



CONGRESO SOBRE  
TECNOLOGÍAS DE  
REFRIGERACIÓN

**TECNOFRÍO'16**

28 Y 29 SEPTIEMBRE DE 2016

[www.congresotecnofrio.es](http://www.congresotecnofrio.es)

Perspectiva de los refrigerantes. Desde el origen, a la situación actual. Cómo va afectar a las instalaciones de refrigeración.

Ramón Cabello López



[www.atecyr.org](http://www.atecyr.org)

[www.fenercom.com](http://www.fenercom.com)

## Índice

1

ANTECEDENTES

2

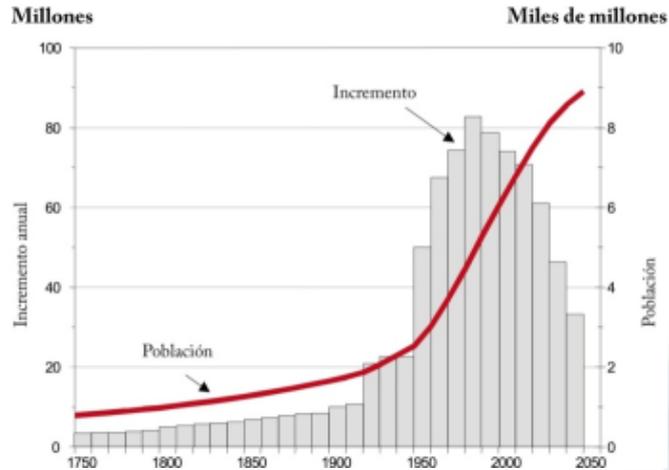
REGLAMENTOS F-GAS

3

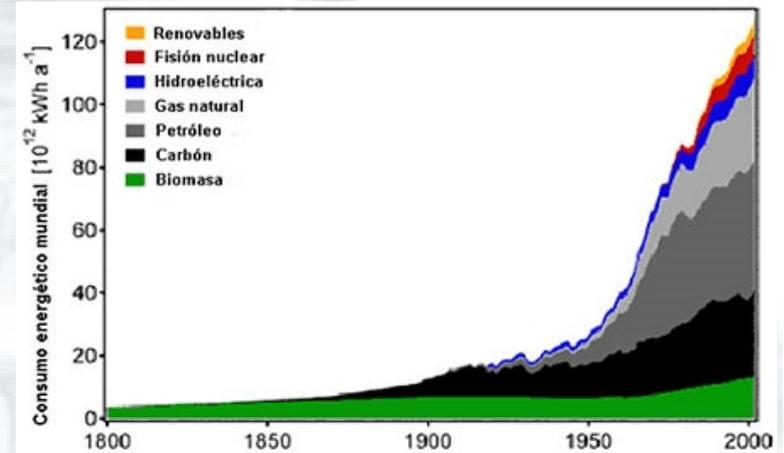
SITUACIÓN ACTUAL

Tres factores iniciales que impulsan el nacimiento de la producción artificial de frío

- Crecimiento de la población.
- Crecimiento de la demanda energética.



United Nations. *World Population Prospects: The 2008 Revision*, Population Division, New York.



[www.cadenasmadariaga.com/EvolucionPoliticaPetrolera.htm](http://www.cadenasmadariaga.com/EvolucionPoliticaPetrolera.htm)

- Concentración demográfica en ciudades



Foto: NASA NOAA

En este contexto la **producción de frío** nace para convertirse en una herramienta **imprescindible** de la sociedad moderna con la que alcanzar un elevado **grado de bienestar**.



¿POR QUÉ?

Contribuye a la **conservación** de todo tipo de elementos perecederos y al  **acondicionamiento** de todo tipo de locales destinados, bien a la realización de algún proceso industrial, bien al confort humano.



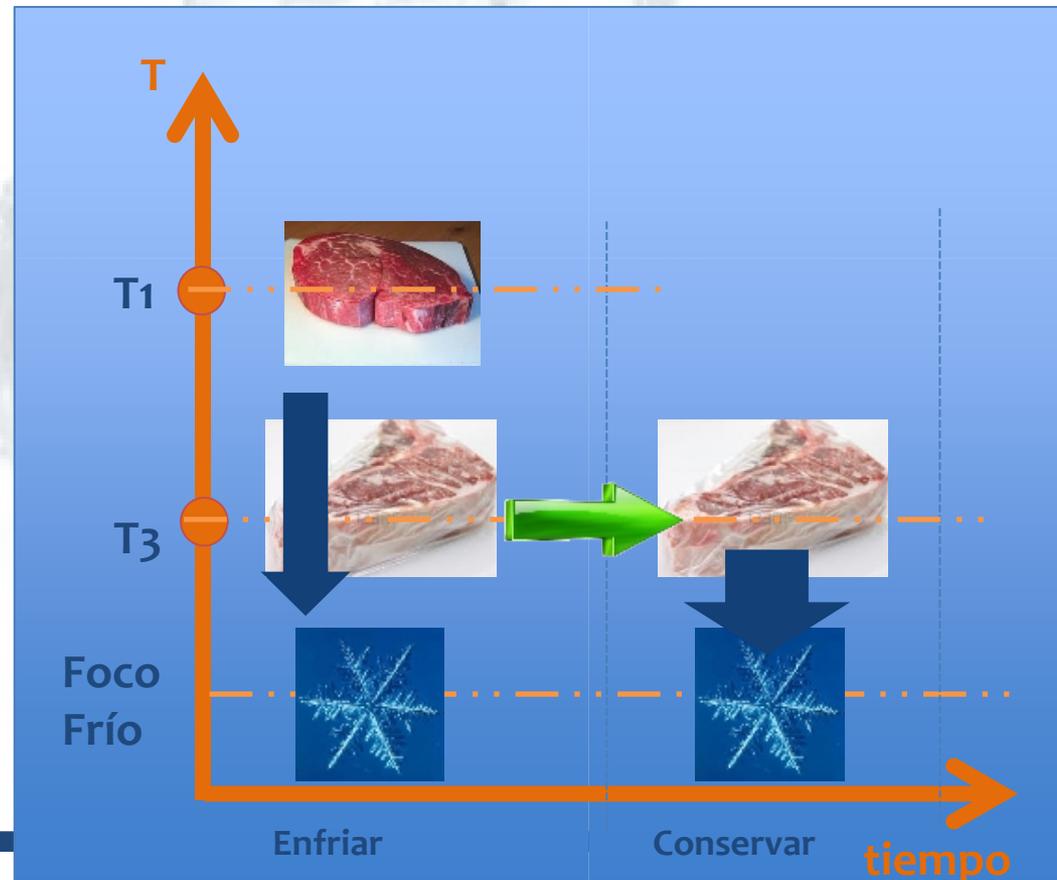
CONSECUENCIA.

En nuestra vida cotidiana estamos relacionados directa o indirectamente con numerosas instalaciones de producción de frío.



La producción de frío tiene como objetivo reducir el nivel térmico (enfriar) de un cuerpo/substancia hasta un valor inferior al de su entorno, y conservar ese nivel térmico durante el tiempo deseado.

Por ello, la producción de frío consiste en el aprovechamiento o la generación de foco a menor temperatura que aquello que queremos enfriar o conservar frío, para que absorba la energía térmica del producto a enfriar y contrarreste las ganancias de energía térmica en caso de querer conservarlo frío.



### MÉTODOS DE PRODUCCIÓN DE FRÍO



Origen del Foco Frío

Natural

Artificial

Se aprovecha un foco frío que existe de forma natural en el medioambiente: agua de ríos, pozos, lagos, mares..., hielo y nieve de las cumbres, aire ambiente, etc.

Se genera el foco térmico utilizando un proceso físico o químico

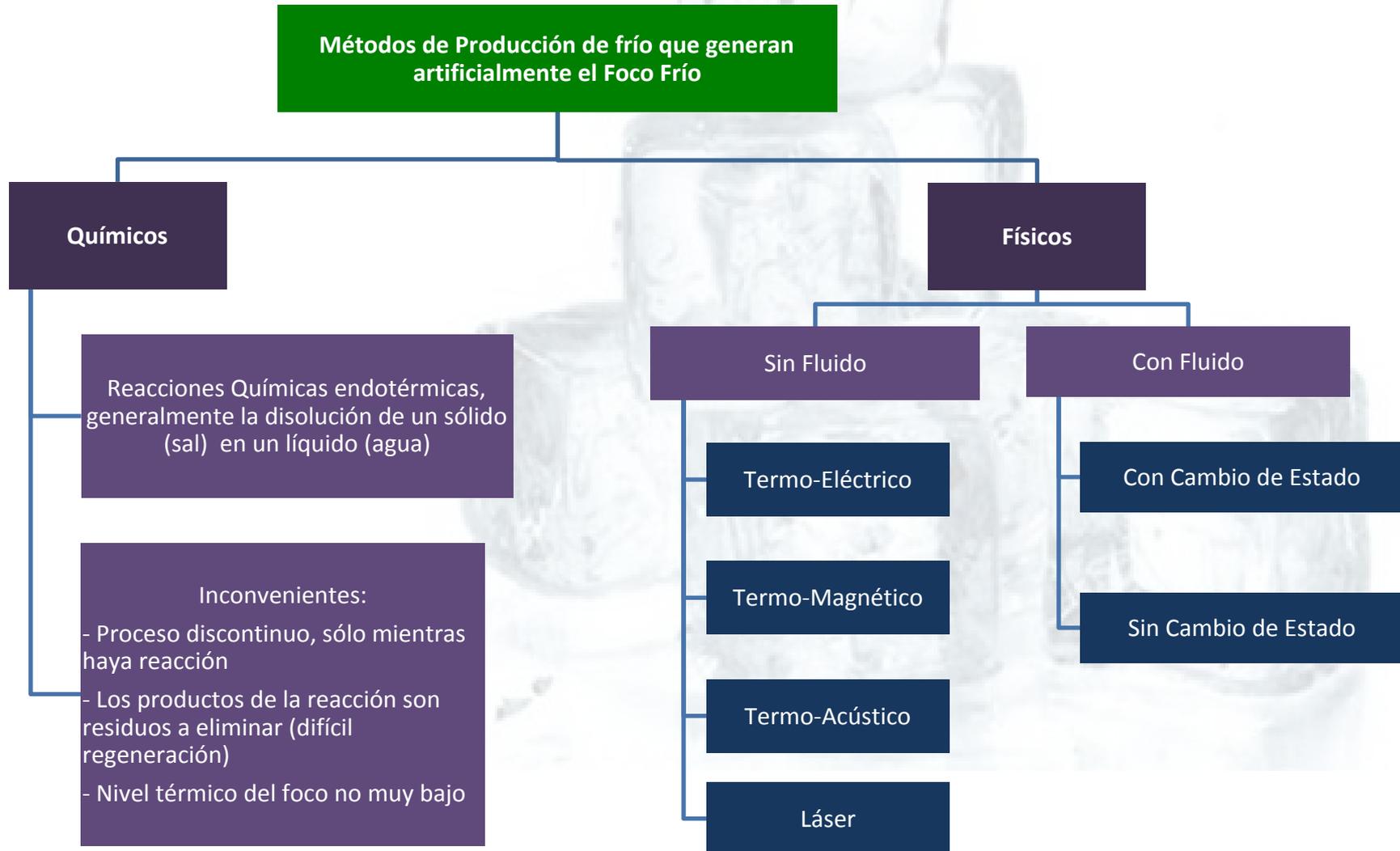
Inconvenientes:

- Nivel Térmico del Foco Frío
- Variabilidad estacional
- Limitadas posibilidades de acumulación
- Abundancia del foco

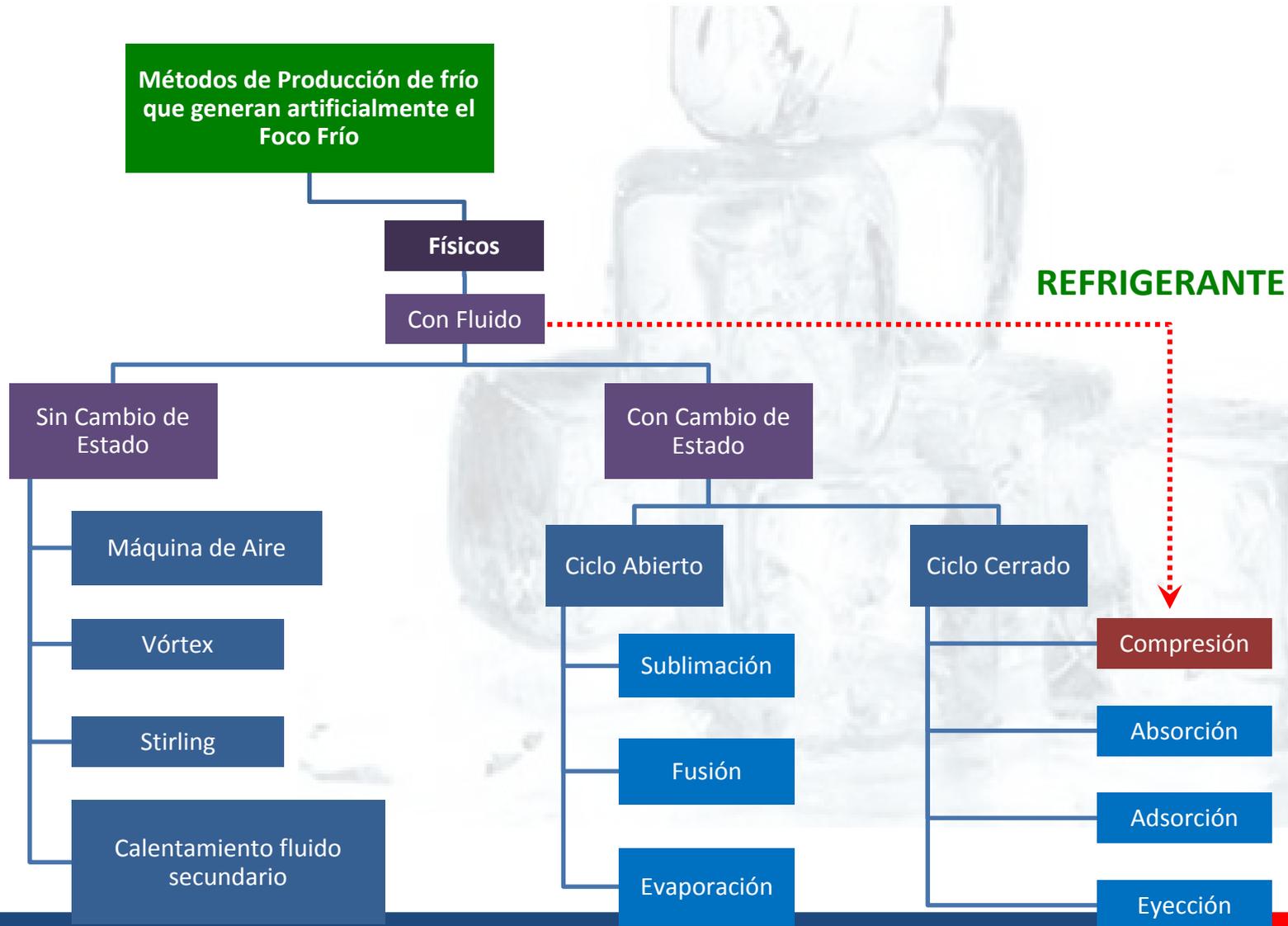
Inconvenientes:

- Consumen energía
- Contaminan
- Riesgos para la seguridad

## MÉTODOS DE PRODUCCIÓN DE FRÍO



### MÉTODOS DE PRODUCCIÓN DE FRÍO

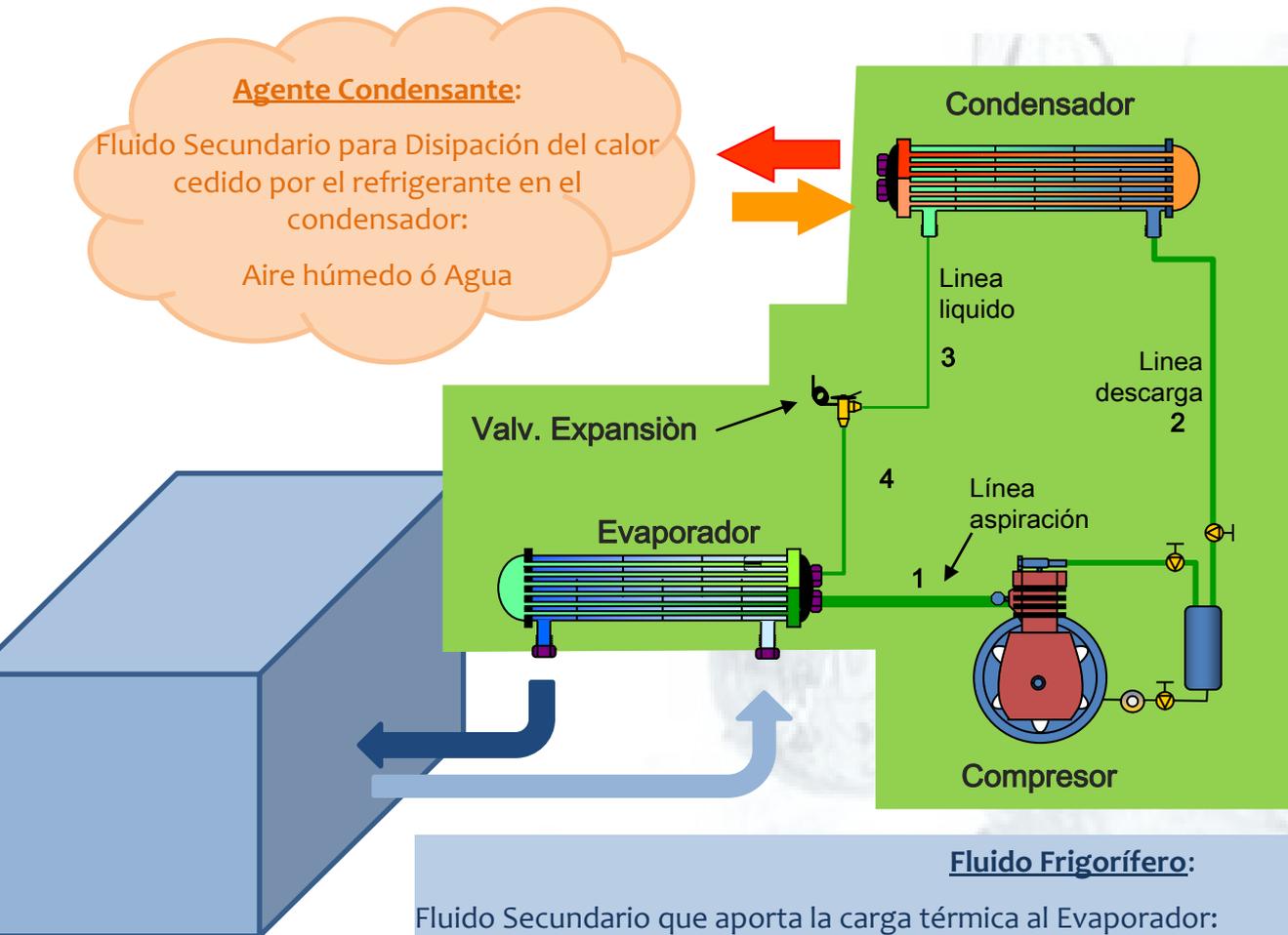


### REFRIGERANTE

#### ó fluido frigorífero

Fluido que evoluciona cíclicamente en una instalación de compresión de vapor, en la cual en el que son sucesivamente comprimidos, condensados, expandidos y evaporados.

Al evaporarse enfrían el fluido frigorífero y al condensarse calientan el agente condensante.



#### Agente Condensante:

Fluido Secundario para Disipación del calor cedido por el refrigerante en el condensador:

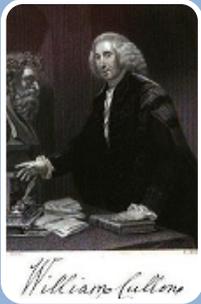
Aire húmedo ó Agua

#### Fluido Frigorífero:

Fluido Secundario que aporta la carga térmica al Evaporador:

- Temperaturas positivas: Agua y/o Aire.
- Temperaturas Negativas: Aire, CO<sub>2</sub> y/o Mezclas acuosas para reducir el punto de congelación (sales inorgánicas: cloruro de sodio, cloruro de calcio, carbonato potásico...; glicoles: etilenglicol, propilenglicol; alcoholes; sales orgánicas: acetato potásico, formato potásico...)

## COMPRESIÓN DE VAPOR. EL CICLO



## William Cullen (1710-1790)

Profesor de la Universidad de Glasgow, es considerado el primero en llevar a cabo una experimentación en producción de frío artificial basada en la evaporación de fluidos en vacío

En su trabajo **“Of the cold produced by evaporating fluids, and of some other means of producing cold”** (1755) describe la colocación de éter en una vasija dentro de otra que contenía agua, después de realizar el vacío el agua se congeló en su mayor parte, por otra parte el recipiente, donde estaba el **éter**, aparecía cubierto de una gruesa capa de hielo. En 1777 Edward Gérald Nairne (1726 - 1806), añadió **ácido sulfúrico** para acelerar el proceso. De cualquier modo este primer intento no condujo a ninguna aplicación práctica.



## Oliver Evans (1755-1819)

Puede considerarse que fue el primero en proponer el uso de ciclos cerrados en donde se empleaba un fluido volátil para enfriar agua líquida hasta generar hielo. Sus ideas las publicó en un tratado aparecido en Filadelfia (The Young Steam Engineer's Guide) en **1805**, en el que describe un ciclo de refrigeración en el que se evaporaba **éter** generando vacío, posteriormente se bombeaba el vapor a un intercambiador de agua para condensarlo y reutilizarlo .

Sin embargo Evans nunca materializó sus ideas en un prototipo real.

Las descripciones de Evans fueron utilizadas con posterioridad por Trevithick , Perkins y Harrison

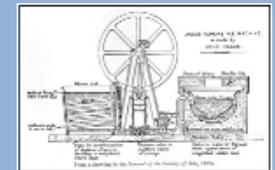


## Jacob Perkins (1766-1849)

Fabricó un compresor y obtuvo la primera patente de una máquina de compresión simple, patente británica nº 6662 en **1834**, descrita como “Improvement in the Apparatus and Means of Producing Ice and in Cooling Liquids” con vistas a la fabricación de hielo.

Los fluidos refrigerantes utilizados eran **éter sulfúrico y metílico**.

Posteriormente John Hague (1791-1867) modificó la máquina de Perkins para hacerla más operativa. Una de las modificaciones fue la utilización de la **Caoutchoucine** como refrigerante . Esta sustancia era obtenida mediante destilación del caucho.



### COMPRESIÓN DE VAPOR. PERFECCIONAMIENTO DEL CICLO



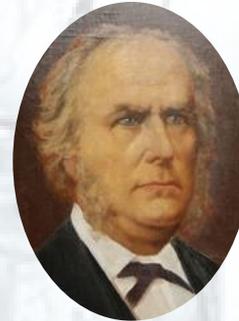
**Alexander C. Twinning  
(1801-1884)**

proyectar y construir en **1850** plantas de fabricación de hielo, usando éter etílico, **amoníaco ó CO<sub>2</sub>** como refrigerantes



**Thaddeus S.C. Lowe  
(1832-1913)**

patentó en **1867** una máquina de compresión de vapor que utilizaba el **CO<sub>2</sub>** como refrigerante



**James Harrison  
(1816-1893)**

En **1857** patentó una máquina que fabricaba tres toneladas diarias de hielo, utilizando éter como refrigerante.



**David Boyle  
(1837-1891)**

Mejoras en el compresor de amoníaco, obteniendo la patente U.S. Nº 128 448 "Improvement in ice machines".



**Karl P. G. von Linde (1842-1934)**

precursor de la utilización industrial del frío, utilizando tanto CO<sub>2</sub> como amoníaco. Obtuvo numerosas patentes



**Raoul Pictet (1842-1904)**

En **1874** diseñó una máquina de compresión que utilizaba el líquido de Pictet (3% de CO<sub>2</sub> y un 79% de SO<sub>2</sub>. ) como fluido refrigerante. Para evitar el peligro derivado de este fluido se utilizaba refrigeración indirecta, enfriando glicerina, la cual era bombeada a su punto de aplicación, una pista de patinaje.

