

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 562 955**

51 Int. Cl.:

C09K 5/04 (2006.01)

F25B 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.08.2010 E 10762991 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.01.2016 EP 2475736**

54 Título: **Fluido de transferencia de calor para reemplazar R-410A**

30 Prioridad:

11.09.2009 FR 0956245

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

09.03.2016

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR**

72 Inventor/es:

RACHED, WISSAM

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 562 955 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Fluido de transferencia de calor para reemplazar R-410A

5 La presente invención se refiere al uso de composiciones ternarias de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno como fluidos de transferencia de calor para reemplazar R-410A.

10 Los problemas planteados por las sustancias que agotan la capa de ozono atmosférica (PAO: potencial de agotamiento del ozono) se trataron en Montreal, en el que se firmó el protocolo que imponía una reducción en la producción y el uso de clorofluorocarbonos (CFC). Este protocolo ha sido objeto de enmiendas que han requerido que se abandonen los CFC y ha ampliado la regulación a otros productos, uno de ellos los hidroclorofluorocarbonos (HCFC).

15 La industria de la refrigeración y de la producción de aire acondicionado ha realizado una fuerte inversión en la sustitución de estos fluidos refrigerantes y por consiguiente se han comercializado los hidrofluorocarbonos (HFC).

Los (hidro)clorofluorocarburos utilizados como agentes de expansión o disolventes también se han reemplazado con HFC.

20 En la industria automotriz, los sistemas de climatización de vehículos comercializados en numerosos países han pasado de un fluido refrigerante con clorofluorocarbono (CFC-12) a uno con hidrofluorocarbono (1,1,1,2-tetrafluoroetano: HFC-134a), menos dañino para la capa de ozono. Sin embargo, a tenor de los objetivos fijados por el protocolo de Kioto, se considera que el HFC-134a (PCG = 1300) presenta un potencial de calentamiento global elevado. La contribución al efecto invernadero de un fluido se cuantifica mediante un criterio, el PCG (Potencial de Calentamiento Global) que sintetiza el potencial de calentamiento estableciendo un valor de referencia de 1 para el dióxido de carbono.

25 El dióxido de carbono al no ser tóxico, ni inflamable y teniendo un PCG muy bajo, se ha propuesto como fluido refrigerante en los sistemas de climatización para reemplazar HFC-134a. No obstante, el empleo de dióxido de carbono presenta varias desventajas, relacionadas en particular con la presión muy elevada en su aplicación como fluido refrigerante en los dispositivos y tecnologías existentes.

30 Es más, la mezcla de R-410A que consiste en 50 % en peso de pentafluoroetano, 50 % en peso de HFC-134a se utiliza ampliamente como fluido refrigerante en el aire acondicionado estacionario. Sin embargo, esta mezcla presenta un PCG de 2100.

35 El documento JP4110388 describe el uso de hidrofluoropropenos de fórmula $C_3H_mF_n$, con m, n representando un número entero comprendido entre 1 y 5 inclusive y $m + n = 6$, como fluidos de transferencia de calor, en particular, tetrafluoropropeno y trifluoropropeno.

40 El documento WO2004/037913 desvela el uso de composiciones que comprenden al menos un fluoroalqueno con tres o cuatro átomos de carbono, en particular, pentafluoropropeno y tetrafluoropropeno, preferentemente con un PCG como máximo de 150, como fluidos de transferencia de calor.

45 El documento WO 2005/105947 enseña la adición a tetrafluoropropeno, preferentemente 1,3,3,3-tetrafluoropropeno, de un coagente de expansión, tal como difluorometano, pentafluoroetano, tetrafluoroetano, difluoroetano, heptafluoropropano, hexafluoropropano, pentafluoropropano, pentafluorobutano, agua y dióxido de carbono.

50 El documento WO 2006/094303 desvela una composición azeotrópica que contiene 7,4 % en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf) y 92,6 % en peso de difluorometano (HFC-32). El presente documento desvela asimismo una composición azeotrópica que contiene 91 % en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y 9 % en peso de difluoroetano (HFC-152a).

55 Un intercambiador de calor es un dispositivo que permite transferir energía térmica de un fluido a otro sin mezclarlos. El flujo térmico atraviesa la superficie de intercambio entre los fluidos. La mayoría de las veces este método se utiliza para enfriar o calentar un líquido o un gas que no puede enfriarse o calentarse directamente.

