

HACIA LA BÚSQUEDA DE MEZCLAS REFRIGERANTES A2 DE BAJO PCA

Daniel Calleja-Anta, Laura Nebot-Andrés, Manel Martínez-Ángeles, Ramón Cabello, Daniel Sánchez y Rodrigo Llopis

Grupo de Ingeniería Térmica, Departamento de Ingeniería Mecánica y Construcción, Universitat Jaume I, Castelló de la Plana, E-12071, España

Daniel Calleja-Anta
calleja@uji.es

.....

Resumen: *La búsqueda de nuevas mezclas de refrigerantes se ha concentrado en localizar refrigerantes A1. Sin embargo, la investigación de mezclas A2 o A2L para sustituir a los hidrocarburos (A3) no ha atraído aún la atención, aunque estas mezclas permitirán aumentar la carga máxima de los sistemas de refrigeración de 500 g a 1200 g. Este artículo amplía el trabajo de Linteris et al. para definir, por primera vez, la frontera entre las clasificaciones de seguridad ASHRAE A3 y A2 con un enfoque que puede evitar grandes campañas experimentales. En este estudio, utilizando la metodología, se determina los límites de composición de las posibles mezclas binarias A2 con hidrocarburos que tienen un PCA inferior a 150. Sólo las mezclas de hidrocarburos con componentes A2 o A2L cumplen los criterios, y predomina la composición del fluido menos inflamable. La hipótesis propuesta, desarrollada teóricamente, deberá completarse en el futuro con la experimentación, para cuantificar el rendimiento energético de las mezclas encontradas.*

Palabras clave: Hidrocarburos, R-152a, R-1234yf, R-1234ze(E), inflamabilidad

1. INTRODUCCIÓN

Con la aprobación de la Enmienda de Kigali [1] y la Regulación F-Gas [2], los gases tradicionalmente usados en el sector de la refrigeración han dejado paso a nuevos refrigerantes con menor Potencial de Calentamiento Atmosférico (PCA). Sin embargo, varias investigaciones han demostrado que el número de posibles refrigerantes sustitutos es escaso y todos ellos presentan al menos ligera inflamabilidad (A2L o más) [3-5] (a excepción del CO₂, pero debido a su complejidad técnica no es viable para instalaciones de media o baja potencia). En los últimos años y en la actualidad, se han realizado múltiples esfuerzos en la búsqueda de nuevos refrigerantes, generalmente enfocados a obtener una alta eficiencia energética [6] y un comportamiento no inflamable (A1)[5].

En los aparatos autónomos, los refrigerantes más utilizados en Europa son el isobutano y el propano, ambos con un buen rendimiento energético y un bajo PCA, pero altamente inflamables (A3). Sin embargo, el uso de refrigerantes A3 limita la demanda máxima de refrigeración que pueden atender, ya que los sistemas sólo pueden cargarse con 500 g de refrigerante [7]. El uso de nuevas mezclas de refrigerantes A2 o A2L permitiría aumentar la carga de los sistemas hasta 1200 g y, por tanto, su capacidad.

Este trabajo aborda la búsqueda de mezclas A2 de bajo PCA. En concreto, el objetivo es conocer las posibilidades de formar mezclas A2 con PCA inferior a 150 mediante la mezcla de hidrocarburos con refrigerantes menos inflamables. Para determinar la clasificación de inflamabilidad, se utiliza un enfoque basado en el trabajo de Linteris et al [8], actualizándolo al límite A3/A2. La composición límite se ha obtenido teniendo en cuenta el análisis de frac-

cionamiento, tal y como exige la norma ASHRAE 34. Los resultados muestran que hay pocas posibilidades que puedan cumplir los criterios exigidos.