### COMPRESIÓN DE VAPOR.

### 1ª GENERACIÓN DE REFRIGERANTES

- Cualquier fluido capaz de absorber calor evaporando y funcionar cíclicamente.
- Fluidos Naturales.
- Muchos de ellos con problemas de toxicidad y/o explosividad

AÑO	REFRIGERANTE	COMPOSICION QUIMICA
1830s	CAUCHINA	
1830s	ETER ETÍLICO	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$
1840s	ETER METILICO (R-E170)	$\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$
1850	ACIDO SULFURICO / AGUA	$\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{H}_2\text{O}$
1856	ALCOHOL ETÍLICO	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$
1859	AMONIACO / AGUA	$\text{NH}_3 / \text{H}_2\text{O}$
1866	CHYMOGENE	Petróleo, éter y nafta (HC)
1866	<b>DIOXIDO DE CARBONO</b>	$\text{CO}_2$
1860s	<b>AMONIACO (R-717)</b>	$\text{NH}_3$
1860s	METIL AMINA (R-630)	$\text{CH}_3(\text{NH}_2)$
1860s	ETIL AMINA(R-631)	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-(NH}_2)$
1870	FORMATO DE METILO (R-611)	$\text{HCOOCH}_3$
1875	DIOXIDO DE AZUFRE (R-764)	$\text{SO}_2$
1878	CLORURO DE METILO (R-40)	$\text{CH}_3\text{Cl}$
1870s	CLORURO DE ETILO (R-160)	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{Cl}$
1891	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HC}$	$\text{H}_2\text{SO}_4, \text{C}_4\text{H}_{10}, \text{C}_5\text{H}_{12}, (\text{CH}_3)_2\text{CH-CH}_3$
1900s	BROMURO DE ETILO (R-160B1)	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{Br}$
1912	TETRACLORURO DE CARBONO	$\text{CCl}_4$
1912	<b>AGUA (R-718)</b>	$\text{H}_2\text{O}$
1920s	<b>ISOBUTANO (R-600a)</b>	$(\text{CH}_3)_2\text{CH-CH}_3$
1920s	<b>PROPANO (R-290)</b>	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$
1922	DIELENE (R-1130)	$\text{CHCl=CHCl}$
1923	GASOLINA	hidrocarburo
1925	TRIELENE (R-1120)	$\text{CHCl=CCl}_2$
1926	DICLORURO DE METILO (R-30)	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$



### 2ª GENERACIÓN DE REFRIGERANTES. APLICACIÓN DE MEJORAS TECNOLÓGICAS

- ▶ La necesidad de fluidos no tóxicos ni inflamables con destino a refrigeración doméstica con condensación por aire, llevó al equipo integrado por Thomas Midgley (1889-1944), Albert Leon Henne, Robert Reed McNary, bajo la dirección de Charles Kettering (G.M.) a desarrollar los posteriormente denominados CFC (1930), nombre comercial **Freon**.

Less flammable →

	<b>H</b>	Non-metals							
He	Li	Be	B	<b>C</b>	<b>N</b>	<b>O</b>	<b>F</b>		
Ne	Na	Mg	Al	Si	P	<b>S</b>	<b>Cl</b>		
A	K	Ca	Sc	Ti	As	Se	<b>Br</b>		
Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Sb	Te	I		
Noble gases		Metals							

↑ Less toxic

Midgley hizo una búsqueda de elementos en la tabla periódica basándose en las siguientes observaciones::

- La inflamabilidad decrece desde abajo hasta los elementos superiores.
- La toxicidad generalmente baja desde los elementos pesados del fondo a los mas ligeros de arriba.

En consecuencia con las propiedades buscadas para los nuevos refrigerantes, seleccionó aquellos elementos de la tabla que cumplieran con las siguientes propiedades :

- ❖ Volatilidad.
- ❖ Estabilidad química cuando se combinaban con otros elementos.
- ❖ No-toxicidad.
- ❖ No ser gases nobles, ya que estos tienen unos puntos de evaporación muy bajos.

Los ocho elementos aislados son los conocidos como elementos de Midgley, y resulta que todos los fluidos refrigerantes conocidos hasta el momentos son combinación de algunos de estos elementos.



Midgley Jr. (1889-1944)

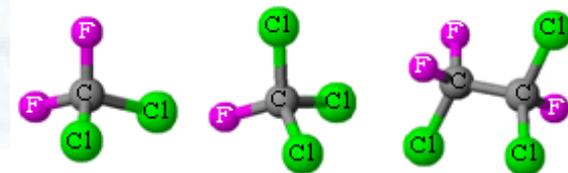
### 2ª GENERACIÓN DE REFRIGERANTES. APLICACIÓN DE MEJORAS TECNOLÓGICAS

#### Desarrollo de los CFC

- ▶ 1931 CFC-12 (CCl<sub>3</sub>F) introducción comercial.
- ▶ 1932 CFC-11 (CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>) introducción comercial. En 1933 Carrier Engineering Co. lo aplica a compr. centrífugos como Carrene #2 .
- ▶ 1933 CFC-114 (CClF<sub>2</sub>-CClF<sub>2</sub>) introducido por Carrier en centrífugos
- ▶ 1934 CFC-113 (CCl<sub>2</sub>F-CClF<sub>2</sub>) introducido por Carrier en centrífugos como Carrene #3.
- ▶ 1934 CFC-115 (CClF<sub>2</sub>-CF<sub>3</sub>)
- ▶ 1935 CFC-21 usado en neveras domésticas por Crosley Radio Corp.
- ▶ 1936 HCFC-22 introducción comercial.
- ▶ 1943 CFC-11 y 12 introducción como propelente en aerosoles.
- ▶ 1945 CFC-13 introducción para bajas temperaturas.
- ▶ 1950 R-500 (azeótropo de R-12/R-152a 73,8/26,2) introducido por Carrier como Carrene #7.
- ▶ 1956 La nomenclatura Dupont pasa a ser de uso general.
- ▶ 1962 R-502 (azeótropo de R-22/R-115 48,8/51,2) introducción comercial.



% de uso en las aplicaciones de los CFC		
Refrigeración y Aire Acondicionado	CFC-12 (CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> ); CFC-11(CCl <sub>3</sub> F); CFC-13(CClF <sub>3</sub> ); CFC-113 (Cl <sub>2</sub> FC <sub>2</sub> ClF <sub>2</sub> ); CFC-114 (CClF <sub>2</sub> CClF <sub>2</sub> ); CFC-115 (CF <sub>3</sub> CClF <sub>2</sub> ); HCFC-22 (CHClF <sub>2</sub> ); HCFC-123(CF <sub>3</sub> -CHCl <sub>2</sub> )	30%
Propelentes en aerosoles médicos	CFC-114 (CClF <sub>2</sub> CClF <sub>2</sub> )	7 %
Propelentes para espumas	CFC-11 (CCl <sub>3</sub> F); CFC 113 (Cl <sub>2</sub> FC <sub>2</sub> ClF <sub>2</sub> ); HCFC-141b (CCl <sub>2</sub> FCH <sub>3</sub> )	28 %
Disolventes, desengrasantes, aerosoles, agentes de limpieza	CFC-11 (CCl <sub>3</sub> F); CFC-113 (CCl <sub>2</sub> FC <sub>2</sub> ClF <sub>2</sub> )	35 %



Freón 12

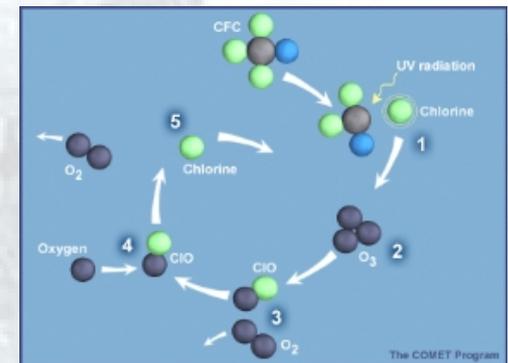
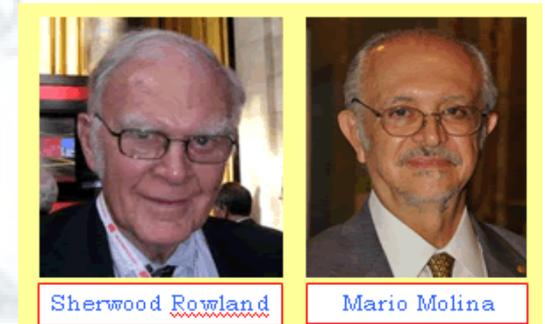
Freón 11

Freón 113

### 2ª GENERACIÓN DE REFRIGERANTES. PROBLEMÁTICA.

#### Cronología del descubrimiento del efecto de los CFC sobre la capa de ozono.

- ▶ 1957 James E. Lovelock inventó el detector de captura de electrones (ECD), dispositivo capaz de detectar ínfimas cantidades de compuestos químicos en la atmósfera
- ▶ 1973, con ayuda del ECD se determinó la existencia de los CFC a lo largo del Atlántico, desde el Antártico al paso de Calais. Las cantidades de CFC eran importantes en zonas industrializadas.
- ▶ 1974 (Sept) Convención de la American Chemical Society in Atlantic City. Presentación de las teorías de Rowland-Molina.
- ▶ 1982/83 S. Chubachi, corrobora las consecuencias de la teoría de Rowland y Molina al medir el debilitamiento de la capa de ozono desde la base antártica japonesa de Syowa
- ▶ 1985 J. Farman, B. Gardiner y J. Shanklin científicos ingleses de la base Halley-Bay, constatan la generación de un agujero en la capa de ozono.
- ▶ 1987 Se firma del protocolo de Montreal



1 ion de Cl<sup>-</sup> puede llegar a destruir hasta 10<sup>5</sup> moléculas de ozono estratosférico



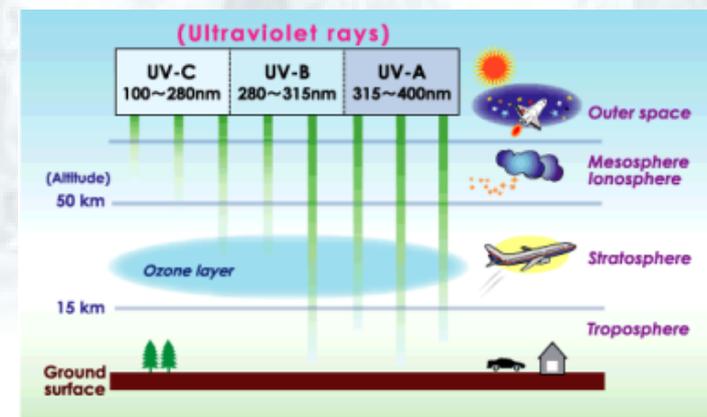
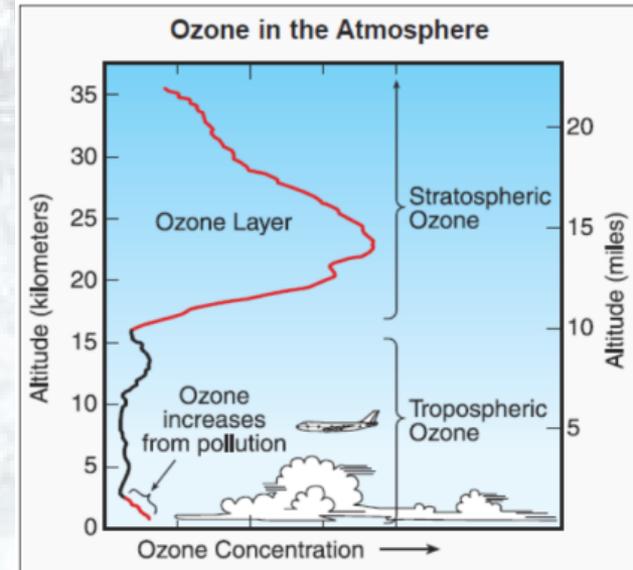
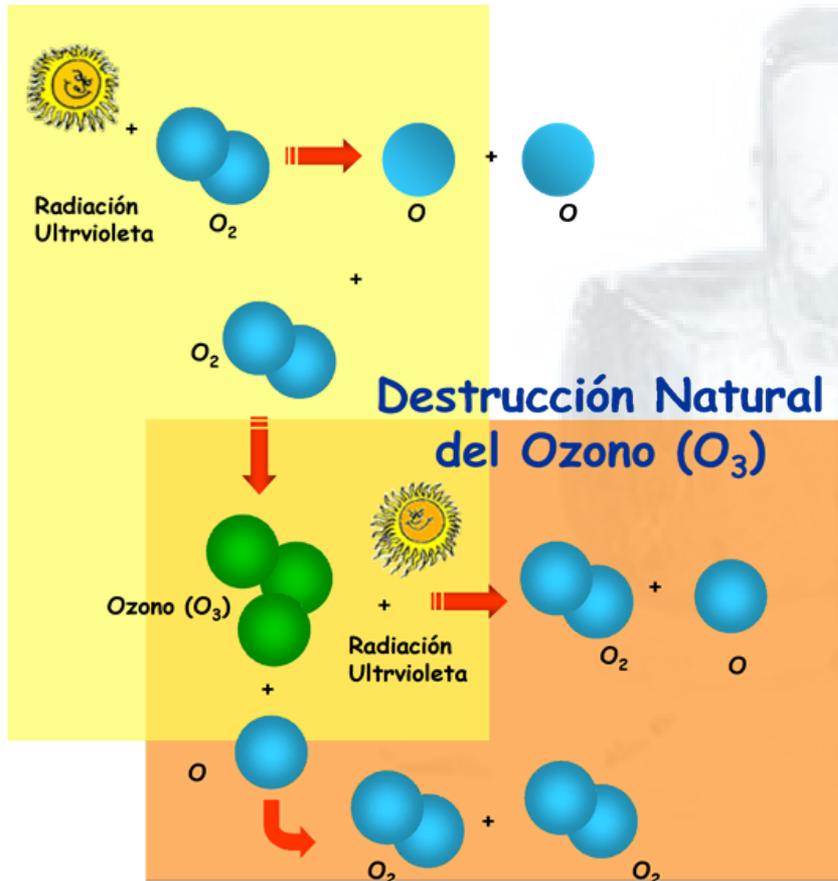
Shigeru Chubachi



J. Farman , B. Gardiner, y J. Shanklin

## 2ª GENERACIÓN DE REFRIGERANTES. PROBLEMÁTICA.

### Generación Natural del Ozono (O<sub>3</sub>)



## 2ª GENERACIÓN DE REFRIGERANTES. PROBLEMÁTICA.

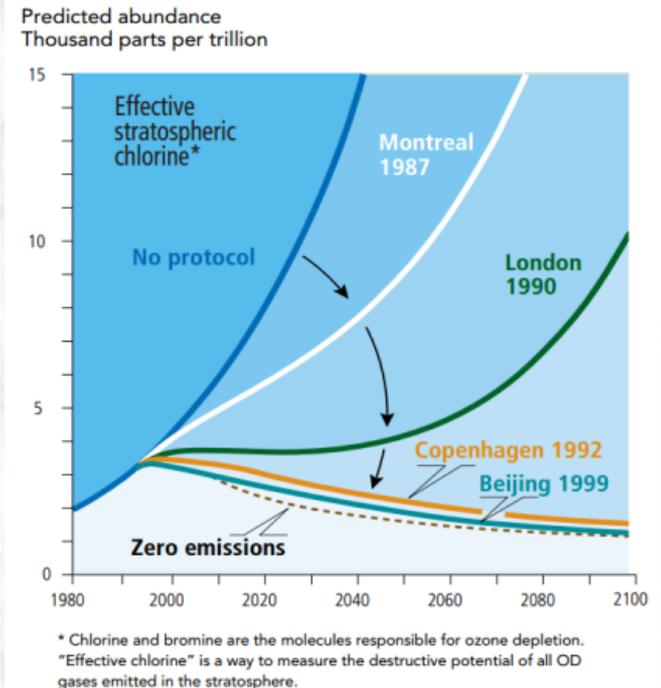
### El protocolo de Montreal

Finalmente, estas evidencias llevaron a que, en 1987, varios países firmaran el Protocolo de Montreal relativo a las sustancias que agotan la capa de ozono con el fin de intentar reducir, escalonadamente, la producción de CFCs y otras sustancias químicas que destruyen el ozono. Este Protocolo fue ratificado por un gran número de países y entró en vigor el 1 de enero de 1989, siendo revisado y endurecido con posteriores enmiendas ((Londres 1990, Copenhague 1992, Viena 1995, Montreal 1997, Beijing 1999).

Como consecuencia de los acuerdos alcanzados, la producción de CFCs en los países desarrollados cesó casi por completo en 1996, mientras que en los países en vías de desarrollo los CFCs fue en 2010.

Eliminación de CFC y HCFC en países desarrollado según el Protocolo de Montreal

**FIGURE 1 EFFECTS OF THE MONTREAL PROTOCOL AMENDMENTS**



CFC Eliminación 1996	R11	R12	R13	R113	R114	R115	R500	R502
HCFC Eliminación 2030	R21	R22	R123	R124	R408A	R409A/B	R141b	R142b

### 3ª GENERACIÓN DE REFRIGERANTES.

#### Aparición de los HFC como sustitutos de los CFC y HCFC

El cumplimiento del Protocolo de Montreal (1989) y del Reglamento (CE) nº2037/2000 sobre sustancias que agotan la capa de ozono provocó la sustitución de los CFC y HCFC por la “nueva” familia de refrigerantes sintéticos, los HFC.

- Son muy similares a los CFC y HCFC, manteniendo las cualidades de estabilidad y seguridad, pero añadiendo la de presentar valores de PAO nulos.
- La aplicación de estos refrigerantes no necesitó una revolución tecnológica para poder utilizarlos, pudiendo substituir a los HCFC y CFC en instalaciones existentes con ligeras modificaciones.
- Debieron desarrollarse aceites específicos para su utilización (POE y PAG)
- Esta familia de refrigerantes, al igual que los CFC y HCFC deben sintetizarse, y no existían previamente en la naturaleza.

Hydrofluorocarbons (HFCs)	Formula	CAS Registry Number
HFC-23	CHF <sub>3</sub>	75-46-7
HFC-32	CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	75-10-5
HFC-41	CH <sub>3</sub> F	593-53-3
HFC-43-10mee	C <sub>5</sub> H <sub>2</sub> F <sub>10</sub>	138495-42-8
HFC-125	C <sub>2</sub> HF <sub>5</sub>	354-33-6
HFC-134	CHF <sub>2</sub> CHF <sub>2</sub>	359-35-3
HFC-134a	CH <sub>2</sub> FCF <sub>3</sub>	811-97-2
HFC-143	CHF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> F	430-66-0
HFC-143a	CF <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	420-46-2
HFC-152a	CH <sub>3</sub> CHF <sub>2</sub>	75-37-6
HFC-227ea	C <sub>3</sub> HF <sub>7</sub>	431-89-0
HFC-236fa	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	690-39-1
HFC-245ca	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> F <sub>5</sub>	679-86-7

1980s R125 CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>H

1990s R134a CF<sub>3</sub>CFH<sub>2</sub>

R32 (CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)

R143a (CH<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)

R152a (CH<sub>3</sub>CHF<sub>2</sub>)

1990s R407C R32/R125/R134a 23/25/52, % peso

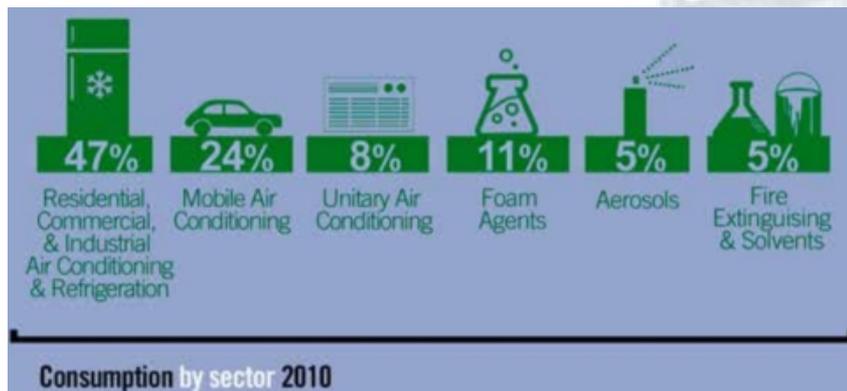
1990s R410A R32/R125 50/50, % peso

1990s R404A R125/R143a/R134a 44/52/4, % peso

### 3ª GENERACIÓN DE REFRIGERANTES.

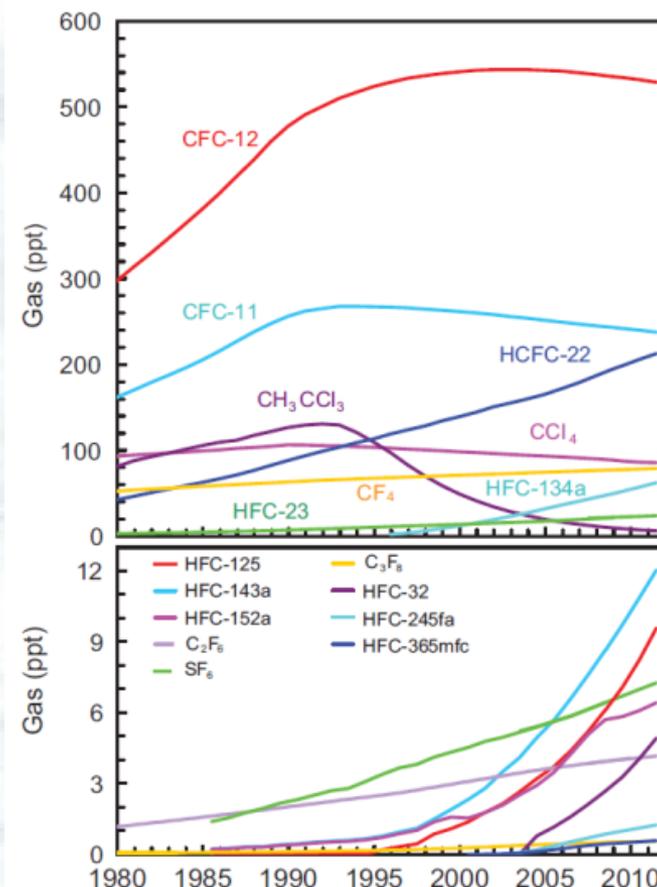
#### Aparición de los HFC

Los HFC han sustituido a los CFC y HCFC en todos los campos de aplicación: refrigerantes para climatización y refrigeración, espumantes de plásticos aislantes, espumas de un sólo componente, propelentes para aerosoles industriales, domésticos y medicinales, disolventes....



Time to Act to Reduce Short-Lived Climate Pollutants. The Climate and Clean Air Coalition and UNEP. Mayo 2014

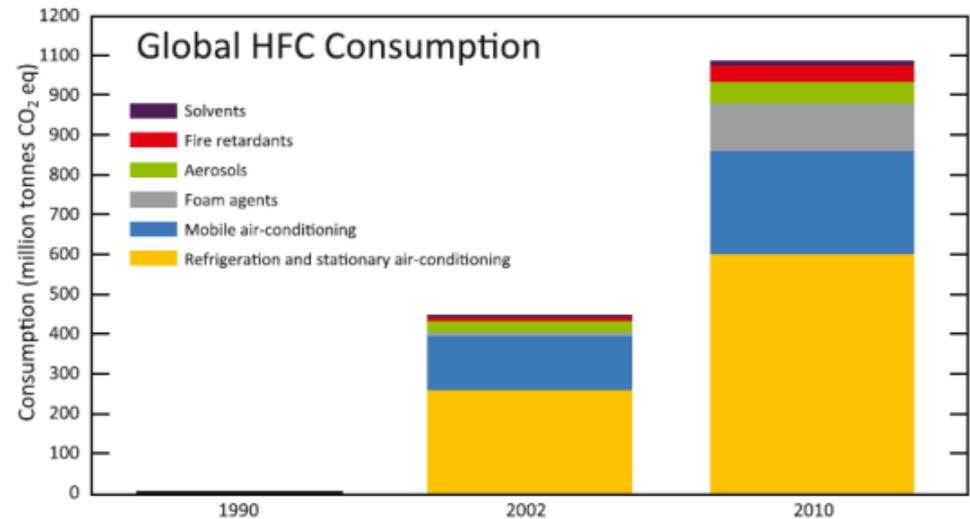
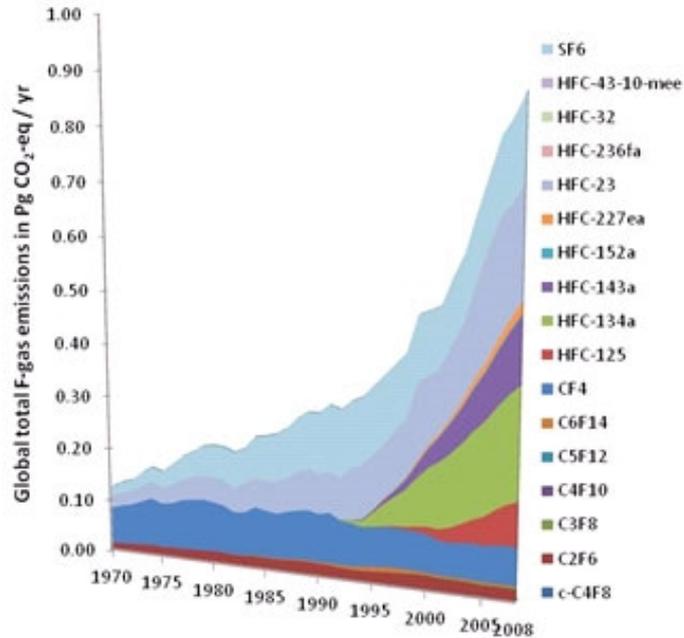
Esto ha disparado el consumo de HFC



IPCC, 2013: Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change

## 3ª GENERACIÓN DE REFRIGERANTES.

En lo que llevamos de siglo, el incremento de la demanda es muy importante



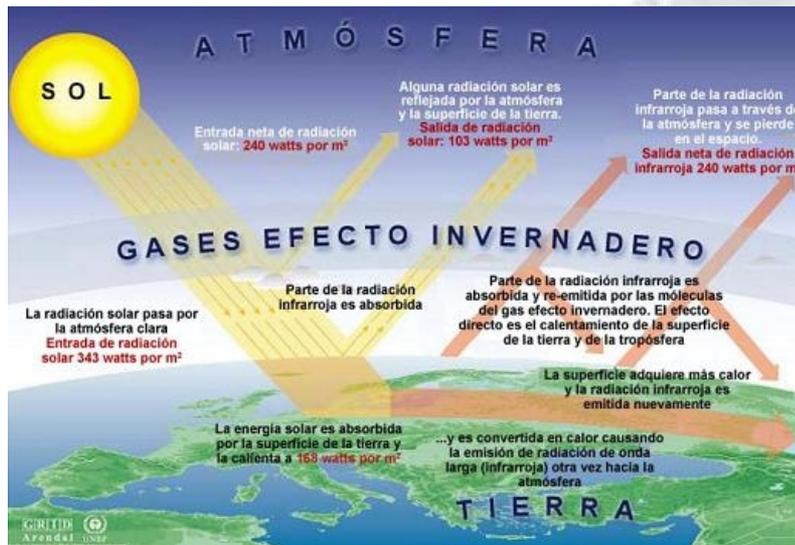
UNEP (2011). "HFCs: A critical link in protecting climate and the ozone layer."  
[http://www.unep.org/dewa/Portals/67/pdf/HFC\\_report.pdf](http://www.unep.org/dewa/Portals/67/pdf/HFC_report.pdf)

1 Pg (Petagramo) = 10<sup>12</sup> kg

### 3ª GENERACIÓN DE REFRIGERANTES. PROBLEMÁTICA.

Los enlaces covalentes carbono-flúor confieren una gran estabilidad a las moléculas, tanto más cuanto mayor es el número de enlaces en la molécula, esto tiene efectos positivos de cara a su comportamiento como refrigerante, sin embargo, cuando estas sustancias son difundidas en la atmósfera, la fortaleza de dicho enlace hace que los HFC (también los CFC y HCFC) no sean “metabolizados” fácilmente por el medioambiente, permaneciendo mucho tiempo en la atmósfera. Recordar que los HFC, CFC y HCFC tienen el adjetivo de no-naturales porque nunca han sido sintetizados por la naturaleza, sólo por el hombre.

