

## NUEVOS FLUIDOS FLUORADOS DE BAJO GWP (PCA)

SÁNCHEZ GARCIA-VACAS, Daniel <sup>(2)</sup>; TORRELLA ALCARAZ, Enrique <sup>(1)</sup>

CABELLO LÓPEZ, Ramón <sup>(2)</sup>; LLOPIS DOMENECH, Rodrigo <sup>(2)</sup>

[torrella@ter.upv.es](mailto:torrella@ter.upv.es)

<sup>(1)</sup>Universidad Politécnica de Valencia, Departamento de Termodinámica Aplicada

<sup>(2)</sup> Universidad Jaume I de Castellón, Departamento de Ingeniería Mecánica y Construcción

### RESUMEN

El uso de refrigerantes fluorados de elevado GWP o PCA (Poder de Calentamiento Atmosférico), está siendo cuestionado por nuestra legislación tanto a nivel europeo como a nivel estatal, tal y como se pone de manifiesto en las últimas reglamentaciones aprobadas por la comunidad europea que van encaminadas hacia una mayor restricción en el uso de los mismos.

Es evidente que las firmas comerciales fabricantes de dichos fluidos son muy conscientes del problema que esto supone, por lo que se encuentran en continuo proceso de desarrollo de nuevos fluidos que cumplan no sólo con la actual normativa, sino con futuras reglamentaciones de carácter más restrictivas.

En este trabajo, se pretende pasar revista a las opciones disponibles actualmente o con previsiones futuras para la sustitución de los tres HFCs de mayor implantación industrial y elevado valor de PCA, esto es, el R404A (y el R507A), el R410A y el R134a.

**Palabras clave:** Refrigerantes fluorados, GWP, Máquinas de compresión.

## 1. Introducción

Los trabajos de Midgley realizados para General Motors, permitieron implantar dentro del campo de los fluidos frigorígenos a los denominados hidrocarburos halogenados, introduciendo de esta manera los denominados “elementos de Midgley”:

- “C” (Carbono) aumento del tamaño de las moléculas, del punto de ebullición y de la capacidad térmica molar.
- “N” (Nitrógeno) aumento de la reactividad del compuesto y de su toxicidad, reducción de estabilidad.
- “O” (Oxígeno) reducción de la estabilidad en la atmósfera y en consecuencia del GWP, pero aumento de la inflamabilidad y reactividad.
- “S” (Azufre) aumento de la toxicidad, y posible reducción de la estabilidad.
- “H” (Hidrógeno) disminución de la vida atmosférica, es decir, disminución del ODP y GWP, pero aumento de la inflamabilidad, especialmente cuando el número de átomos de H en el compuesto es mayor que el de los halógenos.
- “F” (Flúor) aumento del GWP particularmente en la molécula perfluorada.
- “Cl” (Cloro) aumento del carácter solvente, miscibilidad en los aceites, pero también toxicidad y aumento del ODP.
- “Br” (Bromo) aumento relevante del ODP, pero disminución relevante de la inflamabilidad.

El efecto nocivo del Cloro y el Bromo sobre la capa de ozono, ha supuesto la prohibición de todas los refrigerantes portadores de dichos elementos, como es el caso de los CFCs y HCFCs. Esto ha dado paso a la familia de refrigerantes conocida como HFCs, la cual, junto con los refrigerantes naturales (no tratados en este trabajo), constituyen las dos opciones a considerar en aquellos sistemas de compresión de vapor empleados para la producción de frío o como bomba de calor.

El segundo efecto sobre el medio ambiente lo constituye el reforzamiento del efecto invernadero, caracterizado para cada fluido por medio del valor del GWP con un horizonte de cien años. La preocupación internacional ante el calentamiento global ha llevado a la introducción de diferentes normativas sobre reducción en la fabricación de fluidos de elevado GWP [1,2]. En la Figura 1 se muestran las propuestas de eliminación escalonada de dichos fluidos en diferentes ámbitos. A estas debe añadirse el reglamento MAC [3] que concierne al acondicionamiento de aire en vehículos.

