riguarda le proprietà molecolari del refrigerante e dell'assorbente, è stato ormai provato da diversi Autori [3], [4] che è opportuno utilizzare quale refrigerante una sostanza con molecole polari di piccole dimensioni; in tal modo è agevolata la formazione di un legame idrogeno tra il refrigerante e l'assorbente, fondamentale ai fini di una elevata solubilità e di forti deviazioni negative della soluzione dalla legge di Raoult.

2 Principali linee di ricerca

Soltanto due coppie refrigerante-assorbente sono impiegate nei sistemi ad assorbimento commerciali: Acqua-Bromuro di Litio e Ammoniaca-Acqua. In entrambi i casi il refrigerante presenta il vantaggio di un elevato valore del calore di trasformazione, ma non mancano gli inconvenienti, che per la coppia $H_2O-LiBr$ sono rappresentati dall'impossibilità di raggiungere temperature di evaporazione al di sotto dello zero, da problemi di cristallizzazione del sale, dall'instabilità della soluzione e dalla sua corrosività, specie alle alte temperature; per la coppia $NH_3 - H_2O$ i principali svantaggi sono invece costituiti dalle elevate pressioni di esercizio, dalla tossicità e dalla necessità di rettifica.

Gli sforzi dei ricercatori di tutto il mondo si sono pertanto rivolti, negli ultimi anni, all'individuazione di fluidi che consentissero di superare tali inconvenienti [5], [6].

Sono state così proposte numerose coppie a base di Acqua e Sali diversi da LiBr, al fine di ottenere miscugli con solubilità migliore di H₂O-LiBr ed estendere il campo di concentrazioni di lavoro, e coppie costituite da Alcool e Sali o da Acqua, Sali ed un Refrigerante Organico, al fine di raggiungere temperature di evaporazione inferiori a 0°C.

Per quanto riguarda i refrigeranti sostitutivi dell'Ammoniaca, sono stati proposti in passato i refrigeranti alogenati (CFC), spesso abbinati ad un assorbente di tipo organico, in quanto dotati di buone proprietà termodinamiche, non tossici e ritenuti non pericolosi. Solo in tempi più recenti ci si è accorti che tali refrigeranti, largamente impiegati soprattutto nelle macchine frigorifere a compressione, contribuiscono sia alla distruzione dell'ozono atmosferico sia all'effetto serra; i numerosi sostituti dei CFC individuati dalle ultime ricerche sperimentali potranno così essere verosimilmente proposti anche per l'impiego in macchine ad assorbimento.

Nonostante l'elevatissimo numero di memorie e pubblicazioni scientifiche in materia, non si è ancora pervenuti ad una valida alternativa ai due fluidi tradizionalmente impiegati. Un notevole impulso si è però avuto negli ultimi anni, in seguito al rinnovato interesse nei confronti dei sistemi ad assorbimento, a causa sia dei menzionati problemi di carattere ambientale connessi con l'impiego dei sistemi frigoriferi a compressione, sia all'intensificarsi delle ricerche riguardanti le Pompe di Calore ed il Trasformatore di Calore.

3 Le miscele del tipo Acqua e Sali

Le miscele che impiegano l'Acqua quale refrigerante ed uno o più Sali quali assorbenti sono state introdotte attorno agli anni '40 con la coppia H₂O-LiBr; a causa delle favorevoli proprietà di tale miscela, impiegata in unità commerciali fin dal 1945, per molti anni non furono proposti altri fluidi di tale genere. Solo nella seconda metà degli anni '60 alcuni studiosi giapponesi, ed in particolare Uemura e Hasaba, intrapresero sistematiche campagne sperimentali, proponendo sistemi diversi da H₂O-LiBr, quali H₂O-LiI e H₂O-LiCl.

Negli ultimi anni si è avuto un nuovo impulso in questo tipo di ricerche, nel tentativo di superare gli inconvenienti presentati dalla coppia H₂O-LiBr: sono stati sperimentati diversi nuovi fluidi del tipo Acqua e Sali, è stata approfondita la conoscenza delle miscele già note e sono state valutate le prestazioni di tali miscele in diversi cicli ad assorbimento.

Erickson [7] ha proposto la miscela quaternaria H₂O-LiNO₃-KNO₃-NaNO₃, che presenta notevoli vantaggi, quali la stabilità termica fino a oltre 260°C, la maggiore solubilità, la minore corrosività ed il minor costo rispetto a H₂O-LiBr. La soluzione, brevettata in tutte le possibili combinazioni tra i vari nitrati, è particolarmente adatta per pompe e trasformatori di calore operanti ad elevate temperature.

La combinazione di due o più Sali insieme all'Acqua è utilizzata anche per le miscele proposte dagli studiosi giapponesi del gruppo di Uemura; sono state così effettuate estese campagne sperimentali (misure di tensione di vapore, solubilità, calore di soluzione, calore specifico, viscosità, densità) per le soluzioni H₂O-LiBr-LiI [8], [9], H₂O-LiBr-ZnBr₂-LiCl [10], [11], [12], H₂O-LiBr-CaCl₂ [13], H₂O-LiBr-ZnCl₂-CaBr₂ [14], H₂O-LiBr-LiCl-ZnCl₂ [15] e per miscele contenenti nitrati quali H₂O-LiBr-LiNO₃ [16]. Tutti i miscugli sono proposti nel tentativo di aumentare la solubilità della miscela-base H₂O-LiBr e di migliorarne le prestazioni alle elevate temperature.

