

ARTICLE DE SYNTHÈSE

Suite aux décisions prises en particulier récemment dans le cadre du Protocole de Montréal concernant les frigorigènes, une remise en perspective historique peut permettre une réflexion utile. Ce sujet est délicat et la neutralité est difficile. Espérons néanmoins que cet article amorcera un débat fructueux sur la meilleure façon de remplacer notamment les HCFC ; l'IIF doit permettre ce débat et recueillera et publiera volontiers des réactions et d'autres contributions constructives : iif-iir@iifir.org.

James M. Calm est ingénieur conseil spécialisé dans les systèmes de chauffage et du conditionnement d'air et des systèmes frigorifiques. Il a des clients aux Etats-Unis, en Afrique, en Asie, en Europe, et au Moyen Orient. Il est membre de l'American Society of Heating, Refrigerating, and Air-Conditioning Engineers (ASHRAE) et membre de Sigma Xi (une société savante internationale se consacrant à la recherche) et Tau Beta Pi (une société savante dans le domaine de l'ingénierie). Il est l'un des auteurs principaux dans les domaines des frigorigènes et les caloporteurs au sein du Comité du Programme des Nations Unies pour l'Environnement (le PNUE) traitant les options techniques dans le froid, le conditionnement d'air et les pompes à chaleur. M. Calm a conçu des systèmes mécaniques pour la construction ou la rénovation de plus de 250 immeubles, et a géré la construction et le fonctionnement des installations primordiales. Il est l'unique auteur ou l'un des auteurs de plus de 150 publications techniques dont certaines sont traduites et republiées dans un bon nombre de langues. Il a une licence et une maîtrise de science (avec distinction) de l'Université Tufts. Il est également ingénieur diplômé d'Etat. Il s'est vu décerner les prix « Exceptional and Distinguished Service Awards » d'ASHRAE ainsi que le prix « Richard C. Schulze Distinguished Service Award » d'ARI (l'Air-Conditioning and Refrigeration Institute).



La prochaine génération de frigorigènes

par

James M. Calm

Ingénieur Conseil

10887 Woodleaf Lane, Great Falls, VA 22066-3003 USA

Fax +1 (775) 655-3474

jmc@JamesMCalm.com

Cet article a été présenté sous forme de communication lors du 22^e Congrès International du Froid de l'IIF tenu à Pékin du 21 au 26 août 2007. Il examine l'évolution des frigorigènes depuis les premières utilisations jusqu'à nos jours, puis il se penche sur les pistes d'avenir et les frigorigènes candidats. L'article divise l'histoire des frigorigènes en quatre générations, selon les critères de sélection les définissant. Il expose le remplacement successif des fluides actifs antérieurs, selon les critères appliqués successivement, et décrit comment l'intérêt pour plusieurs frigorigènes anciens a été ravivé, par exemple ceux qui sont désormais identifiés comme des « frigorigènes naturels ». L'article examine ensuite les perspectives des options actuelles, dans le contexte des accords internationaux existants — dont les Protocoles de Montréal et de Kyoto — visant respectivement à prévenir la destruction de la couche d'ozone et les changements climatiques à l'échelle planétaire. Il examine également d'autres préoccupations liées à l'environnement et d'autres mesures réglementaires locales et internationales. L'article montre comment une attention accordée de façon isolée aux problèmes environnementaux ou aux exigences réglementaires, plutôt que des réponses coordonnées à plusieurs problèmes pris en compte de façon globale, peut engendrer des dégâts environnementaux involontaires qui nécessiteront probablement des actions futures pour inverser la situation.

I. EVOLUTION DES FRIGORIGENES

Le froid naturel employant de la glace stockée, la vaporisation de l'eau, ainsi que d'autres processus évaporatifs, remonte à des temps immémoriaux. De nombreux chercheurs dans plusieurs pays ont étudié les propriétés physiques des changements de phase au cours des 17^e et 18^e siècles ; leurs découvertes fondamentales ont posé les bases du froid dit « artificiel » (créé par l'homme). Oliver Evans a été le premier à proposer d'utiliser un fluide volatil dans un cycle fermé pour congeler de l'eau et produire de la glace.¹ Il a décrit un système qui produisait du froid par l'évaporation de l'éther sous vide, puis pompait la vapeur vers un échangeur de chaleur refroidi à l'eau avant de la réutiliser. Même s'il n'existe pas de traces indiquant qu'il ait effectivement construit une machine en état de fonctionner, ses idées ont probablement influencé à la fois Jacob Perkins et Richard Trevithick. Ce dernier a proposé un système frigorifique à cycle à air en 1828 mais, une fois encore, n'en a construit aucun. Néanmoins, Perkins le fit au cours des années 1830 avec son invention de la machine à compression de vapeur et introduisit de la sorte les frigorigènes tels que nous les connaissons actuellement. Son brevet décrit un cycle utilisant un « fluide volatil pour le refroidissement et la congélation... et condensant en même temps de tels fluides volatils et les faisant fonctionner sans gaspillage ».²

De nombreux experts du froid reconnaissent la contribution historique que représente cette approche par compression mécanique de vapeur en lui conférant l'appellation de *cycle de Perkins*. Même s'ils ont été conçus pour utiliser de l'éther sulfurique (éthylrique) comme frigorigène, les premiers essais faisaient appel à la *caoutchoucine*, un solvant industriel qu'utilisait Perkins dans son entreprise d'imprimerie et qu'il avait donc à disposition.

La **Figure 1** montre l'évolution des frigorigènes à travers quatre générations.

I.1. Première génération — tout ce qui fonctionnait

Les frigorigènes les plus communément utilisés pendant les 100 premières années étaient des solvants courants et autres fluides volatils ; ils ont constitué la *première génération* de frigorigènes qui comprenait effectivement tout ce qui fonctionnait parmi les substances disponibles. Quasiment tous ces frigorigènes étaient inflammables ou toxiques, voire les deux, et certains d'entre eux étaient également très réactifs. Les accidents étaient monnaie courante. Pour mettre les choses en perspective, ajoutons que de nombreuses compagnies présentaient le propane (le R-290) comme étant le « frigorigène sûr et inodore », par rapport à l'ammoniac (le R-717).³ Une réclame historique fort éloquente affirmait que le propane était « un produit chimique neutre, n'entraînant par conséquent aucune action corrosive », et qu'il n'était « ni délétère ni d'une odeur infecte et si nécessaire, un ingénieur pouvait travailler exposé à sa vapeur sans en être incommodé ». Une préférence durable pour l'ammoniac par rapport aux hydrocarbures, persistant même de nos jours dans les applications industrielles, suggère qu'une forte inflammabilité était, et demeure encore, la plus grande préoccupation dans les systèmes de grande taille.

