

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 698 388**

51 Int. Cl.:

C09K 5/04 (2006.01)

F25B 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.04.2011 PCT/US2011/032072**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.10.2011 WO11130237**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.04.2011 E 11715644 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.09.2018 EP 2558544**

54 Título: **Enfriadores que contienen una composición que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y 1,1,1,2-tetrafluoroetano**

30 Prioridad:

16.04.2010 US 324984 P

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

04.02.2019

73 Titular/es:

**THE CHEMOURS COMPANY FC, LLC (100.0%)
1007 Market Street
Wilmington, DE 19801, US**

72 Inventor/es:

**KONTOMARIS, KONSTANTINOS y
LECK, THOMAS, J.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 698 388 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

Enfriadores que contienen una composición que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y 1,1,1,2-tetrafluoroetano

Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención

- 5 La presente descripción se refiere al campo de los refrigerantes para su uso en equipos de acondicionamiento de aire o de refrigeración. En particular, la presente descripción se refiere a refrigerantes para su uso en enfriadores (especialmente enfriadores centrífugos) y las composiciones usadas en los mismos.

2. Descripción de la técnica relacionada

- 10 Se está buscando que los fluidos de trabajo para diversas aplicaciones tengan un menor impacto medioambiental que los fluidos de trabajo usados actualmente. Los fluidos de trabajo de hidroclorofluorocarbono (HCFC) e hidrofurocarbono (HFC) adoptados como sustitutos para los fluidos de trabajo de clorofluorocarbono (CFC) tienen un potencial de agotamiento de ozono (ODP) inferior o inexistente, pero han surgido preocupaciones con respecto a su contribución al calentamiento global. Adicionalmente, los HCFC finalmente alcanzarán el plazo límite para su retirada establecido por el Protocolo de Montreal debido a su ODP. Con las nuevas normativas que pronto entrarán en vigor basadas en el potencial del calentamiento global, incluso los HCF con ODP de cero no serán fluidos de trabajo medioambientalmente aceptables.

Por lo tanto, se están buscando sustituidos para los CFC, HCFC y HFC que se usan actualmente como refrigerantes, fluidos de transferencia de calor, disolventes para limpieza, propulsores de aerosoles, agentes de soplado de espuma y agentes de extinción o supresión de fuego.

- 20 Para servir como sustitutos espontáneos de fluidos de trabajo en los equipos existentes, los fluidos de trabajo de sustitución deben tener propiedades que se parezcan bastante a las propiedades de los fluidos de trabajo originales para los que se diseñó el equipo. Sería deseable identificar composiciones que proporcionen un equilibrio de propiedades que permita la sustitución de los refrigerantes existentes y que sirvan también como refrigerantes en el nuevo equipo diseñado para aplicaciones similares.
- 25 En la búsqueda de un sustituto para 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a) y difluorotriclorometano (CFC-12), en particular en aplicaciones del enfriador centrífugo, sería deseable considerar composiciones que comprendan fluorocarbonos insaturados. Los fluorocarbonos insaturados tienen un ODP de cero y un GWP significativamente menor que los refrigerantes usados actualmente.

- 30 Los enfriadores centrífugos se conocen, por ejemplo, del documento WO 2009/018117. Las composiciones de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y 1,1,1,2-tetrafluoroetano para su uso en enfriadores se encuentran en los documentos US 2006/243944, WO 2010/002020 y US 2010/047189, sin embargo en los mismos no se describen enfriadores centrífugos.

Compendio de la invención

- 35 Se ha encontrado que las composiciones que comprenden de aproximadamente 54 a aproximadamente 67 por ciento en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y de aproximadamente 46 a aproximadamente 33 por ciento en peso de 1,1,1,2-tetrafluoroetano, cuando se usan como fluidos de trabajo en enfriadores centrífugos, posibilita una alta eficiencia energética y capacidad de enfriamiento mientras que tienen valores de GWP bajo y ODP bajo. Cabe destacar en particular realizaciones de estas composiciones que son azeotrópicas y composiciones de tipo azeotrópico; y realizaciones de estas composiciones que son no inflamables.

- 40 Esta invención proporciona un aparato enfriador que contiene una composición que comprende de aproximadamente 54 a aproximadamente 67 por ciento en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y de aproximadamente 46 a aproximadamente 33 por ciento en peso de 1,1,1,2-tetrafluoroetano, en donde el aparato enfriador es un aparato enfriador centrífugo.

- 45 Esta invención utiliza además composiciones que comprenden de aproximadamente 58,0 a aproximadamente 59,5 por ciento en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y de aproximadamente 42,0 a aproximadamente 40,5 por ciento en peso de 1,1,1,2-tetrafluoroetano.

Esta invención utiliza además composiciones que comprenden de aproximadamente 54,0 a aproximadamente 56,0 por ciento en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y de aproximadamente 46,0 a aproximadamente 44,0 por ciento en peso de 1,1,1,2-tetrafluoroetano.

- 50 Esta invención utiliza además composiciones que comprenden un refrigerante que consiste esencialmente en de aproximadamente 58,0 a aproximadamente 59,5 por ciento en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y de aproximadamente 42,0 a aproximadamente 40,5 por ciento en peso de 1,1,1,2-tetrafluoroetano.

Esta invención utiliza además composiciones que comprenden un refrigerante que consiste esencialmente en de aproximadamente 54,0 a aproximadamente 56,0 por ciento en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y de aproximadamente 46,0 a aproximadamente 44,0 por ciento en peso de 1,1,1,2-tetrafluoroetano.

5 Esta invención proporciona además un método para producir enfriamiento en un enfriador que comprende (a) evaporar un refrigerante líquido que comprende de aproximadamente 54 a aproximadamente 67 por ciento en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y de aproximadamente 46 a aproximadamente 33 por ciento en peso de 1,1,1,2-tetrafluoroetano en un evaporador que tiene un medio de transferencia de calor que pasa a través del mismo, produciendo así un refrigerante en fase vapor; y (b) comprimir el refrigerante en fase vapor en un compresor centrífugo, en donde la capacidad de enfriamiento volumétrico del refrigerante es mayor que las capacidades de enfriamiento volumétrico individuales de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno en solitario y 1,1,1,2-tetrafluoroetano en solitario, en donde el aparato enfriador es un aparato enfriador centrífugo.

15 Esta invención proporciona además un método para reemplazar un refrigerante en un enfriador diseñado para usar HFC-134a o CFC-12 como refrigerante, que comprende cargar dicho enfriador con una composición que comprende un refrigerante que consiste esencialmente en de aproximadamente 54 a aproximadamente 67 por ciento en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y de aproximadamente 46 a aproximadamente 33 por ciento en peso de 1,1,1,2-tetrafluoroetano, aumentado así la capacidad de enfriamiento del enfriador, en donde el aparato enfriador es un aparato enfriador centrífugo.

Breve descripción de los dibujos

20 La Figura 1 es un diagrama esquemático de una realización de un enfriador centrífugo que tiene un evaporador inundado, que utiliza una composición descrita en la presente memoria que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y 1,1,1,2-tetrafluoroetano.

La Figura 2 es un diagrama esquemático de una realización de un enfriador centrífugo que tiene un evaporador de expansión directa, que utiliza una composición descrita en la presente memoria que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y 1,1,1,2-tetrafluoroetano.

25 La Figura 3 es una representación de la capacidad de enfriamiento volumétrico para diversas composiciones que contienen HFO-1234yf y HFC-134a con respecto a la capacidad de enfriamiento volumétrico de HFC-134a en solitario frente al porcentaje en peso de HFO-1234yf en las composiciones.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

Antes de abordar los detalles de las realizaciones descritas a continuación, se definen o aclaran algunos términos.

