

Scuola Politecnica e
delle Scienze di Base



Università degli Studi di Napoli Federico II

Dipartimento di Ingegneria Civile, Edile e Ambientale

Tesi di Laurea triennale in Ingegneria per l'Ambiente ed il Territorio

“I fluidi refrigeranti sintetici”

Anno accademico 2013-2014

Relatore

Ch.ma Prof. Adriana Greco

Correlatore

Ing. Claudia Masselli

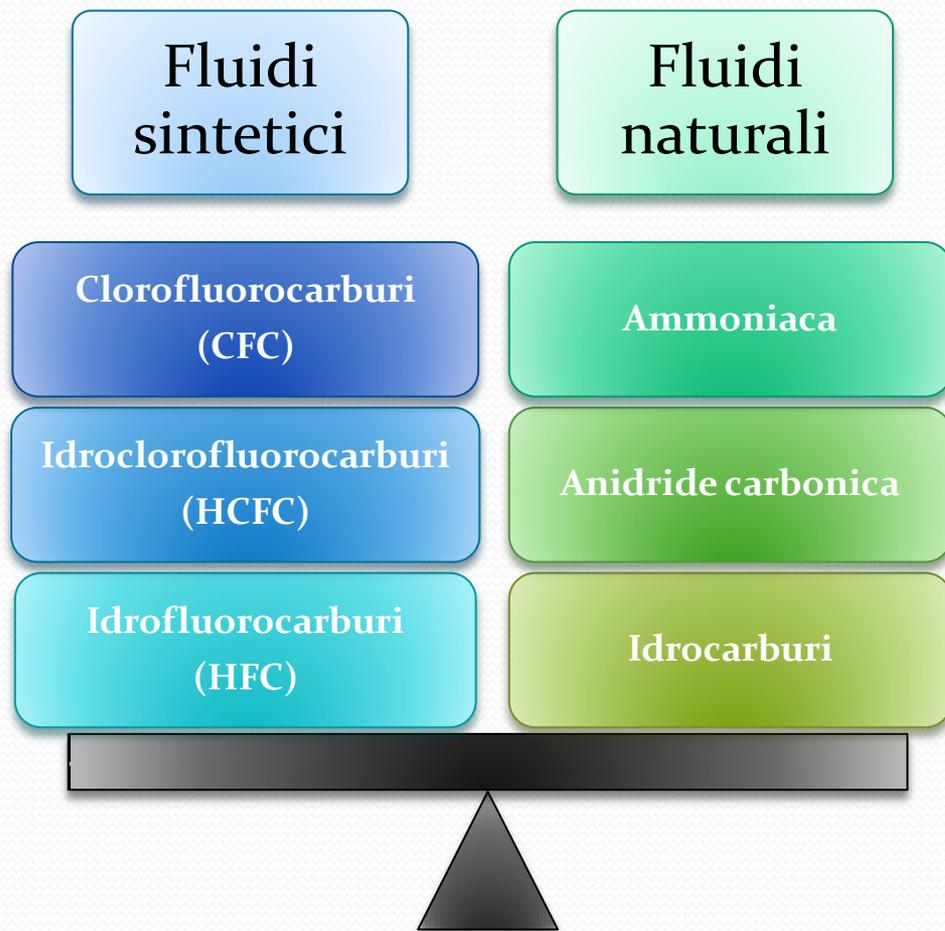
Candidato

Alberto Tenore

Matr. N49/401

Fluidi refrigeranti

Un fluido refrigerante è il fluido operativo di un ciclo frigorifero. Ha il compito di trasferire in modo ottimale il calore da una sorgente calda ad una sorgente fredda. In un impianto a compressione di vapore, possono essere impiegati refrigeranti naturali o sintetici.



Nel corso degli anni, il mercato della refrigerazione è stato letteralmente monopolizzato dai **fluidi sintetici**, aventi spesso caratteristiche prestazionali migliori e maggiore sicurezza.

Sicurezza

**Buone
caratteristiche
prestazionali**

**Requisiti
principali di
un fluido
refrigerante**

Economicità

**Compatibilità
ambientale**

Sicurezza

Tossicità:

Dal punto di vista tossicologico, i refrigeranti vengono distinti in due classi:

- **classe A:** refrigeranti per i quali non si è rilevata tossicità a concentrazioni minori o uguali a 400 ppm;
- **classe B:** refrigeranti per i quali risulta una evidenza di tossicità a concentrazioni inferiori a 400 ppm.