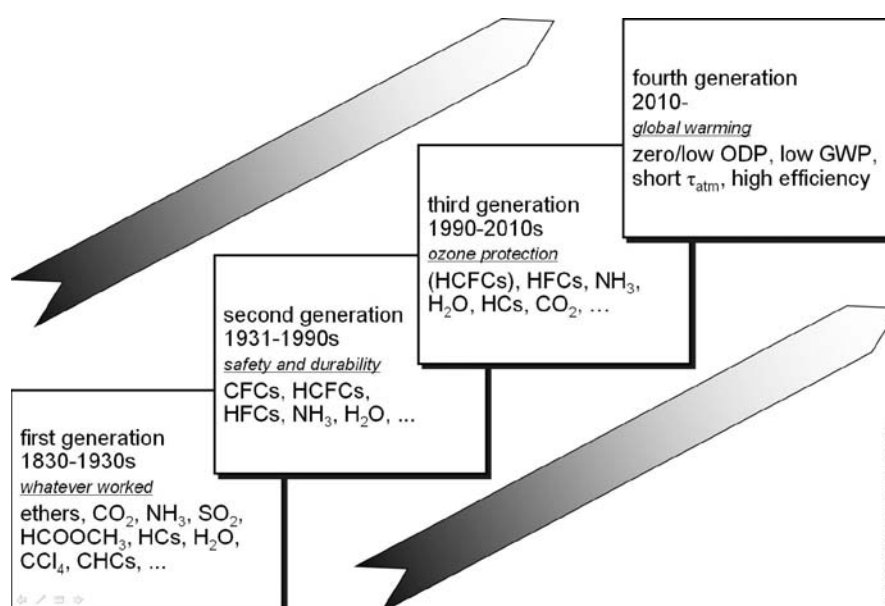


Figure 1. Evolution des frigorigènes

La première recherche systématique et documentée en vue de découvrir un frigorigène offrant une conception pratique et une performance améliorée, fut effectuée dans les années 1920, lors d'un examen des frigorigènes pour les refroidisseurs.⁴ Willis H. Carrier, connu pour ses avancées dans la psychrométrie et le conditionnement d'air, et R. W. Waterfill étudièrent une gamme de frigorigènes candidats pour découvrir le frigorigène approprié pour les machines aux compresseurs volumétrique et centrifuge avec l'accent sur le développement de ces derniers. Ils conclurent (sans analyse des cycles transcritiques) que la performance du dioxyde de carbone (le R-744) devait dépendre du cycle et du degré de sous-refroidissement du liquide, mais sa performance escomptée était la moins bonne de tous les fluides analysés. Ils notèrent également que l'ammoniac et l'eau (le R-718) nécessiteraient un nombre excessivement élevé d'étages pour les compresseurs centrifuges si l'on souhaitait obtenir les conditions recherchées, et que l'eau « était d'une faible efficacité ». Ils rejetèrent le dioxyde de soufre (le R-764) pour des raisons de sécurité, ainsi que le tétrachlorure de carbone (le R-10) en raison de son incompatibilité avec les métaux, particulièrement en présence d'eau. Ils optèrent finalement pour le « diéléène » (1,2-dichloroéthène, le R-1130) pour la première machine centrifuge, même si ce choix nécessita ensuite une recherche sur le plan international pour découvrir une source d'approvisionnement de ce frigorigène.⁵

I.2. Deuxième génération — sécurité et durabilité

La *deuxième génération* s'est distinguée par l'adoption croissante des produits chimiques fluorés motivée par la sécurité et la durabilité. Des fuites à répétition de formiate de méthyle (le R-611) et de dioxyde de soufre (le R-764), utilisés alors, ont retardé les premiers efforts pour mettre en vente des réfrigérateurs conçus pour remplacer les bacs à glace. Sachant que « l'industrie frigorifique avait besoin d'un nouveau frigorigène si elle voulait parvenir à des résultats », Thomas Midgley, Jr. et ses associés Albert L. Henne et Robert R. McNary ont d'abord épluché les tables de propriétés pour trouver les produits chimiques comportant le point d'ébullition désiré. Ils restreignirent d'abord leur recherche à ceux connus pour être stables, mais ni toxiques ni inflammables. Le point d'ébullition du tétrafluorure de

carbone (le R-14), attirèrent leur attention sur les produits fluorés organiques, mais ils soupçonnèrent à juste titre que la température d'ébullition était en réalité bien inférieure à celle publiée. En se penchant sur le tableau périodique des éléments, Midgley élimina rapidement ceux présentant une volatilité insuffisante. Il élimina ensuite ceux produisant des composés instables et toxiques ainsi que les gaz inertes, en raison de leurs points d'ébullition bas. Seuls huit éléments demeurèrent, le carbone, l'azote, l'oxygène, le soufre, l'hydrogène, le fluor, le chlore et le brome.⁶ Dans l'espace de trois jours, en 1928, Midgley et ses collègues firent des observations critiques concernant le caractère inflammable et la toxicité des composés contenant ces éléments. Ils notèrent également que tous les frigorigènes de l'époque comportaient seulement sept de ces éléments — tous sauf le fluor. Leur première publication sur les frigorigènes fluorochimiques montre comment la variation de la chloruration et de la fluoruration des hydrocarbures influencent les points d'ébullition, l'inflammabilité et la toxicité.⁷

La production commerciale du R-12 débuta en 1931 et fut suivie de celle du R-11 en 1932.⁸⁻⁹ Les chlorofluorocarbures (CFC), puis plus tard les hydrofluorocarbures (HCFC) – surtout à partir des années 50 dans les systèmes de conditionnement d'air et les pompes à chaleur résidentiels et commerciaux – dominèrent la deuxième génération de frigorigènes. L'ammoniac demeura et reste encore le frigorigène le plus répandu dans les systèmes à l'échelle industrielle, tout particulièrement dans le traitement et l'entreposage des produits alimentaires et des boissons.