2. UBICACIÓN DE LA FRONTERA DE INFLAMABILIDAD A3/A2

La clasificación de seguridad de un refrigerante viene dada por la ASHRAE según la norma 34 [9]. Si una mezcla, para una determinada composición nominal (NC), contiene un componente inflamable, su clasificación viene dada por el peor caso de formulación para la inflamabilidad ('*Worst Case of Formulation for flammability*', WCF) y su peor caso de fraccionamiento para la inflamabilidad ('*Worst Case of Fractionation for Flammability*, WCFF). Para una mezcla, en primer lugar, teniendo en cuenta las tolerancias de los componentes, se determina el peor caso de formulación (WCF). En segundo lugar, para este WCF, se realiza un análisis de fraccionamiento para evaluar la sensibilidad de la mezcla a cambiar su composición durante las fugas a diferentes temperaturas y en diferentes condiciones durante su vida útil. A partir de ahí, se determina el WCFF, que es el que define la clasificación de seguridad de la composición nominal (NC) según los siguientes términos de inflamabilidad (ver Figura. 1)

- A1 (no inflamable): La mezcla no presenta propagación de la llama (FP) en su NC, WCF y WCFF.
- A2 (inflamabilidad inferior): La mezcla muestra FP, un Límite Inferior de Inflamabilidad (LFL) $> 0,1 \text{ kg m}^{-3}$ y un Calor de Combustión (HOC) $< 19000 \text{ kJ kg}^{-1}$ en su NC, WCF y WCFF. Si una mezcla cumple estos requisitos, se realizará opcionalmente un ensayo de velocidad de combustión (S_u). Si el resultado en el NC, WCF y WCFF es inferior a 10 cm s^{-1} , la mezcla se asignará a la clase A2L (ligeramente inflamable).
- A3 (alta inflamabilidad): La mezcla muestra FP, un LFL $< 0,1 \text{ kg m}^{-3}$ o un HOC $> 19000 \text{ kJ kg}^{-1}$ en su NC, WCF o WCFF.

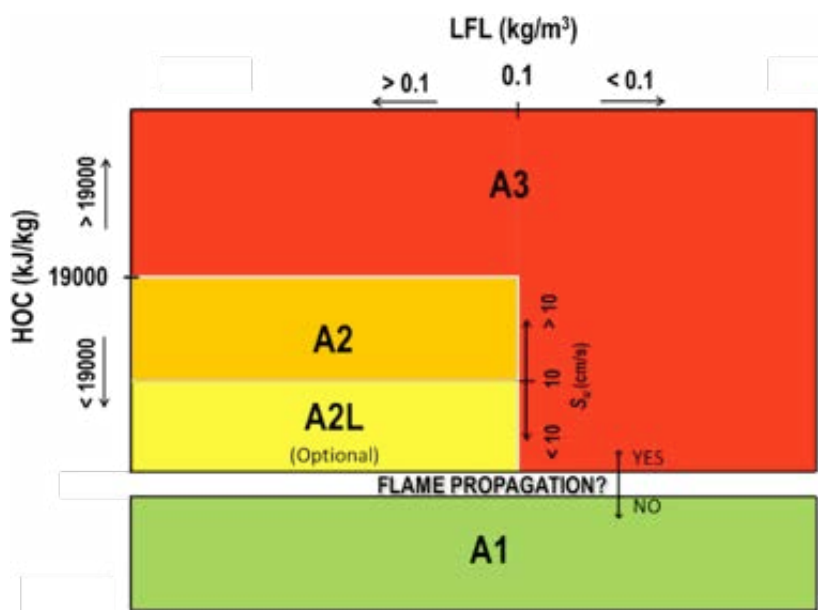
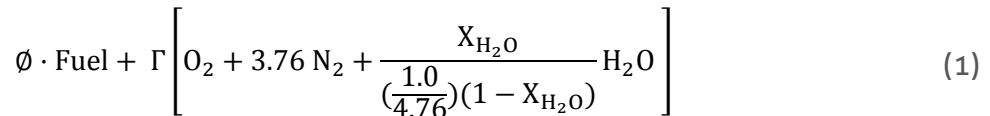


Figura 1. Clasificación de seguridad según la ASHRAE 34 atendiendo al HOC, LFL y velocidad de combustión.

Por lo tanto, la clasificación de la inflamabilidad depende de cuatro parámetros: FP, LFL, HOC y, opcionalmente, la velocidad de combustión. De todos ellos, sólo el HOC puede calcularse teóricamente a partir de las entalpías de formación de reactivos y productos. Para clasificar la seguridad de un refrigerante hay que realizar un gran número de pruebas experimentales y una metodología teórica podría ahorrar tiempo y esfuerzo en la búsqueda de mezclas A2 o A2L.

Linteris et al. propusieron un método para identificar si un refrigerante presenta inflamabilidad y plantearon la ubicación de la frontera entre las mezclas A1 y A2L en 2019 [8].

