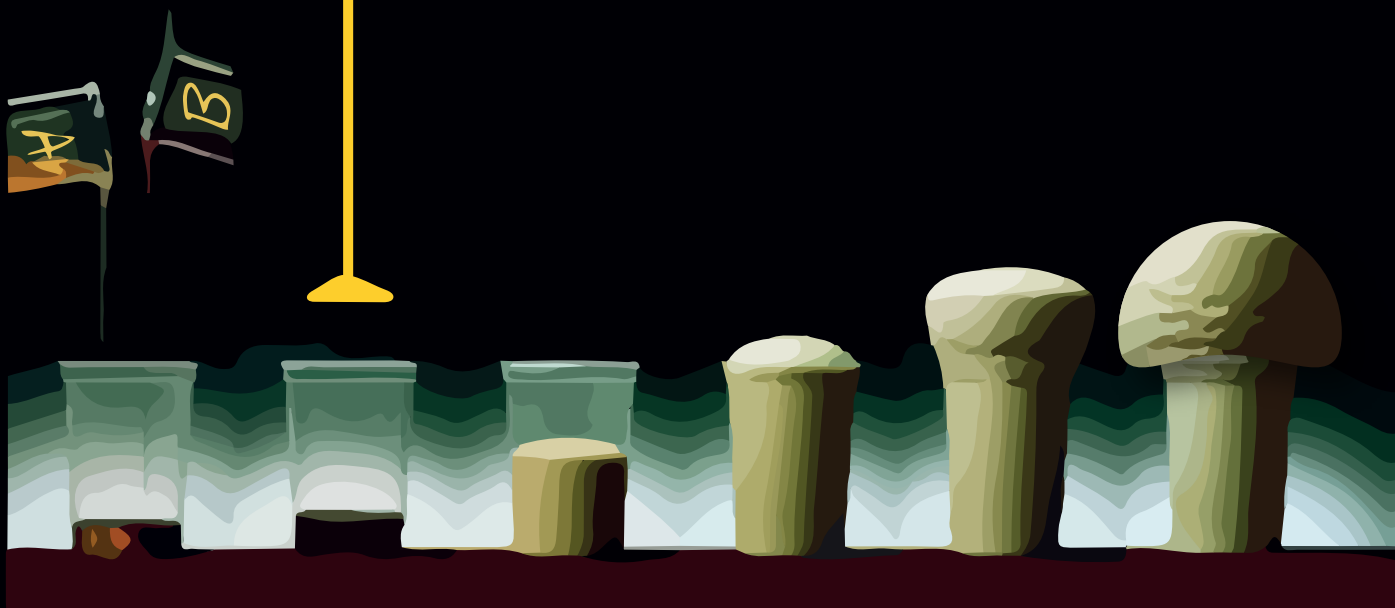


Boletín No.47

OZONO

PROYECTO DEMOSTRATIVO
USO DE HFO
COMO AGENTE DE SOPLADO
EN EL SECTOR DE ESPUMAS
DE POLIURETANO EN COLOMBIA



El ambiente
es de todos

Minambiente



UNIDAD TÉCNICA OZONO
Colombia



Al servicio
de las personas
y las naciones

ELIMINACIÓN DEL CONSUMO DE HCFC-141b EN EL SECTOR DE ESPUMAS DE POLIURETANO EN COLOMBIA

Proyecto demostrativo para validar el uso de Hidrofluoro olefinas (HFO) como agente soplante en la fabricación de paneles discontinuos a través del desarrollo de formulaciones costo-efectivas

La Unidad Técnica Ozono del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible agradece la valiosa participación de los equipos directivos y técnicos de las empresas ESPUMLÁTEX S.A. e INGENIERÍA DE REFRIGERACIÓN INDUSTRIAL ROJAS HERMANOS S.A. y del ingeniero Miguel Quintero Guzmán, experto del PNUD para el sector de espumas de poliuretano.

Esta edición del Boletín Ozono ha sido preparada tomando como referencia el informe final del proyecto, incluido en el documento UNEP/OzL.Pro/ExCom/81/10 y aprobado por el Comité Ejecutivo del Protocolo de Montreal.

Los autores son:

Ing. Miguel Quintero Guzmán – Consultor internacional PNUD.

Ing. Lorena Leguizamón – Investigación y Desarrollo – ESPUMLÁTEX S.A.

Ing. Esteban García – Investigación y Desarrollo – ESPUMLÁTEX S.A.

Ing. Nidia Pabón Tello – Consultora UTO.

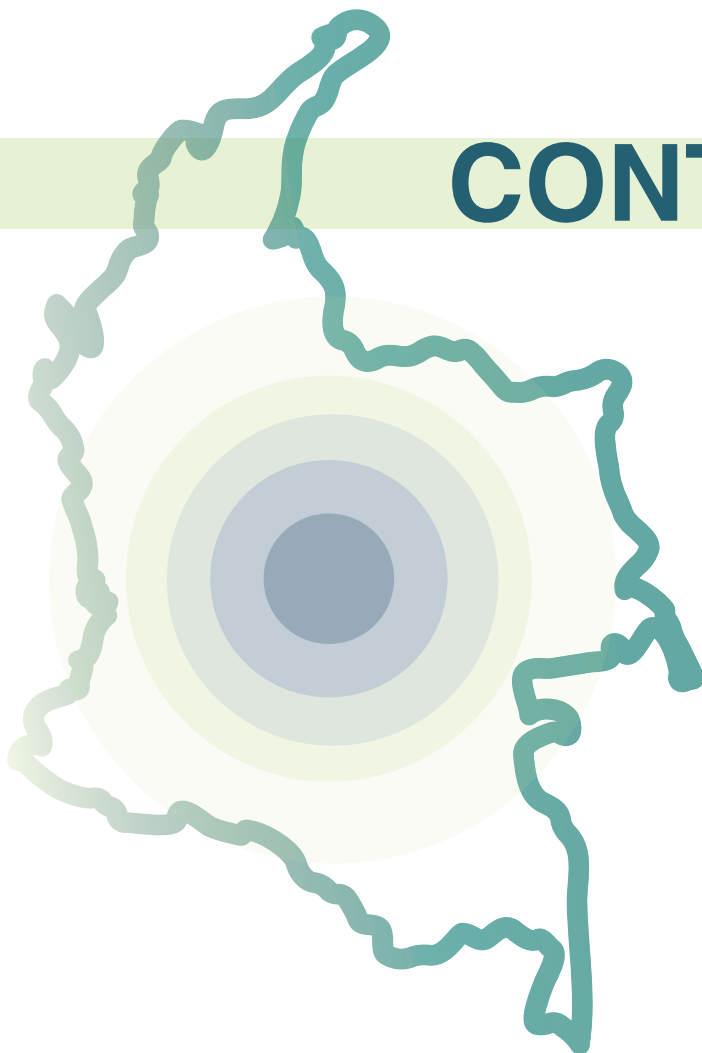
La fuente para las tablas, figuras y fotografías es el citado documento.

TABLA DE CONTENIDO

Página

4	CONTEXTO
7	OBJETIVOS DEL PROYECTO
8	CRONOGRAMA DE EJECUCIÓN DEL PROYECTO
10	PARTE EXPERIMENTAL
15	RESULTADOS A NIVEL DE LABORATORIO
18	ANÁLISIS DE RESULTADOS (A NIVEL DE LABORATORIO)
20	PRUEBAS DE CAMPO (A NIVEL INDUSTRIAL)
22	COSTOS DE SISTEMAS DE POLIURETANO BASADOS EN HFO
24	CONCLUSIONES
26	PRESENTACIÓN DE LOS RESULTADOS DEL PROYECTO

CONTEXTO



Del sector de espumas de poliuretano

Colombia ratificó el Protocolo de Montreal mediante la Ley 29 de 1992, con lo cual se ha comprometido a la eliminación, mediante cronogramas definidos, del consumo de las Sustancias Agotadoras de Ozono (SAO) listadas en los anexos de dicho Protocolo. Con el fin de apoyar las tareas de eliminación del consumo de las SAO, el Protocolo de Montreal ha facilitado la creación y financiación de las Unidades Nacionales de Ozono.