60 En los sistemas por compresión, el intercambio térmico entre el fluido refrigerante y las fuentes de calor se lleva a cabo mediante fluidos caloportadores. Estos fluidos refrigerantes se encuentran en estado gaseoso (aire en el aire acondicionado y refrigeración de expansión directa), líquido (agua en las bombas de calor domésticas, agua glicolada) o bifásico.

65 El documento US2008/314073 describe un sistema de transferencia de calor que comprende un compresor, un condensador, un descompresor, un evaporador y un dispositivo en el interior del circuito cerrado para medir la presión interna del sistema. Se desvela además un método de detección de fugas de las composiciones de

transferencia de calor, que incluyen, por ejemplo, fluoroolefinas en un sistema de transferencia de calor en un circuito cerrado.

Existen diferentes modos de transferencia:

- 5
- los dos fluidos se disponen en paralelo y se desplazan en la misma dirección: modo en co-corriente (antimetódico);
 - los dos fluidos se disponen en paralelo pero se desplazan en dirección opuesta: modo en contracorriente (metódico);
 - 10 - los dos fluidos se posicionan perpendicularmente: modo en corriente cruzada. La corriente cruzada puede tener una tendencia en co-corriente o en contracorriente;
 - uno de los dos fluidos realiza medio giro en un conducto mayor, el segundo fluido pasa. Esta configuración es similar a un intercambiador en co-corriente hasta la mitad del recorrido, y para la otra mitad a un intercambiador en contracorriente: modo en cabeza de alfiler.

15 El solicitante ha descubierto en la actualidad que las composiciones ternarias de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, 1,1-difluoroetano y difluorometano son particularmente útiles como fluidos de transferencia de calor.

20 Estas composiciones tienen al mismo tiempo un PAO nulo y un PCG inferior a los fluidos de transferencia de calor existentes, tales como R-410A.

Además, sus rendimientos (CR: coeficiente de rendimiento definido como la potencia útil suministrada por el sistema sobre la potencia proporcionada o consumida por el sistema) son superiores al de los fluidos de transferencia de calor existentes, tales como R-410A.

25 Las composiciones utilizadas como fluido de transferencia de calor en la presente invención presentan una temperatura crítica superior a 87 °C (la temperatura crítica de R410A es 70,5 °C). Estas composiciones pueden utilizarse en bombas de calor para proporcionar calor a temperaturas de hasta 65 °C pero también a temperaturas superiores de hasta 87 °C (no puede utilizarse el intervalo de temperatura o R-410A).

30 Las composiciones utilizadas como fluido de transferencia de calor en la presente invención presentan temperaturas a la salida del compresor similares a los valores obtenidos por R-410A. Las presiones del condensador son inferiores a las presiones del R-410A y los índices de compresión también son inferiores. Dichas composiciones pueden utilizar la misma tecnología de compresores utilizada por R-410A.

35 Las composiciones utilizadas como fluido de transferencia de calor en la presente invención presentan densidades de vapor de saturación inferiores a la densidad de vapor saturado de R-410A. Los datos de capacidad volumétrica de estas composiciones son equivalentes a la capacidad volumétrica de R-410A (entre 91 y 95 %). Debido a estas propiedades, dichas composiciones operan con diámetros inferiores de tuberías y por lo tanto, menos pérdida de presión en las tuberías de vapor, lo cual aumenta el rendimiento de las instalaciones.

40 Estas composiciones se encuentran preferentemente en sistemas de refrigeración por compresión con intercambiadores que operan en modo contracorriente o en modo corriente cruzada con tendencia en contracorriente.

45 Por consiguiente, estas composiciones pueden utilizarse como fluido de transferencia de calor en bombas de calor, opcionalmente reversible, en aire acondicionado y en la refrigeración a baja y media temperatura aplicada en sistemas por compresión con intercambiadores en modo contracorriente o en modo corriente cruzada con tendencia en contracorriente. Por lo tanto, la presente invención se refiere al uso de composiciones ternarias de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, 1,1-difluoroetano y difluorometano como fluidos de transferencia de calor en los sistemas de refrigeración para reemplazar la mezcla R-410A.

50 Preferentemente, estas composiciones se utilizan en sistemas de refrigeración por compresión con intercambiadores que operan en modo contracorriente o en modo corriente cruzada con tendencia en contracorriente.

