REFRIGERANTES HALOOLEFINADOS.

ALTAMENTE INESTABLES EN LA ATMÓSFERA, PERO BUENA ESTABILIDAD EN EQUIPOS HVAC&R.

Un nuevo grupo de refrigerantes, denominados haloolefinas, que consisten principalmente en hidrofluoroolefinas (HFO), hidroclorofluoroolefinas (HCFO) e hidrocloroolefinas (HCO), ha llegado a la escena en los últimos años en respuesta al aumento de la presión reguladora para reducir el potencial de calentamiento global (GWP) de los hidrofluorocarbonos (HFC) existentes y otros refrigerantes de fluorocarbono (gas F).

Estas olefinas de bajo GWP (potencial de calentamiento global, en inglés) se diferencian de los refrigerantes tradicionales de HFC y F-gas en que contienen dos átomos de carbono unidos por un doble enlace. Como resultado de este doble enlace, las haloolefinas pueden reaccionar rápidamente en la atmósfera, dando como resultado una vida atmosférica corta y, por lo tanto, un bajo impacto del calentamiento global. Si bien esta ventaja química ofrece beneficios ambientales atractivos, plantea una pregunta desconcertante: ¿cómo puede esperarse que un refrigerante que se disipa en la atmósfera en unos días brinde más de 20 años de rendimiento estable y confiable cuando se usa en equipos de HVAC & R? A primera vista, esta disparidad parece contradictoria. Sin embargo, en las pruebas de laboratorio en condiciones aceleradas de HVAC & R con simulación de temperatura, las haloolefinas han demostrado una estabilidad química aceptable.

Para comprender por qué los refrigerantes de haloolefina tienen esta combinación de características, es importante comprender las reacciones químicas rápidas de la atmósfera de estos nuevos refrigerantes de olefina de bajo GWP y contrastarlos con las reacciones químicas lentas en los equipos HVAC & R.

Reactividad atmosférica: Química invisible.

Las reacciones químicas complejas en la atmósfera están a nuestro alrededor. Sin embargo, a menudo no las notamos porque los humanos hemos evolucionado frente a estas reacciones atmosféricas. Un ejemplo común de reacciones químicas en la atmósfera es el smog. Creado por la interacción de contaminantes producidos por el hombre, como los óxidos de nitrógeno y los hidrocarburos con la luz solar, el smog es una indicación no natural y visible de reactividad química en la atmósfera.

Otras reacciones químicas pueden no ser tan visibles. Los refrigerantes son uno de esos jugadores invisibles en la atmósfera. Pueden ingresar a la atmósfera a través de fugas durante su producción y durante la fabricación de equipos HVAC & R, así como también de equipos en el campo y durante el cierre de los equipos.

Desde el descubrimiento en la década de 1970 de que los clorofluorocarbo nos (CFC) y, en menor medida, los hidroclorofluorocarbonos (HCFC), pueden conducir al agotamiento de la capa de ozono, se han estudiado los refrigerantes para evaluar su vida atmosférica, su capacidad para atrapar el calor y su desglose en productos secundarios y finales en el medio ambiente.

Entendiendo el Potencial de Calentamiento Global (GWP).

El GWP es un índice simplificado que proporciona una medida relativa de la cantidad de calor que un químico en forma de gas atrapa en la atmósfera, en comparación con una masa similar de dióxido de carbono (CO2). En otras palabras, el CO2 tiene un valor de GWP definido de 1 y otros materiales pueden tener un GWP por encima o por debajo de este valor, lo que facilita una comparación significativa. Por lo tanto, un gas con un GWP de 2 tendría el doble del potencial de calentamiento global del CO2. El GWP de un gas depende de tres factores:

1. El tiempo de vida atmosférico de la especie (que incluye todos los productos de descomposición gaseosa además del refrigerante original), definido cuando la mitad del producto químico permanece en la atmósfera si no se agrega ningún producto químico adicional a la atmósfera.

2. La absorción de la radiación infrarroja por la especie.

3. La ubicación espectral de sus longitudes de onda absorbentes.

A partir de esto, un alto GWP se correlaciona con una fuerte absorción de infrarrojos y una larga vida atmosférica. El horizonte de tiempo juega un papel crucial en la comprensión de cómo interpretar GWP. El GWP para un producto químico gaseoso se calcula sobre una duración específica de tiempo, típicamente 100 años, expresado como un factor de dióxido de carbono (que tiene un GWP de 1). Sin embargo, en algunos casos, el GWP puede calcularse en función de otras duraciones de tiempo, como 20 años, lo que puede crear confusión. Esto se debe a que un gas con una fuerza de absorción de radiación infrarroja alta, pero una vida útil corta tendrá un GWP más alto en una escala de 20 años pero un GWP mucho más bajo en una escala de 100 años.

