

> La future génération des frigorigènes

par James M. Calm*

Traduction Mohammed Youbi-Idrissi**

Après une remise en perspective historique des fluides frigorigènes, l'auteur, « porte-parole » des industriels américains, présente son point de vue sur les prochains candidats. Il plaide particulièrement pour l'utilisation du R-123 (HCFC) dans les refroidisseurs d'eau de grandes puissances et du R1311 (fluoroiodocarbure) pour la climatisation automobile, en justifiant ce choix par l'absence de solutions miracles et la nécessité d'avoir un regard équilibré sur l'appauvrissement de la couche d'ozone et le réchauffement climatique. Cet avis ne représente en aucun cas celui de l'Association française du froid ni de la plupart des acteurs européens du domaine, nous le publions ici à titre informatif pour nos lecteurs. A vos réactions !

Evolution des frigorigènes

La production de froid naturel remonte à l'antiquité, utilisant le stockage de glace, la vaporisation d'eau et d'autres processus d'évaporation. De nombreux chercheurs, dans différents pays, ont étudié les propriétés physiques des changements de phase dans les années 1600/1700 ; leurs découvertes fondamentales constituent la base du « froid artificiel ».

Olivier Evans a proposé pour la première fois l'utilisation d'un fluide volatil dans un cycle fermé pour geler l'eau (Evans, 1805). Il a décrit un système qui produit du froid par évaporation de l'éther sous vide, et a ensuite pompé la vapeur dans un échangeur thermique à refroidissement par eau pour condensation et réutilisation. Bien qu'il n'existe aucun document qui prouve la conception d'une machine qui a fonctionné, les idées d'Olivier Evans ont

probablement influencé Jacob Perkins et Richard Trevithick. Ce dernier a proposé en 1828 un système frigorifique basé sur un cycle à air, mais ne l'a pas construit. Perkins, en revanche, a conçu une machine avec son invention de la compression de vapeur dans les années 1830, il y a introduit ainsi des

frigorigènes réels tels que nous les connaissons. Son brevet d'invention décrit un cycle utilisant « un fluide volatil pour le but de produire le froid, la congélation... et au passage condenser de tels fluides volatils et les réutiliser sans pertes » (Perkins, 1834). De nombreux experts du domaine du froid

Résumé

Cet article passe en revue l'évolution des frigorigènes depuis leur première utilisation jusqu'à nos jours et suggère des orientations et des candidats futurs. Il scinde l'histoire des frigorigènes en quatre générations en fonction de critères de sélection définis. Il discute du changement des fluides utilisés précédemment, avec des critères successifs, et de l'intérêt réapparu pour les premiers frigorigènes, identifiés comme « naturels ». Il examine la perspective pour les options actuelles dans les contextes des accords internationaux en vigueur, y compris les protocoles

de Montréal et de Kyoto, afin de prévenir l'appauvrissement de l'ozone stratosphérique et le changement climatique. Il examine également d'autres préoccupations environnementales et des nouvelles mesures de contrôle internationales et locales. Il montre comment une attention isolée aux questions uniquement environnementales ou réglementaires, par contraste avec des réponses coordonnées à un ensemble de problèmes, peut entraîner des dommages environnementaux involontaires qui nécessiteront quasi-certainement des bouleversements futurs.

* Ingénieur Conseil, Great Falls, Etats-Unis
** Chargé de recherches au Cemagref, Antony

J. M. Calm, "The Next Generation of Refrigerants," paper ICR07-B2-534, *Refrigeration Creates the Future* (proceedings of the 22nd International Congress of Refrigeration, Beijing, People's Republic of China, 21-26 August 2007), translated by M. Youbi-Idrissi as "La future génération des frigorigènes" in *Revue Générale du Froid et du Conditionnement d'Air (RGF)*, l'Association Française du Froid (AFF), 2008(1083):30-38, May 2008

La future génération des frigorigènes

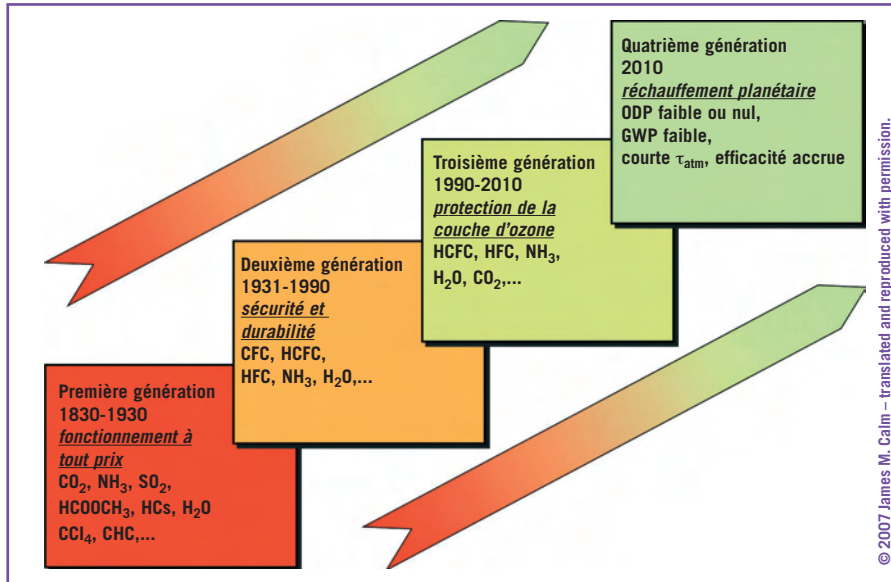


Figure 1. Progression des frigorigènes à travers quatre générations.

reconnaissent ce fait marquant en appelant cette approche par compression mécanique de vapeur : « cycle de Perkins ». Bien que la machine soit conçue pour utiliser l'éther sulfurique (éthyl) comme frigorigène, les premiers essais ont en réalité utilisé le « caoutchoucine », un solvant industriel que Perkins avait à disposition dans son entreprise d'imprimerie.