Infiammabilità:

Ai fini della valutazione dei rischi derivanti dall'infiammabilità, i refrigeranti vengono suddivisi in tre classi:

- **classe 1:** refrigeranti non infiammabili, che non propagano la fiamma attraverso una miscela aria-refrigerante a 21°C e 101 kPa;
- **classe 2:** refrigeranti infiammabili, con un limite inferiore di infiammabilità maggiore di 0,1 kg/m³ a 21°C e 101 kPa;
- **classe 3:** refrigeranti altamente infiammabili, con un limite inferiore di infiammabilità minore o uguale di 0,1 kg/m³ a 21°C e 101 kPa.

| | Safety group | |
|----------------------|----------------|-----------------|
| Higher Flammability | A3 | B3 |
| Lower Flammability | A2 | B2 |
| | <u>A2L*</u> | <u>B2L*</u> |
| No flame Propagation | A1 | B1 |
| | Lower Toxicity | Higher Toxicity |

*A2L and B2L are lower flammability refrigerants with a maximum burning velocity of ≤ 10 cm/s

Compatibilità ambientale

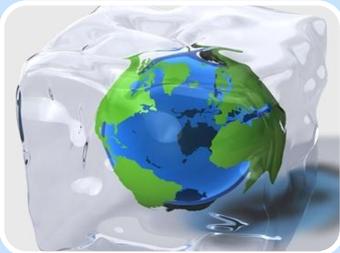
La compatibilità di un refrigerante con l'ambiente è descritta dai seguenti 3 indicatori:



ODP (Ozone Depletion Potential)

Mostra in che misura un refrigerante influisce sull'assottigliamento dello strato di ozono stratosferico.

$$ODP_i = CLP_i \cdot CEF_i$$



GWP (Global Warming Potential)

Misura l'influenza che ha un refrigerante sul riscaldamento globale

$$GWP(T) = \frac{\int_0^T RF_i(t) dt}{\int_0^T RF_{CO_2}(t) dt}$$



TEWI (Total Equivalent Warming Impact)

Tiene conto sia delle emissioni dirette di anidride carbonica che delle emissioni indirette prodotte attraverso l'energia necessaria per il funzionamento dell'apparecchiatura.

$$TEWI = GWP(\text{diretto}) + GWP(\text{indiretto})$$

Problema ambientale

CFC, HCFC e la maggior parte degli HFC sono risultati essere dannosi a livello ambientale, come testimoniano i valori degli indicatori ambientali per i principali composti di tali famiglie.

| | ODP | GWP |
|----------|-------|------|
| CFC 12 | 1 | 1000 |
| CFC 502 | 0,283 | 4600 |
| HCFC 22 | 0,05 | 1700 |
| HFC 134a | 0 | 1300 |
| HFC 404A | 0 | 3900 |
| HFC 407C | 0 | 1600 |
| HFC 410A | 0 | 2088 |
| HFC 507 | 0 | 3900 |

In rosso sono evidenziati i valori non accettati dalle normative vigenti.

La Normativa

Col passare degli anni, la Normativa è diventata sempre più sensibile al problema ambientale e ciò è sfociato in una serie di provvedimenti sempre più stringenti, che hanno limitato gradualmente i CFC e gli HCFC, fino a bandirli definitivamente. Recentemente ci sono state regolamentazioni per gli HFC, destinati presumibilmente anch'essi alla dismissione.

Il bando definitivo dei CFC è avvenuto il 31 Dicembre 2000 con l'emendamento di Londra al Protocollo di Montreal

Gli HCFC, sia vergini che riciclati sono stati banditi definitivamente il 1° Gennaio 2015 con il regolamento europeo del 2000

Sulle orme del Protocollo di Kyoto (1997), la Norma "F-Gas" dell'Unione Europea pone una serie di limitazioni agli HFC con elevato GWP

Ciò impone la ricerca di nuovi fluidi sintetici eco-compatibili che possano sostituire in maniera adeguata i loro predecessori.