Propusieron evaluar la temperatura adiabática de la llama (T_{ad}) y la relación de sustitución del flúor ($F/(F+H)$) para una sustancia. Para calcular T_{ad} , se utiliza la reacción de combustión de la Ecuación (1) con el software Cantera® y Matlab®. ϕ es la relación de equivalencia combustible-aire (<1 combustión pobre, >1 combustión rica), Fuel es la composición de la mezcla multiplicada por su masa molar y Γ es el oxígeno molar necesario para la combustión estequiométrica. X_{H_2O} es la proporción molar de agua a 23 °C y 50 % RH (0,014 kmol kmol⁻¹). T_{ad} se calcula en un rango de ϕ entre 0,5 y 2,0, del que se toma el valor que maximiza T_{ad} . La relación de sustitución del flúor es la relación molar de los átomos de F con respecto a la suma de los átomos de F y H ($F/(F+H)$) en los reactivos (consulte la referencia [8] para más detalles).



Para aunar ambas variables en una, Linteris et al propusieron el ángulo (Π), como se expresa en la Ecuación (2).

$$\Pi = \arctan 2 \left\{ \left[\frac{T_{ad} - 1600}{2500 - 1600} \right], \left[\frac{F}{F+H} \right] \right\} \cdot \left(\frac{1800}{\pi} \right) \quad (2)$$

La Figura 2 representa las posiciones de las composiciones nominales de los refrigerantes y mezclas presentes en la norma ASHRAE 34 (HFC, HFO, HC, CO2 y DME y sus mezclas). Según Linteris et al., el ángulo Π define diferentes regiones de inflamabilidad. Identificaron 36° como el ángulo que define la frontera entre las regiones A1-A2L ($\Pi_{A1-A2L} = 36^\circ$).

Además, Linteris et al. propusieron un ángulo de 60° para separar las regiones A2 y A2L, aunque afirmaron que se necesita más investigación para determinarlo correctamente. Sin embargo, no se centraron en la determinación de la frontera A3-A2, que es el primer objetivo de este trabajo.

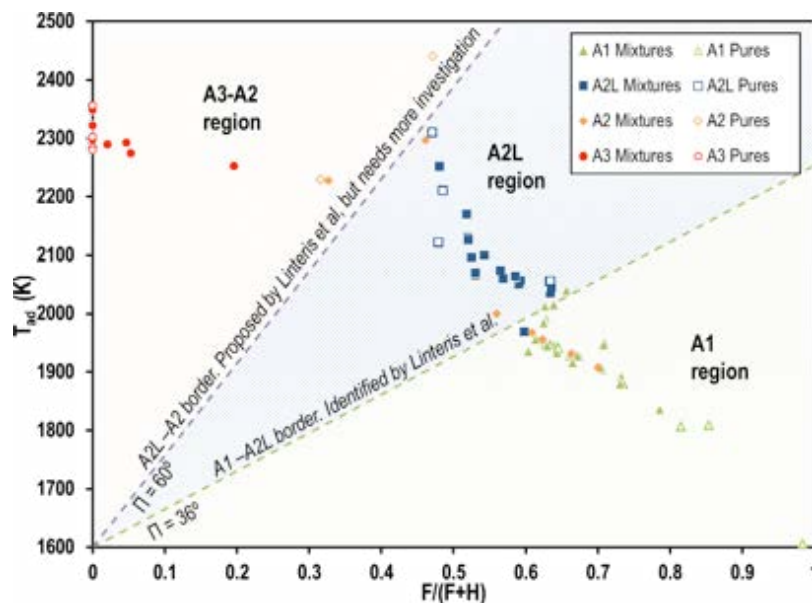


Figura 2. Aplicación del método a algunas mezclas ASHRAE 34.