1.3. Troisième génération — la protection de la couche d'ozone

Le lien établi entre les émissions de CFC — y compris les frigorigènes CFC — et la destruction de la couche d'ozone protectrice a catalysé la *troisième génération*, avec l'accent mis sur la protection de l'ozone stratosphérique. La Convention de Vienne et le Protocole de Montréal qui en dérive, obligea à l'abandon des substances appauvrissant l'ozone (ODS). Les produits chimiques fluorés furent les premiers à retenir l'attention, avec une insistance sur les HCFC pour la période de transition, et sur les HFC pour le plus long terme. Ces changements provoquèrent un regain d'intérêt dans les frigorigènes naturels – particulièrement l'ammoniac, le dioxyde de carbone, les hydrocarbures et l'eau — accompagnés d'une utilisation plus étendue de l'absorption et d'autres approches de substitution (c'est-à-dire n'utilisant pas de systèmes à compression de vapeur fonctionnant aux frigorigènes fluorés). Des programmes de recherche publics et privés ont permis d'examiner systématiquement les candidats, qu'ils soient non fluorés ou à base d'hydrofluoroéther (HFE), mais ils ont permis la découverte de peu d'options prometteuses.

Les fabricants ont commercialisé les premiers frigorigènes de substitution fin 1989, et au cours des 10 années suivantes, ont introduit des frigorigènes de remplacement pour la plupart des frigorigènes appauvrissant l'ozone. Les pays ne relevant pas de l'article 5 (développés pour la plupart) ont cessé d'utiliser les frigorigènes CFC dans les nouveaux équipements dès 1996. Les pays relevant de l'article 5 les élimineront d'ici 2010. La distinction représentée par « l'article 5 » est liée au niveau initial d'utilisation de substances appauvrissant l'ozone, tel que défini par le Protocole. Sauf dans les cas où elles sont réglementées sur le plan national, l'utilisation et la maintenance sont autorisées pour les équipements existants utilisant des frigorigènes CFC, jusqu'à ce que ces équipements soient mis au rebut.

Le remplacement des HCFC est également en cours. Le Protocole de Montréal exige la limitation de la production des HCFC par paliers en 1996, 2004, 2010, 2015 et 2020, avec l'élimination totale de la production en 2030 pour les pays ne relevant pas de l'article 5 et impose un gel commençant en 2016 et l'arrêt de la production en 2040, dans les pays relevant de l'article 5.* Les pays individuels adoptent des approches différentes. La plupart des pays d'Europe de l'Ouest et Centrale ont accéléré l'élimination des HCFC, tandis que la majorité des autres pays développés ont posé des limites en éliminant rapidement les agents extenseurs et moussants (particulièrement le R-141b) et en exigeant le remplacement du R-22 (le frigorigène le plus largement utilisé de nos jours) d'ici 2010 dans les nouveaux systèmes, puis en interdisant toutes les utilisations des HCFC dans les nouveaux équipements d'ici 2020. Le calendrier pour les pays relevant de l'article 5 débute par un gel en 2016 et se termine par une élimination complète en 2040. Là encore, l'utilisation sera encore autorisée pour les équipements existants utilisant les frigorigènes HCFC jusqu'à ce que ces équipements soient mis au rebut, sauf dans les cas de réglementations nationales existantes restreignant leur utilisation. Même s'il est question ici de la *production*, le Protocole de Montréal réglemente en fait la *consommation*, qu'elle définit comme la production, augmentée des importations, déduction faite des exportations de substances réglementées et la destruction de celles-ci, spécifiée comme telle. En conséquence, les exportations des pays relevant de l'article 5 vers les pays n'en relevant pas, sont limitées dans la pratique de façon à se conformer à la réglementation plus stricte des pays ne relevant pas de l'article 5. Afin d'éviter une séparation entre les produits nationaux et d'exportation et d'exploiter les technologies plus récentes issues de projets conjoints, certains produits des pays relevant de l'article 5 intégreront les frigorigènes de remplacement avant la date prévue.

* Note de l'auteur : les amendements au Protocole de Montréal adoptés en septembre 2007, survenus après à la publication dans les comptes rendus et la présentation de cette communication, accélèrent le calendrier d'élimination des HCFC. L'une des modifications stipule une réduction d'ici 2010 dans les pays qui ne relèvent pas de l'article 5 (essentiellement des pays développés) qui passe de 65 à 75 %. Une modification plus importante prévoit dans le calendrier d'élimination des pays régis par l'article 5 (essentiellement des pays en développement) un gel à partir de 2013 suivi de limitations qui diminueront en 2015 (90 %), 2020 (65 %), 2025 (32,5 %), 2030 (2,5 %), avec une élimination totale de la *consommation* d'ici 2040.

La *Revue Internationale du Froid* (RIF) publiera une version plus complète de cet article au cours des prochains mois. La version de la RIF exposera non seulement d'autres débats sur le calendrier d'élimination, mais aussi les frigorigènes candidats de la quatrième génération et les perspectives d'une adoption accrue des frigorigènes « naturels ».

Trois points méritent l'attention. Premièrement, sur le plan historique, les frigorigènes ont été à l'origine d'une partie minimale des émissions totales d'ODS, mais la plupart des CFC et certains HCFC couramment utilisés comme frigorigènes ont été également utilisés dans les applications responsables d'émissions bien plus importantes, comme les gaz propulseurs d'aérosols, les agents moussants et les solvants. Deuxièmement, un fait d'une importance au moins comparable à celle des frigorigènes de substitution : les préoccupations pour l'environnement ont incité à des changements majeurs dans la conception, la construction, l'installation, la maintenance et la mise au rebut afin de réduire les émissions de frigorigène évitables.¹⁰ Troisièmement, la couche d'ozone est en cours de reconstitution, malgré les rapports faisant état de trous d'ozone records chaque année au-dessus de l'Antarctique. La dimension du trou annuel de l'Antarctique est fonction de plusieurs facteurs variables tels que les vents polaires austraux et les oscillations générant le vortex polaire, ainsi que des températures d'hiver rigoureuses affectant la sévérité de la destruction de l'ozone et sa reconstitution naturelle. Des estimations scientifiques internationales rapportent que les nouvelles émissions d'ODS et les émissions antérieures résiduelles sont en train de baisser.¹¹ Les scientifiques estiment que la concentration minimale d'ozone et les tendances des zones à concentration d'ozone minimale telles que montre la **Figure 2** indiquent une stabilisation depuis quelques années et le début de la reconstitution, puisque ces deux chiffres ont atteint leurs plus bas niveaux en 1998. Les progrès dans la reconstitution de la couche d'ozone sont plus évidents lorsqu'on mesure le niveau moyen mondial d'ozone, plutôt que celui de l'ozone dans le vortex Antarctique pris isolément.