Soluzioni

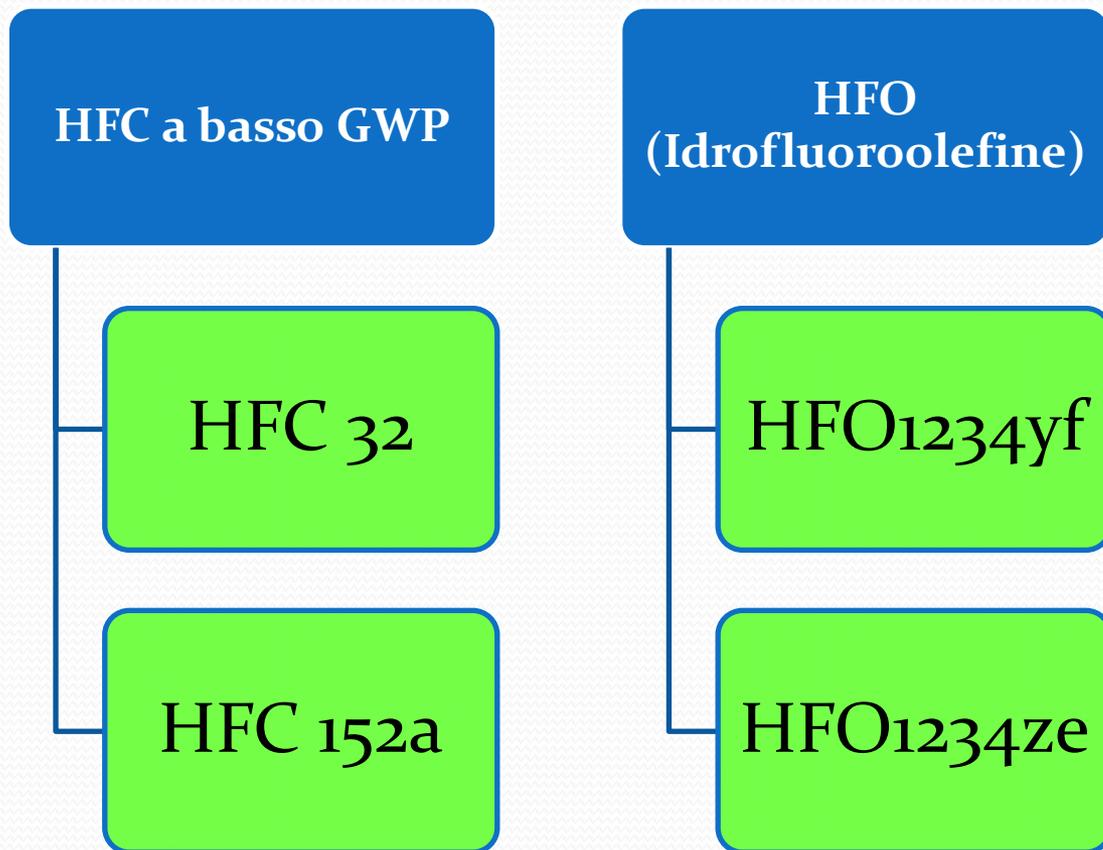
La sostituzione dei fluidi refrigeranti sintetici adoperati in passato e giudicati pericolosi per l'ambiente naturale dalle attuali normative, può avvenire seguendo due possibili alternative:

- Da un lato si può immaginare di utilizzare, al posto dei tradizionali CFC, HCFC e HFC, **altri prodotti sintetici**, non clorurati, che siano eco-compatibili e che si discostino il meno possibile, come proprietà termofisiche e andamento delle variabili di stato, dai fluidi che vanno a sostituire.
- Dall'altra si può pensare di impiegare **fluidi refrigeranti naturali** (NH_3 , CO_2 , idrocarburi, acqua) modificando gli impianti in modo da adeguarli alle diverse caratteristiche termofisiche di tali fluidi e adottando, dove necessario, nuove adeguate misure di sicurezza.