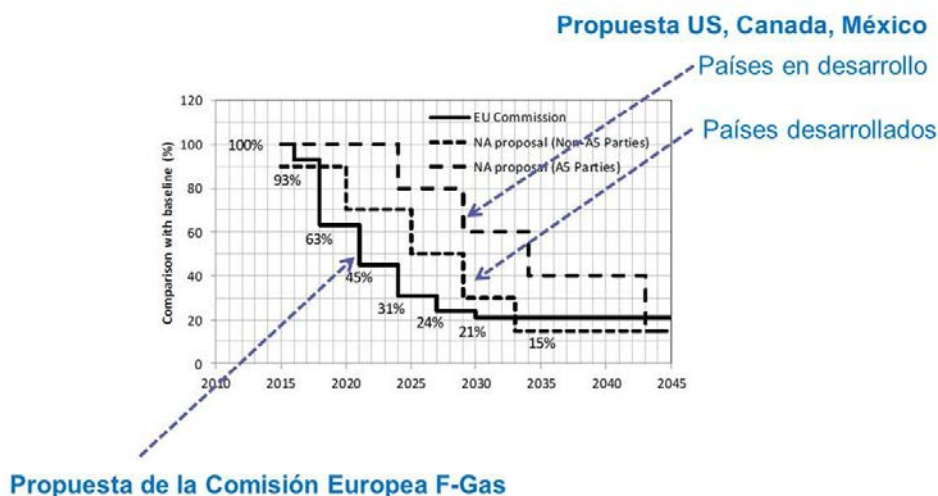


Figura 1: Propuestas de eliminación gradual de fluidos de GWP elevado.

En paralelo a la normativa europea F-Gas, algunos países europeos han aprobado disposiciones complementarias de control de emisiones directas; por ejemplo, para el R134a hay una tasa de

28.8 €/kg en Dinamarca, 55.3 €/kg en Noruega, 35 €/kg en Suecia, 6.5 €/kg en Eslovenia y de 26 €/kg en España. En nuestro país, el tipo impositivo está constituido por el resultado de aplicar el coeficiente 0.020 €al potencial de calentamiento atmosférico que corresponda a cada gas fluorado superior a 150, con un máximo de 100 €por kilogramo (es decir, 20 €/ton CO<sub>2eq</sub>) [4]. En Austria, Bélgica, Alemania, Holanda, Suiza y el Reino Unido se han comprometido a promocionar el uso de fluidos de bajo GWP.

Por su parte la agencia de medio ambiente de las Naciones Unidas (UNEP) [5] ha propuesto una clasificación de fluidos en función del valor de su GWP, tal como se muestra en la Figura 2, en la que se han remarcado los niveles límite de las normativas F-Gas y MAC (GWP = 150).

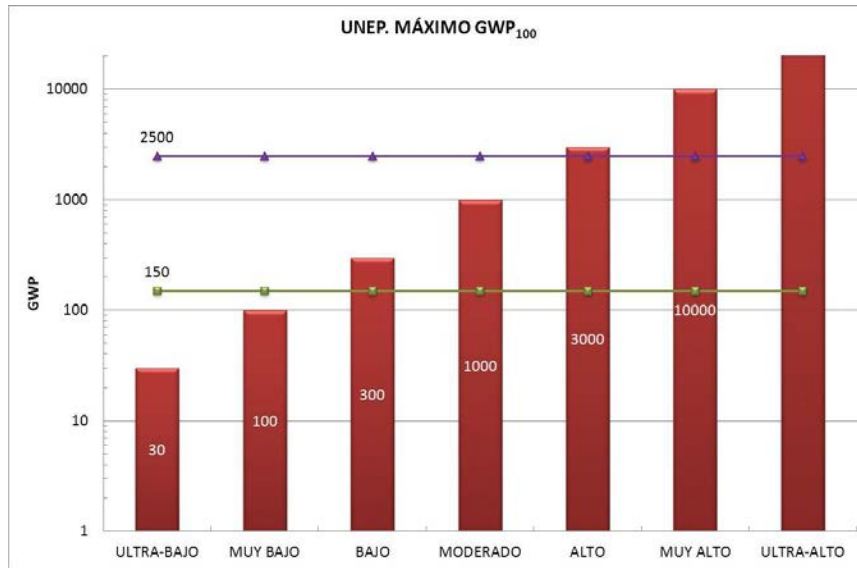


Figura 2: Clasificación de fluidos UNEP.