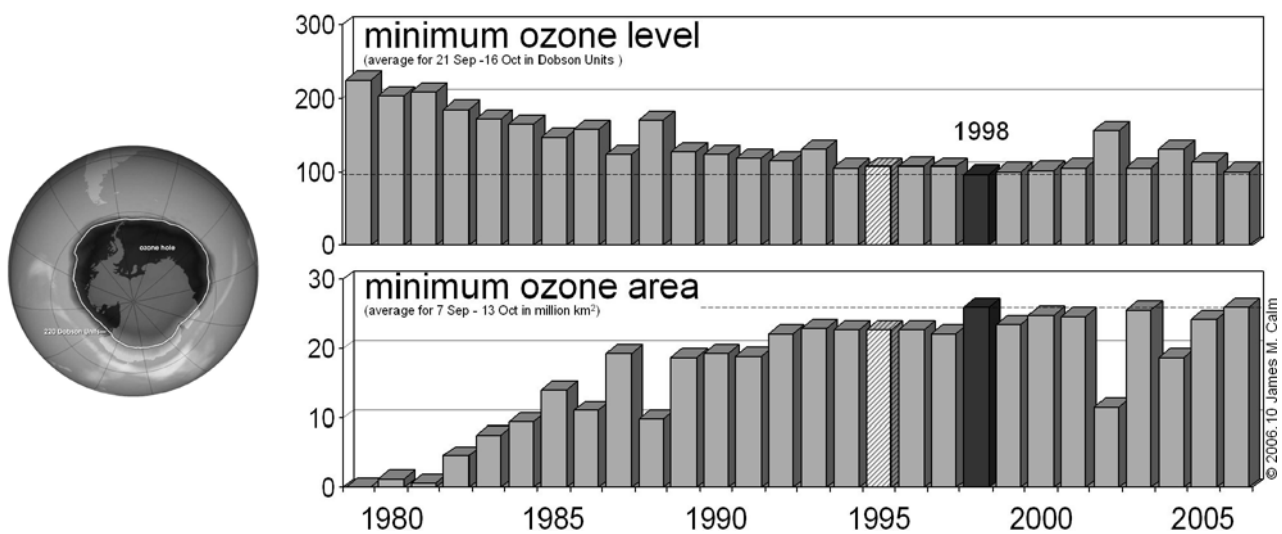


Figure 2. Ampleur du trou d'ozone selon les données de la NASA¹² : les niveaux d'ozone ont baissé et le « trou d'ozone » (superficie comptant moins de 220 unités de Dobson) a augmenté jusqu'en 1998. Le niveau minimal de l'ozone et la superficie reflètent une stabilisation ou une amélioration depuis 1998, mais il y a des variations annuelles (surtout en 2002). Il n'y a pas eu de mesures en 1995 à cause d'un problème rencontré avec les instruments en orbite

Alors que les émissions croissantes d'ODS pourraient exacerber la destruction de la couche d'ozone et ralentir et empêcher sa reconstitution, les opportunités d'accélérer la reconstitution de la couche d'ozone de façon significative sont bien plus limitées, surtout si l'on prend en compte l'énorme influence des CFC, des substances halogénées, et d'autres ODS déjà relâchés, car ces substances ont une longue durée de vie atmosphérique. Ce point suggère qu'il faut prendre en compte la durée de vie atmosphérique (τ_{atm}) dans la recherche de solutions de remplacement, de façon à éviter l'accumulation dans l'atmosphère, et cela avant que de nouveaux sujets d'inquiétude soient découverts à l'avenir.

I.4. Quatrième génération — le réchauffement planétaire

La réponse très réussie apportée à l'appauvrissement de l'ozone stratosphérique contraste très nettement avec la situation des changements climatiques qui s'amplifient, comme le montre la **Figure 3**. Les nouvelles découvertes, ainsi que les discussions politiques concernant le réchauffement planétaire, ont lieu de façon quotidienne, surtout depuis quelques mois. Le Quatrième Rapport d'Évaluation (AR4) du Panel Intergouvernemental sur le Changement Climatique (IPCC) reflète le dernier consensus scientifique, selon lequel « le réchauffement du système climatique est incontestable, comme le montrent les observations de hausse des températures mondiales de l'air et des océans, la fonte généralisée des neiges et glaces et la hausse du niveau moyen des mers du globe ». ¹⁵ Le rapport conclut que « la plupart des hausses de température mondiales observées depuis le milieu du 20^e siècle sont très certainement dues à l'augmentation des concentrations de gaz anthropogéniques à effet de serre » et que « les influences humaines discernables s'étendent désormais à d'autres aspects du climat, y compris le réchauffement des océans, les températures continentales moyennes, les extrêmes de températures et le comportement des vents ». ¹⁵

Le Protocole de Kyoto, conformément à la Convention-Cadre des Nations Unies sur les Changement Climatiques, fixe des objectifs à respecter pour les émissions de gaz à effet de serre (GES) basées sur les valeurs équivalentes

de dioxyde de carbone, de méthane, d'oxyde nitreux, de HFC, de perfluorocarbures (PFC), et d'hexafluorure de soufre. Il ne prend pas en compte les substances nocives pour la couche d'ozone couvertes par le Protocole de Montréal, même si certaines d'entre elles sont également des substances à effet de serre très marqué. Les lois et les réglementations nationales visant à appliquer le Protocole de Kyoto diffèrent, mais elles interdisent généralement les émissions évitables de frigorigènes HFC et PFC et dans certains pays, l'utilisation de ces substances est également contrôlée ou taxée. Des mesures plus récentes (soit adoptées, soit proposées) aux niveaux régional, national, étatique et municipal, sont plus strictes. Ces restrictions obligent à un revirement vers une *quatrième génération* de frigorigènes répondant aux préoccupations vis-à-vis du réchauffement planétaire.