En Colombia, la Unidad Técnica Ozono – UTO, actualmente perteneciente al Grupo de Residuos Peligrosos, Sustancias Químicas y UTO de la Dirección de Asuntos Ambientales

Sectorial y Urbana del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, recibe asistencia técnica del PNUD, a la par que asesora técnicamente al Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible-Minambiente, en la implementación de las estrategias y proyectos orientados al cumplimiento de los compromisos del país frente al Protocolo de Montreal. Con tal propósito, desde 1994, la UTO ha formulado y ejecutado estrategias que han llevado a la eliminación del 100% de la línea base de consumo de CFC, halones y tetracloruro de carbono en el país.

Asimismo, se han generado e implementado estrategias para la eliminación del 10% del consumo de los Hidroclorofluorocarbonos - HCFC para el año 2015. Los proyectos demostrativos y de reconversión industrial, relacionados con las SAO y que hacen parte de esas estrategias, son financiados por el Fondo Multilateral del Protocolo de Montreal y ejecutados a través de las agencias implementadoras de dicho Protocolo.

El uso de HCFC en Colombia se ha incrementado desde la década de los 90, cuando se dio inicio al proceso de eliminación del consumo de los CFC. El HCFC-141b ha sido utilizado como el sustituto por excelencia del CFC-11 como agente soplante en la fabricación de espumas de poliuretano, por poseer la menor conductividad térmica en estado gaseoso, por ser líquido a temperatura ambiente (lo que facilitaba el proceso de mezcla con el polioliol), por no requerir -gracias a su baja inflamabilidad- un cuidado especial en cuanto a seguridad y por poseer un potencial de agotamiento de ozono (PAO) relativamente bajo (0,11).

El HCFC-141b no se utiliza hoy en los países desarrollados. En Europa no es usado desde los primeros años de la década de los 90, y fue eliminado en Norte América a partir del año 2003; sin embargo, sigue siendo actualmente usado en los países en desarrollo.

Sector de espumas de poliuretano en Colombia

1 Espuma flexible

Flex-losa, moldeados y piel integral



2 Espuma rígida

Se pueden encontrar tres sub-sectores diferentes en espuma de poliuretano rígido para aislamiento térmico:



Refrigeración doméstica
(refrigeradores y congeladores),



Refrigeración comercial
(principalmente exhibidores de botellas y de alimentos)



Aislamiento térmico industrial para los sectores de refrigeración y de la construcción
(paneles continuos y discontinuos, transporte y spray).

3 Elastómeros microcelulares

Suelas de zapatos



Los HCFC se utilizan principalmente en espumas rígidas de aislamiento térmico y en piel integral

De acuerdo con la Decisión XIX/6 de la reunión de las Partes del Protocolo de Montreal, Colombia ha dado prioridad a la reconversión de los sectores industriales que consumen HCFC con altos potenciales de agotamiento de ozono, específicamente el HCFC-141b en el sector de espumas de poliuretano. De igual manera, el país ha considerado como criterio fundamental, para la ejecución de la segunda etapa del Plan de gestión para la eliminación del consumo de los HCFC en Colombia – HPMP (por sus iniciales en inglés), el desarrollo de proyectos de inversión en los sectores industriales en los que las opciones técnicas y económicamente sostenibles a largo plazo, con el mínimo impacto sobre el cambio climático (bajo potencial de calentamiento global (PCG), alta eficiencia energética, entre otros), estén disponibles.

Del proyecto

En Colombia, uno de los subsectores más críticos, que todavía utiliza HCFC-141b y que representa una parte significativa del mercado de espumas de poliuretano, es la fabricación de paneles discontinuos para la construcción y la industria de refrigeración comercial e industrial. Este subsector se caracteriza por un gran número de pequeñas y medianas empresas sin el suficiente conocimiento y disciplina para manejar sustancias inflamables. Este factor, junto con la falta de economías de escala, impide la adopción de los hidrocarburos y promueve la introducción de alternativas de alto PCG como los Hidrofluorocarbonos - HFC con impactos negativos para el clima.

El desarrollo más importante en el campo de la espuma rígida de poliuretano, frente al tema de los agentes de soplado, es el diseño de nuevas moléculas de HCFC y HFC, los llamados comercialmente HFO (Hidrofluoro Olefinas), que contienen enlaces dobles en su estructura. La presencia de estos enlaces limita su tiempo de vida en la atmósfera y reduce el PCG a valores por debajo de 10. En la siguiente tabla se presenta la comparación de las propiedades relacionadas con el impacto en el agotamiento de la capa de ozono y en el calentamiento global, del HCFC-141b, la mezcla HFC-365mfc/227ea y las dos moléculas de HFO desarrolladas en los últimos años.

Tabla 1.
Propiedades físicas de algunos agentes espumantes

Propiedad	HCFC - 141b	HFC-365mfc / HFC-227ea (93/7)	Ciclopentano	HFO-1233zd(E)	HFO-1336mzz(Z)
Punto de Ebullición (°C)	32	30	49	19	33
Conductividad Térmica Gas (mW/m.K) a 25°C	9,5	10,7	13,0	10,0	10,7
Potencial de agotamiento del ozono (PAO)	0,11	0	0	0	0
Potencial de calentamiento global (PCG)	782	964	<25	1	2

Fuente: Documento UNEP/OzL.Pro/ExCom/81/10, página 303

Teniendo en cuenta que dentro de las características deseables de un agente soplante se encuentran: valor cero para potencial de agotamiento de la capa de ozono - PAO, bajo potencial de calentamiento global - PCG, baja toxicidad, adecuada estabilidad física y química, baja inflamabilidad, conveniente valor del punto de ebullición que permita su fácil manejo a temperatura ambiente, buena solubilidad en los diferentes polioles y disponibilidad comercial y viabilidad económica, la alternativa del uso de HFO en las condiciones de los países en desarrollo ha requerido una evaluación técnica y económica para su uso en diferentes aplicaciones del sector de espumas de poliuretano en los países en desarrollo.

Es así como Colombia presentó a consideración del Comité Ejecutivo del Fondo Multilateral del Protocolo de Montreal, el proyecto demostrativo para validar el uso de hidrofluoro olefinas (HFO) como agente soplante en la fabricación de paneles discontinuos a través del desarrollo de formulaciones costo-efectivas, el cual fue aprobado mediante la Decisión 76/29 en el mes de mayo de 2016. El documento que contiene los arreglos para la ejecución nacional del proyecto fue suscrito por el Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible y el Representante Residente del Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo el 30 de noviembre de 2016, con lo cual se dio inicio a las actividades técnicas del proyecto.



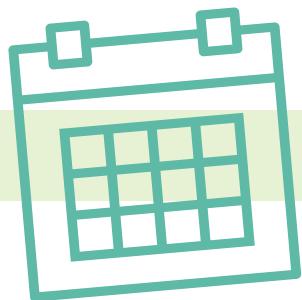
OBJETIVOS DEL PROYECTO

Con la ejecución del proyecto se buscaba validar el uso de formulaciones de sistemas de poliuretano basadas en HFO en la fabricación de paneles discontinuos y realizar un análisis de costos de las diferentes formulaciones de HFO/CO₂ comparados con los sistemas actuales basados en HCFC-141b.

