

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

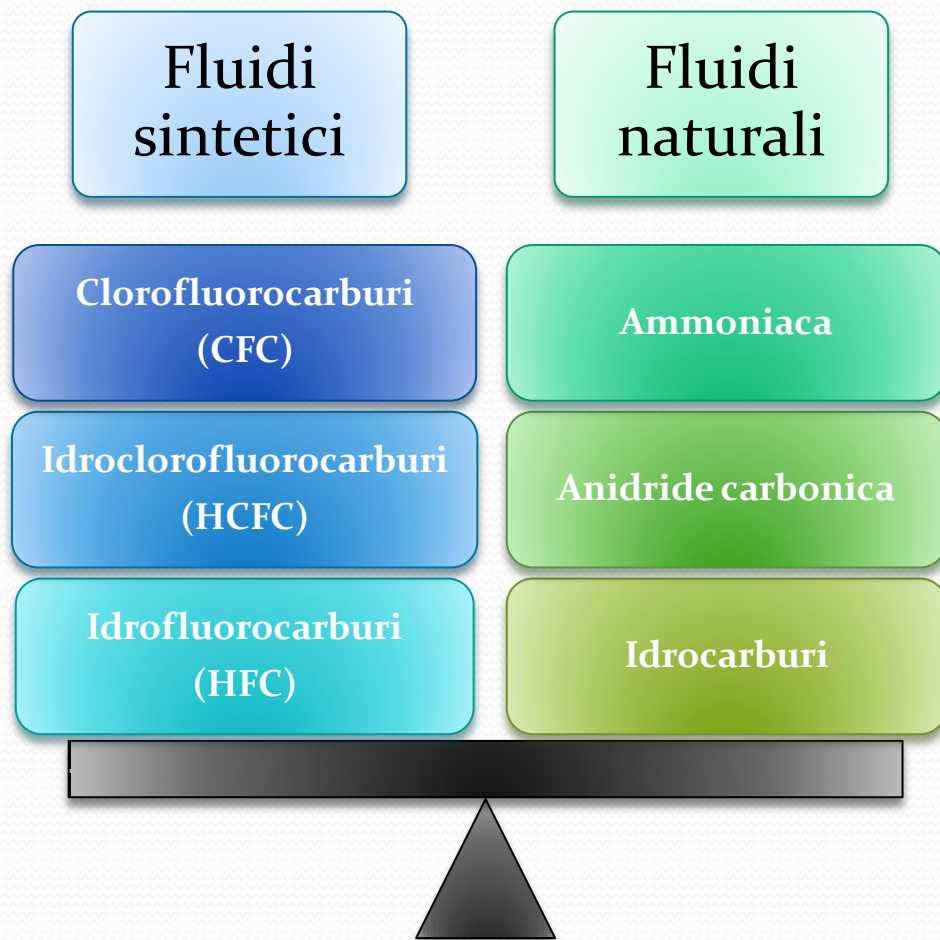
Candidato

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.

```
graph TD; A([Requisiti principali di un fluido refrigerante]) --- B([Sicurezza]); A --- C([Buone caratteristiche prestazionali]); A --- D([Compatibilità ambientale]); A --- E([Economicità]);
```

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

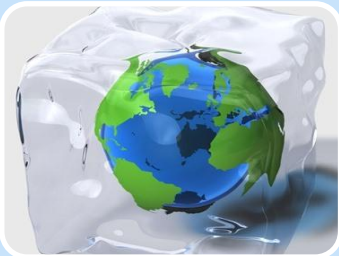
La compatibilità di un refrigerante con l'ambiente è descritta dai seguenti 3 indicatori:



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

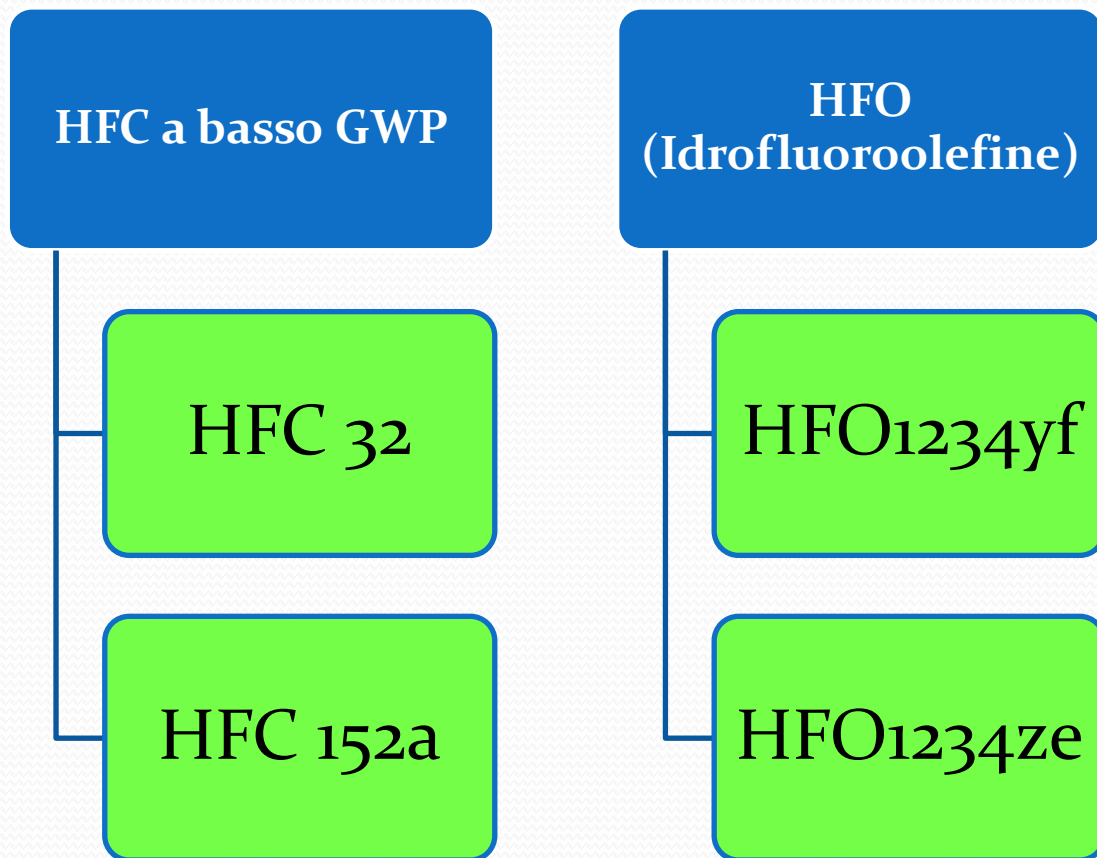
La sostituzione dei fluidi refrigeranti sintetici adoperati in passato e giudicati pericolosi per l'ambiente naturale dalle attuali normative, può avvenire seguendo due possibili alternative:

- 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.



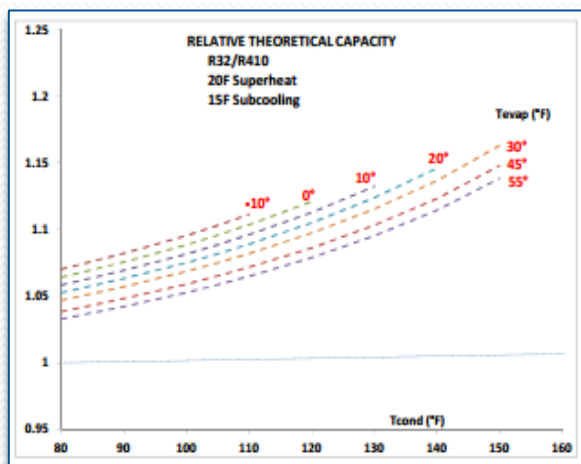
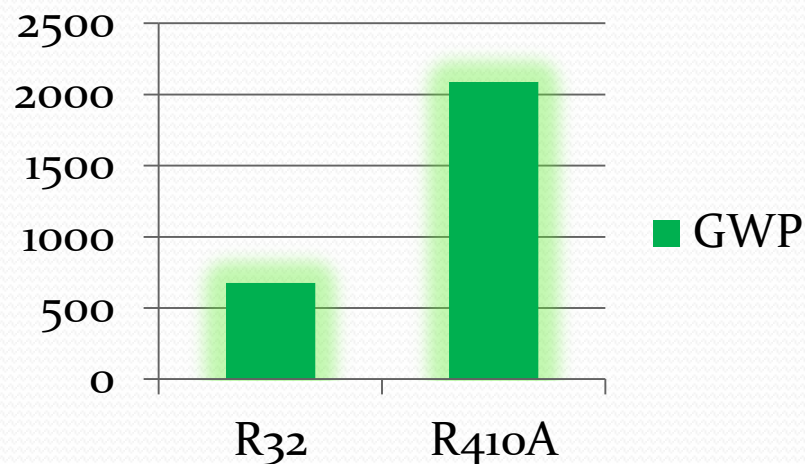
La scelta di impiegare refrigeranti sintetici è obbligata ogniqualvolta ci si trovi di fronte ad un impianto frigorifero già realizzato, che utilizzi fluidi ormai dismessi o che sono in procinto di diventarlo, come R12, R22, R502, R134a, R410A, R507, R410A.