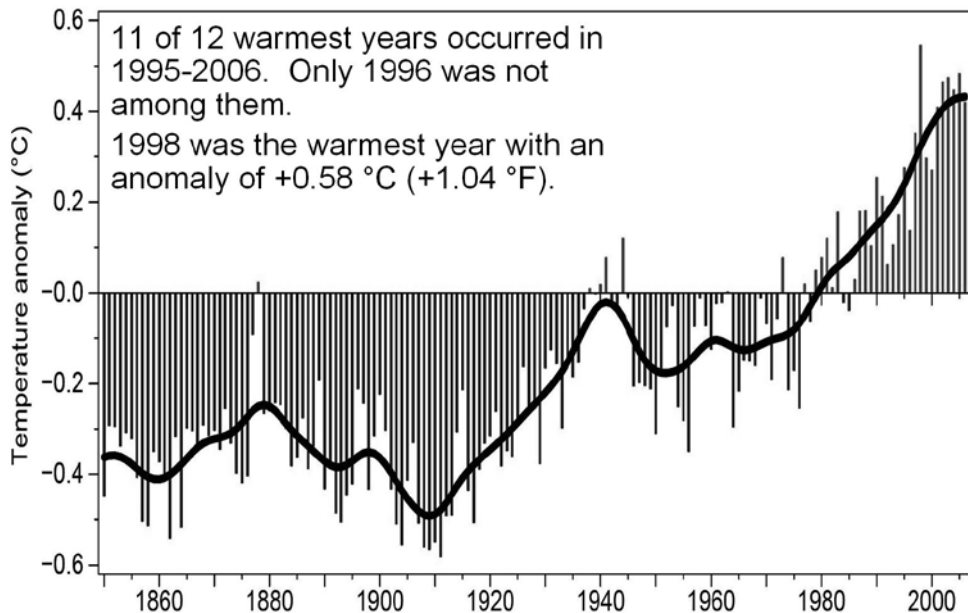


Figure 3. Augmentation de la température planétaire (fondée sur Brohan et al.¹³ et Rayner et al.¹⁴ : analyses des anneaux des arbres, des récifs de corail, des carottes de glace, et d'autres indicateurs proxy montrent que les années 1990s constituent la décennie la plus chaude au cours du dernier millénaire et que le 20^e siècle a été le plus chaud

Le Parlement Européen a établi un calendrier par le biais d'une directive interdisant les frigorigènes fluorés (« F-Gaz ») dont les potentiels de réchauffement planétaire (GWP) sont supérieurs à 150 dans les systèmes de conditionnement d'air pour les nouveaux modèles d'automobiles à partir de 2011 et pour toutes les nouvelles automobiles, à partir de 2017. Les règlements adoptés nécessitent une inspection périodique des systèmes fixes utilisant les HFC. Le Parlement Européen a rejeté les mesures recommandées selon lesquelles les HFC auraient été interdits, tout comme les gaz propulseurs d'aérosols dès 2006, les agents moussants dès 2009 et les frigorigènes dans les systèmes frigorifiques et de conditionnement d'air fixes d'ici 2010. Le résultat du vote controversé du dernier article était de 262 contre 368 voix, avec plus de 40 % en faveur de la mesure. Ce soutien significatif invite à réexaminer ce problème à l'avenir, particulièrement depuis les découvertes récentes au sujet des changements climatiques plus rapides et plus graves. L'effet immédiat de ces mesures est d'interdire le R-134a dans son application la plus largement répandue et source la plus importante d'émissions, en tant que frigorigène : les systèmes de conditionnement d'air mobiles. Le GWP limite adopté autorise intentionnellement à prendre en compte les HFC à faible GWP (en particulier le R-152a, bien qu'il soit inflammable). Les mesures du Règlement F-Gaz sanctionnent également les réglementations nationales plus strictes, dont certaines interdisent les HFC dans les systèmes de grande taille, interdisent explicitement l'usage des HFC dans les refroidisseurs, ou imposent des taxes sur les frigorigènes HFC en fonction de leur GWP. En Europe, les associations exercent des pressions en faveur de l'adoption de mesures plus strictes pour prévenir les émissions de gaz à effet de serre. Un certain nombre d'états et de villes aux Etats-Unis ont proposé des limites pour les émissions de gaz à effet de serre, que ce soit sur le plan individuel ou régional, même si les impacts spécifiques des HFC pris isolément ne sont pas connus de façon certaine. La Californie, un Etat fréquemment en tête de file, et celui qui est le plus peuplé, a voté une nouvelle législation fin 2006 imposant la première limitation nationale sur les émissions sur les équipements, les raffineries et les usines de production, avec l'objectif de ramener les émissions de gaz à effet de serre au niveau de 1990 d'ici 2020. La loi exige que les instances législatives de l'Etat déterminent les exigences effectives, qui incluront certainement des mesures pour les systèmes frigorifiques et les systèmes de conditionnement d'air automobiles. Au moins huit autres Etats sont susceptibles de suivre la Californie si cette dernière régit l'utilisation ou les émissions des HFC. Un certain nombre d'Etats du nord-est et du centre de la zone atlantique se sont regroupés au sein d'un pacte en 2007, en vue d'imposer des limites maximales sur les émissions des centrales électriques et d'encourager l'échange de quotas d'émissions entre entreprises. Les Gouverneurs de cinq Etats se sont également mis d'accord en 2007 pour mettre en place la « Western Regional Climate Action Initiative » (l'Initiative d'action en faveur du climat de la région occidentale) ayant des objectifs similaires.

II. LA PROCHAINE GENERATION DE FRIGORIGENES

Les fabricants de frigorigènes ont rapidement répondu à la Directive « F-gaz » en annonçant de nouveaux frigorigènes. Au moins trois fabricants multinationaux de frigorigènes ont déclaré qu'ils ont breveté des frigorigènes innovants afin de respecter la limite de GWP de 150.¹⁶⁻¹⁸ Etant donné que le marché des frigorigènes destinés aux systèmes automobiles est très important, il est raisonnable de penser que la plupart des sociétés sont actuellement à la recherche de solutions, surtout depuis que certaines des sociétés importantes s'estiment capables de répondre aux exigences de la Directive F-Gaz. Les contacts avec les compagnies représentatives confirment cette supposition.

Ces sociétés ont publié des données préliminaires concernant l'environnement, la sécurité et l'efficacité mais elles limitent la publication complète des compositions des frigorigènes pour les raisons de concurrence, car les formules définitives sont encore en cours d'affinage et les données complètes n'existent pas encore. Quelques-uns des brevets sous-jacents permettent d'en savoir plus sur les substances envisagées, individuellement ou au sein de mélanges.¹⁹⁻²⁰ Le **Tableau 1** présente cette information avec les perceptions de l'auteur sur les composants candidats pour les frigorigènes de la prochaine génération. Les brevets suggèrent que certains candidats et utilisations pourraient nécessiter des agents facilitant la compatibilité (tels que les additifs anti-moussants ou des agents de désactivation de surfaces métalliques), des stabilisateurs (tels que des inhibiteurs d'oxydation) des agents solubilisants de lubrifiants ou d'autres additifs.

