

POLITECNICO DI MILANO

Facoltà di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea in
Ingegneria Energetica



Il fluido refrigerante R-1234yf: calcolo delle proprietà termodinamiche
e confronti con R-134a

Relatore: Prof. Luca MOLINAROLI

Tesi di Laurea di:

Ilario PACATI Matr. 733824

Anno Accademico 2009 - 2010

Indice

Elenco delle figure.....	III
Elenco delle tabelle..	V
Sommario e parole chiave	1
Abstract and key words	2
Introduzione	3
1 I protocolli internazionali e l'evoluzione dei fluidi frigoriferi	5
1.1 Il protocollo di Montreal	5
1.2 Il protocollo di Kioto.....	6
1.3 La direttiva 2006/40 del Parlamento Europeo.....	9
1.4 L'evoluzione dei fluidi frigoriferi.	9
2 Proprietà termodinamiche del fluido R1234yf	11
2.1 Proprietà fondamentali	11
2.1.1 Nomenclatura.....	11
2.1.2 ODP, GWP, tossicità, infiammabilità.....	11
2.1.3 Proprietà critiche.....	13
2.2 Curva di saturazione.....	16
2.3 Calore specifico del gas perfetto.	20
2.4 Equazione di stato.....	21
2.5 Δh di evaporazione.....	28
2.6 Piano p-h.....	31
2.7 Piano T-s.....	34
2.8 Effetto frigorifero volumetrico.....	36
2.9 Caduta di pressione per unità di differenza di temperatura di saturazione.....	37
2.10 Confronto della curva di saturazione e dei parametri critici	38
2.11 Confronto del Δh di evaporazione.....	40
2.12 Confronto dei piani p-h e T-s	41
2.13 Confronto dell'effetto frigorifero volumetrico e della caduta di pressione per unità di differenza di temperatura di saturazione ...	42
3 Ciclo frigorifero e a pompa di calore con R1234yf e confronto con R134a	45
3.1 Ciclo frigorifero impiegante R1234yf e confronto con R134a	45
3.2 Ciclo a pompa di calore con impiego di R1234yf e confronto con R134a.....	51

Conclusioni	57
Elenco dei simboli	59
Bibliografia	61

Elenco delle Figure

1.1	Emissioni mondiali di gas serra suddivise per tipologia.....	8
2.1	Densità e temperature di saturazione in prossimità del punto critico.....	14
2.2	Tensione di vapore in funzione della temperatura per R1234yf.....	17
2.3	Errori relativi commessi nel calcolo della pressione di saturazione rispetto ai valori sperimentali.....	18
2.4	Errori relativi commessi nel calcolo della pressione di saturazione e scostamento dei dati di Refprop rispetto a quelli di Tanaka.....	20
2.5	Densità del liquido e del vapore saturo in un intervallo di temperatura compreso tra -5°C e 90°C.....	25
2.6	Errori relativi per il liquido saturo.....	26
2.7	Errori relativi per il vapore saturo.....	27
2.8	Piano p-v in scala logaritmica.....	28
2.9	Valori del Δh di evaporazione ottenuti con i calcoli, con Refprop e da Tanaka.....	29
2.10	Errori relativi commessi nel calcolo del Δh di evaporazione e scostamento dei dati di Refprop rispetto a quelli di Tanaka.....	30
2.11	Diagramma p-h per R1234yf.....	32
2.12	Diagramma p-h per R1234yf ottenuto con i calcoli, con Refprop e con i dati di Tanaka.....	33
2.13	Errori relativi commessi nel calcolo dell' entalpia del liquido saturo e scostamento dei dati di Refprop rispetto a quelli di Tanaka....	34
2.14	Diagramma T-s per R1234yf ottenuto con i calcoli, con Refprop e con i dati di Tanaka.....	35
2.15	Effetto frigorifero volumetrico per R1234yf.....	36
2.16	dP_{sat}/dT_{sat} per R1234yf.....	37
2.17	Pressione di saturazione per R134a e R1234yf.....	38
2.18	Densità del vapor saturo di R1234yf e R134a.....	39
2.19	Δh di evaporazione per R134a e R1234yf.....	40
2.20	Piano p-h di R1234yf e R134a.....	41
2.21	Piano T-s di R1234yf e R134a.....	42
2.22	Effetto frigorifero volumetrico per R1234yf e R134a.....	43
2.23	dP_{sat}/dT_{sat} per R1234yf e R134a.....	44
3.1	Schema dell'impianto frigorifero operante con R134a e R1234yf.....	46
3.2	Ciclo frigorifero nel piano p-h operante con R134a e R1234yf.....	48
3.3	Ciclo frigorifero nel piano T-s operante con R134a e R1234yf.....	48

3.4	Perdite exergetiche percentuali per il ciclo utilizzante R134a.....	50
3.5	Perdite exergetiche percentuali per il ciclo utilizzante R1234yf... ..	50
3.6	Schema dell'impianto a pompa di calore operante con R134a e R1234yf.....	52
3.7	Ciclo a pompa di calore nel piano p-h operante con R134a e R1234yf.....	54
3.8	Ciclo a pompa di calore nel piano T-s operante con R134a e R1234yf.....	54
3.9	Perdite exergetiche percentuali per il ciclo utilizzante R134a.....	55
3.10	Perdite exergetiche percentuali per il ciclo utilizzante R1234yf.... ..	56

Elenco delle Tabelle

1.1	Valori di ODP per alcuni refrigeranti.....	6
1.2	GWP e vita atmosferica per alcuni gas serra.....	9
2.1	Proprietà di infiammabilità, ODP, GWP e vita atmosferica di R1234yf.....	13
2.2	Risultati sperimentali delle densità e temperature di saturazione in prossimità del punto critico.....	14
2.3	Coefficienti del polinomio di grado 6 che approssima i dati sperimentali.....	15
2.4	Parametri critici e massa molecolare di R1234yf.....	15
2.5	Parametri critici per R1234yf secondo Tanaka.....	15
2.6	Valori sperimentali della tensione di vapore.....	16
2.7	Valori delle costanti dell' equazione di Antoine.....	16
2.8	Pressione di saturazione ottenuta applicando l'equazione di Antoine, utilizzando Refprop e secondo la trattazione di Tanaka.....	19
2.9	Calore specifico ideale a pressione costante per R1234yf.....	21
2.10	Coefficienti del polinomio di grado 5 che fornisce il calore specifico in funzione di T.....	21
2.11	Valori della pressione del vapor saturo calcolati con l'equazione di Peng-Robinson e confronto con i valori forniti dall'equazione di Antoine.....	23
2.12	Costanti nell'equazione di Hankinson-Thomson.....	23
2.13	Densità del liquido saturo sperimentali e calcolate con l' equazione di Hankinson-Thomson e di Rackett.....	24
2.14	Proprietà critiche e massa molecolare del fluido R134a.....	39
3.1	Proprietà di R134a nel ciclo frigorifero.....	47
3.2	Proprietà di R1234yf nel ciclo frigorifero.....	47
3.3	Proprietà di R134a nel ciclo a pompa di calore.....	53
3.4	Proprietà di R1234yf nel ciclo a pompa di calore.....	53

Sommario

Nel presente lavoro di tesi vengono presentate le principali proprietà termodinamiche del fluido refrigerante R1234yf, sostanza derivata dall'idrocarburo propene mediante alogenazione e dunque appartenente alla categoria delle idrofluoro-olefine. Questo fluido è considerato uno dei possibili candidati alla sostituzione del refrigerante R134a per quanto riguarda gli impianti di condizionamento aria dei veicoli a motore, infatti quest'ultimo refrigerante è stato messo al bando dalla direttiva 2006/40 del Parlamento Europeo a causa del suo elevato contributo al riscaldamento globale, mentre il maggior pregio di R1234yf sta proprio nel suo ridotto contributo a questo fenomeno. Le principali proprietà termodinamiche che vengono analizzate e determinate sono la curva di saturazione, il Δh di evaporazione, i piani pressione-entalpia, temperatura-entropia e l'effetto frigorifero volumetrico, inoltre esse vengono confrontate con le corrispondenti proprietà di R134a in modo da evidenziare differenze e somiglianze tra i due fluidi. Nel presente lavoro viene anche effettuato un confronto in termini di prestazioni tra un ciclo che utilizza R1234yf e un analogo ciclo impiegante R134a sia in modalità raffrescamento sia in modalità pompa di calore. Il confronto delle proprietà termodinamiche mostra una certa somiglianza tra i due refrigeranti presi in considerazione, in termini di prestazioni si riscontra un leggero vantaggio per R134a, comunque si può affermare che R1234yf è adatto per una futura sostituzione di R134a.

Parole chiave: ODP, GWP, refrigerante, R1234yf, R134a, proprietà termodinamiche.

Abstract

This work presents the thermodynamic properties of the refrigerant R1234yf, considered a candidate for a future replacement of R134a in mobile air conditioners, infact this fluid has been prohibited by the European Parliament because of its large contribution to global warming. The main thermodynamic properties presented are the saturation pressure, the heat of vaporization, p-h and T-s diagrams and volumetric cooling capacity. These properties are also compared with those of R134a in order to evaluate differences and similarities existing between these refrigerants. In this work is also presented a comparison of the performances of R1234yf and R134a in a refrigeration and heat pump cycle. The comparison of thermodynamic properties and cycle performances shows the attractiveness of R1234yf as a potential replacement for R134a in automotive applications.

Key words: ODP, GWP, refrigerant, R1234yf, R134a, thermodynamic properties.

Introduzione

I fluidi frigoriferi utilizzati per il condizionamento degli ambienti e per la refrigerazione sono stati oggetto di diverse normative che hanno avuto lo scopo di bandire l'uso e la produzione di quei refrigeranti dannosi per l'ozono atmosferico e responsabili del cosiddetto effetto serra, in particolare i due protocolli che agiscono in tale direzione sono il Protocollo di Montreal e il Protocollo di Kyoto, il primo è stato redatto con lo scopo di bandire i gas responsabili del buco dell'ozono mentre il secondo ha lo scopo di ridurre le emissioni di gas serra per limitare il surriscaldamento del globo. In risposta al primo dei due protocolli citati il settore della produzione dei refrigeranti ha sviluppato nel corso degli anni fluidi alternativi, in particolare come risposta al bando dei clorofluorocarburi (CFC) e degli idroclorofluorocarburi (HCFC), dannosi per l'ozono, sono stati introdotti gli idrofluorocarburi (HFC). Per quanto riguarda il Protocollo di Kyoto, attualmente la maggior parte degli stati è impegnata nel cercare di ridurre le emissioni del principale gas ritenuto responsabile dell'effetto serra cioè l'anidride carbonica mentre vi è ancora poca attenzione per quel che riguarda altri gas serra, ad esempio i già citati HFC, infatti l'unico provvedimento preso in tal senso è stato attuato nel 2006 dall'Unione Europea e prevede la messa al bando dei refrigeranti utilizzati negli impianti di condizionamento aria dei veicoli a motore aventi un potenziale di riscaldamento globale (GWP) superiore a 150. Poiché 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 candidati a sostituirlo, tra i quali vi è R1234yf.

Capitolo 1

I protocolli internazionali e l'evoluzione dei fluidi frigoriferi

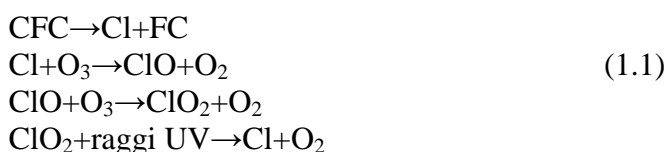
In questo capitolo vengono presentati i protocolli internazionali riguardanti i fluidi frigoriferi, vale a dire il Protocollo di Montreal, di Kyoto e la direttiva 2006/40 del Parlamento Europeo.

1.1 Il protocollo di Montreal

Il protocollo di Montreal è un trattato internazionale volto a ridurre la produzione e l'uso delle sostanze che minacciano lo strato di ozono, è stato firmato il 16 settembre 1987, è entrato in vigore il 1° gennaio 1989 ed è stato sottoposto a revisioni nel 1990, 1992, 1995 e 1999.

Il trattato prende in considerazione sette categorie di idrocarburi alogenati considerati responsabili del progressivo assottigliamento dello strato di ozono soprattutto in corrispondenza dell'Antartide e dell'Artide: per ognuna di queste categorie è previsto un piano di smaltimento e di limitazione della produzione con precise scadenze temporali.

I fluidi soggetti al protocollo appartengono alla categoria degli idrocarburi alogenati, si tratta cioè di molecole idrocarburiche a cui sono stati aggiunti atomi di alogeno (cloro e fluoro), in sostituzione di atomi di idrogeno. Sono proprio gli atomi di cloro contenuti nelle molecole di idrocarburi alogenati i responsabili della distruzione delle molecole di ozono, infatti il cloro reagisce con l'ozono secondo la seguente catena di reazioni



La prima reazione della catena porta alla formazione di un radicale monoatomico cloro, che in seguito reagisce con l'ozono, distruggendolo, e formando ossido di cloro che a sua volta si scinde: in tal modo il radicale cloro torna a disposizione alla fine della catena di reazioni e il ciclo può ricominciare. L'atomo di cloro contenuto negli idrocarburi alogenati (i cosiddetti clorofluorocarburi e idroclorofluorocarburi) è altamente stabile, infatti si stima che un singolo radicale possa trasformare in ossigeno ben 40000 molecole di

ozono. Il protocollo di Montreal ha dunque sancito la progressiva riduzione di impiego e produzione dei CFC e in seguito dei meno dannosi HCFC e ciò ha portato il settore della produzione di fluidi frigoriferi a cercare dei sostituti aventi, per quanto possibile, proprietà simili a quelle degli idrocarburi alogenati; questi fluidi appartengono a varie categorie, vi sono gli HFC, cioè gli idrofluorocarburi, sia monocomponenti che in miscela, le molecole idrocarburiche e infine l' ammoniac.

Per quantificare la dannosità di un determinato refrigerante nei confronti dell'ozono è stato introdotto un indice adimensionale, l'ODP (le lettere che formano il nome stanno per ozone depletion potential), che esprime la capacità della sostanza in questione di impoverire lo strato di ozono; si tratta di valori adimensionali, riferiti al valore unitario assunto per il refrigerante R-11. La seguente tabella mostra i valori di ODP per alcuni fluidi frigoriferi.

Tabella 1.1. Valori di ODP per alcuni refrigeranti

Sostanza	tipologia	ODP
R-11	CFC	1
R-12	CFC	1
R-114	CFC	0,8
R-22	HCFC	0,055
R-134a	HFC	0
R-152a	HFC	0
NH ₃	naturale	0

1.2 Il protocollo di Kyoto

I fluidi frigoriferi, oltre ad essere stati il principale oggetto del protocollo di Montreal, sono stati menzionati anche nel protocollo di Kyoto come gas responsabili del surriscaldamento globale (gas serra). Questo trattato internazionale, sottoscritto l'11 dicembre 1997 da più di 160 paesi ed entrato in vigore il 16 febbraio 2005, obbliga i firmatari a ridurre le proprie emissioni di gas serra almeno del 5% rispetto ai livelli registrati nel 1990, considerato anno base, nel periodo 2008-2012. Il protocollo affronta dunque il problema del surriscaldamento globale (o effetto serra) in merito al quale vi è un acceso dibattito a livello scientifico, infatti la tesi in base alla quale sarebbero le emissioni di gas serra di origine antropica a provocare un aumento della temperatura media della superficie terrestre è ancora lontana dall'essere dimostrata e ci sono evidenze che addirittura la negano e i modelli matematici per la previsione della temperatura sono molto incerti e legati a troppe variabili. In questa trattazione non ci si occuperà di questo dibattito né tantomeno dell'utilità del protocollo di Kyoto per il conseguimento dell'obiettivo ma ci si limiterà a discutere dei meccanismi che regolano il protocollo e le conseguenze

che esso ha sui fluidi frigoriferi. Per consentire la diminuzione di emissioni al minor costo possibile il protocollo introduce dei meccanismi flessibili: questi accorgimenti sono essenzialmente tre e sono chiamati joint implementation, clean development mechanism e emission trading. Il primo meccanismo consente ai paesi industrializzati e ad economia in transizione di realizzare progetti per la riduzione delle emissioni di gas-serra in un altro paese dello stesso gruppo e di utilizzare i crediti derivanti congiuntamente con il paese ospite, mentre il secondo permette agli stessi paesi sopracitati di realizzare progetti nei paesi in via di sviluppo, che producano benefici ambientali in termini di riduzione delle emissioni di gas-serra e di sviluppo economico e sociale dei paesi ospiti e nello stesso tempo generino crediti di emissione per i paesi che promuovono gli interventi. I paesi promotori di questi interventi possono utilizzare i crediti di emissione acquisiti per rispettare i propri obiettivi di emissione. L'ultimo meccanismo flessibile introdotto dal protocollo si chiama emission trading e consente lo scambio di crediti di emissione tra paesi industrializzati e ad economia in transizione; un paese che abbia conseguito una diminuzione delle proprie emissioni di gas serra superiore al proprio obiettivo può così cedere tali crediti a un paese che, al contrario, non sia stato in grado di rispettare i propri impegni di riduzione delle emissioni di gas-serra. In tal modo viene a crearsi un vero e proprio mercato che ha per oggetto le quote di emissioni in cui il prezzo di compravendita di queste ultime segue la legge della domanda e dell'offerta.

Il protocollo di Kyoto oltre a stabilire le quote di emissione per ciascun stato aderente e implementare i meccanismi flessibili fornisce un elenco dei gas serra di origine antropica: essi sono l'anidride carbonica, il metano, l'ossido di azoto, gli idrofluorocarburi (HFC), i perfluorocarburi (PFC) e l'esafluoruro di zolfo. L'anidride carbonica e l'ossido di azoto sono originati principalmente dalla combustione di sostanze fossili, il metano proviene sia da fonti naturali che antropiche, queste ultime comprendono l'attività mineraria, lo sfruttamento dei combustibili fossili, l'allevamento del bestiame e le discariche. Gli idrofluorocarburi, già citati a proposito del protocollo di Montreal, sono utilizzati come fluidi frigoriferi e quindi riguardano più da vicino la nostra trattazione, l'esafluoruro di zolfo è utilizzato nell'industria elettronica ed infine i perfluorocarburi vengono usati anch'essi nel settore elettronico e per la produzione dell'alluminio. Come è intuibile, la maggior parte delle emissioni di gas serra è rappresentata dall'anidride carbonica, mentre i restanti gas hanno una percentuale inferiore, questa ripartizione è raffigurata nel seguente grafico.