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

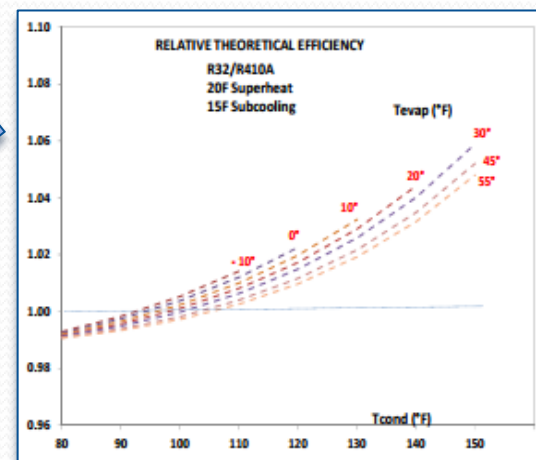


HFC 32

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	



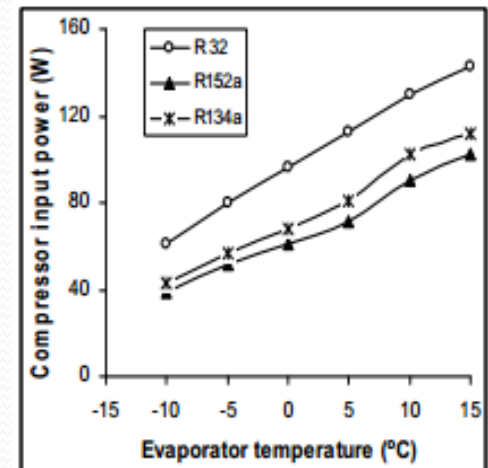
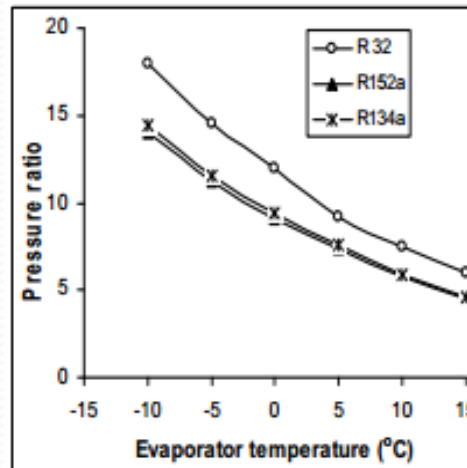
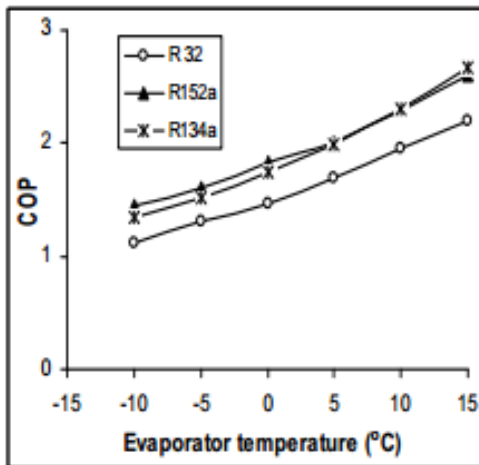
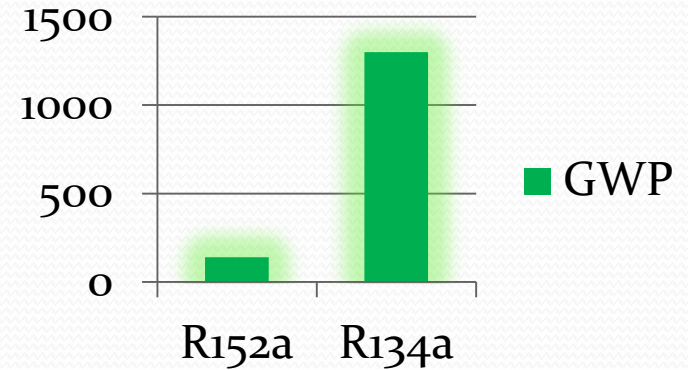
L'R32 presenta un'efficienza energetica ed una capacità teorica maggiori dell'R410A