Tableau 1. Composés Candidats

Candidats	Considérations
« Frigorigènes naturels » (NH ₃ , CO ₂ , HCs, H ₂ O, air)	Efficacité, pour le NH ₃ et les HC et aussi inflammabilité
HFC à faible GWP (R-32, R-152a, R-161...)	Inflammabilité ; la plupart des agents anti-incendie ont un GWP élevé
HFE	Décevants jusqu'à présent, mais ?
HE (R-E170...)	Inflammabilité
Insaturés (oléfines) (R-1234yf...)	Durée de vie atmosphérique courte et donc faible GWP inflammabilité ? Toxicité ? compatibilité ?
HFIC et FIC [R-311I (CH ₂ F), R-131I (CF ₃ I)...]	Coûteux ODP>0 mais pas couvert par le PM ; certains sont toxiques ; compatibilité ?
Alcools fluorés (-OH) kétones fluorés [-C(=O)-]	Efficacité ? Inflammabilité ? Toxicité ? Compatibilité ?
Autres	??? — <u>aucun frigorigène idéal</u>

© 2006.10 James M. Calm

Certains fabricants, si ce n'est tous, prévoient que les solutions ou les variations sur les solutions identifiées pour répondre aux exigences de la Directive F-Gaz auront un potentiel d'application plus vaste. DuPont¹⁶, Minor et al.²⁰ ainsi que Singh et al.¹⁹ identifient de façon spécifique de plus grandes opportunités d'application, que ce soit pour les frigorigènes dans le conditionnement d'air et les systèmes frigorifiques fixes ou pour les agents moussants et des agents anti-incendie. La facilité apparente — sans compromis apparent vis-à-vis de la sécurité, la durabilité ou l'efficacité — masque des investissements énormes dans le développement des frigorigènes de la troisième génération et des lubrifiants associés, dans l'optimisation et la construction des usines de fabrication, la modification et l'adaptation de la conception des équipements et des composants (des compresseurs notamment), dans la formation des techniciens chargés de l'installation, le fonctionnement et l'entretien. Les réponses rapides et très optimistes aux limites de GWP dictées par la Directive F-Gaz pour les frigorigènes destinés aux systèmes automobiles — le début de la prochaine génération — envoie un signe clair aux législateurs, selon lequel il existe bel et bien des options pour les frigorigènes répondant aux objectifs de durabilité sur le plan environnemental supérieurs à ceux précisés par les Protocoles de Kyoto et Montréal actuels.

Néanmoins, quatre points très importants méritent considération. D'abord, les fabricants ont par le passé examiné et même mené des expériences limitées sur les frigorigènes de remplacement. Les documents rendent compte spécifiquement d'expériences sur les frigorigènes inoffensifs pour la couche d'ozone afin de remplacer les CFC, par exemple, les essais sur le R-134 dans les réfrigérateurs domestiques, plus de 10 ans avant le Protocole de Montréal.²¹ En dehors des composants de mélanges (tels que le R-152a dans le R-500 et le R-23 dans le R-503), l'industrie a évité les frigorigènes HFC en raison de considérations liées aux lubrifiants avant le remplacement des ODS, même si ces substances étaient reconnues comme candidates dès 1928. Deuxièmement, les frigorigènes de remplacement sont généralement moins efficaces que les options antérieures. A quelques exceptions près, l'amélioration de l'efficacité des systèmes grâce à l'utilisation de frigorigènes de remplacement provient d'améliorations dans la conception des équipements plutôt que des propriétés des fluides actifs plus récents. Tout simplement, une meilleure optimisation des équipements utilisant les anciens frigorigènes aurait dans la plupart des cas apporté une plus grande efficacité, et l'utilisation de frigorigènes de remplacement réduit les marges pour une plus grande amélioration de l'efficacité des produits. En troisième lieu, aucun des frigorigènes actuels ou candidats n'est idéal, et la découverte de frigorigènes

idéaux à l'avenir est très peu probable.²² Les contraintes grandissantes obligent à trouver de nouveaux compromis entre divers objectifs en matière d'environnement, de sécurité, de coût ou d'autres considérations, et n'élargissent pas le nombre déjà limité d'options disponibles. Et quatrième, une attention trop focalisée sur des problèmes environnementaux isolés fait courir le risque d'abandon d'options importantes, voire critiques, en faveur de solutions globales équilibrées, en raison d'impacts mineurs ou même négligeables sur des questions isolées.²³

III. L'EQUILIBRE ENTRE DIVERS OBJECTIFS ENVIRONNEMENTAUX

Les nouveaux frigorigènes soulèvent des questions intéressantes concernant l'équilibre entre des objectifs environnementaux contradictoires ou entre des objectifs environnementaux et de sécurité ou de compatibilité. L'élimination des ODS réduit le nombre d'options permettant de faire face aux changements climatiques, qu'ils soient provoqués par les conséquences directes ou indirectes telles que les émissions liées à l'énergie. Deux exemples sont les objectifs conflictuels pour le R-1311 (CF₃I, un fluoriodocarbure, FIC) comme composant potentiel dans les frigorigènes destinés aux systèmes automobiles à faible GWP¹⁹ et le R-123 (un HCFC) comme frigorigène pour les refroidisseurs.²⁴ Ces deux frigorigènes ont une courte durée de vie atmosphérique, un GWP très faible, une toxicité très faible lors de l'inhalation, sont ininflammables, et sont tous les deux des agents anti-incendie efficaces. Néanmoins, ils ont tous les deux un ODP très faible, mais non nul — 0,011 à 0,018 (modélisé) selon la latitude et l'altitude de l'émission de R-1311 et 0,02 semi-empirique — 0,012 (modélisé) pour le R-123 (corrigé). Le R-1311 utilisé en tant que composant de mélange associé à des oléfines fluorées (alcènes insaturés) permet de supprimer leur inflammabilité tout en minimisant à la fois leur ODP et leur GWP. Bien qu'il soit un ODS, certes à très faible ODP, le R-1311 n'est pas réglementé par le Protocole de Montréal puisqu'il n'était pas encore commercialisé en 1992, dernière date à laquelle les substances ont été ajoutées au Protocole. En dehors du R-11 et le R-141b²⁵, le R-123 est le frigorigène le plus performant pour les refroidisseurs d'eau, mais le R-11 et le R-141b ont chacun un ODP et un GWP nettement plus élevés. Malgré cela, le R-123, considéré comme étant une ODS, a été abandonné en Europe, et l'élimination du R-123 est prévue pour les refroidisseurs neufs dans les pays non couverts par l'article 5 d'ici 2020 et dans les pays de l'article 5 d'ici 2040.* Le R-123 a un très faible impact global sur l'environnement en raison de son très faible GWP, de sa durée de vie atmosphérique très courte, d'un niveau d'émissions très faible en ce qui concerne les modèles actuels de refroidisseurs, et de son efficacité.²⁵ Le Protocole de Montréal autorise une production limitée pour les besoins de la maintenance jusqu'en 2030 dans les pays non couverts par l'article 5. Il ne prévoit pas de limite à l'utilisation et la maintenance d'équipements ou à l'utilisation de frigorigènes stockés ou récupérés. Ces exemples illustrent des conflits évidents entre les divers objectifs environnementaux dans la lutte contre l'appauvrissement de la couche d'ozone et le réchauffement climatique. Au moins une évaluation récente suggère que les propositions antérieures concernant le remplacement de toutes les ODS soient réexaminées. Cette évaluation indique que la « production et la consommation de substances chimiques spécifiques connues pour être inoffensives pour la couche d'ozone pourraient être autorisées après évaluation lors d'un réajustement du Protocole ».²⁶