2.1. Determinación empírica (a partir de mezclas de refrigerantes clasificadas)

Para localizar la frontera A2-A3, aplicamos el método de Linteris et al. a los fluidos puros A2 y A3 y a las mezclas clasificadas en ASHRAE 34, cuyos resultados se presentan en la Figura 3. Se evaluaron todos los fluidos desde el R-439A hasta los incluidos en la norma en el día de la redacción de este trabajo (el último es el R-465A). No se consideraron los fluidos anteriores al R-439A, ya que todavía no existía la clasificación A2L y no es posible clasificar las mezclas en grupos A2 o A2L. Para cada mezcla, se evaluaron las propiedades para el NC (punto a la derecha para cada fluido) y para las diferentes posibilidades de fraccionamiento. El análisis de fraccionamiento se realizó con el software REFLEAK. para todos los casos de WCF con las condiciones definidas en la sección B.2.4.1 y B.2.4.2 del Apéndice B de la Norma 34. El WCF es el punto de la izquierda para cada fluido en la Figura 3. Se puede observar que el fraccionamiento juega un papel importante a la hora de clasificar una mezcla.

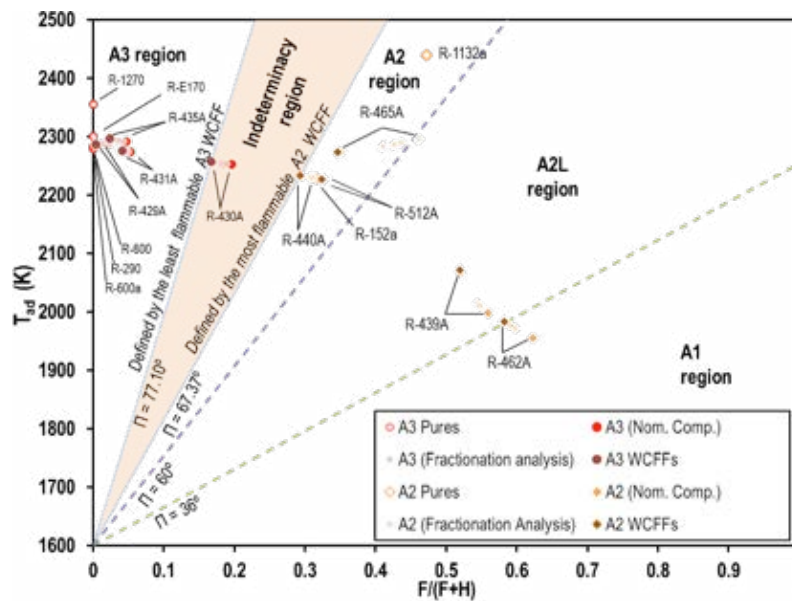


Figura 3. Aplicación del método de Linteris a las mezclas ASHRAE 34 A2 y A3 y sus casos de fraccionamiento.

Nuestra determinación empírica define el límite entre las clasificaciones de seguridad A3 y A2 entre el WCF más inflamable A2 (R-440A) y el WCF menos inflamable A3 (R-430A). Se puede deducir que el límite A3/A2 se sitúa entre los ángulos de $67,37^\circ$ y $77,10^\circ$, dando lugar a una región de indeterminación.

En general, la conclusión que se extrae de la determinación empírica es que la frontera entre las clases A3 y A2 está dentro de los ángulos de $67,37^\circ$ y $77,10^\circ$, pero para identificarla con más precisión se necesitan otros enfoques.

2.2. Determinación con el Calor De Combustión (HOC)

Si el HOC de una mezcla es superior a 19000 kJ kg^{-1} , su clasificación de seguridad según la norma ASHRAE 34 es A3. El HOC se calcula teóricamente a partir de una combustión completa de los refrigerantes como la diferencia de las entalpías de formación de los reactivos (refrigerantes y oxígeno) menos las entalpías de formación de los productos según la Ecuación (3).

$$HOC = \sum \Delta h_{f,reactants} - \sum \Delta h_{f,products} \quad (3)$$

La reacción de combustión estequiométrica puede tener como productos HF, COF_2 , CO_2 y H_2O . Las reglas para definir qué producto se forma son: si no hay suficiente hidrógeno dispo-

nible para la formación de HF y H₂O, la creación de HF tiene preferencia sobre la formación de H₂O; si hay más flúor que hidrógeno, se crea HF y el flúor restante forma COF₂, teniendo preferencia el carbono sobre el CO₂.