Las moléculas de los HFC son lo suficientemente ligeras como para ser arrastradas por las corrientes de aire y llegar a estratos elevados en la atmósfera, permaneciendo en ellos durante décadas.



El enlace carbono flúor absorbe la radiación infrarroja emitida por la superficie terrestre, que de lo contrario se iría al espacio, para devolverla posteriormente a la tierra. Por ello, la presencia cada vez mayor de HFCs en la atmósfera genera una perturbación del balance energético natural del sistema Tierra-atmósfera (en W/m<sup>2</sup>) en el sentido de potenciar el efecto invernadero, a esto se le denomina forzamiento radiativo positivo, y tiene como consecuencia el calentamiento de la superficie terrestre.

Por lo tanto, los HFC una de las siete familias de gases de efecto invernadero procedentes de emisiones antropogénicas, no naturales, identificadas en el Protocolo de Kyoto.

- CH<sub>4</sub> - N<sub>2</sub>O - H<sub>2</sub>O - CO<sub>2</sub>
- **PFC** - **HFC** - **SF<sub>6</sub>**

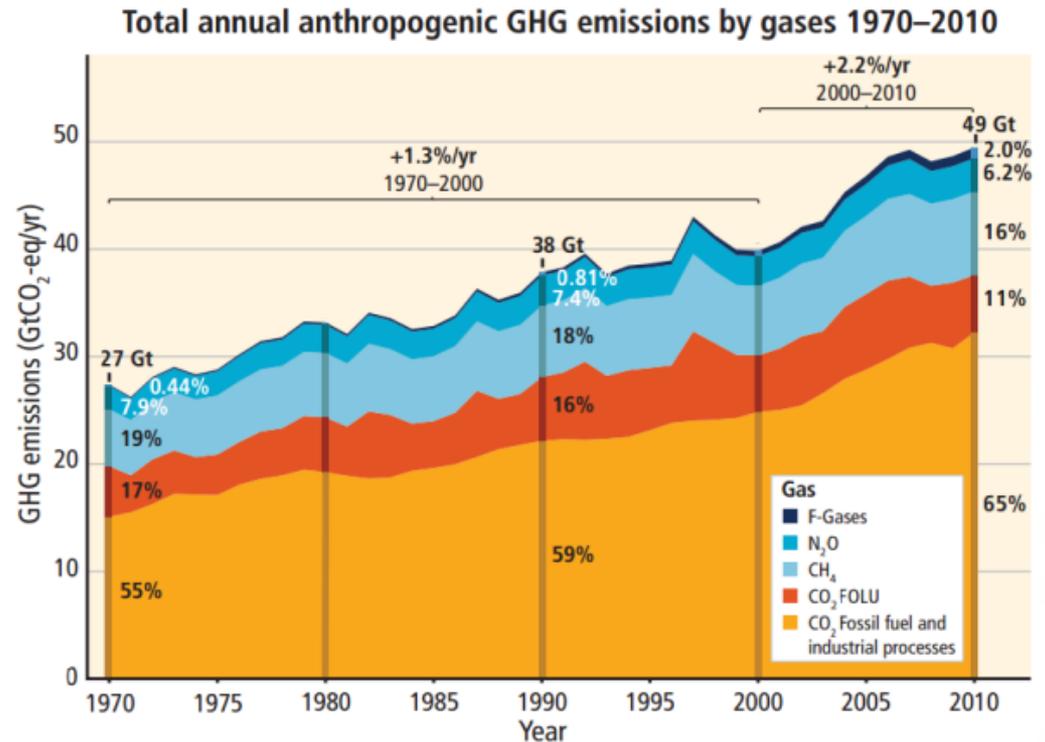
Gases Fluorados (F-Gases) →

## 3ª GENERACIÓN DE REFRIGERANTES. PROBLEMÁTICA.

Los HFC son gases potenciadores del efecto invernadero, incluidos en la familia de gases fluorados (F-Gases)

Las emisiones actuales de Gases Fluorados suponen poco más del 1% de las emisiones totales de gases de efecto invernadero.

En Europa en el año 2010, las emisiones de gases fluorados supusieron el 2% de las emisiones totales

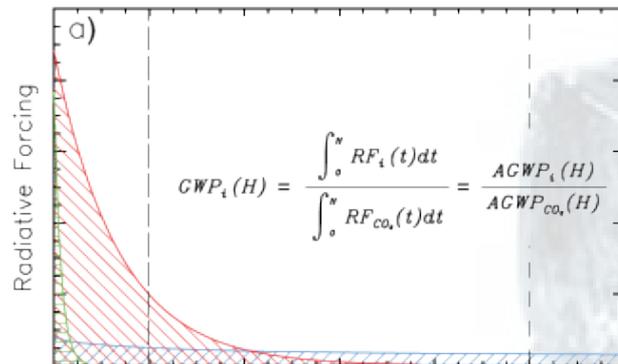


IPCC, 2014: Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, R.K. Pachauri and L.A. Meyer (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland, 151 pp

### 3ª GENERACIÓN DE REFRIGERANTES. PROBLEMÁTICA.

El PCA de una sustancia se calcula como la integración en un horizonte temporal del forzamiento radiativo que genera la emisión instantánea de una masa de dicho gas respecto al generado por la emisión de la misma cantidad de CO<sub>2</sub>. De esta forma, el valor del PCA dependerá de:

- El forzamiento radiativo de la sustancia.
- El tiempo de vida en la atmósfera.



El valor de PCA de los HFC es elevado

Los valores de PCA medidos por el Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC) han ido variando en los diferentes informes realizados (Assesment Reports).

El Potencial de Calentamiento Atmosférico (PCA)

	AR2 1996	AR4 2007	AR5 2013
<b>CO2</b>	1	1	1
<b>HFC-23</b>	11.700	14.800	12.400
<b>HFC-32</b>	650	675	677
<b>HFC-125</b>	2.800	3.500	3.170
<b>HFC-134a</b>	1.300	1.430	1.300
<b>HFC-143a</b>	3.800	4.470	4.800
<b>HFC-407A</b>	1.770	2.107	1.923
<b>HFC-152a</b>	140	124	138
<b>HFC-407C</b>	1.526	1.774	1.624
<b>HFC-404A</b>	3.260	3.922	3.943
<b>HFC-410A</b>	1.725	2.088	1.924
<b>HFC-507</b>	3.300	3.985	3.985
<b>HFC-422D</b>	2.232	2.729	2.847
<b>HFC-427A</b>	1.828	2.138	2.024
<b>HCFC-22</b>	1.500	1.810	1.760

## 3ª GENERACIÓN DE REFRIG

### El Potencial de Calentamiento Atmosférico (PCA)

No todos los HFC tienen el mismo valor de PCA (GWP) :

- El valor de esta magnitud difiere considerablemente en función del tiempo de permanencia en la atmósfera.

Por ejemplo, el HFC-134a, de uso muy común, tiene una permanencia de 13 años aproximadamente y un PCA a 100 años de alrededor de 1.300 (o sea, es 1.300 veces más efectivo que el dióxido de carbono en función del peso). Sin embargo, algunos HFC tienen una permanencia muy corta, es decir, entre unos días y unas semanas en lugar de años, por lo que tienen un PCA insignificante.

Existe dos horizontes temporales , para determinar el valor del PCA, 20 y 100 años:

- GWP20, valor más real para medir el efecto medioambiental en las próximas décadas. Permite mayor precisión al comparar valores de GWP de sustancias con reducido periodo de vida.
- GWP100, valor comúnmente utilizado. Permite mayor precisión al comparar valores de GWP de sustancias con elevado periodo de vida.

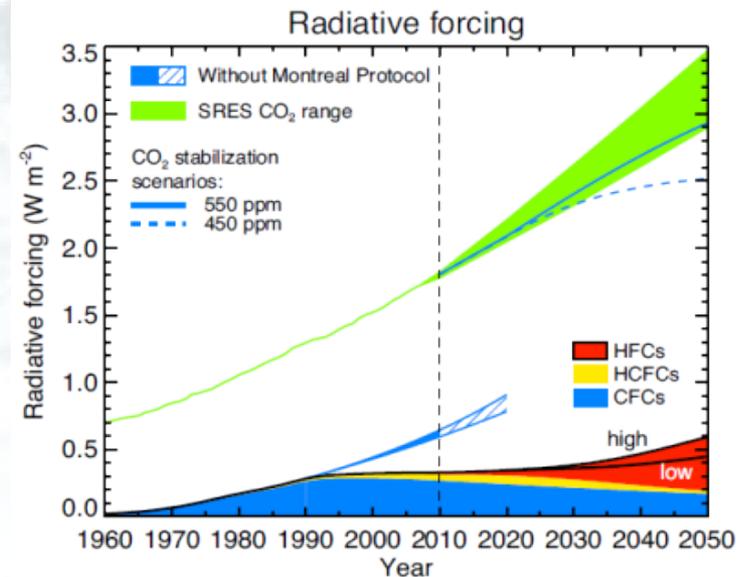
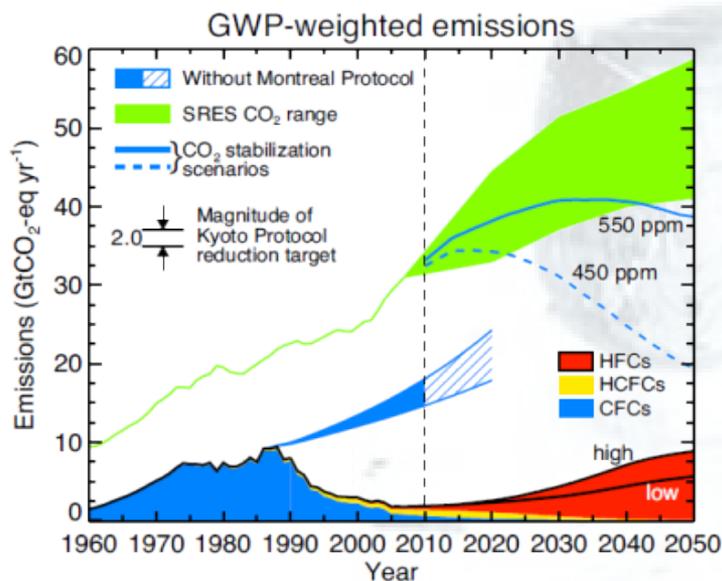
Acronym, Common Name or Chemical Name	Chemical Formula	Lifetime (Years)	Radiative Efficiency (W m <sup>-2</sup> ppb <sup>-1</sup> )	AGWP 20-year (W m <sup>-2</sup> yr kg <sup>-1</sup> )	GWP 20-year	AGWP 100-year (W m <sup>-2</sup> yr kg <sup>-1</sup> )	GWP 100-year
<i>Hydrofluorocarbons</i>							
HFC-23	CHF <sub>3</sub>	222.0	0.18	2.70e-10	10,800	1.14e-09	12,400
HFC-32	CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	5.2	0.11	6.07e-11	2430	6.21e-11	677
HFC-41	CHF <sub>3</sub>	2.8	0.02	1.07e-11	427	1.07e-11	116
HFC-125	CHF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	28.2	0.23	1.52e-10	6090	2.91e-10	3170
HFC-134	CHF <sub>2</sub> CHF <sub>2</sub>	9.7	0.19	8.93e-11	3580	1.02e-10	1120
HFC-134a	CH <sub>2</sub> FCF <sub>3</sub>	13.4	0.16	9.26e-11	3710	1.19e-10	1300
HFC-143	CH <sub>3</sub> FCHF <sub>2</sub>	3.5	0.13	3.00e-11	1200	3.01e-11	328
HFC-143a	CH <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	47.1	0.16	1.73e-10	6940	4.41e-10	4800
HFC-152	CH <sub>2</sub> FCHF <sub>2</sub>	0.4	0.04	1.51e-12	60	1.51e-12	16
HFC-152a	CH <sub>3</sub> CHF <sub>2</sub>	1.5	0.10	1.26e-11	506	1.26e-11	138
HFC-161	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> F	66.0 days	0.02	3.33e-13	13	3.33e-13	4
HFC-227ca	CF <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> CHF <sub>2</sub>	28.2	0.27	1.27e-10	5080	2.42e-10	2640
HFC-227ea	CF <sub>3</sub> CHFCF <sub>3</sub>	38.9	0.26	1.34e-10	5360	3.07e-10	3350
HFC-236cb	CH <sub>3</sub> FCF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	13.1	0.23	8.67e-11	3480	1.11e-10	1210
HFC-236ea	CHF <sub>2</sub> CHFCF <sub>3</sub>	11.0	0.30 <sup>a</sup>	1.03e-10	4110	1.22e-10	1330
HFC-236fa	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	242.0	0.24	1.73e-10	6940	7.39e-10	8060
HFC-245ca	CH <sub>2</sub> FCF <sub>2</sub> CHF <sub>2</sub>	6.5	0.24 <sup>p</sup>	6.26e-11	2510	6.56e-11	716
HFC-245cb	CF <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	47.1	0.24	1.67e-10	6680	4.24e-10	4620
HFC-245ea	CHF <sub>2</sub> CHFCF <sub>2</sub>	3.2	0.16 <sup>f</sup>	2.15e-11	863	2.16e-11	235
HFC-245eb	CH <sub>2</sub> FCHFCF <sub>3</sub>	3.1	0.20 <sup>f</sup>	2.66e-11	1070	2.66e-11	290
HFC-245fa	CHF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	7.7	0.24	7.29e-11	2920	7.87e-11	858
HFC-263fb	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1.2	0.10 <sup>f</sup>	6.93e-12	278	6.93e-12	76
HFC-272ca	CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	2.6	0.07	1.32e-11	530	1.32e-11	144
HFC-329p	CHF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	28.4	0.31	1.13e-10	4510	2.16e-10	2360
HFC-365mfc	CH <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	8.7	0.22	6.64e-11	2660	7.38e-11	804
HFC-43-10mee	CF <sub>3</sub> CHFCF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	16.1	0.42 <sup>o</sup>	1.08e-10	4310	1.51e-10	1650
HFC-1132a	CH <sub>2</sub> =CF <sub>2</sub>	4.0 days	0.004 <sup>q</sup>	3.87e-15	<1	3.87e-15	<1
HFC-1141	CH <sub>2</sub> =CHF	2.1 days	0.002 <sup>q</sup>	1.54e-15	<1	1.54e-15	<1
(Z)-HFC-1225ye	CF <sub>3</sub> CF=CHF(Z)	8.5 days	0.02	2.14e-14	<1	2.14e-14	<1
(E)-HFC-1225ye	CF <sub>3</sub> CF=CHF(E)	4.9 days	0.01	7.25e-15	<1	7.25e-15	<1
(Z)-HFC-1234ze	CF <sub>3</sub> CH=CHF(Z)	10.0 days	0.02	2.61e-14	1	2.61e-14	<1
HFC-1234yf	CF <sub>3</sub> CF=CH <sub>2</sub>	10.5 days	0.02	3.22e-14	1	3.22e-14	<1
(E)-HFC-1234ze	trans-CF <sub>3</sub> CH=CHF	16.4 days	0.04	8.74e-14	4	8.74e-14	<1
(Z)-HFC-1336	CF <sub>3</sub> CH=CHCF <sub>2</sub> (Z)	22.0 days	0.07 <sup>o</sup>	1.54e-13	6	1.54e-13	2
HFC-1243zf	CF <sub>3</sub> CH=CH <sub>2</sub>	7.0 days	0.01	1.37e-14	1	1.37e-14	<1
HFC-1345zfc	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> CH=CH <sub>2</sub>	7.6 days	0.01	1.15e-14	<1	1.15e-14	<1
3,3,4,4,5,5,6,6,6-Nonafluorohex-1-ene	C <sub>2</sub> F <sub>9</sub> CH=CH <sub>2</sub>	7.6 days	0.03	1.25e-14	<1	1.25e-14	<1
3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorooct-1-ene	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> CH=CH <sub>2</sub>	7.6 days	0.03	9.89e-15	<1	9.89e-15	<1
3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Hep-tadecafluorodec-1-ene	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> CH=CH <sub>2</sub>	7.6 days	0.03	8.52e-15	<1	8.52e-15	<1

## 3ª GENERACIÓN DE REFRIGERANTES. PROBLEMÁTICA.

Los modelos y proyecciones realizadas reflejan en mayor o menor medida el significativo impacto que los HFC tendrán en un corto plazo, sobre el calentamiento global en caso de no tomar medidas para su eliminación.

Queda de manifiesto que el cumplimiento de los compromisos del Protocolo de Kyoto no son suficientes para reducir el impacto de estas sustancias.

En la UE crece la demanda un 2% anual, en Japón un 2,7% en los EEUU un 7,4%, y en el conjunto de países desarrollados un entre un 10% y un 15%.

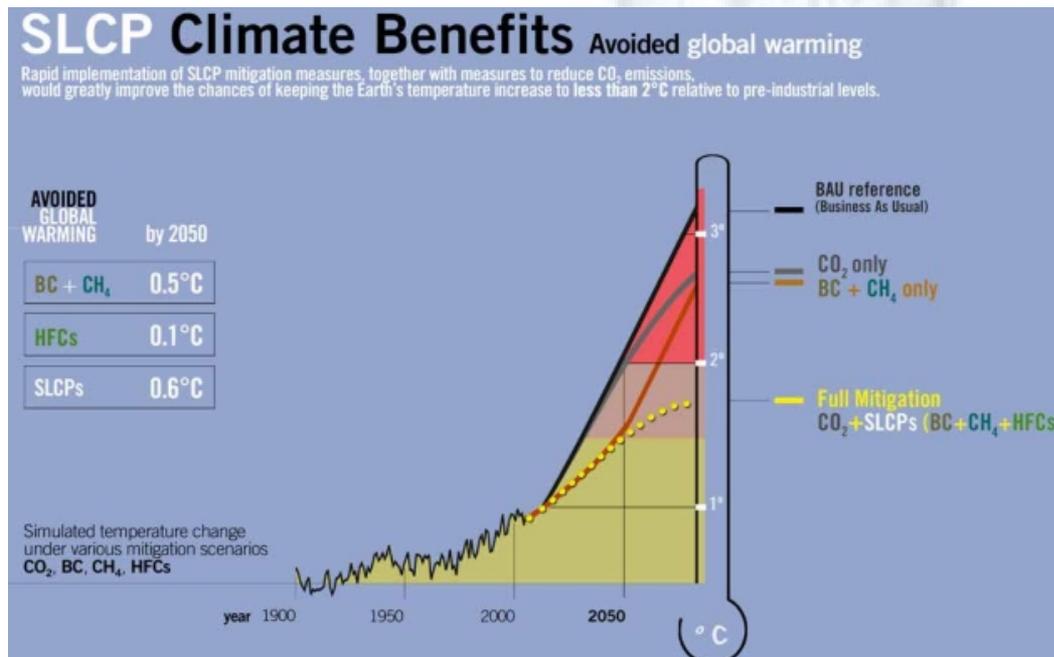


The large contribution of projected HFC emissions to future climate forcing. Guus J. M. Velders et al. Mayo 2009.

### 3ª GENERACIÓN DE REFRIGERANTES. PROBLEMÁTICA.

La conclusión a la que se llega atendiendo a las proyecciones climáticas publicadas por UNEP e IPCC, es que es necesario actuar lo más rápidamente posible de forma que no se superen los 2°C de recalentamiento global, marcados como frontera por el IPCC para no llegar a un punto irreversible en el que la velocidad del cambio climático no permita a la civilización adaptarse de forma no traumática.

Atendiendo a la inercia del sistema climático terrestre, este horizonte se fija en 2050 si se actúa contundentemente ahora.



- SLCP short-lived climate pollutants.
- BC: Black coal

Time to act to reduce short-lived climate pollutants v.2. CCAC-UNEP 2013  
<http://www.unep.org/ccac/Publications/Publications/TimeToAct/tabid/133392/Default.aspx>

## Reglamentación previa Europea

- DIRECTIVA 2006/40/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 17 de mayo de 2006 relativa a las emisiones procedentes de sistemas de aire acondicionado en vehículos de motor
- REGLAMENTO (CE) No 842/2006 DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 17 de mayo de 2006 sobre determinados gases fluorados de efecto invernadero.

Objetivo: contener, prevenir y reducir las emisiones de gases fluorados de efecto invernadero señalados en el Protocolo de Kyoto y recogidos en el anexo I del presente Reglamento. El anexo I podrá revisarse y, si fuera preciso, actualizarse.

Articulado:

- Artículo 1. Ámbito de Aplicación
- Artículo 2. Definiciones
- Artículo 3. **Contención:** Control y subsanación de fugas.
- Artículo 4. **Recuperación**, por parte de personal acreditado, con el fin de garantizar su reciclado, regeneración o destrucción
- Artículo 5. **Formación y Certificación.**
- Artículo 6. Presentación de informes de las cantidades de F-Gas, importadas, exportadas, producidas, recicladas, regeneradas y destruidas, por parte de productores, importadores y exportadores .
- Artículo 7. Etiquetado.
- Artículo 8. Control de uso.
- Artículo 9. Comercialización.
- Artículo 10. Revisión.
- Artículo 11
- Artículo 12. Comité
- Artículo 13. Sanciones
- Artículo 14
- Artículo 15. Entrada en vigor

### Reglamentación previa Europea

- REGLAMENTO (CE) No 842/2006 DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 17 de mayo de 2006 sobre determinados gases fluorados de efecto invernadero.