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	



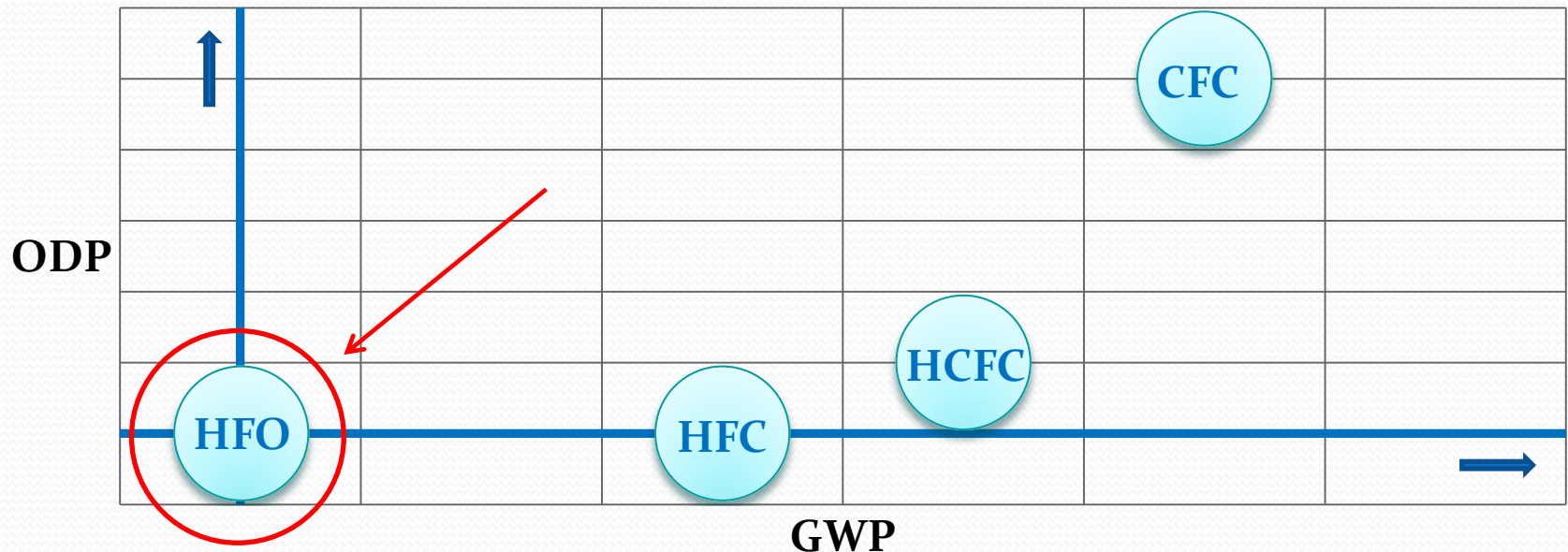
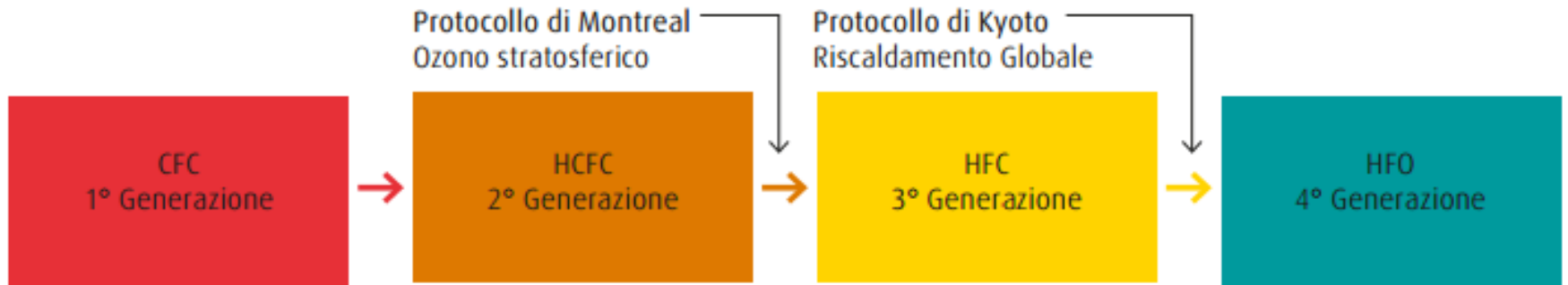
❖ Valori di COP, rapporto di compressione e potenza assorbita dal compressore paragonabili a quelli dell'R134a.



