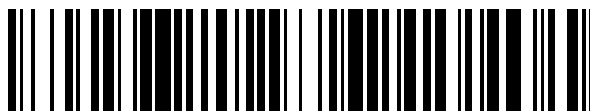


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 651 683**

51 Int. Cl.:

C09K 5/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.07.2013 PCT/IB2013/055833**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.01.2014 WO14013427**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.07.2013 E 13767085 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.09.2017 EP 2872587**

54 Título: **Mezclas de refrigerantes**

30 Prioridad:

16.07.2012 IT TO20120626

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

29.01.2018

73 Titular/es:

**TAZZETTI S.P.A. (100.0%)
Corso Europa 600/A
10088 Volpiano (Torino), IT**

72 Inventor/es:

**MONDINO, RICCARDO y
LONGONI, VALENTINA**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 651 683 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

Mezclas de refrigerantes

5 La presente invención se refiere a mezclas de gases que son útiles como refrigerantes sustitutos o alternativos para R134a.

10 R134a (1,1,1,2-tetrafluoroetano) es un hidrofluorocarburo que se ha usado desde principios de los años 90 como gas refrigerante sustituto para clorofluorocarburos o hidroclorofluorocarburos, que tienen un potencial de destrucción del ozono (PDO) importante y que se regulan mediante el protocolo de Montreal.

A diferencia de los clorofluorocarburos o los hidroclorofluorocarburos, R134a no tiene un PDO importante y ha encontrado y encuentra aplicación particularmente como refrigerante para aire acondicionado o refrigeración.

15 Sin embargo, R134a tiene un alto potencial de calentamiento atmosférico (a continuación en el presente documento PCA) y, siguiendo el protocolo de Kyoto, el reglamento europeo ha limitado y limitará de manera gradual su disponibilidad y uso en plantas de aire acondicionado o de refrigeración.

20 El documento S. Horstmann, J. Chem. Eng. Data, vol. 49, pp. 38-42, 01-2004 ofrece datos termodinámicos para mezclas de propano/éter dimetílico y propeno/éter dimetílico a temperaturas de 298 a 323 grados Kelvin.

25 El documento US 2009/261289 A1 divulga refrigerantes mezclados como mezclas de sustitución para R502, R12 o R22 para su uso en frigoríficos o acondicionadores de aire. La mezcla divulgada incluye, entre otros, una mezcla que comprende el 50-90 % en peso de propileno y el 1-50 % en peso de éter dimetílico y una mezcla que comprende el 30-99 % en peso de propano y el 1-70 % en peso de éter dimetílico.

30 El objetivo principal de la presente invención es proporcionar mezclas de gases refrigerantes que se puedan usar como sustitutos o alternativas a R134a y/u otros refrigerantes sustitutos o alternativos para R134a que contengan HFC (hidrofluorocarburos), HFO (hidrofluoroolefinas) y HFE (hidrofluoroéteres), que tienen un menor coste de producción y una mejora en las características de impacto ambiental, particularmente en términos del PCA, con relación a aquellos de R134a, junto con propiedades termodinámicas que sean adecuadas para su uso como gases refrigerantes sustitutos con una mejora en las características en aplicaciones como aire acondicionado para vehículos automóviles, y aire acondicionado y refrigeración domésticos, comerciales e industriales.

35 La invención se basa en el reconocimiento de que los objetivos antes mencionados se pueden lograr usando una mezcla gaseosa que no comprende hidrocarburos fluorados, con concentraciones relativas de los dos gases constituyentes de la mezcla que están dentro de un intervalo bastante limitado.

40 En este sentido, la presente invención proporciona mezclas que, debido a una selección específica de los intervalos de concentración de los hidrocarburos usados, hacen posible que se obtengan características termodinámicas que son particularmente adecuadas y que presentan mejoras para sustituir a R134a.

Por tanto, un objeto de la invención es el uso de una mezcla gaseosa seleccionada del grupo que consiste en:

45 - éter dimetílico en una concentración del 85 % al 95 % en peso y propileno en una concentración del 5 % al 15 % en peso, y

50 - éter dimetílico en una concentración del 71 % al 85 % en peso y propano en una concentración del 15 % al 29 % en peso como gas refrigerante sustituto o alternativo para R134a, en plantas de aire acondicionado o de refrigeración, particularmente en aire acondicionado para vehículos automóviles diseñados para el uso de R134a.