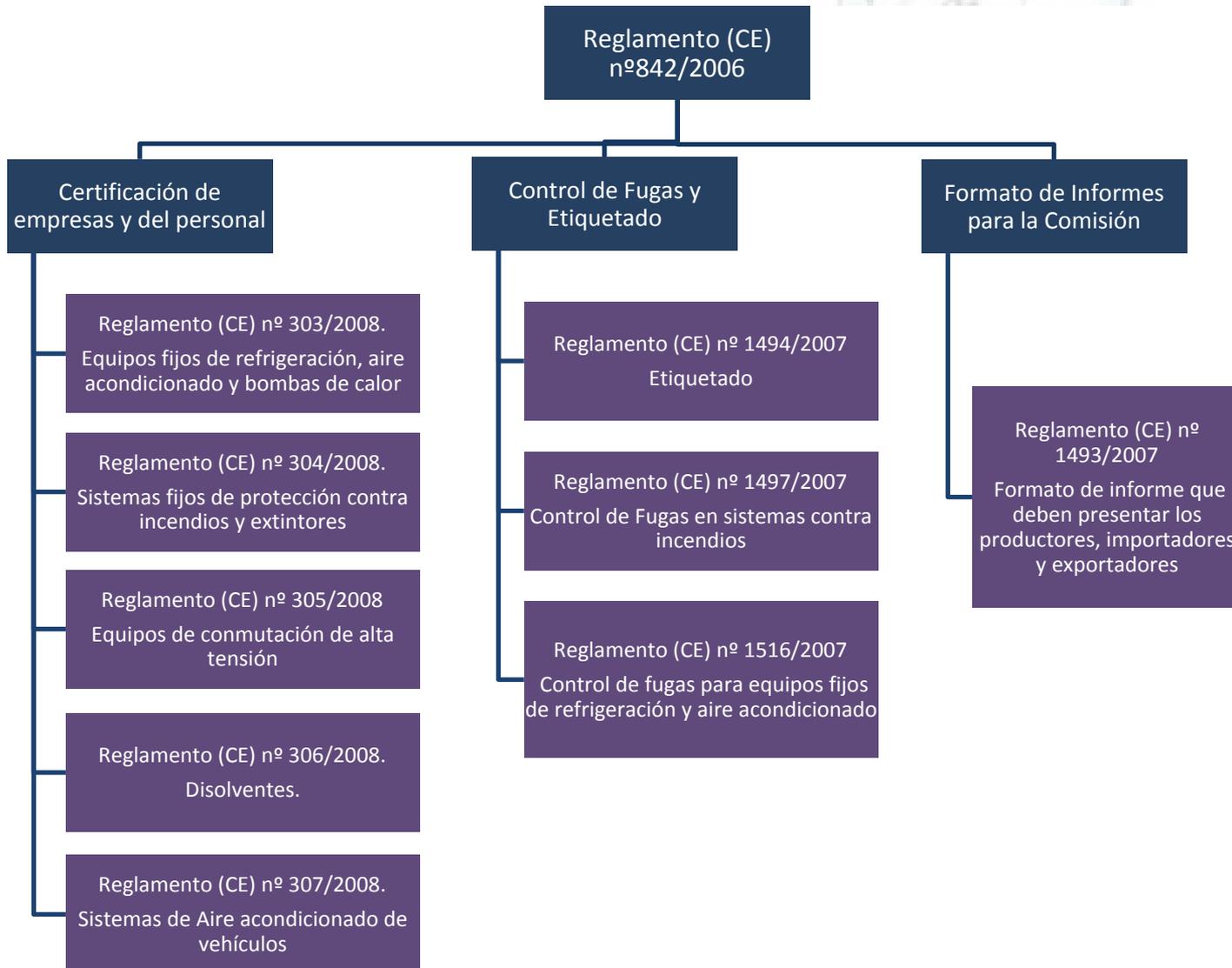
**Artículo 9. Comercialización:** Quedará prohibida la comercialización de productos y aparatos que contengan gases fluorados de efecto invernadero enumerados en el Anexo II o cuyo funcionamiento dependa de los mismos, tal como se especifica en dicho anexo

Gases fluorados de efecto invernadero	Productos y aparatos	Fecha de la prohibición
Gases fluorados de efecto invernadero	Contenedores no recargables	4 de julio de 2007
Hidrofluorocarburos y perfluorocarburos	Sistemas no confinados de evaporación directa que contengan refrigerantes	4 de julio de 2007
Perfluorocarburos	Sistemas de protección contra incendios y extintores	4 de julio de 2007
Gases fluorados de efecto invernadero	Ventanas en uso doméstico	4 de julio de 2007
Gases fluorados de efecto invernadero	Otras ventanas	4 de julio de 2008
Gases fluorados de efecto invernadero	Calzado	4 de julio de 2006
Gases fluorados de efecto invernadero	Neumáticos	4 de julio de 2007
Gases fluorados de efecto invernadero	Espumas de un solo componente, salvo si su utilización es necesaria para cumplir las normas de seguridad nacionales	4 de julio de 2008
Hidrofluorocarburos	Aerosoles innovadores	4 de julio de 2009

## Reglamentación previa Europea

- REGLAMENTO (CE) No 842/2006 DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 17 de mayo de 2006 sobre determinados gases fluorados de efecto invernadero.
  - **Artículo 10:** Revisión: el 4 de julio de 2011, la Comisión publicará un informe basado en la experiencia adquirida en la aplicación del presente Reglamento en el que:
    - ✓ se evaluará el impacto de las medidas pertinentes en materia de emisiones y emisiones proyectadas de gases fluorados de efecto invernadero y se examinará la rentabilidad de dichas medidas
    - ✓ se evaluarán los programas de formación y certificación establecidos por los Estados miembros
    - ✓ se evaluará la eficacia de las medidas de contención aplicadas por los operadores
    - ✓ se evaluará si es técnicamente viable y económicamente rentable incluir más productos y aparatos que contengan gases fluorados de efecto invernadero en el anexo II, teniendo en cuenta la eficacia energética, y, si procede, se harán propuestas de modificación del anexo II a fin de incluir esos otros productos y aparatos
    - ✓ se sopesará si deben modificarse las disposiciones comunitarias sobre el potencial de calentamiento atmosférico de los gases fluorados de efecto invernadero, debiendo toda modificación tener en cuenta los progresos tecnológicos y científicos y la necesidad de respetar los plazos de planificación de los productos industriales
    - ✓ se evaluará la necesidad de acciones posteriores por parte de la Comunidad Europea y sus Estados miembros a la vista de los compromisos internacionales ya existentes y nuevos en lo que a reducción de emisiones de gases de efecto invernadero se refiere

### Reglamentación previa Europea



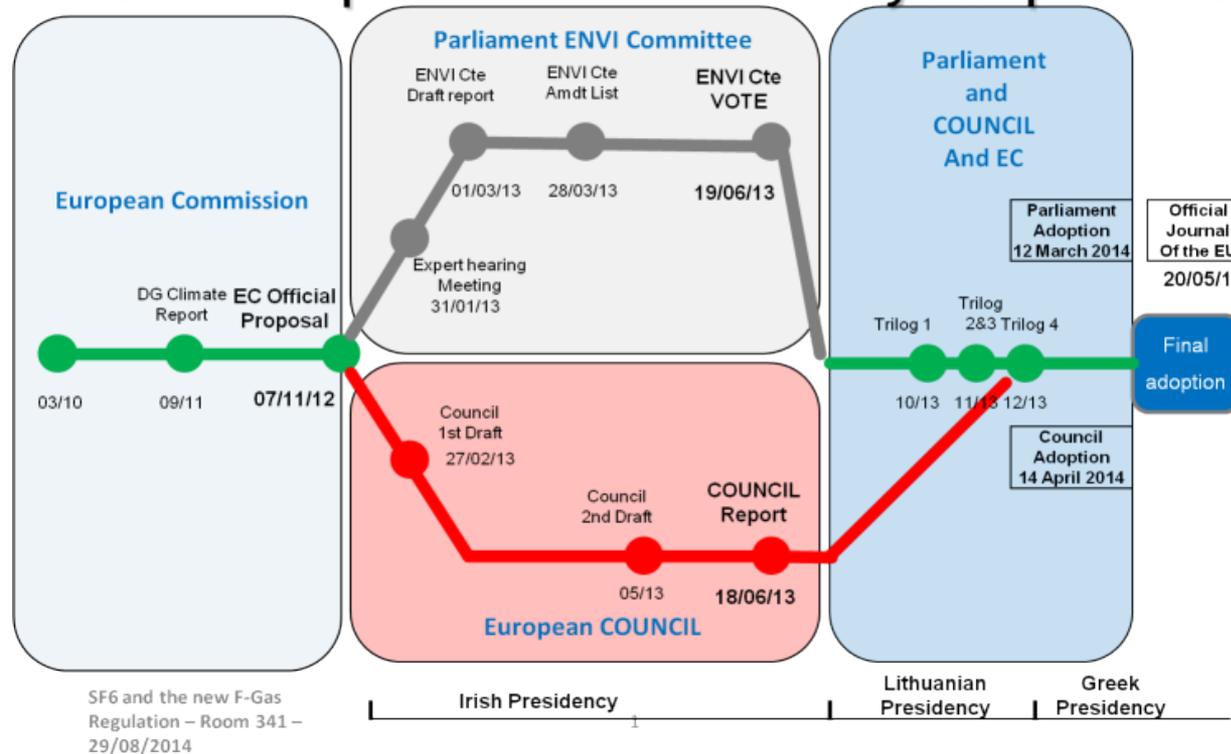
### Reglamentación previa Nacional

Real Decreto 795/2010

Regula la comercialización y manipulación de gases fluorados y equipos basados en los mismos, así como la certificación de los profesionales que los utilizan.

## Reglamento (EU) Nº 517/2014

New F-Gas Regulation (EU) No 517/2014 has been published after a 4 year process



Esta norma es un Reglamento, no una Directiva, por lo que los requisitos en ella establecidos, son directamente **aplicables a todos los países miembros de la Unión Europea.**

### Reglamento (EU) Nº 517/2014

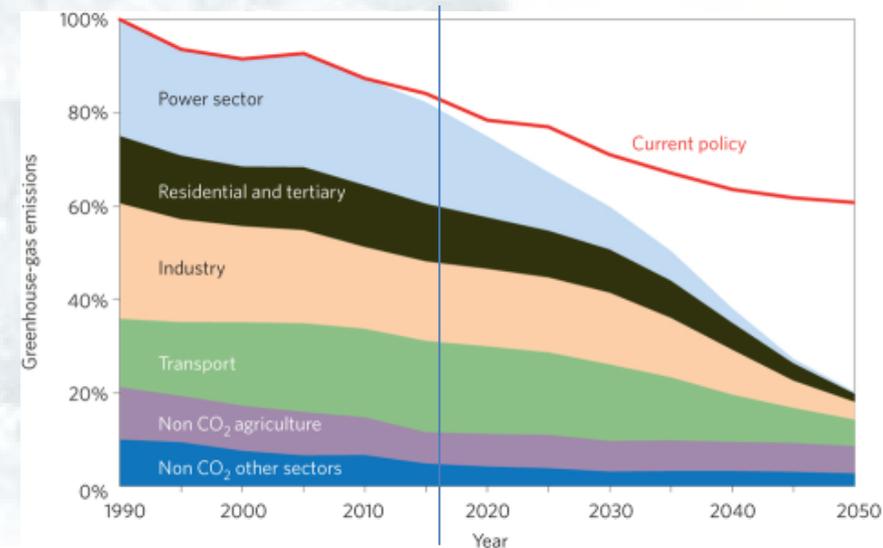
El Reglamento nace de la Hoja de ruta de la Comisión Europea hacia una economía hipocarbónica competitiva en 2050.

Dicha Hoja establece que las emisiones distintas del CO<sub>2</sub> incluidos los gases fluorados de efecto invernadero (con exclusión de las emisiones que no son de CO<sub>2</sub> procedentes de la agricultura) deben reducirse en un 72-73 % de aquí a 2030 y en un 70-78 % de aquí a 2050, respecto a los niveles de 1990.

Basándose en el año de referencia de 2005, es necesario conseguir una reducción de las emisiones distintas del CO<sub>2</sub>, excepto las procedentes de la agricultura, del 60-61 % para 2030.

Las emisiones de gases fluorados se han incrementado alrededor de un 60% respecto al año 1990

Existen alternativas tecnológicas aptas para utilizar refrigerantes con reducido GWP, en numerosas aplicaciones de la producción de frío.



[Round two for EU climate policy](#) Sonja van Rensen  
*Nature Climate Change* **3**, 13–14 (2013)

## Reglamento (EU) Nº 517/2014

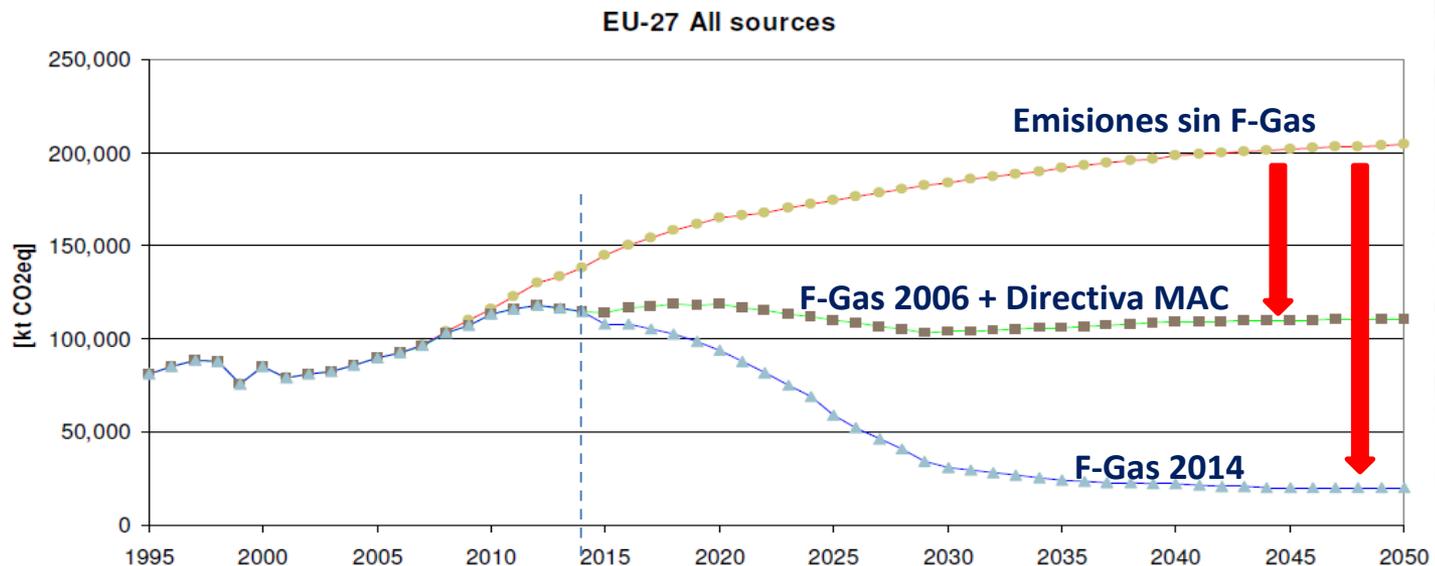
Se establecen dos estrategias para reducir las emisiones de gases fluorados

### Prevenir fugas y emisiones

- Control de fugas y emisiones, sistemas de detección... - Art. 3 - 5
- Control en el proceso de producción - Art. 7
- Recuperación - Art. 8
- Formación y Certificación - Art. 10
- Etiquetado e información del producto - Art. 12

### Restricciones en el uso F-gases

- Formación y Certificación – Article 10
- Restricciones a la comercialización- Art. 11
- Control del uso - Art. 13
- Reducción en la comercialización HFC - Art. 15
- Asignación de cuotas Art.-16



# Estructura del Reglamento

TE

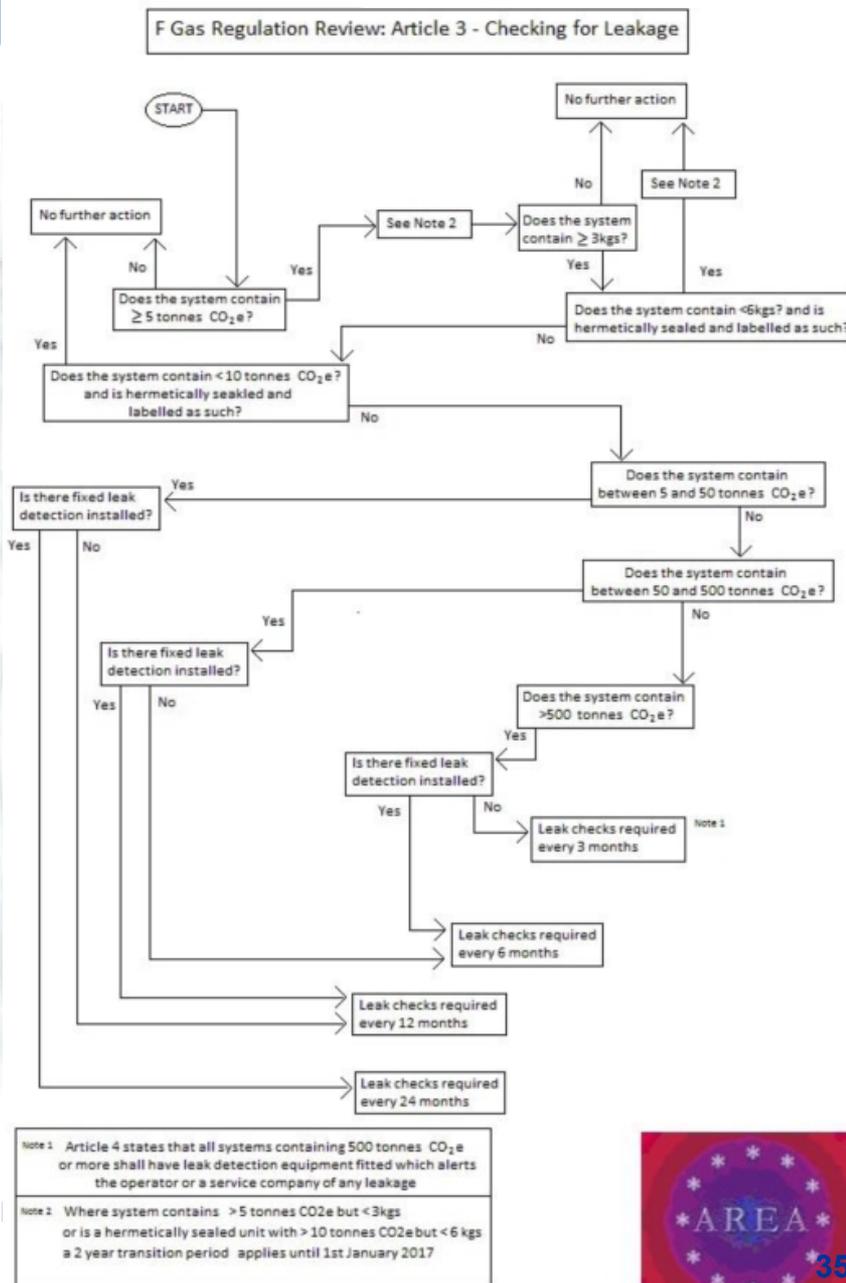
I. Disposiciones Generales	Artículo 1 <b>Objeto</b>		
	Artículo 2 <b>Definiciones</b>	ANEXO I Gases fluorados de efecto invernadero a que se refiere el artículo 2	
II. Contención	Artículo 3 <b>Prevención de las emisiones de gases fluorados de efecto invernadero</b>		
	Artículo 4 <b>Control de fugas</b>		
	Artículo 5 <b>Sistemas de detección de fugas</b>		
	Artículo 6 <b>Registros</b>		
	Artículo 7 <b>Emisiones de gases fluorados de efecto invernadero en relación con la producción</b>		
	Artículo 8 <b>Recuperación</b>		
	Artículo 9 <b>Sistemas de responsabilidad de los productores</b>		
	Artículo 10 <b>Formación y certificación</b>		
	III Comercialización y Control de Uso	Artículo 11 <b>Restricciones de comercialización.</b>	ANEXO III Prohibiciones de comercialización contempladas en el artículo 11
		Artículo 12 <b>Etiquetado e información sobre el producto y el aparato.</b>	ANEXO IV Método de cálculo del PCA total de una mezcla
Artículo 13 <b>Control de Uso.</b>			
Artículo 14 <b>Precarga de aparatos con HFC.</b>			
IV Reducción de la Cantidad de HFC Comercializados	Artículo 15 <b>Reducción de la cantidad de HFC comercializados.</b>	ANEXO V Cálculo de la cantidad máxima, los valores de referencia y las cuotas de HFC	
	Artículo 16 <b>Asignación de cuotas de comercialización de HFC</b>	ANEXO VI Mecanismo de asignación a que se refiere el artículo 16	
	Artículo 17 <b>Registro.</b>		
	Artículo 18 <b>Transferencia de cuotas y autorización de utilizar las cuotas para la comercialización de HFC en aparatos importados .</b>		
V Presentación de Informes	Artículo 19 <b>Notificación de la producción, importación, exportación, uso como materia prima y destrucción de sustancias enumeradas en los anexos I y II.</b>	ANEXO II Otros F-gases de efecto invernadero sujetos a notificación ANEXO VII Datos que deben notificarse de conformidad con el artículo 19	
	Artículo 20 <b>Recopilación de Datos sobre emisiones.</b>		
VI Disposiciones Finales	Artículo 21 <b>Revisión</b>		
	Artículo 22 <b>Ejercicio de la delegación</b>		
	Artículo 23 <b>Foro Consultivo</b>		
	Artículo 24 <b>Procedimiento de Comité</b>		
	Artículo 25 <b>Sanciones</b>		
	Artículo 26 <b>Derogación</b>	ANEXO VIII Tabla de correspondencias con Reglamento UE-842/2006	

- a) aparatos fijos de refrigeración;
- b) aparatos fijos de aire acondicionado;
- c) bombas de calor fijas;
- d) aparatos fijos de protección contra incendios;
- e) unidades de refrigeración de camiones y remolques frigoríficos (defs. 26 y 27)
- f) aparatación eléctrica;
- g) ciclos Rankine con fluido orgánico..

CARGA DE REFRIGERANTE	FRECUENCIA DE REVISIÓN DE FUGAS	
	Sin Detector de Fugas	Con detector de fugas
≥ 5 ton equivalente CO <sub>2</sub>	12 meses	24 meses
≥ 50 ton equivalente CO <sub>2</sub>	6 meses	12 meses
≥ 500 ton equivalente CO <sub>2</sub>	3 meses <b>Detector fugas obligatorio carga &gt; de 500 ton eq CO<sub>2</sub> Art.5 pto 1</b>	6 meses

El Reglamento establece las restricciones no en base a la cantidad neta de refrigerante, sino a la cantidad equivalente de CO<sub>2</sub>, en base al valor de su PCA. Esto supone que las restricciones serán tanto mayores cuanto mayor sea el valor del PCA del refrigerante.

Los valores de PCA publicados se basan en el 4º Informe del IPCC, estando ya publicado el 5º Informe con los datos actualizados.