## 2. Selección del fluido frigorígeno de sustitución

A la hora de elegir un refrigerante, hay que considerar una serie de criterios tal y como se indica de forma esquemática en la Figura 3.

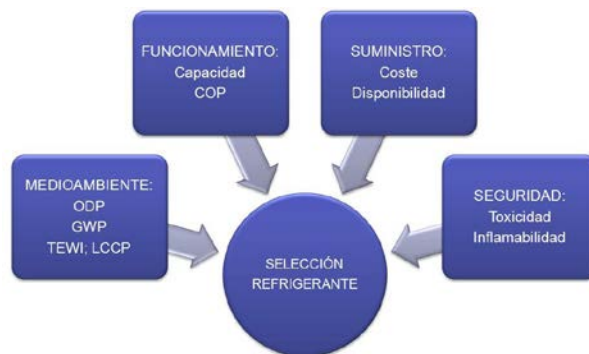


Figura 3: Parámetros en la selección de un refrigerante.

Evidentemente, el objetivo buscado a la hora de sustituir un refrigerante de elevado GWP, es disminuir el GWP del nuevo fluido manteniendo el resto de los parámetros señalados en la Figura 3. Para ello se va a tratar de forma individual cada uno de los fluidos anteriormente comentaos: R404A, R507A, R410A y R134a

### 2.1. Fluidos disponibles para la sustitución del R404A o R507A

En la actualidad se dispone de dos alternativas para la sustitución directa de los refrigerantes empleados en el campo de la refrigeración a baja temperatura, con valores de GWP inferiores a los anteriormente citados. Se trata de las mezclas zeotrópicas R442A y R407F, cuya composición y valores del GWP (tanto de la mezcla, como de sus componentes) se muestran sobre la Figura 4.

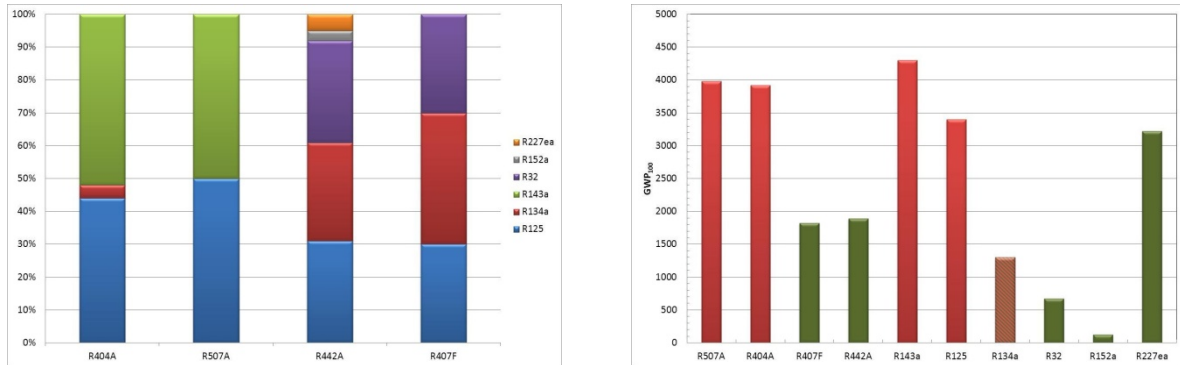


Figura 4: Composición (Izq.) y GWP (Der.) de los fluidos de sustitución del R404A y R507A.