55 El uso de acuerdo con la invención se aplica tanto a instalaciones completamente nuevas como a la readaptación de instalaciones existentes, lo que requiere únicamente la sustitución de determinados componentes dado que dichas mezclas son inflamables.

60 En particular, las mezclas encuentran una aplicación en sistemas de aire acondicionado de vehículos automóviles, armarios frigoríficos para supermercados, cámaras frigoríficas, frigoríficos domésticos, refrigeradores centrífugos, plantas de aire acondicionado doméstico, comercial e industrial, refrigeradores domésticos, comerciales e industriales, plantas de aire acondicionado o de refrigeración en la industria de procesos, transporte frigorífico, dispensadores de agua refrigerada, máquinas de hielo comerciales y deshumidificadores domésticos, comerciales e industriales.

Las plantas de aire acondicionado o de refrigeración que usan las mezclas como refrigerante también entran dentro del alcance de la invención.

65 Dentro del alcance del intervalo de concentración ya limitado de los gases constituyentes de las mezclas, las mezclas preferentes son las seleccionadas del grupo que consiste en:

- 91-95 % en peso y, en particular, 92 % en peso de éter dimetílico y 5-9 % en peso y, en particular, 8 % en peso de propileno, y

5 - 77-83 % en peso y, en particular, 79 % en peso de éter dimetílico y 23-17 % en peso y, en particular, 21 % en peso de propano.

Las mezclas propuestas en el presente documento tienen una mejora en las características, con relación al uso de R134a en ciclos de refrigeración para aplicaciones con temperaturas moderadas y altas.

10

La tabla que sigue ilustra varias características notables con relación a las propiedades termodinámicas de las mezclas de acuerdo con la invención dentro del alcance de los intervalos de concentración mencionados anteriormente, junto con las características de impacto ambiental notables de las mismas, tales como el PDO y el PCA, en comparación con las propiedades correspondientes de R134a.

15

Tabla 1

| | Punto de ebullición °C | DESLIZAMIENTO °C | PDO | PCA |
|---------------|------------------------|------------------|-----|---------|
| DME/propileno | -31,7÷-27,3 | 3,9-1,8 | 0 | 1,0-1,1 |
| DME/propano | -36,1÷-32,5 | 5,5-4,8 | 0 | 1,3-1,6 |
| R134a | -26,3 | - | 0 | 1300 |

20

Como se observa de la tabla dada anteriormente, las mezclas usadas de acuerdo con la invención tienen valores de deslizamiento bajos (diferencia entre el punto de ebullición y el punto de rocío a una presión de 1 atmósfera (0,1 MPa)).

En comparación con R134a, las mezclas reducen drásticamente el PCA de 1300 a valores que generalmente no exceden de 1,6.

25

En los dibujos adjuntos:

- las figuras 1 y 2 son diagramas que ilustran las curvas de presión y de temperatura para las mezclas preferentes de acuerdo con la invención, en comparación con las curvas correspondientes con relación a R134a; los valores numéricos relevantes se dan en las tablas 3 y 4.

30

A continuación en el presente documento se presenta una tabla comparativa entre R134a y los sustitutos que son el objeto de la presente invención.

35

Tabla 2

| % | Refrigerante | COPh | COPc |
|-------|---------------|-------|-------|
| puro | R134a | 3,808 | 2,877 |
| 92/8 | DME/propileno | 3,758 | 2,826 |
| 79/21 | DME/propano | 3,666 | 2,735 |

La tabla describe los coeficientes de rendimiento (COP) para mezclas específicas que son el objeto de la invención, en comparación con R134a.

40

Los coeficientes de rendimiento en el calentamiento (COPh) y en el enfriamiento (COPc) se indican en la tabla.

Los valores se calcularon para una planta de aire acondicionado con una capacidad térmica de 6 kW en el enfriamiento, 500 We de potencia auxiliar y subenfriamiento en 5 °C. Se consideró el exceso de calor como calor adicional hacia el condensador.