30 El potencial de calentamiento global (GWP) es un índice para estimar la contribución al calentamiento global relativa debido a la emisión atmosférica de un kilogramo de un gas invernadero particular en comparación con la emisión de un kilogramo de dióxido de carbono. El GWP puede calcularse para diferentes horizontes temporales, mostrando el efecto de la vida atmosférica para un gas dado. El GWP para el horizonte temporal de 100 años es comúnmente el valor referenciado.

35 El potencial de agotamiento de ozono (ODP) se define en "The Scientific Assessment of Ozone Depletion, 2002, A report of the World Meteorological Association's Global Ozone Research and Monitoring Project", sección 1.4.4, páginas 1.28 a 1.31 (véase el primer párrafo de esta sección). El ODP representa el grado de agotamiento de ozono en la estratosfera que se espera de un compuesto en una base masa para masa respecto a fluorotriclorometano (CFC-11).

40 La capacidad de refrigeración (en ocasiones denominada capacidad de enfriamiento) es un término para definir el cambio en la entalpía de un refrigerante en un evaporador por masa unitaria del refrigerante que circula. La capacidad de enfriamiento volumétrica se refiere a la cantidad de calor retirado por el refrigerante en el evaporador por volumen unitario del refrigerante en fase vapor que sale del evaporador. La capacidad de refrigeración es una medida de la capacidad de un refrigerante, o composición de transferencia de calor, de producir enfriamiento. La tasa de enfriamiento se refiere al calor retirado por el refrigerante en el evaporador por unidad de tiempo.

45 El coeficiente de rendimiento (COP) es la cantidad de calor retirado en el evaporador dividido por el aporte de energía requerido para hacer funcionar el ciclo. Cuanto mayor sea el COP, mayor la eficiente energética. El COP está relacionado directamente con la razón de eficiencia energética (EER), esto es, la tasa de eficiencia para un equipo de refrigeración o acondicionamiento de aire a un conjunto específico de temperaturas internas y externas.

50 Como se usa en el presente documento, un medio de transferencia de calor comprende una composición usada para llevar calor de un cuerpo que se va a enfriar al evaporador del enfriador o desde el condensador del enfriador a una torre de enfriamiento, u otra configuración, donde el calor puede rechazarse al entorno.

Como se usa en la presente memoria, un refrigerante comprende un compuesto o mezcla de compuestos que funciona para transferir calor en un ciclo en donde la composición experimenta un cambio de fase de líquido a gas y

de vuelta a líquido en un ciclo repetitivo.

La inflamabilidad es un término usado para hacer referencia a la capacidad de una composición para prender y/o propagar una llama. Para refrigerantes y otras composiciones de transferencia de calor, el límite de inflamabilidad inferior ("LFL") es la concentración mínima de la composición de transferencia de calor en aire que es capaz de propagar una llama a través de una mezcla homogénea de la composición y aire en condiciones de ensayo especificadas en la norma ASTM (Sociedad Americana para Ensayos y Materiales) E681-2001. El límite de inflamabilidad superior ("UFL") es la concentración máxima de la composición de transferencia de calor en aire que es capaz de propagar una llama a través de una mezcla homogénea de la composición y aire según se determina por la norma ASTM E-681. El LFL y el UFL de una mezcla que comprende un componente inflamable y un componente no inflamable se aproximan el uno al otro, puesto que la proporción del componente no inflamable en la mezcla aumenta y eventualmente coincide en alguna proporción limitante del componente no inflamable. Las composiciones que contienen más componente no inflamable que la proporción limitante serán no inflamables. Para un refrigerante de un único componente o una combinación de refrigerante azeotrópico, la composición no cambiará durante una fuga y, por lo tanto, el cambio de composición durante las fugas no será un factor en la determinación de la inflamabilidad. Para muchas aplicaciones de refrigeración y acondicionamiento de aire, se requiere que el refrigerante o fluido de trabajo sea no inflamable.

Una composición azeotrópica es una mezcla de dos o más componentes diferentes que, cuando está en forma líquida a una presión dada, hervirá a una temperatura sustancialmente constante, temperatura que puede ser más alta o más baja que las temperaturas de ebullición de los componentes individuales, y que proporcionará una composición en fase vapor esencialmente idéntica a la composición líquida global que experimenta la ebullición. (Véase, por ejemplo, M. F. Doherty y M. F. Malone, *Conceptual Design of Distillation Systems*, McGraw-Hill (Nueva York), 2001, 185-186, 351-359).

Por consiguiente, las características esenciales de una composición azeotrópica son que a una presión dada, el punto de ebullición de la composición líquida es fijo y que la composición del vapor por encima de la composición de ebullición es esencialmente la de la composición líquida en ebullición global (es decir, no tiene lugar el fraccionamiento de los componentes de la composición líquida). Se reconoce que tanto el punto de ebullición como los porcentajes en peso de cada componente de la composición azeotrópica pueden cambiar cuando la composición azeotrópica se somete a ebullición a diferentes presiones. De esta manera, una composición azeotrópica puede definirse en términos de porcentajes en peso de cada componente de la composición, caracterizado por una temperatura de ebullición fija a una presión especificada.

Como se usa en la presente memoria, una composición de tipo azeótropo se refiere a una composición que se comporta esencialmente como una composición azeotrópica (es decir, que tiene características de ebullición constantes o una tendencia a no fraccionarse tras la ebullición o evaporación). Por tanto, durante la ebullición o evaporación, las composiciones en fase vapor y líquida, si es que cambian algo, solo cambian en una extensión mínima o insignificante. Esto las diferencia de las composiciones de tipo no azeótropo, en las que durante la ebullición o evaporación, las composiciones en fase vapor y líquida cambian en un grado sustancial.

Adicionalmente, las composiciones de tipo azeótropo presentan presiones del punto de rocío y del punto de burbuja prácticamente iguales. Es decir, que la diferencia en la presión del punto de rocío y la presión del punto de burbuja a una temperatura dada será pequeña. Las composiciones descritas en la presente memoria con presiones de punto de rocío y de burbuja que difieren en 5% o menos (basado en la presión del punto de burbuja) se considera que son de tipo azeótropo. Son de particular importancia las composiciones que presentan una diferencia en la presión del punto de rocío y la presión del punto de burbuja de 0,01% o menor.

Una composición no azeotrópica o composición de tipo no azeótropo es una mezcla de dos o más sustancias que, tras la evaporación o destilación parcial desde un estado líquido, produce un vapor que tiene una composición sustancialmente diferente del líquido del que se ha evaporado o destilado. Otra manera de caracterizar una composición no azeotrópica es que la presión de vapor del punto de burbuja y la presión de vapor del punto de rocío de la composición, a una temperatura particular, son sustancialmente diferentes. En la presente memoria, una composición es no azeotrópica si la diferencia en la presión del punto de rocío y la presión en el punto de burbuja es mayor que 5 por ciento (basado en la presión del punto de burbuja).

Como se usa en la presente memoria, los términos "que comprende", "comprendiendo", "que incluye", "incluyendo", "tiene", "que tiene" o cualquiera otra variación de los mismos, pretenden cubrir una inclusión no exclusiva. Por ejemplo, un proceso, método, artículo o aparato que comprende una lista de elementos no están limitados necesariamente solo a esos elementos sino que puede incluir otros elementos no enumerados expresamente o inherentes a tal proceso, método, artículo o aparato. Además, a menos que se indique expresamente lo contrario, "o" se refiere a un o inclusivo y no un o exclusivo. Por ejemplo, una condición A o B se satisface por cualquiera de los siguientes: A es cierto (o está presente) y B es falso (o no está presente), A es falso (o no está presente) y B es cierto (o está presente) y tanto A como B son ciertos (o están presentes).

La frase transicional "que consiste en" excluye cualquier elemento, etapa o ingrediente no especificado. Si está en una reivindicación, esto cerraría la reivindicación a la inclusión de materiales distintos de aquellos citados, excepto

por las impurezas ordinariamente asociadas con los mismos. Cuando la frase "que consiste en" aparece en una cláusula del cuerpo de una reivindicación, en lugar de inmediatamente después del preámbulo, esta limita únicamente el elemento expuesto en esa cláusula; otros elementos no están excluidos de la reivindicación en su conjunto.