Realizamos un amplio cribado de mezclas ternarias para evaluar la composición límite de una mezcla que debe clasificarse como A3 según la HOC. Se seleccionaron trece fluidos puros (R-290, R-1270, R-600^a, R-E170, R-152a, R-1132a, R-32, R-143a, R-1234yf, R-134a, R-124, R-218 y R-744) incluyendo componentes comunes en las mezclas (2 HC saturados, 1 HC insaturado, 1 éter, 5 HFC saturados, 2 HFO, 1 FC y 1 compuesto inorgánico) con diferentes clasificaciones de inflamabilidad (4 A3, 2 A2, 3 A2L y 4 A1). El cribado incluyó todas las combinaciones posibles de tres fluidos puros (205 mezclas) con una diferencia de composición molar del 0,5 % (20301 mezclas).

Se evaluó el HOC para cada mezcla y se seleccionó la composición cuyo HOC estaba entre 18990 y 19000 kJ·kg⁻¹ para estar en el límite entre las clasificaciones de seguridad A3 y A2. El cribado identificó 1419 mezclas. Para éstas, se calcularon T_{ad} y $(F/F+H)$ y se representaron en la Figura 4.

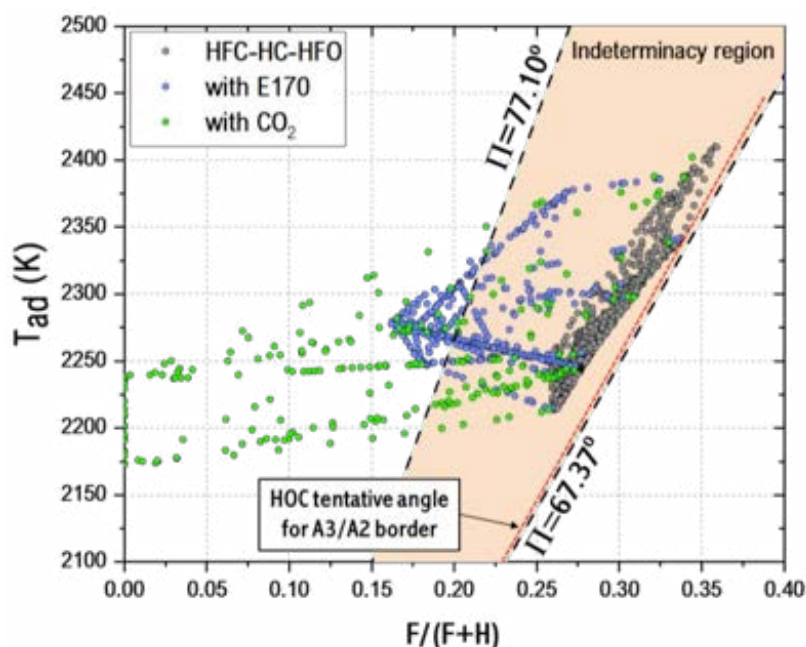


Figura 4. T_{ad} y relación de sustitución de flúor de las mezclas con HOC entre 18990 y 19000 kJ·kg⁻¹

De lo observado en la Figura 4, 788 mezclas están compuestas por HFC-HFO-HC (puntos grises), 473 con R- E170 como componente (puntos azules) y 158 con presencia de CO₂ (puntos verdes). Las mezclas de HFC- HC-HFO y los compuestos orgánicos de C, H y F se concentran en torno a la misma zona. Las mezclas con R- E170 y CO₂ presentan una alta dispersión a lo largo de la gráfica ya que su comportamiento es bastante diferente al del resto de sustancias. Se identifica claramente un límite entre las clasificaciones de seguridad A3 y A2, como se observa en la Fig. 4. Este límite tentativo está muy cerca de 67,37°, que fue el ángulo identificado en la sección 2.1.

2.3. Definición de la frontera de inflamabilidad A3/A2

Tanto las determinaciones empíricas como las de HOC coinciden aproximadamente en un ángulo de 67,37° como frontera entre las regiones A3 y A2. La figura 4 muestra que por encima de los puntos grises no pueden aparecer mezclas A2. Sin embargo, esto no significa que por debajo de estos puntos todas las mezclas sean A2, ya que la norma ASHRAE 34 también exige que tengan un LFL inferior a 0,1 kg·m⁻³. Nuestro *screening* no puede extenderse al pará-

metro LFL. Sin embargo, como la determinación empírica (basada en la experimentación de la ASHRAE, y determinada por la mezcla A2 más inflamable, el R-440A) es ligeramente más restrictiva que la determinación de la HOC, puede concluirse que la frontera entre ambas clasificaciones de seguridad en un ángulo de $67,37^\circ$ es coherente y puede generalizarse. Por lo tanto, este ángulo puede utilizarse para prever la inflamabilidad de nuevas mezclas.