Première génération : fonctionnement à tout prix

Les frigorigènes les plus communs durant le premier siècle (suivant la découverte de Perkins) étaient des solvants courants et d'autres fluides volatils. Ils ont constitué la première génération de frigorigènes,

incluant tout fluide disponible permettant de faire fonctionner efficacement la machine frigorifique. Presque tous ces premiers frigorigènes étaient inflammables, toxiques, ou les deux en même temps. Certains étaient aussi fortement réactifs. Les accidents étaient fréquents. En perspective, un certain nombre de sociétés ont commercialisé le propane (R-290) comme « le frigorigène inodore et sûr » pour le préférer à l'ammoniac (R-717) (CLPC, 1922). Une publicité prétendait que le propane est « un produit chimique neutre ; par conséquent, aucune action corrosive ne se produit » et « n'est ni délétère, ni d'odeur très désagréable et si la situation l'exige, l'ingénieur peut travailler avec sans inconvénient » (CLPC, 1922). Cependant, la préférence persistante, même aujourd'hui, en faveur de l'ammoniac sur des hydrocarbures dans des applications industrielles, laisse à penser que la haute inflammabilité était et demeure une préoccupation plus importante dans de grands systèmes.

La première recherche systématique et documentée d'un frigorigène offrant une conception pratique avec une amélioration de la performance a été réalisée dans les années 1920 en examinant des frigorigènes pour les refroidisseurs d'eau (Carrier et Waterfill, 1924). Willis H. Carrier, connu pour ses travaux avancés dans la psychrométrie et le conditionnement d'air, et R. W. Waterfill ont examiné une série de frigorigènes candidats pour leur pertinence dans des machines à déplacement positif et à compression centrifuge, en se focalisant plutôt sur le développement de cette dernière. Ils ont conclu (sans analyse des cycles transcritiques) que la performance de dioxyde de carbone (R-744) dépendait du cycle et de la quantité du liquide sous-refroidi, mais qu'il réalise la plus faible performance prédite de tous les fluides analysés. Ils ont aussi noté que l'ammoniac et l'eau (R-718) exigeaient des étages excessifs pour des compresseurs centrifuges dans les conditions de fonctionnement recherchées et que l'eau donne un faible rendement de performance. Ils ont rejeté le dioxyde de soufre (R-764) pour

Abstract

This paper reviews the progression of refrigerants, from early uses to the present, and then addresses future directions and candidates. The paper breaks the history into four refrigerant generations based on defining selection criteria. It discusses displacement of earlier working fluids, with successive criteria, and how interest in some early refrigerants re-emerged, for example renewed interest in those now identified as "natural refrigerants". The paper examines the outlook for current options in the contexts of existing

international agreements, including the Montreal and Kyoto Protocols to avert stratospheric ozone depletion and global climate change, respectively. It also examines other environmental concerns and further international and local control measures. The paper illustrates how isolated attention to individual environmental issues or regulatory requirements, in contrast to coordinated responses to the several issues together, can result in unintended environmental harm that almost certainly will require future reversals.

La future génération des frigorigènes

des raisons de sécurité et le tétrachlorure carbonique (R-10) pour l'incompatibilité avec des métaux, particulièrement en présence d'eau. Ils ont finalement choisi le diéne (1,2-dichloroéthène, R-1130) pour la première machine centrifuge, bien que cette sélection ait exigé une recherche internationale pour trouver une source d'approvisionnement de ce fluide (Ingels, 1952).

Deuxième génération : sécurité et durabilité

La deuxième génération se distingue par le passage aux fluides fluorés pour des raisons de sécurité et de durabilité. Les fuites répétées du formiate de méthyle (R-611) et du dioxyde de soufre (R-764), ont retardé les premières tentatives de mise sur le marché des réfrigérateurs domestiques pour remplacer « les boîtes à glace ». « L'industrie du froid a besoin d'un nouveau frigorigène, si bien qu'on s'attend à le voir arriver n'importe où. » Thomas Midgley, Jr. et ses associés et Albert L. Henne et Robert R. McNary, ont d'abord parcouru les tables de propriétés pour trouver des produits chimiques avec le point d'ébullition souhaité. Ils ont limité la recherche à ceux connus pour être stables, mais ni toxiques, ni inflammables. Le point d'ébullition publié pour le tétrafluorure de carbone (R-14) a attiré l'attention sur les fluides fluorés organiques, mais ils ont soupçonné à juste titre que la température d'ébullition réelle était plus basse que celle publiée. Abordant le tableau périodique des éléments, Midgley a rapidement éliminé ceux présentant une volatilité insuffisante. Il a ensuite éliminé ceux aboutissant aux composés instables et toxiques ainsi que les gaz inertes, en raison de leurs faibles points d'ébullition. Seuls huit éléments furent maintenus, à savoir le carbone, l'azote, l'oxygène, le soufre, l'hydrogène, le fluor, le chlore et le brome (Midgley, 1937). Durant trois jours, en 1928, Midgley et ses collègues ont fait des observations critiques quant à l'inflammabilité et la toxicité de composés constitués de ces éléments. Ils ont également noté que les

plus connus des frigorigènes à cette époque combinaient sept de ces éléments ; les huit cités ci avant sauf le fluor. La première publication sur les frigorigènes fluorés montrait comment la variation de la chloration et de la fluoration des hydrocarbures influence le point d'ébullition, l'inflammabilité et la toxicité (Midgley, 1930).

La production commerciale du R-12 a commencé en 1931 suivie par celle du R-11 en 1932 (Downing, 1966 et 1984). Les chlorofluorocarbures (CFC) et, plus tard - surtout à partir des années 1950 dans le secteur résidentiel et le petit commerce des climatiseurs et pompes à chaleur - les hydrochlorofluorocarbures (HCFC), ont dominé la deuxième génération de fluides frigorigènes. L'ammoniac demeure aujourd'hui le frigorigène le plus populaire dans les grands systèmes frigorifiques à l'échelle industrielle, en particulier pour les systèmes de transformation des aliments et boissons et pour leur entreposage.