5 La frase transicional "que consiste esencialmente en" se usa para definir una composición, método o aparato que incluye materiales, etapas, características, componentes o elementos, además de aquellos descritos literalmente, con la condición de que estos materiales, etapas, características, componentes o elementos adicionales incluidos no afecten materialmente a las características básicas y novedosas de la invención reivindicada. La expresión "que consiste esencialmente en" ocupa una parte intermedia entre "que comprende" y "que consiste en".

10 Donde los solicitantes han definido una invención o una porción de la misma con un término de extremo abierto tal como "que comprende", debe entenderse fácilmente que "a menos que se indique de otra manera" la descripción debe interpretarse como que describe también tal invención usando los términos "que consiste esencialmente en" o "que consiste en".

15 Asimismo, el uso de "un" o "una" se emplea para describir elementos y componentes descritos en la presente memoria. Esto se hace meramente por conveniencia y para dar un sentido general del alcance de la invención. Esta descripción debe leerse como que incluye uno o al menos uno, y el singular incluye también el plural, a menos que obviamente se indique lo contrario.

20 A menos que se defina de otra manera, todos los términos técnicos y científicos usados en la presente memoria tienen el mismo significado que el entendido comúnmente por un experto habitual en la materia a la que pertenece esta invención. Aunque pueden usarse métodos y materiales similares o equivalentes a aquellos descritos en la presente memoria en la práctica o ensayo de las realizaciones de la presente invención, se describen a continuación métodos y materiales adecuados. En caso de conflicto, la presente memoria descriptiva, incluyendo sus definiciones, será la que domine. Además, los materiales, métodos y ejemplos son solo ilustrativos y no pretenden ser limitantes.

Composiciones

25 El 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, también conocido como HFO-1234yf, puede prepararse por métodos conocidos en la técnica, tales como los descritos en la Patente de Estados Unidos N.º 6.252.099, por reacción de propileno con fluoruro de plata o en la Publicación de Solicitud de Patente de Estados Unidos N.º 2007-0179324 A1 por deshidrofluoración de 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (HFC-245eb).

30 El 1,1,1,2-tetrafluoroetano (también conocido como HFC-134a o R-134a) está disponible en el mercado de muchos productores y distribuidores de refrigerantes.

35 En una realización, las composiciones para su uso en enfriadores centrífugos comprenden HFO-1234yf y HFC-134a. En algunas realizaciones, las composiciones descritas en la presente memoria que comprenden 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y 1,1,1,2-tetrafluoroetano que son útiles en enfriadores, ya sea de evaporador inundado o enfriadores de expansión directa, son azeotrópicas o de tipo azeótropo. En una realización, las composiciones azeotrópicas o de tipo azeótropo son particularmente útiles en enfriadores de evaporador inundado porque el rendimiento de los enfriadores de evaporador inundado se deteriora cuando se usan composiciones refrigerantes que se fraccionan. Las mezclas de refrigerante que no son azeotrópicas o de tipo azeótropo se fraccionan en algún grado mientras se están usando en un enfriador. A menudo es difícil identificar refrigerantes de un único componente que coincidan razonablemente con las propiedades de los refrigerantes existentes y, de esta manera, puedan servir como sustitutos razonables para los refrigerantes existentes. Por lo tanto, las composiciones que son azeotrópicas o de tipo azeótropo, y que tienen propiedades que coinciden con las propiedades de los refrigerantes usados actualmente son particularmente ventajosas.

45 Se ha encontrado que las composiciones que comprenden de aproximadamente 54 a aproximadamente 67 por ciento en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y de aproximadamente 46 a aproximadamente 33 por ciento en peso de 1,1,1,2-tetrafluoroetano, cuando se usan como fluidos de trabajo en enfriadores centrífugos, posibilitan una alta eficiencia energética y capacidad de enfriamiento, al tiempo que tienen bajos valores de GWP y ODP.

50 En otra realización, las composiciones como se describen en la presente memoria comprenden de aproximadamente 54 a aproximadamente 56 por ciento en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y de aproximadamente 46 a aproximadamente 44 por ciento en peso de 1,1,1,2-tetrafluoroetano. Es de particular importancia una composición que comprende aproximadamente 55 por ciento en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y aproximadamente 45 por ciento en peso de 1,1,1,2-tetrafluoroetano.

Es deseable tener refrigerantes que sean no inflamables en algunas aplicaciones. En algunas realizaciones, las composiciones descritas en la presente memoria que comprenden 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y 1,1,1,2-tetrafluoroetano son no inflamables.

55 Son de particular importancia realizaciones que son tanto azeotrópicas o de tipo azeótropo como no inflamables, comprendiendo tales composiciones de aproximadamente 58,0 a aproximadamente 59,5 por ciento en peso de

2,3,3,3-tetrafluoropropeno y de aproximadamente 42,0 a aproximadamente 40,5 en peso de 1,1,1,2-tetrafluoroetano. Una realización de las composiciones que se describen en la presente memoria, que es azeotrópica o de tipo azeótropo y no inflamable, es una composición que comprende aproximadamente 59 por ciento en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y aproximadamente 41 por ciento en peso de 1,1,1,2-tetrafluoroetano.

- 5 Además, son composiciones adicionales las que comprenden un refrigerante que consiste esencialmente en de aproximadamente 58,0 a aproximadamente 59,5 por ciento en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y de aproximadamente 42,0 a aproximadamente 40,5 en peso de 1,1,1,2-tetrafluoroetano. Es de particular importancia una realización que comprende un refrigerante que consiste esencialmente en aproximadamente 59 por ciento en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y aproximadamente 41 en peso de 1,1,1,2-tetrafluoroetano.
- 10 Son importantes también las composiciones que comprenden un refrigerante que consiste esencialmente en de aproximadamente 54,0 a aproximadamente 56,0 por ciento en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y de aproximadamente 46,0 a aproximadamente 44,0 en peso de 1,1,1,2-tetrafluoroetano. Es de particular importancia una composición que comprende un refrigerante que consiste esencialmente en aproximadamente 55 por ciento en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y aproximadamente 45 por ciento en peso de 1,1,1,2-tetrafluoroetano.

- 15 En una realización, las composiciones que se describen en la presente memoria que comprenden 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y 1,1,1,2-tetrafluoroetano pueden usarse en combinación con un desecante en un enfriador para ayudar a retirar la humedad. Los desecantes pueden estar compuestos de tamices moleculares basados en alúmina activada, gel de sílice o zeolita. Los tamices moleculares representativos incluyen MOLSIV XH-7, XH-6, XH-9 y XH-11 (UOP LLC, Des Plaines, IL).

- 20 En una realización, las composiciones que se describen en la presente memoria que comprenden 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y 1,1,1,2-tetrafluoroetano, como se describe en la presente memoria, pueden usarse en combinación con al menos un lubricante seleccionado del grupo que consiste en polialquilenglicoles, poliol ésteres, poliviniléteres, aceites minerales, alquilbencenos, parafinas sintéticas, naftenos sintéticos y poli(alfa)olefinas.