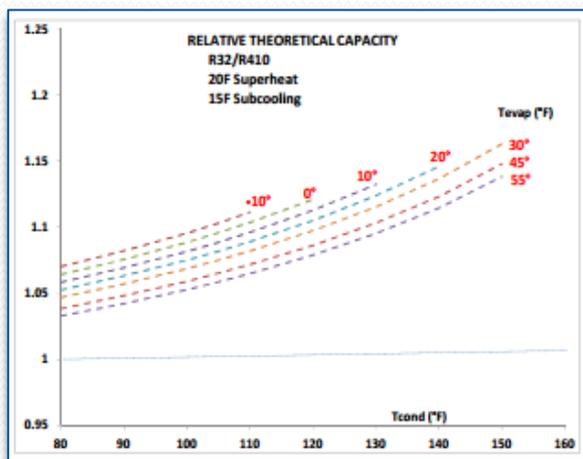
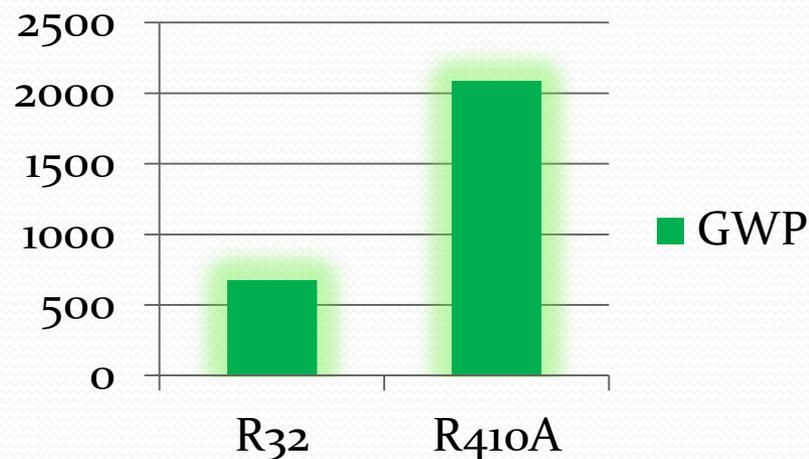
La scelta di impiegare refrigeranti sintetici è obbligata ogniqualvolta ci si trovi di fronte ad un impianto frigorifero già realizzato, che utilizzi fluidi ormai dismessi o che sono in procinto di diventarlo, come R12, R22, R502, R134a, R410A, R507, R410A.

Le numerose industrie chimiche impegnate nel campo della refrigerazione hanno cercato soluzioni alternative sintetiche eco-compatibili. Le principali sono risultate essere le seguenti.

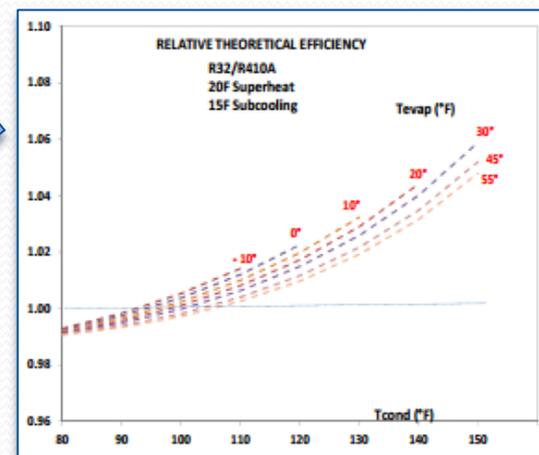


HFC 32

| Vantaggi | Svantaggi |
|---|--|
| Compatibile con i materiali del sistema | Leggermente infiammabile (gruppo di sicurezza A2L) |
| Compatibile a livello ambientale | GWP superiore agli altri fluidi sostitutivi |
| COP elevato | Dismissione entro 2022 |
| Non tossico | |
| Basso costo | |