Tal y como se observa en la Figura 4, a pesar de tener unos valores de GWP inferiores a los fluidos sustituidos, los valores de GWP de los sustitutos directos R442A y R407F siguen siendo elevados (1727 y 1825, respectivamente), por lo que no están exentos de la tasa impositiva vigente en nuestro país. En cualquier caso las características de toxicidad e inflamabilidad de todos ellos corresponden al grupo A1 marcado por ASHRAE [6].

Por lo que respecta a los valores de COP (EER) y potencia frigorífica obtenida, podemos decir que además de los estudios experimentales realizados con estos fluidos, existen en la literatura diferentes trabajos de carácter genérico [7] que indican que el COP depende de la temperatura crítica del fluido, de manera que cuanto mayor sea ésta menor serán las pérdidas que se producen en el proceso de expansión. No obstante también es cierto que dada la regla de Culberg, cuanto mayor sea la temperatura crítica mayor será el punto normal de ebullición (NBP), lo que puede conducir a menores potencias frigoríficas. Para comparar de forma somera las posibilidades de los fluidos de sustitución, en la Figura 5 se presentan los diagramas P-h y las producciones volumétricas de todos ellos, observándose como los puntos críticos de los sustitutos se encuentran a mayores presiones que las del R404A, mientras que las producciones volumétricas son muy parecidas. Este efecto conllevará un mayor COP en la sustitución y una variación pequeña en términos de potencia frigorífica, lo que se pone de manifiesto en los trabajos experimentales publicados por otros autores.

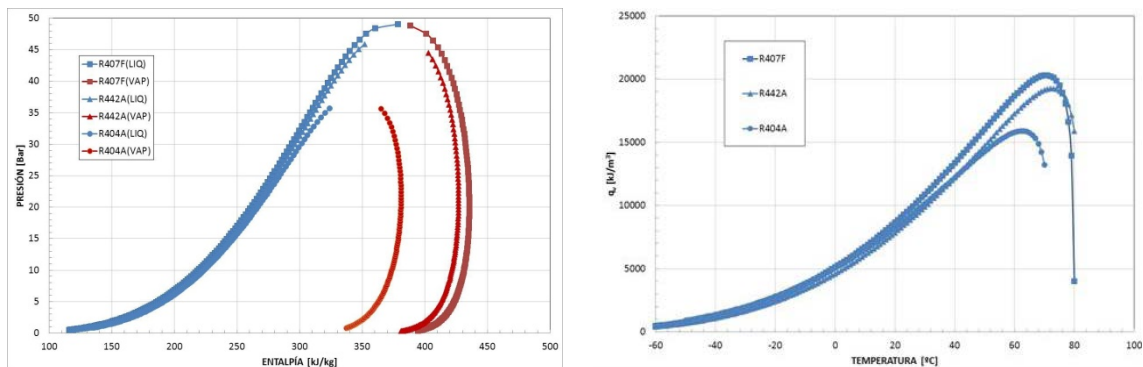


Figura 5: Comparación de base termodinámica en la sustitución del R404A.

**2.2. Futuros fluidos para la sustitución del R404A o R507A**

Como se ha indicado, la sustitución de los refrigerantes fluorados actuales adaptados al campo de la baja temperatura, permiten lograr una disminución moderada en los valores del GWP, siendo éstos aún superiores a 150. Por ello que los diferentes fabricantes de fluidos tales como DuPont, Honeywell, Arkema, , NRI, Daikin, Mexichem... tienen como objetivo marcado lograr un descenso más significativo de estos valores, introduciendo para ello fluidos de tipo HFO (hidro-fluor-olefinas) con muy bajo GWP en sus mezclas. Las posibles soluciones contempladas es bastante amplia, por lo que en este trabajo nos hemos basado en los datos publicados por el AHRI [8] por tratarse de una fuente de información relevante basada en resultados experimentales (Tabla 1).