Altri studiosi [17], [18] hanno approfondito i problemi connessi con la solubilità della miscela H₂O-LiBr, proponendo quale miglioramento il miscuglio H₂O-LiBr-ZnBr₂ (fig. 1); vi

sono infine alcuni lavori relativi a soluzioni, aventi sempre l'Acqua come refrigerante, ma non riconducibili alle categorie fin qui elencate, per i quali si rimanda ai riferimenti [19], [20].

Un discorso a parte meritano le soluzioni a base di H_2O ed idrossidi quali $NaOH$ e KOH . Tali miscugli, proposti fin dagli albori della storia delle macchine ad assorbimento e subito abbandonati a causa delle loro proprietà corrosive nei confronti dei materiali da costruzione, sono stati recentemente oggetto di un rinnovato interesse da parte di diversi ricercatori, e addirittura di brevetti commerciali [21], [22]. Questi idrossidi, in soluzione acquosa, danno infatti luogo ad elevati valori del calore di soluzione e ad abbassamenti considerevoli della tensione di vapore della soluzione stessa; l'impiego di queste miscele è oggi reso possibile dai progressi compiuti dalla Scienza dei Materiali e dalla possibilità di ricorrere ad inibitori di corrosione.

Poichè le miscele contenenti H_2O ed un solo idrossido presentano problemi di cristallizzazione, sono allo studio miscele ternarie o quaternarie contenenti opportune combinazioni di H_2O e dei tre Sali $NaOH$, KOH , $CsOH$ [23],[24],[25]; è stato inoltre riscontrato che l'aggiunta $CsOH$ e/o KOH ha un effetto benefico anche sui valori della viscosità del miscuglio (fig. 2)

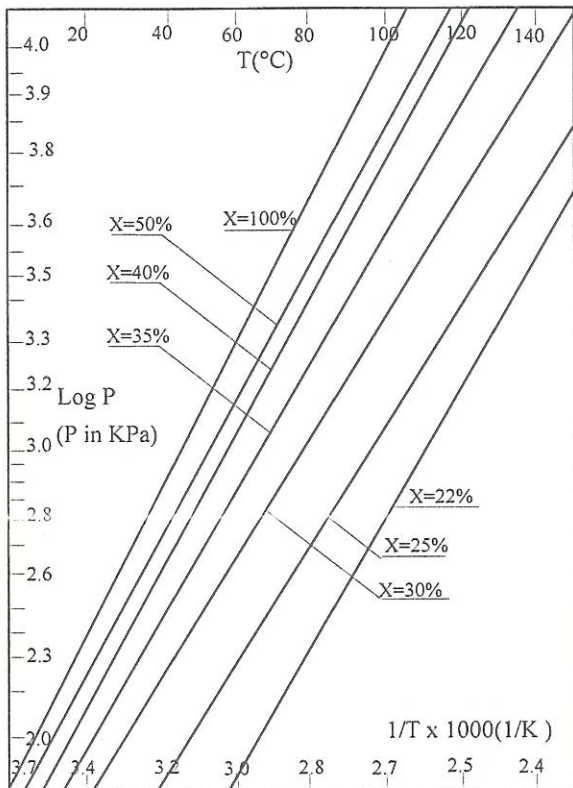


Fig. 1 : Diagramma P-T-X della soluzione $H_2O-LiBr-ZnBr_2$ (rapporto molare tra i sali 2:1), da [17]

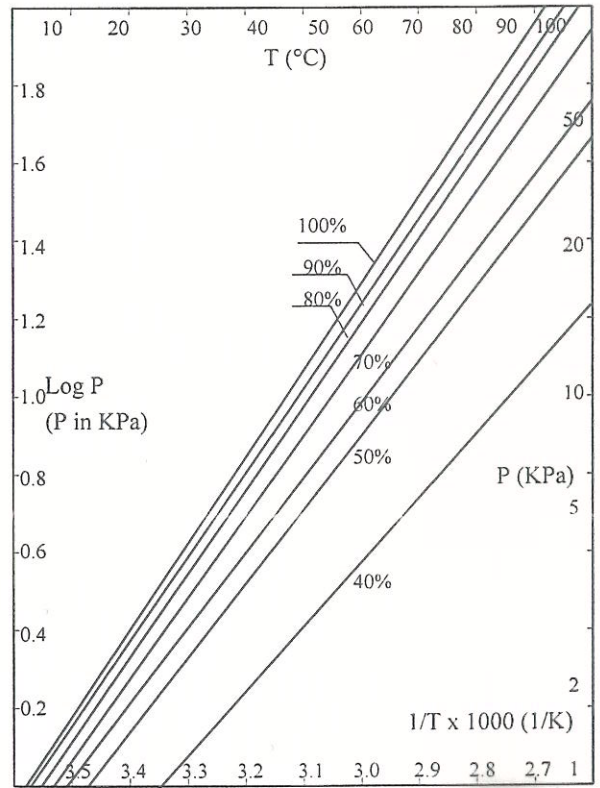


Fig. 2 : Diagramma P-T-X della soluzione $H_2O-NaOH-KOH$ (rapporto molare tra i sali 1:2), da [24]

