

UNA PANORAMICA SINTETICA SUL GWP DEI REFRIGERANTI CON RIFERIMENTO ALLA LORO RESA FRIGORIFERA E INFIAMMABILITÀ

Paul de Larminat – Johnson Controls

1 Introduzione

L'Emendamento di Kigali al Protocollo di Montreal e gli altri regolamenti come quello EU F-gas stanno controllando l'uso di alcuni refrigeranti: l'eliminazione degli ODS (Ozone Depleting Substance) e le restrizioni sull'uso degli HFC. Le soluzioni alternative includono i refrigeranti naturali, gli HFC con basso GWP, la nuova generazione di fluidi sintetici come gli HFO, e le miscele di tutti questi. Alcuni di questi fluidi sono infiammabili in una certa misura. Alcuni regolamenti sono già in vigore, ma il contesto normativo è ancora in evoluzione. Secondo l'Emendamento di Kigali, ogni paese ha la flessibilità di adattare le vie per rispettare i propri obblighi. Nell'Unione Europea, il regolamento F-gas dovrebbe essere aggiornato entro pochi anni. Negli Stati Uniti esistono differenti regolamenti a seconda dello stato. Standard e codici circa i refrigeranti infiammabili sono ancora oggetto di discussione. C'è anche una crescente consapevolezza dell'importanza del consumo energetico che si traduce in regolamenti più restrittivi circa l'efficienza energetica. Tutto questo genera una certa confusione. Perciò si è ritenuto utile provare a chiarire alcune delle problematiche che ne sono alla base.

In questa memoria, vengono presentati inizialmente i principali composti usati come refrigeranti, puri o miscelati, successivamente i principi che stanno alla base della miscelazione dei composti per ottenere le proprietà desiderate, ed infine una panoramica sintetica delle varie soluzioni disponibili enfatizzando la relazione tra il GWP del fluido e la resa frigorifera volumetrica, il GWP e l'efficienza energetica.

Per presentare i risultati, vari fluidi sono stati rappresentati con un punto su un grafico con il GWP sull'asse verticale e la temperatura critica sull'asse orizzontale. La ragione di questa scelta è che la temperatura critica T_c è una buona approssimazione della resa volumetrica di un fluido. L'ordinamento per T_c corrisponde abbastanza bene con l'ordinamento sulla base della resa volumetrica (Ref. 1).

2 Composti puri

Come detto sopra, essendo ora gli ODS fuori gioco, i composti puri usati sono i refrigeranti naturali, gli HFC, ed i prodotti sintetici di nuova generazione. Qui l'enfasi sarà specialmente sui fluidi sintetici (HFC, HFO...), alcuni dei quali sono infiammabili, mentre altri non lo sono.

Tra gli HFC, ci sono l'R134, non infiammabile e a media pressione, e tre HFC ad alta pressione: il non infiammabile R125, e gli infiammabili R143a e R32. Anche gli HFC R227ea (classe 1) e R152a (class 2) si trovano in alcune miscele. Fino a poco tempo fa, l'R134a era l'unico utilizzato puro; quelli ad alta pressione erano usati solo in miscele. Ma con l'avvento delle restrizioni sugli HFC ad alto GWP, l'R32 è ora usato anche puro.

La nuova generazione di composti chimici HFO sono fluidi a media o bassa pressione. Quelli a media pressione sono l'R1234ze e l'R1234yf con proprietà fisiche simili all'R134a, ma con GWP molto basso, e classe di infiammabilità 2L. Quelli a bassa pressione sono l'R1233zd e R1336mzz (E o Z). Una nuova molecola è stata recentemente introdotta con la formula chimica CF₃I, denominata R1311 secondo la classificazione ASHRAE. E' un altro fluido ad alta pressione, non-infiammabile, usato anche come estinguente.