Por ejemplo, el metano tiene una vida útil atmosférica informada de 12,4 años, lo que da como resultado un valor GWP20 de 84 y un valor GWP100 de 28.2 Un refrigerante de vida muy corta, como R-1234ze (E), tiene una vida útil atmosférica informada de 16.4 días, dando como resultado un GWP20 de 4 y GWP100 de menos de 1. A pesar de que las vidas atmosféricas son drásticamente diferentes para estos dos ejemplos (años en lugar de días), el forzamiento radiativo también es drásticamente diferente: el metano es 0.000363 W / m2 (0.00012 Btu · h / ft2) por partes por billón (ppb) de concentración química comparada a HFO-1234ze (E) a 0.04 W / m2 (0.013 Btu · h / ft2) por ppb. La diferencia en el forzamiento radiactivo es aproximadamente 110 veces mayor para R-1234ze (E) que para el metano, pero la vida atmosférica del metano es aproximadamente 54 veces más larga que R-1234ze (E). El metano es un gas de calentamiento global preocupante debido a las altas tasas de liberación, las fuentes múltiples (que ocurren naturalmente, la actividad humana, los animales) y la larga vida atmosférica. Además de la confusión, los informes sobre el cambio climático se publican cada pocos años y el GWP de compuestos seleccionados se actualiza en función de las últimas mediciones. Uno siempre debe ser consciente de la fuente de los valores de GWP y usar valores consistentes para hacer una comparación justa de los GWP. Los GWP de varios productos químicos halogenados tienen una relación de comportamiento de la vida atmosférica con los valores de GWP informados. Esto se debe en gran parte a que la fuerza radiactiva de varios químicos halogenados es relativamente similar: alrededor de 0.04 W / m2 (0.013 Btu · h / ft2) por ppb. En última instancia, la vida atmosférica, la concentración en la atmósfera (fugas y emisiones) y la fuerza radiactiva deben considerarse al evaluar nuevos químicos refrigerantes para los impactos del calentamiento global.

Reacciones químicas de haloolefinas en la atmósfera.

La atmósfera es una mezcla dinámica de gases, tanto naturales como generados por el hombre. Vivimos y respiramos en un mar de compuestos de gas, compuestos principalmente de nitrógeno, oxígeno y vapor de agua, con reacciones químicas complejas que ocurren continuamente, ayudadas por la radiación solar y oculta al ojo humano.

La atmósfera es un recurso para toda la vida en el planeta, que proporciona oxígeno molecular (O2) para la mayoría de los organismos, dióxido de carbono (CO2) para las plantas y otros organismos que sintetizan biomasa, y nitrógeno (N2) que proporciona componentes esenciales de proteínas y otras reacciones bioquímicas. Como se señaló, la presencia de un doble enlace carbono-carbono en las haloolefinas impulsa su mayor reactividad atmosférica. Este aumento de la reactividad hace que la vida en la atmósfera de las haloolefinas sea significativamente más corta que las moléculas de CFC, HCFC y HFC. Al comprender las reacciones atmosféricas con estos diversos enlaces de carbono, se pueden seleccionar las características de enlace apropiadas para optimizar una sustancia química tanto para la vida atmosférica corta como para la vida útil prolongada cuando se usa como refrigerante en equipos HVAC & R. El logro de este equilibrio entre el impacto ambiental de un refrigerante y su uso en sistemas HVAC & R ha sido un foco importante de innovación en la industria de HVAC & R durante los últimos 30 años. Las reacciones fotoquímicas desempeñan un papel clave en la determinación de la vida útil de las haloolefinas.