4 Le miscele del tipo Acqua , Refrigerante Organico e Sali

Si tratta di miscele che hanno avuto un notevole sviluppo negli ultimi anni; l'aggiunta di un Refrigerante Organico viene effettuata sia per migliorare la solubilità dei vari Sali in Acqua, sia per raggiungere temperature di evaporazione più basse e comunque inferiori a $0^\circ C$.

In diverse miscele proposte [26],[27], il componente organico è il glicole etilenico, sostanza che presenta numerosi vantaggi, quali la completa solubilità in acqua, la temperatura di solidificazione pari a 262 K, la possibilità di agire come agente anticristallizzazione; esso presenta però una viscosità piuttosto elevata, per cui la sua presenza nel miscuglio deve essere limitata allo stretto necessario.

Altri refrigeranti organici proposti sono l'etanolo [28] (fig. 3) ed il metanolo; quest'ultimo è stato recentemente impiegato da Uemura [29], in una miscela quaternaria $H_2O-CH_3OH-LiBr-ZnCl_2$. La miscela presenta un notevole ampliamento del campo di solubilità rispetto ad $H_2O-LiBr$ (circa il 30%), ma valori di tensione di vapore più alti, a parità di concentrazione e di temperatura, di 2-4 volte.

Va infine menzionata la miscela proposta da alcuni studiosi tedeschi [30], costituita da TFE- H_2O -E181. Tale soluzione, per la completa miscibilità tra E181 (tetraetilenglicoldimetil etero, anche noto come DTG) e TFE (trifluoroetanolo), consente di ottenere, in un trasformatore di calore, temperature all'assorbitore superiori a 160°C; tuttavia il TFE presenta un basso calore di trasformazione (440 KJ/Kg), per cui viene suggerita l'aggiunta di acqua (2500 KJ/Kg).

5 Le miscele del tipo Alcool e Sali

La prima indagine sperimentale sistematica sulle coppie formate da Alcool e uno o più Sali fu condotta da Aker nel 1965; da allora sono state proposte numerose miscele di questo tipo, specialmente da parte di studiosi giapponesi.

Tra i vantaggi offerti dalle miscele Alcool-Sali vi è l'elevato calore di trasformazione degli alcool (il metanolo, ad esempio, presenta, a 0°C, un $\Delta H = 1248$ KJ/Kg, contro i 1263 KJ/Kg dell'ammoniaca), il basso valore della temperatura di punto triplo (dell'ordine di -50÷-60°C) e l'elevata solubilità negli Alcool dei Sali comunemente impiegati. La prima soluzione proposta è stata $CH_3OH-LiBr$; tale miscuglio presenta però una viscosità piuttosto elevata, per cui diversi studiosi hanno proposto, al fine di ridurre tale inconveniente, la coppia $CH_3OH-ZnBr_2$, o il miscuglio ternario $CH_3OH-LiBr-ZnBr_2$.

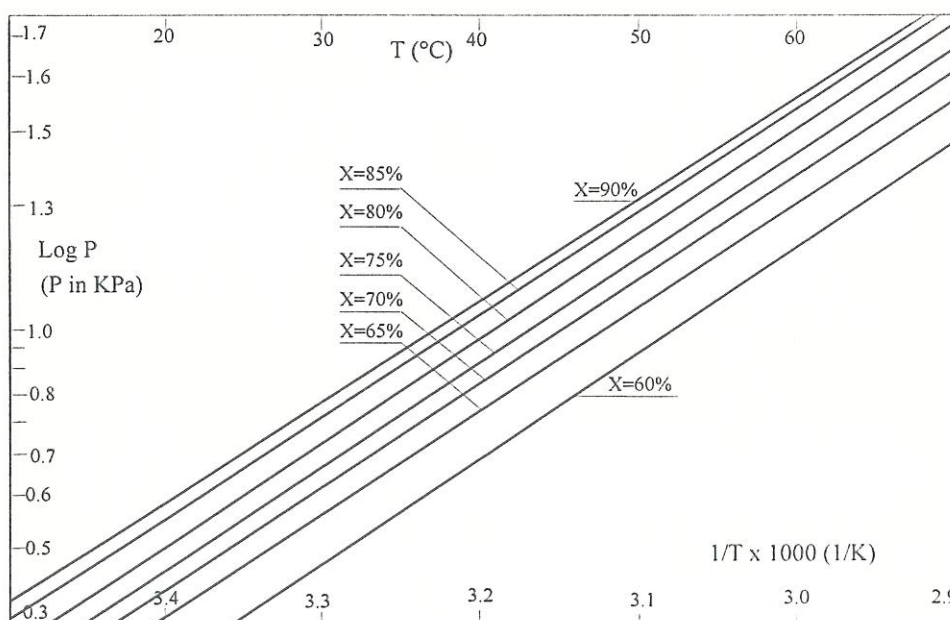


Fig. 3 : Diagramma P-T-X della soluzione $H_2O-C_2H_5OH-LiCl$ (rapporto molare tra i refrigeranti 10:1), da [28]

