
Protocolo de Montreal: Reemplazo de los HCFCs en Espumas

Miguel W. Quintero
Consultor del PNUD

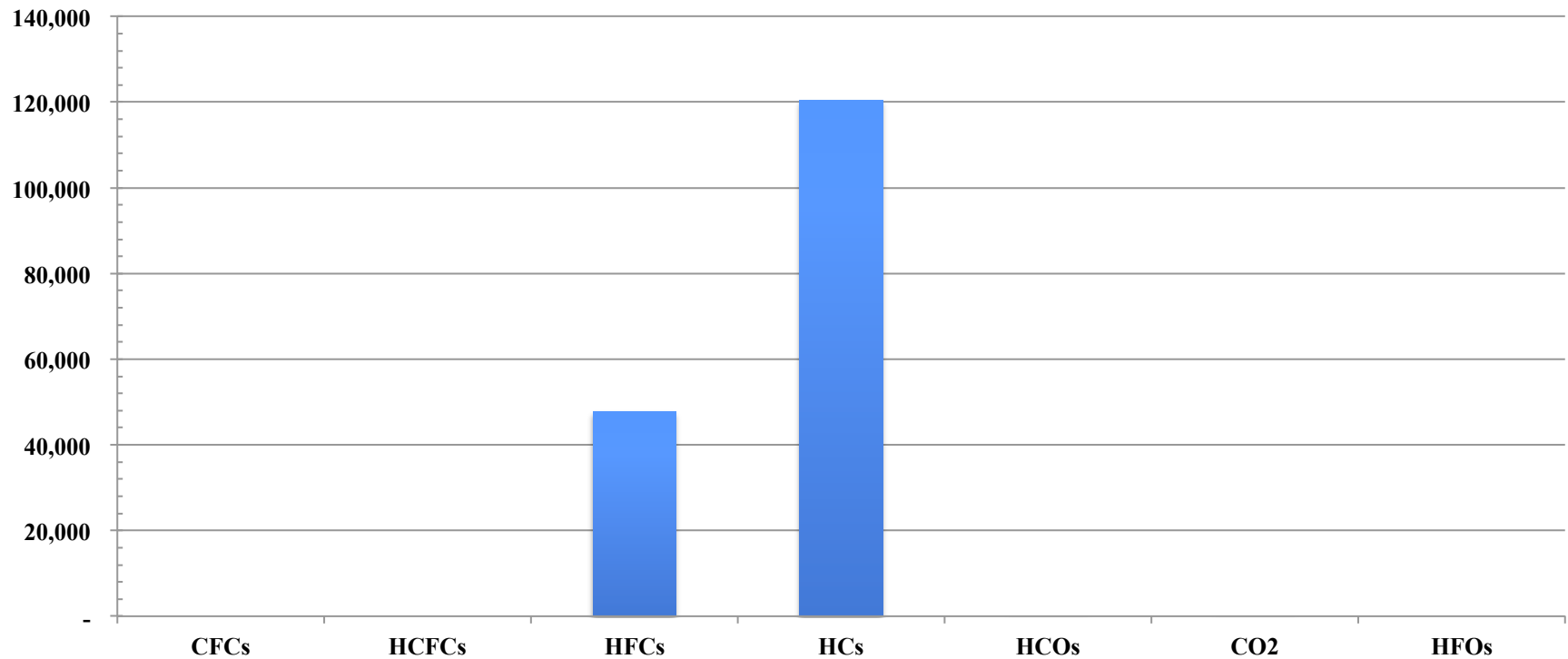
Julio de 2012

COMITE DE OPCIONES TECNICAS DE ESPUMAS

- Uno de los Comités del Panel de Evaluación Económico y Tecnológico del Protocolo de Montreal (**GETE**)
 - ✓ **Evaluación del proceso de reducción y eliminación** de las Sustancias Agotadoras de Ozono (SAOs)
- Reporte de evaluación cada **cuatro años** y actualizaciones anuales
 - ✓ **Solicitudes específicas** de los países firmantes del Protocolo
- **Reporte de evaluación del 2010** (publicado en abril del 2011)
 - ✓ Status de la Transición
 - ✓ **Opciones Técnicas**
 - ✓ Bancos de SAOs y Opciones de Recuperación
- **Reporte sobre la Decisión XXIII/9**
 - ✓ Opciones alternativas al uso de los HCFCs (publicado en abril del 2012)