Troisième génération : protection de la couche d'ozone

Le lien entre les CFC libérés dans l'atmosphère - incluant les frigorigènes CFC et la destruction de la couche d'ozone a catalysé la troisième génération, en mettant l'accent sur la protection de l'ozone stratosphérique. La convention de Vienne et le protocole de Montréal ont amené à l'abandon forcé des substances appauvrissant la couche d'ozone (SACO). Les fluorocarbures ont retenu l'attention générale, particulièrement les HCFC comme fluides intérimaires (ou de transition) et l'utilisation des hydrofluorocarbures (HFC) pour le long terme. Ces changements ont suscité un intérêt renouvelé pour « les frigorigènes naturels » - particulièrement l'ammoniac, le dioxyde de carbone, les hydrocarbures et l'eau - avec une utilisation plus étendue des machines à absorption et autres approches de substitution (n'utilisant pas de systèmes de compression de vapeur fonctionnant aux fluides fluorés). Des programmes de recherches publics

et privés ont examiné systématiquement des candidats possibles de fluides non-fluorés mais aussi des hydrofluoroether (HFE), mais ont abouti à peu d'options prometteuses.

Les fabricants ont disposé du premier frigorigène alternatif à la fin de 1989 et, en dix ans, ils ont introduit des substituts, pour la plupart des fluides frigorigènes appauvrissant la couche d'ozone. Les pays non visés par l'article 5 (pays développés en particulier) ont progressivement éliminé l'utilisation des frigorigènes CFC dans les nouveaux équipements dès 1996, comme l'exige le protocole de Montréal. Les pays de l'article 5 le feront en 2010. La distinction de l'article 5 concerne le niveau de priorité pour l'usage des substances appauvrissant la couche d'ozone comme défini dans le protocole. Sauf dans les cas limités par les réglementations nationales, on autorise la poursuite de l'utilisation et la maintenance pour les équipements existants employant les frigorigènes CFC jusqu'à leur mise à la retraite.

Le remplacement des HCFC est également en cours. Le protocole de Montréal limite la production des HCFC en plusieurs étapes : 1996, 2004, 2010, 2015 et 2020 avec une totale élimination en 2030 dans les pays non visés par l'article 5, imposant un gel à partir de 2016 et l'arrêt de la production en 2040 pour les pays de l'article 5. Chaque pays a adopté des réponses avec des approches différentes. La plupart des pays occidentaux et les pays d'Europe centrale ont accéléré l'élimination des HCFC, tandis que la majorité d'autres pays développés ont posé des limites en éliminant progressivement les frigorigènes utilisés comme combustibles ou pour produire de la mousse isolante (en particulier le R-141b) utilisés auparavant, ce qui implique l'élimination du R-22 (le frigorigène le plus largement utilisé aujourd'hui) en 2010 dans de nouveaux équipements, et ainsi l'interdiction de toute utilisation des HCFC dans de nouveaux équipements en 2020. Le calendrier pour les pays de l'article 5 commence par un gel en 2016 et s'achève avec l'élimination en 2040.

La future génération des frigorigènes

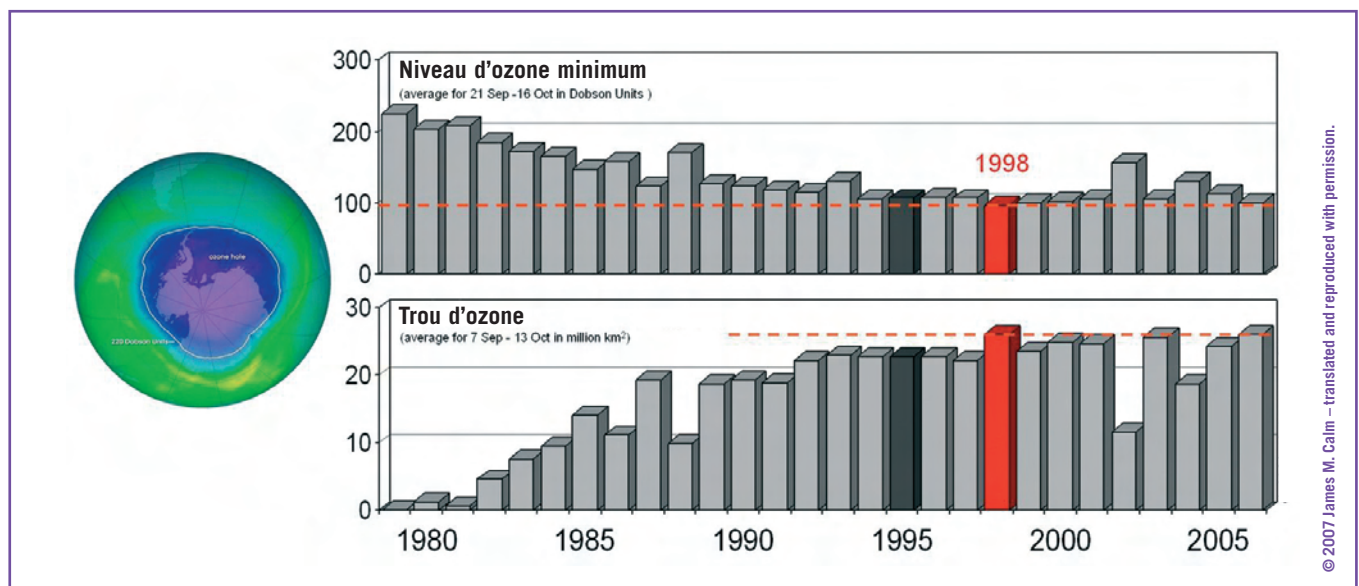
Encore une fois, la poursuite de l'utilisation et de la maintenance est autorisée pour les équipements existants et employant les frigorigènes HCFC jusqu'à leur retraite, sauf limitation par des réglementations nationales. Bien que nous n'ayons discuté ici que de la production, le protocole de Montréal réglemente aussi la consommation, qu'il définit comme la production plus les importations moins les exportations et la destruction spécifiée. En conséquence, les exportations des pays de l'article 5 vers les pays non visés par cet article sont effectivement limitées pour répondre aux prescriptions les plus sévères du calendrier des pays non visés par l'article 5. Pour éviter la séparation des produits nationaux de l'exportation et exploiter les nouvelles technologies dérivées des entreprises conjointes et des accords de licence, certains produits venant des pays de l'article 5 intègrent le remplacement plus tôt que prévu.