### Reglamento (EU) Nº 517/2014

#### Artículo 10. Formación y Certificación.

#### Summary of certification requirements

	Installation, servicing, maintenance	Repair	Decommissioning	Leakage checking	Recovery
Stationary RACHP equipment					
Refrigerated trucks & trailers					
A/C in road vehicles Directive 2006/40					 (1)
A/C in road vehicles Directive 2006/40					 (2)



Company



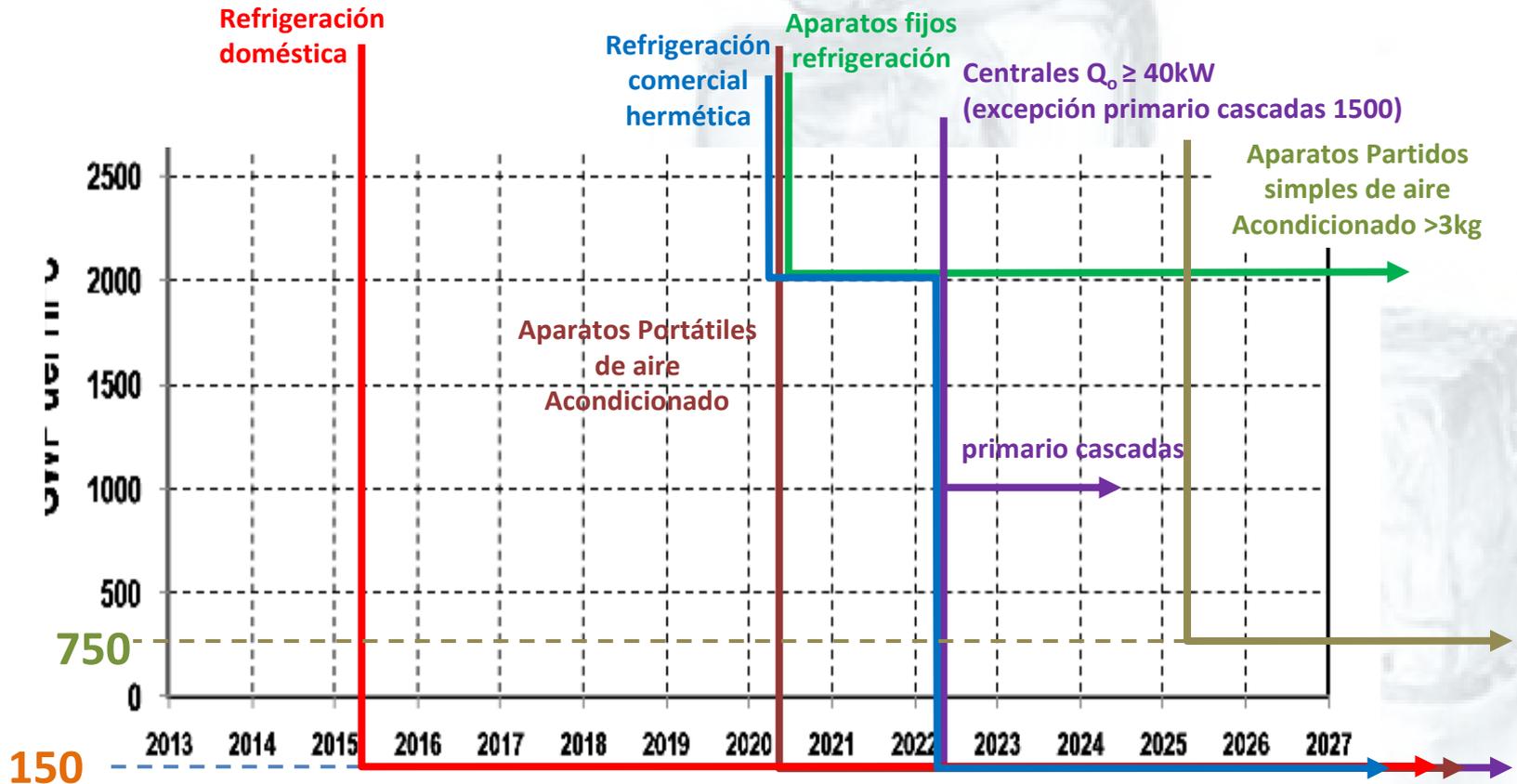
Natural person

- (1) Personnel must be appropriately qualified, i.e. hold at least a training attestation
- (2) Personnel must be appropriately qualified, no formal training attestation required

## Reglamento (EU) Nº 517/2014

ANEXO III. Prohibiciones de comercialización según art.11 aptdo .1

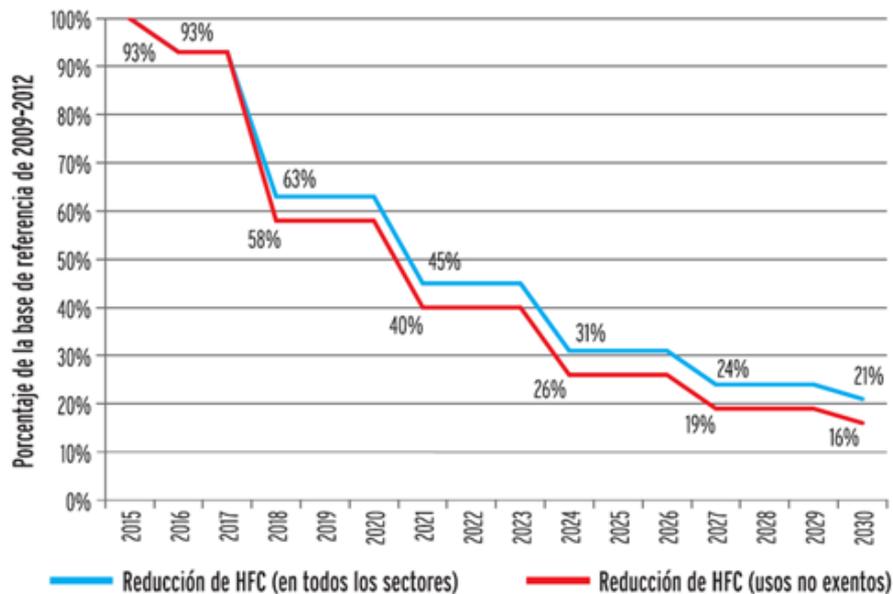
Valores admisibles máximos de GWP de refrigerantes en cada aplicación



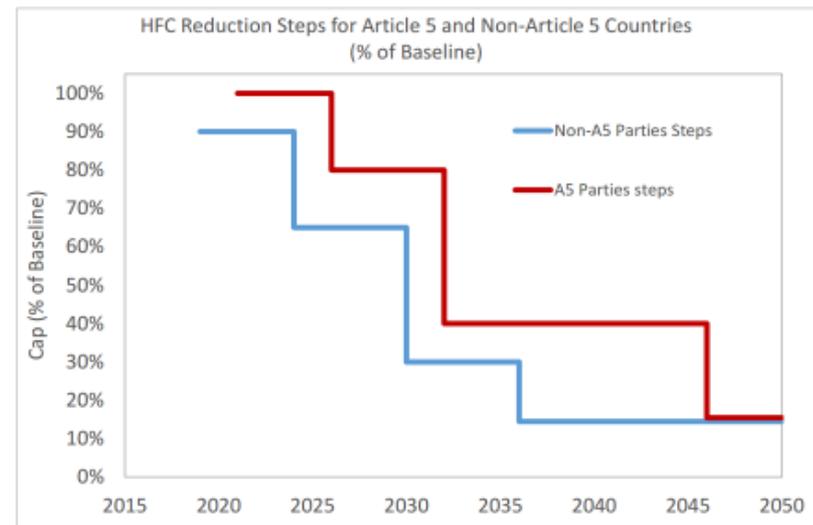
## Reglamento (EU) N° 517/2014

### ANEXO V. Reducción de la cantidad disponible refrigerantes (HFC)

- Límites evaluados en toneladas equivalentes de CO<sub>2</sub> (referencia GWP del gas)
- No aplica a productores/importadores de <100 toneladas CO<sub>2</sub> año (70kg R134a, 25kg R404A)



Proposed HFC Reduction Steps for Article 5 and Non-Article 5 Countries (% of baseline)



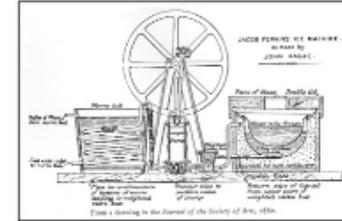
**Consecuencias:** reducción disponibilidad → incremento del precio (se solapará con las prohibiciones al uso, es difícil analizar tendencias)

**Periodo más crítico:** año 2018, reducción de un 37% respecto situación actual

## EVOLUCIÓN DE LOS REFRIGERANTES

- Cualquier fluido capaz de absorber calor evaporando y funcionar cíclicamente.
- Fluidos Naturales.
- Abarca de 1830 a 1930

1ª  
generación



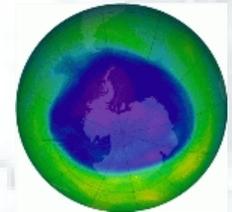
- Fluidos que además fueran seguros: no inflamables, no tóxicos, no explosivos.
- Se sintetizan los CFC y HCFC + Fluidos Naturales
- Abarca de 1930 a 1990 (aprox.)

2ª  
generación



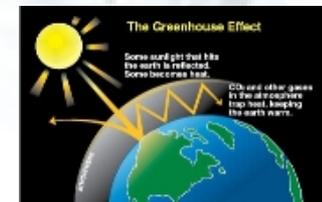
- Fluidos que además no destruyan la capa de ozono.
- Se sintetizan los HFC + Fluidos Naturales
- Abarca de los 90 a 2010 (aprox.)

3ª  
generación



- Fluidos que además no potencien el efecto invernadero.
- Se sintetizan los HFO + Fluidos Naturales
- Comienza en el 2010 en adelante.

4ª  
generación



### Nuevos refrigerantes: Hidro-Fluoro-Olefinas (HFO)

- R1234yf : sustituto del R134a en vehículos
- R1234ze(E) y R1233zd(E): utilizados en enfriadoras.
- R1233zd(E) y R1225ye(Z): agentes espumantes y para enfriadoras
- R1336mzz: utilizado como agente espumante y en bombas de calor de alta temperatura, debido a su no inflamabilidad.
- R1123 (Ashagi Glass Co): sustituto del R410A y del R32, pero mezclado con R32
- R448A (N40): diseñado para sustituir al R22 y al R404A en aplicaciones de media y baja temperatura.
- R450A (N13): diseñado para sustituir al R134a en aplicaciones de media temperatura.
- R449A (XP40): diseñado para sustituir al R404A y R507A
- R513A (XP10): diseñado para sustituir al R134a
- DR-55 y DR5A: diseñados para sustituir al R410A

#### Fabricantes:



**Honeywell** | Refrigerants

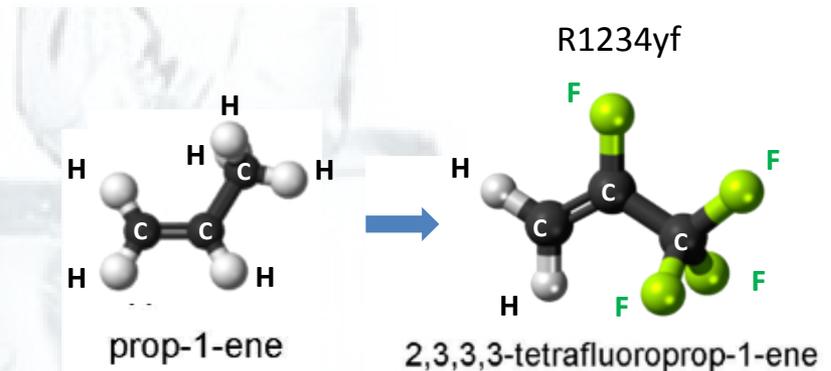
## Hidro-Fluoro-Olefinas (HFO)

Compuestos formados por átomos de flúor, hidrógeno y carbono, con enlaces insaturados en los enlaces entre átomos carbono. → HFC

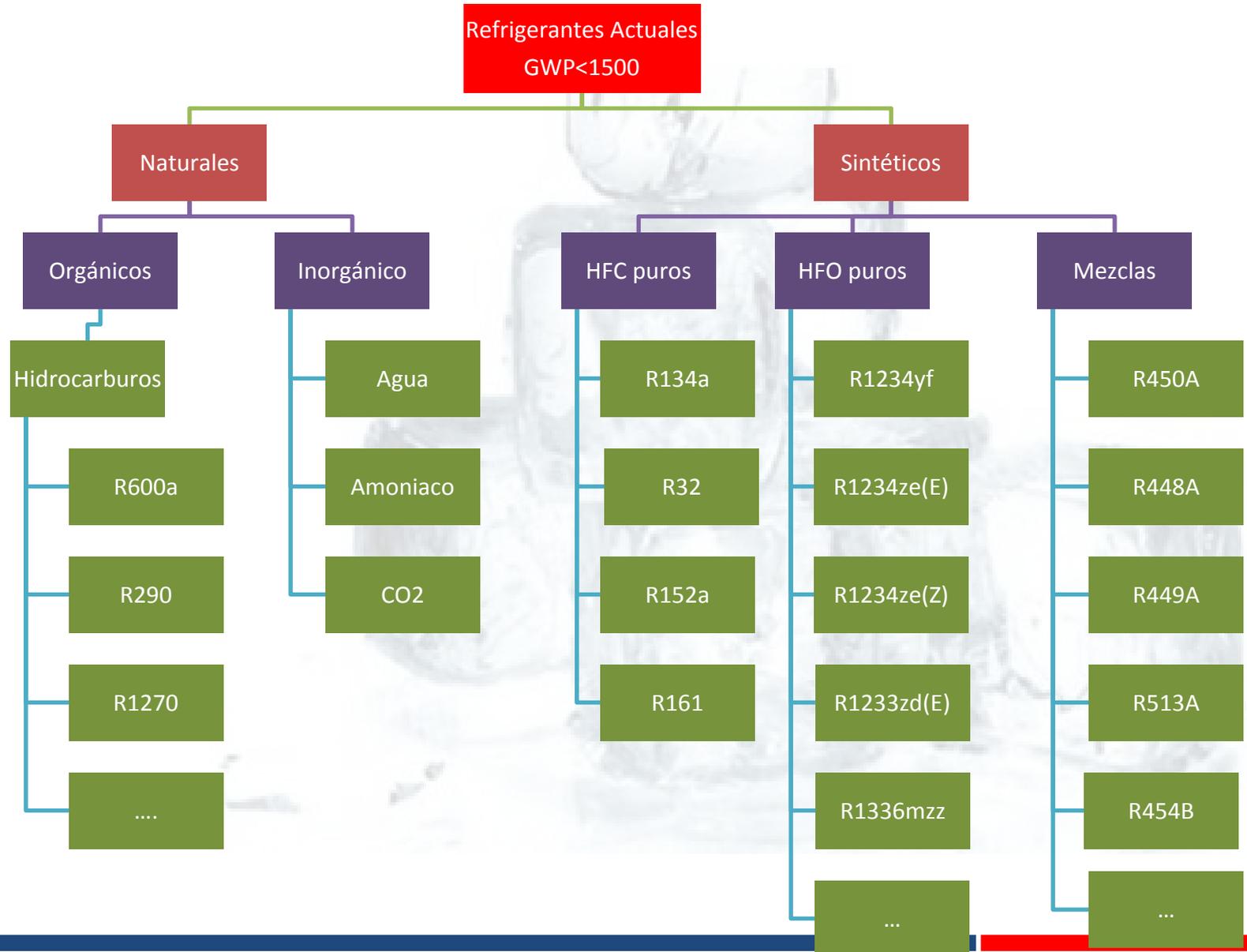
Son moléculas más inestables que los HFC convencionales debido a la inestabilidad del enlace doble. Esto reduce su tiempo de vida en la atmósfera, reduciendo el valor de GWP

En lo que a la Seguridad se refiere, presentan dos aspectos negativos:

- Ligera Inflamabilidad.
- Descomposición a relativas altas temperaturas formando ácido fluorhídrico.
- Pese a ser HFC, la UE no los incluye en la definición de HFC y, por lo tanto, no participan en el calendario de reducción de éstos en el mercado.

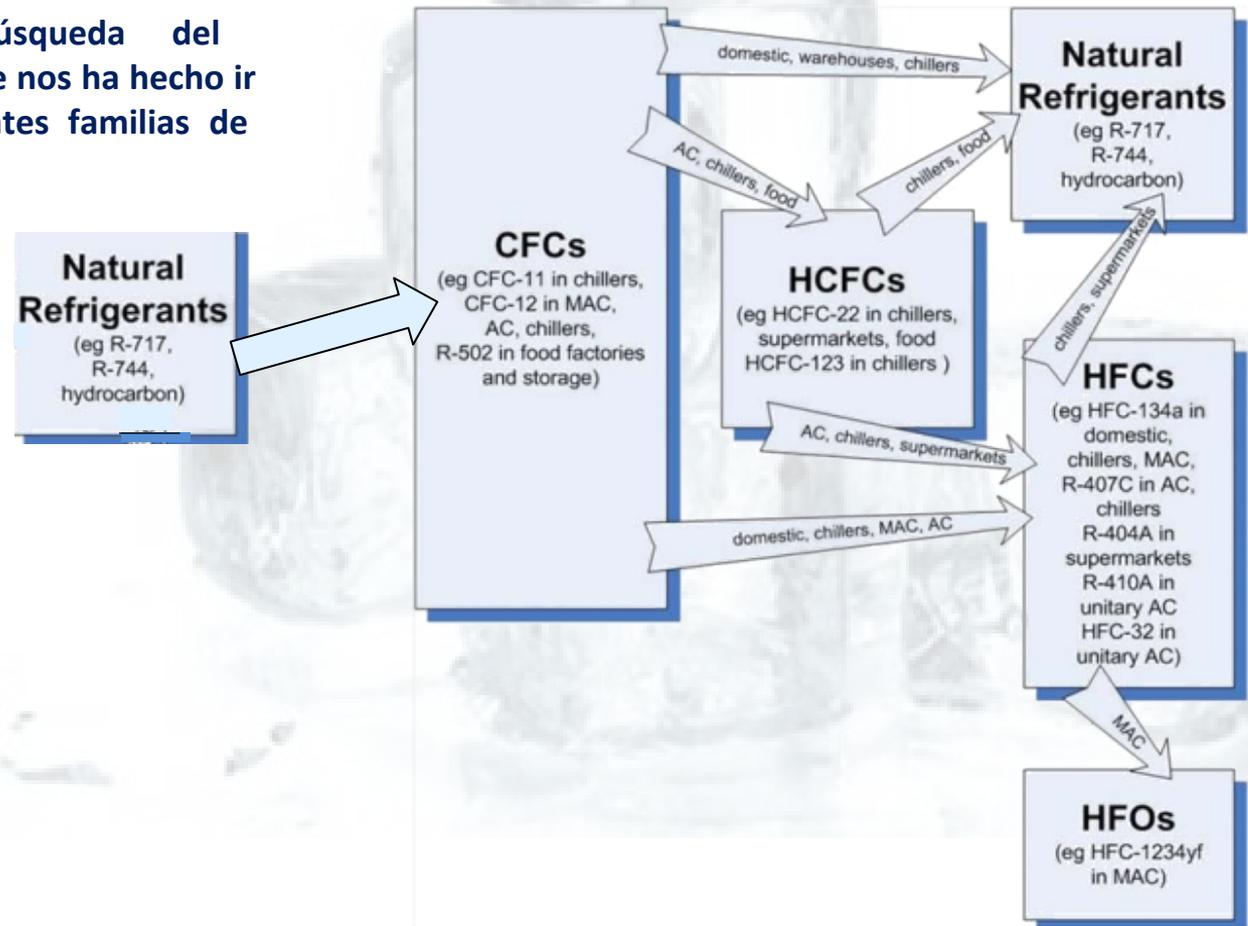


Refrigerant	Chemical formula	Lifetime, days	GWP (100 yr.)
HFO-1234yf	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$	10,5	<1
HFO-1234ze(E)	trans- $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$	16,4	<1
HFO-1234ze(Z)	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}(\text{Z})$	10,0	<1
HFO-1336mzz(Z)	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3(\text{Z})$	22,0	2



## EVOLUCIÓN DE LOS REFRIGERANTES

Seguimos en la búsqueda del refrigerante ideal, lo que nos ha hecho ir transitando por diferentes familias de fluidos de trabajo.



### Requisitos del refrigerante

Los métodos alternativos de producción de frío (termoelectricidad, termomagnético...), que nos permitieran trabajar a gran escala y sin utilizar refrigerante o con fluidos respetuosos con el medioambiente, todavía no están desarrollados tecnológicamente, se necesita más investigación en ellos.

Por lo tanto necesitamos replantearnos qué fluidos de trabajo podemos utilizar en las plantas frigoríficas de compresión de vapor, y con ellos determinar qué tecnología utilizaremos.

#### Refrigerante

**Propiedades físicas, químicas y termodinámicas**

**Características de seguridad y operación**

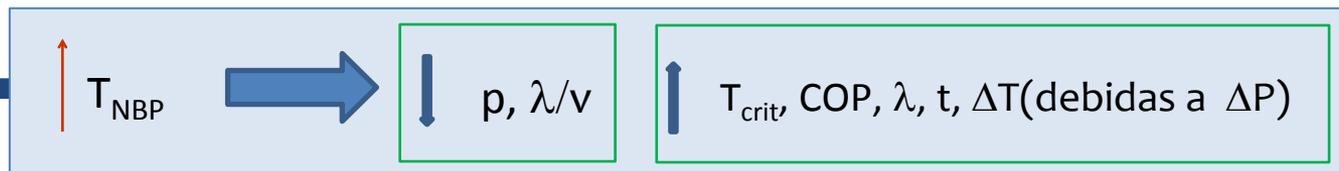
**Propiedades medioambientales**

**Otros aspectos**

### Propiedades físicas, químicas y termodinámicas

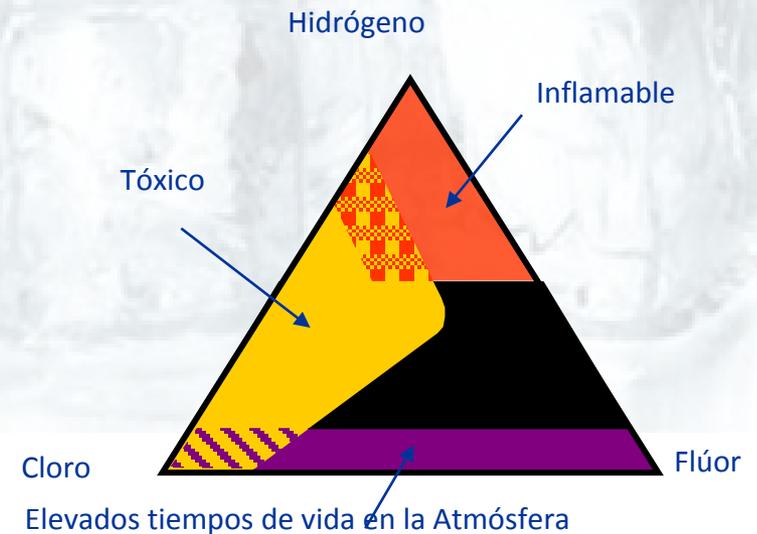
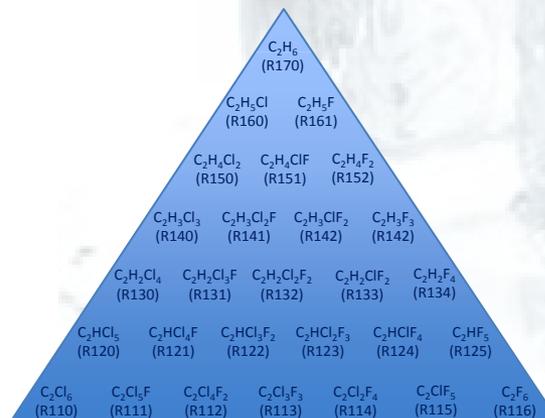
- Presiones evaporación por encima de la atmosférica en el rango de utilización.
- Temperatura y presión crítica relativamente altas respecto a las condiciones de condensación .
- Presiones moderadas en el condensador.
- Elevada densidad en la zona de vapor.
- Baja temperatura de congelación y bajo punto normal de ebullición.
- Elevado calor latente de vaporización y bajo volumen de aspiración ( $\uparrow Q_{vol}$ )
- Trabajo de compresión volumétrico lo más alto posible
- Presentar buenas propiedades de transmisión de calor: calor específico, conductividad térmica, viscosidad, tensión superficial.
- Inerte y estable frente a los materiales que integran la instalación frigorífica..
- Dieléctrico.
- Buena solubilidad eléctrica
- Reducida solubilidad en agua.

Para realizar la selección de un fluido según sus propiedades termodinámicas, podemos recurrir a las expresiones de Trouton o Riedel, a la ecuación de Clausius-Clapeyron y a la regla de Guldberg-Waage. Con estas relaciones podemos conocer del comportamiento de un fluido a partir de su punto normal de ebullición, su punto crítico y su peso molecular.