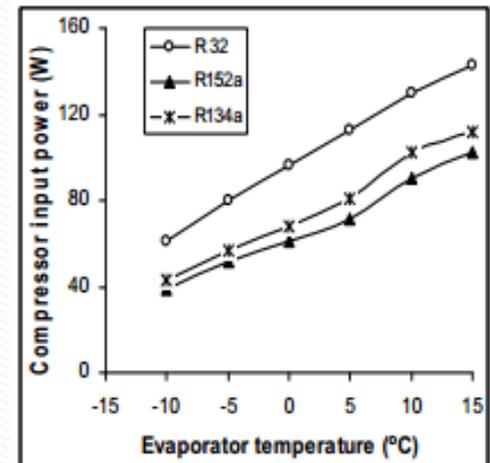
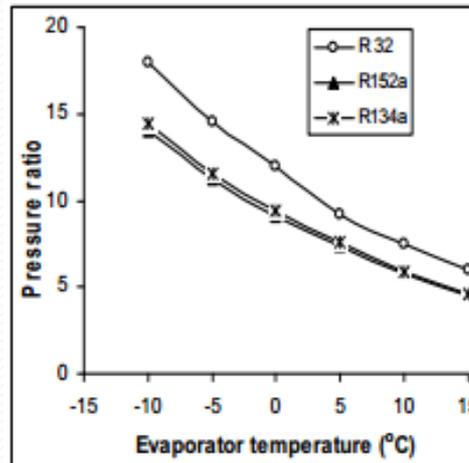
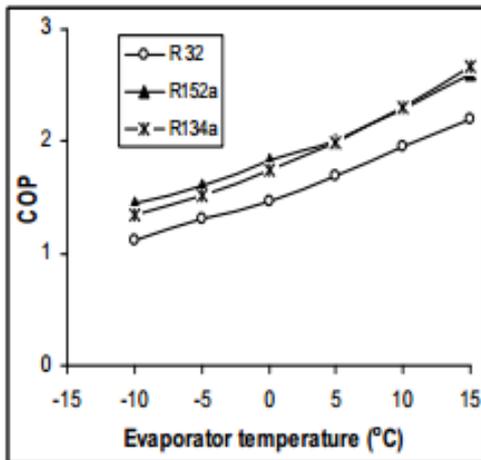
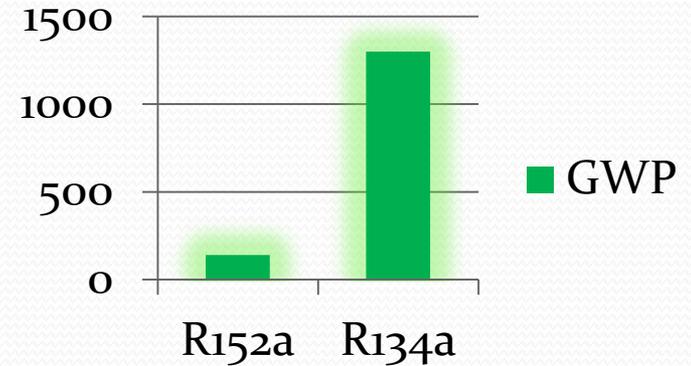
L'R32 presenta un'efficienza energetica ed una capacità teorica maggiori dell'R410A



Nelle applicazioni di refrigerazione commerciale l'R32 si rivela essere un ottimo sostituto dell'R410A

HFC 152a

| Vantaggi | Svantaggi |
|---|---------------------------------------|
| Compatibile a livello ambientale | Infiammabile (gruppo di sicurezza A2) |
| Basso costo | |
| Compatibile con i materiali del sistema | |
| Non tossico | |