- En algunas realizaciones, los lubricantes útiles en combinación con las composiciones descritas en la presente memoria pueden comprender aquellos adecuados para su uso con aparatos enfriadores. Entre estos lubricantes están aquellos usados convencionalmente en aparatos de refrigeración por compresión de vapor que utilizan refrigerantes de clorofluorocarbono. En una realización, los lubricantes comprenden aquellos conocidos comúnmente como "aceites minerales" en el campo de la lubricación por refrigeración por compresión. Los aceites minerales comprenden parafinas (es decir, hidrocarburos saturados de cadena de carbono lineal y ramificada), naftenos (es decir, parafinas cíclicas) y aromáticos (es decir, hidrocarburos cíclicos, insaturados que contienen uno o más anillos caracterizados por alternar dobles enlaces). En una realización, los lubricantes comprenden aquellos conocidos comúnmente como "aceites sintéticos" en el campo de la lubricación para refrigeración por compresión. Los aceites sintéticos comprenden alquilarilos (es decir, alquilbencenos lineales y ramificados), parafinas y naftenos sintéticos y poli(alfa)olefinas). Los lubricantes convencionales representativos son BVM 100 N disponible en el mercado (aceite mineral parafínico comercializado por BVA Oils), aceite mineral nafténico disponible en el mercado de Crompton Co. con las marcas comerciales Suniso® 3GS y Suniso® 5GS, aceite mineral nafténico disponible en el mercado de Pennzoil con la marca comercial Sontex® 372LT, aceite mineral nafténico disponible en el mercado de Calumet Lubricants con la marca comercial Calumet® RO-30, alquilbencenos lineales disponibles en el mercado de Shrieve Chemicals con las marcas comerciales Zerol® 75, Zerol® 150 y Zerol® 500 y HAB 22 (alquilbenceno ramificado comercializado por Nippon Oil).
- 25
- 30
- 35
- 40

- En otras realizaciones, los lubricantes pueden comprender también aquellos que se han diseñado para su uso con refrigerantes de hidrofluorocarbono y son miscibles con refrigerantes de la presente invención en las condiciones de operación de aparatos de refrigeración por compresión y de acondicionamiento de aire. Tales lubricantes incluyen, sin que ello pretenda ser limitante, poliol ésteres (POE) tales como Castrol® 100 (Castrol, Reino Unido), polialquilenglicoles (PAG) tales como RL-488A de Dow (Dow Chemical, Midland, Michigan), poliviniléteres (PVE) y policarbonatos (PC).
- 45

Los lubricantes preferidos son los poliol ésteres.

Los lubricantes usados con los refrigerantes descritos en la presente memoria se seleccionan considerando los requisitos dados del compresor y el entorno al que se expondrá el lubricante.

- 50 En una realización, los refrigerantes como se describen en la presente memoria pueden comprender además un aditivo seleccionado del grupo que consiste en compatibilizantes, tintes UV, agentes solubilizantes, trazadores, estabilizadores, perfluoropoliéteres (PFPE) y perfluoropoliéteres funcionalizados.

- En una realización, las composiciones pueden usarse con aproximadamente 0,01 por ciento en peso a aproximadamente 5 por ciento en peso de un estabilizador, un aceptor de radicales libres o un antioxidante. Tales otros aditivos incluyen, sin que ello pretenda ser limitante, nitrometano, fenoles con impedimentos, hidroxilaminas, tioles, fosfitos o lactonas. Pueden usarse aditivos individuales o combinaciones.
- 55

Opcionalmente, en otra realización, pueden añadirse ciertos aditivos para el sistema de refrigeración o

acondicionamiento de aire, según se desee, para potenciar el rendimiento y estabilidad del sistema. Estos aditivos se conocen en el campo de la refrigeración y acondicionamiento de aire, e incluyen, sin que ello pretenda ser limitante, agentes antidesgaste, lubricantes para presión extrema, inhibidores de corrosión y oxidación, desactivadores de superficies metálicas, aceptores de radicales libres y agentes de control de espuma. En general, estos aditivos pueden estar presentes en las composiciones inventivas en pequeñas cantidades con respecto a la composición global. Se usan concentraciones típicas de menos de aproximadamente 0,1 por ciento en peso a tanto como aproximadamente 3 por ciento en peso de cada aditivo. Estos aditivos se seleccionan en base a los requisitos individuales del sistema. Estos aditivos incluyen miembros de la familia del triaril fosfato de EP (presión extrema) aditivos de lubricidad, tales como trifenol fosfatos butilados (BTTP) u otros triaril fosfato ésteres alquilados, por ejemplo Syn-0-Ad 8478 de Akzo Chemicals, tricresil fosfatos y compuestos relacionados. Adicionalmente, los dialquil ditiofosfatos metálicos (por ejemplo, dialquil ditiofosfato de zinc (o ZDDP), Lubrizol 1375 y otros miembros de esta familia de compuestos químicos, pueden usarse en composiciones de la presente invención. Otros aditivos antidesgaste incluyen aceites de productos naturales y aditivos para lubricación de polihidroxilo asimétricos, tales como Synergol TMS (International Lubricants). Análogamente, pueden emplearse estabilizadores tales como antioxidantes, aceptores de radicales libres y aceptores de agua. Los compuestos en esta categoría pueden incluir, sin que ello pretenda ser limitante, hidroxil tolueno butilado (BHT), epóxidos y mezclas de los mismos. Los inhibidores de la corrosión incluyen ácido dodecil succínico (DDSA), amina fosfato (AP), oleoil sarcosina, derivados de imidazona y sulfonatos sustituidos.

Aparato

En una realización se proporciona un aparato enfriador que contiene una composición que comprende de aproximadamente 54 a 67 por ciento en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y de aproximadamente 46 a 33 por ciento en peso de 1,1,1,2-tetrafluoroetano, en donde el aparato enfriador es un aparato centrífugo. El aparato enfriador típicamente incluye un evaporador, compresor, condensador y un dispositivo de reducción de presión tal como una válvula. Las composiciones que comprenden de aproximadamente 54 a 67 por ciento en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y de aproximadamente 46 a 33 por ciento en peso de 1,1,1,2-tetrafluoroetano proporcionan capacidades de enfriamiento volumétrico mayores que las capacidades de enfriamiento volumétrico de cualquiera de 1,1,1,2-tetrafluoroetano puro o 2,3,3,3-tetrafluoropropeno puro en solitario.

Un enfriador es un tipo de aparato de acondicionamiento de aire/refrigeración. La presente descripción se refiere a un enfriador por compresión de vapor. Tales enfriadores por compresión de vapor pueden ser enfriadores de evaporador inundado, mostrándose una realización de los cuales en la Figura 1, o enfriadores de expansión directa, mostrándose una realización de los cuales en la Figura 2. Tanto un enfriador de evaporador inundado como un enfriador de expansión directa pueden enfriarse con aire o enfriarse con agua. En la realización donde los enfriadores se enfrían con agua, tales enfriadores generalmente están asociados con torres de enfriamiento para rechazar el calor del sistema. En la realización donde los enfriadores se enfrían con aire, los enfriadores están equipados con serpentines de condensador de tubo con aletas de refrigerante a aire, y ventiladores para rechazar el calor del sistema. Los sistemas de enfriador enfriados con aire generalmente son menos costosos que los sistemas de enfriador enfriados con agua de capacidad equivalente, que incluyen una torre de enfriamiento y bomba de agua. Sin embargo, los sistemas enfriados con agua pueden ser más eficientes en muchas condiciones de operación debido a las menores temperaturas de condensación.

Los enfriadores, incluyendo tanto enfriadores de evaporador inundado como de expansión directa, pueden tener acoplado un sistema de manipulación y distribución de aire para proporcionar acondicionamiento de aire confortable (enfriamiento y deshumidificación del aire) en grandes edificios comerciales, incluyendo hoteles, edificios de oficinas, hospitales, universidades y similares. En otra realización, los enfriadores, más probablemente enfriadores de expansión directa enfriados con aire, han encontrado utilidad adicional en submarinos navales y embarcaciones de superficie.