Se ha pretendido entonces que, a través de la validación de opciones no inflamables, con bajos impactos negativos sobre el clima y que a su vez sean costo-efectivas para el sector, mientras se logra un rendimiento térmico similar al de la espuma basada en formulaciones con HCFC-141b, el proyecto pueda contribuir a las obligaciones del país frente al Protocolo de Montreal, para la eliminación del consumo de los HCFC en el marco de la segunda etapa del HPMP.

El proyecto se realizó en estrecha colaboración con la empresa **Espumlátex S.A.**, una reconocida casa de sistemas de poliuretano local, equipada con instalaciones para la inyección de espuma de poliuretano y pruebas de laboratorio para el desempeño de las espumas. De igual manera, se realizó una prueba de campo con las formulaciones seleccionadas en una también reconocida empresa fabricante de paneles discontinuos.





CRONOGRAMA DE EJECUCIÓN DEL PROYECTO

Las actividades del proyecto iniciaron durante la semana del 30 de noviembre de 2016, luego de que se acordaran los arreglos administrativos entre el Gobierno de Colombia, la oficina local del PNUD y la empresa ESPUMLATEX S.A. El proyecto fue ejecutado por un equipo técnico conformado por la empresa Ingeniería de Refrigeración Industrial Rojas Hermanos S.A., ESPUMLATEX S.A., el Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, a través de la Unidad Técnica Ozono (UTO) y el PNUD. Las actividades que se llevaron a cabo se muestran en la siguiente línea de tiempo.

Figura 1.

Actividades desarrolladas durante el proyecto



Las actividades planteadas para el proyecto fueron realizadas en su totalidad y los resultados del proyecto fueron satisfactorios debido principalmente a la adecuada formulación del plan de trabajo, al seguimiento periódico realizado y al compromiso de cada una de las partes involucradas.

01/2018

Selección de las mejores formulaciones de costo / rendimiento para un ensayo industrial: Inyección de paneles discontinuos en la planta de Rojas Hermanos

02/2018

Presentación de los resultados finales y conclusiones en un seminario internacional

01/2018
04/2018

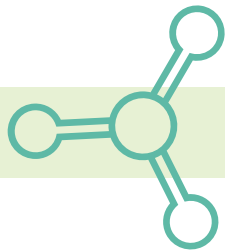
Preparación del Informe Final

06/2018

Aprobación del Informe Final

06/2018
12/2018

Divulgación de los resultados finales y conclusiones a nivel nacional



PARTE EXPERIMENTAL

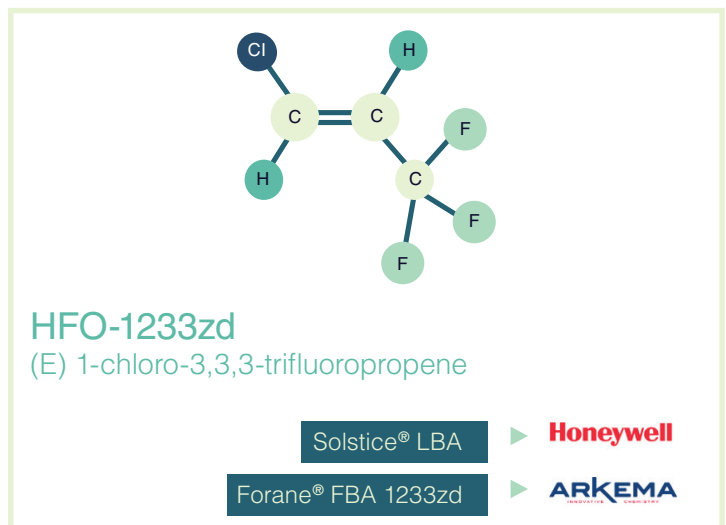
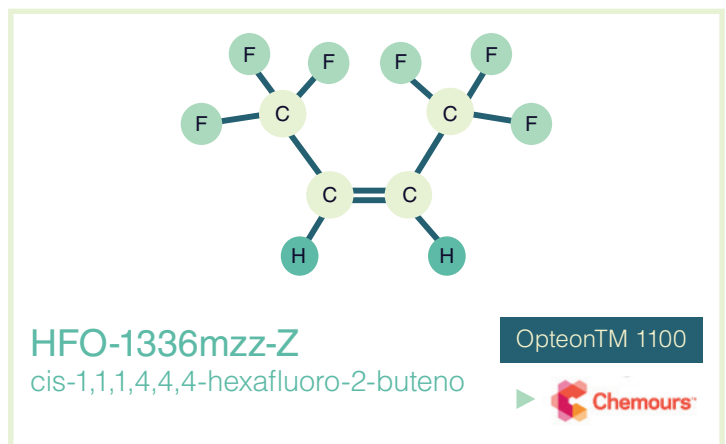
Diseño experimental

Cuando se repite un proceso o experimento específico en lo que son, en la medida de lo posible, las mismas condiciones, los resultados observados nunca son idénticos (Box & Hunter & Hunter, 2005). Esta afirmación es particularmente cierta en el campo de la espuma de poliuretano. Esta fluctuación que se produce de una repetición a otra se llama error experimental y se refiere a variaciones que son inevitables, como los errores humanos de medición, análisis y muestreo. La no consideración del error experimental puede llevar a conclusiones falsas sobre el efecto real de una variable independiente específica. En la línea de estos pensamientos y teniendo en cuenta que generalmente es más eficiente estimar los efectos de diferentes variables simultáneamente, se decidió aplicar para este proyecto la técnica de diseño estadístico de experimentos, comúnmente conocida como DOE.

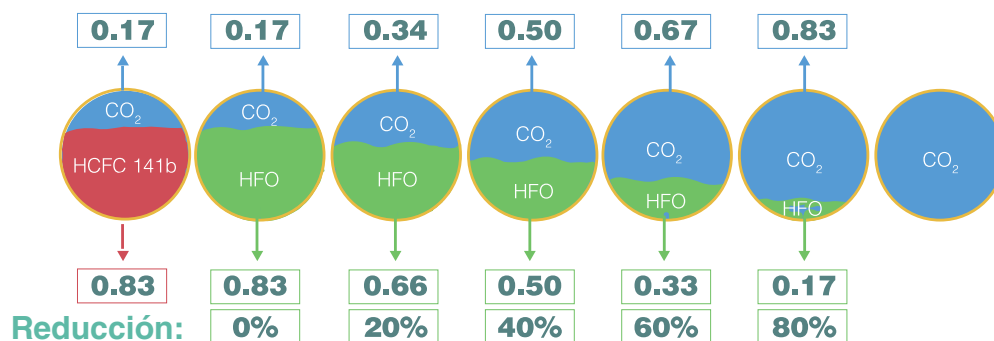
Para el proyecto, se planteó un diseño factorial completo de 2×5 y se realizaron réplicas genuinas en todos los puntos del diseño para obtener la mejor estimación de la varianza del error en toda la región experimental.

Tal como se muestra en la figura 2, se evaluaron dos (2) moléculas de HFO: el HFO-1336mzz-Z (Opteon 1100 de la compañía Chemours) y el HFO-1233zd (Solstice LBA de la compañía Honeywell). Adicionalmente, se evaluó por triplicado la formulación patrón soplada con HCFC-141b, la cual sirvió como estándar de comparación (con 0.83 de fracción molar dentro de las celdas de gas).

Figura 2.
Agentes de expansión evaluados



La relación HFO/CO₂ en la celda de la espuma se varió en seis (6) niveles, como fracción molar de gas en el polímero, sustituyendo la cantidad de HCFC-141b, así: 100%, 80%, 60%, 40%, 20% y 0%, tal como se ilustra en la figura 3.