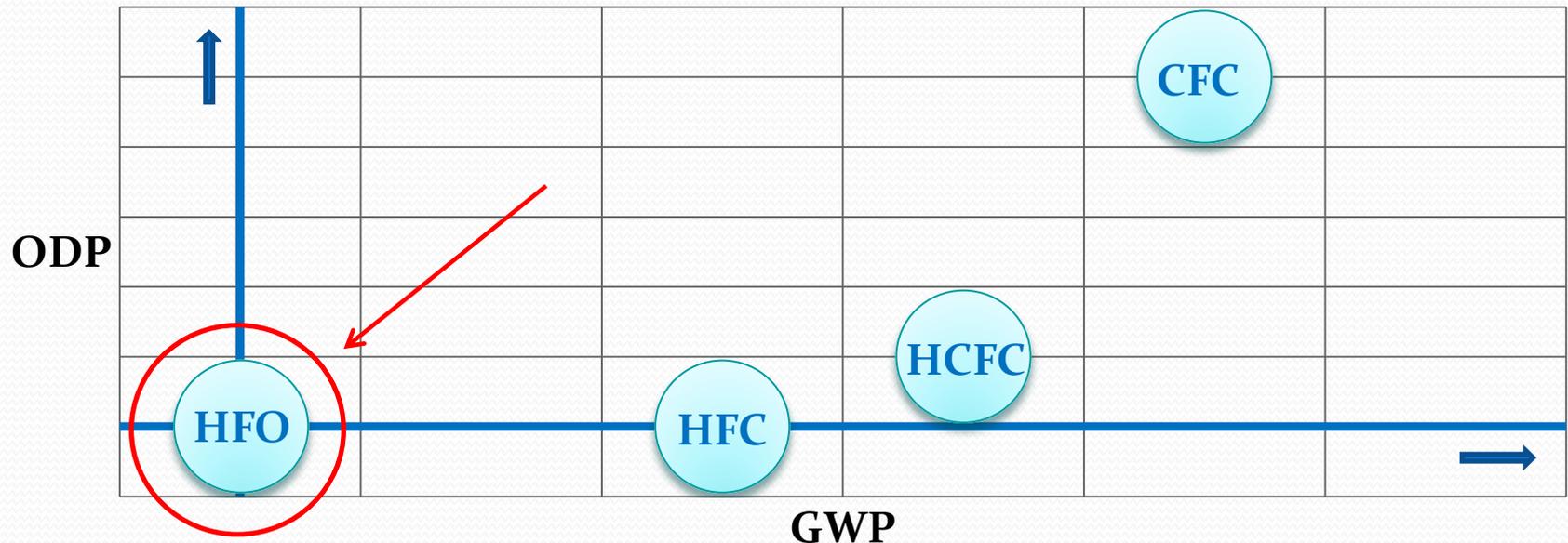
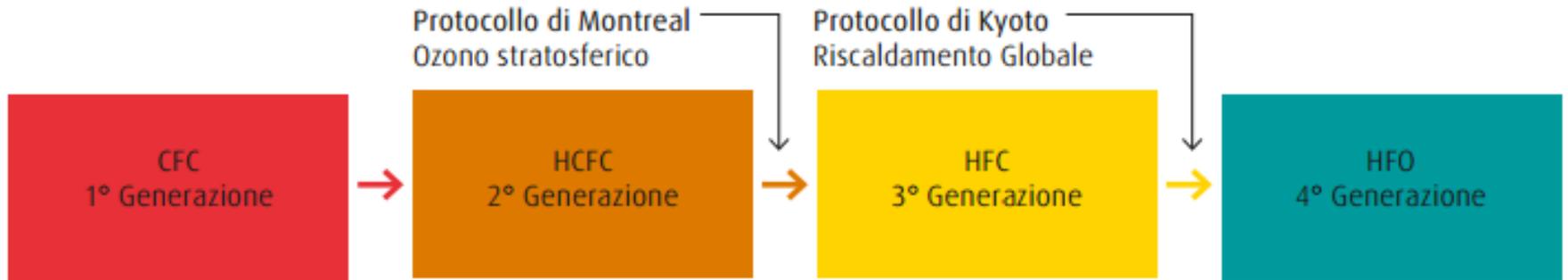
❖ Valori di COP, rapporto di compressione e potenza assorbita dal compressore paragonabili a quelli dell'R134a.



L'R152a mostra prestazioni molto simili all'R134a, ed è quindi considerato un buon sostituto di quest'ultimo nella refrigerazione domestica.

HFO

Gli HFO sono la quarta generazione di gas refrigeranti fluorurati, nati in risposta alle direttive del Protocollo di Kyoto che impongono l'abbattimento dei cosiddetti gas serra, tra i quali sono inclusi anche gli HFC. La tecnologia basata sugli HFO offre promesse interessanti per ciò che concerne l'efficienza energetica e l'impatto ambientale. La caratteristica primaria degli HFO è il potenziale di riscaldamento globale (GWP) estremamente ridotto. A dispetto di altri fluidi, rendimenti paragonabili all'R134a sono ottenibili senza modifiche significative dell'hardware impiantistico.