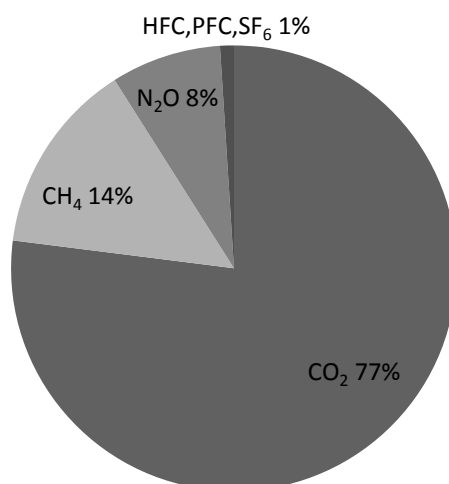


Fig. 1.1 Emissioni mondiali di gas serra suddivise per tipologia

Osservando il grafico di fig 1.1 ci si può domandare perché il protocollo si occupi anche di gas le cui emissioni in termini percentuali sono poco significative, come gli HFC, i PFC e l'esafluoruro di zolfo: ciò è dovuto al fatto che questi gas esercitano una influenza molto maggiore rispetto all'anidride carbonica per quanto riguarda il riscaldamento globale, infatti alcuni gas alogenati provocano un effetto fino a 13000 volte superiore a quello dell'anidride carbonica dovuto alla forma asimmetrica della molecola e alla lunga vita atmosferica. Per quantificare il diverso contributo di una sostanza al riscaldamento globale è stato introdotto un parametro adimensionale denominato GWP (global warming potential), i cui valori sono riferiti a quello dell'anidride carbonica, assunto unitario. Il valore del GWP per un certo gas dipende dall'efficacia con cui la molecola assorbe e riemette oppure riflette la radiazione infrarossa proveniente dalla terra e dal tempo di permanenza in atmosfera, la seguente tabella fornisce i valori del GWP per i gas serra menzionati nel protocollo di Kyoto per un orizzonte temporale di 100 anni ed è evidente il forte contributo dato dagli idrofluorocarburi e dai perfluorocarburi.

Tabella 1.2. GWP e vita atmosferica per alcuni gas serra

sostanza	Vita atmosferica (anni)	GWP
CO ₂	50-200	1
CH ₄	9-15	21
N ₂ O	120	310
HFC-23	264	11700
HFC-134a	14,6	1400
HFC-152a	1,5	140
C ₂ F ₆	10000	9200
SF ₆	3200	23900

1.3 La direttiva 2006/40 del Parlamento Europeo

L'Unione Europea, per rispettare gli impegni presi con il protocollo di Kyoto deve diminuire le emissioni di CO₂ e degli altri gas serra, tra cui ci sono gli HFC. La direttiva 2006/40 [1] agisce proprio in tal senso, infatti essa vieta l'utilizzo di gas per il condizionamento d'aria dei veicoli a motore aventi GWP superiore a 150 a partire dal 1° gennaio 2011 per i nuovi modelli di auto e per tutti i veicoli nuovi dal 1° gennaio 2017, inoltre essa stabilisce dei limiti per le emissioni di gas aventi GWP superiore a 150 provenienti dagli impianti di condizionamento dei veicoli. Tali limiti sono di 40 grammi l'anno per un sistema ad evaporatore unico e di 60 grammi per un sistema a doppio evaporatore. Attualmente il fluido maggiormente utilizzato per il condizionamento dei veicoli è R134a, appartenente alla categoria degli HFC; questo gas ha un GWP molto elevato, pari a 1400, e le sue emissioni sono rilevanti, infatti esse provengono dalle perdite che si verificano negli impianti di condizionamento, piuttosto frequenti, e dai veicoli destinati alla rottamazione. Poiché R134a ha un GWP maggiore di 150 è stato messo al bando dalla direttiva sopracitata e ciò sta spingendo l'industria automobilistica a ricercare dei fluidi alternativi in grado di soddisfare le nuove richieste legislative: uno dei possibili candidati a rimpiazzare R134a è R1234yf, un fluido appartenente alla categoria delle olefine alogenate che è proprio l'oggetto della presente trattazione.

1.4 L'evoluzione dei fluidi frigoriferi

Come si è visto, i fluidi frigoriferi sono stati oggetto di una serie di normative che ne hanno determinato un progressivo cambiamento ed evoluzione per rispondere alle direttive via via più stringenti che venivano imposte; l'oggetto di

questo paragrafo è quello di rivedere brevemente la storia dei fluidi frigoriferi, partendo dalla loro nascita, all'inizio dell'800, fino ai giorni nostri.

Si possono individuare quattro generazioni di fluidi frigoriferi, ognuna caratterizzata da diverse caratteristiche. La prima generazione di fluidi frigoriferi ha ricoperto il periodo che va dal 1830 circa fino agli anni 30 del secolo scorso e ad essa appartengono vari tipi di solventi e altri fluidi volatili, pressochè tutti questi fluidi erano infiammabili, tossici e alcuni anche molto reattivi; si pensi che in questo periodo il propano era considerato il refrigerante più sicuro. Negli anni 20 del secolo scorso Willis H. Carrier e R.W. Waterfill condussero la prima documentata e sistematica ricerca di un fluido per applicazioni frigorifere e scelsero il dicloroetano (R-1130), per macchine con compressore centrifugo. La seconda generazione di refrigeranti (dagli anni 30 fino al 1990 circa) fu caratterizzata dall'affermazione degli idrocarburi alogenati a causa della loro maggior sicurezza e durata; all'inizio degli anni 30 Thomas Midgley, Albert Henne e Robert McNary, partendo dalla tavola periodica, eliminarono gli elementi con insufficiente volatilità e in seguito quelli presenti in composti tossici o instabili così come i gas inerti a causa del basso punto di ebollizione. Rimasero otto elementi, vale a dire il carbonio, l'azoto, l'ossigeno, lo zolfo, l'idrogeno, il fluoro, il cloro e il bromo; inoltre essi notarono che tutti i refrigeranti conosciuti contenevano sette di questi elementi tranne il fluoro e che la presenza di cloro e fluoro nelle molecole idrocarburiche influenzava il punto di ebollizione, l'infiammabilità e la tossicità. Nel 1931 iniziò la produzione industriale dell'R-12 e l'anno successivo dell'R-11, entrambi appartenenti alla categoria dei CFC, mentre dagli anni 50 si affermarono gli HCFC per i condizionatori e le pompe di calore di piccola taglia per uso residenziale e commerciale. La terza generazione di refrigeranti (dal 1990 fino ad oggi) si caratterizza per la protezione dell'ozono e si è affermata in risposta alle direttive del protocollo di Montreal del 1987: ad essa appartengono gli idrocarburi, l'ammoniaca, l'anidride carbonica (i cosiddetti refrigeranti naturali) e gli HFC. La quarta generazione di refrigeranti deve in realtà ancora emergere, infatti si prevede che dai prossimi anni si affermeranno nuovi fluidi aventi come principale requisito un GWP molto basso in risposta alle direttive del Protocollo di Kyoto; i possibili candidati appartengono alla già citata categoria dei refrigeranti naturali, già utilizzati in alcune applicazioni, ma vi sono anche gli HFC con un basso GWP (ad esempio R-32, R-152a) ed infine refrigeranti sintetici appartenenti alla categoria delle olefine alogenate, tra cui vi è R-1234yf. Per tutti questi fluidi esistono interrogativi riguardanti la compatibilità con i lubrificanti e i materiali, la tossicità, l'infiammabilità, la corrosività e l'efficienza energetica che rendono necessaria un'accurata analisi delle proprietà dei vari fluidi per verificare se essi saranno effettivamente utilizzabili in futuro.

Capitolo 2

Proprietà termodinamiche del fluido R1234yf

Tra i vari fluidi frigoriferi aventi un limitato GWP candidati a sostituire R134a negli impianti di condizionamento aria per veicoli vi è R1234yf, fluido sintetico ricavato dal propene (o propilene) ed appartenente alla categoria delle idrofluoro-olefine. Esso presenta, in quanto derivato dal propilene, un doppio legame carbonio-carbonio e quattro atomi di fluoro che hanno sostituito alcuni atomi di idrogeno. Poiché questo fluido è da poco stato introdotto è necessario determinarne le principali proprietà termodinamiche, ed è proprio questo lo scopo del presente capitolo.

2.1 Proprietà fondamentali

2.1.1 Nomenclatura

La composizione chimica del refrigerante può essere ricavata seguendo le regole utilizzate per definire la nomenclatura dei fluidi frigoriferi (Ashrae std. 34 o ISO 871), per cui il primo numero di cui è composto il nome partendo da destra è pari agli atomi di fluoro presenti nella molecola, il secondo è di un'unità superiore agli atomi di idrogeno mentre il terzo è di un'unità inferiore agli atomi di carbonio ed infine l'ultimo numero indica quanti doppi legami carbonio-carbonio sono presenti. Nel nostro caso queste informazioni non sono sufficienti per caratterizzare completamente la molecola, infatti esistono ben sette molecole aventi questa composizione (isomeri) e diversa struttura, pertanto la prima lettera partendo da sinistra indica l'atomo a cui è legato il carbonio centrale, fluoro nel caso in esame, mentre la seconda lettera indica la composizione del gruppo legato, con doppio legame, al carbonio centrale. In base a queste regole sono presenti quattro molecole di fluoro, tre di carbonio e due di idrogeno disposte nella seguente formula chimica: $\text{CF}_3\text{-CF}=\text{CH}_2$.

2.1.2 ODP, GWP, infiammabilità e tossicità

Le prime proprietà da definire quando ci si occupa di un fluido frigorifero da poco proposto sono l'ODP, il GWP, l'infiammabilità, e la tossicità; in particolare l'infiammabilità e la tossicità sono molto importanti, non solo per questioni legate alla sicurezza ma anche perché sarebbe inutile essere in possesso di un fluido con ottime proprietà termodinamiche che garantiscono una elevata efficienza caratterizzato però da una elevata infiammabilità e tossicità

che ne impediscono di fatto un uso sicuro su larga scala come può essere ad esempio negli impianti di condizionamento aria per veicoli. Per prima cosa l'ODP del R1234yf è pari a zero, valore in accordo con le direttive del protocollo di Montreal, la vita atmosferica è molto breve, di soli 11 giorni e come conseguenza di ciò il GWP ha un valore di 4 su una scala temporale di 100 anni, dunque estremamente basso. Per caratterizzare le proprietà di infiammabilità del fluido oggetto della nostra trattazione è necessario determinarne i limiti di infiammabilità, l'energia minima di accensione e la velocità di fiamma con metodi sperimentali standardizzati su cui per brevità non ci si sofferma, riportando solo i risultati ottenuti da Takizawa et al. [2]. I limiti di infiammabilità inferiore e superiore in aria ad una temperatura di 23°C con un'umidità relativa del 50% sono rispettivamente $5,5\pm 0,2\%$ e $13,3\pm 0,6\%$ in volume; l'energia minima di accensione assume valori diversi a seconda della trattazione a cui si fa riferimento, comunque si può ritenere maggiore di 1000 mJ, dunque un valore piuttosto elevato mentre il calore di combustione è di circa 10250 kJ/kg. Infine la massima velocità di fiamma è pari a $1,2\pm 0,3$ cm/s, valore determinato utilizzando ancora tecniche sperimentali. Sulla base di questi risultati è possibile collocare il refrigerante in una delle quattro classi di infiammabilità proposte dall'ISO che si ricordano qui di seguito:

- Classe 3: refrigeranti che hanno un potere calorifico maggiore di 19000 kJ/kg o un limite inferiore di infiammabilità (LFL) minore del 3,5% in volume.
- Classe 2: refrigeranti aventi un PCI < 19000 kJ/kg e LFL > 3,5%
- Sottoclasse 2L: refrigeranti appartenenti alla classe 2 aventi una velocità di fiamma massima minore di 10 cm/s.
- Classe 1: refrigeranti non infiammabili.

In base a questa classificazione il refrigerante oggetto della trattazione si colloca nella sottoclasse 2L, mentre si ricorda che R134a appartiene alla classe 1.

Un altro parametro importante per un refrigerante è la tossicità, simboleggiata da una lettera (A per i refrigeranti poco o per nulla tossici, B per quelli ad elevata tossicità); R1234yf, così come R134a, appartiene alla categoria rappresentata dalla lettera A. È possibile riassumere in tabella 2.1 le proprietà elencate precedentemente in modo da avere un quadro riassuntivo.

Tabella 2.1. Proprietà di infiammabilità, ODP, GWP e vita atmosferica di R1234yf

ODP	0
GWP (orizzonte temporale di 100 anni)	4
Vita atmosferica (giorni)	11
Limiti di infiammabilità (% in volume)	5,5 - 13,3
Calore di combustione (kJ/kg)	10250
Energia minima di accensione (mJ)	>1000
Massima velocità di fiamma (cm/s)	1,2
Classe di tossicità	A

Dalla tabella si può notare il basso impatto ambientale in termini di ODP e GWP, in particolare il GWP è molto minore rispetto a quello di R134a che è di 1400; inoltre, nonostante il fluido sia infiammabile, l'elevata energia di accensione e la bassa velocità di fiamma lo rendono adatto per applicazioni in ambito automobilistico.

2.1.3 Proprietà critiche

Quando ci si occupa di definire le proprietà termodinamiche di un dato fluido, il primo passo è quello di determinarne i parametri critici, cioè pressione, temperatura e densità critiche, in quanto essi sono di estrema importanza quando si utilizza un' equazione di stato per definire le proprietà del fluido. La via migliore per determinare questi parametri è quella sperimentale, si devono cioè compiere misurazioni di densità, temperatura e pressione in corrispondenza di vari punti di saturazione in modo da ottenere una serie di dati che rappresentano la curva di co-esistenza della fase liquida con la fase vapore in prossimità del punto critico: da questa curva sperimentale è possibile ricavare i valori della temperatura e della pressione critica tramite un' interpolazione. I dati sperimentali disponibili sono stati ottenuti da Tanaka e Higashi [3] e sono illustrati nella tabella 2.2.

Tabella 2.2. Risultati sperimentali delle densità e temperature di saturazione in prossimità del punto critico [3].

T (K)	ρ (kg/m ³)	T (K)	ρ (kg/m ³)
356,007	195,5	367,85	437,6
359,494	221,3	367,848	478,3
361,584	247,3	367,847	484,3
364,294	279,9	367,81	529,4
364,83	299,1	367,596	553,6
365,758	312,8	367,294	577,9
366,398	326,5	366,607	612,7
366,843	345,9	364,802	669,9
367,008	354,1	360,603	731,4
367,257	378,4	356,595	775,6
367,739	413,1	348,047	848,2

I valori di temperatura e densità della tabella 2.2 sono anche riportati nel seguente grafico, da cui è possibile stimare il valore della densità e della temperatura critica, infatti tali valori rappresentano il punto di massimo della curva nel piano T- ρ definita dai valori sperimentali

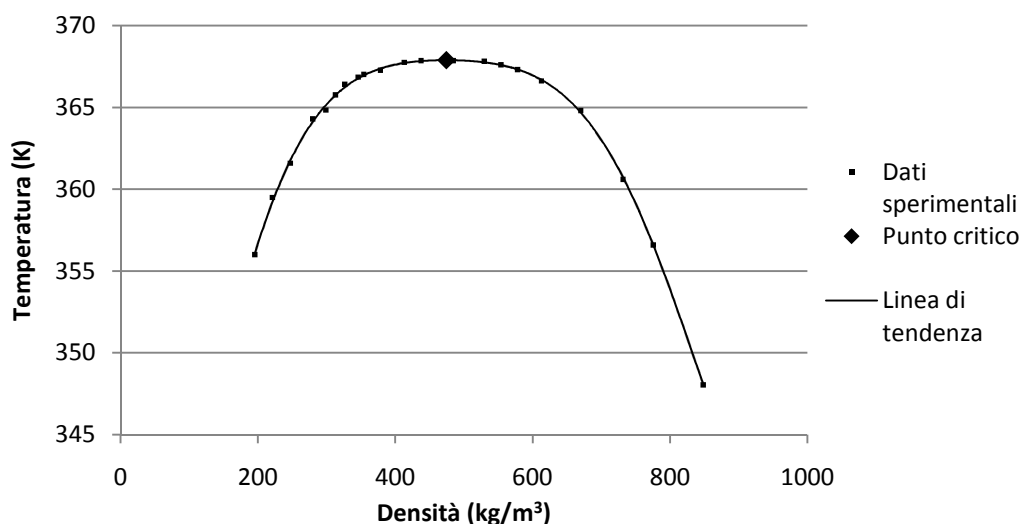


Fig 2.1. Densità e temperature di saturazione in prossimità del punto critico

Per ottenere i valori di temperatura e densità critica partendo dal grafico di fig.2.1 è necessario tracciare la curva che meglio approssima i dati sperimentali dal punto di vista dei minimi quadrati e calcolarne il punto di massimo; si è scelta una funzione polinomiale di grado 6 avente i coefficienti riportati in

tabella 2.3, ponendo a zero la sua derivata si ottiene che la densità critica è pari a $474,2 \text{ kg/m}^3$ a cui corrisponde una temperatura critica di $367,88 \text{ K}$.

Tabella 2.3. Coefficienti del polinomio di grado 6 che approssima i dati sperimentali

a	b	c	d	e	f	g
309,73	0,298	$1,26 \cdot 10^{-4}$	$-3,78 \cdot 10^{-6}$	$9,66 \cdot 10^{-9}$	$-9,95 \cdot 10^{-12}$	$3,69 \cdot 10^{-15}$

Per quanto riguarda la pressione critica, essa può essere ricavata applicando l'equazione di stato per un fluido reale che si trova al punto critico scritta nella seguente formulazione

$$P_c = z_c \cdot \rho_c \cdot R \cdot T_c \quad (2.1)$$

L'unico termine incognito nel secondo membro della (2.1) è il fattore di comprimibilità, tuttavia esso, secondo il principio degli stati corrispondenti, assume all'incirca il medesimo valore per tutti i fluidi; nel nostro caso adottiamo il valore di 0,26, uguale a quello del refrigerante R134a, ottenendo così una pressione critica di $3306,8 \text{ kPa}$. La seguente tabella riassume le proprietà critiche e mostra anche la massa molecolare del fluido R1234yf

Tabella 2.4. Parametri critici e massa molecolare di R1234yf

Massa molecolare (g/mol)	114,02
Temperatura critica (K)	367,88
Densità critica (kg/m^3)	474,2
Pressione critica (kPa)	3306,8

È opportuno confrontare i valori riportati in tab.2.4 con quelli ottenuti da Tanaka et al. [3] utilizzando un procedimento sperimentale, riportati in tab.2.5

Tabella 2.5. Parametri critici per R1234yf secondo Tanaka [3].

Temperatura critica (K)	$367,85 \pm 0,01$
Densità critica (kg/m^3)	478 ± 3
Pressione critica (kPa)	3382 ± 3

Dal confronto dei dati si nota che i valori ottenuti seguendo il procedimento sopra indicato non differiscono di molto rispetto a quelli che riporta Tanaka, soprattutto nei riguardi della temperatura e della densità critica mentre vi è uno scostamento più marcato per quanto concerne la pressione critica; comunque nel prosieguo della trattazione si utilizzeranno i dati di tab.2.5, sicuramente più precisi e affidabili.

2.2 Curva di saturazione

Il passo successivo nella determinazione delle proprietà termodinamiche del fluido è determinare il legame tra temperatura e pressione di saturazione, cioè la curva che fornisce la tensione di vapore in funzione della temperatura: per farlo è necessario ricorrere anche qui a dati sperimentali presenti in letteratura, in particolare faremo riferimento ancora ai dati di Tanaka e Higashi [3] riportati nella seguente tabella, che mostra i valori della tensione di vapore in un range di temperatura tra 310 K e 360 K.