Une comparaison des *Figures 2* et *3*, ainsi que des options de la lutte contre les conséquences de l'appauvrissement de la couche d'ozone et les changements climatiques suggèrent à la fois une plus grande difficulté et une plus grande urgence dans l'atténuation du réchauffement planétaire. Ces comparaisons vont à l'encontre de l'élimination systématique des quelques options dont l'influence sur l'ozone est insignifiante ou imperceptible, mais dont l'effet positif sur les changements climatiques est significatif, voire élevé. Ces deux problèmes environnementaux sont importants, mais l'absence de candidats idéaux capables de résoudre ces deux problèmes sans nuire à la sécurité, oblige à trouver un équilibre entre les objectifs. On peut imaginer, avec du recul, que les rédacteurs du Protocole de Montréal auraient exercé une plus grande prudence dans l'élimination de façon globale des produits chimiques par classe de substances, plutôt que de façon individuelle, s'il y avait eu à l'époque la même conscience qu'aujourd'hui de la gravité du réchauffement planétaire et des limites des réponses possibles. Néanmoins, le Protocole a fourni la possibilité d'ajustements futurs basés sur des évaluations scientifiques, ce qui offre une possibilité — certes problématique sur le plan politique — de mettre en œuvre les changements pour le petit nombre de cas de ce type, peu nombreux, mais significatifs.

Les compromis environnementaux génèrent d'autres problèmes. Le premier frigorigène de remplacement du R-22 (le frigorigène le plus utilisé de nos jours) sélectionné par les fabricants est le R-410a (un mélange composé de deux HFC, le R-32 et le R-125). Alors que ce frigorigène de remplacement a un ODP quasiment nul, il augmente le GWP de 16 % (de 1810 à 2100 pour une période 100 ans) et il baisse l'efficacité des systèmes de conditionnement d'air conventionnels à cycle simple de 6 %.²⁷ Des améliorations des produits permettent de retrouver, voire d'augmenter l'efficacité sous des conditions d'évaluation normalisées, plus particulièrement en tirant profit du transfert de chaleur accru de ce mélange, mais les opportunités d'améliorer les performances à l'avenir restent plus restreintes. En outre, l'efficacité du R-410A se détériore plus rapidement que celui du R-22 à des températures ambiantes de plus en plus élevées et proches de la température critique du R-125, et la consommation d'énergie en période de pointe est donc plus élevée pour les systèmes au R-410a pour des systèmes refroidis à l'air pour les mêmes efficacités saisonnières. Cet inconvénient est particulièrement marqué lorsque l'on prend en compte une production d'électricité plus coûteuse mais plus durable sur le plan environnemental. Le R-32 et plusieurs autres mélanges contenant du R-32 permettent également d'éviter ce problème, même s'ils ne sont que peu inflammables, et offrent à la fois une plus grande efficacité et des GWP plus faibles.²⁷

Les oléfines fluorées, telles que celles à l'étude en tant que frigorigènes automobiles à faible GWP, ont tendance à être plus réactives que les composés comportant des liaisons carbone-carbone simples. Cette réactivité donne lieu

* Voir note page 13

à une durée de vie atmosphérique plus courte, un ODP inférieur (pour les oléfines contenant du chlore, du brome ou de l'iode), un GWP inférieur, et également une stabilité réduite et une toxicité accrue. De la même manière, les substances dotées des GWP les plus faibles ont tendance à se décomposer près de la surface, le plus souvent à proximité du lieu d'émission. Certaines d'entre elles peuvent générer de la pollution atmosphérique visible et d'autres peuvent se décomposer ou contribuer directement ou de manière catalytique, à la formation d'autres substances chimiques à GWP plus élevé que les substances initiales, présentant ainsi un GWP indirect plus élevé que le GWP direct. Les GWP indirects de la plupart des petits hydrocarbures, alcènes ou oléfines sont supérieurs à leurs GWP directs, et les influences de la température, de la latitude, de l'altitude, et même la présence d'autres polluants atmosphériques compliquent la détermination de leurs GWP nets. La résolution de telles complications dépasse la portée de cet article. Le problème n'est soulevé que pour illustrer les interactions complexes et les inévitables compromis à trouver entre divers objectifs environnementaux, même au-delà des considérations concernant l'appauvrissement de la couche d'ozone et le réchauffement planétaire ou le clivage entre l'impact des émissions liées aux frigorigènes (« effet direct ») et celui de l'énergie utilisée (parfois identifié comme « effet indirect », différent du GWP indirect).