Figura 3.Fracción molar de HCFC-141b/CO₂ y HFO/CO₂ en las celdas de gas

A manera de resumen, en la tabla 2 se presentan los factores (variables independientes) y los niveles considerados para el diseño experimental.

Tabla 2.
Diseño experimental factorial

Factores (variables independientes)	Niveles
Tipo de HFO	HFO-1336mzz(Z) HFO-1233zd(E)
Fracción molar de HFO dentro de las celdas de gas (porcentaje de reducción de HFO comparado con la formulación de HCFC-141b)	0.83 (0 %) 0.66 (20 %) 0.50 (40 %) 0.33 (60 %) 0.17 (80 %)

Las respuestas **(variables dependientes)** junto con los métodos de prueba que se utilizaron para su determinación se presentan en la tabla 3.

Tabla 3.
Respuestas y métodos de prueba

Propiedad	Método	Laboratorio de prueba
Reactividad en máquina	Visual	In-situ durante aplicación
Distribución de densidad	ASTM D-1622	Espumlátex
Factor K	ASTM C-518	Espumlátex
Resistencia a la compresión	ASTM D-1621	Espumlátex
Resistencia a la adhesión	ASTM D-1623	Espumlátex
Estabilidad dimensional	ASTM D-2126	Espumlátex
Envejecimiento (*)	Factor K	ASTM C-518
	Resistencia a la compresión	ASTM D-1621
Inflamabilidad	ASTM E-84	QAI Laboratories

(*) Para Factor K:
2 semanas, 4 semanas,
2 meses, 6 meses, 1 año y 2 años.
Para Resistencia a
la Compresión: 1 mes y 2 meses

Procedimientos para las pruebas en el laboratorio

- Estabilidad de la mezcla de polioli

Es conocido que algunos catalizadores basados en aminas que se usan actualmente en la industria pueden interactuar con los HFO, en particular los HCFC insaturados, lo que provoca un deterioro de la reactividad del sistema (tiempos de gel más largos). Por esta razón fue necesario evaluar la estabilidad del polioli completamente formulado, controlando la reactividad de la mezcla manual y determinando los tiempos de crema, gel y tacto libre a lo largo del tiempo.

Una vez aprobado el protocolo experimental, se procedió a seleccionar la formulación patrón soplada con HCFC-141b, la cual se caracterizó en el laboratorio (reactividad manual y densidad libre) y se calculó la fracción molar de cada gas (CO_2 y HCFC-141b) en la celda.

Con esta información se procedió a calcular las formulaciones de los respectivos HFO para lograr un tiempo de gel, una densidad libre y las fracciones molares de los gases en la celda, similares a las de la formulación patrón.

Al hacer esto, se encontró que al sustituir molarmente el HCFC-141b por los HFO no solo se obtenía una densidad libre menor que la de la fórmula patrón, sino que los catalizadores se desactivaban en menos de una semana, alargando el tiempo de gel por fuera de los rangos esperados; por esta razón, se recalcularon los niveles de HFO y agua y se empezaron a evaluar catalizadores que fueran estables por lo menos por un mes para poder iniciar las pruebas de inyección.

Con el paquete de catalizadores definidos se calcularon las demás fórmulas reduciendo las fracciones molares de HFO en la celda.

- Preparación de las muestras de espuma

Antes de iniciar la preparación de las muestras de espuma, se realizó una corrida preliminar con la fórmula patrón y se definieron los tiempos de desmolde, los cuales se fijaron en 6 y 8 minutos; para el tiempo de desmolde de 6 minutos se trabajó con los porcentajes de sobre-empaque de 6%, 10% y 14% y para el desmolde en 8 minutos se trabajó con sobre-empaques de 8%, 12% y 16%.

Para el proceso de inyección se siguió la metodología del Molde Brett, utilizando un Molde Brett de aluminio, de 5 cm x 20 cm x 200 cm y equipado con calentamiento. El primer paso consistió en verificar la reactividad de los sistemas en crecimiento libre, seguido a eso se buscó la densidad mínima de llenado (MFD, por sus iniciales en inglés), la cual se determinó realizando inyecciones en el molde hasta que la espuma llenó más del 90% de la longitud del molde; cuando esto se alcanzó, se repitió la inyección bajo las mismas condiciones para verificar el dato obtenido. Con el valor de MFD se procedió a calcular el nivel de sobre-empaque de 6% y así sucesivamente hasta inyectar los demás sobre-empaques definidos en el protocolo experimental. A lo largo del proceso, se determinó el nivel de expansión del molde para cada sobre-empaque con sus respectivos tiempos de desmolde. Al final, se repitió la inyección en crecimiento libre y se verificaron las condiciones de reactividad del sistema.

En las fotografías 1 y 2 se observa la prueba de inyección en el Molde Brett para determinar la densidad mínima de llenado y el procedimiento para realizar el desmolde de la espuma.



Fotografía 1.
Prueba de inyección en el Molde Brett para determinar MFD



Fotografía 2.
Desmolde de la espuma
del Molde Brett

Con las formulaciones definidas, se procedió a iniciar las pruebas de inyección en la máquina inyectora Cannon de alta presión, teniendo en cuenta las condiciones de proceso presentadas en la tabla 4.

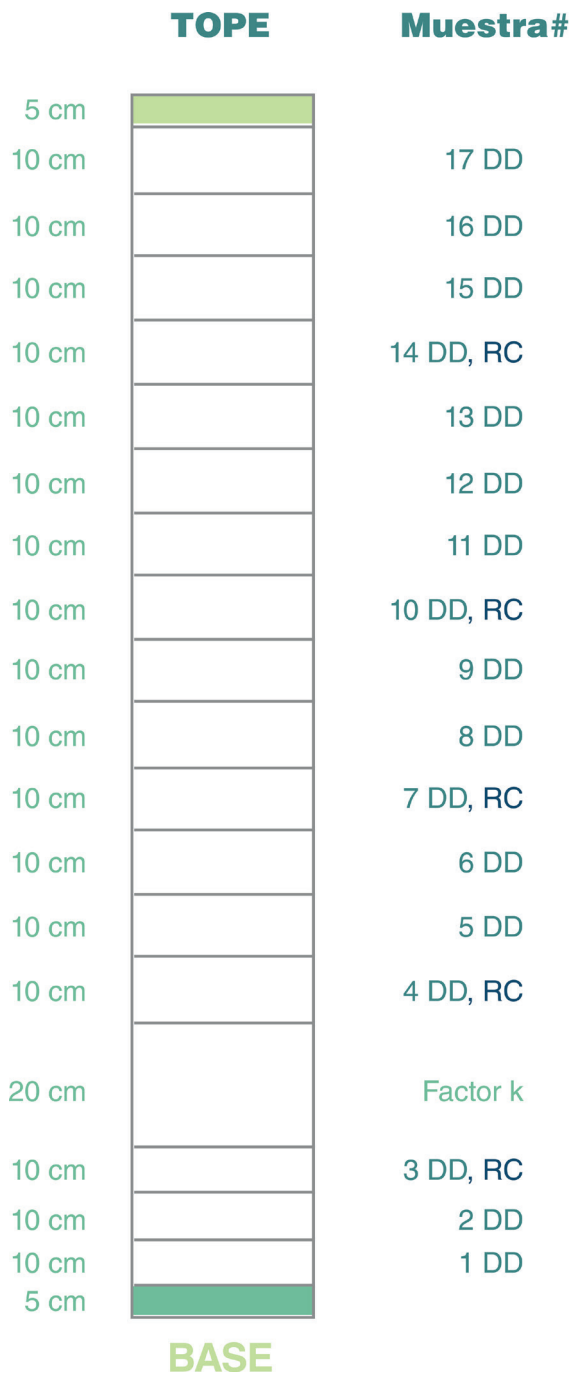
Tabla 4.
Condiciones de proceso para la inyección

Condición	Valor
Presión de inyección (Isocianato y Polioli), bar	150
Temperatura Isocianato, °C	21 +/- 0.5
Temperatura Polioli, °C	20 +/- 0.5
Caudal, g/s	200
Temperatura superficie del molde, °C	45

Las espumas obtenidas en las diferentes pruebas de inyección se analizaron 24 horas después, las probetas se cortaron con base en el esquema que aparece en la figura 4 y las propiedades evaluadas en las muestras de espuma obtenidas del molde Brett para cada una de las formulaciones, fueron las presentadas en la tabla 3.