STATUS EN PAISES DESARROLLADOS

Consumo de A. Soplantes en Poliuretano - Países Desarrollados - 2010
(Toneladas)



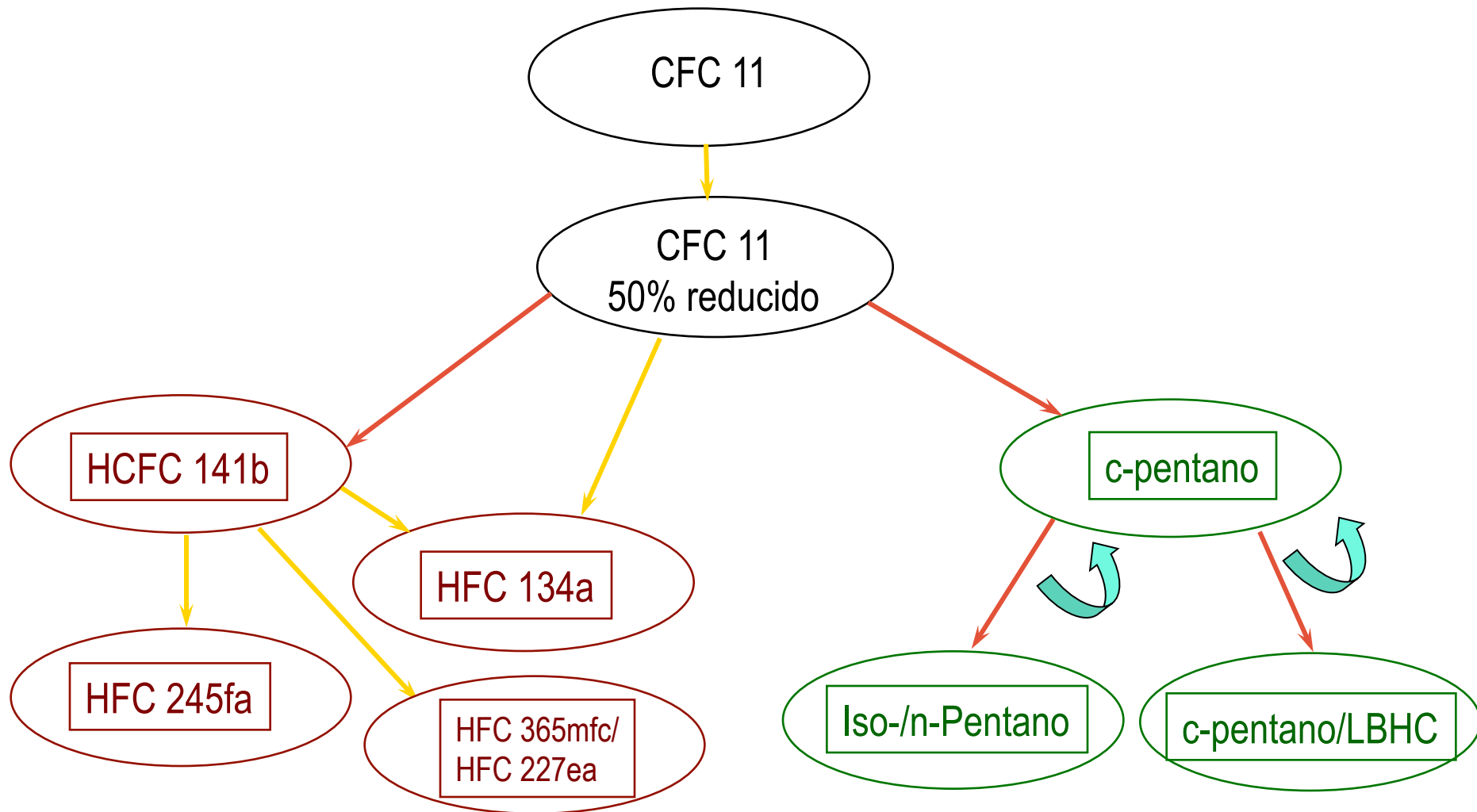
Los Hidrocarburos usados como Agentes Soplantes