Para ilustrar cómo funcionan los enfriadores, hágase referencia a las Figuras. En la Figura 1 se ilustra un enfriador de evaporador inundado enfriado con agua. En este enfriador, un primer medio de transferencia de calor, que es un líquido templado, que comprende agua, y, en algunas realizaciones, aditivos, tales como glicol (por ejemplo, etilenglicol o propilenglicol), entra en el enfriador desde un sistema de enfriamiento, tal como un sistema de enfriamiento de un edificio, mostrándose su entrada mediante la flecha 3, a través de un serpentín o haz de tubos 9, en un evaporador 6, que tiene una entrada y una salida. El primer medio de transferencia de calor templado se suministra al evaporador, donde se enfría por un refrigerante líquido, que se muestra en la porción inferior del evaporador. El refrigerante líquido se evapora a una temperatura menor que la temperatura del primer medio de transferencia de calor templado que fluye a través del serpentín 9. El primer medio de transferencia de calor enfriado se recircula de vuelta al sistema de enfriamiento del edificio, como se muestra mediante la flecha 4, a través de una porción de retorno del serpentín 9. El refrigerante líquido, mostrado en la porción inferior del evaporador 6 en la Figura 1, se vaporiza y se dirige a un compresor 7, que aumenta la presión y temperatura del refrigerante en fase vapor. El compresor comprime este vapor de modo que puede condensarse en un condensador 5 a una presión y temperatura mayores que la presión y temperatura del refrigerante en fase vapor cuando este sale del evaporador. Un segundo medio de transferencia de calor, que es un líquido en el caso de un enfriador enfriado con agua, entra en el condensador a través de un serpentín o haz de tubos 10 en el condensador 5, desde una torre de enfriamiento, mediante la flecha 1 en la Figura 1. El segundo medio de transferencia de calor se calienta en el proceso y se

devuelve a través de un bucle de retorno del serpentín 10 y la flecha 2 a una torre de enfriamiento o al entorno. Este segundo medio de transferencia de calor enfría el vapor en el condensador y provoca que el vapor condense al refrigerante líquido, de modo que hay refrigerante líquido en la porción inferior del condensador, como se muestra en la Figura 1. El refrigerante líquido condensado en el condensador fluye de vuelta al evaporador a través de un dispositivo de expansión 8, que puede ser un orificio, un tubo capilar o una válvula de expansión. El dispositivo de expansión 8 reduce la presión del refrigerante líquido y convierte el refrigerante líquido parcialmente en vapor, es decir, que el refrigerante líquido se evapora instantáneamente a medida que cae la presión entre el condensador y el evaporador. La evaporación instantánea enfría el refrigerante, es decir, tanto el refrigerante líquido como el refrigerante en fase vapor, a la temperatura de saturación a la presión del evaporador, de modo que en el evaporador están presentes tanto el refrigerante líquido como el refrigerante en fase vapor.

Debe observarse que para una composición refrigerante de un único componente, la composición del refrigerante en fase vapor en el evaporador es la misma que la composición del refrigerante líquido en el evaporador. En este caso, la evaporación ocurrirá a una temperatura constante. Sin embargo, si se usa una combinación de refrigerante (o mezcla), como en la presente invención, el refrigerante líquido y el refrigerante en fase vapor en el evaporador (o en el condensador) pueden tener composiciones diferentes. Esto puede conducir a sistemas ineficientes y dificultades en el mantenimiento del equipo, de modo que es más deseable un refrigerante de un único componente. Un azeótropo o composición de tipo azeótropo funcionará esencialmente como un refrigerante de un único componente en un enfriador, de modo que la composición líquida y la composición de vapor son esencialmente iguales, reduciendo cualquier ineficacia que pudiera surgir del uso de una composición no azeotrópica o no de tipo azeótropo.

Los enfriadores con capacidades de enfriar por encima de 700 kW generalmente emplean evaporadores inundados, donde el refrigerante en el evaporador y el condensador rodea un serpentín o haz de tubos u otro conducto para el medio de transferencia de calor (es decir, el refrigerante está en el lado de la carcasa). Los evaporadores inundados requieren grandes cargas de refrigerante, pero permiten un enfoque más cercano de temperaturas y mayores eficiencias. Los enfriadores con capacidades por debajo de 700 kW comúnmente emplean evaporadores con refrigerante que fluye dentro de los tubos y el medio de transferencia de calor en el evaporador y el condensador que rodea los tubos, es decir, el medio de transferencia de calor en el lado de la carcasa. Tales enfriadores se denominan enfriadores de expansión directa (DX). En la Figura 2 se ilustra una realización de un enfriador de expansión directa enfriado con agua. En el enfriador ilustrado en la Figura 2, el primer medio de transferencia de calor líquido, que es un líquido templado, tal como agua templada, entra en un evaporador 6' por la entrada 14. La mayor parte del refrigerante líquido (con una pequeña cantidad de refrigerante en fase vapor) entra en un serpentín o haz de tubos 9' en el evaporador mediante la flecha 3' y se evapora. Como resultado, el primer medio de transferencia de calor líquido se enfría en el evaporador, y un primer medio de transferencia de calor líquido enfriado sale del evaporador por la salida 16, y se envía a un cuerpo a enfriar, tal como un edificio. En esta realización de la Figura 2, es este primer medio de transferencia de calor líquido enfriado el que enfría el edificio u otro cuerpo a enfriar. El refrigerante en fase vapor sale del evaporador por la flecha 4' y se envía a un compresor 7', donde se comprime y sale como refrigerante en fase vapor a alta presión y a alta temperatura. Este refrigerante en fase vapor entra en un condensador 5' a través de un serpentín del condensador 10' o haz de tubos en 1'. El refrigerante en fase vapor se enfría mediante un segundo medio de transferencia de calor líquido, tal como agua, en el condensador, y se hace líquido. El segundo medio de transferencia de calor líquido entra en el condensador a través de una entrada de medio de transferencia de calor del condensador 20. El segundo medio de transferencia de calor líquido extrae el calor del refrigerante en fase vapor de condensación, que se convierte en refrigerante líquido, y este calienta el segundo medio de transferencia de calor líquido en el condensador. El segundo medio de transferencia de calor líquido sale a través de la salida 18 del medio de transferencia de calor del condensador. El líquido refrigerante condensado sale del condensador a través del serpentín 10', como se muestra en la Figura 2 y fluye a través de un dispositivo de expansión 12, que puede ser un orificio, un tubo capilar o una válvula de expansión. El dispositivo de expansión 12 reduce la presión del refrigerante líquido. Una pequeña cantidad de vapor, producido como resultado de la expansión, entra en el evaporador con el refrigerante líquido a través del serpentín 9' y se repite el ciclo.

Los enfriadores por compresión de vapor pueden identificarse por el tipo de compresor que emplean. Las composiciones como las que se describen en la presente memoria que comprenden 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y 1,1,1,2-tetrafluoroetano son útiles en enfriadores que utilizan un compresor centrífugo, denominado en la presente memoria como enfriador centrífugo.

Un compresor centrífugo usa elementos rotatorios para acelerar el refrigerante radialmente y, típicamente, incluye un impulsor y un difusor alojados en una carcasa. Los compresores centrífugos normalmente toman el fluido en un anillo de impulsión, o entrada central, de un impulsor circulatorio y lo aceleran radialmente hacia fuera. Ocurre alguna elevación de la presión estática en el impulsor, pero la mayor parte de la elevación de presión ocurre en la sección del difusor de la carcasa, donde la velocidad se convierte en presión estática. Cada conjunto de impulsor-difusor es una etapa del compresor. Los compresores centrífugos se consiguen con de 1 a 12 o más etapas, dependiendo de la presión final deseada y del volumen de refrigerante que se va a manipular.

La relación de presión o relación de compresión de un compresor es la relación de la presión de descarga a la presión de entrada absoluta. La presión suministrada por un compresor centrífugo es prácticamente constante sobre

un intervalo de capacidades relativamente amplio. La presión que puede desarrollar un compresor centrífugo depende de la velocidad de punta del impulsor. La velocidad de punta es la velocidad del impulsor medida en su punta más exterior y está relacionada con el diámetro del impulsor y sus revoluciones por minuto. La capacidad del compresor centrífugo se determina por el tamaño de los pasajes a través del impulsor. Esto hace que el tamaño del compresor sea más dependiente de la presión requerida que de la capacidad.