No obstante, en la sección 3, el criterio LFL, cuando está disponible, también se comprueba en la evaluación de las mezclas binarias.

3. DETERMINACIÓN DE MEZCLAS BINARIAS A2 DE BAJO PCA

El segundo objetivo de este trabajo es identificar los límites de composición de las mezclas binarias con inflamabilidad reducida en relación con los HC (R-600a, R-290 y R-1270) que tengan al mismo tiempo un GWP inferior a 150. Estas mezclas, que tendrán una clasificación de seguridad A2, estarán sujetas a 1.200 g de carga máxima en lugar de 500 g (para los fluidos A3), por lo que ofrecerán mayores capacidades para los sistemas de refrigeración autónomos.

La metodología utilizada para determinar las mezclas se muestra en la Figura 5. Para una mezcla de dos componentes, primero se calcula el WCFF. Si se dispone de datos experimentales del LFL en la literatura, se calcula el WCFF ajustando la composición del componente más inflamable a los límites establecidos por ASHRAE para la clasificación A2 (HOC o LFL); si no se dispone de datos, se calcula el límite de composición utilizando un ángulo de $67,37^\circ$, como se detalla en la sección 2. En este punto se obtiene el WCFF que garantiza una clasificación de seguridad A2. El siguiente paso es calcular el PCA del WCFF. Si el PCA es superior a 150, no es posible obtener un WCF con un GWP inferior. Por lo tanto, ninguna composición posible puede cumplir los criterios. Si el PCA del WCFF es inferior a 150, se realiza un proceso de iteración con REFLEAK para calcular el WCF que tras el fraccionamiento dará lugar al WCFF anterior. Este proceso se inicia con un porcentaje bajo del componente más inflamable que se incrementa en un 0,1% en masa hasta que el WCFF proporcionado por REFLEAK coincida con el valor anterior. Teniendo en cuenta que se desprecian las tolerancias de masa, la composición del WCF coincide con el NC de la mezcla que se clasificará como A2.

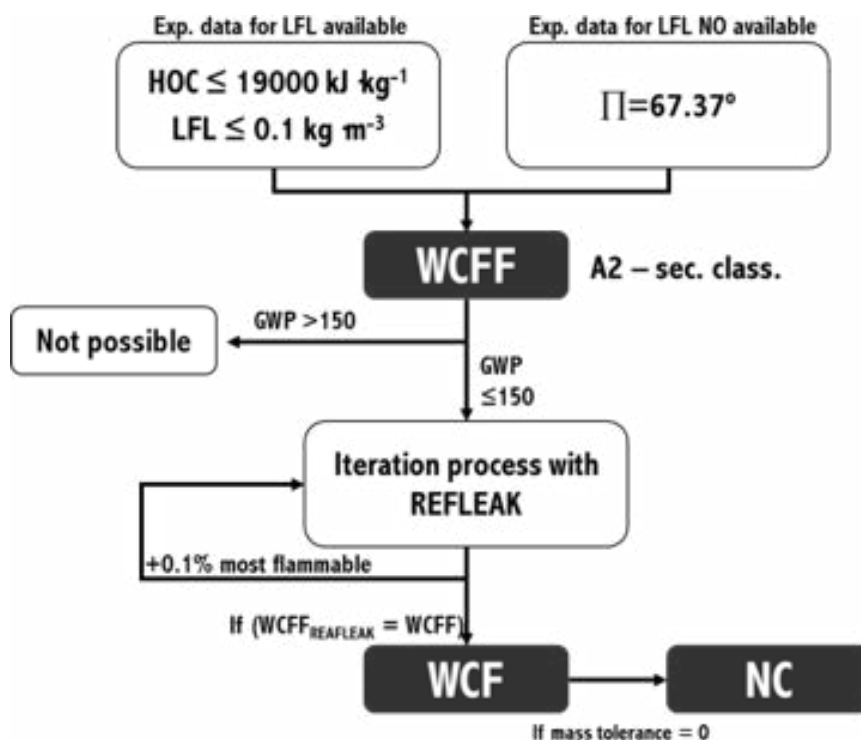


Figura 5. Método para determinar los límites de composición de las mezclas A2 con PCA < 150

3.1. Resultados de la composición límite

Esta metodología se utiliza para evaluar las mezclas binarias resultantes de mezclar el fluido HC de referencia con fluidos pertenecientes a A2, A2L y A1 para reducir las características de inflamabilidad de la mezcla.