Trois points méritent d'être mentionnés. Premièrement, du point de vue historique, les frigorigènes ont constitué uniquement une petite quantité des émissions totales de SACO, mais la plupart de ces mêmes CFC et HCFC com-

munément utilisés comme frigorigènes ont également servi dans d'autres applications beaucoup plus émissives, comme propulseurs d'aérosols, agents d'expansion de mousse, et solvants. Le second point, d'importance au moins comparable dans le remplacement des frigorigènes, concerne les questions environnementales qui ont conduit à des changements majeurs dans la conception, la fabrication, l'installation, la maintenance et les ultimes procédures visant à réduire des émissions évitables de frigorigènes (Calm, 2002). Troisièmement, la couche d'ozone est en voie de rétablissement, malgré des rapports épisodiques enregistrant les trous d'ozone dans l'Antarctique. La taille du trou annuel de l'Antarctique résulte de facteurs variables, tels que le vent polaire sud et les oscillations induisant le vortex polaire et les basses températures de l'hiver qui régissent l'efficacité de la destruction de l'ozone et de la reconstitution naturelle. Le rapport international d'évaluation scientifique montre que les nouveaux rejets des SACO ainsi que les émissions résiduelles antérieures sont en baisse (OMM, 2006). Les scientifiques estiment que la concentration minimale

d'ozone et les tendances des zones à concentration d'ozone minimale représentées dans la figure 2 indiquent une stabilisation depuis quelques années et le début du rétablissement, puisque les deux mesures ont atteint leurs niveaux les plus mauvais en 1998. Le progrès dans le rétablissement de la couche d'ozone est encore plus évident quand il est exprimé avec une moyenne mondiale plutôt qu'une mesure d'ozone dans le vortex Antarctique.

Tandis que la hausse des émissions de SACO pourrait aggraver l'appauvrissement de l'ozone et prolonger ou empêcher son rétablissement, les possibilités d'accélérer notablement la reconstitution de la couche d'ozone sont beaucoup plus limitées, surtout au vu de l'énorme influence des anciens CFC, les halons et d'autres SACO ayant une longue durée de vie atmosphérique. Ce point suggère de bien prendre en considération la longévité atmosphérique (τ_{atm}) dans la sélection des substances alternatives, pour éviter la répétition de nouveaux problèmes atmosphériques avant que d'autres ne surgissent dans le futur.



© 2007 James M. Calm - translated and reproduced with permission.

La future génération des frigorigènes

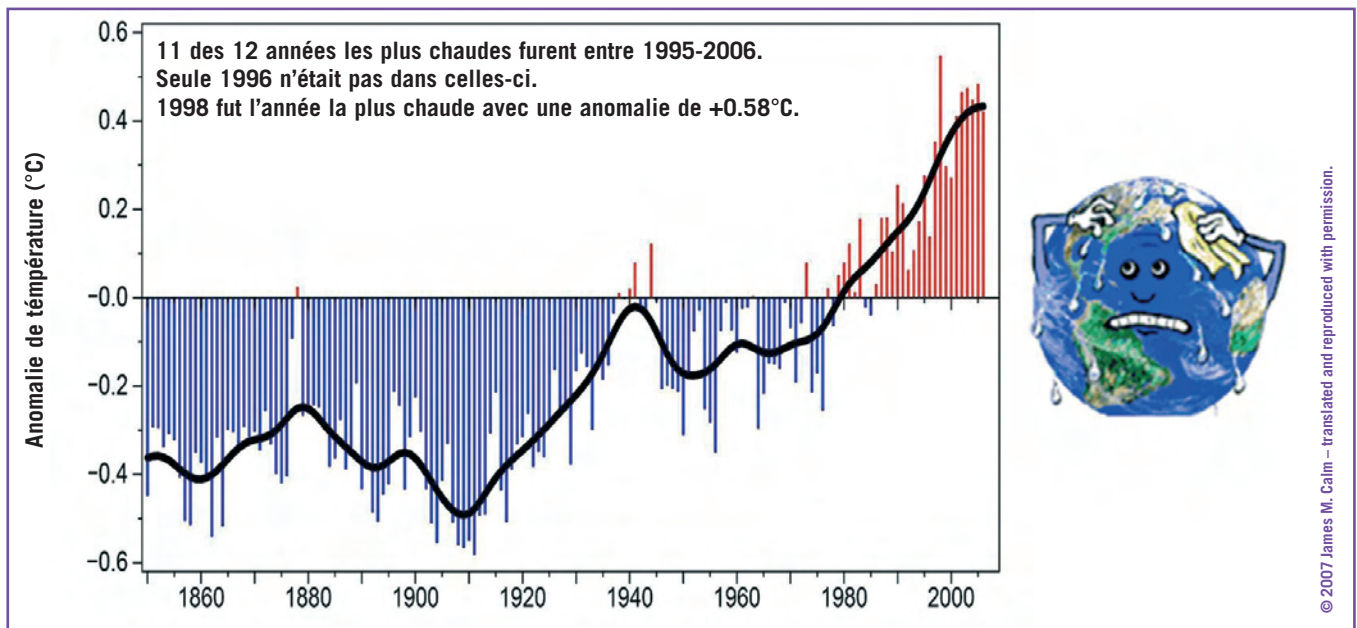


Figure 3. Hausse globale de température (selon Brohan et coll., 2006, et Rayner et coll., 2006) : l'analyse des anneaux des arbres, des récifs coralliens, des carottes glaciaires et d'autres indicateurs montrent que les années 1990 ont été la décennie la plus chaude lors du dernier millénaire et que le XX^e siècle fut le plus chaud.