Tabella 2.6. Valori sperimentali della tensione di vapore [3]

T (K)	P (kPa)	T (K)	P (kPa)
310	939,7	340	1913,9
315	1069	345	2128,8
320	1210,3	350	2363,3
325	1362,6	355	2617
330	1530,8	360	2893,8
335	1714		

Questo set di dati sperimentali può essere utilizzato per ricavare il legame tra temperatura e pressione di saturazione scegliendo un'espressione analitica tra le molte presenti in letteratura, ad esempio l'equazione di Wagner oppure l'equazione di Antoine. Nel presente lavoro si è scelto di utilizzare la classica equazione di Antoine che, pur avendo una forma analitica più semplice rispetto a quella di Wagner, è in grado anch'essa di interpretare fedelmente i dati sperimentali, come si vedrà in seguito. L'equazione di Antoine ha la seguente espressione

$$\ln(P_{\text{vap}}) = A - B/(T + C) \quad (2.2)$$

in cui A, B e C sono costanti diverse per ogni fluido determinabili, utilizzando i dati di tab. 2.6, con il metodo dei minimi quadrati: applicando questo metodo si ottengono i seguenti valori per le tre costanti

Tabella 2.7. Valori delle costanti dell'equazione di Antoine

A	B (K)	C (K)
14,78294532	2403,734621	-7,28613

Essendo nota la relazione analitica tra temperatura e pressione di saturazione, è opportuno confrontare i valori di pressione forniti dall'equazione di Antoine con quelli sperimentali, in modo da stabilire l'entità degli errori commessi e

verificare la bontà dell' approssimazione fatta con l' equazione di Antoine. Il seguente grafico mostra l' andamento della tensione di vapore calcolato con l'equazione di Antoine in funzione della temperatura di saturazione in un intervallo di temperatura compreso tra -5°C e 90°C

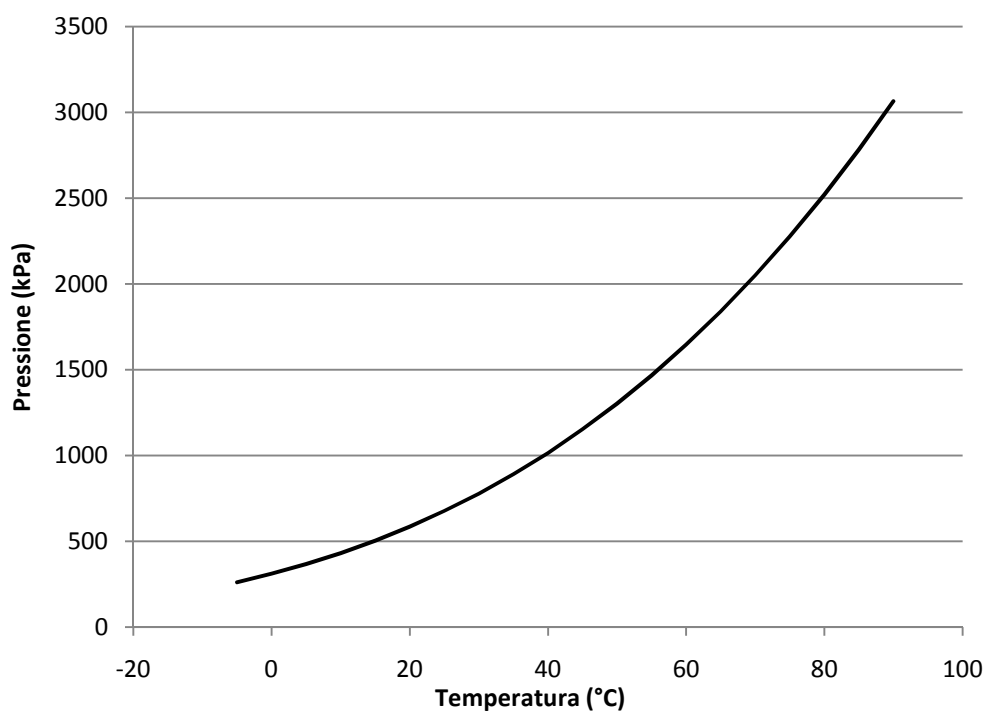


Figura 2.2. Tensione di vapore in funzione della temperatura per R1234yf

Gli errori relativi commessi rispetto ai dati sperimentali sono diagrammati nel seguente grafico

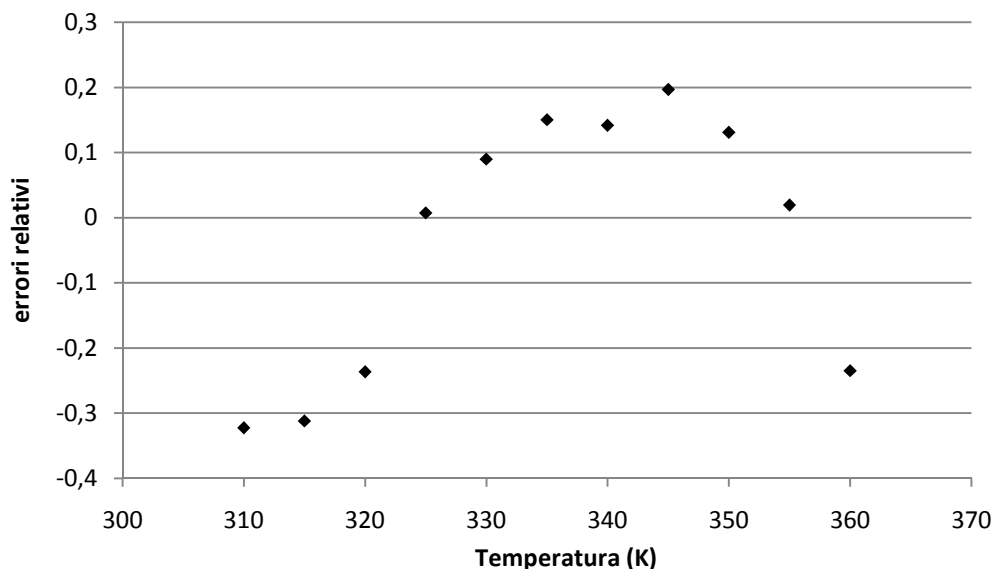


Figura 2.3. Errori relativi commessi nel calcolo della pressione di saturazione rispetto ai valori sperimentali

Osservando la fig. 2.3 si può notare che gli scostamenti dei valori calcolati con l'equazione di Antoine rispetto ai dati sperimentali sono molto piccoli in termini percentuali, infatti solo in due casi essi superano lo 0,3% in valore assoluto e si mantengono al di sotto dello 0,2% in quasi tutti i restanti punti, quindi si può affermare che l'equazione di Antoine approssima in maniera soddisfacente i dati sperimentali. Data l'importanza dell'argomento, i valori di pressione forniti dall'equazione di Antoine sono confrontati con quelli forniti dal software Refprop e anche con i risultati dei calcoli svolti da Tanaka et al. [4] sia in termini assoluti che in termini di scostamenti relativi in modo da avere un'ulteriore conferma della bontà o meno della trattazione. La tabella 2.8 mostra l'andamento della tensione di vapore prevista dai tre modelli mentre gli scostamenti relativi dei calcoli dai valori forniti da Refprop e da Tanaka e dei valori di Refprop rispetto ai dati di Tanaka sono riportati nella figura 2.4

Tab. 2.8. Pressione di saturazione ottenuta applicando l'equazione di Antoine, utilizzando Refprop e secondo la trattazione di Tanaka [4].

T (°C)	P _{calcolata} (kPa)	P _{Refprop} (kPa)	P _{Tanaka} (kPa)
-5	262,0	265,9	265
0	311,6	316,1	315
5	368,2	373,2	372
10	432,4	437,8	436
15	505,0	510,5	509
20	586,6	591,9	590
25	677,8	682,7	681
30	779,4	783,6	782
35	892,0	895,2	893
40	1016,5	1018,4	1017
45	1153,4	1153,7	1152
50	1303,6	1302,1	1301
55	1467,8	1464,4	1464
60	1646,6	1641,4	1641
65	1840,7	1834,2	1835
70	2051,0	2043,9	2046
75	2278,0	2271,6	2275
80	2522,5	2518,9	2524
85	2785,1	2787,5	2794
90	3066,5	3080,2	3090

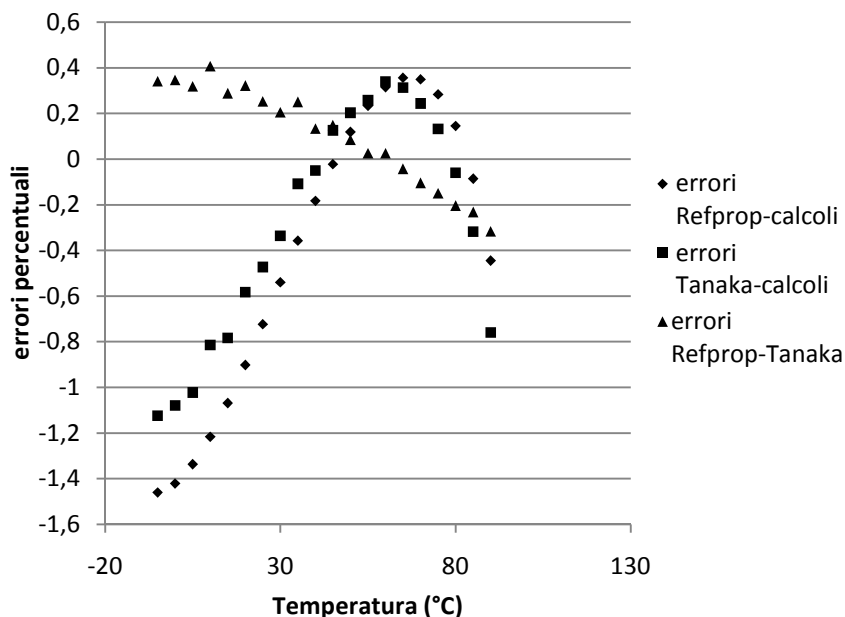


Figura 2.4. Errori relativi commessi nel calcolo della pressione di saturazione e scostamento dei dati di Refprop rispetto a quelli di Tanaka

La fig. 2.4 mostra che gli errori commessi utilizzando l'equazione di Antoine sono abbastanza esigui, in particolare essi non superano l'1,2% in valore assoluto nel confronto con i dati di Tanaka mentre sono leggermente maggiori, per quanto riguarda le temperature più basse, nel confronto con i dati forniti da Refprop; in ambedue i confronti è interessante notare come l'andamento degli errori sia il medesimo, con un forte aumento avvicinandosi alla temperatura critica. Per quanto riguarda il confronto tra i valori forniti da Refprop e i dati di Tanaka, si notano errori più esigui rispetto ai precedenti, segno che vi è un buon accordo tra questi due set di valori.

2.3 Calore specifico del gas perfetto

Una grandezza importante nella definizione delle proprietà termodinamiche di un qualsiasi fluido è il calore specifico del gas perfetto, infatti dalla sua conoscenza è possibile ricavare l'andamento del calore specifico del gas reale e la variazione entalpica tra due stati termodinamici. Come è noto, esistono due differenti forme di calore specifico, a volume e a pressione costante, entrambi sono dipendenti dalla temperatura a cui si trova il gas secondo formule polinomiali e assumono valori via via più grandi, in termini molari, con l'aumentare della complessità molecolare. Il valore del calore specifico per un determinato gas dipende dal

numero di gradi di libertà di traslazione, rotazione e vibrazione della molecola e più la molecola è complessa maggiore sarà il contributo della vibrazione. Per tener conto di ciò è necessario calcolare le frequenze proprie di vibrazione della molecola con metodi spettroscopici che esulano dai nostri obiettivi sia per complessità che per mole di calcolo necessaria, per cui si fa riferimento ai risultati dei calcoli svolti da Hulse et al. [5] riportati in tab.2.9 e che sono stati ottenuti usando un metodo simile a quello citato.

Tabella 2.9. Calore specifico ideale a pressione costante per R1234yf [5]

Temperatura (°C)	Calore specifico (kJ/kgK)	Temperatura (°C)	Calore specifico (kJ/kgK)
-60	712,1	150	1117
-30	781,2	180	1159
0	847,1	210	1197
30	909,3	240	1233
60	967,3	270	1265
90	1021	300	1295
120	1071		

Essendo noti i valori del c_p in un range di temperatura molto ampio è possibile ricavare i coefficienti del polinomio che approssima meglio i dati imponendo che gli scostamenti dei valori di tab.2.9 rispetto a quelli forniti dal polinomio siano minimi. Il polinomio è di grado 5, si veda la (2.3) e la temperatura è espressa in Kelvin.

$$c_p(T) = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^3 + e \cdot T^4 + f \cdot T^5 \quad (2.3)$$

I coefficienti del polinomio ottenuti con il procedimento indicato prima sono riportati in tab. 2.10

Tabella 2.10. Coefficienti del polinomio di grado 5 che fornisce il calore specifico in funzione di T

a	b	c	d	e	f
38,926	4,368	$-8,78 \cdot 10^{-3}$	$2,02 \cdot 10^{-5}$	$-2,99 \cdot 10^{-8}$	$1,74 \cdot 10^{-11}$

2.3 Equazione di stato

La curva di saturazione e i parametri critici sono stati determinati, il passo successivo nella definizione delle proprietà termodinamiche è quello di individuare un'equazione di stato che interpreti in modo sufficientemente corretto i dati sperimentali a nostra disposizione (che in realtà sono piuttosto

limitati) e fornisca risultati compatibili con i valori forniti da Refprop. Com'è noto l'equazione di stato fornisce un legame analitico tra tre variabili, pressione, temperatura e volume specifico o densità e permette quindi di conoscere il comportamento volumetrico di un certo fluido nel campo di validità dell'equazione. Partendo dalla nota equazione dei gas perfetti, sono molte le formulazioni proposte successivamente con l'intento di descrivere accuratamente il comportamento dei gas anche in condizioni lontane dall'idealità; tra le varie formulazioni si è scelta l'equazione di Peng-Robinson (1976) per descrivere il comportamento della fase vapore, l'equazione di Rackett per il liquido saturo e il modello di Aalto e Keskinen per caratterizzare il liquido sottoraffreddato. L'equazione di Peng-Robinson ha la seguente formulazione:

$$P = R \cdot T / (v - b) - a \cdot \alpha(T) / (v^2 + 2b \cdot v - b^2) \quad (2.4)$$

$$a = 0,45724 \cdot R^2 \cdot T_c^2 / P_c \quad (2.5)$$

$$b = 0,0778 \cdot R \cdot T_c / P_c \quad (2.6)$$

$$\alpha(T) = (1 + (0,37464 + 1,54226 \cdot \omega - 0,26992 \cdot \omega^2) \cdot (1 - T_r^{0,5})) \quad (2.7)$$

$$T_r = T / T_c \quad (2.8)$$

Nella (2.4) v è il volume specifico espresso in termini molari mentre nella (2.7) ω è il fattore acentrico. Per utilizzare questa equazione si è in possesso di tutti i parametri necessari fuorchè uno, il fattore acentrico, che è funzione della forma e della simmetria della molecola; tuttavia esso è facilmente calcolabile con la relazione (2.9)

$$\omega = -\text{Log}(P_s/P_c)_{T_r=0,7} - 1 \quad (2.9)$$

Per utilizzare la relazione (2.9) è sufficiente conoscere la pressione di saturazione ad una temperatura ridotta di 0,7; in base a ciò il valore di ω è di 0,2808, adottando per la pressione critica il valore di 3382 kPa e calcolando P_s con la relazione di Antoine. Applicando la stessa formula, Tanaka ottiene un valore di 0,28 [3], molto vicino a quello appena riportato; nella successiva trattazione verrà usato tuttavia il valore ottenuto da Tanaka. Per verificare se l'equazione di Peng-Robinson è adatta per descrivere il comportamento della fase vapore si utilizzano i valori di temperatura e densità sperimentali già presentati per il calcolo delle proprietà critiche all'interno della stessa ottenendo così un valore di pressione che verrà confrontato con quello fornito dall'equazione di Antoine in corrispondenza della medesima temperatura. La

tabella seguente mostra i risultati dei calcoli e gli scostamenti relativi con la pressione calcolata con la relazione di Antoine.

Tabella 2.11. Valori della pressione del vapor saturo calcolati con l'equazione di Peng-Robinson e confronto con i valori forniti dall'equazione di Antoine

T (K)	ρ (kg/m ³)	P _{Antoine} (kPa)	P _{Peng-Robinson} (kPa)	errore %
356,007	195,5	2670,29	2662,73	-0,283
359,494	221,3	2858,88	2852,50	-0,223
364,294	279,9	3133,62	3150,59	0,542
365,758	312,8	3220,98	3249,81	0,895
367,257	378,4	3312,19	3346,94	1,049

Questi risultati, pur essendo i dati sperimentali esigui e in un ristretto intervallo di temperatura, mostrano che l'equazione di Peng-Robinson interpreta bene il comportamento del vapor saturo, infatti gli errori relativi superano solo in un caso il punto percentuale.

Per quanto riguarda la fase liquida, i dati a disposizione sono più abbondanti e compresi in un intervallo di temperatura più ampio, infatti Hulse et al. [5] hanno misurato la densità del liquido saturo tra -8°C e 92°C; anche in questo caso si deve utilizzare un'equazione di stato per interpretare i dati e sono adottate e confrontate due diverse formulazioni per poi scegliere quella migliore. Le due equazioni scelte sono quella di Hankinson-Thomson e quella di Rackett, entrambe sviluppate per il calcolo del volume specifico di liquidi saturi; la prima ha la seguente formulazione

$$v_s/v_c = v_R^{(0)} \cdot (1 - \omega \cdot v_R^{(\delta)}) \quad (2.10)$$

$$v_R^{(0)} = 1 + a \cdot (1 - T_r)^{1/3} \quad (2.11)$$

$$v_R^{(\delta)} = (e + f \cdot T_r + g \cdot T_r^2 + h \cdot T_r^3) / (T_r - 1,00001) \quad (2.12)$$

in cui i volumi specifici sono espressi in termini molari, mentre le costanti sono riportate di seguito

Tabella 2.12. Costanti nell'equazione di Hankinson-Thomson

a	b	c	d	e	f	g	h
-1,528	1,439	-0,814	0,1904	-0,296	0,3869	-0,0427	-0,048

L'equazione di Rackett ha la seguente espressione, molto più semplice

$$v = R \cdot T_c / P_c \cdot z_c^{(1 + (1 - Tr)^{2/7})} \quad (2.13)$$

Per stabilire quale delle due equazioni è la migliore si procede analogamente a quanto fatto con l'equazione di Peng-Robinson: si utilizzano i valori sperimentali di temperatura all'interno delle equazioni ottenendo così i corrispondenti volumi specifici che verranno confrontati con i valori sperimentali della densità. La tabella 2.13 riporta i risultati sperimentali e i valori della densità ottenuti con le due equazioni, con i relativi scarti percentuali

Tabella 2.13. Densità del liquido saturo sperimentali [5] e calcolate con l'equazione di Hankinson-Thomson e di Rackett.

T (°C)	$\rho_{\text{Sperimentale}}$ (kg/m ³)	ρ_{HT} (kg/m ³)	ρ_{Rackett} (kg/m ³)	errori % HT	errori % Rackett
-8,06	1200,4	1198,38	1206,18	-0,168	0,481
22,69	1100	1098	1103	-0,182	0,273
47,94	999,8	998,64	1000,99	-0,116	0,119
67,45	899,6	900,27	900,61	0,075	0,112
74,94	849,6	852,27	851,92	0,315	0,273
81,27	799,6	802,90	802,01	0,413	0,302
86,13	749,5	754,85	753,55	0,714	0,540
89,83	699,6	705,88	704,10	0,898	0,643
92,34	649,6	657,45	654,91	1,208	0,818

Per stabilire quale delle due equazioni interpreta meglio i dati sperimentali si può calcolare la somma dei quadrati degli scarti e verificare in quale caso ha un valore minore: da questa analisi risulta che utilizzando l'equazione di Hankinson-Thomson tale valore è 443 mentre adottando l'equazione di Rackett si ottiene 290, quindi quest'ultima relazione è più adatta per descrivere il comportamento del liquido saturo.