45

Los valores indicados son el resultado de una simulación matemática basada en datos termodinámicos conocidos de la literatura, que utilizan programas internacionalmente reconocidos.

Se puede observar que el COP de las mezclas propuestas está totalmente en línea con el de R134a puro.

Tabla 3

| DME/propileno (92/8): tabla P/T | | | |
|---------------------------------|-------------|---------------------------|---------------------------|
| T °C | P R134a atm | P ^L mezcla atm | P ^V mezcla atm |
| -70 | 0,08 | 0,11 | 0,09 |
| -65 | 0,11 | 0,16 | 0,13 |
| -60 | 0,16 | 0,21 | 0,17 |
| -55 | 0,22 | 0,28 | 0,23 |
| -50 | 0,29 | 0,36 | 0,31 |
| -45 | 0,39 | 0,47 | 0,41 |
| -40 | 0,51 | 0,60 | 0,52 |
| -35 | 0,65 | 0,76 | 0,67 |
| -30 | 0,83 | 0,95 | 0,85 |
| -25 | 1,05 | 1,18 | 1,06 |
| -20 | 1,31 | 1,44 | 1,31 |
| -15 | 1,62 | 1,76 | 1,60 |
| -10 | 1,98 | 2,12 | 1,94 |
| -5 | 2,40 | 2,53 | 2,34 |
| 0 | 2,89 | 3,01 | 2,79 |
| 5 | 3,45 | 3,55 | 3,31 |
| 10 | 4,09 | 4,16 | 3,90 |
| 15 | 4,82 | 4,85 | 4,57 |
| 20 | 5,64 | 5,62 | 5,32 |
| 25 | 6,57 | 6,48 | 6,15 |
| 30 | 7,60 | 7,43 | 7,08 |
| 35 | 8,75 | 8,48 | 8,12 |
| 40 | 10,03 | 9,64 | 9,26 |
| 45 | 11,45 | 10,92 | 10,51 |
| 50 | 13,01 | 12,31 | 11,89 |
| 55 | 14,72 | 13,83 | 13,39 |
| 60 | 16,60 | 15,49 | 15,03 |
| 65 | 18,65 | 17,28 | 16,81 |
| 70 | 20,89 | 19,23 | 18,74 |
| 75 | 23,33 | 21,33 | 20,83 |
| 80 | 25,99 | 23,61 | 23,10 |
| 85 | 28,88 | 26,05 | 25,54 |
| 90 | 32,02 | 28,68 | 28,17 |
| 95 | 35,44 | 31,51 | 31,00 |
| 100 | 39,20 | 34,55 | 34,05 |