Nelle miscele contenenti due o più Sali, uno dei principali problemi da risolvere è quello della scelta del rapporto in massa o in moli tra di essi; a tal fine diversi studiosi si sono occupati di ottimizzare le prestazioni di macchine ad assorbimento operanti con miscele ternarie di Alcool e Sali, al variare del rapporto tra i Sali [31]. Altre miscele proposte negli ultimi anni sono $\text{CH}_3\text{OH}-\text{CaCl}_2$ [32], $\text{CH}_3\text{OH}-\text{LiBr}-\text{ZnCl}_2$ (fig. 4), con diversi rapporti molari tra i sali [33], [34], e $\text{CH}_3\text{OH}-\text{LiBr}-\text{GE}$ [35].

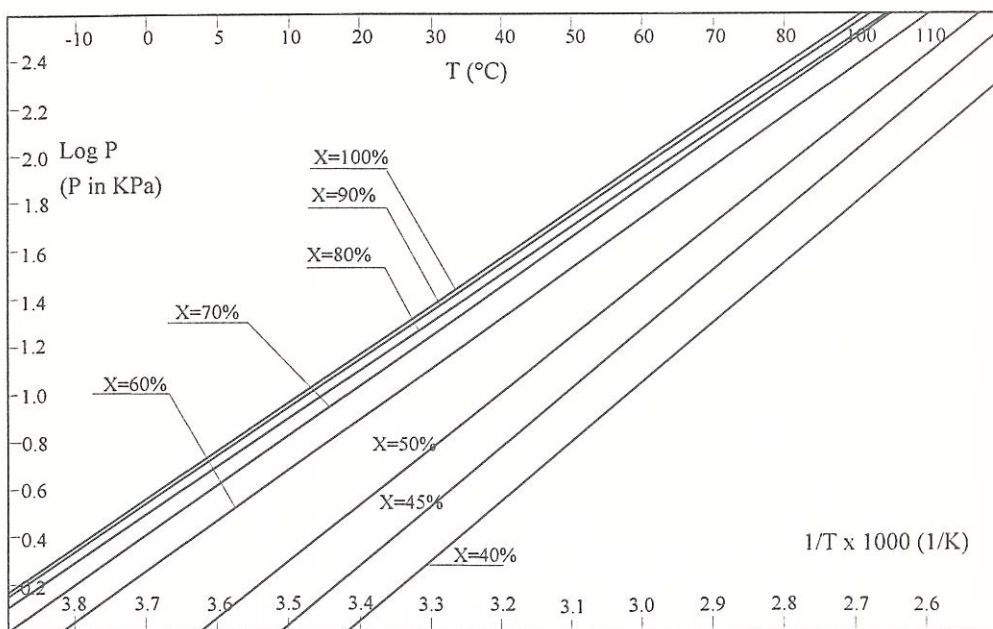


Fig. 4 : Diagramma P-T-X della soluzione $\text{CH}_3\text{OH}-\text{LiBr}-\text{ZnCl}_2$ (rapporto molare tra i sali 1:1), da [34]

6 Le miscele del tipo Refrigerante Alogenato e Assorbenti Organici

Le prime ricerche sistematiche su questo tipo di coppie risalgono agli studi di Zellhoefer degli anni '30; furono esaminati quali refrigeranti diversi idrocarburi alogenati (R21, R22, R11, R31), mentre quali assorbenti furono scelte sostanze organiche di vario tipo (esteri, eteri, alcoli). Le forti deviazioni negative osservate rispetto alla legge di Raoult furono attribuite alla formazione di un legame idrogeno: quasi tutti i solventi organici che contenevano un atomo donatore di una coppia di elettroni (N_2 o O_2) erano in grado di fornire elevate solubilità per idrocarburi alogenati con almeno un atomo di idrogeno nella molecola.

Ricerche sistematiche in tempi recenti sono state compiute da Steimle e collaboratori [36], [37], [38], [39]; le miscele indicate come più promettenti per pompe e trasformatori di calore sono quelle aventi TFE (trifluoroetano), HFIP (esafluoroisopropanolo) e PFPA (acido pentafluoropropionico) quali refrigeranti, e DTG (tetraetilene-glicoldimetil etero), Pyr (pirrolidone), TEG (glicole tetraetilenico) e DMPU (dimetilpropileneurea) quali assorbenti (fig. 5 e 6).