## Características de Seguridad y operación

- No tóxico (Grupo A) + No inflamable (Grupo 1) + No explosivo
- Facilidad de manipulación
- Facilidad de detección de fugas
- Buena interacción con el lubricante
- Comportamiento inocuo frente a la humedad



## Normativa relativa a seguridad

**IEC 60335-2-24:2012** Household and similar electrical appliances - Safety - Part 2-24: Particular requirements for refrigerating appliances, ice-cream appliances and ice makers

**IEC 60335-2-34: 2012** Household and similar electrical appliances - Safety - Part 2-34: Particular requirements for motor-compressors

**IEC 60335-2-40:2013** Household and similar electrical appliances - Safety - Part 2-40: Particular requirements for electrical heat pumps, air-conditioners and dehumidifiers

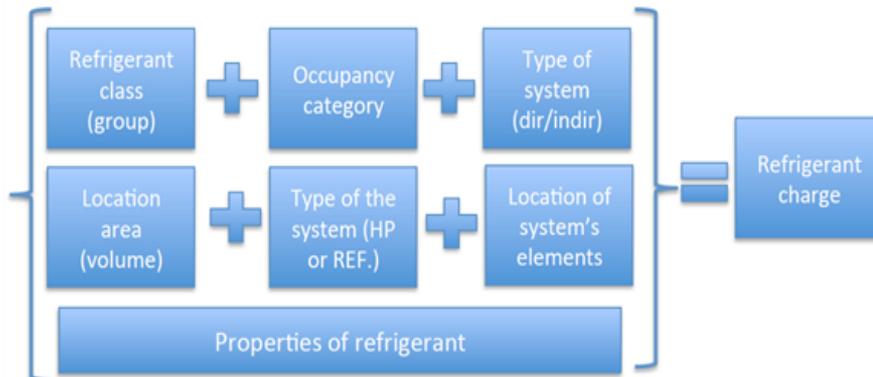
**IEC 60335-2-89:2012** Household and similar electrical appliances - Safety - Part 2-89: Particular requirements for commercial refrigerating appliances with an incorporated or remote refrigerant unit or compressor

**EN 378:2008+A2:2012** Refrigerating systems and heat pumps. – Safety and environmental requirements- Parts 1-4

**ISO 817:2014** Refrigerants -- Designation and safety classification

**ISO 5149:2014** Mechanical refrigerating systems used for cooling and heating – Parts 1-4

En función de diversos criterios establece **restricciones a la carga de refrigerantes** en los equipos e instalaciones



Refrigerant charge	Note	R744	R717	R290	R600	R600a	R601	R601a
Relative reduction of allowable refrigerant charge by ISO 5149, %		0	0	5	11.6	21.8	12.5	5
Cap values for A/C and HP for human comfort.	EN 378 ISO 5149	NA NA	- -	0.99 0.99	1.25 0.99	0.99 1.12	0.91 0.91	0.99 0.99
Charge limit below ground level, kg		NA	NA	1.0				
Charge limit for Class A, kg (EN378/ISO5149)	I		2.5	1.5				
	II	NA	2.5	1.5				
	III		2.5/NA	5.0				
	VI**		22.62	4.98	4.98	5.59	4.55	4.98
Charge limit for Class B	I		10	2.5				
	II	NA	25	2.5				
	III		NA/NA	10.0				
Charge limit for Class C	I		10(50)*	10				
	II	NA	25(NA)	25				
	III		NA	NA				

\*R717 has some exceptions depending on the density of personnel and type of the system (direct or indirect)

\*\* the same for all occupancies

### Normativa relativa a seguridad

**IEC 60335-2-24:2012** Household and similar electrical appliances - Safety - Part 2-24: Particular requirements for refrigerating appliances, ice-cream appliances and ice makers

**IEC 60335-2-34: 2012** Household and similar electrical appliances - Safety - Part 2-34: Particular requirements for motor-compressors

**IEC 60335-2-40:2013** Household and similar electrical appliances - Safety - Part 2-40: Particular requirements for electrical heat pumps, air-conditioners and dehumidifiers

**IEC 60335-2-89:2012** Household and similar electrical appliances - Safety - Part 2-89: Particular requirements for commercial refrigerating appliances with an incorporated or remote refrigerant unit or compressor

**EN 378:2008+A2:2012** Refrigerating systems and heat pumps. – Safety and environmental requirements- Parts 1-4

**ISO 817:2014** Refrigerants -- Designation and safety classification

**ISO 5149:2014** Mechanical refrigerating systems used for cooling and heating – Parts 1-4

También se establecen requisitos en cuanto a:

#### ➤ **Presión admisible en el circuito**

Determinada en función de:

- Temperatura ambiente máxima;
- Posible presencia de gases no condensables;
- Colocación de válvulas de Alivio de presión;
- Sistema de desescarche;
- Tipo de aplicación de la instalación;

- **Temperatura:** Límite a las temperaturas máximas alcanzables en superficies de la instalación en función de la temperatura de autoinflamación del refrigerante
- **Ensayos de resistencia mecánica de los elementos:** EN 378-2:2008, EN 60335-2-34:2012, ISO 5149-2.
- **Indicadores de presión en el circuito**
- **Componentes eléctricos.**
- **Detectores.**

## Características de Seguridad y operación

### ASHRAE Standard 34 - 15

- Toxicidad: clasificación basada en exposiciones crónicas (a largo plazo)
  - Clase A: PEL (Permissible occupational Exposure Limit) > 400 ppm
  - Clase B: PEL (Permissible occupational Exposure Limit) < 400 ppm
- Inflamabilidad: clasificación basada en ASTM E681 con aparatos eléctricos activados.
  - Clase 1: no propaga llama en ensayos con temperatura del aire de 60°C y a presión atmosférica
  - Clase 2: propaga llama en ensayos con temperatura del aire de 60°C y a presión atmosférica, pero presenta un valor de LFL > 3.5% en volumen, y su HOC < 19 MJ/kg
  - Clase 3: propaga llama en ensayos con temperatura del aire de 60°C y a presión atmosférica, unos valores de LFL ≤ 3.5% en volumen, y de HOC > 19 MJ/kg
  - Clase 2L: fluidos de la Clase 2, pero con una velocidad laminar de combustión < 0,1 m/s.

Actualmente, la clase 2L, está reconocida en las normativas ISO817:2014, ISO5149 y propuesta para su inclusión en la normativa EN378.

		SAFETY GROUP	
I N C R E M A B I L I T Y	HIGHER FLAMMABILITY	A3	B3
	LOWER FLAMMABILITY	A2	B2
		A2L*	B2L*
NO FLAME PROPAGATION	A1	B1	
		LOWER TOXICITY	HIGHER TOXICITY
		INCREASING TOXICITY →	

\*A2L and B2L are lower flammability refrigerants with a maximum burning velocity of ≤ 10 cm/s (3.9 in/s).

A2L

R-32  
R-143a  
R-1234yf  
R-1234ze

B2L

Ammonia

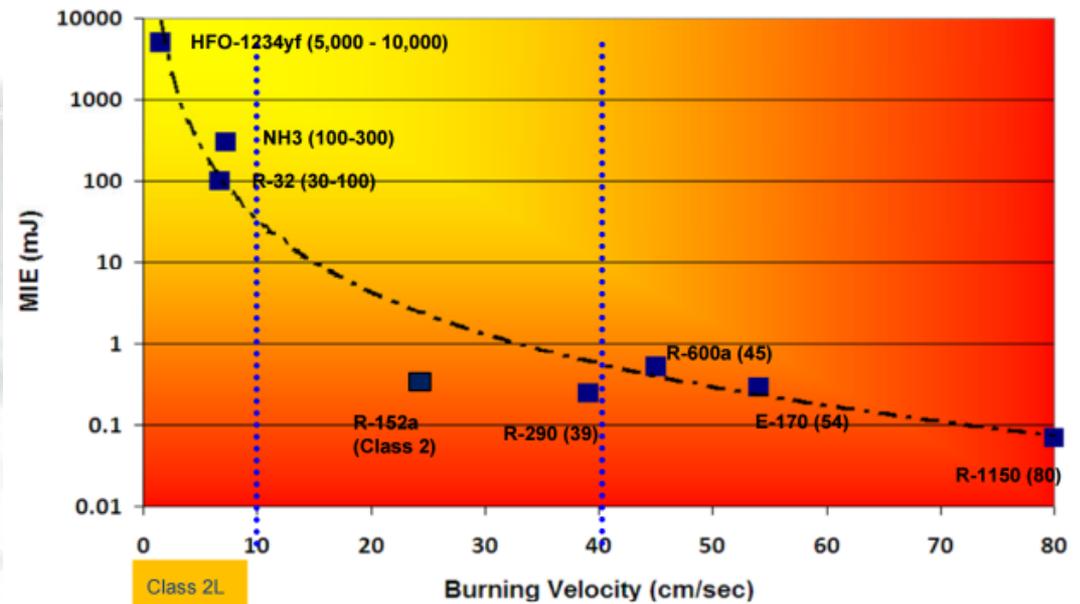
## Características de Seguridad y operación

### ASHRAE Standard 34 - 15

MIE: Minimum Ignition Energy

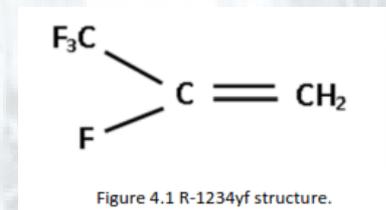
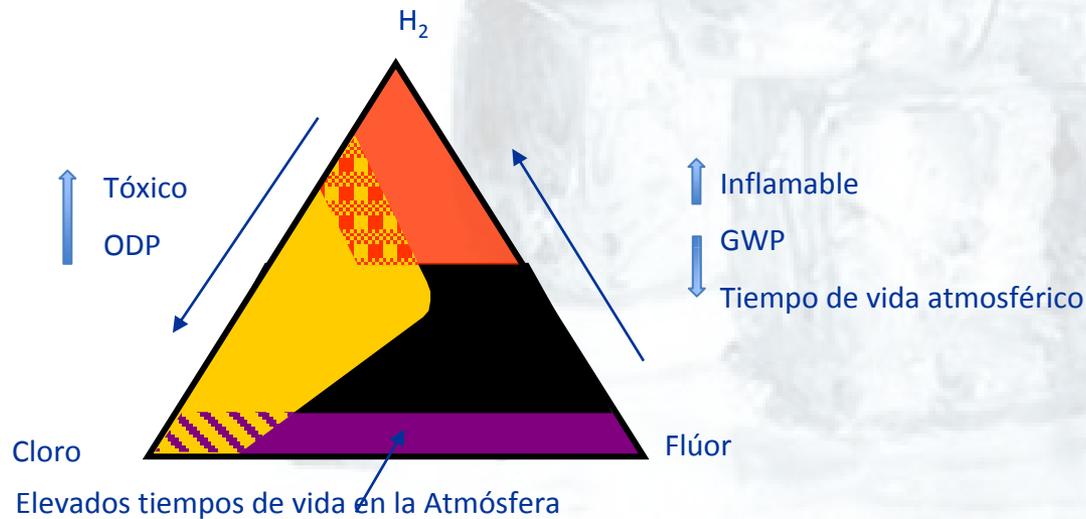
BV: Burning Velocity

Correlations of Burning Velocity and MIE



### Características Medioambientales

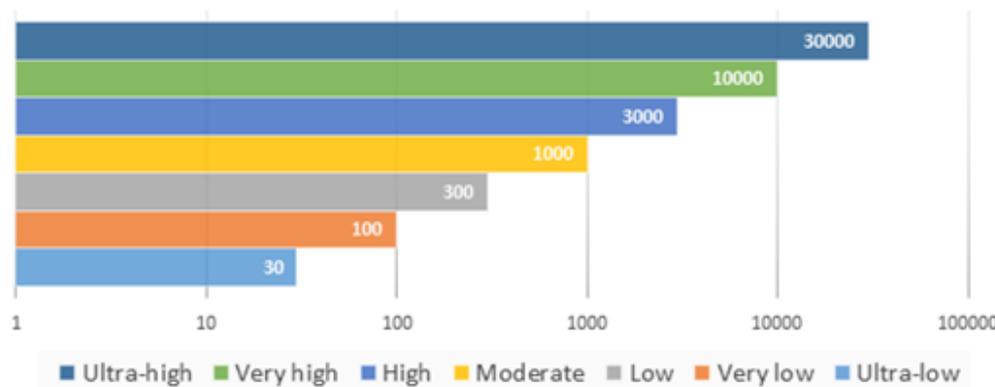
- ODP = 0 (realidad en Europa a partir del 1/1/2015)
- Bajo GWP (a partir del 1/1/2022 GWP<150)
- Con el mayor rendimiento posible (Para que el TEWI sea lo más bajo posible)



### Características Medioambientales

- ODP = 0 (realidad en Europa a partir del 1/1/2015)
- Bajo GWP (a partir del 1/1/2022 GWP<150)
- Con el mayor rendimiento posible (Para que el TEWI sea lo más bajo posible)

En referencia al valor del GWP, podemos clasificar a los refrigerantes como:



TEAP., DECISION XXVII/4 TASK FORCE REPORT FURTHER INFORMATION ON ALTERNATIVES TO OZONE-DEPLETING SUBSTANCES, JUNIO 2016

GWP <sub>100</sub>	Clasificación
<30	Ultra bajo ó Despreciable ( <i>Ultra low - Negligible</i> )
<100	Muy bajo ( <i>Very low</i> )
<300	Bajo ( <i>low</i> )
300~1000	Medio ( <i>Medium</i> )
>1000	Alto ( <i>High</i> )
>3000	Muy Alto ( <i>very high</i> )
>10.000	Ultra Alto ( <i>Ultra high</i> )

### Características Medioambientales

- ODP = 0 (realidad en Europa a partir del 1/1/2015)
- Bajo GWP (a partir del 1/1/2022 GWP<150)
- Con el mayor rendimiento posible (Para que el TEWI sea lo más bajo posible)

Cuanta más inestabilidad de la molécula, menor tiempo de vida en la atmósfera y por lo tanto, menor valor de GWP, sin embargo, menor seguridad por inflamabilidad.

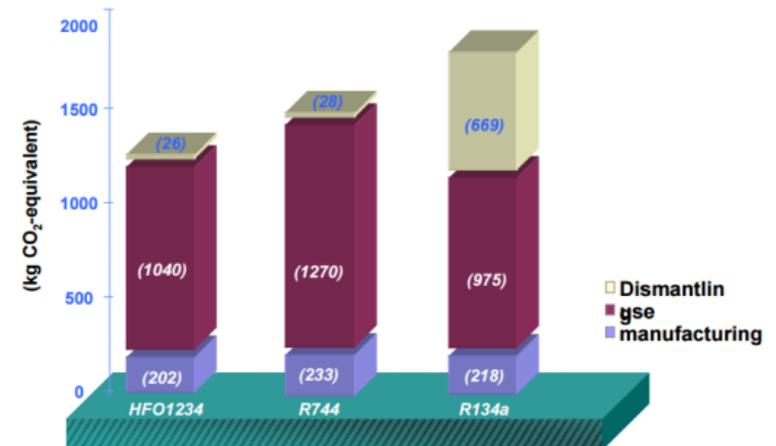
Clasificación de seguridad	Valor de GWP <sub>100</sub>		
	HFC-134a	HCFC-22, R404A/R507A; R407C	R410A
A1	540 ~ 900	950 ~ 1600	280 ~ 740
A2L	≤100	200 ~ 970	
A3	14 ~ 20	1,8 ~ 5	

## Metodologías de caracterización Medioambiental

- TEWI: parámetro definido por AFEAS (Alternative Fluorocarbons Environmental Acceptability Study) y el DOE (U.S. Department of Energy).
- Life Cycle Assessment (LCA): Esta metodología se aplicó para comparar el impacto medioambiental de cada refrigerante a lo largo de su ciclo de vida (i.e. producción, operación, desmantelamiento/eliminación).
- Multilateral Fund Climate Impact Indicator (MFCII), desarrollado por la UNEP.

### Life Cycle Impact Assessment

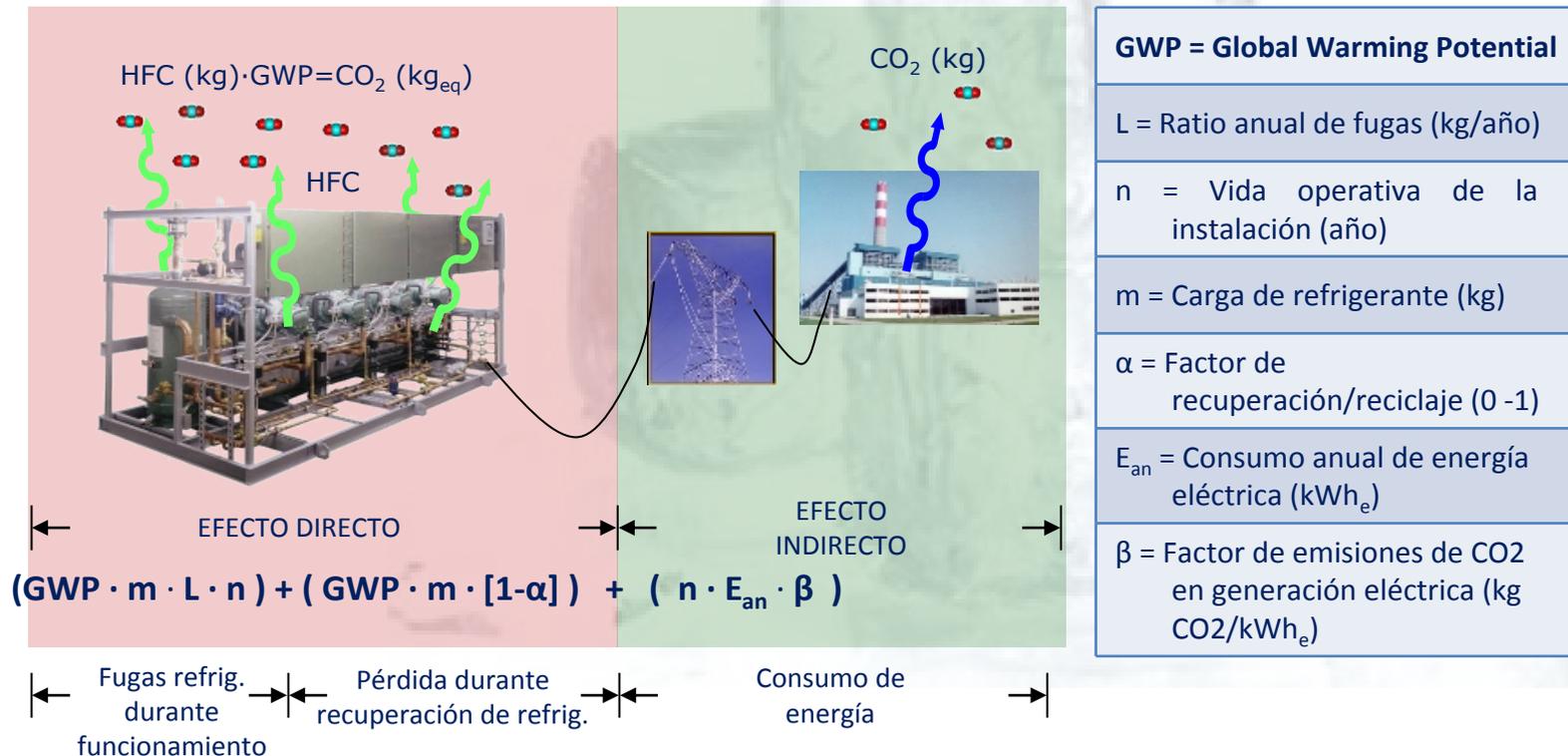
<Global Warming>



## Características Medioambientales y de Rendimiento

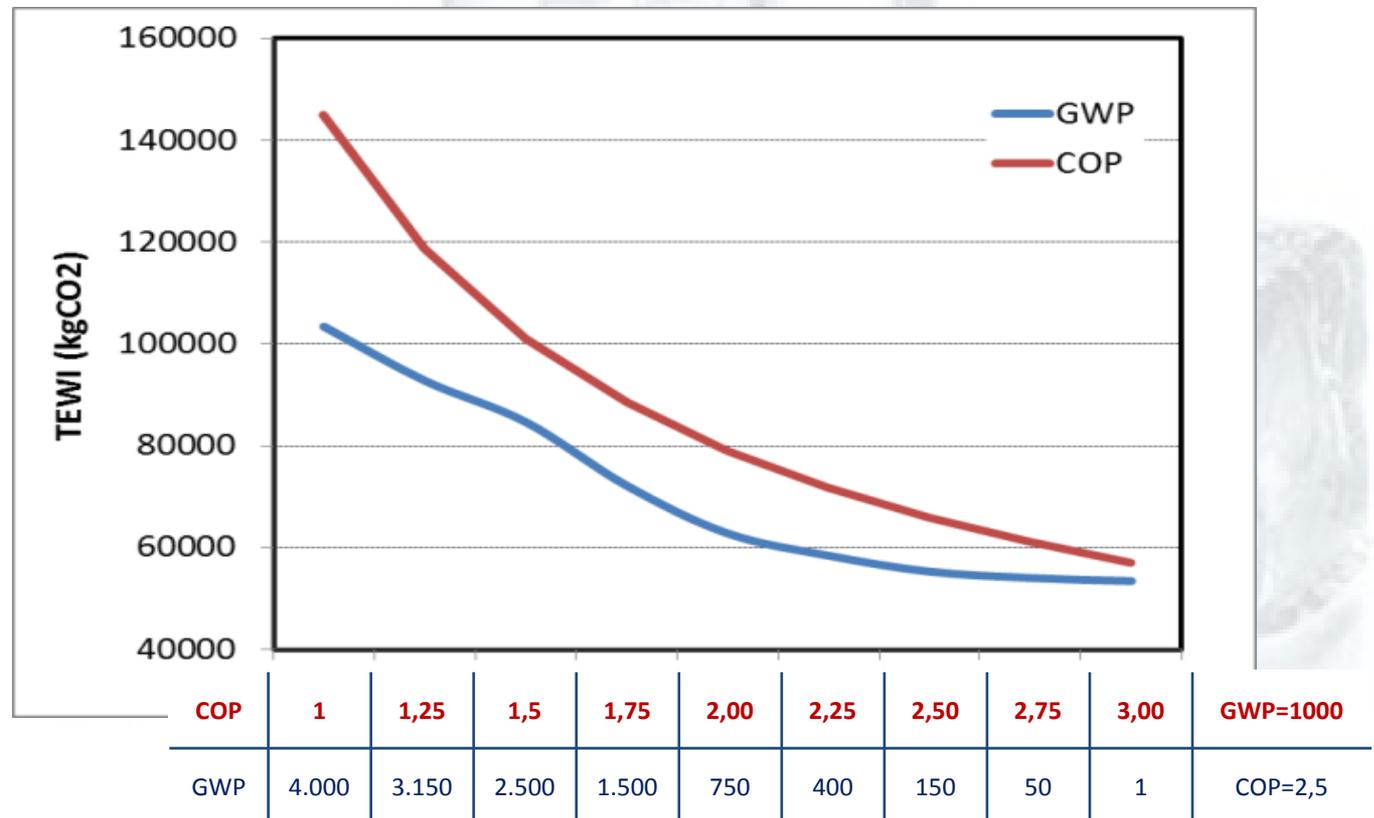
OJO con los estudios basados en el TEWI (Total Equivalent Warming Impact)

Hay parámetros difícilmente evaluables de forma objetiva que pueden alterar el resultado.



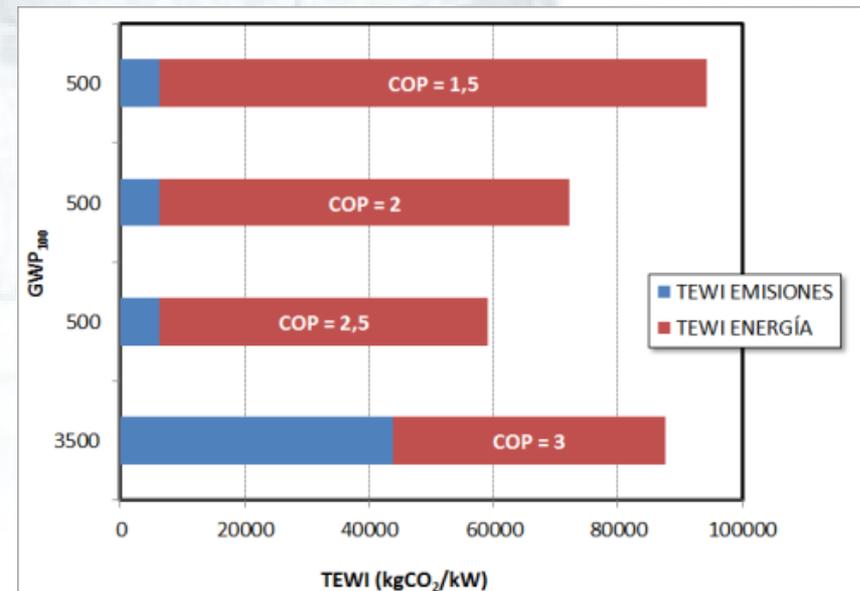
### Características Medioambientales y de Rendimiento

Sensibilidad del TEWI a los parámetros GWP y COP.



## Características Medioambientales y de Rendimiento

Con los estudios basados en el parámetro TEWI, se demuestra que si se selecciona un refrigerante de reducido valor de GWP que provoca una reducción significativa en el rendimiento energético de la instalación, habremos logrado una importante reducción en las emisiones directas de CO<sub>2</sub> equivalente, pero un incremento en las emisiones indirectas, que llegaría a compensar la reducción anterior, con lo cual estaríamos generando más emisiones de CO<sub>2</sub> equivalente.