IV. CONCLUSION

Stimulée par les découvertes scientifiques, les exigences réglementaires et les pressions du marché, une quatrième génération de frigorigènes paraît imminente, avec une introduction quasi certaine d'ici 2010. L'un des nouveaux critères de sélection pour la nouvelle génération sera un faible GWP – à l'origine 150 ou moins (pour une période d'intégration de 100 ans) et ce critère s'ajoutera aux exigences existantes d'adaptabilité, de sécurité et de compatibilité entre les matériaux. Avec l'identification de problèmes environnementaux potentiels supplémentaires posés de façon implicite par ces frigorigènes, une courte durée de vie atmosphérique devrait également constituer un critère. De manière plus importante, la nouvelle génération doit offrir une efficacité élevée, sinon la transition vers les GWP inférieurs aura des effets négatifs se traduisant par une augmentation nette des gaz à effet de serre plutôt que le contraire. Alors que les pressions réglementaires actuelles visent les systèmes de conditionnement d'air mobiles, une extension vers d'autres applications à l'avenir est quasi-certaine. De nombreux frigorigènes actuellement envisagés comme étant de nouvelles alternatives, y compris de nombreux HFC, pourraient se retrouver rejetés. Étant donné le peu d'options viables, la sélection future des frigorigènes nécessitera la prise en compte de l'ensemble des risques environnementaux, avec des évaluations intégrées, plutôt que des traitements épars qui risquent d'éliminer des options globalement bonnes en raison d'impacts mineurs ou imperceptibles sur des questions isolées.

REFERENCES

- Evans O. 1805, *The Abortion of a Young Steam Engineer's Guide*, Philadelphia, PA, USA.
- Perkins J. 1834, *Apparatus for Producing Ice and Cooling Fluids*, patent 6662, UK.
- Car Lighting and Power Company (CLPC), 1922.12, advertisement, *Ice and Refrigeration*, page 28.
- Carrier WH, Waterfill RW. 1924, Comparison of thermodynamic characteristics of various refrigerating fluids, *Refrigerating Engineering*.
- Ingels M. 1952, *Willis Haviland Carrier — Father of Air Conditioning*, Carrier Corporation, Syracuse, NY, USA.
- Midgley Jr. T. 1937, From the Periodic Table to Production, *Industrial and Engineering Chemistry*, 29(2):239-244.
- Midgley Jr. T, Henne AL. 1930, Organic Fluorides as Refrigerants, *Industrial and Engineering Chemistry*, 22:542-545.
- Downing RC. 1966, History of the organic fluorine industry, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* (second edition), John Wiley and Sons, Incorporated, New York, NY, USA, 9:704-707.
- Downing RC. 1984, Development of chlorofluoro-carbon refrigerants, *ASHRAE Transactions*, American Society of Heating, Refrigerating, and Air-Conditioning Engineers (ASHRAE), Atlanta, GA, USA, 90(2B):481-491.
- Calm JM. 2002, Emissions and Environmental Impacts from Air-Conditioning and Refrigeration Systems, *International Journal of Refrigeration*, 25(3):293-305.
- World Meteorological Organization (WMO), 2006, *Scientific Assessment of Ozone Depletion 2006*, report 50, WMO Global Ozone and Research Monitoring Project, Geneva, Switzerland; United Nations Environment Programme (UNEP), Nairobi, Kenya; National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA), Washington, DC, USA; National Aeronautics and Space Administration (NASA) Office of Earth Science, Washington, DC, USA; and the European Commission, Research Directorate General, Brussels, Belgium.
- Newman PA. 2006, private communication, Atmospheric Chemistry and Dynamics Branch, Goddard Space Flight Center, National Aeronautics and Space Administration (NASA), Greenbelt, MD, USA.
- Brohan P. et al., 2006. Uncertainty estimates in regional and global observed temperature changes: a new dataset from 1850, *Journal of Geophysical Research*, 111:D12106.
- Rayner NA. et al. 2006, Improved analyses of changes and uncertainties in marine temperature measured in situ since the mid-nineteenth century: the HadSST2 dataset, *Journal of Climate*, 19:446-469.
- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), 2007, *Climate Change 2007: The Physical Science Basis — Summary for Policymakers, Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report*, World Meteorological Organization (WMO) and United Nations Environment Programme (UNEP), IPCC Secretariat, Geneva, Switzerland.
- DuPont Fluorochemicals, 2006, *DuPont Fluorochemicals Develops Next Generation Refrigerants — New Sustainable Alternatives Would Offer Practical Solutions*, press release, Wilmington, DE, USA.
- Honeywell, 2006. *Honeywell's Developmental Refrigerant Meets Global Warming Regulation — Technology Targets Future Auto Applications*, press release, Morristown, NJ, USA.
- INEOS Fluor, 2006. New Refrigerant from INEOS Fluor Developed to Meet Long Term Needs of the Automotive Air-Conditioning Sector, press release, Runcorn, Cheshire, UK.
- Singh RR. et al., 2005.11.29, *Azeotrope-Like Compositions of Tetrafluoropropene and Trifluoroiodo-methane*, U.S. Patent 6,969,701.
- Minor BH. et al. 2006, *Compositions Comprising a Fluoroolefin*, WIPO patent application WO 2006/094303 A2.
- DuPont Fluorochemicals (then identified E. I. duPont de Nemours and Company), circa 1988, *Disassembly and Inspection of Compressor in Laboratory Refrigerator Charged with R-134a*, report NIST-13, Incorporated, Wilmington, DE, USA.
- Calm JM, Didion DA. 1997, Trade-Offs in Refrigerant Selections — Past, Present, and Future, *Refrigerants for the 21st Century* (proceedings of the ASHRAE/NIST Conference, Gaithersburg, MD, USA), American Society of Heating Refrigerating, and Air-Conditioning Engineers (ASHRAE), Atlanta, GA, USA, and 1998, *International Journal of Refrigeration*, 21(4):308-321.
- Wuebbles DJ, Calm JM. 1997, An Environmental Rationale for Retention of Endangered Chemicals, *Science*, 278(5340):1090-1091.
- Calm JM. 2006, Environmental and Performance Studies of R-123 as a Chiller Refrigerant — Resulting Recommendations for Environmental Protection, *Proceedings of the 11th International Refrigeration and Air-Conditioning Conference*, Purdue University, West Lafayette, IN, USA, paper R147.
- United Nations Environment Programme (UNEP) 2007a, *2006 Report of the Refrigeration, Air Conditioning and Heat Pumps Technical Options Committee — 2006 Assessment*, UNEP Ozone Secretariat, Nairobi, Kenya.
- United Nations Environment Programme (UNEP) 2007b, *2006 Assessment Report of the Technology and Economic Assessment Panel*, UNEP Ozone Secretariat, Nairobi, Kenya.
- Calm JM, Domanski PA. 2004, R-22 Replacement Status, *ASHRAE Journal*, 46(8):29-39 and erratum, 46(10):8; 2005.