Le sostanze sono state scelte in virtù delle loro caratteristiche molecolari: gli assorbenti sono tutti in grado di formare dei legami idrogeno con i refrigeranti; inoltre, essi sono tutti solventi polari con elevata stabilità termica ed elevate temperature di ebollizione. Tra i vantaggi di questo tipo di miscele va menzionato il fatto che vi sono coppie (in particolare quelle che impiegano HFIP) con differenze di temperatura di ebollizione tra refrigerante e assorbente più elevate rispetto alla coppia $\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$ e che pertanto non

necessitano di rettifica; per contro bisogna considerare che l'entalpia di evaporazione di questi refrigeranti è piuttosto bassa (compresa tra 300 e 500 KJ/Kg, contro i 1260 KJ/Kg dell'ammoniaca) e che alcune di queste sostanze, quali TFE [40], sono tossiche quanto l'ammoniaca.

Altri lavori sperimentali di questo tipo riguardano i refrigeranti R21 e R22, sempre in soluzione con solventi organici quali eteri; le applicazioni proposte sono sia la refrigerazione industriale, per la conservazione di derrate alimentari, a temperature comprese tra i -5 e i -15°C [41],[42],[43], sia le pompe ed trasformatori di calore [44],[45]. Particolarmente interessanti sono gli studi relativi all'impiego dell'R22 [46] [47], che, appartenendo alla categoria degli HCFC, è un refrigerante di transizione verso la sostituzione dei CFC.

Vanno infine menzionati gli studi che, in tempi molto recenti, hanno cercato di estendere ai sistemi ad assorbimento i nuovi fluidi di lavoro individuati per i sistemi frigoriferi a compressione [48]. Il refrigerante R134a è stato ad esempio proposto, in soluzione con il DMAC e DMETEG [49]; in molti casi, tuttavia, i nuovi fluidi per i sistemi a compressione non sono stati ancora proposti per i sistemi ad assorbimento [50], [51].

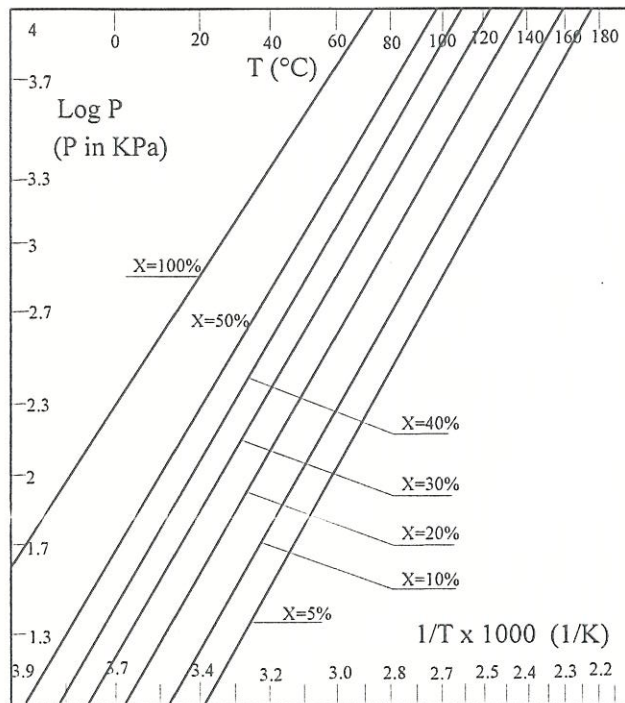


Fig. 5 : Diagramma P-T-X della soluzione TFE-DTG, da [36]

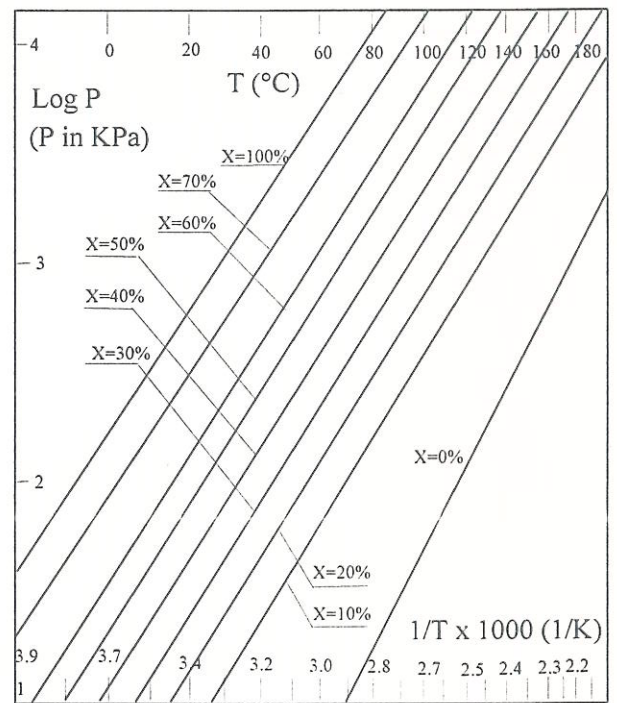


Fig. 6 : Diagramma P-T-X della soluzione TFE-Pyr, da [40]

7 Le miscele a base di Ammoniaca

Le miscele contenenti Ammoniaca quale refrigerante sono state le prime ad essere proposte per sistemi ad assorbimento; la bibliografia più recente relativa a miscele di questo tipo è pertanto meno ricca rispetto a quella delle altre categorie fin qui esaminate.