### Otros aspectos

- **Facilidad de destrucción, reciclaje o reutilización después del uso**
- **Permitido por la normativa (F-Gas, UE 517/2014 )**
- **Libre de impuestos (Ley 16/2013)**
- **Bajo Coste**

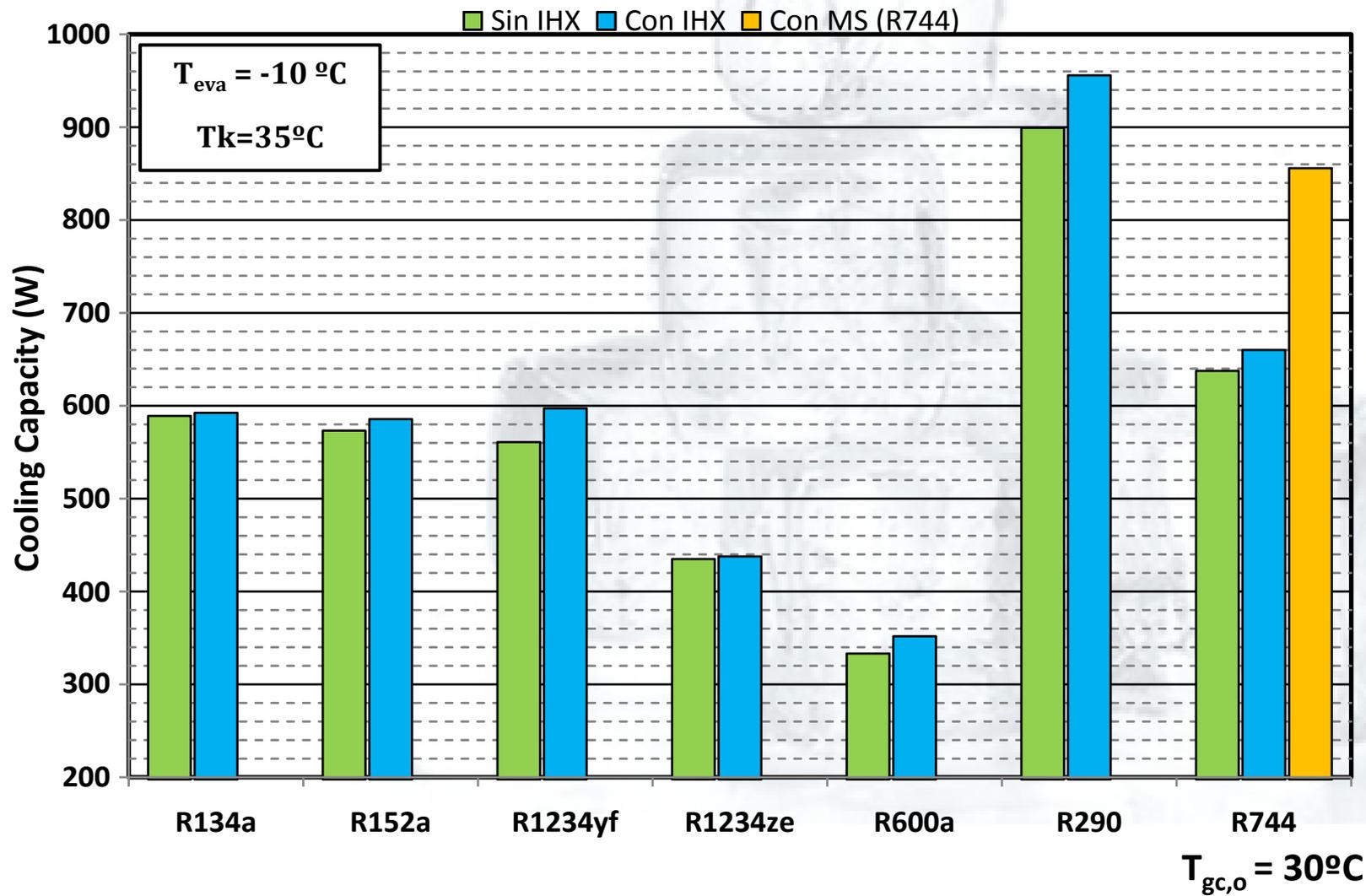
Fluido	Familia	Pcrit (bar)	Tcrit (°C)	PM (kg/kmol)	T-NBP (°C)	λ - NBP (kJ/kg)	qv - NBP (kJ/m3)	T_descarga isentrópica desde NBP hasta Pk(40°)	Grupo Seguridad Std-34 -2013	GWP WGI-AR5	COP (To=-10; Tk=40)	COP (To=-30; Tk=40)
R22	HCFC	49,9	96,1	86,47	-41,09	234	1087	88	A1	1760	4,11	2,48
R161	HFC	50,1	102,1	48,06	-37,84	425	1081	80	A3	4	4,15	2,51
R152a	HFC	45,2	113,3	66,05	-24,32	330	1101	65	A2	138	4,24	2,56
R32	HFC	57,6	78,1	52,02	-51,91	362	1128	142	A2L	677	3,95	2,36
R134a	HFC	40,6	101,1	102,03	-26,36	217	1128	50	A1	1300	4,03	2,38
R407F	HFC	47,5	82,7	82,06	-46,33	257	1135	75	A1	1674	3,71	2,20
R410A	HFC	49,0	71,3	72,59	-51,70	273	1126	93	A1	1924	3,77	2,25
R125	HFC	36,2	66,0	120,02	-48,36	164	1102	47	A1	3170	3,30	1,83
R404A	HFC	37,3	72,0	97,60	-46,50	201	1089	54	A1	3943	3,54	2,03
R507A	HFC	37,0	70,6	98,66	-47,01	197	1068	53	A1	3985	3,52	2,01
R143a	HFC	37,6	72,7	84,04	-47,52	227	1068	59	A2L	4800	3,64	2,11
R23	HFC	48,3	26,1	70,01	-62,25	240	1103	-	A1	12400	-	-
R508B	HFC	37,7	11,2	95,39	-87,83	165	1071	-	A1	13000	34,29	14,69
R444B	HFC/HFO	48,6	97,1	83,51	-42,59	262	1129	63	A1	295	3,68	2,18
R450A	HFC/HFO	40,7	105,9	109,00	-25,04	203	1114	43	A1	547	3,94	2,30
R513A	HFC/HFO	3,66	97,50	108,76	-28,38	185	1093	41	A1	573	3,88	2,26
R448A	HFC/HFO	41,9	85,0	96,95	-42,65	218	1122	56	A1	1273	3,67	2,15
R449A	HFC/HFO	41,0	85,0	97,36	-41,87	217	1121	55	A1	1282	3,69	2,16
R452A	HFC/HFO	3,74	75,50	110,75	-45,07	184	1104	43	A1	1945	3,46	1,97
R1234ze	HFO	36,3	109,4	114,04	-19,27	186	1103	40	A2L	1	3,98	2,32
R1234yf	HFO	33,8	94,7	114,04	-29,78	180	1066	40	A2L	1	3,76	2,15
R718	Inorgánico	220,6	100,8	18,02	99,61	2257	1333	40	A1	0	-	-
R717	Inorgánico	113,3	132,3	17,03	-33,59	1370	1204	173	B2L	0	4,28	2,57
R744	Inorgánico	73,8	31,0	44,01	-54,33	347	5230	132	A1	1	3,31	1,92
Propileno	Orgánico	45,6	91,1	42,08	-47,91	439	1023	70	A3	2	3,96	2,37
R600a	Orgánico	36,3	134,7	58,12	-12,08	365	1020	40	A3	3	4,11	2,43
R290	Orgánico	42,5	96,7	44,10	-42,41	426	1017	56	A3	3	3,97	2,35
Etano	Orgánico	48,7	32,2	30,07	-88,82	490	994	-	A3	6	-	-

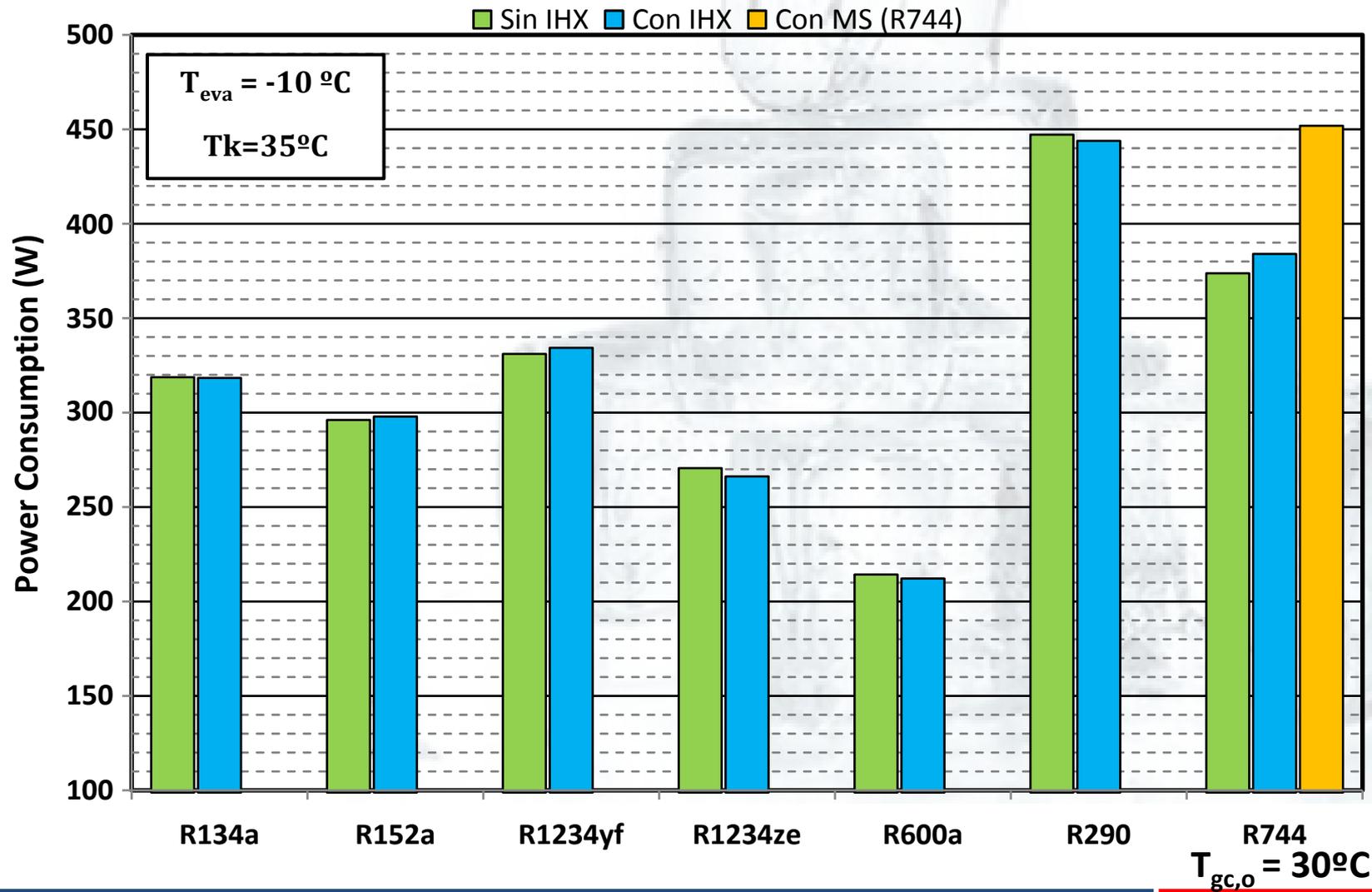
La **selección de un refrigerante** debe ser una solución de compromiso entre las propiedades antes citadas, es decir:

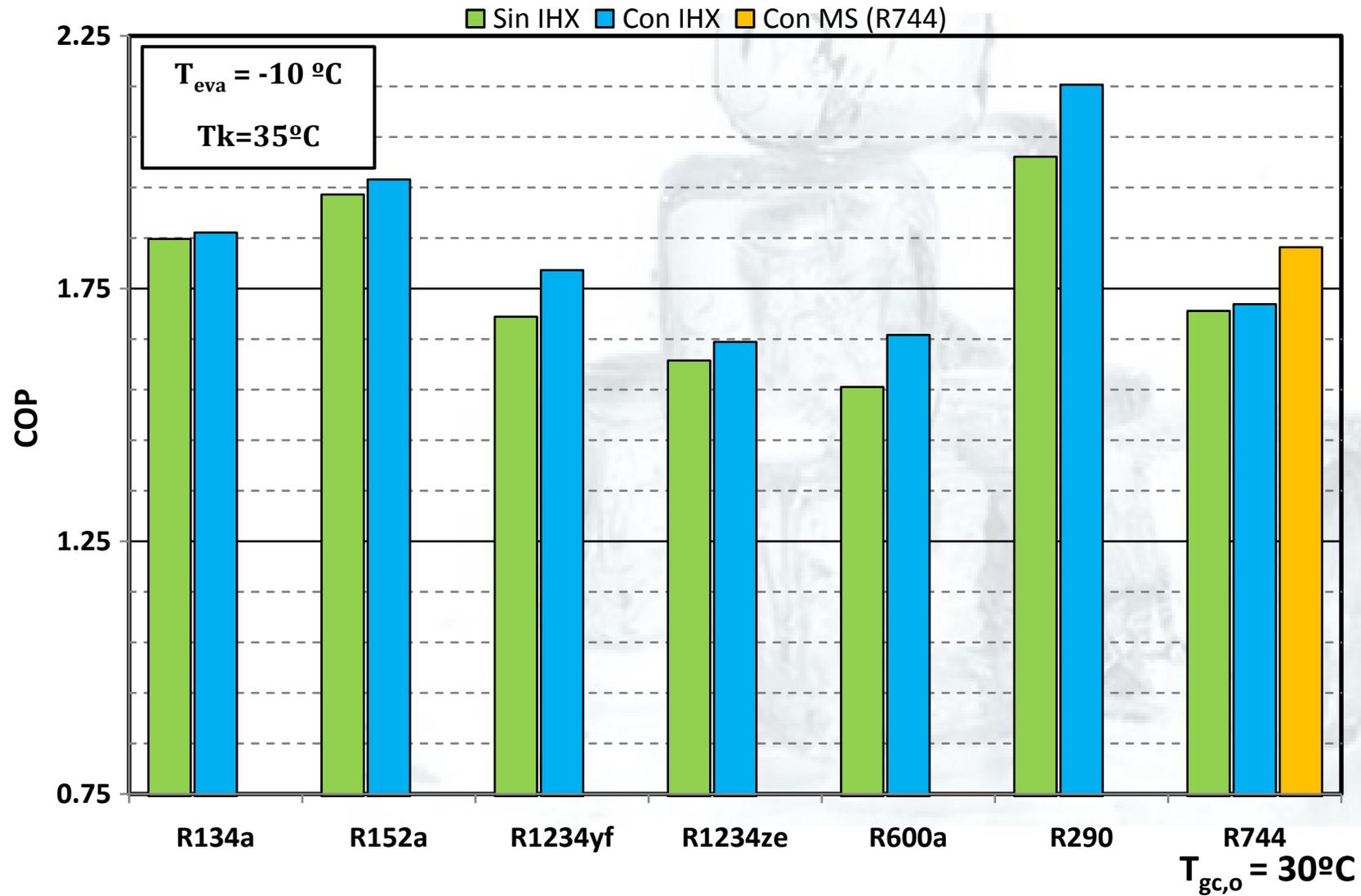
- Cero ODP
- Reducido impacto sobre el Cambio Climático
- Comportamiento energético (Rendimiento y Potencia Frigorífica)
- Impacto en los costes de producción
- Disponibilidad y coste
- Formación y tecnología necesaria requerida para el uso.
- Reciclabilidad.
- Estabilidad química.

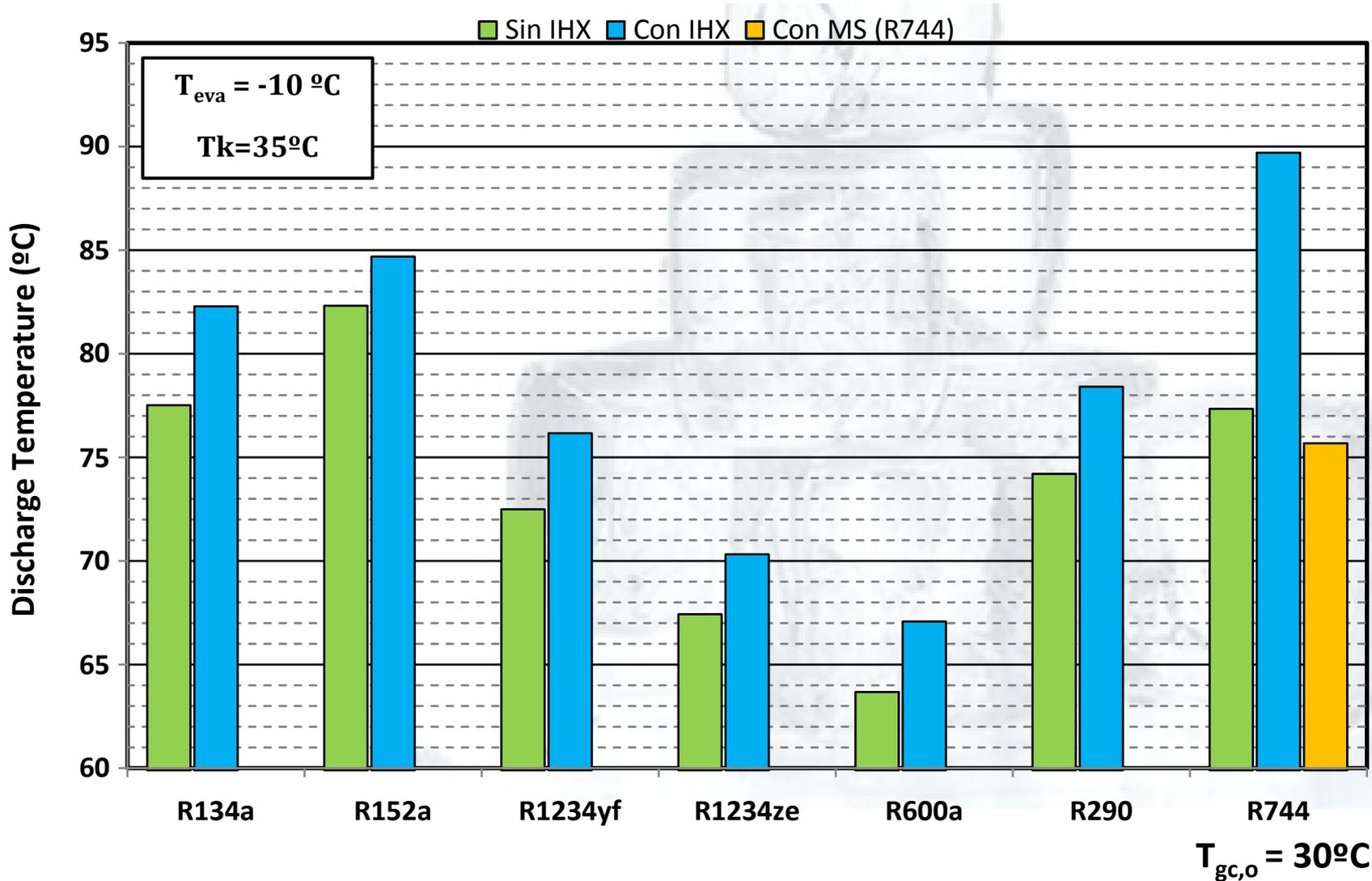
La **sustitución de los refrigerantes** en las instalaciones existentes debe seguir los siguientes criterios:

- ✓ Equivalencia de producciones frigoríficas volumétricas (kJ/m<sup>3</sup>) en el rango de condiciones de operación.
- ✓ No reducir el comportamiento energético.
- ✓ No aumentar las presiones de trabajo por encima de los niveles de diseño de los equipos.
- ✓ Deslizamientos semejantes si los hubiere.
- ✓ Similares grados de solubilidad en el lubricante y rangos de miscibilidad.
- ✓ De alta seguridad o con mínimo riesgo de inflamabilidad o toxicidad.
- ✓ Disponibilidad comercial y coste aceptable.









Como hemos visto, **el marco legislativo condiciona definitivamente el uso de los refrigerantes**, por lo tanto, cada gobierno debe decidir qué criterios para encontrar el refrigerante idóneo deben relajarse o endurecer con el objetivo de maximizar los beneficios de los sistemas de refrigeración y minimizar los problemas de seguridad.

### El actual Marco legislativo Nacional en Refrigeración / Climatización :



- **Real Decreto 795/2010**, de 16 de junio, por el que se regula la comercialización y manipulación de gases fluorados y equipos basados en los mismos, así como la certificación de los profesionales que los utilizan.

- **Real Decreto 138/2011**, de 4 de febrero, por el que se aprueban el Reglamento de seguridad para instalaciones frigoríficas y sus instrucciones técnicas complementarias.

- **Ley 16/2013 → Real Decreto 1042/2013**, de 27 de diciembre 2013. Establece un impuesto de 0,02·GWP €/kg a refrigerantes fluorados con  $GWP > 150_{100 \text{ años}}$  con un máximo de 100€/kg

R134a = 26 €/kg

R404A=78,86 €/kg



- **EU Reg 517/2014**, de 16 Abril de 2014 (**F-Gas**)

- Anexo 3 - 13: A partir del 1/1/2022 Prohibido uso de refrigerantes HFC con  $GWP > 150$  en instalaciones centralizadas de  $\geq 40kW$ , excepto para refrigerantes primarios en cascadas, donde se permite hasta HFC con  $GWP < 1500$

Desaparición del R134a, R404A, R507A en sistemas centralizados

- Anexo 3 - 12: A partir del 1/1/2020 prohibido uso de HFC con  $GWP \geq 2500$  en sistemas con carga equivalente de  $CO_2$  superior a  $40tCO_{2, \text{equ}}$

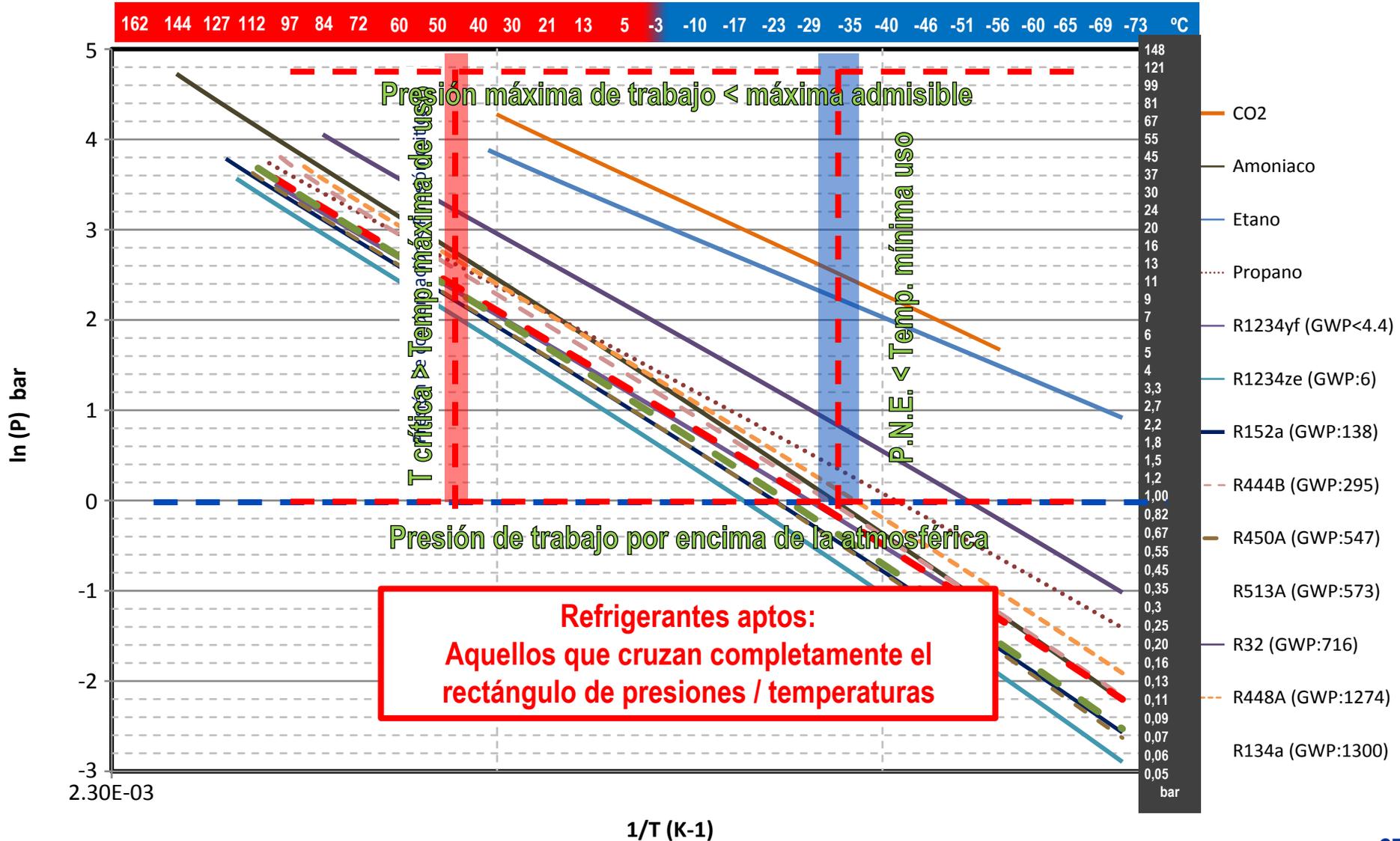
Límites de recarga: R134a = 27.97kg

R404A = 10.2kg

Refrigerante	GWP <sub>100</sub>	Tasa €/kg	teq_CO2/kg_refr
HFC-23	12400	100	12,4
HFC-236fa	8060	100	8,06
R218*	7000	100	7
HFC-143a	4800	96	4,8
HFC-227ea	3350	67	3,35
HFC-125	3170	63,4	3,17
HFC-43-10mee	1650	33	1,65
HFC-236ea	1330	26,6	1,33
HFC-134a	1300	26	1,3
HFC-236cb	1210	24,2	1,21
HFC-134	1120	22,4	1,12
HFC-245fa	858	17,16	0,858
HFC-365mfc	804	16,08	0,804
HFC-245ca	716	14,32	0,716
HFC-32	677	13,54	0,677
HFC-143	353	7,06	0,353
HFC-152a	148	0	0,148
HFC-41	116	0	0,116
HFC-152	16	0	0,016
R170	6	0	0,006
HFC-161	4	0	0,004
R600*	4	0	0,004
R600a	3	0	0,003
R290*	3	0	0,003
R1270	2	0	0,002
HFC-1336mzz	2	0	0,002
HFC-1234yf	1	0	0,001
HFC-1234ze	1	0	0,001
R744	1	0	0,001
RE170	1	0	0,001