Per caratterizzare in modo più esauriente il fluido refrigerante oggetto della presente trattazione è opportuno tracciare anche il diagramma p-v, in cui è facile evidenziare la zona di esistenza del liquido, del vapore e la zona bifasica; per farlo si utilizzerà l'equazione di Peng-Robinson per il vapore saturo e surriscaldato, l'equazione di Rackett per il liquido saturo mentre per il liquido sottoraffreddato, essendo la relazione di Rackett valida esclusivamente per la saturazione, si utilizzerà uno dei numerosi modelli presenti in letteratura, cioè il modello di Aalto e Keskinen. Con queste equazioni è possibile costruire il piano p-v ed inoltre è possibile avere una conferma della validità o meno di queste ultime confrontando i valori ottenuti con i calcoli con quelli forniti da Refprop e da Tanaka. Dal punto di vista operativo, il procedimento è il seguente: innanzitutto si calcolano le pressioni di saturazione per un range di temperatura

compreso, per scelta, tra -5°C e 90°C , in seguito con le equazioni di stato si calcolano i volumi specifici del liquido e del vapore, in questo modo è già possibile tracciare la curva che delimita la zona bifasica. Per le restanti zone, cioè vapore surriscaldato e liquido sottoraffreddato, si è scelto di procedere in questo modo: per la fase gassosa si procede considerando una certa temperatura e, mantenendola costante, si aumenta progressivamente il volume specifico ottenendo, mediante l'equazione di stato di Peng-Robinson, il valore della pressione. Ripetendo questa operazione per diverse temperature è possibile tracciare le isoterme corrispondenti. Per la fase liquida il procedimento è analogo, con la differenza che il parametro che viene variato progressivamente è la pressione e non il volume specifico, in quanto il modello di Aalto e Keskinen, che viene utilizzato per i calcoli, esplicita quest'ultima grandezza, com'è riportato nella (2.14)

$$v = v_s \cdot (A + C^{(D-Tr)^B} \cdot (p_r - p_{s,r})) / (A + C \cdot (p_r - p_{s,r})) \quad (2.14)$$

Nella (2.14) v è il volume specifico del liquido sottoraffreddato espresso in termini molari, v_s il volume in condizioni di saturazione, $p_{s,r}$ la pressione di saturazione in forma ridotta ed infine A , B , C e D parametri funzione della temperatura ridotta, del fattore acentrico, della pressione ridotta e di diverse costanti, di cui per brevità non si riportano le relazioni analitiche per ottenerli. Seguendo il procedimento sopra descritto è possibile quindi costruire la curva delimitante la zona bifasica e le varie isoterme, di seguito sono riportati i valori di densità del vapor saturo e del liquido saturo in funzione della temperatura di saturazione ottenuti applicando il procedimento descritto in precedenza

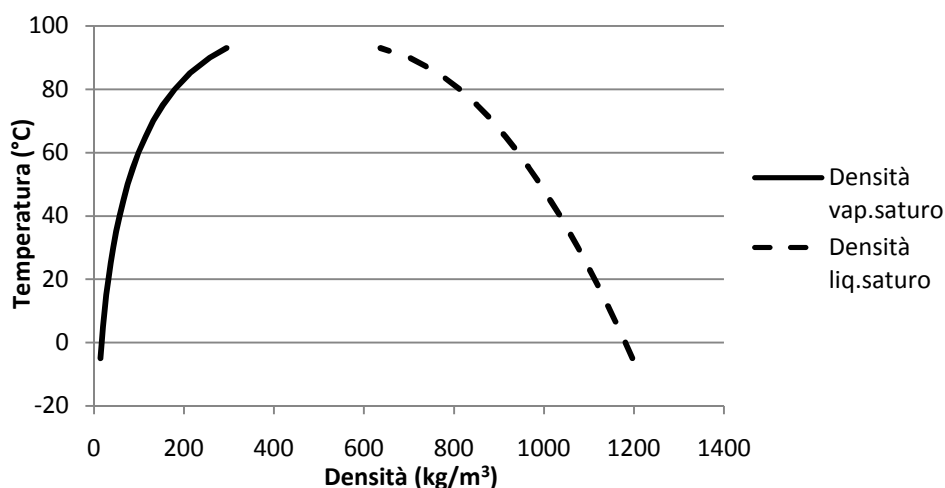


Figura 2.5. Densità del liquido e del vapore saturo in un intervallo di temperatura compreso tra -5°C e 90°C

I valori di densità riportati in figura 2.5 possono essere confrontati con quelli ottenuti utilizzando Refprop e con quelli riportati da Tanaka [4], inoltre è possibile eseguire un confronto tra i dati di Refprop e quelli di Tanaka; la fig. 2.6 mostra l'andamento degli errori relativi per il liquido saturo mentre la successiva illustra gli errori commessi nel calcolo della densità del vapore saturo.

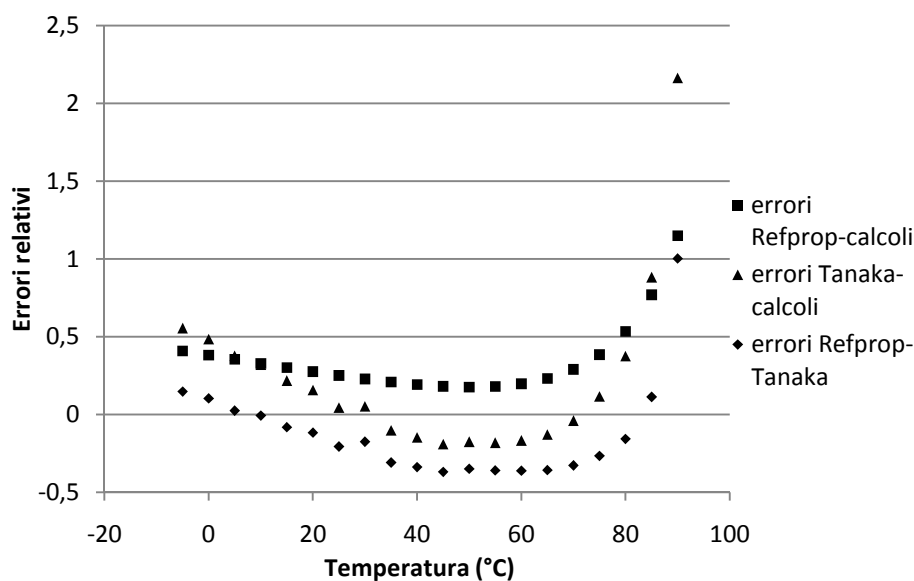


Fig. 2.6. Errori relativi per il liquido saturo

Dalla fig. 2.6 Si nota che gli errori relativi commessi sono piuttosto bassi, infatti sono quasi sempre inferiori all'1% in tutti e tre i confronti con un aumento marcato avvicinandosi alla temperatura critica, inoltre è interessante notare che il trend degli errori è all'incirca il medesimo, infatti inizialmente si assiste a una leggera diminuzione fino a una temperatura di 60°C circa e successivamente vi è un marcato aumento.

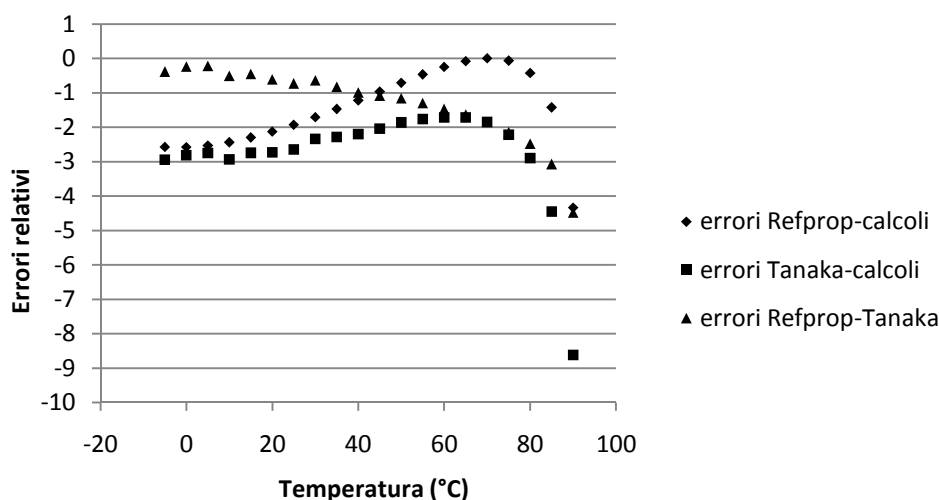


Figura 2.7. Errori relativi per il vapore saturo

Dalla figura 2.7 si nota che l'entità degli errori è maggiore rispetto al liquido anche se questi ultimi sono ancora contenuti, infatti sono quasi sempre inferiori al 3%; inoltre si può notare, in modo analogo al caso precedente, che gli errori hanno pressochè lo stesso andamento con un marcato aumento in prossimità della temperatura critica fino a valori piuttosto alti, intorno al 4,5% per il confronto con Refprop e addirittura al 9% per il raffronto con i dati di Tanaka. In definitiva, possiamo affermare che, per quanto riguarda le condizioni di saturazione, le equazioni di stato scelte interpretano bene il comportamento del fluido con l'eccezione delle condizioni vicine a quelle critiche. Come anticipato, i valori di densità ottenuti nelle condizioni di saturazione verranno riportati, insieme alle pressioni corrispondenti, nel piano p-v; accanto a questi ultimi verranno tracciate le isoterme corrispondenti alla temperatura di 20°C e 60°C utilizzando il procedimento esposto in precedenza. Il risultato di questo procedimento è il piano p-v riportato in figura 2.8

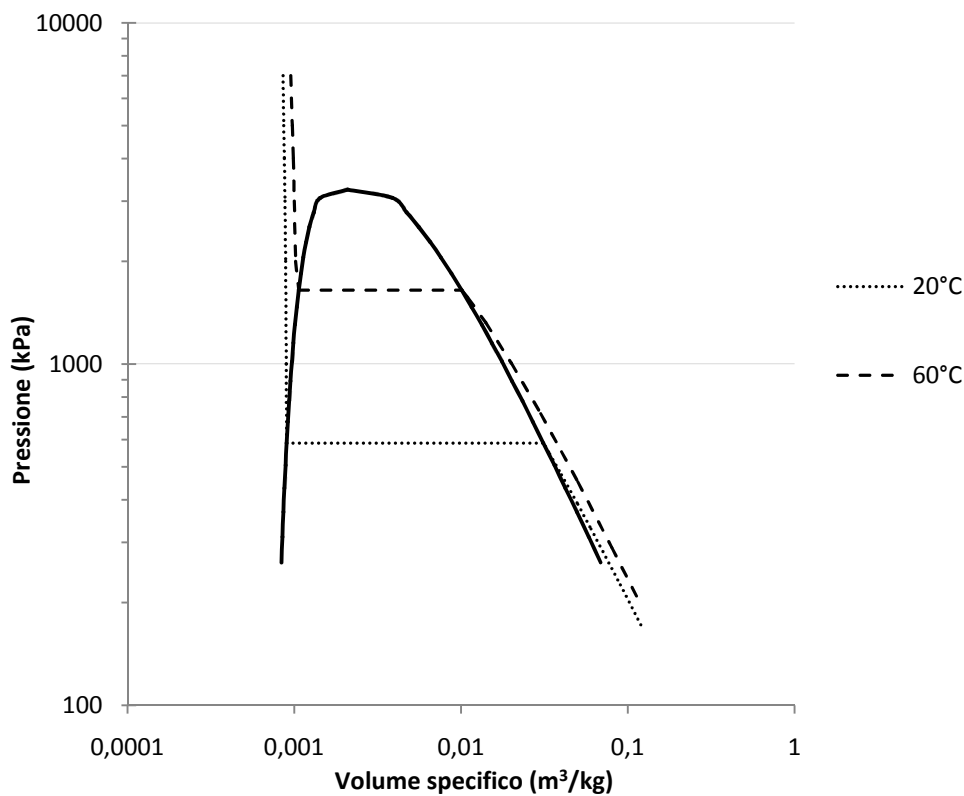


Figura 2.8. Piano p-v in scala logaritmica

2.5 Δh di evaporazione

Dopo aver individuato delle equazioni di stato in grado di interpretare in modo abbastanza soddisfacente il comportamento delle varie fasi, è necessario passare al calcolo di una grandezza fondamentale per un fluido il cui utilizzo previsto è quello di evolvere in un ciclo frigorifero, ovvero la variazione di entalpia connessa con il cambiamento di fase da liquido a vapore, in sintesi il Δh di evaporazione. Per farlo viene utilizzata l'equazione di Clausius-Clapeyron, riportata in (2.15), che consente di calcolare questo parametro conoscendo la temperatura di evaporazione, la derivata della curva di tensione di vapore in corrispondenza della temperatura di evaporazione prescelta e la variazione di volume specifico connessa con il cambio di fase

$$\Delta h = T_{\text{sat}} \cdot (v_{\text{vs}} - v_{\text{ls}}) \cdot dP_{\text{sat}}/dT_{\text{sat}} \quad (2.15)$$

Poiché è già noto quanto richiesto dalla formula, è agevole calcolare il Δh per un range di temperatura tra -5°C e 90°C . Data l'importanza del parametro, oltre al

confronto con i dati forniti da Refprop i risultati dei calcoli sono comparati con quelli di Tanaka [4] e il tutto è riportato in fig. 2.9

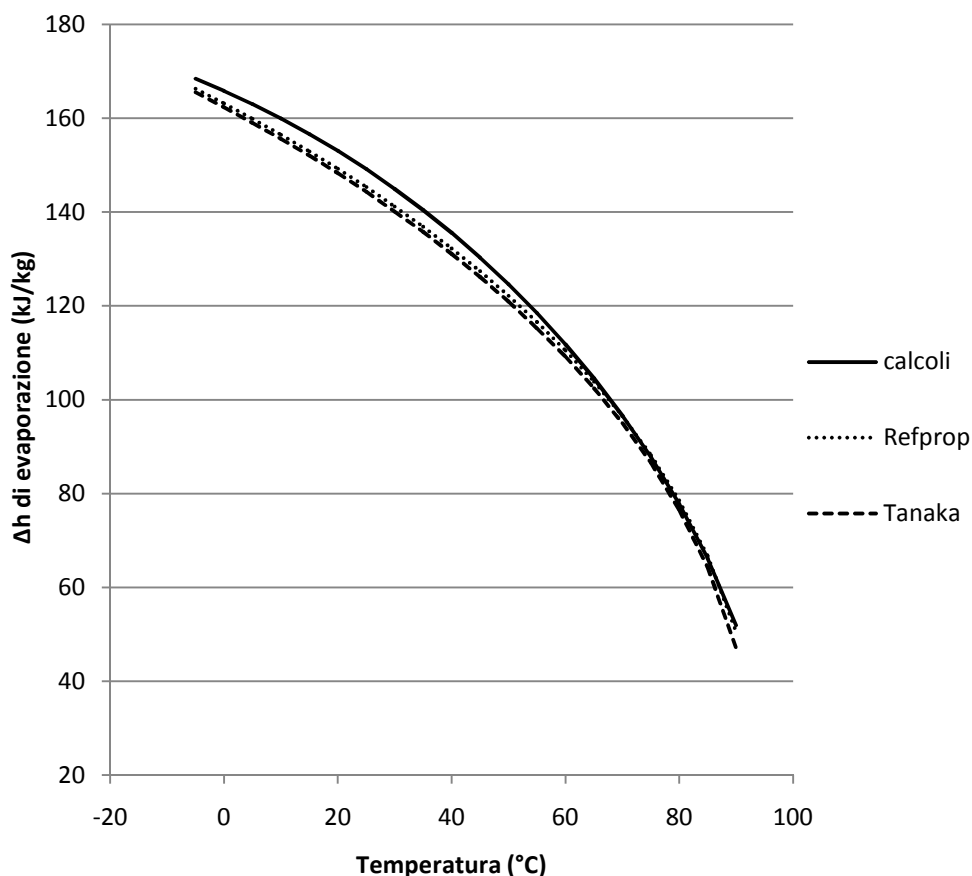


Figura 2.9. Valori del Δh di evaporazione ottenuti con i calcoli, con Refprop e da Tanaka

Nel grafico di fig. 2.9 sopra riportato si nota un certo scostamento dei valori calcolati rispetto sia a quelli riportati da Tanaka che a quelli ottenuti con Refprop per temperature basse, inoltre tale divario tende a colmarsi avvicinandosi alla temperatura critica. Per completezza si riportano anche gli errori relativi calcolati sia rispetto a Refprop che ai risultati di Tanaka e gli scostamenti dei dati di Refprop da quelli di Tanaka nella figura 2.10 in modo da avere una stima più precisa della bontà dei calcoli effettuati.

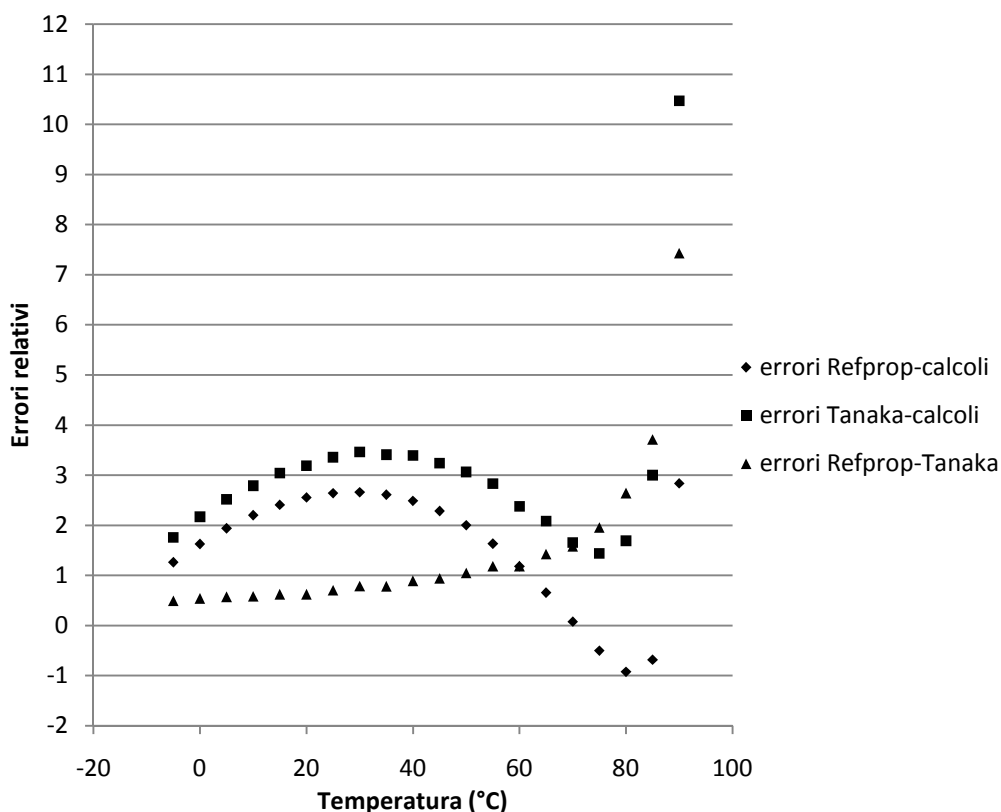


Fig. 2.10. Errori relativi commessi nel calcolo del Δh di evaporazione e scostamento dei dati di Refprop rispetto a quelli di Tanaka

Dal grafico di fig. 2.10 emerge che lo scostamento dei valori di Δh di evaporazione calcolati rispetto alla trattazione svolta da Tanaka si aggira intorno al 2-3% con l'eccezione dell'ultimo punto, molto vicino alla temperatura critica, in cui lo scostamento è molto significativo, quindi si può affermare che i calcoli ricalcano abbastanza fedelmente i risultati di Tanaka per quasi tutto il range di temperatura considerato. Gli errori commessi rispetto ai valori forniti da Refprop sono complessivamente inferiori con un aumento in vicinanza della temperatura critica. Per quanto concerne gli scostamenti dei dati di Refprop rispetto a quelli di Tanaka, si nota che sono inferiori e caratterizzati anch'essi da un aumento avvicinandosi alla temperatura critica.