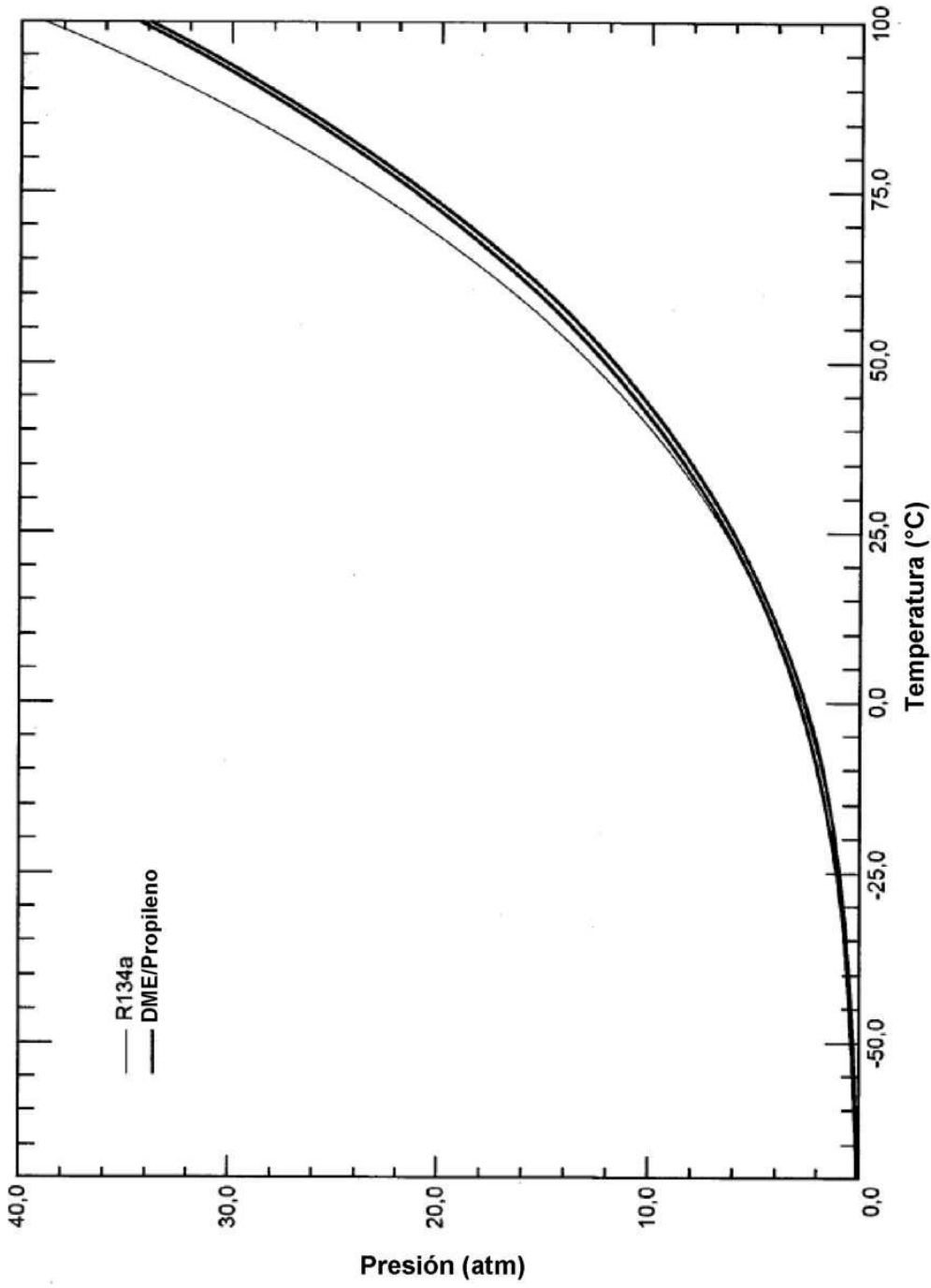
Tabla 4

| DME/propano (79/21): tabla P/T | | | |
|--------------------------------|-------------|---------------------------|---------------------------|
| T °C | P R134a atm | P ^L mezcla atm | P ^V mezcla atm |
| -70 | 0,08 | 0,16 | 0,10 |
| -65 | 0,11 | 0,22 | 0,14 |
| -60 | 0,16 | 0,29 | 0,20 |
| -55 | 0,22 | 0,38 | 0,26 |
| -50 | 0,29 | 0,48 | 0,35 |
| -45 | 0,39 | 0,62 | 0,46 |
| -40 | 0,51 | 0,78 | 0,59 |
| -35 | 0,65 | 0,97 | 0,76 |
| -30 | 0,83 | 1,20 | 0,95 |
| -25 | 1,05 | 1,47 | 1,19 |
| -20 | 1,31 | 1,78 | 1,47 |
| -15 | 1,62 | 2,14 | 1,79 |
| -10 | 1,98 | 2,56 | 2,17 |
| -5 | 2,40 | 3,04 | 2,61 |
| 0 | 2,89 | 3,58 | 3,11 |
| 5 | 3,45 | 4,19 | 3,68 |
| 10 | 4,09 | 4,88 | 4,33 |
| 15 | 4,82 | 5,65 | 5,06 |
| 20 | 5,64 | 6,51 | 5,88 |
| 25 | 6,57 | 7,47 | 6,79 |
| 30 | 7,60 | 8,52 | 7,81 |
| 35 | 8,75 | 9,68 | 8,93 |
| 40 | 10,03 | 10,96 | 10,17 |
| 45 | 11,45 | 12,35 | 11,53 |
| 50 | 13,01 | 13,87 | 13,01 |
| 55 | 14,72 | 15,52 | 14,64 |
| 60 | 16,60 | 17,32 | 16,41 |
| 65 | 18,65 | 19,26 | 18,33 |
| 70 | 20,89 | 21,36 | 20,42 |
| 75 | 23,33 | 23,63 | 22,68 |
| 80 | 25,99 | 26,07 | 25,11 |
| 85 | 28,88 | 28,70 | 27,75 |
| 90 | 32,02 | 31,52 | 30,58 |
| 95 | 35,44 | 34,55 | 33,64 |
| 100 | 39,20 | 37,81 | 36,94 |