Si possono tuttavia individuare nei lavori sperimentali più recenti tre principali filoni di ricerca:

a) le ricerche volte ad approfondire le conoscenze sulle proprietà termodinamiche della coppia NH₃-H₂O ed alla formulazione di metodi predittivi di calcolo di tali proprietà sempre più sofisticati [52], [53];

- b) i lavori sperimentali riguardanti miscele a base di Ammoniaca e Sali (nitrati e cianati, quali LiNO_3 e NaSCN) [54], [55];
- c) i lavori riguardanti misure sui sistemi ternari acqua-ammoniaca-gas inerte, impiegati nelle macchine frigorifere per uso domestico, con risultati particolarmente incoraggianti [56], [57], [58].

8 Conclusioni

Le ricerche volte all'individuazione di nuovi fluidi per sistemi ad assorbimento costituiscono, dalla fine del secolo scorso, un appassionante filone sperimentale per i ricercatori di tutto il mondo [58], [59], [60].

Negli ultimi anni tali ricerche hanno subito un notevole impulso, dovuto sia all'intensificarsi degli studi riguardanti Pompe e Trasformatori di Calore, sia ai problemi di carattere ambientale connessi con l'impiego delle macchine frigorifere a compressione. Sono stati così proposti alcuni miscugli promettenti, ed in particolare soluzioni acquose contenenti idrossidi, soluzioni a base di Alcool Metilico e Sali, per i sistemi ad assorbimento convenzionali, e nuovi miscugli Acqua-Ammoniaca-Gas Inerte per le macchine a tre fluidi.

Il settore in cui si prospettano tuttavia maggiori risultati è quello delle miscele del tipo Refrigerante Alogenato-Assorbente Organico, per l'elevato numero di nuovi refrigeranti attualmente studiati in vista della sostituzione dei CFC nelle macchine a compressione. Tali refrigeranti, come è già accaduto in passato, potranno essere sperimentati anche nei sistemi ad assorbimento e apriranno così nuovi orizzonti in questo genere di ricerche.

9. Elenco dei simboli

P = pressione (KPa)

T = temperatura (K, °C)

X = concentrazione in massa di refrigerante (%)

10 Riferimenti

- [1] Felli, M. (1979). Proprietà termodinamiche di sistemi bifase a due componenti utilizzabili in macchine frigorifere ad assorbimento. *Il Freddo*, 1, 17-33.
- [2] Kashiwagi, T. (1990). Advances in Working Fluids and Cycles in Absorption Systems. *Heat Pumps-Assolving Energy and Environmental Challenges*. Proceedings of the III International Energy Agency Heat Pump Conference, Tokio.
- [3] Bokelmann, H., Steimle, F. (1985). Development of advanced heat transformers utilizing new working fluids. Proceedings of the International Workshop on Heat Transformation and Storage, Ispra.
- [4] Nowaczyk, U., Schmidt, E.L., Steimle F. (1986). New working fluid systems for absorption heat pumps and absorption heat transformers. Institut für Angewandte Thermodynamik und Klimatechnik Universität Essen, Germany.
- [5] Bokelman, H., Alefeld, G. (1990). Advances in Heat Transformers. *Heat Pumps-Assolving Energy and Environmental Challenges*. Proceedings of the III International Energy Agency Heat Pump Conference, Tokio.
- [6] Saito, T. (1988). Working fluids and transport phenomena in advanced absorption heat pumps. *IEA-HPC Newsletter*, 6 (3), 11-12.
- [7] Davidson, W.F., Erickson, D.C. (1986). 260°C Aqueous Absorption Working pair under development. *IEA-HPC Newsletter*, (4), 3.