	HCFC-141b	Isopentano	Ciclopentano	n-Pentano
Fórmula Química	CCl_2FCH_3	C_5H_{12}	$(\text{CH}_2)_5$	C_5H_{12}
Peso Molecular	117,0	72,1	70,1	72,1
Punto Ebullición, °C	31,9	28	49	36,1
Cond. Term. Gas (mW/m*K a 10°C)	8,8	13	11	14
Límite Inflam. en aire (vol.%)	5,6-17,7	1,4 - 7,8	1,5 - 8,7	1,4 - 8,0
PCG (100 años) ***	725	< 25	< 25	< 25
Precio, US \$/kg	2,0 - 4,0	2,0 - 4,0	2,0 - 4,0	2,0 - 4,0

Los HFCs saturados usados como Agentes Soplantes

	HCFC-141b	HFC-134a	HFC-245fa	HFC-365mfc	HFC-227ea
Fórmula Química	CCl_2FCH_3	CH_2FCF_3	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$	$\text{CF}_3\text{CHF CF}_3$
Peso Molecular	117,0	102,0	134,0	148,1	170
Punto Ebullición, °C	31,9	-26,2	15,3	40,2	-16,5
Cond. Term. Gas (mW/m°K a 10°C)	8,8	12,4	12,0 (20°C)	10,6 (25°C)	11,6
Límit. Inflam. en aire (vol.%)	5,6-17,7	No	No	3,8 - 13,3	No
PCG (100 años)	725	1430	1030	794	3220
Precio, US\$ /kg	2 - 4	6 - 13	9 - 13	8 - 12	8 - 12

Agentes Soplantes en espumas rígidas



AGENTES SOPLANTES EN PAÍSES DESARROLLADOS

- Los Hidrocarburos – Tecnología Dominante
 - ✓ No apta para la aplicación por **aspersión** (“**spray**”)
 - ✓ Mezcla con HFCs saturados (HFC-245fa) para mejorar la conductividad térmica
- Los HFCs saturados
 - ✓ Utilizados en América del Norte en **refrigeración doméstica** (HFC-245fa)
 - ✓ Opción favorita para aplicación por aspersión (“**spray**”)
 - ✓ Usados para paneles discontinuos (resistencia al **fuego**)
 - ✓ **Pequeñas y medianas industrias**
- Espumas totalmente sopladas con agua (CO₂)
 - ✓ **Pequeñas y Medianas Industrias**
 - ✓ Usadas en aplicación por aspersión (“**spray**”) (**CO₂ Supercrítico** en Japón)
- Uso mínimo de Hidrocarburos Oxigenados (**Formiato de Metilo, Metilal**)

Opciones Emergentes – Los HFCs/HCFs insaturados (HFOs)

Nombre	Solstice™ Gas BA	Formacel® 1100	Solstice™ Liquid BA	AFA-L1
Nombre Común	1234ze(E)	1336mzzm(Z)	1233zd(E)	No conocida
Fórmula Química	Trans-CF ₃ CH=CHF	Cis-CF ₃ -CH=CH-CF ₃	Trans-ClCH=CH-CF ₃	No conocida
Peso Molecular	114	164	130,5	<134
Punto de Ebullición (°C)	-19	33	19	10,0<T<30,0
Cond. Term. Gas (mW/mK @ 10°C)	13	10,7	10,6 (25°C)*	9
Limit. Flam. en Aire (vol.%)	No hasta 28°C^	No	No	No
PCG (100 años)	<6	8,9	<7***	<15
Precio (US\$/kg)	11,0 - 17,0	11,0 – 17,0	11,0 – 17,0	11,0 – 17,0

LOS PAÍSES EN DESARROLLO Y LA DECISION XIX/6

- En espumas los HCFCs son utilizados en:
 - ✓ Espumas de **Poliuretano (PU)**
 - ✓ Espumas de **Poliestireno Extruido** para aislamiento
- La mayoría de los países en la primera fase de implementación
 - ✓ Foco inicial en **grandes empresas** (refrigeración doméstica, paneles continuos y discontinuos)
 - ✓ **Hidrocarburos**...la tecnología ampliamente dominante (> 25 MT de HCFC-141b)
 - ✓ Situación diferente a la de los países desarrollados (**mínima posibilidad de HFCs saturados**)
 - ✓ ¿Qué pasará con **pequeñas y medianas industrias**?