REIVINDICACIONES

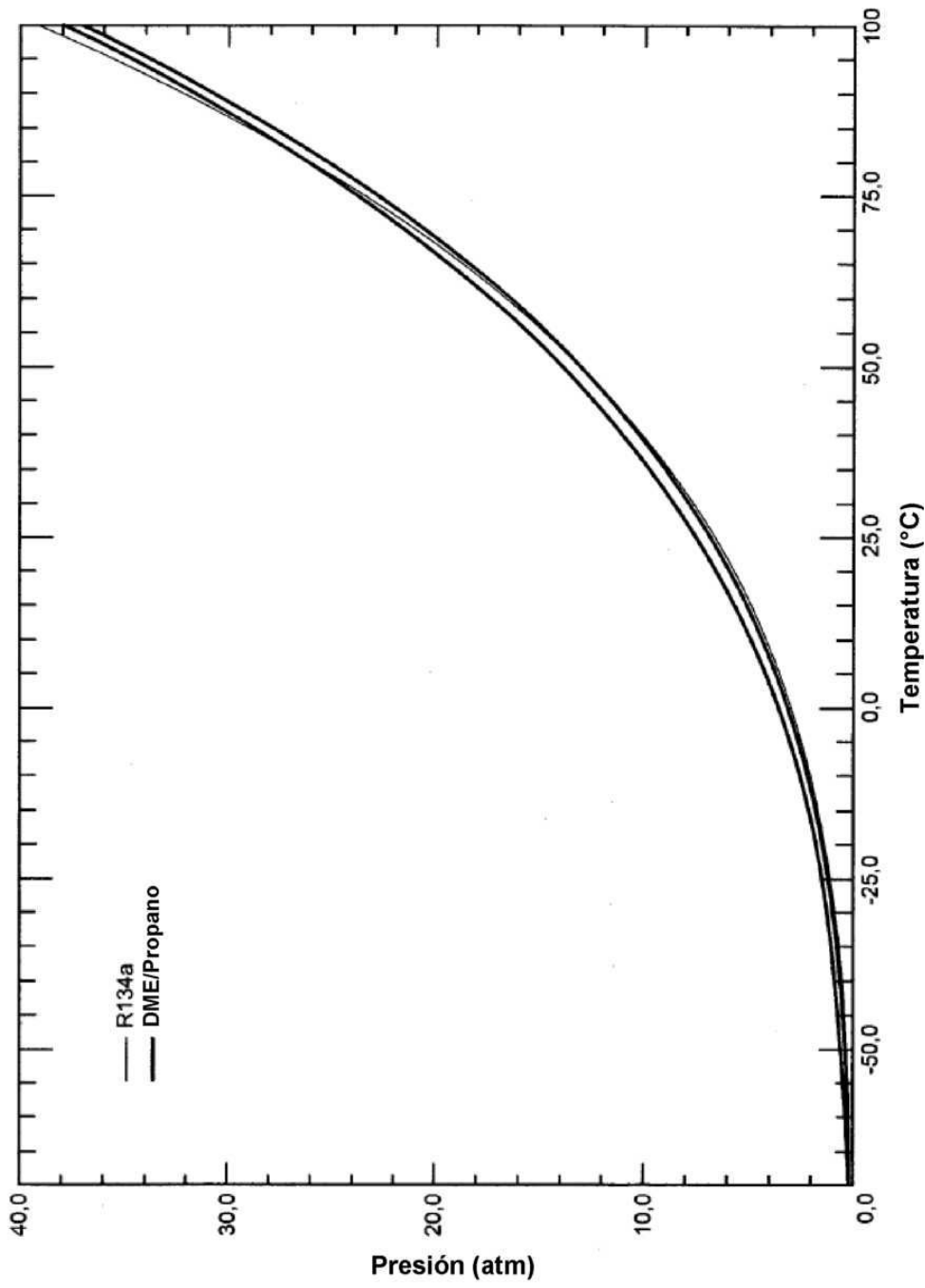
1. Uso de una mezcla gaseosa, seleccionada del grupo que consiste en:
 - 5 - éter dimetílico en una concentración del 85 % al 95 % en peso y propileno en una concentración del 5 % al 15 % en peso, y
 - 10 - éter dimetílico en una concentración del 71 % al 85 % en peso y propano en una concentración del 15 % al 29 % en peso como refrigerante sustituto o alternativo para R134a y/o para otros refrigerantes que son sustitutos o alternativos para R134a que contienen HFC (hidrofluorocarburos), HFO (hidrofluoroolefinas) y HFE (hidrofluoroéteres).
2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la mezcla consiste en:
 - 15 - éter dimetílico en una concentración del 91 % al 95 % en peso y
 - propileno en una concentración del 5 % al 9 % en peso.
3. Uso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que la mezcla consiste en el 92 % en peso de éter dimetílico y el 8 % en peso de propileno.
4. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la mezcla consiste en:
 - 25 - éter dimetílico en una concentración del 77 % al 83 % en peso y
 - propano en una concentración del 23 % al 17 % en peso.
5. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la mezcla consiste en el 79 % en peso de éter dimetílico y el 21 % en peso de propano.
6. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que dicha mezcla gaseosa se usa en plantas de aire acondicionado o de refrigeración.
7. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que dicha mezcla gaseosa se usa en sistemas de aire acondicionado de vehículos automóviles, armarios frigoríficos para supermercados, cámaras frigoríficas, frigoríficos domésticos, refrigeradores centrífugos, plantas de aire acondicionado doméstico, comercial e industrial, refrigeradores domésticos, comerciales e industriales, plantas de aire acondicionado o de refrigeración en la industria de procesos, transporte frigorífico, dispensadores de agua refrigerada, máquinas de hielo comerciales y deshumidificadores domésticos, comerciales e industriales.