Tabla 1: Sustitutos comerciales para el R404A / R507A

Refrigerante	Composición	(Masa%)	Clasificación	GWP <sub>100</sub>
ARM-32a	R-32/R-125/R-134a/R-1234yf	(25/30/25/20)	A1*	1577
DR-33	R-32/R-125/R-134a/R-1234yf	(24/25/26/25)	A1*	1410
N40a	R-32/R-125/R-134a/R-1234yf/R-1234ze(E)	(25/25/21/9/20)	A1*	1346
N40b	R-32/R-125/R-134a/R-1234yf	(25/25/20/30)	A1*	1331
R744	R-744	100	A1	1
ARM-30a	R-32/R-1234yf	(29/71)	A2L*	199
ARM-31a	R-32/R-134a/R-1234yf	(28/21/51)	A2L*	491
D2Y65	R-32/R-1234yf	(35/65)	A2L*	239
DR-7	R-32/R-1234yf	(36/64)	A2L*	246
L40	R-32/R-152a/R-1234yf/R-1234ze(E)	(40/10/20/30)	A2L*	285
R-32	R-32	100	A2L	675
R-32/R-134a	R-32/R-134a	(50/50)	A2L*	1053

\*valor estimado, en espera de asignación por ASHRAE Standard 34-2010.

Al igual que en el apartado anterior, en las Figuras 6 - 7 se presentan las características básicas de las nuevas mezclas propuestas y su comparación con el fluido base R404A. Los resultados son similares: mayores temperaturas críticas en los nuevos fluidos, y similares valores de producción volumétrica específica. También se ha añadido una diferencia importante como es la existencia de un *glide* no despreciable con respecto el R507A (azeótropo con *glide* nulo) y el R404A (cuasiazeótropo con *glide* inferior a 1°C).