Quatrième génération : réchauffement planétaire

La réponse très réussie apportée à la question de l'appauvrissement de la couche d'ozone est en fort contraste par rapport à la détérioration de la situation du changement climatique, telle qu'elle est décrite dans la figure 3. Les nouveaux résultats et les débats politiques sur le réchauffement planétaire sont devenus des événements quotidiens, en particulier ces derniers mois. Le quatrième rapport bilan du « Panel intergouvernemental sur le changement climatique » (IPCC) reflète le dernier consensus scientifique, à savoir que « le réchauffement du climat est sans équivoque et paraît désormais comme une évidence d'après les observations de l'augmentation globale moyenne de la température de l'air et des océans, la fonte généralisée de la neige et la glace, et l'augmentation du niveau moyen mondial de la mer » (GIEC, 2007). Le rapport conclut que « la majeure partie de l'augmentation observée dans la moyenne mondiale des températures depuis le milieu du XX^e siècle est très

probablement due à l'augmentation observée des concentrations de gaz à effet de serre d'origine anthropique » et que « les influences de l'homme s'étendent désormais à d'autres aspects du climat, y compris le réchauffement des océans, la température moyenne continentale, les températures extrêmes et les vents » (GIEC, 2007).

Le protocole de Kyoto, en application de la convention cadre des Nations unies sur les changements climatiques, fixe des objectifs contraignants pour les émissions de gaz à effet de serre (GES) basés sur le calcul des équivalents en dioxyde de carbone, méthane, oxyde nitreux, HFC, hydrocarbures perfluorés (PFC) et hexafluorure de soufre. Il ne traite pas les SACO couverts par le protocole de Montréal, bien que certains soient de puissants GES. Les lois et règlements nationaux pour mettre en œuvre le protocole de Kyoto diffèrent, mais elles interdisent généralement les rejets évitables de fluides frigorigènes HFC et PFC et dans certains pays, les lois contrôlent ou taxent l'utilisation de ces frigorigènes. Les récentes mesures (adoptées ou proposées) aux niveaux

régional, national, étatique et municipal sont plus sévères. Ces restrictions poussent à un revirement vers une quatrième génération de fluides frigorigènes qui prend en compte le réchauffement climatique.

Le Parlement européen a fixé le calendrier d'une directive « F-gaz » qui interdit les frigorigènes fluorés ayant un GWP dépassant 150 kg eq. CO₂ dans les climatiseurs d'automobile, mesure effective pour les nouveaux modèles à partir de 2011 et pour toutes les nouvelles voitures à partir de 2017. Les règlements adoptés exigent également un contrôle périodique des installations fixes utilisant les HFC. Le Parlement européen a rejeté des mesures proposées qui auraient interdit les HFC comme propulseurs d'aérosols dès 2006, comme agents d'expansion de mousse dès 2009, et comme frigorigènes dans les climatiseurs et les installations frigorifiques dès 2010. Le résultat du vote controversé du dernier article était de 262 voix contre 368, avec plus de 40 % en faveur de la mesure. Ce résultat, important, pousse à une reconsidération de cette réglementation, particulièrement

La future génération des frigorigènes

au regard des récentes découvertes scientifiques concernant une apparition plus rapide et plus sévère des changements climatiques. L'effet immédiat de ces mesures est une interdiction du R-134a dans sa globalité comme fluide frigorigène très émissif pour les applications de climatisation automobile. La limite du GWP intentionnellement adoptée permet d'examiner des HFC de faible GWP (notamment le R-152a même si il est inflammable). Les mesures « F-gaz » sanctionnent également d'autres réglementations nationales plus strictes qui interdisent certains HFC dans les grands systèmes, explicitement l'utilisation des HFC dans les refroidisseurs d'eau « chillers », ou qui imposent des taxes pondérées par le GWP sur les frigorigènes HFC. Les syndicats en Europe font pression pour l'adoption de mesures plus strictes pour réduire les émissions de gaz à effet de serre. Un certain nombre d'États et de villes des États-Unis ont proposé des restrictions sur les émissions de GES, soit individuellement soit au niveau régional, bien que les incidences spécifiques sur les HFC soient incertaines. Un État contenant la plus grande population des États-Unis, la Californie, a adopté de nouvelles législations en fin 2006 imposant - c'est une première aux États-Unis - un plafond sur les émissions des services publics, des raffineries et des usines de fabrication, avec comme objectif de réduire, d'ici à 2020, les émissions de gaz à effet de serre jusqu'au niveau des années 1990. La loi exige que l'organisme de réglementation de l'État détermine des besoins réels, probablement pour inclure des mesures sur les systèmes frigorifiques et la climatisation automobile. Au moins huit autres États sont susceptibles de suivre la Californie pour réglementer les utilisations ou les émissions des HFC. Un certain nombre d'États du Nord-est et de l'Atlantique ont conclu un pacte en 2007 visant à imposer des plafonds d'émissions des centrales électriques et d'encourager les Gouverneurs de cinq États d'accord en 2007 en mettant en place l'Initiative d'Action Climatique Régionale Occidentale ayant des objectifs semblables.

La future génération de frigorigènes

Les fabricants de frigorigènes ont rapidement répondu à la directive « F-gaz » avec l'annonce de nouveaux fluides frigorigènes. Au moins trois producteurs multinationaux de frigorigènes ont signalé le dépôt de brevets de fluides frigorigènes novateurs répondant à la limite imposée du GWP < 150 (DuPont, 2006; Honeywell, 2006, et INEOS Fluor, 2006). Au regard du marché florissant des frigorigènes pour l'automobile, il est raisonnable de supposer que la plupart de ces entreprises recherchent des solutions, d'autant plus que certaines parmi celles-ci s'attendaient à être confrontées aux obligations de cette directive. Les contacts avec les représentants de ces sociétés confirment cette attente. Ces sociétés ont communiqué sur les aspects environnement, sécurité et performance technique, mais ils évitent de révéler complètement les compositions de ces frigorigènes pour des raisons de concurrence et parce que des formulations finales sont en cours de perfectionnement, aussi les données complètes sur ces nouveaux frigorigènes n'existent pas encore. Certains brevets d'invention sous-jacents permettent d'appréhender les substances considérées, qu'elles soient pures ou des mélanges de composants (par exemple Singh *et al.*, 2005, et Minor *et al.*, 2006). Le tableau I présente ces informations avec les perceptions de l'auteur sur les composants candidats pour la prochaine génération de fluides frigorigènes. Les brevets laissent à penser que certains candidats et utilisations requièrent l'ajout de composants assurant la compatibilité (comme des additifs d'anti-mousse, désactivateurs de surface métallique), des stabilisants (tels que les inhibiteurs de l'oxydation), des composants permettant de rendre soluble l'huile de lubrification, ou d'autres additifs.