Métodos

En una realización se proporciona un método para producir enfriamiento en un enfriador que comprende (a) evaporar un líquido refrigerante líquido que comprende de aproximadamente 54 a aproximadamente 67 por ciento en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y de aproximadamente 46 a aproximadamente 33 por ciento en peso de 1,1,1,2-tetrafluoroetano en un evaporador que tiene un medio de transferencia de calor que pasa a través del mismo, produciendo así un refrigerante en fase vapor; y (b) comprimir el refrigerante en fase vapor en un compresor, en donde la capacidad de enfriamiento volumétrico del refrigerante es mayor que las capacidades de enfriamiento volumétrico individuales de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno en solitario y 1,1,1,2-tetrafluoroetano en solitario, en donde el aparato enfriador es un aparato enfriador centrífugo. El método para producir enfriamiento proporciona enfriamiento a una localización externa en donde el medio de transferencia de calor sale del evaporador a un cuerpo que se va a enfriar.

Es de particular utilidad en el método para producir enfriamiento que aquellas composiciones en donde la relación en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno a 1,1,1,2-tetrafluoroetano en el refrigerante líquido sea esencialmente la misma que la relación en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno a 1,1,1,2-tetrafluoroetano en el refrigerante en fase vapor. En otras palabras, las composiciones particularmente útiles son aquellas que son azeotrópicas o de tipo azeótropo.

En una realización, un cuerpo que se va a enfriar puede ser cualquier espacio, objeto o fluido que puede enfriarse. En una realización, un cuerpo que se va a enfriar puede ser una habitación, un edificio, el compartimento de pasajeros de un automóvil, una nevera, un congelador o un supermercado o una vitrina de una tienda de platos preparados. Alternativamente, en otra realización, un cuerpo que se va a enfriar puede ser un medio de transferencia de calor o un fluido de transferencia de calor.

En una realización, el método para producir enfriamiento comprende producir enfriamiento en un enfriador de evaporador inundado como se ha descrito anteriormente con respecto a la Figura 1. En este método, las composiciones como se describen en la presente memoria que comprenden 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y 1,1,1,2-tetrafluoroetano se evaporan para formar refrigerante en fase vapor en la cercanía de un primer medio de transferencia de calor. El medio de transferencia de calor es un líquido templado tal como agua, que se transporta al evaporador a través de una tubería desde un sistema de enfriamiento. El líquido templado se enfría y se hace pasar a un cuerpo que se va a enfriar, tal como un edificio. El refrigerante en fase vapor se condensa después en la cercanía de un segundo medio de transferencia de calor, que es un líquido enfriado proporcionado, por ejemplo, por una torre de enfriamiento. El segundo medio de transferencia de calor enfría el refrigerante en fase vapor de modo que este se condensa para formar un refrigerante líquido. En este método, un enfriador de evaporador inundado puede usarse también para enfriar hoteles, edificios de oficinas, hospitales y universidades.

En otra realización, el método para producir enfriamiento comprende producir enfriamiento en un enfriador de expansión directa como se ha descrito anteriormente con respecto a la Figura 2. En este método, la composición como se describe en la presente memoria que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y 1,1,1,2-tetrafluoroetano se hace pasar a través de un evaporador y se evapora para producir un refrigerante en fase vapor. Un primer medio de transferencia de calor líquido se enfría evaporando el refrigerante. El primer medio de transferencia de calor líquido se hace salir del evaporador y pasar a un cuerpo que se va a enfriar. En este método, el enfriador de expansión directa puede usarse también para enfriar hoteles, edificios de oficinas, hospitales, universidades, así como submarinos navales o embarcaciones navales de superficie.

En cualquier método para producir enfriamiento, en cualquiera de un enfriador de evaporador inundado o un enfriador de expansión directa, el enfriador incluye un compresor centrífugo.

Los refrigerantes y fluidos de transferencia de calor que necesitan sustitución, basándose en sus valores de GWP publicados por el Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático (IPCC) incluyen, sin que ello pretenda ser limitante HFC-134a. Por lo tanto, según la presente invención, se proporciona un método para reemplazar el HFC-134a en un enfriador. El método para reemplazar un refrigerante en un enfriador diseñado para usar HFC-134a como refrigerante, comprende cargar dicho enfriador con una composición que comprende un refrigerante que consiste esencialmente en aproximadamente 54 a 67 por ciento en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y de aproximadamente 46 a 33 por ciento en peso de 1,1,1,2-tetrafluoroetano.

En este método de sustitución de HFC-134a, las composiciones descritas en la presente memoria que comprenden 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y 1,1,1,2-tetrafluoroetano son útiles en enfriadores centrífugos que pueden haberse diseñado y fabricado originalmente para funcionar con HFC-134a.

Sustituyendo HFC-134a con las composiciones descritas en la presente memoria en equipos existentes, pueden conseguirse ventajas adicionales haciendo ajustes al equipo o las condiciones de operación o ambos. Por ejemplo,

el diámetro del impulsor y la velocidad del impulsor pueden ajustarse en un enfriador centrífugo donde una composición se está usando como un fluido de trabajo de sustitución.

Otro refrigerante que es necesario sustituir de a su ODP (ODP = 1) y su GWP (GWP = 10.890) es CFC-12. El HFC-134a se usó originalmente en enfriadores como un sustituto del CFC-12. Pero CFC-12 puede aún estar usándose en ciertas áreas del mundo. Por lo tanto, según la presente invención, se proporciona un método para reemplazar el CFC-12 en un enfriador. El método para reemplazar un refrigerante en un enfriador diseñado para usar CFC-12 como refrigerante, comprende cargar dicho enfriador con una composición que comprende un refrigerante que consiste esencialmente en aproximadamente 54 a aproximadamente 67 por ciento en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y de aproximadamente 46 a aproximadamente 33 por ciento en peso de 1,1,1,2-tetrafluoroetano.

En este método de sustitución de CFC-12, las composiciones que se describen en la presente memoria que comprenden 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y 1,1,1,2-tetrafluoroetano son útiles en enfriadores que pueden haberse diseñado y fabricado originalmente para funcionar con CFC-12.

Sustituyendo CFC-12 con las composiciones descritas en la presente memoria en el equipo existente, pueden conseguirse ventajas adicionales haciendo ajustes al equipo o las condiciones de operación o ambos. Por ejemplo, el diámetro del impulsor y la velocidad del impulsor pueden ajustarse en un enfriador centrífugo donde una composición se está usando como un fluido de trabajo de sustitución.

Alternativamente, en los métodos de sustitución de HFC-134a o CFC-12, la composición que se describe en la presente memoria que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y 1,1,1,2-tetrafluoroetano puede ser útil en un nuevo equipo, tal como un nuevo enfriador que comprende un evaporador inundado o un nuevo compresor que comprende un evaporador de expansión directa.

Ejemplos

Los conceptos descritos en la presente memoria se describirán adicionalmente en los siguientes ejemplos, que no limitan el alcance de la invención, descrito en las reivindicaciones.

Ejemplo 1

Estabilidad térmica y compatibilidad con metales y lubricante POE

Se determinó la estabilidad de una mezcla de 59 por ciento en peso de HFO-1234yf y 41 por ciento en peso de HFC-134a en presencia de acero, cobre y aluminio según la metodología de ensayo en tubo sellado de la Norma ANSI/ASHRAE 97-2007. Los tubos de vidrio sellado que contienen probetas de acero, cobre y aluminio sumergidas en la mezcla se envejecieron durante dos semanas a 175°C y se compararon con tubos de muestra preparados y envejecidos similarmente que contenían HFC-134a puro. La inspección visual de los tubos indicaba que no había cambio de color, residuos u otro deterioro de cualquiera de los refrigerantes. Además, el análisis químico después del envejecimiento térmico no indicó fluoruro detectable o generación de ácido. En las condiciones de ensayo, una mezcla de 59 por ciento de HFO-1234yf y 41 por ciento en peso de HFC-134a muestra una estabilidad similar a la del HFC-134a.