3 Miscele

3.1 Principi alla base della formulazione delle miscele

Le miscele sono formulate per raggiungere un desiderato compromesso tra la resa frigorifera, l'efficienza energetica, l'infiammabilità ed il GWP. E' noto che i composti puri o le miscele ad alta pressione tendono a produrre una capacità volumetrica più alta; ma tendono anche ad avere una minore efficienza energetica (Ref. 1). I composti puri utilizzati hanno varie proprietà in termini di pressione, infiammabilità e GWP. Queste proprietà sono riflesse nelle miscele in proporzione al loro contenuto. In aggiunta, miscele di fluidi con livelli di pressione sensibilmente diversi tendono a dare luogo a fluidi con un glide più elevato, mentre miscele di fluidi con livelli di pressione abbastanza simili generano glide piccolo o danno più facilmente miscele azeotropiche.

In generale, i primi passi verso la formulazione di una miscela sono per prima cosa cercare di ottenere un certo livello di resa volumetrica, approssimativamente riflesso dalla T_c e per seconda cosa decider se l'infiammabilità è accettata o no. Si desidera anche ottenere un GWP il più basso possibile; ancora, è noto che i fluidi con basso GWP tendono anche ad essere più infiammabili. Le miscele sono generalmente formulate per essere vicine al confine tra le due classi di infiammabilità. Per esempio, le miscele non-infiammabili sono formulate per essere vicine al limite della classe di infiammabilità 2L senza superare il confine, in modo da restare ancora nella classe 1, raggiungendo nello stesso tempo un GWP il più basso possibile. Alla stessa maniera, le miscele di classe 2L sono formulate per essere vicine all'infiammabilità di classe 2.

Oltre a questi principi fondamentali, possono essere aggiunti altri criteri come la compatibilità con certe famiglie di oli, specialmente per le miscele sviluppate per il retrofit di impianti esistenti. Anche la temperatura di scarico è un problema, specialmente per le applicazioni con alti rapporti di compressione, come le applicazioni di refrigerazione a bassa temperatura, o le applicazioni di condizionamento dell'aria con temperature ambiente elevate. Ci sono anche delle problematiche commerciali: varie combinazioni di componenti sono adatte ad ottenere proprietà simili. I produttori stanno gareggiando per proporre miscele in relazione ai loro brevetti ed alla capacità di produrre i componenti. Ci potrebbero essere anche delle considerazioni politiche, poiché alcune soglie sono percepite come politicamente sensibili, come i limiti tra "basso", "medio", "alto" GWP, sebbene queste soglie siano più politiche che tecniche.

3.2 Miscele di HFC

Dalla metà degli anni 90, e prima che cominciassero ad emergere preoccupazioni sul GWP dei refrigeranti, gli HFC furono le alternative più comuni alle sostanze ODS. Accanto

all'R134a puro, parecchie miscele di HFC furono proposte. Le principali furono l'R410A, l'R404A, l'R507 e la serie degli R407. Quando questi prodotti furono introdotti, il GWP non era percepito come un problema, e non ci fu alcun incentivo ad accettare i vincoli dell'infiammabilità. Così, tutti questi prodotti furono formulati per essere non-infiammabili, e alla T_c equivalente, essi tendono ad avere un GWP più alto della nuova generazione di prodotti, come presentato sotto. In questa categoria, ci sono anche alcune miscele di HFC come l'438A o la serie degli R422. Questi furono progettati per essere il potenziale retrofit all'R22, e contengono una piccola quantità (circa il 3%) di idrocarburi per renderli miscibili con gli oli usati con l'R22, evitando così cambi di olio nei retrofit.

3.3 Miscele di HFO e miscele di HFC/HFO

Per ridurre il GWP dei fluidi rispetto ai sopra citati HFC e relative miscele, la tendenza è ora di includere maggiori quantità di component come gli HFO con basso GWP a discapito della loro infiammabilità, in una quantità tale che la classe di infiammabilità ricercata sia ancora raggiunta. Le miscele prese in esame sono elencate nella tabella 1. Come visto nel grafico di Figura 1, queste miscele di HFC/HFO tendono ad allinearsi in due bande strette, una per i non-infiammabili, ed una per i fluidi 2L.