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

HFO

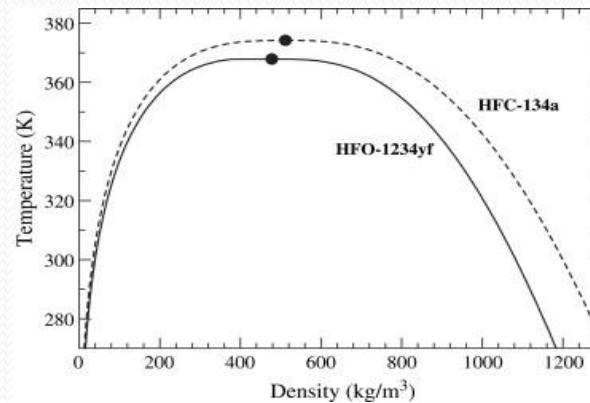
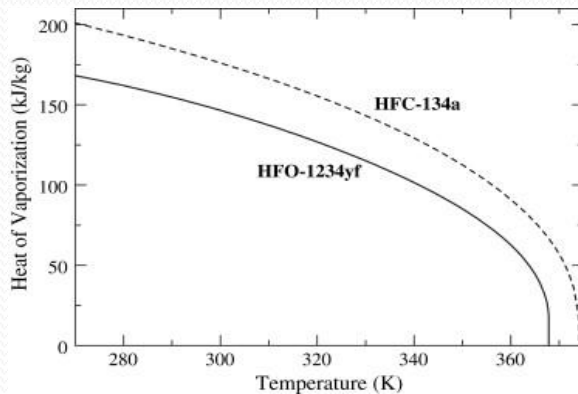
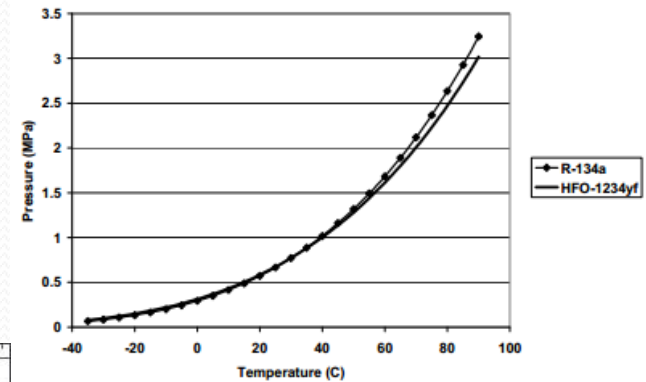
Gli HFO sono la quarta generazione di gas refrigeranti fluorurati, nati in risposta alle direttive del Protocollo di Kyoto che impongono l'abbattimento dei cosiddetti gas serra, tra i quali sono inclusi anche gli HFC. La tecnologia basata sugli HFO offre promesse interessanti per ciò che concerne l'efficienza 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	Svantaggi
Ottime caratteristiche prestazionali	Leggermente infiammabile (gruppo di sicurezza A2L)
Compatibile a livello ambientale (GWP=4, ODP=0)	Elevato costo
Compatibile con i materiali del sistema	
Non tossico	