HFO1234yf

Vantaggi

Ottime caratteristiche prestazionali

Compatibile a livello ambientale (GWP=4, ODP=0)

Compatibile con i materiali del sistema

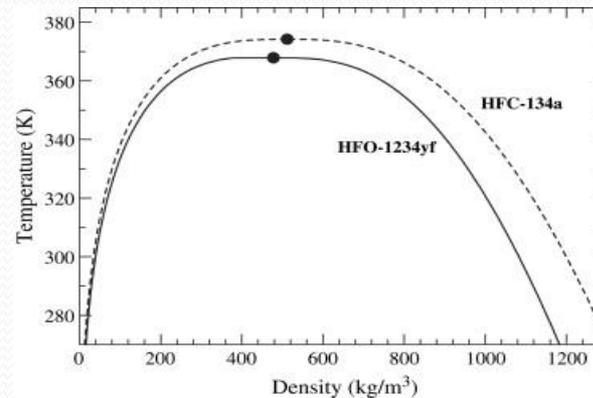
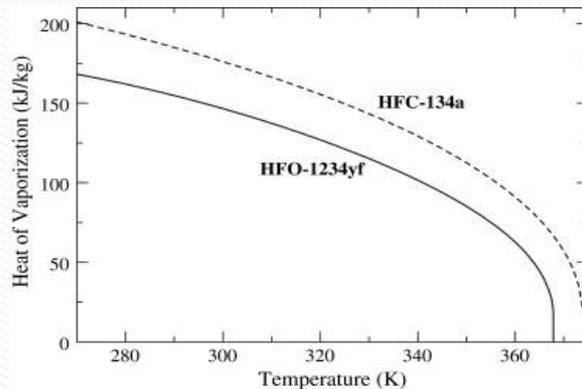
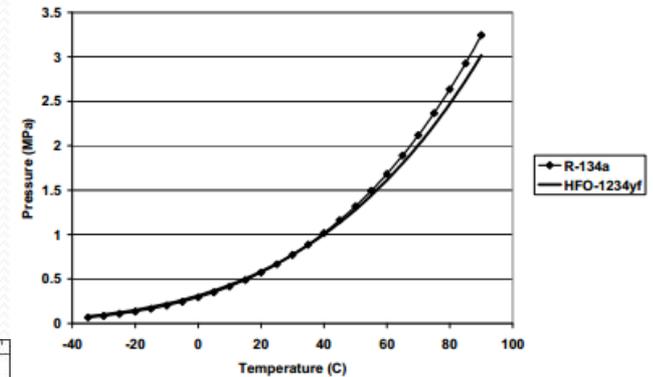
Non tossico

Svantaggi

Leggermente infiammabile (gruppo di sicurezza A2L)

Elevato costo

| Properties | HFO-1234yf | HFC-134a |
|---------------------------------|------------|----------|
| Boiling Point, T_b | -29°C | -26°C |
| Critical Point, T_c | 95°C | 102°C |
| P_{vap} , MPa (25°C) | 0.677 | 0.665 |
| P_{vap} , MPa (80°C) | 2.44 | 2.63 |
| Liquid Density, kg/m^3 (25°C) | 1094 | 1207 |
| Vapor Density, kg/m^3 (25°C) | 37.6 | 32.4 |



Le proprietà termodinamiche (punto di ebollizione, punto critico, densità del liquido e del vapore) dell'HFO_{1234yf} sono molto simili a quelle dell'R_{134a}.

L'HFO-1234yf è stato recentemente identificato come una potenziale alternativa ad esso nella climatizzazione mobile ed anche in alcune applicazioni stazionarie.

HFO1234ze

Vantaggi

Elevato COP ed elevata efficienza energetica

Compatibile a livello ambientale (GWP=6, ODP=0)

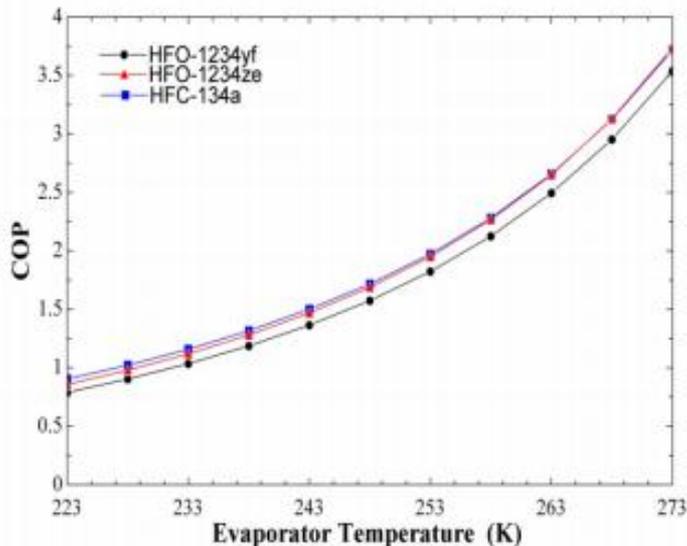
Compatibile con i materiali del sistema

Non tossico

Svantaggi

Leggermente infiammabile (gruppo di sicurezza A2L)