Ricapitolando, dal confronto dei dati ottenuti con i calcoli rispetto ai dati di Tanaka e di Refprop emergono tre aspetti principali: in primo luogo i calcoli rispecchiano abbastanza fedelmente i dati provenienti da altre fonti fino a una temperatura di 85°C circa, in secondo luogo si nota un forte scostamento in prossimità della temperatura critica, infine si nota una certa vicinanza dei valori di Refprop con quelli di Tanaka; queste considerazioni sono valide anche per il confronto delle densità in condizioni di saturazione. Il motivo della forte

differenza riscontrata in corrispondenza della temperatura critica può essere, con buona probabilità, l'inadeguatezza delle equazioni di stato in vicinanza di tale condizione. Bisogna anche affermare che nel calcolo del Δh di evaporazione si sommano gli errori commessi nella determinazione dei volumi specifici di liquido e vapor saturo e nel calcolo della pressione di saturazione, quindi avere uno scostamento del 2-3% dei valori calcolati rispetto ai valori forniti da Tanaka può essere considerato un risultato soddisfacente.

2.6 Piano p-h

Il passo successivo è costruire il diagramma p-h, per farlo è sufficiente stabilire un valore di riferimento per l'entalpia, che nel nostro caso è pari a 200 kJ/kg per il liquido saturo a 0°C, inoltre bisogna conoscere anche l'andamento del calore specifico del liquido saturo in funzione della temperatura per poter calcolare la variazione di entalpia; purtroppo non ci sono dati disponibili riguardanti questa grandezza quindi si procede utilizzando il calore specifico del fluido refrigerante R134a che può essere considerato una ragionevole approssimazione del parametro incognito, avendo quest'ultimo fluido caratteristiche termodinamiche simili e una massa molecolare non troppo diversa rispetto a R1234yf. Con quest'ipotesi è possibile calcolare l'entalpia del liquido saturo secondo la nota relazione

$$h_2 - h_1 = c_{1-2} \cdot (T_2 - T_1) + v \cdot (p_2 - p_1) \quad (2.16)$$

Per calcolare l'entalpia del vapor saturo è sufficiente sommare il Δh di evaporazione calcolato in precedenza all'entalpia del liquido saturo ottenendo così i valori di entalpia per tutti i punti di saturazione: sul piano p-h è possibile tracciare la curva a campana riportata in fig. 2.11

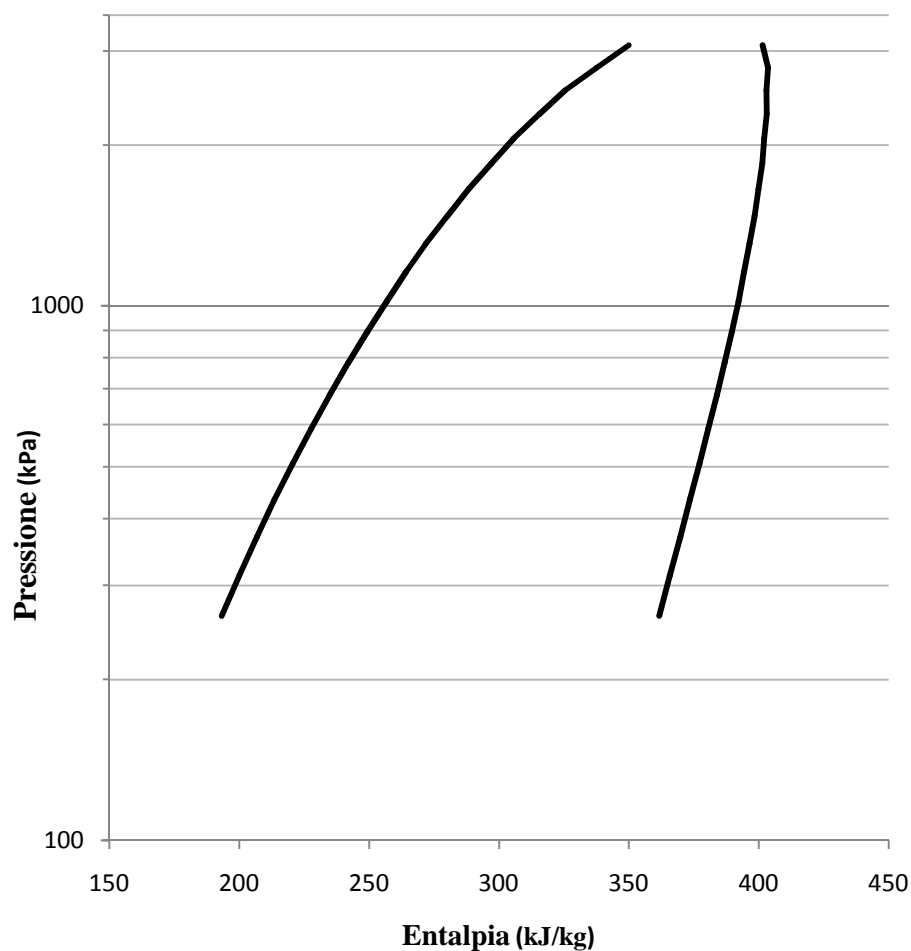


Fig. 2.11. Diagramma p-h per R1234yf

Analogamente alla trattazione svolta per il Δh di evaporazione, data l'importanza dell'argomento verrà effettuato un doppio confronto con i risultati forniti da Refprop e con i calcoli effettuati da Tanaka [4], riportando sul medesimo grafico i tre risultati per avere una stima della bontà dei calcoli effettuati. La figura 2.12 riporta i tre diagrammi p-h.

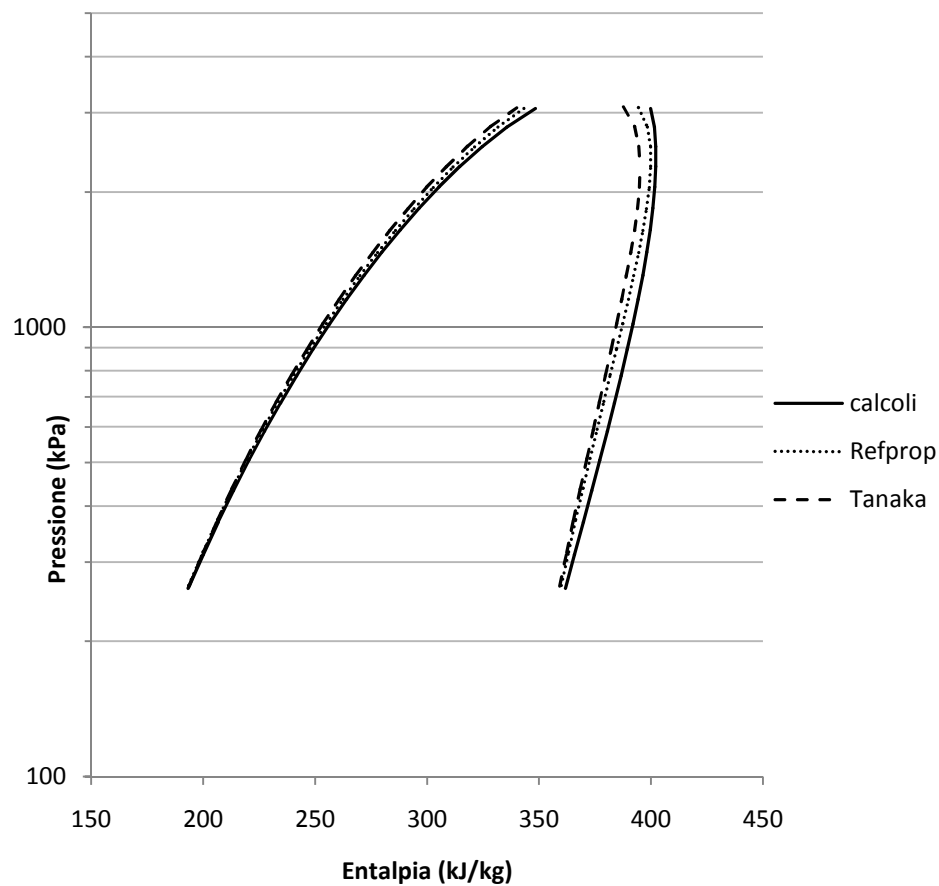


Figura 2.12. Diagramma p-h per R1234yf ottenuto con i calcoli, con Refprop e con i dati di Tanaka

Dalla figura soprastante si nota che l'aver utilizzato il calore specifico del liquido saturo del refrigerante R134a come approssimazione del calore specifico di R1234yf ha portato a una sovrastima dell'entalpia di liquido saturo rispetto ai valori riportati da Refprop e soprattutto da Tanaka; tale differenza si ripete anche nell'entalpia del vapor saturo e si accentua per valori di pressione elevati a causa della sovrastima del Δh di evaporazione ottenuto con i calcoli rispetto agli altri valori come raffigurato in fig. 2.9. Per meglio interpretare i dati riportati sopra è utile riportare in un grafico l'andamento degli errori per quanto riguarda l'entalpia del liquido saturo

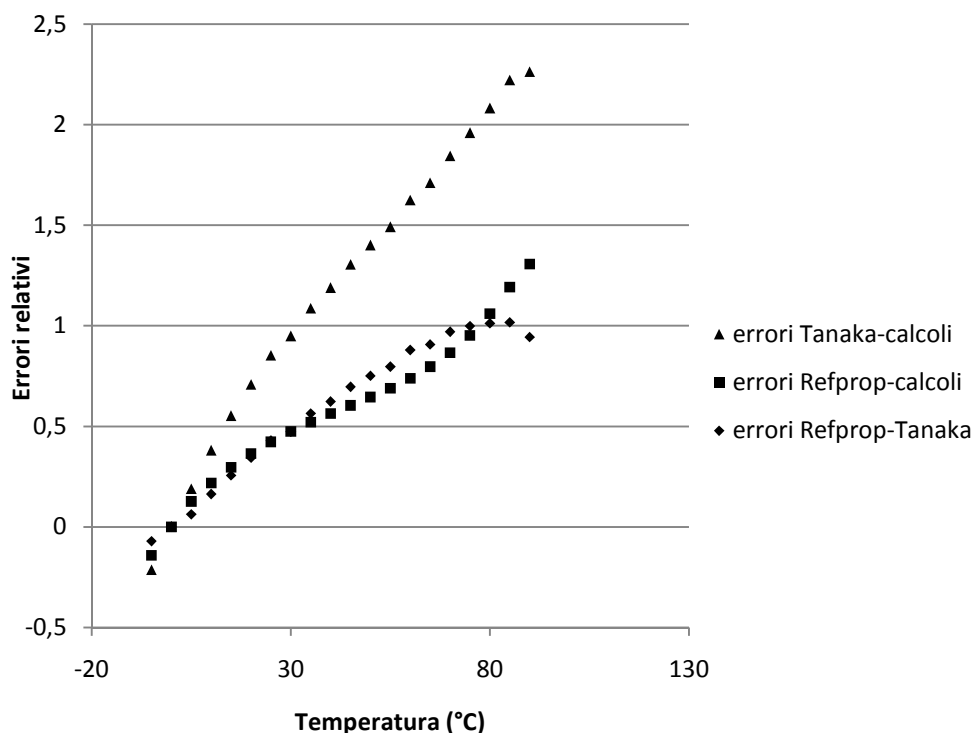


Figura 2.13. Errori relativi commessi nel calcolo dell' entalpia del liquido saturo e scostamento dei dati di Refprop rispetto a quelli di Tanaka

Dal grafico di fig. 2.13 si può notare che gli errori commessi con i calcoli rispetto ai dati di Tanaka sono maggiori rispetto agli scostamenti di Refprop con un andamento all'incirca lineare mentre gli scostamenti tra i dati di Refprop e quelli di Tanaka hanno entità simile rispetto a quelli citati per secondi; si può affermare che, nonostante l'approssimazione dei calori specifici del liquido saturo sopra esposta, il diagramma p-h ottenuto con i calcoli approssima bene i dati ottenuti da Tanaka e soprattutto quelli ottenuti con Refprop.

2.7 Piano T-s

Il piano T-s riveste anch'esso una certa importanza e per ottenerlo il procedimento è simile a quello adottato per il diagramma p-h. Il punto di riferimento per la costruzione del diagramma è il seguente: $s = 1 \text{ kJ/kgK}$ per il liquido saturo a 0°C . La variazione entropica del liquido saturo può essere calcolata con la nota relazione

$$s_2 - s_1 = c \cdot \ln T_2 / T_1 \quad (2.17)$$

la variazione di entropia durante l'evaporazione viene calcolata con la relazione

$$\Delta s_{ev} = \Delta h_{ev}/T_{ev} \quad (2.18)$$

Applicando queste semplici relazioni si può tracciare la curva a campana nel piano T-s, nel seguente grafico viene riportata anche la curva fornita da Refprop e quella ottenuta da Tanaka [4].

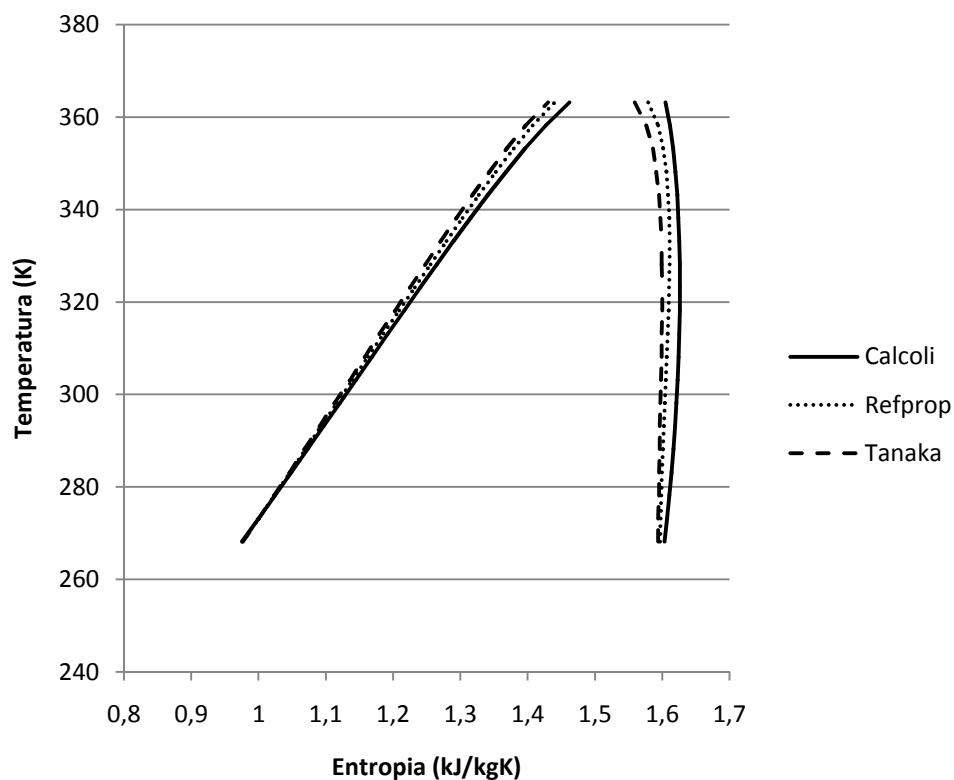


Figura 2.14. Diagramma T-s per R1234yf ottenuto con i calcoli, con Refprop e con i dati di Tanaka

Com'è visibile dal grafico, la curva rappresentante il vapor saturo è all'incirca verticale, infatti ciò è tipico dei fluidi aventi un numero di atomi compreso tra 6 e 10, inoltre per quanto riguarda gli scostamenti dei valori di entropia calcolati rispetto agli altri due set di dati si possono svolgere considerazioni analoghe a quelle fatte in merito al piano p-h.