- [8] Iyoki, S., Ohmori, S., Uemura, T. (1990). Heat capacities of the water-lithium bromide-lithium iodide system. *J Chem Eng Data* 35 317-320.
- [9] Iyoki, S., Iwasaki, S., Uemura, T. (1990). Vapour pressures of the water-lithium bromide-lithium iodide system. *J Chem Eng Data* ,35, 429-433.
- [10] Iyoki, S., Uemura, T. (1990). Physical and thermal properties of the water-lithium bromide-zinc bromide-lithium chloride system. *ASHRAE Trans*, 96(2), 323-328.
- [11] Iyoki, S., Uemura, T. (1989). Vapour pressure of the water-lithium bromide system and the water-lithium bromide-zinc bromide-lithium chloride system at high temperatures. *Int J. Refrig* ,12, 278-282.
- [12] Iyoki, S., Uemura, T. (1989). Heat capacity of the water -lithium bromide-zinc bromide-lithium chloride system at high temperatures. *Int. J. Refrig.*, 12, 323-326.
- [13] Koseki, M. (1994). Lithium bromide-calcium chloride mixture, aqueous absorbent. *Refrigeration*, J.P., vol. 68, n. 789.
- [14] Iyoki, S., Uemura, T. (1989). Physical and thermal properties of the water-lithium bromide-zinc chloride-calcium bromide system. *Int J. Refrig.*, 12, 272-277.
- [15] Iyoki, S. (1994) Water-lithium bromide - lithium chloride - zinc chloride system, *Refrigeration*, J. P. vol. 68 No. 789.
- [16] Iyoki, S., Yamanaka, R., Uemura, T. (1993). Physical and thermal properties of the water-lithium bromide-lithium nitrate system. *Rev. Int. Froid*, (16), 3.
- [17] Adegoke, C.O., Gosney, W.B. (1991). Vapour pressure data for 2(LiBr+ZnBr₂)-H₂O Solutions. *Int. J. Refr.*, 14.
- [18] Adegoke, C.O. (1993). Solubility of Water-Lithium Bromide-Zinc Bromide combination. *Rev. Int. Froid*, (16), 1.
- [19] Felli, M., Cotana, F., Coppi, M. (1990). Fluids for heat transformers. Experimental determination of the thermophysical properties of the solution water-xylitol. Proceedings of the International Conference on Heat Transfer, Fluid Mechanics and Thermodynamics, Dubrovnik.
- [20] Zhu, R., Gin, M., Ding, Y. (1991). Measurement of vapour pressures of CaCl₂-H₂O solution. Proceedings of the 18th International Congress of Refrigeration, Montreal.
- [21] Baley, J. (1985). Water vapour partial pressures and water activities in KOH and NaOH solutions over wide concentrations and temperature ranges. *Int. J. Hydrogen Energy* 10(4) 233-243.
- [22] Erickson, D.C. (1986). Water vapour absorbent containing cesium hydroxide. US Pat 4,614,605.
- [23] Keith E. Herold, R. Radermacher, L. Howe, D.C. Erickson (1991). Development of an absorption heat pump water heater using an aqueous ternary hydroxide working fluid. *Int. J. Refrig.*, 14.
- [24] Asdrubali, F., Buratti, C., Santarpià, L. (1993). Misura di proprietà termofisiche di soluzioni acquose di idrossidi. Atti del 48° Congresso Nazionale ATI, Taormina.
- [25] Cotana, F., Asdrubali, F., Santarpià, L. (1994). Thermophysical properties of H₂O-NaOH-KOH Mixture, CFCs, *the day after*, Proceedings of the International Conference, Padova.
- [26] Iizuda, H., Nagamatsuya, K., Takahashi, K., Kuroda, J., Takigawa, T. (1990). New working fluid containing ethylene glycol for air-cooled chiller. *Heat Pumps-Assolving Energy and Environmental Challenges*. Proceedings of the III International Energy Agency Heat Pump Conference , Tokio.
- [27] Eisa, M.A.R., Diggory, P.J. and Holland, F.A. (1988). A study of the operating characteristics of an experimental absorption cooler using water-lithium bromide-ethylene

- glycol as a ternary working system. *International Journal of Energy Research*, (12), 459-472.
- [28] Huen Lee, Won-Hi hong, Seung-Ho Won and Hun-Seng Chung (1991). Vapour pressure of (ethanol + lithium chloride) and of (water + ethanol + lithium chloride) at low temperatures *J. Chem Thermodynamics*, 23, 739-743.
- [29] Shigeki Iyoki, Masahito Nakanishi, Hiroshi Yoshida, Tohru Okuda and Tadashi Uemura. (1993). Thermodynamic properties for the quaternary system $H_2O + CH_3OH + LiBr + ZnCl_2$. *Int. J. Refrig.*, Vol. 16 n. 4.
- [30] Stephan K. and Hengerer R. (1993). Heat transformation with the ternary working fluid TFE- H_2O -E181. *Int. J. Refrig.* Vol. 16 n. 2.
- [31] Felli, M., Cotana, F., Buratti, C. (1991). Fluids for Absorption Machines: Experimental Data and Working Performances. Proceedings of the XVIII International Congress of Refrigeration, Montreal, 1991.
- [32] Moncada Lo Giudice, G., Asdrubali, F., Buratti, C. (1991). Misure di alcune proprietà fisiche della soluzione Alcool Metilico-Cloruro di Calcio. Atti del 46° Congresso Nazionale ATI, Gaeta.
- [33] Iyoki, S., Takigawa, T., Uemura, T. (1991). Thermal and physical properties of the methanol-lithium bromide-zinc chloride system. *Int. J. Refrig.* Vol. 14 March.
- [34] Asdrubali, F., Buratti, C., Moncada Lo Giudice, G. (1993). Influenza del rapporto molare tra i sali sulle prestazioni delle miscele ternarie alcool metilico-sali, Atti del 48° Congresso Nazionale ATI, Taormina.
- [35] Tanaka, K. (1991). Studies on the absorption refrigerating machine and heat pump using alcohol as working medium. Master's thesis Kansai University Japan.
- [36] Bokelmann, H., Ehmke, H. J., Steimle, F. (1985). Presentation of New Working Fluids for Absorption Heat Pumps. Proceedings of the Absorption Experts Meeting 1985, Paris.
- [37] Bothe, A., Nowaczyk, U., Schmidt, E. L., Steimle, F. (1988). New working fluid systems for absorption heat pumps-present and future work. Proceedings of an International Workshop on Absorption Heat Pumps, London (Ed. P. Zegers and J. Miriam), CEC 13.
- [38] Nowaczyk, U., Schmidt, E.L., Steimle, F. (1987). New Working fluids systems for absorption heat pumps and absorption heat transformer. Proceedings of the XVIIth Int. Congr. Refrig. Vol. B, Vienna, Austria .
- [39] Nowaczyk, U. , Steimle, F. (1992). Thermophysical properties of new working fluid systems for absorption processes, *Int. J. Refrig.*, Vol. 15 N° 1.
- [40] Zhuo, C.Z., Machielsen, C.H.M. (1994). Thermodynamic assessment of an absorption heat transformer with TFE - Pyr as the working pair. CHISA, Prague.
- [41] Kumar, S., Prévost, M., Fenouillet, B., Bugarel, R. (1987). Microcomputer aided data acquisition system for experimental determination of heat of mixing of R21-DMF mixture used as absorption heat pump working pair. Proceedings of the 4th Mediterranean Congress on Chemical Engineering, Barcellona, Spain, Vol 1 239-240.
- [42] Phoung Dung Dan, Srinivas Murthy, S (1989) A comparative thermodynamic study of fluorocarbon refrigerant based vapour absorption heat pumps, *Int. J. Energy Res* 13 1-21.
- [43] Kumar, S., Prévost, M., Bugarel, R. (1991), Comparison of various working pairs for absorption refrigeration systems: application of R21 and R22 as refrigerants, *Int. J. Refrig.*, Vol. 14 September.
- [44] Coppi, M., De Lieto Vollaro, A., Felli, M. (1985), Una nuova apparecchiatura per la misura di tensioni di vapore di soluzioni: primi risultati sperimentali, Atti del 40° Congresso Nazionale ATI, Trieste.