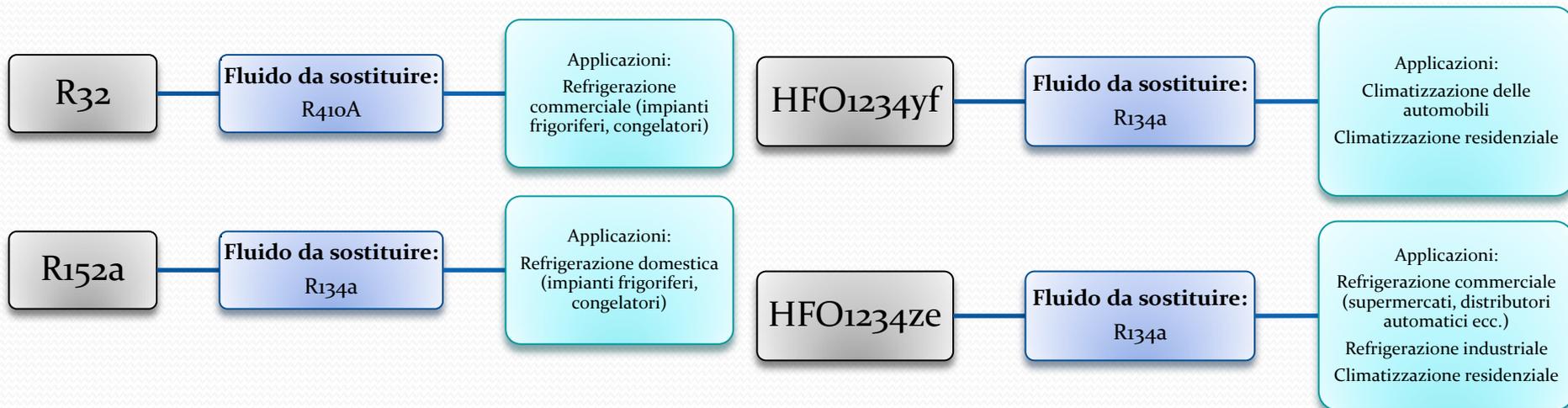
| | HFO-1234ze | R134a |
|---|------------|-------|
| Punto di ebollizione | -19 | -26 |
| Punto critico | 109,4 | 101 |
| Pressione di vaporizzazione (25°C) in [Mpa] | 0,5 | 0,665 |
| Pressione di vaporizzazione (80°C) [Mpa] | 2,007 | 2,635 |
| Densità del liquido (25°C) [kg/m ³] | 1162 | 1207 |
| Densità del vapore (25°C) [kg/m ³] | 26,76 | 32,34 |



I parametri prestazionali dell'HFO_{1234ze} si avvicinano e talvolta superano quelli del tradizionale R_{134a}. Ciò gli permette, dopo una leggera modifica del sistema, di sostituire quest'ultimo nei supermercati e negli edifici commerciali, così come in altre applicazioni a media temperatura, frigoriferi, distributori automatici, distributori di bevande.

Conclusioni

Oggi, a causa dei problemi ambientali, la scelta dei refrigeranti sintetici si rivolge agli HFC a basso GWP e ai composti HFO.



Maggiori svantaggi: infiammabilità e, per gli HFO, costi elevati

| | Costo (€/kg) |
|-----------|--------------|
| R32 | 15-20 |
| R152a | 15-20 |
| HFO1234yf | 200 |
| HFO1234ze | 18-25 |

| | Gruppo di sicurezza |
|-----------|---------------------|
| R32 | A2L |
| R152a | A2 |
| HFO1234yf | A2L |
| HFO1234ze | A2L |

Gli standard e i regolamenti riguardanti l'**infiammabilità** furono sviluppati per gli idrocarburi. Ora devono quindi essere adattati a caratteristiche di moderata infiammabilità in modo tale da potersi avvantaggiare delle ottime prestazioni energetiche e proprietà ambientali dei nuovi refrigeranti.