2.8 Effetto frigorifero volumetrico

Avendo tracciato i principali diagrammi termodinamici per R1234yf è ora possibile determinare tutte le sue proprietà in un generico stato. Vi è ancora una proprietà molto importante per un fluido frigorifero, l'effetto frigorifero volumetrico definito come prodotto dell'entalpia di transizione di fase e della densità in aspirazione al compressore

$$Q/V = VCC = \Delta h_{ev} \cdot \rho_{vap.sat} \quad (2.19)$$

Il significato fisico è intuibile osservando la relazione sopraccitata, infatti si tratta del calore asportato per unità di portata volumetrica aspirata dal compressore. Un fluido con una VCC elevata è in grado di asportare un'elevata quantità di calore con una piccola portata volumetrica e quindi con ingombri del compressore ridotti oppure, a pari portata volumetrica e quindi a pari ingombro, un fluido con una VCC alta asporta una maggior quantità di calore. La fig. 2.15 mostra l'andamento dell'effetto frigorifero volumetrico per le temperature di evaporazione considerate nel calcolo del Δh_{ev}

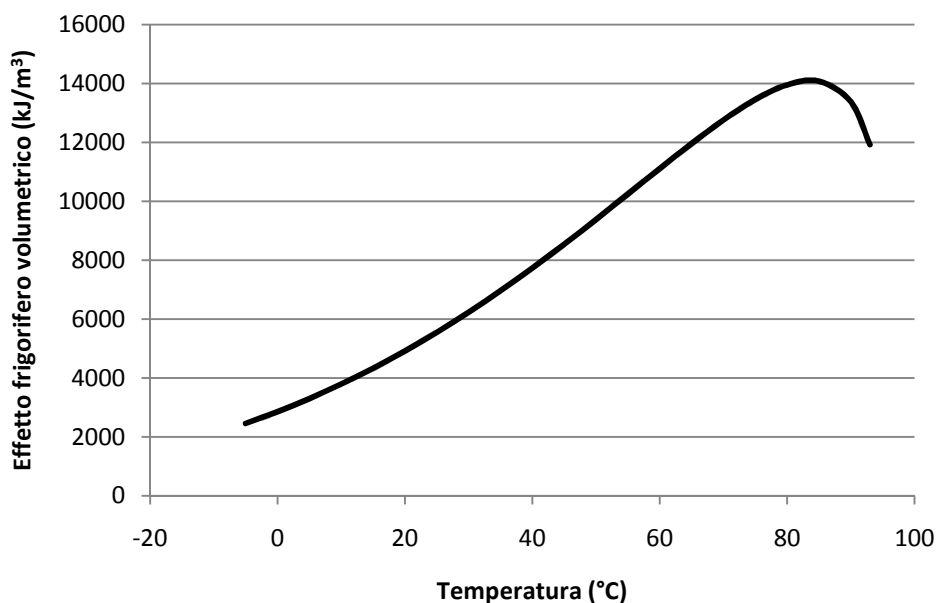


Figura 2.15. Effetto frigorifero volumetrico per R1234yf

2.9 Caduta di pressione per unità di differenza di temperatura di saturazione

Un parametro importante per la progettazione degli scambiatori di calore è la derivata dell'equazione di Antoine, infatti tale grandezza esprime la caduta di pressione per una variazione unitaria di temperatura di saturazione e può essere espressa anche tramite l'equazione di Clausius-Clapeyron. Nella progettazione degli evaporatori e dei condensatori solitamente si fissa un salto di temperatura di saturazione a cavallo dello scambiatore a cui corrisponde una certa perdita di carico, quindi avendo un fluido con una maggior caduta di pressione si potrà incrementare la sua velocità all'interno dei canali con un beneficio riguardante i valori del coefficiente di scambio convettivo h . La fig. 2.16 mostra tale parametro in funzione della temperatura di saturazione

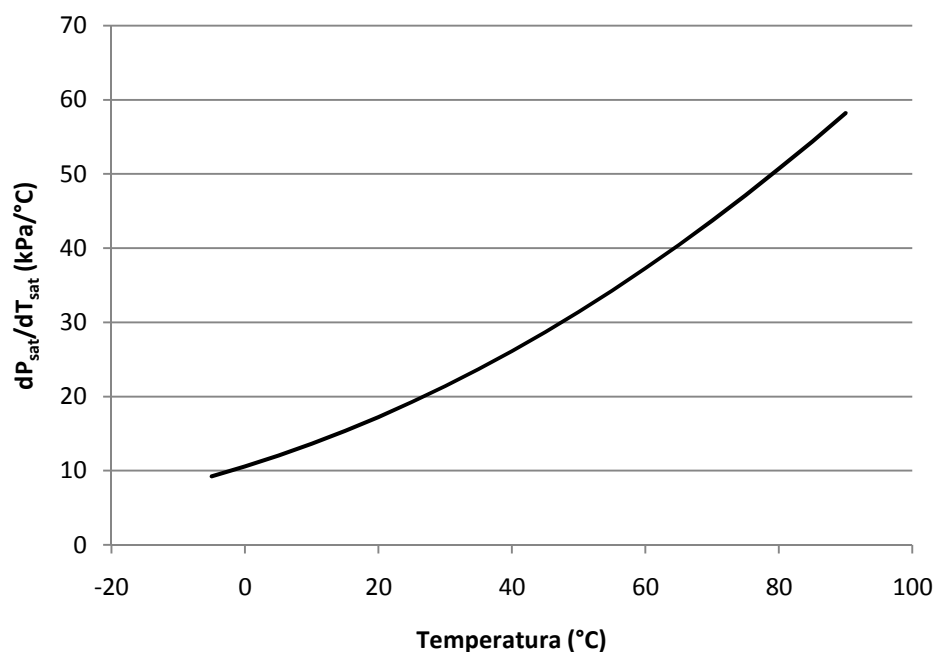


Figura 2.16. dP_{sat}/dT_{sat} per R1234yf

Il calcolo delle principali proprietà termodinamiche per R1234yf è completato, ora si tratta di eseguire un confronto con il fluido che dovrebbe essere sostituito, cioè R134a, le cui proprietà sono ampiamente conosciute e verranno fornite da Refprop.

2.10 Confronto della curva di saturazione e dei parametri critici

Il primo parametro oggetto del confronto sarà la tensione di vapore in funzione della temperatura, cioè la curva di saturazione; come già anticipato, ci si avvale di Refprop per i valori della pressione di saturazione e le due curve riguardanti R134a e R1234yf sono riportate in fig. 2.17

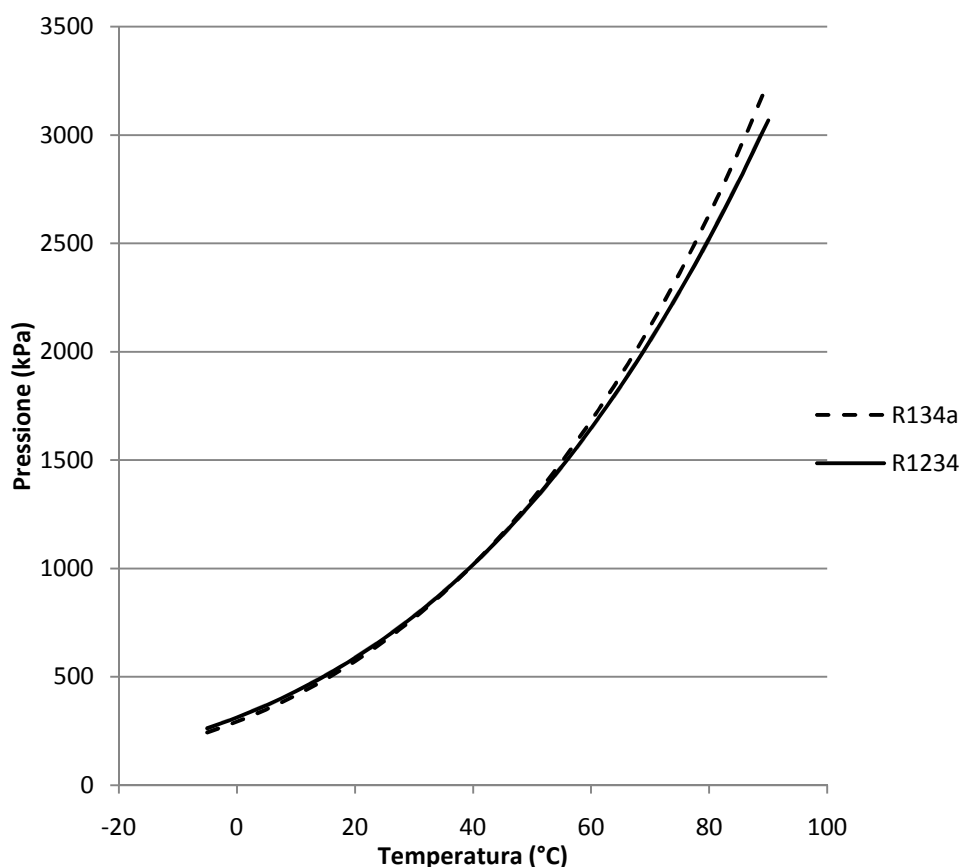


Figura 2.17. Pressione di saturazione per R134a e R1234yf

Dal grafico di fig. 2.17 si può notare che per temperature basse R134a ha una pressione di saturazione inferiore rispetto a R1234yf, mentre per temperature più elevate la situazione è invertita; le due curve si intersecano in corrispondenza di una temperatura di circa 39°C, anche se comunque le differenze di pressione sono molto esigue e i due fluidi hanno un andamento della pressione pressoché identico. Quest'ultima constatazione è importante considerando una futura sostituzione di R134a in favore di R1234yf, infatti a pari temperature di evaporazione si hanno pressioni molto simili con conseguenti modifiche

all'impianto frigorifero che operava con R134a esigue se non del tutto assenti (ad esempio il compressore lavora con lo stesso rapporto di compressione di conseguenza il suo rendimento isoentropico sarà il medesimo).

I parametri critici e la massa molecolare di R134a sono riportati nella tab. 2.14

Tabella 2.14. Proprietà critiche e massa molecolare del fluido R134a

T_c (K)	374,21
P_c (kPa)	4059,28
ρ_c (kg/m ³)	511,9
MM (g/mol)	102,032

Dalla tabella si nota una che R134a ha una massa molecolare inferiore rispetto a R1234yf, infatti il fluido è composto da 4 atomi di fluoro, 2 di carbonio e 2 di idrogeno mentre la temperatura critica è leggermente superiore.

È opportuno anche eseguire un confronto delle densità del vapor saturo, in quanto tale grandezza riveste una certa importanza nella determinazione della portata volumetrica all'aspirazione del compressore e nel calcolo dell'effetto frigorifero volumetrico. La fig. 2.18 riporta i valori della densità del vapor saturo per R1234yf e R134a

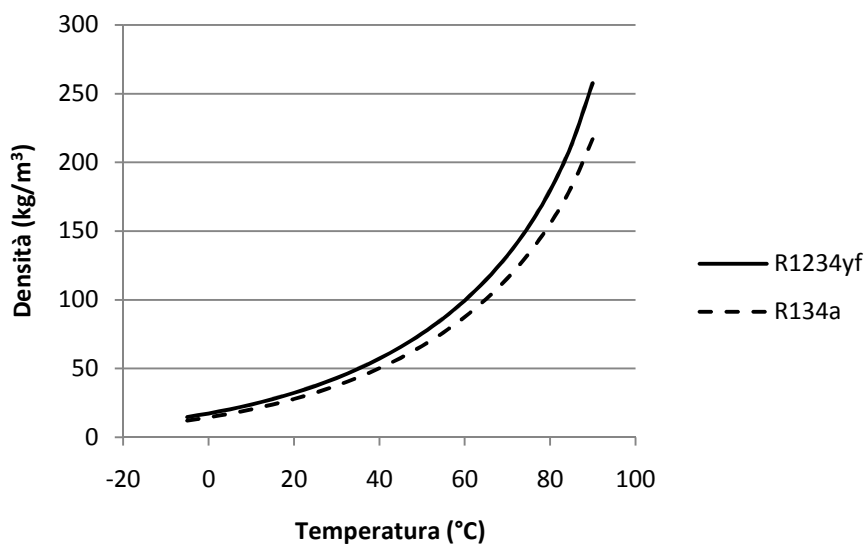


Figura 2.18. Densità del vapor saturo di R1234yf e R134a

Dal grafico si nota la maggior densità di R1234yf rispetto a R134a dovuta alla più elevata massa molecolare del primo fluido.

2.11 Confronto del Δh di evaporazione

Un confronto molto importante riguarda il valore del Δh di evaporazione, infatti da esso dipendono molte altre grandezze come la portata massica evolvente nell'impianto e l'effetto frigorifero volumetrico. La seguente figura mostra l'andamento del Δh di evaporazione dell'R134a nel consueto range di temperatura (i valori sono forniti da Refprop) e anche i valori calcolati precedentemente per l'R1234yf.

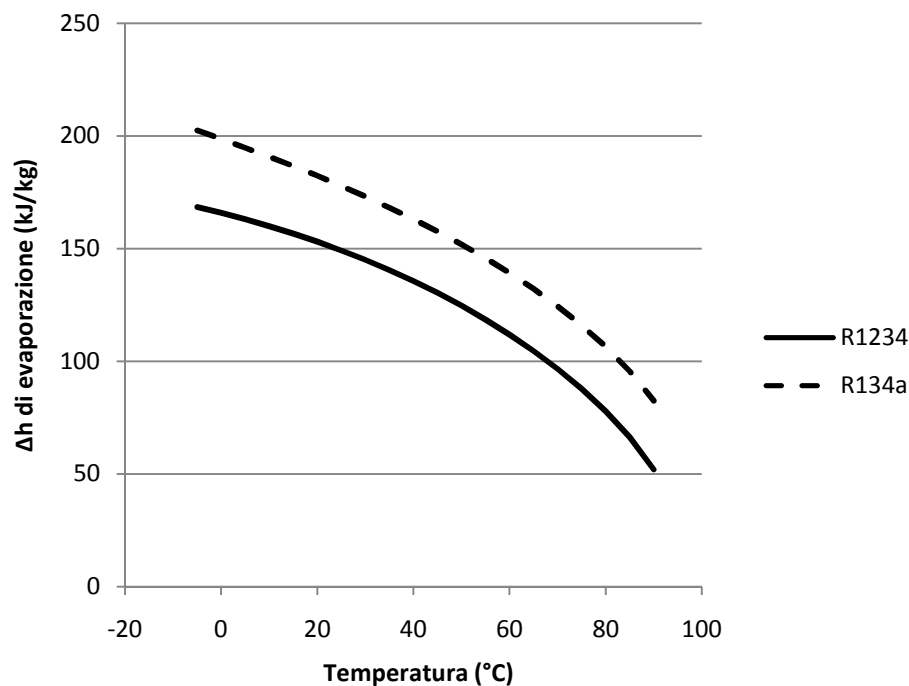


Fig. 2.19. Δh di evaporazione per R134a e R1234yf

Dal confronto emerge che R134a ha un maggior Δh di evaporazione, in termini assoluti la differenza si attesta intorno ai 30 kJ/kg in tutto il range di temperatura considerato mentre in termini percentuali R134a ha un Δh di evaporazione maggiore di circa il 20% per quasi tutto l'intervallo considerato che aumenta fino al 50% negli ultimi valori. Questa differenza può essere spiegata ricorrendo alla (2.15), infatti si può ragionevolmente approssimare come segue: il termine dP/dT può essere considerato uguale per entrambi i fluidi mentre il volume specifico del liquido saturo può essere posto pari a zero, quindi l'unico termine che determina la differenza è il volume specifico del vapor saturo, valore noto in entrambi i casi; introducendo un'ulteriore approssimazione, cioè esprimendo il volume specifico mediante l'equazione dei gas perfetti riportata di seguito

$$v = (R/MM) \cdot T/p \quad (2.20)$$

si nota che il rapporto tra i valori di Δh , a pari T e P, è pari al rapporto tra le masse molecolari dei due fluidi. Quest ultimo rapporto è pari a 1,12 mentre il rapporto tra i valori di Δh calcolati, variabile con la temperatura, ha un valor medio di 1,26, non troppo distante dal precedente: si può concludere che, nonostante le numerose e talvolta forti approssimazioni fatte, il parametro principale che influenza l'entità del calore di vaporizzazione è la massa molecolare del fluido, dunque si può affermare che la ragione principale del minor Δh di evaporazione del R1234yf è la maggior massa molecolare rispetto a R134a.

2.12 Confronto dei piani p-h e T-s

È importante confrontare i principali diagrammi termodinamici di R1234yf con quelli di R134a, per quest ultimo fluido utilizziamo sempre i dati di Refprop; le figure seguenti riportano il diagramma p-h e T-s

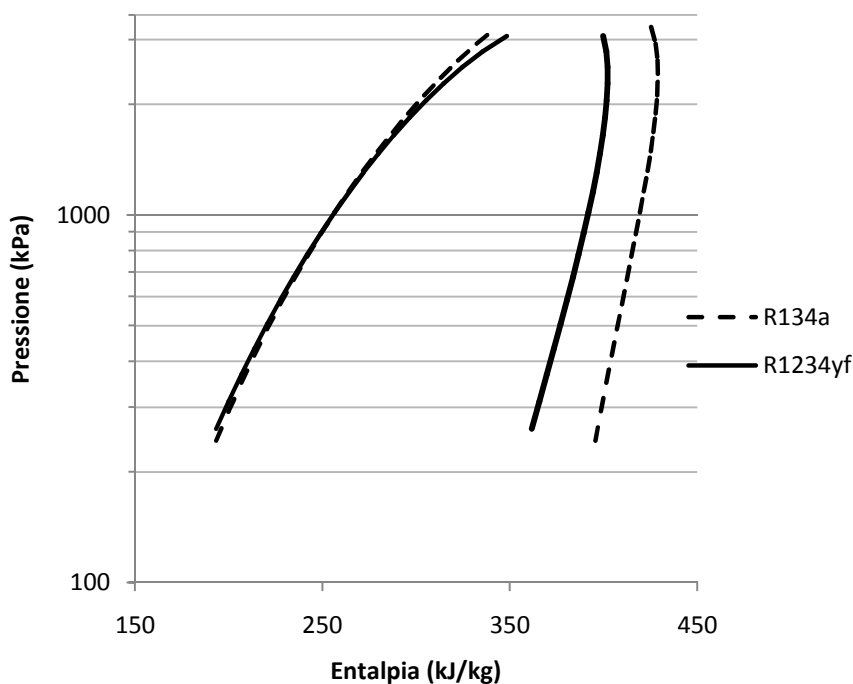


Figura 2.20. Piano p-h di R1234yf e R134a

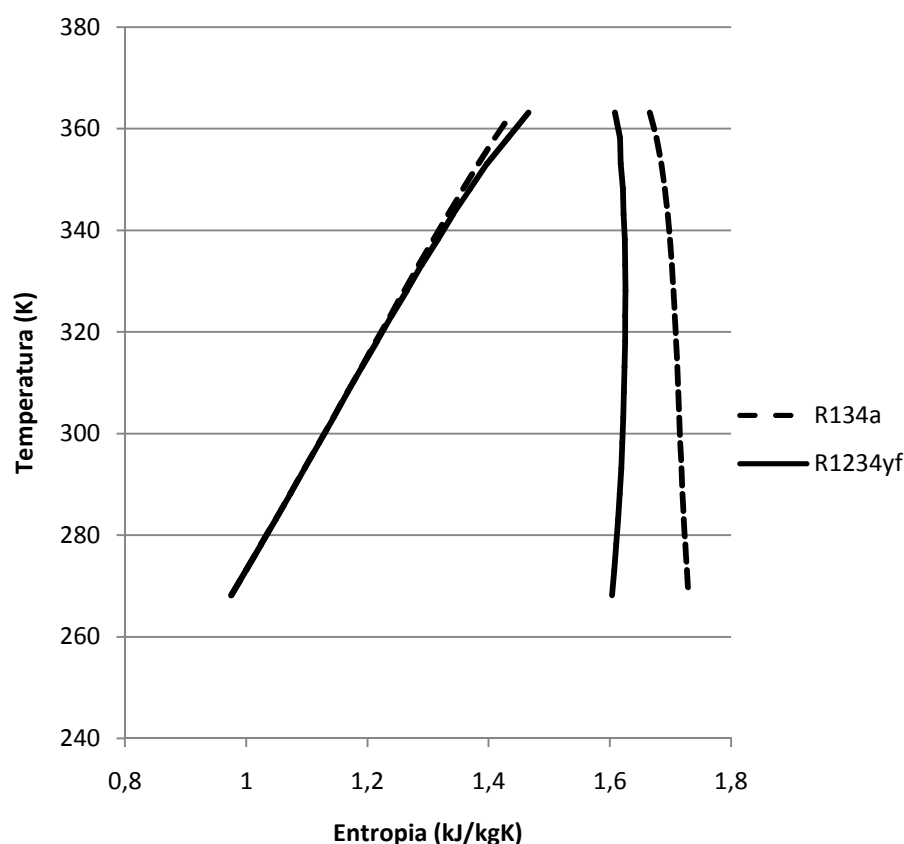


Figura 2.21. Piano T-s di R1234yf e R134a

Osservando i due diagrammi si nota una caratteristica comune, cioè la maggior ampiezza della curva a campana di R134a dovuta evidentemente al maggior Δh di evaporazione che caratterizza quest'ultimo fluido.

2.13 Confronto dell'effetto frigorifero volumetrico e della caduta di pressione per unità di differenza di temperatura di saturazione

Un confronto molto importante tra i due fluidi è quello riguardante l'effetto frigorifero volumetrico, infatti esso è un parametro importante nella progettazione di un impianto frigorifero come evidenziato in precedenza; la fig. 2.22 illustra l'andamento di tale grandezza per i due fluidi in funzione della temperatura di evaporazione.