8. Planta de aire acondicionado o de refrigeración que contiene, como refrigerante, una mezcla gaseosa seleccionada del grupo que consiste en:
 - 45 - éter dimetílico en una concentración del 85 % al 95 % en peso y propileno en una concentración del 5 % al 15 % en peso, y
 - éter dimetílico en una concentración del 71 % al 85 % en peso y propano en una concentración del 15 % al 29 % en peso.
9. Planta de aire acondicionado o de refrigeración de acuerdo con la reivindicación 8, diseñada o adaptada para el uso de una mezcla de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 como refrigerante.
10. Planta de aire acondicionado o de refrigeración de acuerdo con la reivindicación 8 o 9, que consiste en sistemas de aire acondicionado de vehículos automóviles, armarios frigoríficos para supermercados, cámaras frigoríficas, frigoríficos domésticos, refrigeradores centrífugos, plantas de aire acondicionado doméstico, comercial e industrial, refrigeradores domésticos, comerciales e industriales, plantas de aire acondicionado o de refrigeración en la industria de procesos, transporte frigorífico, dispensadores de agua refrigerada, máquinas de hielo comerciales y deshumidificadores domésticos, comerciales e industriales.
11. Proceso de readaptación en plantas existentes de aire acondicionado o de refrigeración, que comprende la sustitución del gas refrigerante usado en dicha planta con una mezcla gaseosa seleccionada del grupo que consiste en:
 - 60 - éter dimetílico en una concentración del 85 % al 95 % en peso y propileno en una concentración del 5 % al 65 15 % en peso, y

- éter dimetílico en una concentración del 71 % al 85 % en peso y propano en una concentración del 15 % al 29 % en peso.



DME/Propileno (92/8): curva P/T

FIG. 1



DME/Propano (79/21): curva P/T

FIG. 2