Estas son reacciones químicas en las que los fotones energéticos de la radiación solar ultravioleta rompen los enlaces químicos en las moléculas de oxígeno (O2) en la atmósfera para producir átomos de O y otras especies. Estas reacciones fotoquímicas también pueden incluir reacciones con agua en la atmósfera para formar radicales hidroxilo (OH). La importancia de los radicales OH en las reacciones atmosféricas se descubrió en la década de 1970 y ahora se reconoce como un intermediario crucial para la reacción química en la troposfera y su impacto en la calidad del aire y la formación de smog. Los refrigerantes halocarbonados se eliminan de la atmósfera mediante una serie de mecanismos químicos generales, pero las reacciones con los radicales OH y la fotólisis dominan.3 Los refrigerantes haloolefinos son particularmente susceptibles a la química de los radicales OH en el ambiente atmosférico y reaccionan rápidamente para formar nuevas especies químicas que pueden ser eliminadas por el ciclo natural del agua. Como ejemplo, Wallington señala que en presencia de radicales OH, HFO-1234yf (CF3CF = CH2), una haloolefina, es aproximadamente 2,000 veces más reactiva que HFC-245cb (CF3CF2CH3), un halocarburo saturado. Otra reacción importante para algunos compuestos halogenados es la posible formación de ácido trifluoroacético (CF3C (O) OH), comúnmente llamado TFA. El TFA es un material natural presente en bajas concentraciones en agua salada y es parte de la química ambiental natural, especialmente a lo largo de la costa. El TFA adicional formado por la descomposición de los halocarbonos ha sido muy estudiado, con un debate en curso sobre si es o no una preocupación. A pesar de que el TFA ocurre naturalmente, la principal preocupación es la acumulación potencial en los paisajes ambientales donde hoy no se acumula.

HFO y HCFO y sus productos finales de descomposición.5 Tenga en cuenta que R-1234ze (E) y ambos isómeros de HCFO-1233zd no forman TFA, sino que forman otros ácidos (ácidos fluorhídrico y fórmico para R). 1234ze (E) y ácidos fluorhídrico e hidroclórico para los isómeros de R-1233zd, que no representan un riesgo ambiental. El ácido fórmico es un ácido natural utilizado por las hormigas de fuego y el ácido fluorhídrico y clorhídrico será neutralizado por los suelos y mineralizado en el agua y en los sumideros del suelo.

Estabilidad de haloolefina en equipos HVAC & R .

Las condiciones dentro de los sistemas HVAC & R son muy diferentes de las de la atmósfera, y también lo son las reacciones químicas. Los sistemas HVAC & R son oscuros y, en general, están libres de humedad y aire. En este ambiente, la temperatura es el acelerante primario. Las reacciones químicas a la haloolefina atmosférica no pueden ocurrir debido a la falta de radiación solar y la falta relativa de suficiente oxígeno y agua. La química del sistema HVAC & R se basa principalmente en la interacción del refrigerante con el lubricante y los materiales del sistema. Por lo tanto, una buena estabilidad del refrigerante en los sistemas HVAC & R requiere la capacidad de funcionar en un amplio rango de temperaturas, en presencia de los materiales necesarios para la operación del sistema, con un deterioro limitado. Los refrigerantes nuevos deben tener un nivel inherente de estabilidad térmica antes de ser considerados para su uso en sistemas HVAC & R. Si bien el aire residual y la humedad pueden estar presentes en los sistemas HVAC & R, las buenas prácticas deben garantizar que no estén presentes en concentraciones suficientes para ser una fuente importante de descomposición del refrigerante. Además, la humedad residual y los productos de descomposición del refrigerante se pueden eliminar mediante sistemas de filtro de secado en uso normal. Los enfriadores centrífugos de baja presión que utilizan R-11, R-123, R-514A, R-1233zd (E) funcionan en situaciones más bajas que la atmosférica y el aire puede introducirse en estos sistemas. Sin embargo, la cantidad de aire aspirado en estos sistemas es muy pequeña, del orden de decenas de mililitros (múltiplos de 0.6 in.3) de volumen de aire a una presión de 1 atmósfera (14.7 psia). Además, estos sistemas emplean sistemas de purga automáticos que eliminan el aire y la humedad introducidos en estos sistemas en cuestión de minutos. Por otra parte, no hay radiación solar presente para conducir las reacciones.

Impacto del lubricante en los refrigerantes.

Las reacciones de reducción son comunes con CFC, HCFC y, en mucho menor grado, con HFC en presencia de lubricante. Spauschus y Doderer publicaron en 19616 que el mecanismo de descomposición del refrigerante primario para CFC y HCFC es una reacción de reducción que implica un intercambio directo de átomos de cloro e hidrógeno entre el refrigerante y el lubricante. La medición de los productos de descomposición formados en la reacción del refrigerante con el lubricante es el método estándar de la industria para determinar si un material es aceptable para su uso en un sistema. La reacción de reducción no siempre clora el lubricante y también se puede producir ácido clorhídrico. Reducción: R-22 + lubricante + catalizador R-32 + otras especies.

Se han estudiado los refrigerantes de haloolefina y se han observado pocas reacciones de reducción de refrigerante con lubricante en estudios de tubos de vidrio sellados. Los productos de reducción de varias olefinas probablemente requerirán la eliminación de flúor o cloro de la molécula y su sustitución por un átomo de hidrógeno a través del doble enlace.