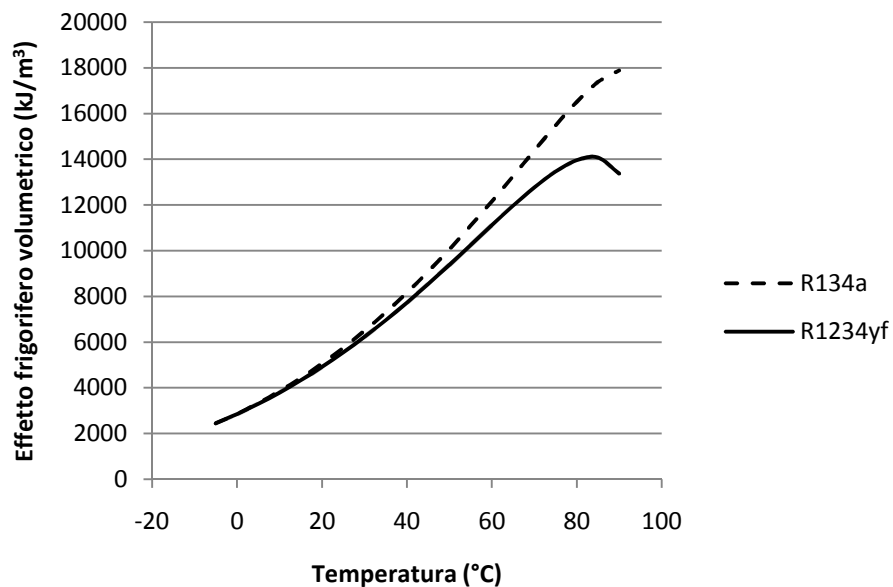


Fig 2.22. Effetto frigorifero volumetrico per R1234yf e R134a

Dal grafico si nota che i due fluidi hanno una VCC confrontabile nel campo delle basse temperature, ciò significa che R1234yf compensa il minor Δh di evaporazione con la maggior densità del vapor saturo; incrementando la temperatura il maggior Δh di R134a prevale anche perché ci si avvicina al punto critico di R1234yf con un conseguente crollo del suo Δh di evaporazione.

È opportuno eseguire anche il confronto riguardante le perdite di carico per unità di temperatura di saturazione, cioè, in altre parole, la derivata della curva della tensione di vapore; i valori per i due fluidi sono riportati in fig.2.23

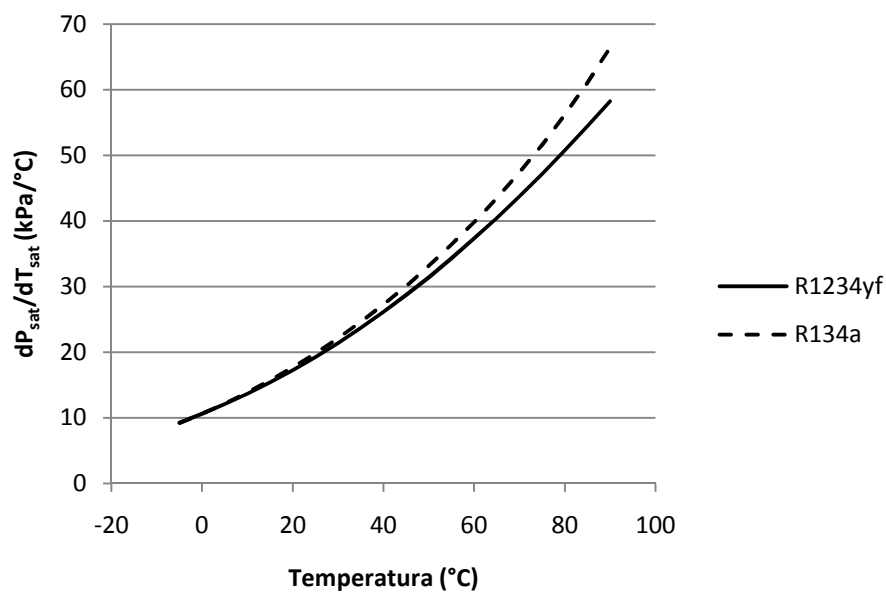


Figura 2.23. dP_{sat}/dT_{sat} per R1234yf e R134a

Il grafico evidenzia che R134a, a pari salto di temperatura durante un cambiamento di fase, presenta una maggior perdita di pressione a cavallo dello scambiatore e quindi si ha la possibilità di incrementare la velocità del fluido nei canali con un conseguente beneficio in termini di coefficiente di scambio termico convettivo.

Capitolo 3

Ciclo frigorifero e a pompa di calore con R1234yf e confronto con R134a

Nel capitolo precedente le principali proprietà termodinamiche del refrigerante R1234yf sono state determinate con sufficiente precisione e comparate con quelle di R134a. Nel presente capitolo è effettuato un confronto in termini di prestazioni tra un ciclo che utilizza R1234yf con un analogo ciclo impiegante R134a sia in modalità raffrescamento sia in modalità pompa di calore.

3.1 Ciclo frigorifero impiegante R1234yf e confronto con R134a

Per effettuare un confronto tra i due cicli frigoriferi operanti con R1234yf e R134a è opportuno adottare un ciclo di riferimento uguale per entrambi: nel nostro caso si è scelta la configurazione più semplice che si possa pensare, ovvero un impianto composto da un evaporatore, un compressore, un condensatore e una valvola di laminazione, senza adottare surriscaldamento del vapore prima dell'ingresso nel compressore né sottoraffreddamento del liquido prima della laminazione. Per il ciclo in esame è ipotizzata una temperatura di evaporazione costante pari a 10°C (non si considerano le perdite di carico nell'evaporatore e neanche nel condensatore) e una temperatura di condensazione di 50°C . Con queste premesse è possibile, utilizzando Refprop per entrambi i fluidi, calcolare le proprietà termodinamiche nei vari punti del ciclo ottenendo così i due parametri importanti per definire le prestazioni di un ciclo frigorifero: l' EER e l'effetto frigorifero volumetrico (VCC). Il ciclo che utilizza R1234yf ha un EER di 3,63 e un VCC pari a 2416 kJ/m^3 mentre adottando R134a si ottiene un EER di 3,88 e un VCC di 2684 kJ/m^3 . Confrontando i valori di EER e VCC emerge che R134a è piuttosto avvantaggiato rispetto a R1234yf; è interessante anche confrontare l'entità del Δh isoentropico a cavallo del compressore e del Δh di evaporazione, che sono rispettivamente di $23,95 \text{ kJ/kg}$ e $132,69 \text{ kJ/kg}$ per R134a e di $19,22 \text{ kJ/kg}$ e $99,53 \text{ kJ/kg}$ per R1234yf. R134a presenta un salto entalpico isoentropico leggermente maggiore perché ha una molecola meno complessa rispetto a R1234yf, mentre la maggior variazione entalpica nell'evaporatore per R134a è dovuta ai motivi già evidenziati nel capitolo precedente. Un'ulteriore conferma della maggior complessità molecolare di R1234yf è nella temperatura di fine compressione, pari a $53,8^{\circ}\text{C}$ contro i $62,7^{\circ}\text{C}$ di R134a; per comprendere tale

differenza si ricorda la relazione che fornisce la temperatura alla fine di una compressione isoentropica per un gas ideale

$$T_f = T_i \cdot \beta^\theta \quad (3.1)$$

Nel caso in esame β è leggermente diverso per i due fluidi mentre T_i è uguale, comunque la (3.1) mostra che, a pari β , T_f dipende esclusivamente dal parametro θ , che assume valori via via decrescenti al crescere della complessità molecolare. Una diretta conseguenza di tale fatto è il maggior Δh isoentropico per R134a, aspetto peraltro già evidenziato in precedenza.

A questo punto si prende in considerazione un impianto frigorifero con alcune modifiche rispetto al precedente, in particolare aggiungiamo uno scambiatore di calore tra il vapor saturo all'uscita dell'evaporatore e il liquido saturo all'uscita del condensatore di efficienza pari al 50% (SLHX), inoltre si assume una variazione di temperatura di saturazione durante i passaggi di stato (dovuta alle perdite di carico nell'evaporatore e nel condensatore) di un grado per entrambi i fluidi, infine il rendimento isoentropico del compressore è ipotizzato pari al 70%. La fig. 3.1 mostra lo schema d'impianto con i numeri corrispondenti ai vari punti del ciclo

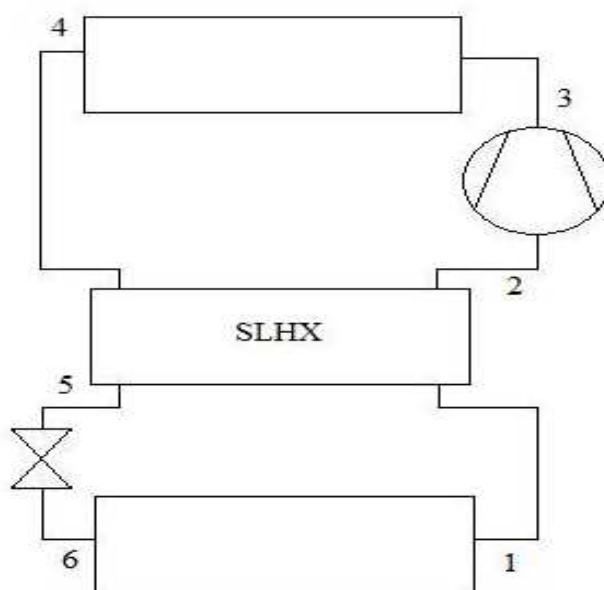


Fig. 3.1 Schema dell'impianto frigorifero operante con R134a e R1234yf

Le tabelle 3.1 e 3.2 mostrano rispettivamente i valori di temperatura, pressione, entalpia, entropia ed exergia (lo stato di riferimento per il calcolo dell' exergia è 101325 Pa e 35°C) per R134a e R1234yf nei vari punti del ciclo mentre le fig.

3.2 e 3.3 raffigurano il ciclo operante sia con il primo refrigerante considerato che con il secondo nel piano p-h e T-s.

Tabella 3.1. Proprietà di R134a nel ciclo frigorifero

punti	T (°C)	P (kPa)	h (kJ/kg)	s (kJ/kgK)	ex (kJ/kg)
1	10	414,61	404,32	1,72	34,94
2	30	414,61	422,93	1,79	33,97
3s	73,6	1351,34	450,20	1,79	61,25
3	84,2	1351,34	461,89	1,82	62,71
4	50	1317,91	271,62	1,24	51,59
5	37,9	1317,91	253,27	1,18	51,07
6	11	428,63	253,27	1,19	48,43

Tabella 3.2. Proprietà di R1234yf nel ciclo frigorifero

punti	T (°C)	P (kPa)	h (kJ/kg)	s (kJ/kgK)	ex (kJ/kg)
1	10	437,77	369,64	1,60	32,42
2	30	437,77	389,22	1,67	31,41
3s	66	1333,42	411,32	1,67	53,51
3	73,9	1333,42	420,79	1,69	54,48
4	50	1302,10	270,11	1,23	46,12
5	37,4	1302,10	251,29	1,17	45,60
6	11	451,64	251,29	1,18	43,02

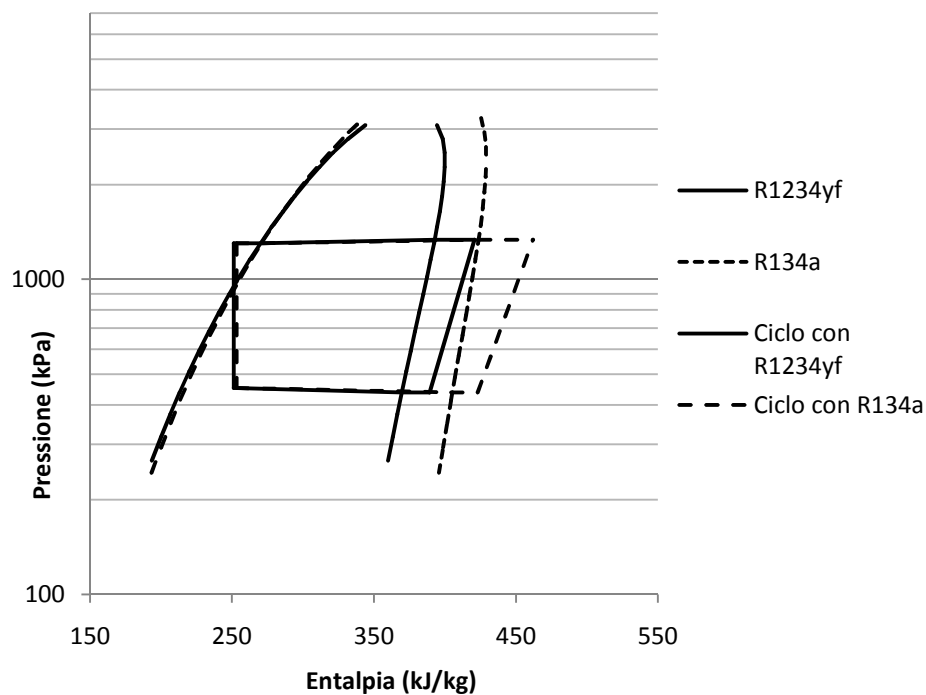


Figura 3.2. Ciclo frigorifero nel piano p-h operante con R134a e R1234yf

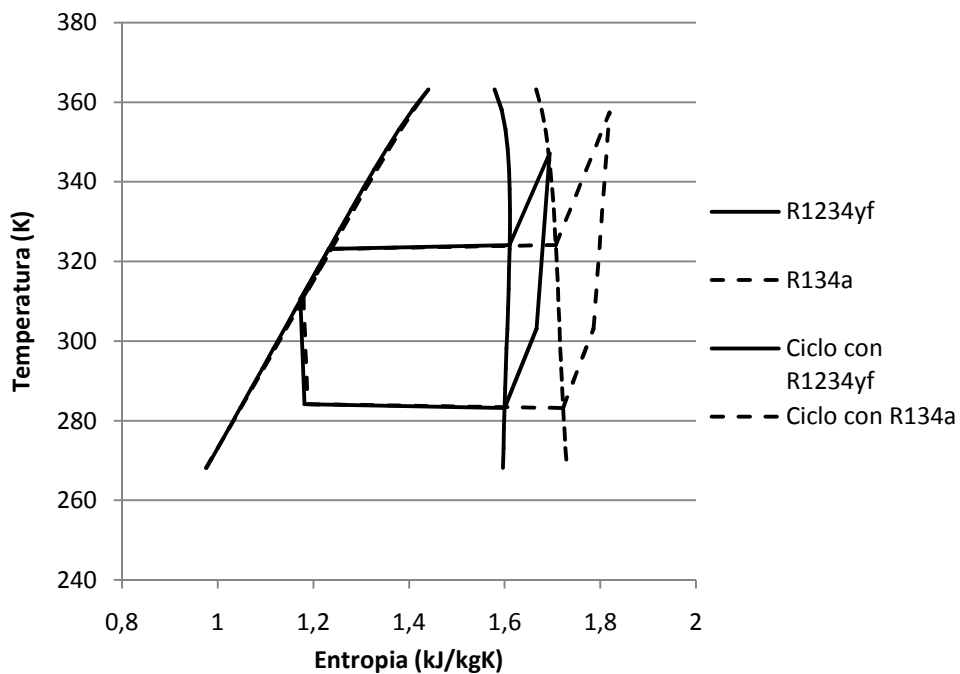


Figura 3.3. Ciclo frigorifero nel piano T-s operante con R134a e R1234yf

Per quanto riguarda R134a i valori di EER e VCC sono rispettivamente di 3,88 e 2766 kJ/m³, mentre per R1234yf si ottiene un EER di 3,75 e un VCC di 2594: le prestazioni del secondo refrigerante rimangono inferiori rispetto a quelle del primo tuttavia si può notare un aspetto molto interessante riguardante EER, infatti per R134a tale valore rimane pressochè costante mentre per R1234yf si registra un aumento di 0,12 unità che tradotto in termini percentuali è del 3,39%, aumento non elevato ma nemmeno trascurabile; per quanto riguarda l'effetto frigorifero volumetrico si registra un aumento del 3,06% per R134a e del 7,35% per R1234yf. Da questo confronto emerge che R1234yf beneficia maggiormente dell'introduzione di uno scambiatore liquido-vapore rispetto a R134a, in altre parole si può affermare che l'aumento del lavoro massico del compressore dovuto alla maggior temperatura di inizio compressione è più che compensato dall'aumento del Δh nell'evaporatore dovuto al sottoraffreddamento del liquido per R1234yf mentre così non è per R134a. Il motivo di questo diverso comportamento è la minor ampiezza della curva a campana per R1234yf rispetto a R134a che comporta titoli di vapore più alti in ingresso all'evaporatore e dunque spostandosi verso la linea del liquido saturo, si ha un aumento del Δh percentualmente maggiore per il primo refrigerante.

Oltre al confronto in termini di prestazioni è opportuno anche paragonare l'entità delle portate massiche e soprattutto volumetriche, per farlo assumiamo una potenza frigorifera massima asportabile dall'impianto di 5,8 kW, valore tipico per un piccolo impianto di condizionamento di un veicolo, da cui discende una portata massica di 0,038 kg/s per R134a e 0,049 kg/s per R1234yf. Più interessante è calcolare la portata volumetrica all'aspirazione del compressore, in quanto essa è un parametro fondamentale per il dimensionamento di quest'ultimo componente e per verificare se esso deve essere riprogettato. Per R134a si ottiene una portata di 0,021 m³/s (equivalente a 7,55 m³/h) mentre con R1234yf tale parametro è di 0,022 m³/s, leggermente superiore rispetto a R134a: l'aumento in termini percentuali è del 6,65% e quindi a parità di condizioni è necessario un compressore alternativo (negli impianti di condizionamento per veicoli si utilizza questo tipo di compressore) avente una cilindrata maggiore della stessa quantità in termini percentuali. È interessante notare che, a fronte di una notevole differenza tra le portate massiche (del 27% in termini percentuali) causata dal diverso valore del Δh di evaporazione, le portate volumetriche differiscono solo del 6,65% grazie alla maggior densità del vapore che caratterizza R1234yf.