Certains producteurs de frigorigènes sinon leur majorité, s'attendent à ce que les variantes de solutions ou des solutions identifiées pour répondre aux exigences de F-gaz auront un potentiel

d'application plus large. DuPont (2006), Minor et coll. (2006), et Singh et coll. (2005) ont identifié spécifiquement des opportunités d'applications plus larges, comme fluides frigorigènes pour les systèmes de climatisation fixe et pour les machines frigorifiques, comme agent d'expansion de mousse isolante et comme agents extincteurs. Le sentiment de facilité - sans compromis apparent, entre la sécurité, la durabilité ou l'efficacité - a masqué les énormes investissements nécessaires pour développer la troisième génération des frigorigènes et des huiles de lubrification associées, pour optimiser et construire des usines de production, pour modifier et adapter la conception des composants (le compresseur en particulier), du système, et enfin de l'installation, de son fonctionnement et de sa maintenance. Les réponses rapides et très optimistes aux limites de GWP dictées par la directive F-gaz, pour les frigorigènes de la climatisation automobile - le début de la future génération - envoient un signal aux législateurs, selon lequel des options de fluides frigorigènes existent pour répondre à des objectifs environnementaux plus durables que ceux énoncés par les protocoles actuels de Kyoto et Montréal.

Toutefois, quatre points importants méritent une attention particulière. Premièrement, les fabricants ont déjà examiné et même effectué des essais limités sur les frigorigènes clés de substitution. Rappelons que des rapports d'essais sur les frigorigènes remplaçant les CFC (l'utilisation de R-134a dans les réfrigérateurs domestiques par exemple) existaient plus de dix ans avant le protocole de Montréal (Dupont, 1988). Sauf dans le cas des mélanges de fluides (tels que R-152a avec le R-500 et R-23 avec le R-503), l'industrie a évité l'utilisation des frigorigènes HFC pour des raisons liées aux problèmes de lubrification avant l'élimination des SACO, bien qu'ils soient reconnus très tôt comme des candidats, dès 1928. Deuxièmement, les fluides frigorigènes de substitution sont généralement moins efficaces que les choix antérieurs. À quelques exceptions près, les gains d'efficacité réalisés dans les

La future génération des frigorigènes

machines utilisant les frigorigènes alternatifs découlent principalement de l'amélioration de la conception des équipements plutôt que des propriétés de ces nouveaux fluides actifs. Tout simplement, une meilleure optimisation des anciens frigorigènes aurait donné encore plus d'efficacité dans la plupart des cas, ainsi, les frigorigènes alternatifs réduisent des marges pour une plus grande amélioration de l'efficacité des produits. Troisièmement, aucun des frigorigènes actuels ou candidats n'est idéal, et une découverte prochaine d'un frigorigène idéal est extrêmement improbable (Calm et Didion, 1997). L'intensification des contraintes oblige à de nouveaux compromis entre environnement, sécurité, performance, coût et autres objectifs ; car il n'y a pas d'options arrêtées disponibles. Et enfin quatrièmement, une attention focalisée sur des questions uniquement environnementales risque d'éliminer des options importantes ou même critiques, en faveur de solutions globales équilibrées, basées sur l'impact mineur ou même négligeable sur un seul problème (Wuebbles et Calm, 1997).

Équilibre entre les différents objectifs environnementaux

Les nouveaux frigorigènes soulèvent des questions intéressantes sur l'équilibre entre objectifs environnementaux

confluctuels d'une part, et entre ces mêmes objectifs et la sécurité ou la compatibilité d'autre part. L'intérêt porté sur l'élimination des SACO a détourné l'attention sur le changement climatique ou sur ses conséquences directes ou indirectes telles que les émissions liées à la production d'énergie.

Deux exemples montrent des attentes conflictuelles : le R-1311 (CF₃I, un fluoroiodocarbure, FIC) comme un frigorigène potentiel pour la climatisation automobile ayant un faible GWP (Singh *et al.*, 2005) et le R-123 (HCFC) comme frigorigène pour les refroidisseurs d'eau « chiller » (Calm, 2006). Ces deux frigorigènes ont une courte durée de vie dans l'atmosphère, un GWP très bas, une faible toxicité aiguë par inhalation et sont ininflammables. Ces deux fluides sont aussi des extincteurs efficaces. Toutefois, les deux fluides ont des ODP très faibles, mais non nuls (environ 0,011-0,018 - par modélisation - en fonction de la latitude et de l'altitude de rejet pour le R-1311 et 0,02 - valeur semi-empirique - à 0,012 - par modélisation - pour le R-123).

Le R-1311 offre le potentiel d'un mélange combinant des composants fluorés et oléfines (alcènes insaturés) pour supprimer leur inflammabilité, tout en minimisant l'ODP et le GWP. Bien qu'il soit une SACO, même à très faible ODP, le R-1311 n'est pas soumis

au protocole de Montréal car il n'était pas commercialisé en 1992, dernière date à laquelle des substances ont été ajoutées au protocole. Le R-123 est le frigorigène le plus efficace pour les refroidisseurs d'eau autres que le R-11 et le R-141b (UNEP, 2007a), qui ont tous les deux des valeurs plus élevées en termes d'ODP et de GWP. Pourtant, le R-123 avait déjà été éliminé en Europe comme une SACO et devrait, sauf réexamen, subir le même sort dans de nouveaux refroidisseurs d'eau en 2020 pour les pays non visés par l'article 5 et en 2040 pour les pays de l'article 5. Le R-123 a un très faible impact global sur l'environnement en raison de son faible ODP, et son très faible GWP, une très courte durée de vie atmosphérique, de très faibles fuites dans les refroidisseurs d'eau conçus, et une efficacité accrue (PNUE, 2007a).