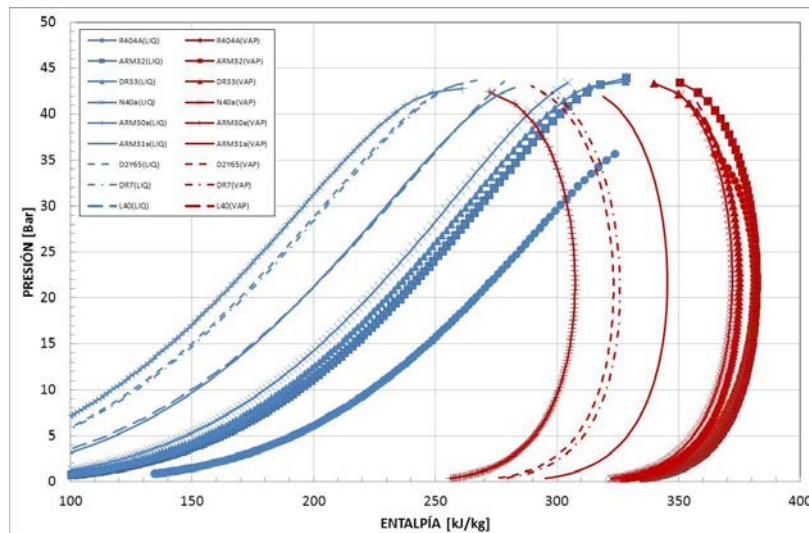


Figura 6: Diagrama Ph de las mezclas alternativas al R404A

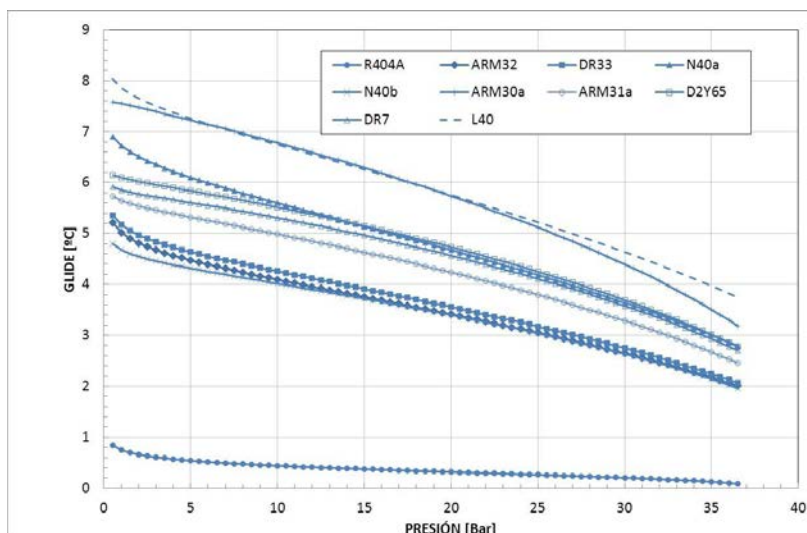


Figura 7: Glide de las mezclas alternativas al R404A

Por último, cabe destacar que la reducción del valor del GWP tiene asociado un aumento de la inflamabilidad del fluido, lo que implica el paso de un fluido con características A1 a fluidos en los que la inflamabilidad ha aumentado hasta el nivel A2L.

### 2.3. Futuros fluidos para la sustitución del R410A

Por lo que respecta a la sustitución de la mezcla R410A, en la Tabla 2 se muestran diferentes mezclas alternativas para su posible sustitución. Como en el caso del R404A, todas las mezclas incorporan los refrigerantes HFO's con la finalidad de reducir el GWP de la mezcla.

Al igual que sucedía en el caso anterior, la necesidad de reducir el GWP, pone de manifiesto un incremento en la inflamabilidad de la mezcla lo que supondrá nuevas medidas de seguridad en el uso de este tipo de sustitutos considerando que el refrigerante R410A está principalmente enfocado a sistemas de climatización y aire acondicionado. Sin embargo, en este aspecto la normativa Normativa *F-Gas* (nº 842/2006) hace una excepción al restringir el valor del GWP a un valor máximo de 750 a partir de 2025 para sistemas partidos de aire acondicionado.

Tabla 2: Sustitutos comerciales para el R410A

Refrigerante	Composición	(Masa%)	Clasificación	GWP100
ARM-32a	R-32/R-125/R-134a/R-1234yf	(25/30/25/20)	A1*	1577
DR-33	R-32/R-125/R-134a/R-1234yf	(24/25/26/25)	A1*	1410
N40a	R-32/R-125/R-134a/R-1234yf/R-1234ze(E)	(25/25/21/9/20)	A1*	1346
N40b	R-32/R-125/R-134a/R-1234yf	(25/25/20/30)	A1*	1331
R744	R-744	100	A1	1
ARM-30a	R-32/R-1234yf	(29/71)	A2L*	199
ARM-31a	R-32/R-134a/R-1234yf	(28/21/51)	A2L*	491
D2Y65	R-32/R-1234yf	(35/65)	A2L*	239
DR-7	R-32/R-1234yf	(36/64)	A2L*	246
L40	R-32/R-152a/R-1234yf/R-1234ze(E)	(40/10/20/30)	A2L*	285

\*valor estimado, en espera de asignación por ASHRAE Standard 34-2010.

### 2.4. Futuros fluidos para la sustitución del R134a

En cuanto a la sustitución del R134a, las mezclas que se consideran para ello se indican en la Tabla 3, en las cuales puede observarse, como en casos anteriores, la presencia de los fluidos tipo HFO.

Tabla 3: Sustitutos comerciales para el R134a

Refrigerante	Composición	(Masa%)	Clasificación	GWP100
AC5X	R-32/R-134a/R-1234ze(E)	(7/40/53)	A1*	622
ARM-41a	R-32/R-134a/R-1234yf	(6/63/31)	A1*	943
D-4Y	R-134a/R-1234yf	(40/60)	A1*	574
N13a	R-134a/R-1234yf/R-1234ze(E)	(42/18/40)	A1*	604
N13b	R-134a/R-1234ze(E)	(42/58)	A1*	604
XP-10	R-134a/R-1234yf	(44/56)	A1*	631
AC5	R-32/R-152a/R-1234ze(E)	(12/5/83)	A2L*	92
ARM-42a	R-134a/R-152a/R-1234yf	(7/11/82)	A2L*	117
R1234yf	R1234yf	100	A2L	4
R1234ze	R1234ze	100	A2L	6
R600a	R600a	100	A3	<20
R290/R600a	R290/R600a	(40/60)	A3*	<20

\*valor estimado, en espera de asignación por ASHRAE Standard 34-2010.