Los límites de composición nominal calculados que garantizan una clasificación A2 y un GWP inferior a 150 se resumen en la Tabla 1. El WCFF está calculado con el método más restrictivo cuando el HOC y el LFL están disponibles o con el ángulo 67,37° cuando no.

Todos los HC se han combinado con fluidos puros A1, pero se ha observado que para obtener una clasificación A2 la cantidad de aditivo es demasiado alta y supera el límite de PCA < 150, por lo que no es posible formular mezclas de HCs con R-143a, R-125, R-134a y R-218 que cumplan los criterios. La excepción es la mezcla con R-744, que proporcionará una clasificación A2 para las proporciones de CO2 a partir del 95,4%, 99,1% y 98,8% para los tres HCs seleccionados.

En el conjunto correspondiente a las mezclas con propano con fluidos A2 y A2L, es posible obtener mezclas A2 que cumplan los criterios. Pero como se observa tras el análisis de fraccionamiento, la proporción del componente al refrigerante A2 o A2L es predominante. A excepción de la mezcla con R-1234yf, cuya proporción para obtener una clasificación A2 es del 89,0%, el resto de las mezclas necesitan al menos un 95,0% del componente menos inflamable para cumplir los criterios tras el fraccionamiento del NC.

Se han obtenido resultados similares para las mezclas de isobutano y propileno con otros fluidos. No se han encontrado formulaciones posibles con fluidos A1, excepto con R-744, y las mezclas con componentes A2 y A2L dan como resultado altas proporciones de los fluidos A2 y A2L en la mezcla. De nuevo, el componente con mayor porcentaje es el R-1234yf.

La conclusión obtenida de esta sección es que es posible formular mezclas de bajo PCA con clasificación A2 mezclando componentes de HC puros. Para ello, es necesario añadir a la mezcla altas proporciones de fluidos A2 o A2L, ya que el fraccionamiento del NC da lugar a un WCFF con una mayor proporción del componente A3.

Tabla 1. Límites de composición de las mezclas de HC con fluidos A2, A2L y A1, que dan como resultado una clasificación de seguridad A2 y un PCA inferior a 150

Composición límite para clasificación A2 (% masa)								
Mezclas con propano			Mezclas con isobutano			Mezclas con propileno		
	WCFF	NC		WCFF	NC		WCFF	NC
R-290/R-152a	8.9 / 91.1	1.6 / 98.4	R-600a/R-152a	9.1 / 90.9	4.7 / 95.3	R1270/R-152a	13.7 / 86.3	1.8 / 98.2
R-290/R-1132a	11.4 / 88.6	0.7 / 99.3	R-600a/R-1132a	11.7 / 88.3	0.3 / 99.7	R1270/R-1132a	15.7 / 84.3	1.0 / 99.0
R-290/R-1234yf	23.3 / 76.7	11.0 / 89.0	R-600a/R-1234yf	22.1 / 77.9	8.4 / 91.6	R1270/R-1234yf	23.0 / 77.0	10.0 / 90.0
R-290/R-1234ze(E)	22.7 / 77.3	5.0 / 95.0	R-600a/R-1234ze(E)	22.1 / 77.9	17.6 / 82.4	R1270/R-1234ze(E)	23.0 / 77.0	4.7 / 95.3
R-290/R-744	41.0 / 59.0	4.6 / 95.4	R-600a/R-744	39.5 / 60.5	0.9 / 99.1	R1270/R-744	48.9 / 51.1	4.2 / 95.8

5. CONCLUSIONES

La carga máxima de refrigerante permitida con refrigerantes inflamables que puede utilizarse en un solo circuito limita la capacidad de los sistemas que pueden construirse. Los refrigerantes A3 están limitados a 500 g y los A2/A2L a 1200 g. Dado que la mayoría de los sistemas autónomos dependen de refrigerantes HC puros, pertenecientes a una clasificación de seguridad A3, es importante encontrar nuevas mezclas que, teniendo propiedades cercanas a los fluidos HC, presenten al menos una clasificación de seguridad A2.