- [45] Columba, M., Dispenza, C., La Rocca, V., Panno, G., Sellerio, U. (1986), Proprietà termodinamiche e di trasporto di coppie di fluidi non convenzionali per macchine frigorifere ad assorbimento, Atti del 41° Congresso Nazionale A.T.I., Napoli.
- [46] Bhaduri, S. (1994). Performance of HCFC22-based refrigerant-absorbent mixtures. Proceedings of the International Conference, *CFC Halon Alternatives* Washington.
- [47] Fatouh, H., Shirinivasa Murthi, R. (1994). Comparison of R22 - absorbent pairs for absorption cooling based on P-T-X data, *Renewable Energy*, vol. 3, N. 1.
- [48] Murakami, K., Sato, H., Watanabe, K. (1991), Proceedings of Absorption heat Pump Conference, *Environmental Friendly Technologies for the XXI Century*, Tokio.
- [49] Borde, I Jelinek, M., and Daltrophe, N. (1991), Refrigerant absorbent mixture based on the refrigerant R134A, Proceedings of the XVIII^e Congrès International du Froid 10-17, Montréal, Canada.
- [50] Watanabe, K. (1990), Current Status of Thermophysical Properties Research on CFC Alternatives, *Heat Pumps-Solving Energy and Environmental Challenges*. Proceedings of the III International Energy Agency Heat Pump Conference, Tokio.
- [51] McLinden, M.O., (1990), Thermodynamic properties of CFC alternatives: a survey of the available data, *Rev. Int. Froid.*, Vol. 13.
- [52] Macriss, R.A. (1989). Recommended Thermodynamic Data for NH₃-H₂O in the Temperature Range of -50° to 316°C and pressure Range of 0.05 to 170 bar. *Newsletter of the IEA Heat Pump Center*, vol.7, n.2.
- [53] Ziegler, B. Trepp, C. (1984). Equation of state for ammonia-water mixtures. *Int. J. Refrig*, 7, 101-106.
- [54] Infante Ferreira, C.A. (1984). Thermodynamics and physical property equations for ammonia-lithium nitrate and ammonia-sodium thiocyanate solutions. *Solar Energy*, 32, 231-236.
- [55] Furutera, K. (1994), Ammonia-sodium thiocyanate, *Refrigeration J. P.* vol. 68 No. 789
- [56] Kouremenos, D.A., Stegou-Sagia, A., Antonopoulos, K. (1990). The irreversible evaporation of ammonia in vertical annular evaporators using helium as inert gas. Proc. WAM American Society of Mechanical Engineers, HDT-Vol. 151, AES-Vol. 18, Dallas, 15-24.
- [57] Kouremenos, D.A., Stegou-Sagia, A., Antonopoulos, K.A. (1994). Three-dimensional evaporation process in aqua-ammonia absorption refrigerators using helium as inert gas. *Int. J. Refrig.*, Vol.17, n.1.
- [58] Moncada Lo Giudice, G., Felli, M. (1984). Macchine ad Assorbimento: guida bibliografica. Atti del 39° Congresso Nazionale ATI. L'Aquila.
- [59] Eisa, M.A.R. (1986). Classified references for absorption heat pump. *Energy systems & CHP* (6), 1, 47-61.
- [60] Moncada Lo Giudice, G., Cotana, F. (1994). Latest Developments of Research on Fluids for Absorption Machines. Proceedings of the International Conference *CFCs, the Day After*, Padova.