Le protocole de Montréal permet de limiter la production et le service si nécessaire jusqu'en 2030 pour les pays non visés par l'article 5. Il n'impose aucune limite pour la continuité d'utilisation et du service pour les équipements existants ou stockés ou pour les frigorigènes récupérés. Ces exemples illustrent clairement les conflits dans les objectifs environnementaux au regard de l'appauvrissement de l'ozone et du changement climati-

Tableau I. Fluides candidats

Candidats	Remarques
Fluides naturels (NH ₃ , CO ₂ , HC, H ₂ O, air)	Efficacité et aussi inflammabilité pour NH ₃ et HC
HFC à faible GWP (R-32, R-152a, R-161...)	Inflammabilité, la plupart des inhibiteurs ont un haut GWP
HFE	Décevant jusqu'à présent... toujours ?
HC, HE (R-290, R600, R-E170)	Inflammabilité
Oléfines non saturés (R-1234yf...)	Courte durée de vie atmosphérique, et faible GWP Inflammabilité ? Toxicité ? Compatibilité ?
HFIC, FIC R-3111 (CH ₂ FI), R-1311 (CF ₃ I)...	Cher, ODP > 0 certains sont toxiques; compatibilité ?
Alcools fluorés (- OH) cétones fluorés (- (C = O))	Efficacité ? Inflammabilité ? Toxicité ? Compatibilité ?
Autres	Non adaptés pour être frigorigènes

La future génération des frigorigènes

que. La dernière évaluation suggère au moins un réexamen des propositions antérieures quant à l'élimination progressive de toutes les SACO. Elle indique que « la production et la consommation de certaines substances chimiques avérées inoffensives pour la couche d'ozone pourrait être autorisées après l'évaluation par le biais d'un ajustement du protocole » (UNEP, 2007b).

La comparaison des figures 2 et 3, ainsi que les options pour faire face aux conséquences de l'appauvrissement de l'ozone stratosphérique et du changement climatique, montre beaucoup plus de difficulté et d'urgence pour atténuer le réchauffement planétaire. Ces comparaisons défient l'élimination systématique de quelques options ayant une influence insignifiante, voire indiscernable sur la couche d'ozone stratosphérique, mais une importante, voire une forte capacité, à atténuer le changement climatique global. Les deux problèmes environnementaux sont, bien évidemment, importants, mais l'absence des candidats idéaux qui résolvent conjointement ces deux problèmes sans dégrader la sécurité, exige un équilibre entre les deux objectifs. On peut penser que les rédacteurs du protocole de Montréal auraient probablement été plus prudents dans l'élimination de façon globale des produits chimiques par catégorie, plutôt que de façon individuelle, s'il y avait eu à l'époque la prise de conscience actuelle de la gravité du réchauffement de la planète et de la reconnaissance des limites des réponses. Néanmoins, le protocole a prévu des ajustements futurs, fondés sur des évaluations scientifiques, qui offrent une option, certes très difficile politiquement, de réviser quelques cas limités mais significatifs de ce type.

D'autres questions se posent dans le compromis environnemental. Le premier frigorigène de remplacement choisi par les fabricants pour le R-22, actuellement le plus utilisé, est le R-410A (un mélange de HFC R-32 et R-125). Bien que cette offre de substi-

tution représente un ODP quasi nul, elle enregistre une augmentation du GWP de 16 % (de 1810 à 2100 pour 100 ans d'intégration) et diminue l'efficacité apparente des climatiseurs conventionnels en simple étage de 6 % (Calm et Domanski, 2004). Les affinements du système permettent d'avoir une efficacité comparable voire même améliorée dans des conditions standards, en exploitant particulièrement un excellent coefficient d'échange thermique de ce mélange (R-410A), mais une éventuelle opportunité d'amélioration de performances reste faible. En outre, l'efficacité du R-410A se dégrade plus rapidement que celui du R-22, avec l'augmentation des températures ambiantes en s'approchant de la température critique du R-125, de telle sorte que le pic de la demande d'électricité est plus élevé avec le R-410A pour les systèmes de refroidissement par air pour la même efficacité saisonnière évaluée. Cet inconvénient est particulièrement significatif au regard d'une production d'électricité plus chère mais plus écologique. Aussi, le R-32 et autres mélanges à base de R-32, bien que légèrement inflammables, évitent ce problème et offrent à la fois un meilleur rendement et un plus faible GWP (Calm et Domanski, 2004).

Les oléfines fluorées, tels que celles en cours d'expérimentation comme fluides frigorigènes à faible GWP pour la climatisation automobile, sont généralement plus réactifs que les composés avec une liaison simple carbone-carbone. Cette réactivité donne lieu à une plus courte durée de vie atmosphérique, un faible ODP (pour ceux contenant du chlore, du brome ou de l'iode), et un faible GWP, mais aussi une baisse de stabilité et une toxicité plus élevée. De même, les produits chimiques ayant de faibles GWP ont tendance à se décomposer près de la surface, souvent essentiellement à proximité de l'emplacement de leur rejet. Certains peuvent être des initiateurs de brouillards de pollution et d'autres peuvent se décomposer ou contribuer directement ou par catalyse

à la formation d'autres produits chimiques qui, ayant un GWP plus élevé que le produit chimique original, ont ainsi un effet indirect plus important que le GWP direct. Le GWP indirect pour la plupart des petits alcanes hydrocarbures et oléfines (alcènes) dépasse leur GWP direct, et l'influence de la température, la latitude, l'altitude, et même la présence d'autres polluants atmosphériques compliquent la détermination de la valeur nette du GWP. La résolution de telles complications est en dehors de l'objet de cet article. La question est soulevée uniquement dans le but d'illustrer les interactions complexes et inévitables entre les objectifs environnementaux, même au-delà de l'examen de l'appauvrissement de l'ozone et du réchauffement planétaire ou entre les impacts des émissions liées au fluide frigorigène « effet direct » et celles liées à l'énergie (parfois identifiés comme « effets indirects », à ne pas confondre avec le GWP indirect évoqué ci-dessus).