En este trabajo se ha ampliado el método de Linteris et al. para localizar la frontera entre los refrigerantes A3 y A2 en función de la relación de sustitución del flúor y de la temperatura adiabática de la llama. La búsqueda de la frontera se ha realizado mediante un enfoque empírico, a partir de los refrigerantes existentes en la norma ASHRAE 34, y se ha completado con una amplia selección basada en el índice HOC. Se ha concluido que todas las mezclas con un ángulo superior a $67,37^\circ$ pertenecen a una clasificación de seguridad A3.

El método desarrollado se ha utilizado para determinar las mezclas de refrigerantes HC (R-600a, R-290 y R-1270) con componentes A1, A2 y A2L que cumplen la clasificación de seguridad A2 y un PCA inferior a 150. Para averiguarlas, el método determinó el WCFF y con un proceso iterativo utilizando REFLEAK el NC de las mezclas que tras el fraccionamiento resultan en el WCFF. Se ha llegado a la conclusión de que ninguna mezcla con fluidos A1 cumple los criterios, porque para la inertización la cantidad de componente A1 hace que el valor del GWP supere los 150, y es posible crear mezclas A2 mezclando con componentes A2 y A2L. Sin embargo, para disminuir la inflamabilidad, la cantidad de componente A2 o A2L es predominante, lo que limita las posibilidades de las mezclas.

El trabajo ha establecido el NC de las mezclas que pertenecerán a una clasificación de seguridad A2. Sin embargo, con el fin de encontrar sustitutos a los refrigerantes HC puros, se debería explorar el rendimiento energético de determinadas mezclas. Los autores invitan a los investigadores a considerar esta posibilidad y a realizar evaluaciones experimentales para validar las posibilidades planteadas en este trabajo.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad Jaume I (beca PREDOC/2019/19 y proyecto UJI-B2019-56) y al Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades de España (RTI2018-093501-B-C21) la financiación de este trabajo de investigación.

REFERENCIAS

- [1] UNEP, Report of the Twenty-Eighth Meeting of the Parties to the Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer, in, Kigali, Rwanda, 2016.
- [2] European Commission, Regulation (EU) No 517/2014 of the European Parliament and of the Council of 16 April 2014 on fluorinated greenhouse gases and repealing Regulation (EC) No 842/2006., in: E. Commission (ed.), Official Journal of the European Union, 2014.
- [3] M.O. McLinden, J.S. Brown, R. Brignoli, A.F. Kazakov, P.A. Domanski, Limited options for low-global-warming-potential refrigerants, *Nat Commun*, 8 (2017) 14476. DOI: 10.1038/ncomms14476
- [4] P.A. Domanski, R. Brignoli, J.S. Brown, A.F. Kazakov, M.O. McLinden, Low-GWP refrigerants for medium and high-pressure applications, *International Journal of Refrigeration*, 84 (2017) 198-209. DOI: 10.1016/j.ijrefrig.2017.08.019
- [5] I. Bell, P.A. Domanski, M. McLinden, G. Linteris, The hunt for nonflammable refrigerant blends to replace R-134a, *International Journal of Refrigeration*, 104 (2019) 484-495. DOI: 10.1016/j.ijrefrig.2019.05.035
- [6] D. Calleja-Anta, L. Nebot-Andres, J. Catalan-Gil, D. Sánchez, R. Cabello, R. Llopis, Thermodynamic screening of alternative refrigerants for R290 and R600a, *Results in Engineering*, 5 (2020). DOI: 10.1016/j.rineng.2019.100081
- [7] International Electrotechnical Commission., IEC 60335-2-89:2019. Household and similar electrical appliances - Safety - Part 2-89: Particular requirements for commercial refrigerating appliances and ice-makers with an incorporated or remote refrigerant unit or motor-compressor, in, 2019.
- [8] G.T. Linteris, I.H. Bell, M.O. McLinden, An empirical model for refrigerant flammability based on molecular structure and thermodynamics, *International Journal of Refrigeration*, 104 (2019) 144-150. DOI: 10.1016/j.ijrefrig.2019.05.006
- [9] ASHRAE, ANSI/ASHRAE Standard 34-2019. Designation and safety classification of refrigerants, in, American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, Inc., Atlanta, USA, 2019.