Se evaluó también la estabilidad de una mezcla de 59 por ciento en peso de HFO-1234yf y 41 por ciento en peso de HFC-134a en presencia de lubricante POE. Combinaciones que contenían 50% en peso de la mezcla HFO-1234yf/HFC-134a y 50% en peso de lubricante POE se envejecieron en tubos sellados con probetas de acero, cobre y aluminio sumergidas durante dos semanas a 175°C y se compararon con combinaciones preparadas y envejecidas similarmente que contenían HFC-134a. No se observó degradación de las combinaciones de refrigerante-aceite o las probetas de metal. El análisis químico después de la exposición mencionada no indicaba fluoruro detectable o generación de ácido o un cambio significativo en el análisis de GC según se determinó por Cromatografía de Gases-Espectroscopía de Masas.

Ejemplo 2

Inflamabilidad, GWP y ODP de una mezcla 1234yf/134a en comparación con CFC-12, HFC-134a y HFO-1234yf

Tabla 1

Propiedad	CFC-12	HFC-134a	HFO-1234yf	1234yf/134a (% p 55/45)	1234yf/134a (% p 59/41)
Clase de inflamabilidad (ASHRAE Std 34)	1 (No inflamable)	1 (No inflamable)	2L (Baja inflamabilidad)	1 (No inflamable)	1 (No inflamable)
ODP	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00
GWP ₁₀₀ (horizonte temporal 100 años)	10.890	1430	4	644	589

Propiedad	CFC-12	HFC-134a	HFO-1234yf	1234yf/134a (% p 55/45)	1234yf/134a (% p 59/41)
Desplazamiento del evaporador o condensador del enfriador [°C]	N/A	N/A	N/A	No mayor que 0,01	No mayor que 0,01

La Tabla 1 muestra que pueden formularse mezclas no inflamables de HFO-1234yf y HFC-134a con GWP sustancialmente menores que cualquiera de CFC-12 o HFC-134a y ningún desplazamiento ni en los evaporadores ni en los condensadores típicos del enfriador.

Ejemplo 3

5 Rendimiento de ciclo termodinámico

Se estimó el rendimiento de una mezcla de 59% en peso de HFO-1234yf y 41% en peso de HFC-134a y HFO-1234yf puro con respecto a HFC-134a puro en un ciclo de enfriamiento típico de la operación del enfriador. Las variables clave y la métrica de rendimiento respecto a los refrigerantes de enfriador a presión media usados actual y previamente, en concreto HFC-134a y CFC-12, se resumen en la Tabla 2. El rendimiento relativo se determinó en las siguientes condiciones:

10

Temperatura del evaporador	4,4°C
Temperatura del condensador	37,8°C
Vapor súper calentado en la entrada del compresor:	0°C
Líquido sub-enfriado en la salida del condensador:	0°C
Eficiencia del compresor	70%

Tabla 2

	1234yf/134a (% p 59/41) frente al % de HFC-134a	1234yf/134a (% p 59/41) frente al % de CFC-12	HFO- 1234yf frente al % de HFC-134a	HFC- 134a frente a CFC-12	HFO-1234yf frente al % de CFC-12
Razón de compresión	-3,5	5,6	-5,8	9,5	3,2
Subida de la entalpía del compresor	-11,7	14,4	-19,1	29,5	4,8
Velocidad de punta del impulsor del compresor	-6,0	7,0	-10,1	13,8	2,4
Temperatura de descarga del compresor	-9,8	-13,8	-15,9	-4,5	-19,7
Efecto de refrigeración neta por masa unitaria del refrigerante	-13,9	9,7	-22,8	27,4	-1,6
Densidad de vapor en la succión del compresor	17,8	-4,7	21,2	-19,1	-2,0
Capacidad de enfriamiento por volumen unitario de refrigerante	1,5	4,6	-6,5	3,1	-3,6
Coeficiente de rendimiento para enfriamiento	-2,5	-4,1	-4,5	-1,7	-6,1
Diámetro del impulsor del compresor	2,4	-5,4	9,0	-7,7	0,7

Se estima que el trabajo de compresión (es decir, la subida de la entalpía de compresión isentrópica) requerido para elevar una masa unitaria de la mezcla 1234yf/134a de las condiciones del evaporador a las del condensador es 11,7% menor que para HFC-134a.

- 5 Si se usaba un compresor centrífugo, sería suficiente una velocidad de punta del impulsor un 6% menor para la mezcla 1234yf/134a con respecto a HFC-134a. La temperatura de descarga del compresor sería un 9,8% menor con la mezcla 1234yf/134a con respecto a HFC-134a en solitario. El efecto de refrigeración neta a través del evaporador por masa unitaria de la mezcla 1234yf/134a sería un 13,9% menor que para HFC-134a en solitario. Sin embargo, la mezcla 1234yf/134a tiene una densidad de vapor en las condiciones de succión del compresor que es un 17,8% mayor que para HFC-134a en solitario. La mayor densidad de vapor compensa su menor efecto de refrigeración neta y da como resultado una capacidad de enfriamiento volumétrico un 1,5% mayor para la mezcla 1234yf/134a en comparación con HFC-134a en solitario. El uso de la mezcla 1234yf/134a conduce a un COP mayor que usando HFO-1234yf en solitario, porque la mezcla suministra un efecto de refrigeración un 11,6% mayor que el HFO-1234yf en solitario. La capacidad de enfriamiento volumétrico de la mezcla 1234yf/134a es un 8,5% mayor que para HFO-1234yf en solitario.
- 10
- 15 Los resultados en la Tabla 2 sugieren que podrían diseñarse enfriadores de mayor tonelaje que usan la mezcla 1234yf/134a con un rendimiento comparable al de los enfriadores con HFC-134a usados actualmente. La sustitución de HFC-134a con la mezcla 1234yf/134a en enfriadores existentes también es factible.

La Tabla 2 muestra los valores relativos de los diámetros de impulsor calculados. El impulsor requerido para la mezcla 1234yf/134a sería un 2,4% mayor que para el HFC-134a en solitario. Para comparación, el HFO-1234yf requeriría un diámetro de impulsor un 9% mayor que para HFC-134a en solitario.

20

Ejemplo 4

Rendimiento del ciclo termodinámico

La Tabla 3 muestra el rendimiento de enfriamiento de diversas composiciones refrigerantes como se describe en la presente memoria en comparación con HFC-134a y HFO-1234yf. En la tabla, Pres Evap es la presión del evaporador, Pres Cond es la presión del condensador, T Salida Comp es la temperatura de salida del compresor, COP es el coeficiente de rendimiento (análogamente a la eficiencia energética) y Cap es la capacidad de enfriamiento volumétrico. Los datos se estiman basándose en las siguientes condiciones:

25

Temperatura del evaporador	4,4°C
Temperatura del condensador	37,8°C
Vapor súper calentado en la entrada del compresor:	0°C
Líquido sub-enfriado a la salida del condensador:	0°C
Eficiencia del compresor	70%

Tabla 3

Composición	134a	1234yf	1234yf/134a (% p 20/80)	1234yf/134a (% p 40/60)	1234yf/134a (% p 55/45)	1234yf/134a (% p 60/40)	1234yf/134a (% p 80/20)
GWP	1430	4	1041	782	644	522	263
Presión del condensador (kPa)	958	960	988	1007	1008	1009	994
Temp de descarga (°C)	50,3	42,3	48,7	47,0	45,8	45,4	43,8
P Evap (kPa)	343	364	358	369	374	375	373
Desplaz. Cond. (°C)	0,00	0,00	0,08	0,02	0,01	0,01	0,07
Desplaz. Evap. (°C)	0,00	0,00	0,12	0,07	0,01	0,00	0,01
Capacidad de enfriamiento volumétrico [kJ/m ³]	2482	2322	2531	2545	2532	2517	2442