Como condiciones fijas se consideraron: a) Reactividad, b) Densidad libre y c) Índice (Isocianato/Polioli). Adicionalmente a las propiedades ya mencionadas, se llevó a cabo un seguimiento a la estabilidad de las diferentes formulaciones por un periodo de 6 meses, evaluando su reactividad (tiempo de crema, tiempo de hilo, tiempo de tacto libre y densidad libre) a 23 +/- 1 °C.

Figura 4.
Esquema de corte de las muestras
obtenidas del molde Brett



DD: Distribución de densidad

Dimensiones 20 cm x 10 cm x 5 cm

RC: Resistencia a la Comprensión

Dimensiones 5 cm x 5 cm x 2,5 cm

Cortadas mínimo a 5 cm de cada lado

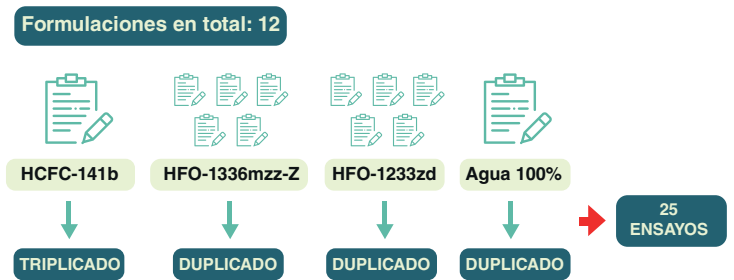
Factor k

Dimensiones: 20 cm x 20 cm x 2,5 cm

Cortadas a 1,2 cm de cada lado

En total se evaluaron 12 formulaciones: 10 formulaciones sopladas con HFO (por duplicado), una de 100% soplada con agua (por duplicado) y la de HCFC-141b (por triplicado) a diferentes momentos a lo largo del desarrollo del proyecto, lo que da un total de 25 ensayos, distribuidos tal como se ilustra en la figura 5.

Figura 5.
Formulaciones de espuma de
PU evaluadas

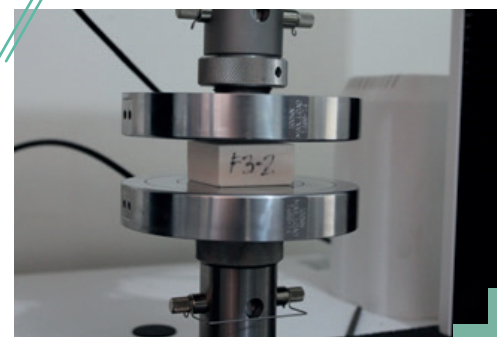


▪ **Análisis de laboratorio**

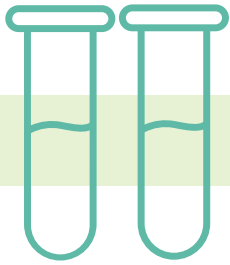
Las muestras de espuma fueron debidamente rotuladas, teniendo en cuenta la codificación acordada. En las fotografías 3 a 4 se observa la determinación de algunas de las propiedades en las muestras de espuma.



Fotografía 3.
Determinación de factor k



Fotografía 4.
Prueba de resistencia a la compresión



RESULTADOS A NIVEL DE LABORATORIO

Envejecimiento del polioli

Las formulaciones reducidas de HFO hasta el nivel del 60% se prepararon con catalizadores de amina convencionales: pentametil-dietilen triamina, N,N.dimetil ciclohexilamina, 1,3,5-tris (3-(dimetilamino) propilo) y N,N dimetiletanolamina. De los datos de la variación del tiempo de gel a lo largo del tiempo se observa una ligera desactivación del catalizador con sistemas basados en HFO. Sin embargo, los tiempos de gel más largos no tuvieron un efecto particular sobre la capacidad de procesamiento de la espuma y sus propiedades cuando los sistemas reducidos del 40 y 60% se ejecutaron a nivel industrial. Para la formulación de sistemas reducidos al 80%, se utilizaron catalizadores especiales (recomendados por uno de los proveedores de HFO) y se observó una mejor estabilidad de la mezcla (se realizarán pruebas en tiempos más prolongados). Este punto merece una mayor investigación y monitoreo durante la implementación de proyectos de inversión.

Propiedades físicas

En la **tabla 5**, se presenta el resumen de los **resultados obtenidos** a nivel de laboratorio de las propiedades mecánicas y térmicas de las muestras de espuma obtenidas con inyección a alta presión en el **molde Brett**.

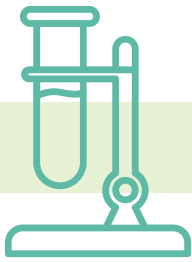


Tabla 5.
Resultados de laboratorio (propiedades mecánicas y térmicas),
inyección alta presión, molde Brett

Agente de Expansión	HCFC-141b	HFO-	
Fracción molar en la celda	0.83	0.82	0.66
Porcentaje en peso del agenteoplante en formulación (%)	12.89	13.41	9.81
Porcentaje de reducción del porcentaje en peso (%)			26.85
Reactividad en máquina			
Tiempos de crema/Hilo/Tacto Libre (s)	10/111/155	8/129/187	8/142/204
Densidad Libre de Crecimiento (kg/m ³)	20.1	19.7	20.6
Densidad Mínima de Llenado - MFD (kg/m³)	29.3	27.7	28.1
Densidad moldeada de la espuma (kg/m³), 16% sobreempaque	34.6	32.4	33.0
Factor K (mW/m.K)			
Inicial	21.51	22.31	23.05
2 semanas	22.94	23.06	23.53
1 mes	23.76	23.98	24.35
Resistencia a la compresión (kPa) a sobreempaque de 16%			
Resistencia a la compresión, inicial	107.6	102.7	108.5
Densidad de núcleo (kg/m ³) inicial	25.4	25.1	26.2
Resistencia a la compresión, inicial, ajustada a 32 kg/m ³	172.3	169.0	162.2
Resistencia a la compresión, 2 meses	105.8	98.1	106.6
Densidad de núcleo (kg/m ³), 2 meses	25.4	24.7	25.7
Resistencia a la compresión, 2 meses, ajustada a 32 kg/m ³	170.8	167.7	166.3
Estabilidad dimensional 70°C (%ΔV)			
1 día	1.02	-0.19	-1.52
1 semana	1.90	0.63	-0.35
2 semanas	2.47	1.05	0.38
Estabilidad dimensional -30°C (%ΔV)			
1 día	0.38	0.32	-0.13
1 semana	0.10	0.05	-0.19
2 semanas	0.11	-0.09	-0.23
Adhesión a metal (kPa)	166.03	169.35	198.15