Note : cet article a été présenté par J. M. Calm au 22^e Congrès International du Froid à Pékin en août 2007 sous forme de communication, avec le titre « The Next Generation of Refrigerants », paper ICRO7-B2-534, *Refrigeration Creates the Future* (proceedings of the 22nd International Congress of Refrigeration, Beijing, People's Republic of China, 21-26 August 2007), Chinese Association of Refrigeration (CAR), Beijing, PRC, and International Institute of Refrigeration (IIR), Paris, France, 2007.

© 2007 James M. Calm – translated and reproduced with permission.

Institut International du Froid
177 boulevard Malesherbes, 75017
Paris
Tél. : 01 42 27 32 35
Fax : 01 47 63 17 98
e-mail : iif-iir@ii.iir.org
web site : www.iifiir.org

La future génération des frigorigènes

...(conclusion

Poussée par les découvertes scientifiques, les dispositions réglementaires et les pressions du marché, une quatrième génération de fluides frigorigènes semble imminente avec, très probablement, une introduction d'ici 2010. Les critères régissant la sélection pour la nouvelle génération ajouteront au faible GWP (initialement limité à 150 voire moins et calculé sur une durée de 100 ans) les anciennes exigences relevant de la pertinence, la sécurité et la compatibilité avec les matériaux. Avec la reconnaissance du potentiel des impacts environnementaux et implicitement pour les fluides fluorés incluant les nouvelles limites du GWP, la courte durée de vie de ces fluides dans l'atmosphère devrait être aussi un critère. Plus important encore, la nouvelle génération doit offrir un rendement élevé, sans quoi l'adoption

des fluides à faibles GWP risque de produire une augmentation plutôt qu'une diminution nette des émissions de gaz à effet de serre. Alors que les pressions actuelles de la réglementation concernent les climatiseurs mobiles, l'extension future à d'autres applications est presque certaine. Beaucoup de fluides frigorigènes actuellement considérés comme de nouvelles alternatives, y compris de nombreux HFC, pourraient devenir anciens. Étant donné la rareté des options viables, les futures sélections de frigorigènes doivent répondre à toutes les considérations environnementales, avec des bilans intégraux plutôt que des traitements fragmentaires, qui risquent d'éliminer les meilleures solutions globales au détriment d'autres options mineures, voire d'impacts indiscernables localement.

...(bibliographie

- 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.
- Calm J. M. et D. A. Didion, 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.
- Calm J. M., 2002, Emissions and Environmental Impacts from Air-Conditioning and Refrigeration Systems, *International Journal of Refrigeration*, 25(3):293-305.
- Calm J. M., and P. A. Domanski, 2004, R-22 Replacement Status, *ASHRAE Journal*, 46(8):29-39 and erratum, 46(10):8; 2005.
- Calm J. M., 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.
- Carrier W. H., and R. W. Waterfill, 1924, Comparison of thermodynamic characteristics of various refrigerating fluids. *Refrigerating Engineering*.
- Car Lighting and Power Company (CLPC), 1922.12, advertisement, *Ice and Refrigeration*, p. 28.
- Downing R. C., 1966, History of the organic fluorine industry. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* (second edition), John Wiley and Sons, Incorporated, New York, Etats-Unis, 9:704-707.
- Downing R. C., 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.
- 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, Etats-Unis.
- DuPont Fluorochemicals, 2006.02.09, DuPont Fluorochemicals Develops Next Generation Refrigerants — New Sustainable Alternatives Would Offer Practical Solutions, press release, Wilmington, Etats-Unis.
- Evans O., 1805, *The Abortion of a Young Steam Engineer's Guide*, Philadelphia, Etats-Unis.
- Honeywell, 2006.02.16, Honeywell's Developmental Refrigerant Meets Global Warming Regulation-Technology Targets Future Auto Applications, press release, Morristown, Etats-Unis.
- INEOS Fluor, 2006.09.18, New Refrigerant from INEOS Fluor Developed to Meet Long Term Needs of the Automotive Air-Conditioning Sector, press release, Runcorn, Cheshire, Royaume Uni.
- Ingels M., 1952, Willis Haviland Carrier — Father of Air Conditioning, Carrier Corporation, Syracuse, Etats-Unis.
- 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, Geneve, Suisse.
- Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change, 1997, United Nations (UN), New York, Etats-Unis.
- Midgley Jr., T., et A. L. Henne, 1930, Organic Fluorides as Refrigerants, *Industrial and Engineering Chemistry*, 22:542-545.
- Midgley Jr., T., 1937, From the Periodic Table to Production, *Industrial and Engineering Chemistry*, 29(2):239-244.
- Minor B. H. et al, 2006.09.08, Compositions Comprising a Fluoroolefin, WIPO patent application WO 2006/094303 A2.
- Montreal Protocol on Substances That Deplete the Ozone Layer, 1987 with subsequent amendments, United Nations (UN), New York, Etats-Unis.
- Newman P. A., 2006, private communication, Atmospheric Chemistry and Dynamics Branch, Goddard Space Flight Center, National Aeronautics and Space Administration (NASA), Greenbelt, MD, Etats-Unis.
- Perkins J., 1834, Apparatus for Producing Ice and Cooling Fluids, patent 6662, Royaume Uni.
- Rayner, N.A., *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.
- Singh, R. R., *et al.*, 2005.11.29, Azeotrope-Like Compositions of Tetrafluoropropene and Trifluoroiodomethane, U.S. Patent 6,969,701.
- 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.
- 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, Bruxelles, Belgique.
- Wuebbles D. J., and J. M. Calm, 1997, An Environmental Rationale for Retention of Endangered Chemicals, *Science*, 278(5340):1090-1091.