55 Preferentemente, las composiciones utilizadas en la presente invención contienen esencialmente 5 a 83 % en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, 2 a 50 % en peso de 1,1-difluoroetano y 15 a 75 % en peso de difluorometano.

60 Ventajosamente, las composiciones utilizadas contienen esencialmente 5 a 63 % en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, 2 a 25 % en peso de difluoroetano y 35 a 70 % en peso de difluorometano.

Las composiciones particularmente preferentes contienen esencialmente 40 a 58 % en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, 40 a 50 % en peso de difluorometano y 2 a 10 % en peso de 1,1-difluoroetano.

65 Las composiciones utilizadas en la presente invención pueden estabilizarse. El estabilizador representa preferentemente a lo sumo 5 % en peso con respecto a la composición total.

Como estabilizadores, pueden citarse nitrometano, ácido ascórbico, ácido tereftálico, azoles, tales como tolitriazol o benzotriazol, compuestos fenólicos, tales como tocoferol, hidroquinona, t-butil hidroquinona, 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, epóxidos (alquilo opcionalmente fluorado o perfluorado o alqueno o aromático), tales como n-butil glicidil éter, hexanodiol diglicidil éter, alil glicidil éter, butilfenilglicidil éter, fosfitos, fosfatos, fosfonatos, tioles y lactonas.

5 Otro objeto de la presente invención se refiere a un método de transferencia de calor, en el que se utilizan composiciones ternarias de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, 1,1-difluoroetano y difluorometano mencionadas previamente como fluidos de transferencia de calor en sistemas de refrigeración para reemplazar la mezcla R-410A.

10 Preferentemente, el método se aplica en sistemas de refrigeración por compresión con intercambiadores que operan en modo contracorriente o en modo corriente cruzada con tendencia en contracorriente.

El método según la presente invención puede aplicarse en presencia de lubricantes, tales como aceite mineral, alquilbenceno, polialquilenglicol y éter de polivinilo.

15 Las composiciones utilizadas en la presente invención son adecuadas para reemplazar R-410A en la refrigeración, aire acondicionado y bombas de calor con las instalaciones actuales.

20 PARTE EXPERIMENTAL

Instrumentos de cálculo

La ecuación de RK-Soave se utiliza para densidades, entalpías, entropías y datos del equilibrio líquido-vapor de las mezclas. El uso de esta ecuación requiere el conocimiento de las propiedades de los componentes puros utilizados en las mezclas en cuestión y también los coeficientes de interacción para cada binario.

Los datos requeridos para cada componente puro son:

30 Temperatura de ebullición, temperatura y presión críticas, curva de presión en función de la temperatura a partir del punto de ebullición al punto crítico, densidades de líquido saturado y vapor saturado en función de la temperatura.

HFC-32, HFC-152a:

35 Los datos de estos productos se publican en *ASHRAE Handbook* 2005 capítulo 20, y se disponen asimismo en Refrop (software desarrollado por NIST para calcular las propiedades de los fluidos refrigerantes).

HFO-1234yf:

40 Los datos de la curva temperatura-presión de HFO-1234y se miden por el método estático. La temperatura y la presión críticas se miden por un calorímetro C80 disponible en Setaram. Las densidades, saturación en función de la temperatura, se miden por la tecnología de densímetro de tubo vibrante desarrollada por los laboratorios de la Escuela de Minas de París.

Coefficiente de interacción binaria

La ecuación de RK-Soave utiliza coeficientes de interacción binaria para representar el comportamiento de los productos en las mezclas. Los coeficientes se calculan en función de los datos experimentales del equilibrio líquido-vapor.

50 La técnica utilizada para las mediciones del equilibrio líquido-vapor es el método de celda estática analítica. La celda de equilibrio comprende un tubo de zafiro y se equipa con dos dispositivos de muestreo ROLSITM electromagnéticos. Se sumerge en un criotermostato de baño (HUBER HS40). Se utiliza una agitación magnética ejercida por un campo giratorio a velocidad variable para acelerar la obtención del equilibrio. El análisis de las muestras se lleva a cabo por cromatografía (HP5890 seriesII) en fase gaseosa utilizando un catarómetro (TCD).