1233zd(E)		HFO-1336mzz(Z)			
0.51	0.32	0.83	0.66	0.50	0.33
7.37	4.86	16.57	11.98	9.62	6.50
45.04	63.76		20.70	41.94	60.77
8/138/216	8/125/244	8/140/207	8/141/193	8/139/216	8/140/244
21.0	21.4	19.5	19.7	21.2	21.1
27.8	27.5	26.2	27.2	27.5	27.0
31.4	32.1	30.6	32.0	32.1	31.6
23.43	23.65	22.70	22.50	23.00	23.60
23.63	23.85	23.40	23.10	23.50	23.90
23.47	24.82	24.20	24.10	24.10	24.20
85.9	86.9	95.1	113.2	102.8	105.2
26.0	27.9	24.6	25.9	26.4	25.8
130.9	114.0	164.5	173.1	150.6	162.1
74.5	85.4	88.6	111.2	106.0	111.8
25.9	27.2	24.5	25.7	26.4	25.8
114.8	124.0	155.1	174.0	155.3	171.9
-2.41	-3.16	-0.64	-0.63	-2.94	-1.36
-1.32	-2.12	1.79	1.18	-1.47	-0.78
-0.25	-1.01	2.79	1.70	0.69	0.22
0.13	0.24	-1.23	-0.65	-0.58	-0.74
-0.05	-0.07	-0.26	-0.03	-0.23	-0.10
-0.12	-0.50	-0.29	0.04	-0.34	-0.47
236.1	216.5	155.95	215.5	151.95	148.7

*Todos los datos corresponden al promedio de duplicados genuinos, a excepción de los datos para HCFC-14b que corresponden al promedio de tres repeticiones genuinas.



ANÁLISIS DE RESULTADOS

(A NIVEL DE LABORATORIO)

Para evaluar la importancia estadística del impacto del agente sopla en las diferentes propiedades de la espuma, se desarrolló un análisis de varianza (ANOVA) para cada propiedad.

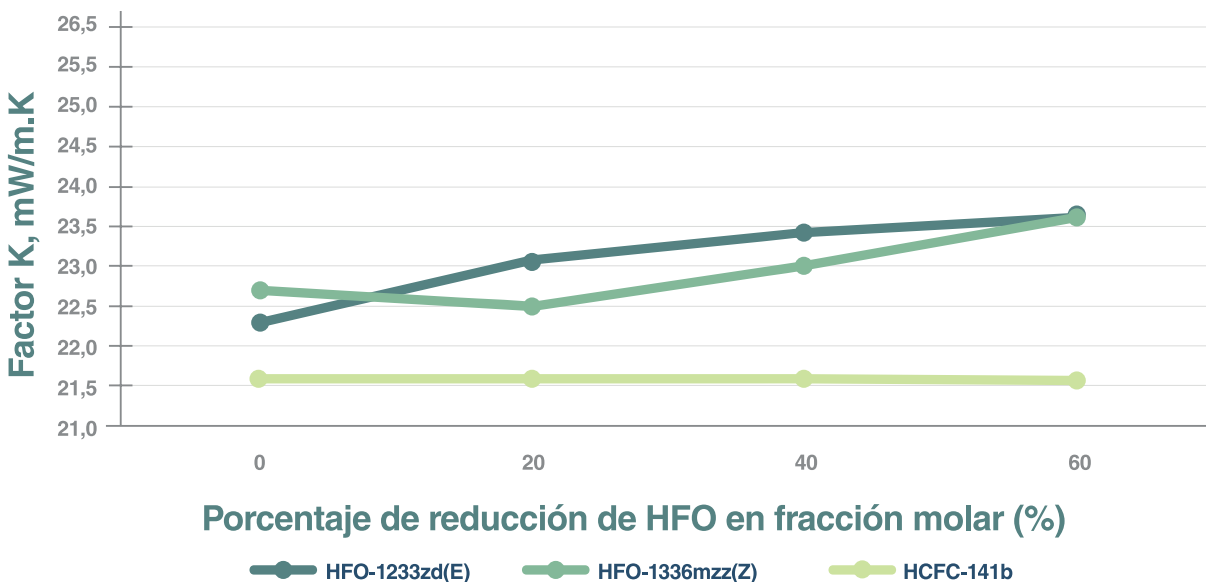
A continuación, y a manera de ejemplo, se presentará el análisis realizado para el factor K inicial. En la tabla 6 y en la figura 6, se muestran los resultados obtenidos de la medición del factor K inicial.

Tabla 6.
Factor K, 24 horas, mW/m²K

Porcentaje de reducción	HFO-1233zd(E)		HFO-1336mzz(Z)		PROMEDIO
0%	22.51	22.11	23.10	22.30	22.51
20%	22.85	23.25	22.60	22.40	22.78
40%	23.05	23.80	22.70	23.40	23.24
60%	23.60	23.69	23.40	23.80	23.62
PROMEDIO	23.11		22.96		
HCFC-141b estándar: 21.51					

Figura 6.

Factor K (inicial) vs. Porcentaje de reducción de HFO en fracción molar



La tabla 7 muestra los resultados de ANOVA para el factor K para 24 horas, de los cuales se concluye que la relación molar HFO/CO₂ tiene un efecto estadísticamente significativo sobre el factor K inicial de la espuma y que no se observaron diferencias significativas entre los dos tipos de HFO, HFO-1233zd (E) y HFO-1336mzz (Z).

Tabla 7.
ANOVA del factor K, 24 horas

Factor	Grados de Libertad	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	F	P(1)	
Tipo de agente soplante (A)	1	0.084	0.084	0.606	0.459	
Fracción molar (B)	3	2.939	0.980	7.058	0.012	
A*B	3	0.513	0.171	1.232	0.360	Significativo
Error puro	8	1.110	0.139			

(1) Probabilidad de error de Tipo I (rechazando la hipótesis nula cuando de hecho es verdadera).
Si $P < 0.05$ se considera que el efecto del factor es significativo.

Seguidamente, se procedió a comparar estadísticamente los datos del factor K de los sistemas reducidos con HFO (40 y 60%) con los obtenidos para el sistema con HCFC-141b. En las tablas 8 y 9 se presenta esta comparación entre los tres agentes de soplado, la cual permite concluir que existe una diferencia significativa en el factor K inicial entre el HCFC-141b y los dos tipos de HFO.

Tabla 8.
ANOVA del factor K inicial: HCFC-141b vs HFO-1336mzz (40%) vs HFO-1336mzz (60%)

Factor	Grados de Libertad	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	F	P	
Tipo de agente soplante	2	4.340	2.170	11.010	0.042	Significativo
Error puro	3	0.591	0.197			

Tabla 9.
ANOVA del factor K inicial: HCFC-141b vs HFO-1233zd (40%) vs HFO-1233zd (60%)

Factor	Grados de Libertad	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	F	P	
Tipo de agente soplante	2	5.120	2.560	13.910	0.030	Significativo
Error puro	3	0.552	0.184			

De manera similar al ejemplo presentado anteriormente, se realizó el análisis estadístico para las diferentes variables. Estos análisis se pueden consultar en el informe final del proyecto aprobado por el Comité Ejecutivo del Fondo Multilateral del Protocolo de Montreal (documento UNEP/OzL.Pro/ExCom/81/10).



PRUEBAS DE CAMPO (A NIVEL INDUSTRIAL)

Se realizaron las pruebas de campo de las formulaciones de HFO (HFO-1233zd(E) y HFO-1336mzz(Z)) a 40% de reducción y del patrón con la formulación tipo de HCFC-141b el día 20 de enero de 2018 en la planta de paneles discontinuos de la empresa INGENIERÍA DE REFRIGERACIÓN INDUSTRIAL ROJAS HERMANOS. Esta empresa cuenta con una máquina de inyección de alta presión y dos prensas tipo Manni, tal como se observa en la fotografía 5.



Fotografía 5.
Pruebas de campo realizadas en las instalaciones de la empresa
INGENIERÍA DE REFRIGERACIÓN INDUSTRIAL ROJAS HERMANOS S.A.