3.4 Prodotti con GWP più basso o infiammabili

Pochi prodotti costituiscono una eccezione a quanto sopra. Questo è illustrato da due esempi. Il primo è la nuova miscela R466A. In aggiunta ai componenti HFC ad alta pressione R32 e R125, essa contiene una quantità significativa (39.5%) di CF3I (R131I) che riduce la sua infiammabilità. Grazie a questo, sebbene sia non-infiammabile, si trova nella banda delle altre miscele 2L composte solamente da HFC e HFO (si veda Fig. 1).

Un'altra miscela che si colloca al di fuori delle tipiche "bande" è l'R455A (2L). Il suo GWP secondo AR4 è di solo 150, mentre altri 2L, miscele di HFC/HFO con proprietà simili, hanno un GWP vicino a 600, come l'R447A (R32, 68%; R125, 3.5%; R1234ze, 28.5). La composizione di R466A è R32 (21.5%), R1234yf (75.5%), e CO₂ (3%). La CO₂ ha una pressione molto alta ed è fortemente non-infiammabile. Aggiungendola compensa per l'alto contenuto di R1234yf, in classe 2L che produce il GWP molto basso, e riduce la pressione. Questo consente alla miscela di raggiungere la politicamente "magica" soglia di GWP 150. Ma tecnicamente, il prezzo da pagare è un glide di temperatura estremamente alto di 12.5°C, confrontato con valori intorno a 5° per le altre tipiche miscele nella stessa categoria.

4 Fluidi presi in esame

I fluidi presi in esame sono elencati nella tabella 1. Essi includono alcuni composti puri e miscele per un'ampia gamma di applicazioni di aria condizionata e refrigerazione, dai fluidi a bassa pressione per chiller centrifughi, a fluidi ad alta pressione. Questa lista non è esaustiva, ma è abbastanza ampia per dare sostanza alle conclusioni generali ottenute. I fluidi sono elencati in ordine di T_c crescente, con il loro GWP (AR4) e la loro classe di infiammabilità. Sono classificati in tre colonne. La prima include gli HFC e gli HCFC. La seconda, per gli HFO's e le miscele HFC/HFO; la terza Colonna include le due miscele

R466A e R455A che contengono una sostanza che mantiene bassa l'infiammabilità come sopra descritto.

Tabella 1: elenco dei fluidi presi in esame

ASHRAE R-N°	T _c °C	GWP AR4	Flamm. class	HCFC & HFC	HFO & HFC+HFO	+C02 or R1311
507A	70.6	4300	1	x		
410A	71.3	2088	1	x		
422A	71.7	2979	1	x		
404A	72.1	4200	1	x		
452A	74.9	2100	1		x	
452C	75.8	2200	1		x	
32	78.1	704	2L	x		
422D	79.6	2279	1	x		
452B	79.7	710	2L		x	
454B	80.9	490	2L		x	
447B	81.3	750	2L		x	
459A	81.5	480	2L		x	
449A	81.5	1400	1		x	
448A	81.6	1400	1		x	
407A	82.3	2100	1	x		
454C	82.4	2899	2L	x		
407F	82.6	1800	1	x		
447A	82.6	602	2L		x	
455A	82.8	150	2L			x
466A	83.8	734	1			x
438A	83.8	2264	1	x		
449B	84.2	1400	1		x	
446A	84.2	480	2L		x	
427A	85.3	1696	1	x		
407C	86.0	1781	1	x		
449C	86.1	1200	1		x	