HFC-32/HFO-1234yf, HFC-152a/HFO-1234yf:

60 Las mediciones del equilibrio líquido-vapor en el binario HFC-32/HFO-1234yf se llevan a cabo en las siguientes isoterms: -10 °C, 30 °C y 70 °C.

Las mediciones del equilibrio líquido-vapor en el binario HFC-152a/HFO-1234yf se llevan a cabo en las siguientes isoterms: 10 °C.

65 HFC-32/HFO-152a:

ES 2 562 955 T3

Los datos del equilibrio líquido-vapor para el binario HFC-152a/HFC-32 se disponen en Refprop. Se utilizan dos isotermas (-20 °C y 20 °C) y dos isobaras (1 bar y 25 bar) para calcular los coeficientes de interacción para este binario.

5 Sistema por compresión

Se considera un sistema por compresión equipado con un evaporador y un condensador en contracorriente, un compresor de tornillo y un descompresor.

10 El sistema opera con 15 °C de sobrecalentamiento y 5 °C en enfriamiento. La diferencia de temperatura mínima entre el fluido secundario y el fluido refrigerante se considera en el orden de 5 °C.

El rendimiento isoentrópico de los compresores es una función del índice de compresión. Este rendimiento se calcula utilizando la siguiente ecuación:

$$15 \quad \eta_{isoen} = a - b(\tau - c)^2 - \frac{d}{\tau - e} \quad (1)$$

Para un compresor de tornillo, las constantes a, b, c, d y e de la ecuación (1) del rendimiento isoentrópico se calculan según los datos tipo publicados en el manual "*Handbook of air conditioning and refrigeration*, página 11.52".

20 El % de CAP es el porcentaje de la relación de la capacidad volumétrica proporcionada por cada producto en la capacidad de R-410A.

25 El coeficiente de rendimiento (CR) se define como la potencia útil suministrada por el sistema en la potencia proporcionada o consumida por el sistema.

El coeficiente de rendimiento de Lorenz (CRLorenz) es un coeficiente de referencia del rendimiento. Es una función de la temperatura y se utiliza para comparar los CR de diferentes fluidos.

30 El coeficiente de rendimiento de Lorenz se define de la siguiente manera:

(Las temperaturas T están en cursiva)

$$T_{media}^{condensador} = T_{entrada}^{condensador} - T_{salida}^{condensador} \quad (2)$$

$$T_{media}^{evaporador} = T_{salida}^{evaporador} - T_{entrada}^{evaporador} \quad (3)$$

35 CR de Lorenz en el caso del aire acondicionado y refrigeración:

$$CR_{lorenz} = \frac{T_{media}^{evaporador}}{T_{media}^{condensador} - T_{media}^{evaporador}} \quad (4)$$

40 CR de Lorenz en el caso de la calefacción:

$$CR_{lorenz} = \frac{T_{media}^{condensador}}{T_{media}^{condensador} - T_{media}^{evaporador}} \quad (5)$$

45 Para cada composición, el coeficiente de rendimiento del ciclo de Lorenz se calcula en función de las temperaturas correspondientes.

El % CR/CRLorenz es la relación de CR del sistema en relación al CR del ciclo de Lorenz correspondiente.

Resultados del modo refrigeración o aire acondicionado

5 En el modo refrigeración, el sistema por compresión opera entre una temperatura de entrada del fluido refrigerante al evaporador de -5 °C y una temperatura de entrada del fluido refrigerante al condensador de 50 °C. El sistema proporciona frío a 0 °C.

10 El rendimiento de las composiciones según la invención en las condiciones de funcionamiento de refrigeración se indica en la Tabla 1. Los valores de los componentes (HFO-1234yf, HFC-32, HFC-152a) para cada composición se indican en porcentaje en peso.

Tabla 1

			Temp. salida evap (°C)	Temp. salida comp (°C)	T salida cond (°C)	evap P (bar)	cond P (bar)	índice (p/p)	Desviación	rendimiento comp	% CAP	% CR/CRlorenz
R410A			-5	101	50	6,8	30,6	4,5	0,07	79,6	100	50,4
HFO-1234yf	HFC-32	HFC-152a										
50	45	5	-1	95	45	5,6	23,3	4,2	4,00	80,5	92	55,9
45	50	5	-2	99	46	5,7	24,4	4,2	3,48	80,3	95	55,4
45	45	10	-1	97	45	5,4	22,8	4,2	4,26	80,4	92	56,5
40	50	10	-1	100	46	5,6	23,9	4,3	3,87	80,2	95	56,1

Resultados modo calefacción

15 En el modo calefacción, el sistema por compresión opera entre una temperatura de entrada del fluido refrigerante al evaporador de -5 °C y una temperatura de entrada del fluido refrigerante al condensador de 50 °C. El sistema proporciona calor a 45 °C.