R-1336mzz (Z) no posee un flúor en el doble enlace, por lo que en este caso no se producirá una reacción de reducción ni eliminación de un halógeno. Hay otras reacciones químicas de menor importancia que ocurren con los halocarburos y las haloolefinas que los autores han resumido en un documento de conferencia de ASHRAE.

Reacciones de reordenamiento del estereoisómero.

Las haloolefinas presentan una situación química del equipo más complicada debido a la adición del doble enlace. El estereoisomerismo sobre los dobles enlaces puede llevar a la formación de isómeros, también conocidos como isomería geométrica o isomería configuracional, que comparten la misma fórmula química, pero tienen propiedades diferentes. La estereoisomería sobre los dobles enlaces surge porque la rotación sobre el doble enlace está restringida, manteniendo los sustituyentes fijos entre sí. La nomenclatura de refrigerante especifica cuándo hay diferentes estereoisómeros con la designación de (E) y (Z) en la fórmula. Estos prefijos son alemanes para zusammen, que significa “juntos” y entgegen que significa “opuesto”. En general, un prefijo “Z” se agrega al nombre cuando los sustituyentes están en el mismo lado del doble enlace; se agrega un prefijo “E” cuando están en lados opuestos. El isómero “Z” tiene los átomos de hidrógeno en el mismo lado del doble enlace, mientras que el isómero “E” tiene los átomos de hidrógeno en el lado opuesto. Este pequeño cambio en la estereoquímica tiene como resultado una diferencia de punto de ebullición bastante grande de 51.7 ° F (28.7 ° C): R-1234ze (E) tiene un punto de ebullición de –2.2 ° F (–19 ° C) mientras que R-1234ze (Z ) tiene un punto de ebullición de 49.5 ° F (9.7 ° C). -1233zd (E), R-514A y R-1234ze (E) se usan en enfriadores hoy en día sin problemas de reordenamiento de estereoisómeros. R-514A es una mezcla de R-1336mzz (Z) y HCO-1130 (E) y estas dos moléculas podrían formar un rango para formar R-1336mzz (E) y HCO-1130 (Z), respectivamente. R-1233zd (E) y R-1234ze (E) podrían reorganizarse para formar R-1233zd (Z) y R-1234ze (Z), respectivamente.

Los autores han completado muchos estudios internos y publicados que analizan el potencial de reorganización de los estereoisómeros con todos estos refrigerantes. Se han detectado pequeñas cantidades de reordenamiento de estereoisómeros a temperaturas aceleradas para algunos de los materiales anteriores.

Como puede ver, la velocidad de reacción del reordenamiento de los estereoisómeros es muy baja y no es una preocupación importante. Las velocidades de reacción son del orden de la estabilidad de la reacción de reducción de R-22 y muy por debajo de las reacciones de reducción de R-11, R-12 y R-123. Todos estos refrigerantes fueron aceptables para su uso y dieron una buena confiabilidad en los productos HVAC & R.

Conclusión.

La nueva generación de haloolefinas (HFO, HCFO, HCO y sus mezclas, por ejemplo, R-514A) ofrece una gran promesa para reducir el GWP de los refrigerantes en los sistemas HVAC & R. Al combinar una alta reactividad atmosférica y una baja reactividad en los equipos HVAC & R, las haloolefinas representan una alternativa atractiva o un componente de mezcla para muchos refrigerantes HFC tradicionales y otros refrigerantes de gas F. Debido a que los sistemas HVAC & R no presentan las condiciones que aceleran la reactividad de las haloolefinas (luz, humedad y aire), las haloolefinas son más estables en este ambiente que en la atmósfera. Los refrigerantes haloolefinados han sido evaluados en pruebas de laboratorio bajo condiciones de temperatura altamente aceleradas. Si bien han mostrado una variedad de reacciones químicas, estas reacciones han sido menores y dan como resultado una estabilidad aceptable para estos refrigerantes en productos HVAC & R en uso normal. Sin embargo, cuando se liberan a la atmósfera, las haloolefinas son susceptibles a la química del radical hidroxilo (OH) y reaccionan rápidamente, en días en lugar de años, para formar nuevas especies químicas que pueden ser eliminadas por el ciclo natural del agua. Si bien la química detrás de la reactividad de las haloolefinas puede parecer desconcertante al principio, los beneficios potenciales de su química (bajo GWP y buena estabilidad HVAC & R) son evidentes de inmediato.

Fuente: \*Nota traducida de ASHRAE Journal, junio 2018.