ASHRAE R-N°	T _c °C	GWP AR4	Flamm. class	HCFC & HFC	HFO & HFC+HFO	+C02 or R1311
454A	86.2	250	2L	x		
453A	88.0	1700	1	x		
454C	88.5	152	2L		x	
417A	89.9	2346	1	x		
458A	92.0	1600	1	x		
444B	92.1	305	2L		x	
457A	92.6	150	2L		x	
1234yf	94.8	4	2L		x	
513B	95.5	560	1		x	
22	96.1	1810	1	x		
513A	97.7	630	1		x	
516A	99.3	140	2L		x	
407G	99.5	1700	1	x		
134a	101	1430	1	x		
227ea	101.8	3220	1	x		
456A	102.4	650	1		x	
450A	106	601	1		x	
515A	109	380	1		x	
1234zeE	109	1	2L		x	
152a	113	124	2	x		
1336mzz(E)	138	32	1		x	
245fa	153	1030	1	x		
1233zdE	166	1	1		x	
1336mzz(Z)	171	1	1		x	
123	184	77	1	x		
514A	197	1	1		x	

5 Grafici e commenti

La Figura 1 mostra il GWP dei refrigeranti in funzione della loro temperature critica T_c. I fluidi con GWP superiore a 2400 non sono rappresentati, per migliorare la visibilità su quelli più interessanti con GWP più basso. Sulla destra del grafico si trovano i fluidi a bassa pressione per i compressori centrifughi, nella categoria dell'HCFC R123. Sul lato sinistro si trovano i fluidi ad alta pressione come l'R410A o l'R32. Nel mezzo ci sono i fluidi a pressione intermedia, nella categoria dell'R134a o dell'R22.

Per i fluidi a bassa pressione, sono disponibili delle alternative non-infiammabili con GWP quasi nullo. Nella categoria ad alta pressione, prima dell'introduzione dell'R466A, tutte le alternative all'R410A (R32 o miscele ad alta pressione) erano infiammabili (2L). Nella gamma della media pressione, si identificano tre differenti zone. Una stretta banda arancio include le miscele HFC/HFO infiammabili (2L). Una seconda stretta banda, in verde chiaro, comprende le miscele HFC/HFO non-infiammabili. A T_c equivalente, la differenza in GWP tra queste due bande è di circa 800, indicando che il GWP dei fluidi 2L è più basso di quello di un fluido equivalente di circa 800. La pendenza di queste bande mostra la nota tendenza, che fluidi ad alta pressione (bassa T_c) hanno un GWP più alto di quelli a bassa pressione. Sopra la banda verde c'è un gruppo di HFC e di miscele di HFC (più l'R22). Essi hanno un GWP più alto, siccome furono introdotti come alternative ai CFC e agli HCFC, prima che il GWP diventasse una preoccupazione.

Eccezioni a queste regole sono l'R466A e l'R455A. L'R466A è non infiammabile, ma con un GWP più basso, simile a quello di fluidi 2L con proprietà equivalenti; questo è ottenuto utilizzando la nuova molecola CF3I che non era stata usata nei refrigeranti in precedenza. L'R455A è 2L, ma con un GWP significativamente più basso di quello di altri fluidi di simile T_c ; questo è ottenuto utilizzando della CO_2 nella formulazione; ma la conseguenza negativa è un glide di temperatura estremamente elevato.