USOS OF HCFCs EN LA ESPUMA DE PU

Aislamiento Térmico

- Refrigeración
- Construcción
- Transporte



No Aislamiento

- Piel Integral (Timones, Descansa brazos, Paneles, etc.)
- Suelas de Zapatos (Elastómeros micro-celulares)



ESPUMA DE AISLAMIENTO TERMICO

- Refrigeración Doméstica
- Refrigeración Comercial (Botelleros, Vitrinas, etc.)
- Paneles Discontinuos
- Paneles Continuos
- Espuma en bloques
- Espuma en “Spray”



¡Pequeñas y Medianas
Empresas!

PROTOCOLO EXPERIMENTAL PARA NUEVOS AGENTES SOPLANTES

- Evaluación ambiental y toxicológica (**PAO, PCG, Toxicología**)

CARACTERISTICAS DE PROCESAMIENTO:

- **Estabilidad en mezclas** de polioles
- **Miscibilidad** con diferentes polioles
- Propiedades de **flujo de la espuma** (Índice de Flujo, Densidad Mínima de Llenado)
- Tiempo de **desmolde**
- **Concentraciones atmosféricas** durante procesamiento y comparación con los límites de inflamabilidad
- **Efectos sobre el equipo** de procesamiento (sellos y partes metálicas)

PROTOCOLO EXPERIMENTAL PARA NUEVOS AGENTES SOPLANTES

PROPIEDADES DE LA ESPUMA (Físicas, con respecto al fuego):

- Contenido de **celdas cerradas**
- **Resistencia a la compresión** (Resistencia versus Densidad)
- **Estabilidad dimensional** versus **temperatura** y **tiempo** (envejecimiento)
- **Conductividad Térmica** versus **temperatura** y **tiempo** (envejecimiento)
- “**Friabilidad**” de la Espuma
- **Adhesión** a diferentes sustratos
- Resistencia al **fuego**

Ensayos en condiciones industriales

NUEVAS OPCIONES PARA PEQUEÑAS Y MEDIANAS INDUSTRIAS

- **Hidrocarburos (HC)** (> 15-20 toneladas de HCFC-141b al año)
 - ✓ Hidrocarburos **premezclados**
 - ✓ **Adición** del HC directamente **en el cabezal**
- **HFCs Insaturados**
 - ✓ Precio y disponibilidad
- Formiato de Metilo
- Metilal
- Nueva generación de sistemas **con base en agua**
 - ✓ CO2 Supercrítico

Nombre	Metilal	Formiato de Metilo
Fórmula Química	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$	$\text{CH}_3(\text{HCOO})$
Peso Molecular	76,1	60
Punto de Ebullición (°C)	42	31,5
Conductividad Gaseosa (mW/mK @ 15 ⁰ C)	No disponible	10,7 (@ 25 ⁰ C)
Límites de Inflamabilidad en aire (% vol.)	2,2 – 19,9	5,0 – 23,0
PCG (Horizonte 100 años)	"Despreciable"	"Despreciable"

Formiato de Metilo (Ecomate)

- **Tecnología patentada** por Foam Supplies
 - ✓ *Aplicación en 18.12.2001*
- 1.000 toneladas en 2010
 - ✓ *Mercado total en 2005: 360.000 ton*
 - ✓ *Australia, Brasil y Suráfrica*
 - ✓ ***Piel integral y espuma moldeada***
- Proyecto Piloto del PNUD
 - ✓ ***Aumento de la conductividad térmica de la espuma***
 - ✓ ***Mayores densidades***

Formiato de Metilo (FM) (Ecomate)...