Asimismo, se realizaron las pruebas con los dos HFO a 60% de reducción y el patrón con HCFC 141b el día 27 de enero de 2018. Se inyectaron inicialmente de 2 a 5 paneles para determinar la densidad mínima de llenado para cada formulación y luego se inyectaron 3 paneles de 3 metros (3m x 1m x 0.05m) y 1 panel de 8 metros (3m x 1m x 0.05m, para la prueba de inflamabilidad) por cada formulación. Se observó buen comportamiento de las formulaciones con HFO durante las pruebas de campo.

Las condiciones de operación que se trabajaron en la línea de producción durante las pruebas de campo se presentan en la tabla 10.

Tabla 10.
Condiciones de operación de la línea de producción para las pruebas de campo

Características	Valor
Presión Polioliol, bar	130 +/- 10
Presión Isocianato, bar	130 +/- 10
Temperatura Polioliol, °C	19 +/- 2
Temperatura Isocianato, °C	20 +/- 2
Temperatura Molde, °C	39 +/- 1
Caudal, g/s	1300

Los resultados de las propiedades de la espuma, medidas 24 horas después de la inyección, se resumen en la tabla 11. De estos resultados se concluye que no se observaron diferencias entre los sistemas reducidos de 40 y 60% de HFO. Las formulaciones basadas en HFO proporcionaron una capacidad de flujo de la espuma superior (índice de flujo más bajo), resistencias a la compresión similares y valores de factor K, 3.8 y 7.2% más altos que los sistemas soplados con HCFC-141b.

Tabla 11.
Resultados iniciales de las propiedades mecánicas y térmicas de los paneles

Agente de Expansión	HFO 141b (1)	HFO-1233zd(E)		HCFC 141b (2)	HFO 1336mzz(Z)	
Fración molar de gas en la celda	0.83	0.50	0.33	0.83	0.50	0.33
Reactividad en máquina						
Tiempo de Crema/Gel/Tacto Libre (s)	17/119/149	8/121/184	8/112/167	13/115/151	7/133/228	7/106/177
Densidad en Crecimiento Libre (kg/m ³)	18.7	19.8	21.7	18.9	19.3	22.4
Densidad Mínima de Llenado (kg/m ³)	26.9	24.8	26.2	26.4	24.3	26.0
Índice de Flujo	1.44	1.25	1.21	1.39	1.26	1.16
Densidad Moldeada (kg/m ³)	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
Tiempo de Desmolde (minutos)	22	22	22	22	22	22
Factor K (mW/m.K)	20.62	22.17	21.90	20.59	21.97	22.26
Resistencia a la Compresión (kPa)	168.2	169.3	156.7	160.8	172.9	171.9
Estabilidad Dimensional, 70°C (% ΔV), 24 horas	0.91	-0.68	-1.15	1.11	-0.18	-1.02
Estabilidad Dimensional, -30°C (% ΔV), 24 horas	-0.06	-0.26	0.22	0.25	-0.19	0.13

(1) (2): Réplicas en 2 diferentes días



COSTOS DE SISTEMAS DE POLIURETANO BASADOS EN HFO

Se realizaron los análisis de costos de los sistemas de poliuretano basados en HFO para 0%, 20%, 40% y 60% de reducción del contenido del agente soplante, para cada una de las dos moléculas de HFO evaluadas.

Costo incremental de capital

En comparación con el HCFC-141b, no se requirió capital adicional para la preparación y prueba, a nivel de laboratorio e industrial, de las formulaciones de HFO. El HFO 1233zd (E) y el HFO 1336mzz (Z) tienen puntos de ebullición de 19 y 33 °C, respectivamente, y los ensayos se realizaron en Bogotá a una temperatura ambiente que oscila entre 10 y 20 °C. En climas más cálidos puede ser necesario con el HFO 1233zd (E) enfriar durante el día el almacenamiento de polioliol formulado y el tanque de polioliol a 20-25°C para evitar la acumulación excesiva de presión.

También se debe tener en cuenta que todos los moldes utilizados durante las pruebas estaban equipados con sistemas de calefacción y controles de temperatura asociados (39 y 45°C). Esta es una condición crítica para garantizar un buen desempeño con formulaciones reducidas de sistemas de PU basadas en HFO.



Costo incremental de operación

Se calcularon los costos de formulación desagregados de los sistemas reducidos de HFO en comparación con la formulación basada en HCFC-141b. Las diferentes mezclas de polioles (azúcar/glicerina, glicerina y amina) utilizadas para formular los sistemas de PU tuvieron un costo similar, el cual oscila entre US\$2.14 y US\$2.16 por kg. La única excepción fue la formulación basada en HFO-1233zd (E) con una reducción del 60% que requirió la introducción de un polirol especial relativamente costoso. De manera similar se trabajó con los paquetes de aditivos (catalizadores, surfactante de silicona, retardantes de llama) cuyos costos por kilogramo variaron entre US\$1.47 y US\$1.61.

La reducción de la fracción molar de HFO en las celdas de gas hizo posible una disminución significativa del costo de los sistemas basados en HFO. En el caso del HFO-1336mzz (Z), en comparación con el costo de un sistema de HFO no reducido, una reducción del 60% representó una disminución del costo de la formulación cercana al 31,45%. En el caso del HFO-1233zd (E), al pasar de una fracción molar de 0,82 (reducción del 0%) a 0,32 (reducción del 60%), el costo del sistema se redujo en un 19%.

Se realizó el cálculo comparativo de los costos de las formulaciones de los dos HFO y la formulación estándar de HCFC-141b, el cual se resume en la tabla 12.

Tabla 12.
Análisis de costos de los sistemas de PU con HFO

Agente de Expansión	HCFC-141b	HFO-1233zd(E)				HFO-1336mzz(Z)			
Fracción molar en la celda	0.83	0.82	0.66	0.51	0.32	0.83	0.66	0.50	0.33
Porcentaje en peso del agente soplaente en formulación (%)	12.89	13.41	9.81	7.37	4.86	16.57	11.98	9.62	6.50
Porcentaje de reducción del porcentaje en peso (%)			26.85	45.04	63.76		27.70	41.94	60.77
Costo del sistema USD/kg	2.73	3.91	3.59	3.32	3.18	5.52	4.75	4.32	3.78
% incremento sobre HCFC-141b		43.5	31.7	21.7	16.4	100.5	71.9	54.6	33.2



CONCLUSIONES

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos y su respectivo análisis, se pueden señalar las siguientes conclusiones:

- ✓ En el marco de este proyecto demostrativo financiado por el Fondo Multilateral del Protocolo de Montreal, fue posible desarrollar formulaciones basadas en HFO con una reducción de agente soplante de 61 a 64% en peso, equivalentes a una reducción de HFO en la fracción molar de la celda del 60%.
- ✓ En comparación con el HCFC-141b, las formulaciones reducidas de HFO mostraron:

Mejor fluidez de la espuma representada por un menor índice de flujo (relación entre la densidad libre y la mínima de llenado).

Conductividad térmica inicial de la espuma superior en un 7% en laboratorio (molde Brett). Este valor fue reproducido en planta.

Similares valores de conductividad térmica de la espuma, medidos un mes después de la inyección.

Valores comparables de resistencia a la compresión, estabilidad dimensional y adhesión al metal, tanto en laboratorio como en planta.

- ✓ No hubo diferencia significativa -desde la Estadística- en el desempeño de los dos tipos de HFO: 1233zd(E) y 1336mzz(Z).
- ✓ Considerando que la tecnología para espumas de poliuretano basada en HFO no es inflamable, no destruye la capa de ozono (0 PAO) y es de bajo potencial de calentamiento global (PCG < 2), se confirmó que comparado con el HCFC-141b, la tecnología basada en HFO no conlleva ningún peligro adicional en cuanto a impacto ambiental, seguridad e higiene industrial.