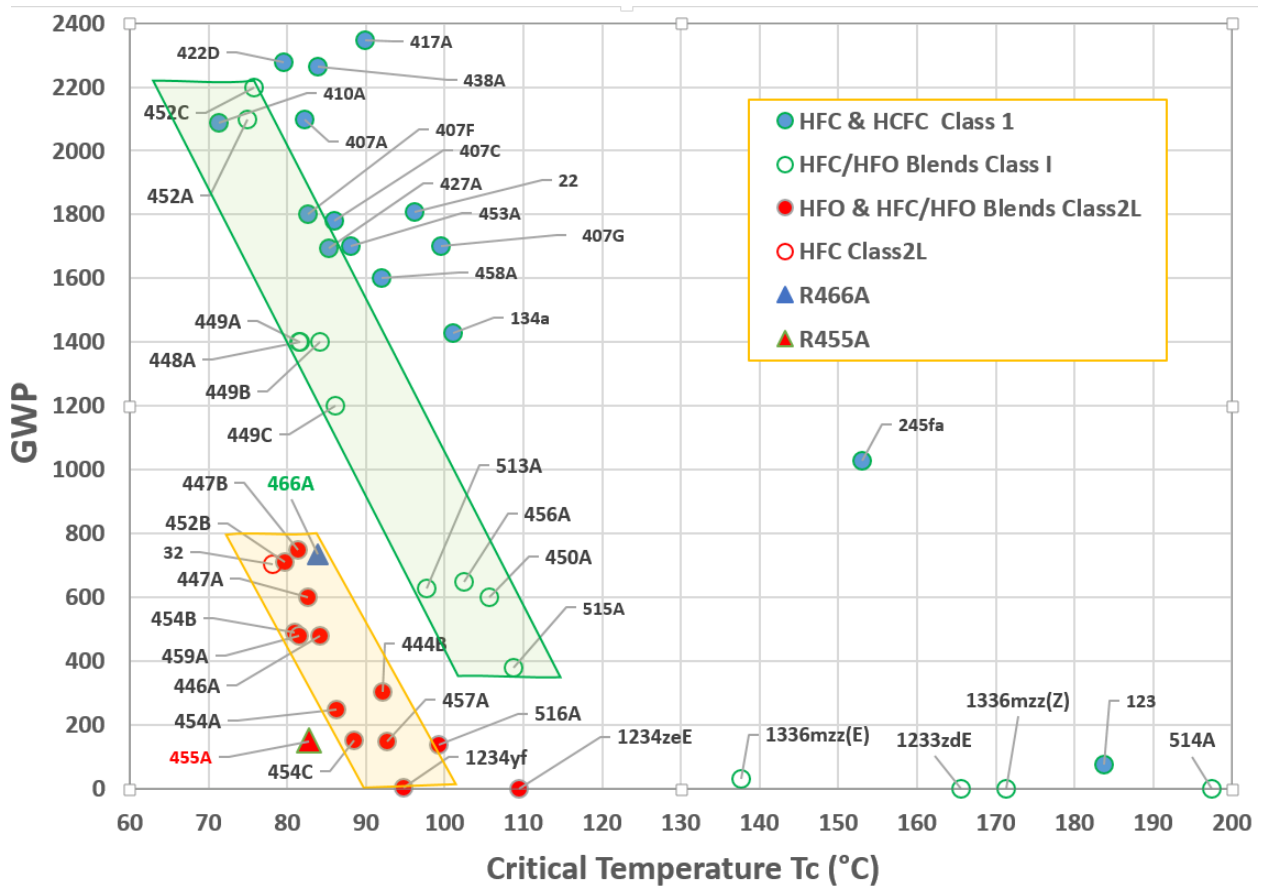


Figura 1: GWP in funzione della Temperatura Critica dei fluidi

6 Conclusioni

E' noto che I fluidi ad alta pressione tendono ad avere un GWP più alto di quelli a bassa pressione, ma è possibile ottenere un GWP più basso includendo HFO nelle miscele invece di miscelare soltanto HFC. Altri componenti come la CO_2 o CF_3I possono anche essere aggiunti per ridurre l'infiammabilità. Il grafico presentato mostra le correlazioni tra resa, infiammabilità e GWP. Fra l'altro, esso mostra anche come abbia poco senso cercare di definire delle categorie assolute di GWP come "basso", "medio", "alto" ecc., o avere obiettivi comuni di valori "medi" di GWP per tutte le applicazioni. Qualunque sia il limite scelto, potrebbe essere impossibile da raggiungere per alcune applicazioni, o essere addotto come una scusa per usare soluzioni al di sotto di quelle ottimali in altri casi.

Referenze

(&) de Larminat & Wang: "Overview of Fluids for A/C Applications", parts 1 and 2. ASHRAE Journal, February and July 2017