20 El rendimiento de las composiciones según la invención en las condiciones de funcionamiento en modo calefacción se indica en la Tabla 2. Los valores de los componentes (HFO-1234yf, HFC-32, HFC-152a) para cada composición se indican en porcentaje en peso.

Tabla 2

			Temp. salida evap (°C)	Temp. salida comp (°C)	T salida cond (°C)	evap P (bar)	cond P (bar)	índice (p/p)	Desviación	rendimiento comp	% CAP	% CR/CRlorenz
R410A			-5	101	50	6,8	30,6	4,5	0,07	79,6	100	58,8
HFO-1234yf	HFC-32	HFC-152a										
45	50	5	-2	99	46	5,7	24,4	4,2	3,48	80,3	92	63,1
40	50	10	-1	100	46	5,6	23,9	4,3	3,87	80,2	91	63,6

Resultados de refrigeración a baja temperatura

5 En el modo refrigeración a baja temperatura, el sistema por compresión opera entre una temperatura de entrada del fluido refrigerante al evaporador de -30 °C y una temperatura de entrada del fluido refrigerante al condensador de 40 °C. El sistema proporciona frío a -25 °C.

10 El rendimiento de las composiciones según la invención en las condiciones de funcionamiento en modo refrigeración se indica en la Tabla 3. Los valores de los componentes (HFO-1234yf, HFC-32, HFC-152a) para cada composición se indican en porcentaje en peso.

Tabla 3

			Temp. salida evap (°C)	Temp. salida comp (°C)	T salida cond (°C)	evap P (bar)	cond P (bar)	Índice (p/p)	Desviación	rendimiento comp	% CAP	% CR/CRLorenz
R410A			-30	149	40	2,7	24,2	9,0	0,06	52,3	100	33,0
HFO-1234yf	HFC-32	HFC-152a										
45	50	5	-27	137	36	2,3	19,1	8,4	3,35	56,9	93	38,8
40	50	10	-26	140	35	2,2	18,6	8,5	3,73	56,4	93	38,9

REIVINDICACIONES

- 5 1. Uso de una composición ternaria de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, 1,1-difluoroetano y difluorometano como fluido de transferencia de calor en sistemas de refrigeración para reemplazar la mezcla R-410A.
2. Uso según la reivindicación 1, caracterizado por que la composición ternaria contiene esencialmente 5 a 83 % en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, 15 a 75 % en peso de difluorometano y 2 a 40 % en peso de difluoroetano.
- 10 3. Uso según la reivindicación 1, caracterizado por que la composición ternaria contiene esencialmente 5 a 63 % en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, 35 a 70 % en peso de difluorometano y 2 a 25 % en peso de difluoroetano.
4. Uso según la reivindicación 1, caracterizado por que la composición contiene esencialmente 40 a 58 % en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, 40 a 50 % en peso de difluorometano y 2 a 10 % en peso de difluoroetano.
- 15 5. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que la composición se estabiliza.
6. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que los sistemas de refrigeración son de tipo compresión.
- 20 7. Uso según la reivindicación 6, caracterizado por que los sistemas operan con intercambiadores en modo contracorriente o en modo corriente cruzada con tendencia en contracorriente.
- 25 8. Método de transferencia de calor, en el que se utilizan composiciones ternarias de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, 1,1-difluoroetano y difluorometano como fluidos de transferencia de calor en sistemas de refrigeración para reemplazar la mezcla R-410A.
9. Método de la reivindicación 8, caracterizado por que los sistemas de refrigeración son de tipo compresión que operan preferentemente con intercambiadores en modo contracorriente o en modo corriente cruzada con tendencia en contracorriente.
- 30 10. Método según la reivindicación 8 o 9, caracterizado por que la composición contiene esencialmente 40 a 58 % en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, 40 a 50 % en peso de difluorometano y 2 a 10 % en peso de difluoroetano.
- 35 11. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10, caracterizado por que se aplica en presencia de un lubricante.