- ✓ El manejo y procesabilidad en planta de las formulaciones reducidas con HFO fue similar al HCFC-141b. Sin embargo, en climas cálidos los sistemas basados en HFO-1233zd(E) requerirán de un almacenamiento acondicionado de baja/media temperatura.
- ✓ Con respecto al costo incremental de capital de la tecnología de espumas basada en HFO, es importante señalar que en climas más cálidos puede ser necesario con el HFO-1233zd(E) enfriar el almacenamiento de polioli formulado y el tanque de alimentación diario de polioli formulado a 20 -25°C para evitar la excesiva acumulación de presión. Además, es importante tener en cuenta que, para paneles discontinuos y otras aplicaciones de espuma rígida, los moldes deben estar equipados con sistemas de calefacción y controles de temperatura asociados para garantizar un buen rendimiento con formulaciones de PU con HFO reducido. Los costos relacionados con estos equipos deben ser considerados.
- ✓ Gracias a la tecnología de formulación fue posible reducir significativamente los costos de los sistemas basados en HFO. Actualmente los sistemas reducidos con HFO tienen costos superiores al HCFC-141b en 16.4 y 33.2 % con una tendencia favorable a futuro.
- ✓ Finalmente, es importante tener en cuenta que, a pesar de los resultados positivos de este proyecto, se requieren ensayos adicionales que tengan en cuenta las diferentes condiciones (clima, equipo de inyección, etc.) típicas del universo de las pequeñas y medianas empresas del sector de espumas de poliuretano y el mayor costo de los catalizadores especiales de composición patentada que pueden ser necesarios.

Es importante señalar que los resultados de este proyecto podrán ser considerados no sólo para el subsector de paneles discontinuos, sino también en otras aplicaciones del sector de espumas de poliuretano en Colombia y en otros países Artículo 5.



PRESENTACIÓN DE LOS RESULTADOS DEL PROYECTO

Talleres

En un primer momento, se presentaron los avances del proyecto en el I Congreso internacional sobre la gestión integral de SAO y su contribución a la estabilidad climática realizado en el año 2017. Como parte de la agenda académica del Congreso, llevado a cabo del 27 al 29 de septiembre en el Centro de Convenciones AR en Bogotá, se programó un bloque temático para el sector de espumas de poliuretano en la mañana del día 29, en el cual se presentaron los avances en la ejecución del proyecto demostrativo de Colombia para el uso de HFO en la fabricación de paneles discontinuos.

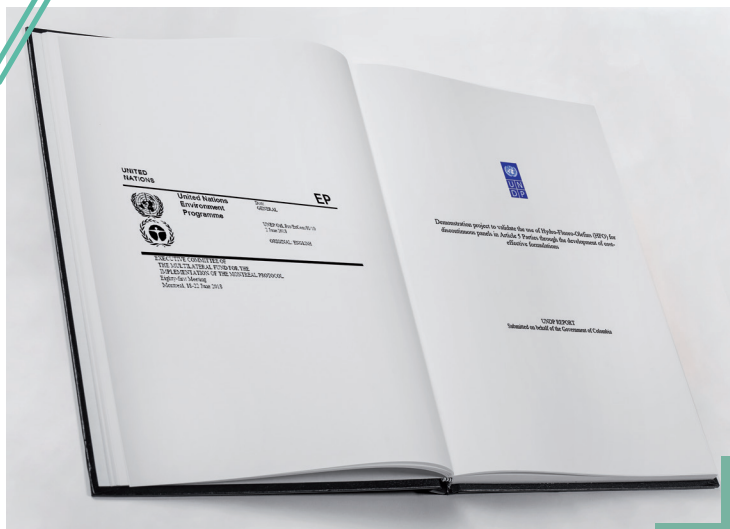
Para este bloque temático de espumas de poliuretano se contó con la asistencia de los representantes de las casas de sistemas de poliuretano nacionales y multinacionales, quienes se mostraron muy interesados en los resultados finales del proyecto.

Posteriormente, el taller de presentación de los resultados finales del proyecto y las conclusiones y recomendaciones, se llevó a cabo en la ciudad de Bogotá, durante los días 05 y 06 de febrero de 2018. El taller estuvo dividido en dos partes: una sesión teórica durante el día 05 y una visita a las instalaciones del Laboratorio de Investigación y Desarrollo de la empresa ESPUMLÁTEX S.A. para el día 06. El día 05 de febrero asistieron 78 personas, de las cuales 17 eran delegados de las oficinas nacionales de ozono de los países de la región, mientras que el día 06 de febrero asistieron 65 personas a las presentaciones y visita al laboratorio de Investigación y Desarrollo de la empresa ESPUMLÁTEX S.A.

Adicionalmente, se programó la realización de un taller de presentación de los resultados del proyecto a las casas de sistemas nacionales como punto de partida para los proyectos sombrija aprobados en el marco del HPMP II etapa. Este taller se llevó a cabo en la ciudad de Bogotá, el día 25 de mayo de 2018.



Fotografía 6.
Avances del proyecto en el I Congreso
Internacional sobre la Gestión Integral de SAO
y su Contribución a la Estabilidad Climática - 2017



Informes

Durante el año 2018, se concluyó el análisis estadístico de los resultados del proyecto, se realizó el cálculo de los costos de los sistemas desarrollados con base en HFO y se formularon las conclusiones y recomendaciones del informe del proyecto, con el apoyo del consultor internacional del PNUD, ingeniero Miguel Quintero.

Posteriormente, la última versión del informe final del proyecto fue remitida a la Secretaría del Fondo Multilateral del Protocolo de Montreal para revisión y presentación ante la Reunión 81 del Comité Ejecutivo del Fondo, realizada durante la semana del 18 al 22 de junio de 2018. El informe fue aprobado mediante la Decisión 81/19, recibiendo reconocimiento por el valioso aporte a la evaluación del uso de HFO como alternativa de bajo impacto en el clima para la eliminación del uso de HCFC-141b en las pequeñas y medianas empresas del sector de espumas de poliuretano.

PRESIDENTE DE LA REPÚBLICA
Iván Duque Márquez

VICEMINISTRA DE AMBIENTE Y
DESARROLLO SOSTENIBLE
María Claudia García Dávila

DIRECTOR DE ASUNTOS AMBIENTALES
SECTORIAL Y URBANA
Alex José Saer Saker

UNIDAD TÉCNICA OZONO -
UTO COORDINADORA NACIONAL
Leydy María Suárez Orozco

EQUIPO TÉCNICO
Nidia Mercedes Pabón Tello
Hilda Cristina Mariaca Orozco
Angélica Nataly Antolínez Esquivel
Xiomara Ibeth Stavro Tirado
Edwin Mauricio Dickson Barrera
Camilo Andrés León Redondo
Gabriel Felipe Martínez Romero
María Carolina Vélez Rincón
Paola Andrea Torres Ulloa

EQUIPO ADMINISTRATIVO
Myriam Cristina Jiménez Moreno
Oscar Mauricio Jaimes González

COMUNICACIONES
Luisa Fernanda López Arias

DISEÑO
Brújula Comunicaciones

PROGRAMA DE LAS NACIONES UNIDAS
PARA EL DESARROLLO – PNUD
COORDINADOR RESIDENTE
Martín Santiago Herrera

DIRECTOR DE PAÍS PNUD-COLOMBIA
Pablo Ruiz Hiebra

UNIDAD TÉCNICA OZONO
Carrera 13 No. 37-38
Teléfono: 3323400
www.minambiente.gov.co

ISSN: 2382- 4107