En la documentación presentada por AHRI también se indican nuevos fluidos para la sustitución del R22, fluido HCFC prohibido actualmente en la Comunidad Europea, pero que ha tenido mayor perviciencia en países como EEUU.

### 3. Conclusiones

En el capítulo de conclusiones, debemos reseñar que ante el dilema de selección de fluido refrigerante originado por los efectos medioambientales derivados de la utilización de fluidos con incidencia no despreciable sobre efectos invernadero, se tienen dos opciones básicas. La primera de ellas, es la utilización de fluidos naturales (R717, R744; R290; R600a y en general HC), ya existentes en la atmósfera y cuyos efectos son conocidos. La alternativa, es el uso de una nueva generación de mezclas HFC-HFO que cumplen con la legislación vigente en materia de prevención de calentamiento atmosférico, si bien, en general, se acompañan de un mayor grado de inflamabilidad que requerirá una actualización de la reglamentación vigente así como de la formación impartida para manipulación de estos nuevos gases fluorados.

### 4. Referencias

- [1] Regulation (EU) No 517/2014 of the European Parliament and the Council of 16 April 2014 on fluorinated greenhouse gases and repealing Regulation (EC) No 842/2006. Off. J. Eur. Union, 2014.
- [2] North American proposal to phase down fluorocarbons under Montreal Protocol. Submitted by the Governments of Canada, Mexico, and the United States of America October, 2013 <http://www.state.gov/r/pa/prs/ps/2009/sept/129220.htm>
- [3] Directive 2006/40/EC of the European Parliament and of the Council of 17 May 2006 relating to emissions from air conditioning systems in motor vehicles and amending Council Directive 70/156/EC. Off. J. Eur. Union, 2006.
- [4] Ley 16/2013, de 29 de octubre, por la que se establecen determinadas medidas en materia de fiscalidad medioambiental y se adoptan otras medidas tributarias y financieras. Publicado en: «BOE» núm. 260, de 30 de octubre de 2013, páginas 87528 a 87568. [http://www.senado.es/legis10/publicaciones/pdf/senado/bocg/BOCG\\_D\\_10\\_249\\_1825.PDF](http://www.senado.es/legis10/publicaciones/pdf/senado/bocg/BOCG_D_10_249_1825.PDF)
- [5] Informe de Evaluación de 2010 del Comité de Opciones Técnicas para Refrigeración, Aire Acondicionado y Bombas de Calor, publicado por el PNUMA-UNEP [Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente.
- [6] American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, 2013. ANSI/ASHRAE Standard 34, Designation and Safety Classification of Refrigerants. ASHRAE Standing Standard Project Committee 34 (SSPC 34).

- [7] DIDION D.A. The application of HFCs as refrigerants. 20<sup>th</sup> International Congress of Refrigeration. Sydney, Australia, September 19-24, 1999.
- [8] CALABRESE D. AHRI Low Global Warming Potential. Alternative Refrigerants Evaluation Program. AHRI Low-GWP AREP Report 007, 2012. AHRI Low-GWP AREP Report 001, 2012. AHRI Low-GWP AREP Report 006, 2012. Air-conditioning, Heating, and Refrigeration Institute (AHRI). [http://www.ahrinet.org/ahri+low\\_gwp+alternative+refrigerants+evaluation+program.aspx](http://www.ahrinet.org/ahri+low_gwp+alternative+refrigerants+evaluation+program.aspx)