PREOCUPACIONES EN ESPUMA RIGIDA

- Manejo de la **inflamabilidad** del FM (mezclas de polioles)
- FM...un **buen solvente de la matriz de PU**
 - ✓ *Aumento de densidad*
 - ✓ *Disminución del contenido de FM...deterioro en el aislamiento térmico*
- **Falta de información** sobre **desempeño a largo plazo de la espuma** soplada con FM (estabilidad dimensional, conductividad térmica)
- **Falta de información** sobre niveles de FM en la atmósfera en varios procesos
 - ✓ *Muy poca experiencia en “spray”*
- **Descomposición del FM** y formación de **ácido fórmico**
 - ✓ **Corrosión.** *Los fabricantes de equipos han desarrollado “kits” de protección*
 - ✓ *Deterioro del aislamiento térmico por descomposición en la celda gaseosa*

Sustancia	Partes en poliol	Punto de Llama (° C)
Ciclopentano	Puro	- 42,0
Ciclopentano	4	18,5
Ciclopentano	6	13,0
Ciclopentano	8	7,0
Metilal	Puro	-18,0
Metilal	4	26,5
Metilal	6	13,0
Metilal	8	6,0
Formiato de Metilo	4	53,5 - 59,0
Formiato de Metilo	6	53,0
Formiato de Metilo	8	39,0

Fuente: Intertox, 2010

DIOXIDO DE CARBONO (AGUA)

- CO₂ utilizado en todas las formulaciones **como auxiliar**
- Baja eficiencia energética/ Alto **conductividad térmica**
- Altos costos de operación/ Alta **densidad de la espuma**
- **Nueva Generación**: Mejor flujo & Densidad similar
- CO₂ Supercrítico para “**Spray**”
 - ✓ *Inyección de CO₂ líquido & densidad similar*

	Químicos	Formulaciones	Consumo	Unidad	US\$/u	Costo Total Consumo (US\$)	
Antes:							
Densidad Espuma (kg/m3)	32						
	HCFC - 141 b	94	94	Kg	3,5 - 2,4	329,0 - 225,6	
	Poliol A	367,5	367,5	Kg	2,5 - 3,5	918,8 - 1286,3	
	MDI Polimérico	538,5	538,5	Kg	2,5 - 3,5	1346,5 - 1885,1	
		1000	1000			Total	2594,3 - 3397,0
Después:							
Densidad Espuma (kg/m3)	33 - 34						
	Ciclopentano	56,2	60,2 - 62,1	Kg	2,0 - 4,2	120,5 - 260,8	
	Poliol B	367,5	393,9 - 405,8	Kg	2,5 - 3,5	984,6 - 1,420,3	
	MDI Polimérico	538,6	577,2 - 594,7	Kg	2,5 - 3,5	1443,1 - 2081,5	
		962,3	1031,3 - 1062,6			Total	2548,2 - 3762,6
Costos Incrementales de Operación/ton de sistema de PU (US\$)							(46,0) - 365,6
Costos Incrementales de Operación/ton de sistema de PU (%)							(1,77) - 10,76

SECTOR/OPCION	PROS	CONS	COMENTARIOS
Paneles Discontinuos			
Ciclopentano & n-Pentano	Bajo PCG	Altamente Inflamable	Alto Costo Incremental de Capital (CIC)
	Bajos costos incrementales de operación (CIO)		
	Buenas propiedades de espuma		
HFC-245fa, HFC-365mfc/277ea, HFC-134a	No inflamable	Alto PCG	Bajo CIC
	Buenas propiedades de espuma	Altos CIO	Mejora en aislamiento (vs HC)
CO ₂ (agua)	Bajo PCG	Propiedades de espuma aceptables -alta conductividad térmica-	Bajo CIC
	No inflamable		
Formiato de Metilo	Bajo PCG	Propiedades de espuma aceptables -alta conductividad térmica-	Aumento en CIC (corrosión, inflamable)
	Inflamable aunque mezclas con polioles pueden no ser inflamables		
HFC/HCFCs insaturados (HFOs)	Bajo PCG	Altos CIO	Comercialización en 2014/2015
	Buenas propiedades de espuma		En etapa de ensayo
	No inflamable		Bajo CIC