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)

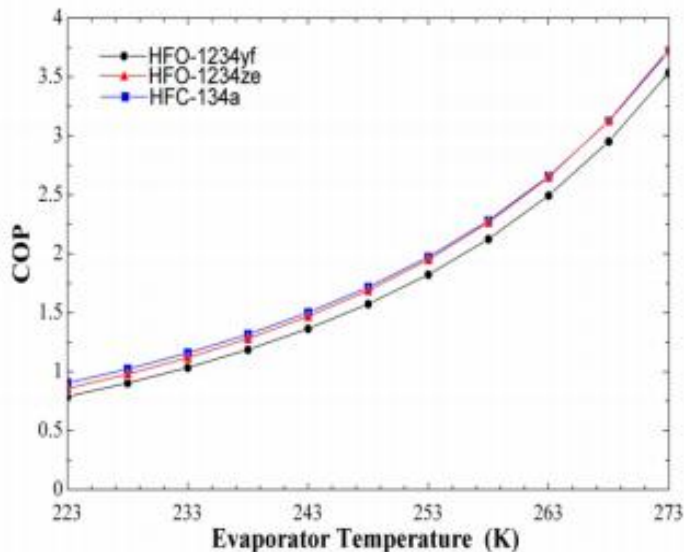
Compatibile con i materiali del sistema

Non tossico

Svantaggi

Leggermente infiammabile (gruppo di sicurezza A2L)

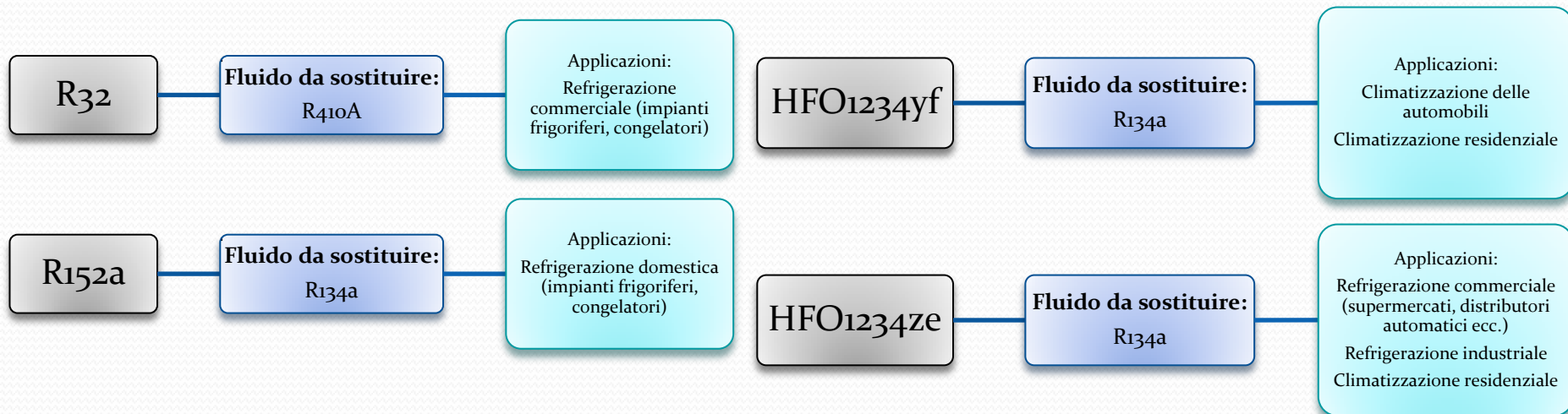
	HFO-1234ze	R134a
Punto di ebollizione	-19	-26
Punto critico	109,4	101
Pressione di vaporizzazione (25°C) in [Mpa]	0,5	0,665
Pressione di vaporizzazione (80°C) [Mpa]	2,007	2,635
Densità del liquido (25°C) [kg/m ³]	1162	1207
Densità del vapore (25°C) [kg/m ³]	26,76	32,34



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.