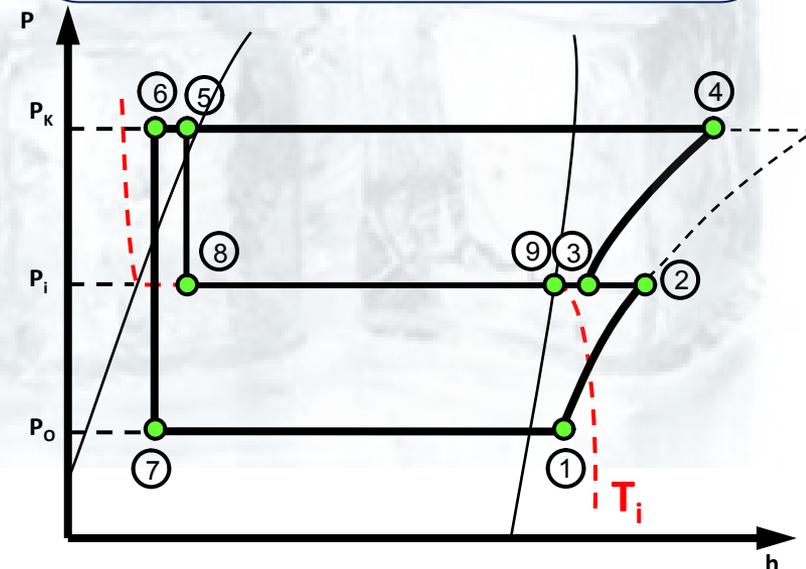
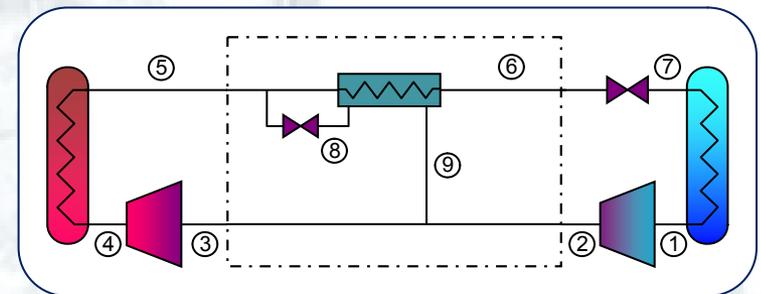
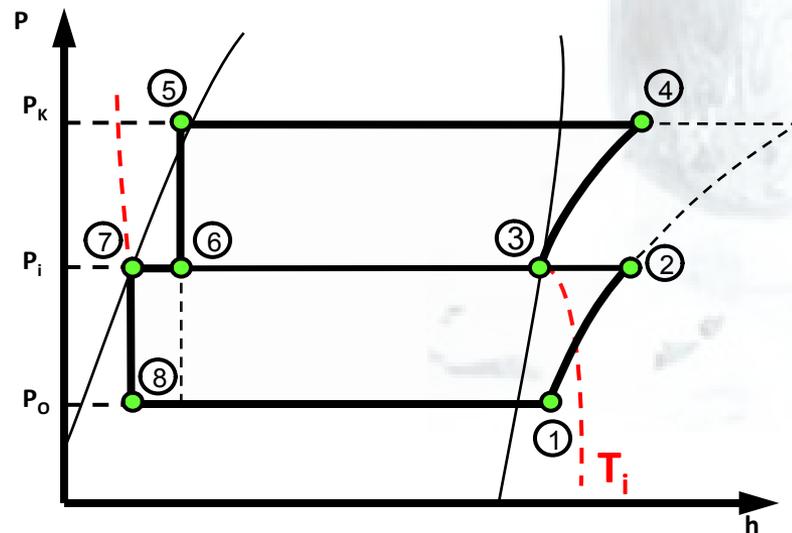
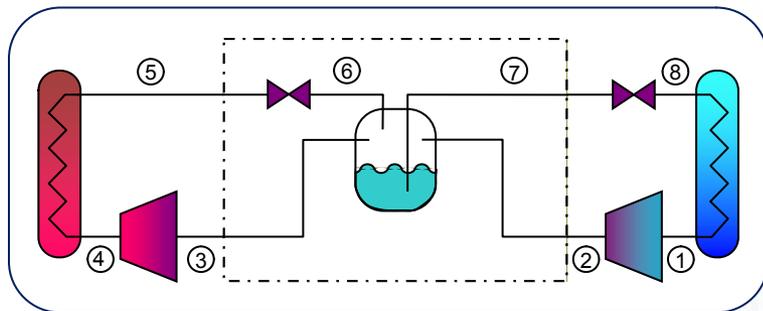
Refrigerante	Grupo	GWP <sub>100</sub>	Tasa €/kg	teq_CO2/kg_refr
R508B	A2	0	0,00	0,00
R451A	A2L	329	6,57	0,33
R451B	A2L	360	7,21	0,36
R444B	A2L	3477	69,54	3,48
R446A	A2L	5482	100,00	5,48
R450A	A1	1334	26,67	1,33
R447A	A2L	5650	100,00	5,65
R513A	A1	1398	27,96	1,40
R413A	A1	2790	55,79	2,79
R448A	A1	4011	80,22	4,01
R449A	A1	3960	79,21	3,96
R426A	A1	3193	63,86	3,19
R407C	A1	4702	94,04	4,70
R437A	A1	3425	68,49	3,42
R407F	A1	5126	100,00	5,13
R407A	A1	4800	96,00	4,80
R410A	A1	6430	100,00	6,43
R452A	A1	3720	74,41	3,72
R427A	A1	4127	82,54	4,13
R417A	A1	3822	76,44	3,82
R424A	A1	3914	78,28	3,91
R422A	A1	4123	82,47	4,12
R407B	A1	4800	96,00	4,80
R422D	A1	4449	88,99	4,45
R434A	A1	3780	75,61	3,78
R428A	A1	3986	79,72	3,99
R404A	A1	2930	58,61	2,93
R507A	A1	3065	61,30	3,07

La selección del refrigerante determina la tecnología a utilizar.



Los sistemas de doble compresión directa utilizados hasta ahora no son aplicables con los nuevos fluidos puesto que ninguno abarca el rango completo de temperaturas de trabajo:

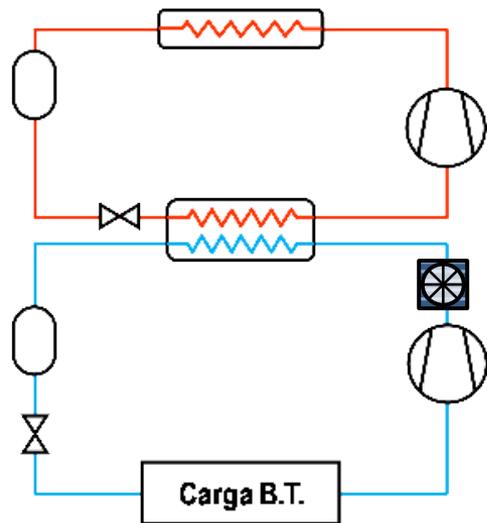
## Instalaciones Doble compresión directa



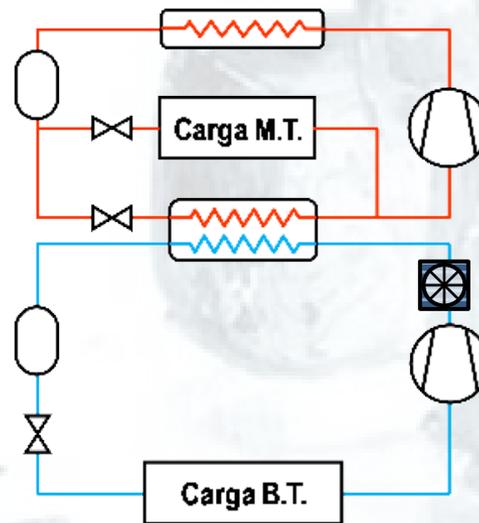
Se están desarrollando nuevas tecnologías, aparte de la adaptando/mejora de otras para poder operar con los nuevos fluidos:

### Instalaciones en Cascada (Doble compresión indirecta)

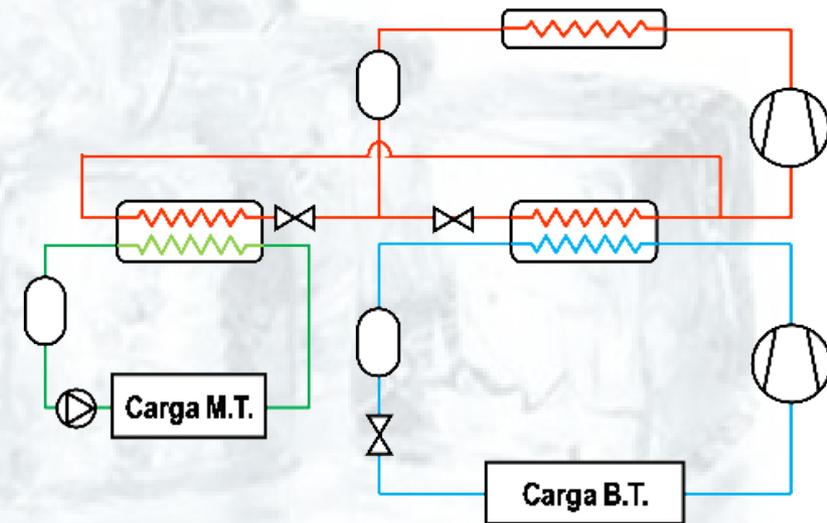
#### Configuraciones básicas



X /CO<sub>2</sub>  
Solo servicio B.T.



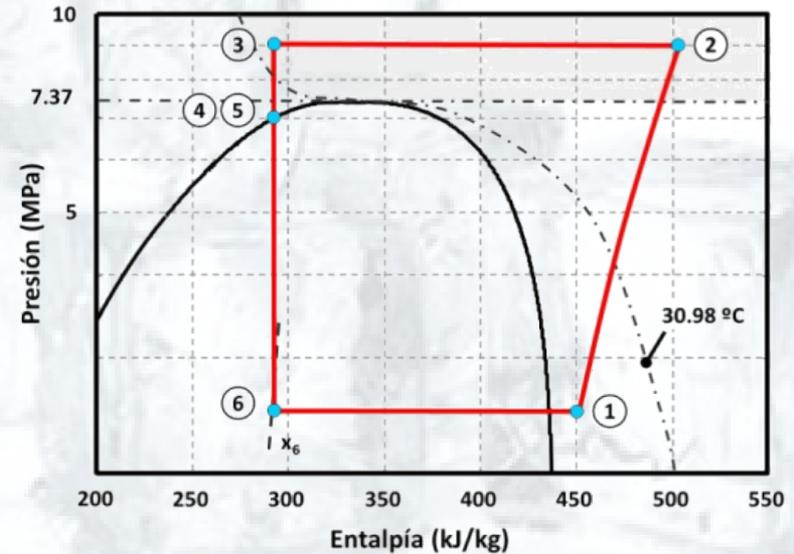
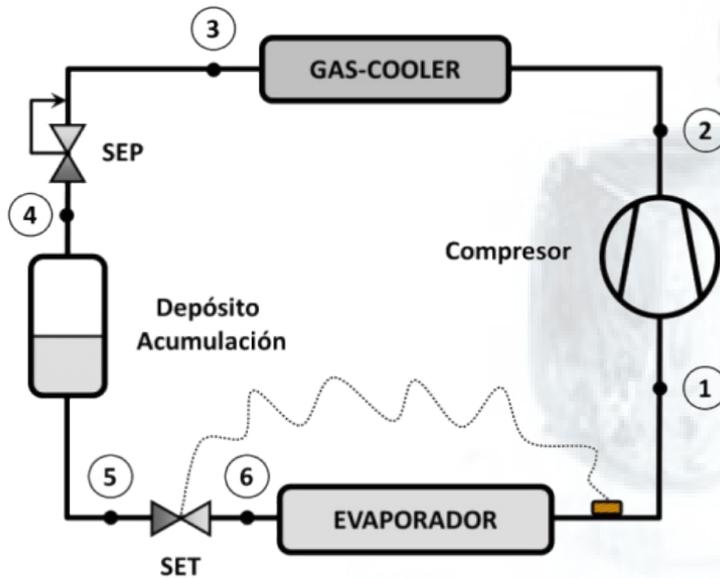
X /CO<sub>2</sub>  
Servicio B.T. y M.T.



X /CO<sub>2</sub>  
Servicio B.T. y M.T. con CO<sub>2</sub>

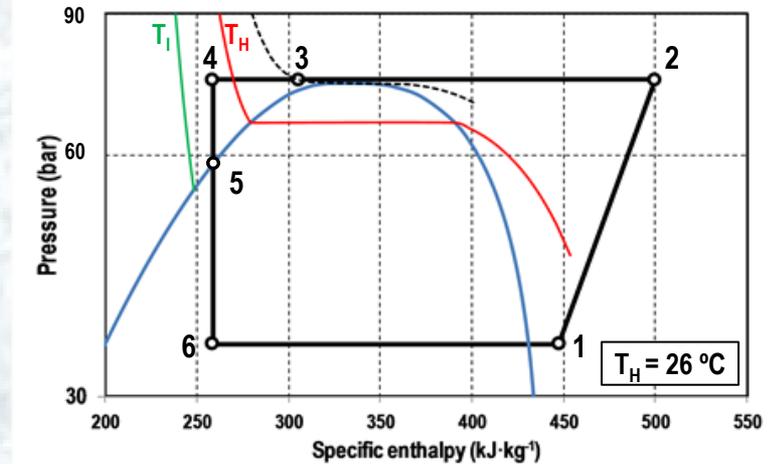
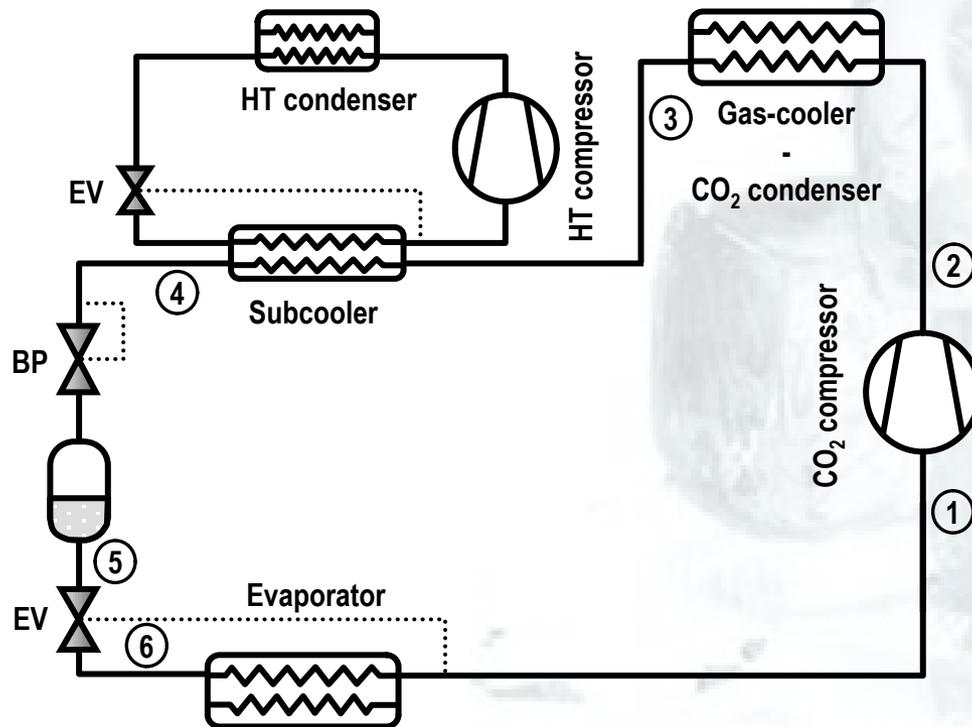
## Instalaciones Transcríticas con CO2

### Ciclo simple de doble etapa de expansión



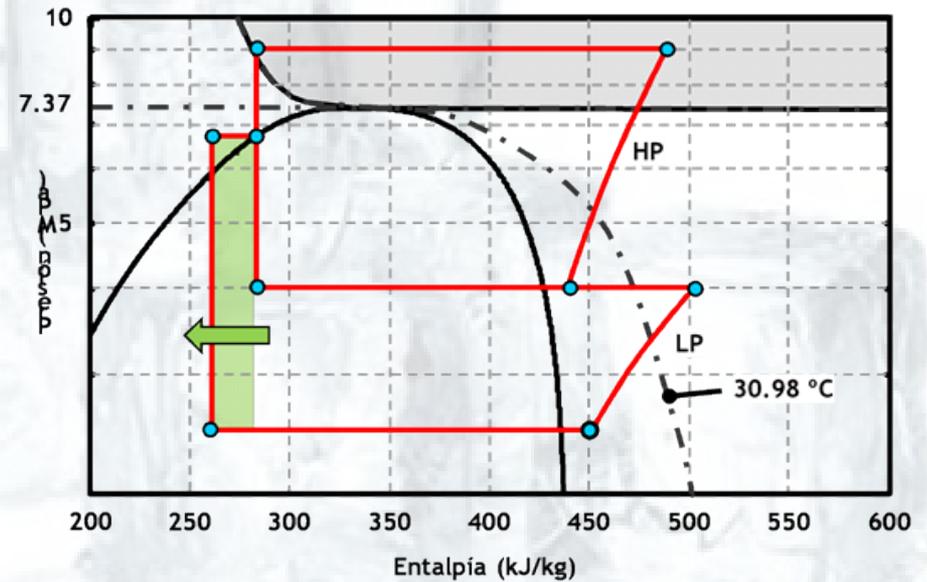
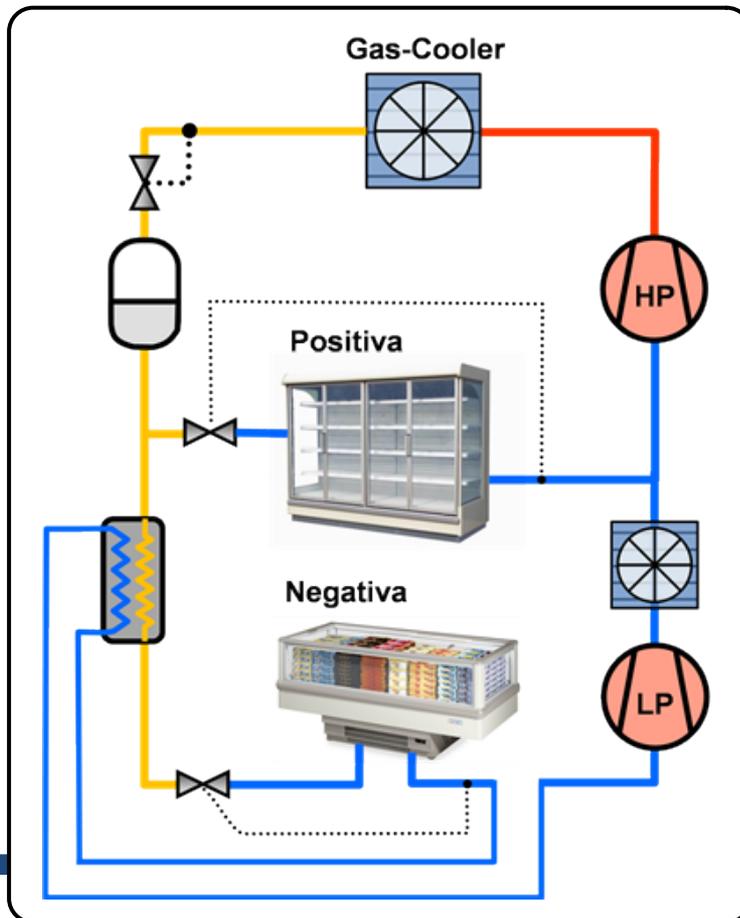
## Instalaciones Transcríticas con CO2

### Ciclo simple de doble etapa de expansión + subenfriamiento mecánico



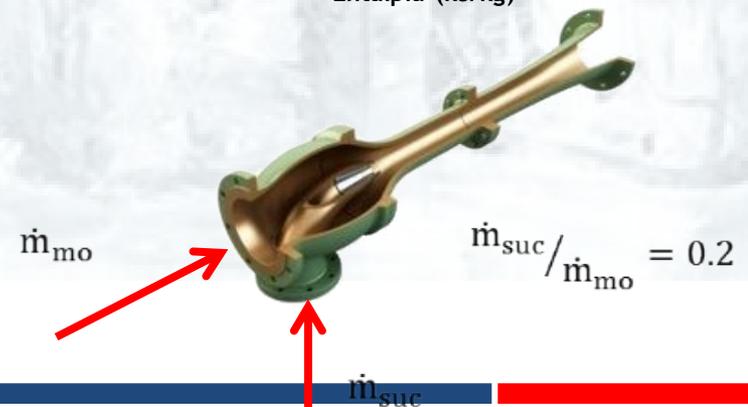
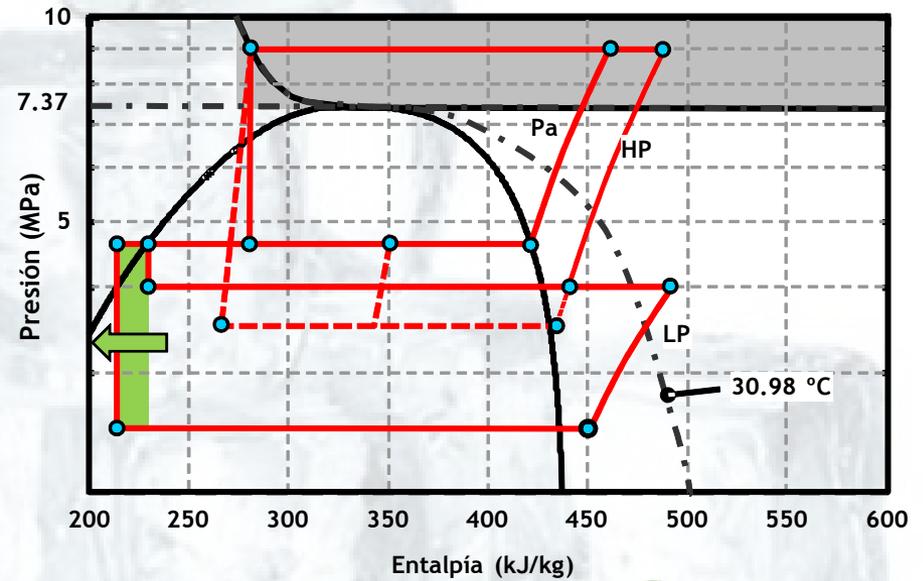
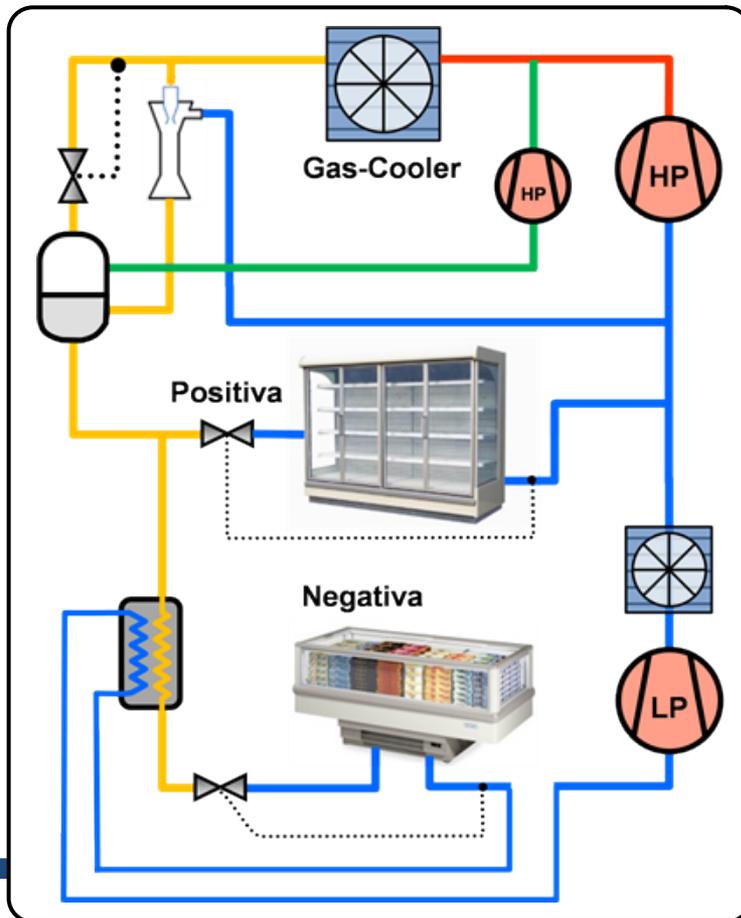
### Instalaciones Transcríticas con CO2

Ciclo doble etapa de compresión. Sistema Booster.



## Instalaciones Transcríticas con CO2

Ciclo doble etapa de compresión.  
Sistema Booster + Ejector.



**GRACIAS  
POR  
SU ATENCIÓN !**