Come ultima analisi effettuiamo un confronto delle perdite exergetiche nei vari componenti dell'impianto, per perdita exergetica si intende la variazione di exergia in un certo componente non associata alla produzione di lavoro, tale termine verrà diviso per la variazione di exergia nel compressore ottenendo così la perdita exergetica percentuale. Per il ciclo utilizzante R134a la fig. 3.4 mostra

la ripartizione delle perdite mentre per R1234yf tale suddivisione è mostrata nella successiva fig. 3.5

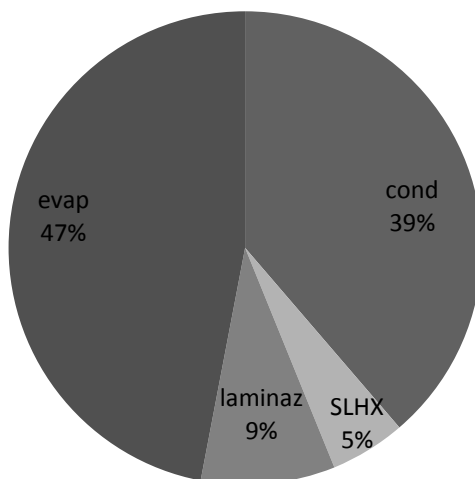


Figura 3.4. Perdite exergetiche percentuali per il ciclo utilizzante R134a

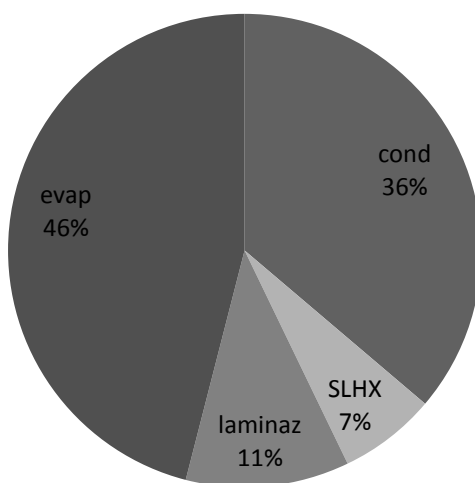


Figura 3.5. Perdite exergetiche percentuali per il ciclo utilizzante R1234yf

Dai grafici a torta sopra riportati si nota che le maggiori perdite exergetiche sono concentrate nell'evaporatore e nel condensatore, inoltre il rendimento exergetico, definito come rapporto tra la variazione di exergia nell'evaporatore e

l'aumento di quest'ultima nel compressore è pari al 47% per R134a e al 46% per R1234yf.

È stato evidenziato in precedenza che R1234yf beneficia maggiormente dell'introduzione di uno scambiatore di calore rispetto a R134a, infatti le prestazioni del ciclo operante con il primo refrigerante migliorano rispetto al caso più semplice, avvicinandosi a quelle di R134a; si può verificare se questo miglioramento continua aumentando ulteriormente il sottoraffreddamento mediante un incremento dell'efficienza dello scambiatore, per farlo si assume un ε del 75% e si ricalcolano i vari punti del ciclo per entrambi i refrigeranti. Con questa ipotesi si ottiene per R134a un EER di 3,92 e un VCC di 2803 kJ/m³ mentre per R1234yf EER è 3,84 e l'effetto frigorifero volumetrico è 2668 kJ/m³. Comparando questi dati con quelli del ciclo precedente, si nota un lieve aumento di EER per R134a mentre per R1234yf l'incremento è più consistente, a conferma del fatto che quest'ultimo fluido beneficia maggiormente di un sottoraffreddamento rispetto a R134a, infatti si nota che, pur essendo l'EER di R134a maggiore rispetto a R1234yf in quest'ultimo ciclo, il consistente divario tra questi indici evidente nel ciclo senza sottoraffreddamento né surriscaldamento si è notevolmente ridotto. Per quanto riguarda l'effetto frigorifero volumetrico, l'aumento in termini percentuali è del 4,45% per R134a rispetto al ciclo semplice mentre è del 10,44% per R1234yf.

Il maggior incremento di prestazioni del ciclo utilizzando R1234yf rispetto a quello operante con R134a ottenibile introducendo uno scambiatore è un aspetto interessante in quanto, essendo pratica comune equipaggiare gli impianti di condizionamento aria per veicoli con questo componente, è possibile ottenere prestazioni simili sostituendo R134a con R1234yf. Inoltre l'incremento della portata volumetrica nel ciclo operante con R1234yf è modesto e di conseguenza anche l'ingombro aumenterà di poco. Per questi due motivi, insieme al fatto che R1234yf ha proprietà termodinamiche abbastanza simili a quelle di R134a, il refrigerante oggetto della nostra trattazione è particolarmente adatto per una futura sostituzione di R134a.

3.2 Ciclo a pompa di calore con impiego di R1234yf e confronto con R134a

Dopo aver analizzato e confrontato le prestazioni del ciclo frigorifero operante con R1234yf è opportuno procedere analogamente con un ciclo per una pompa di calore, infatti non è da escludere il fatto che in futuro R1234yf possa rimpiazzare R134a o altri fluidi frigoriferi attualmente utilizzati in questo settore. Per attuare questo confronto, si considera un impianto caratterizzato da una compressione attuata in due stadi, con interposto un separatore liquido-vapore che si trova ad una pressione intermedia rispetto a quella di evaporazione e di condensazione: lo schema d'impianto è riportato in fig. 3.6

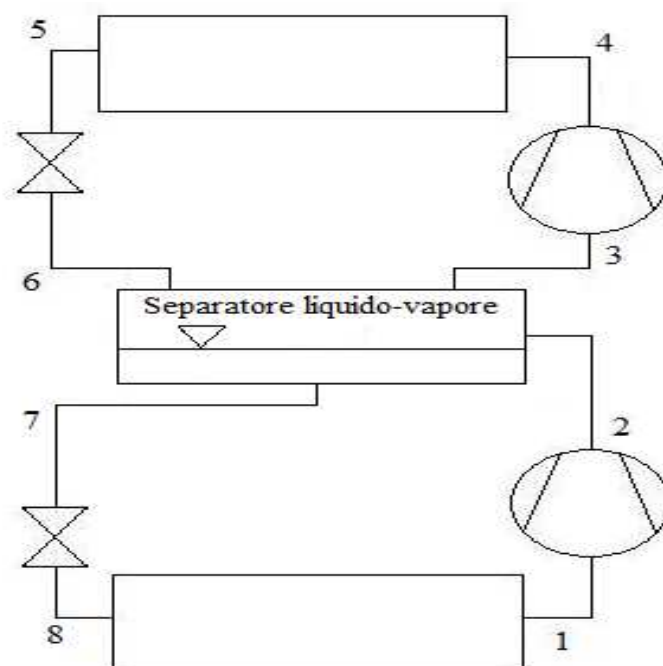


Figura 3.6. Schema dell'impianto a pompa di calore operante con R134a e R1234yf

Il separatore liquido-vapore garantisce che all'aspirazione del secondo stadio di compressione vi sia vapore saturo e che all'ingresso della valvola di laminazione precedente l'evaporatore vi sia liquido saturo, inoltre si è scelta una temperatura di evaporazione di 0°C con 5°C di surriscaldamento e una temperatura di condensazione di 50°C e 5°C di sottoraffreddamento, con una diminuzione della temperatura di saturazione negli scambiatori dovuta alle perdite di carico di 1°C . La potenza termica ceduta al condensatore è fissata a 1 MW , valore piuttosto elevato essendo tale impianto adatto per fabbisogni di riscaldamento consistenti, infine la pressione intermedia a cui lavora il separatore è stata determinata in modo che i due compressori lavorino con lo stesso rapporto di compressione. Con queste premesse è possibile, utilizzando Refprop, calcolare temperatura, pressione, entalpia, entropia ed exergia (lo stato di riferimento per il calcolo dell' exergia è 101325 Pa e 10°C) nei vari punti del ciclo i cui valori sono riportati nelle tab. 3.3 e 3.4.

Tabella 3.3. Proprietà di R134a nel ciclo a pompa di calore

punti	T (°C)	P (kPa)	h (kJ/kg)	s (kJ/kgK)	ex (kJ/kg)
1	5	292,80	403,07	1,74	23,41
2s	31	629,03	419,30	1,74	39,64
2	38	629,03	426,26	1,77	40,20
3	23,1	629,03	411,38	1,72	39,19
4s	53,6	1351,34	427,07	1,72	54,89
4	59,3	1351,34	433,80	1,74	55,84
5	45	1317,91	263,90	1,21	34,29
6	23,1	629,03	263,90	1,22	32,66
7	23,1	629,03	231,88	1,11	31,24
8	1	303,56	231,88	1,12	29,76

Tabella 3.4. Proprietà di R1234yf nel ciclo a pompa di calore

punti	T (°C)	P (kPa)	h (kJ/kg)	s (kJ/kgK)	ex (kJ/kg)
1	5	316,09	367,82	1,61	22,33
2s	26,3	649,22	381,09	1,61	35,60
2	31,8	649,22	386,78	1,63	35,96
3	23,2	649,22	377,84	1,60	35,44
4s	51	1333,42	390,47	1,60	48,07
4	53,4	1333,42	395,89	1,62	48,77
5	45	1302,10	262,45	1,21	31,93
6	23,2	649,22	262,45	1,21	30,30
7	23,2	649,22	231,12	1,11	28,90
8	1	326,94	231,12	1,11	27,42

Oltre alle tabelle si riportano anche i diagrammi del ciclo utilizzando R134a e poi R1234yf sul piano p-h e T-s

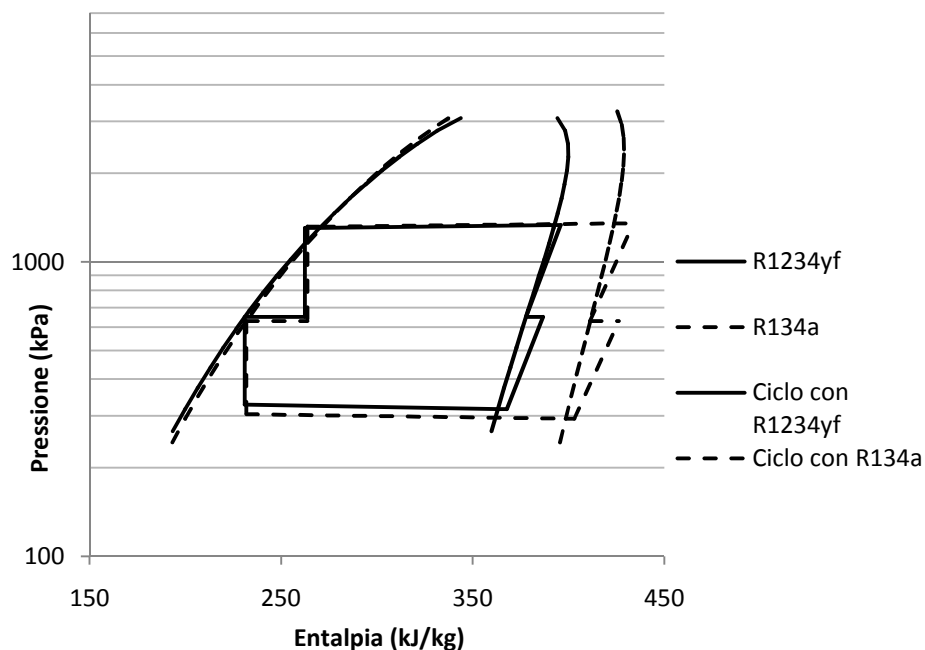


Figura 3.7. Ciclo a pompa di calore nel piano p-h operante con R134a e R1234yf

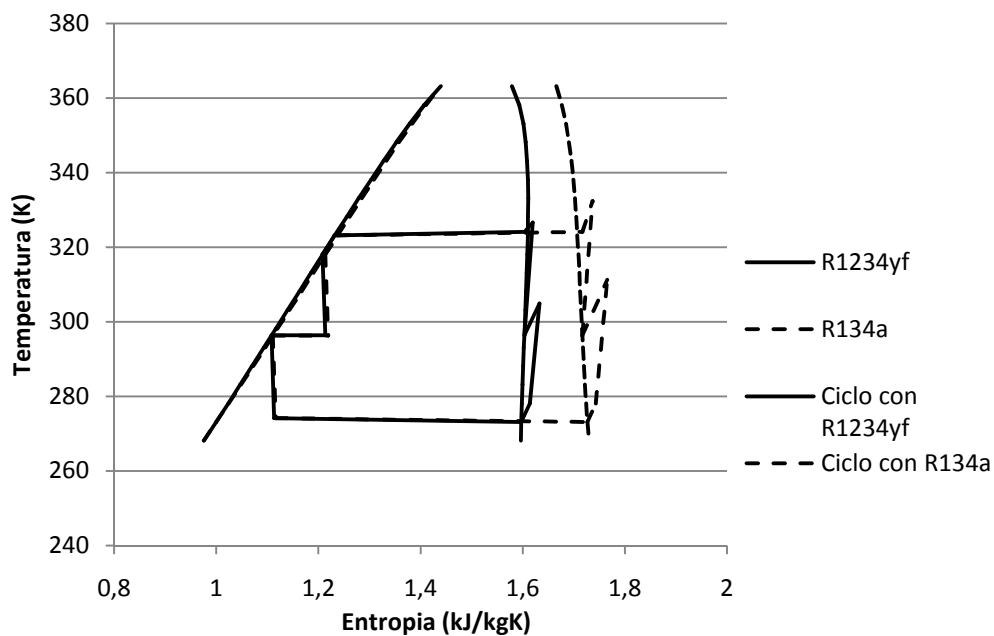


Figura 3.8. Ciclo a pompa di calore nel piano T-s operante con R134a e R1234yf

Il COP del ciclo che utilizza R134a è 3,72 mentre adottando R1234yf si ottiene un valore di 3,61, dunque le prestazioni raggiungibili con i due fluidi non sono eccessivamente distanti anche se R134a è ancora una volta favorito; la portata massica evolvente nell'impianto è nettamente più bassa per R134a grazie al maggior Δh di condensazione, infatti si ha un valore di 5,89 kg/s a fronte di 7,49 kg/s per R1234yf con uno scarto percentuale del 27,33%, tuttavia è interessante notare che tale significativa differenza scompare quasi del tutto per quanto riguarda la portata volumetrica all'aspirazione del primo compressore in virtù della maggior densità del vapore che caratterizza R1234yf, aspetto peraltro già evidenziato in precedenza, infatti si ha un valore di 0,42 m³/s per R134a e 0,44 m³/s per il secondo fluido, con una differenza percentuale del 4,09%.

Come ultima analisi si effettuerà, analogamente a quanto fatto in merito al ciclo frigorifero, un confronto delle perdite exergetiche nei vari componenti dell'impianto rapportate all'aumento di exergia nel compressore riportando i risultati nei diagrammi a torta di fig. 3.9 e 3.10

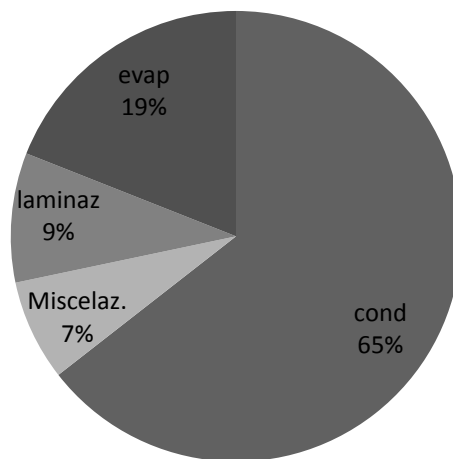


Figura 3.9. Perdite exergetiche percentuali per il ciclo utilizzante R134a

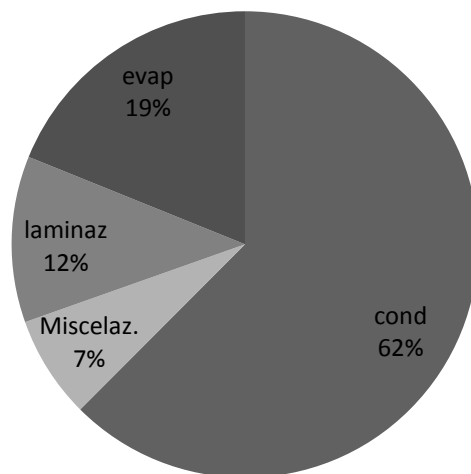


Figura 3.10. Perdite exergetiche percentuali per il ciclo utilizzante R1234yf

Dai grafici si vede che in entrambi i casi le maggiori perdite exergetiche sono concentrate nel condensatore, inoltre il rendimento exergetico, definito come rapporto tra la variazione di exergia nel condensatore e l'aumento di quest'ultima nel compressore è pari al 64,5% per R134a e al 62,5% per R1234yf.

Conclusioni

Nel presente lavoro di tesi sono state determinate le principali proprietà termodinamiche del refrigerante R1234yf ed è stato effettuato un confronto dei valori ottenuti con i calcoli con dati provenienti da altre fonti, cioè il software Refprop e i risultati della trattazione svolta da Tanaka et al. [4]. Questo doppio confronto ha evidenziato in generale un buon accordo tra i risultati dei calcoli e gli altri due set di dati nell'intervallo di temperatura considerato con l'eccezione delle temperature vicine a quella critica, infatti in quest'ultima regione gli scostamenti tendono ad aumentare.

Per quanto riguarda invece il confronto tra i due fluidi, cioè R134a e R1234yf, si nota che il legame tra temperatura e pressione di saturazione è pressoché identico per i due refrigeranti mentre vi è uno scostamento più significativo per quel che riguarda la densità del vapore saturo e soprattutto per il Δh di evaporazione, dovuto alla maggior massa molecolare del secondo fluido. Nel confronto effettuato tra i cicli operanti in modalità frigorifera e pompa di calore è emerso un vantaggio significativo per R134a sia in termini di EER che di effetto frigorifero volumetrico considerando un ciclo semplice senza sottoraffreddamento né surriscaldamento. Tale scostamento va via via colmandosi anche se non si annulla del tutto introducendo uno scambiatore di calore tra il vapore saturo all'uscita dell'evaporatore e il liquido saturo all'uscita del condensatore che ha il compito di raffreddare il liquido saturo aumentando così l'effetto frigorifero dell'impianto. La portata volumetrica, parametro importante per il dimensionamento di condotti e compressore risulta maggiore del 6,65% per R1234yf rispetto a quella di R134a, dunque si ha un incremento di ingombri piuttosto modesto a pari potenza frigorifera asportata.

In definitiva, dato che con R1234yf si possono ottenere prestazioni simili a quelle di R134a e poiché il primo ha proprietà termodinamiche confrontabili, con l'eccezione del Δh di evaporazione, con quelle di R134a si può affermare che tale fluido è adatto per una futura sostituzione di R134a nei condizionatori dei veicoli.

Elenco dei simboli

T	Temperatura
P	Pressione
R	Costante universale dei gas
v	Volume specifico
ρ	Densità
T_c	Temperatura critica
P_c	Pressione critica
ρ_c	Densità critica
T_r	Temperatura ridotta
P_r	Pressione ridotta
ω	Fattore acentrico
c_p	Calore specifico a pressione costante
h	Entalpia
s	Entropia
ex	Exergia
c	Calore specifico del liquido
Q	Potenza termica
V	Portata volumetrica
β	Rapporto di compressione
ε	Efficienza dello scambiatore

Bibliografia

- [1] Direttiva 2006/40 del Parlamento Europeo e del Consiglio
- [2] K. Takizawa, K. Tokuhashi, S. Kondo. Flammability assessment of $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$: comparisons with fluoroalkenes and fluoroalkanes. *Journal of Hazardous Materials* 172 (2009) pp. 1329-1338.
- [3] K. Tanaka, Y. Higashi. Thermodynamic properties of HFO-1234yf (2,3,3,3-tetrafluoropropene). *International journal of refrigeration* 33 (2010) pp. 474-479.
- [4] K. Tanaka, R. Akasaka, Y. Higashi. Thermodynamic property modeling for 2,3,3,3-tetrafluoropropene (HFO-1234yf). *International journal of refrigeration* 33 (2010) pp. 52-60.
- [5] R. Hulse, R. Singh, H. Pham. Physical properties of HFO-1234yf. 3rd IIR Conference on Thermophysical Properties and Transfer Processes of Refrigerants, Boulder, CO, 2009.