Composición	134a	1234yf	1234yf/134a (% p 20/80)	1234yf/134a (% p 40/60)	1234yf/134a (% p 55/45)	1234yf/134a (% p 60/40)	1234yf/134a (% p 80/20)
COP	4,846	4,626	4,808	4,766	4,734	4,723	4,677
Capacidad con respecto a 134a	1,000	0,936	1,020	1,025	1,018	1,014	0,984
COP con respecto a 134a	1,000	0,955	0,992	0,983	0,977	0,975	0,965
Velocidad de punta (m/s)	176,4	158,7	172,9	169	166,5	165,6	162,1
Velocidad de punta con respecto a 134a	1,000	0,899	0,980	0,960	0,944	0,939	0,919

Los datos en la Tabla 3 demuestran la coincidencia particularmente cercana de las presentes composiciones para HFC-134a. La Figura 3 muestra la capacidad de enfriamiento volumétrico de las mezclas 1234yf/134a con respecto a la capacidad de enfriamiento volumétrico para HFC-134a puro representada frente al porcentaje en peso de HFO-1234yf. La Figura 3 muestra que las composiciones de 1234yf/134a con justo por encima de cero a aproximadamente 70 por ciento en peso de HFO-1234yf tienen valores de la capacidad de enfriamiento volumétrico mayores que los de HFC-134a en solitario, a pesar del hecho de que el HFO-1234yf en solitario tiene una menor capacidad de enfriamiento volumétrico que el HFC-134a en solitario. Adicionalmente para sistemas centrífugos, las velocidades de punta para las mezclas 1234yf/134a indicadas en la tabla proporcionan una coincidencia más cercana con el HFC-134a puro que la que puede proporcionar el HFO-1234yf en solitario.

5

10 Ejemplo 5

Miscibilidad con lubricantes

Se ensayó la miscibilidad de una mezcla de 59% en peso de HFO-1234yf y 41% en peso de FC-134a con tres lubricantes de POE para enfriador disponibles en el mercado (York H, York K y York L, suministrados por Johnson Controls) sobre un amplio intervalo de concentraciones y temperaturas, que cubren los intervalos operativos encontrados típicamente en enfriadores. Se prepararon tubos de vidrio sellados que contenían la mezcla 1234yf/134a y lubricante en diversas proporciones y se sumergieron secuencialmente, primero en un baño frío y después en un baño caliente a temperatura constante y agitado, controlado a los niveles de temperatura deseados. Las características de miscibilidad de cada combinación 1234yf/134a/lubricante se observaron visualmente y se registraron, después del equilibrado de la temperatura, a incrementos de temperatura de 5°C. Las combinaciones con un aspecto de solución homogénea y translúcida se calificaron como "miscibles" a la temperatura de observación. Las combinaciones que se separaban en distintas fases divididas por un menisco o que presentaban turbidez (es decir, nebulosidad o turbiedad), indicativos de la formación de partículas individuales, se designaron como "no miscibles". Las mezclas de 1234yf/134a con de 5 a 70% en peso de los lubricantes POE seleccionados eran completamente miscibles en el intervalo de temperatura representativo de la operación del enfriador.

15

20

25 Ejemplo 6

Rendimiento del ciclo termodinámico

Se estimó el rendimiento de una mezcla de 55% en peso HFO-1234yf y 45% en peso de HFC-134a y respecto a HFC-134a en solitario y CFC-12 junto con un ciclo de enfriamiento típico de la operación del enfriador como en el Ejemplo 3 anterior para la mezcla 59/41% en peso. Las variables de estado clave y la métrica de rendimiento con respecto a los refrigerantes para enfriador a presión media usados actual y previamente, en concreto HFC-134a y CFC-12, se resumen en la Tabla 4. El rendimiento relativo se determinó en las siguientes condiciones:

30

Temperatura del evaporador	4,4°C
Temperatura del condensador	37,8°C
Vapor súper calentado en la entrada del compresor	0°C
Líquido sub-enfriado en la salida del compresor:	0°C
Eficiencia del compresor	70%

Tabla 4

	1234yf/134a (%/p 55/45) frente al % de HFC-134a	1234yf/134a (%/p 55/45) frente al % de CFC-12
Razón de compresión	-3,5	5,7
Subida de la entalpía del compresor	-11,1	15,2
Velocidad de punta del impulsor del compresor	-5,7	7,3
Temperatura de descarga del compresor	-9,2	-13,3
Efecto de refrigeración neta por masa unitaria del refrigerante	-12,9	10,9
Densidad de vapor en la succión del compresor	17,1	-5,2

REIVINDICACIONES

1. Un aparato enfriador que contiene una composición que comprende de aproximadamente 54 a aproximadamente 67 por ciento en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y de aproximadamente 46 a aproximadamente 33 por ciento en peso de 1,1,1,2-tetrafluoroetano, en donde el aparato enfriador es un aparato enfriador centrífugo.
- 5 2. El aparato enfriador de la reivindicación 1, en donde dicha composición comprende de aproximadamente 54,0 a aproximadamente 56,0 por ciento en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y de aproximadamente 46,0 a aproximadamente 44,0 por ciento en peso de 1,1,1,2-tetrafluoroetano.
3. El aparato enfriador de la reivindicación 2, en donde dicha composición comprende aproximadamente 55 por ciento en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y aproximadamente 45 por ciento en peso de 1,1,1,2-tetrafluoroetano.
- 10 4. El aparato enfriador de la reivindicación 1, en donde dicha composición comprende de aproximadamente 58,0 a aproximadamente 59,5 por ciento en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y de aproximadamente 42,0 a aproximadamente 40,5 por ciento en peso de 1,1,1,2-tetrafluoroetano.
5. El aparato enfriador de la reivindicación 4, en donde dicha composición comprende aproximadamente 59 por ciento en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y aproximadamente 41 por ciento en peso de 1,1,1,2-tetrafluoroetano.
- 15 6. Un método para producir enfriamiento en un enfriador que comprende (a) evaporar un refrigerante líquido que comprende de aproximadamente 54 a aproximadamente 67 por ciento en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y de aproximadamente 46 a aproximadamente 33 por ciento en peso de 1,1,1,2-tetrafluoroetano en un evaporador que tiene un medio de transferencia de calor que pasa a través del mismo, produciendo así un refrigerante en fase vapor; y (b) comprimir el refrigerante en fase vapor en un compresor, en donde la capacidad de enfriamiento volumétrico del refrigerante es mayor que las capacidades de enfriamiento volumétrico individuales de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno en solitario y 1,1,1,2-tetrafluoroetano en solitario, en donde el aparato enfriador es un aparato enfriador centrífugo.
- 20 7. El método de la reivindicación 6, en donde la razón en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno a 1,1,1,2-tetrafluoroetano en el refrigerante líquido es esencialmente la misma que la razón en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno a 1,1,1,2-tetrafluoroetano en el refrigerante en fase vapor.
- 25 8. El método de la reivindicación 6, en donde el medio de transferencia de calor sale del evaporador hacia a un cuerpo que se va a enfriar.
9. Un método para reemplazar un refrigerante en un enfriador diseñado para usar HFC-134a o CFC-12 como refrigerante, que comprende cargar dicho enfriador con una composición que comprende un refrigerante que consiste esencialmente en de aproximadamente 54 a aproximadamente 67 por ciento en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y de aproximadamente 46 a aproximadamente 33 por ciento en peso de 1,1,1,2-tetrafluoroetano, aumentado así la capacidad de enfriamiento del enfriador, en donde el aparato enfriador es un aparato enfriador centrífugo.
- 30

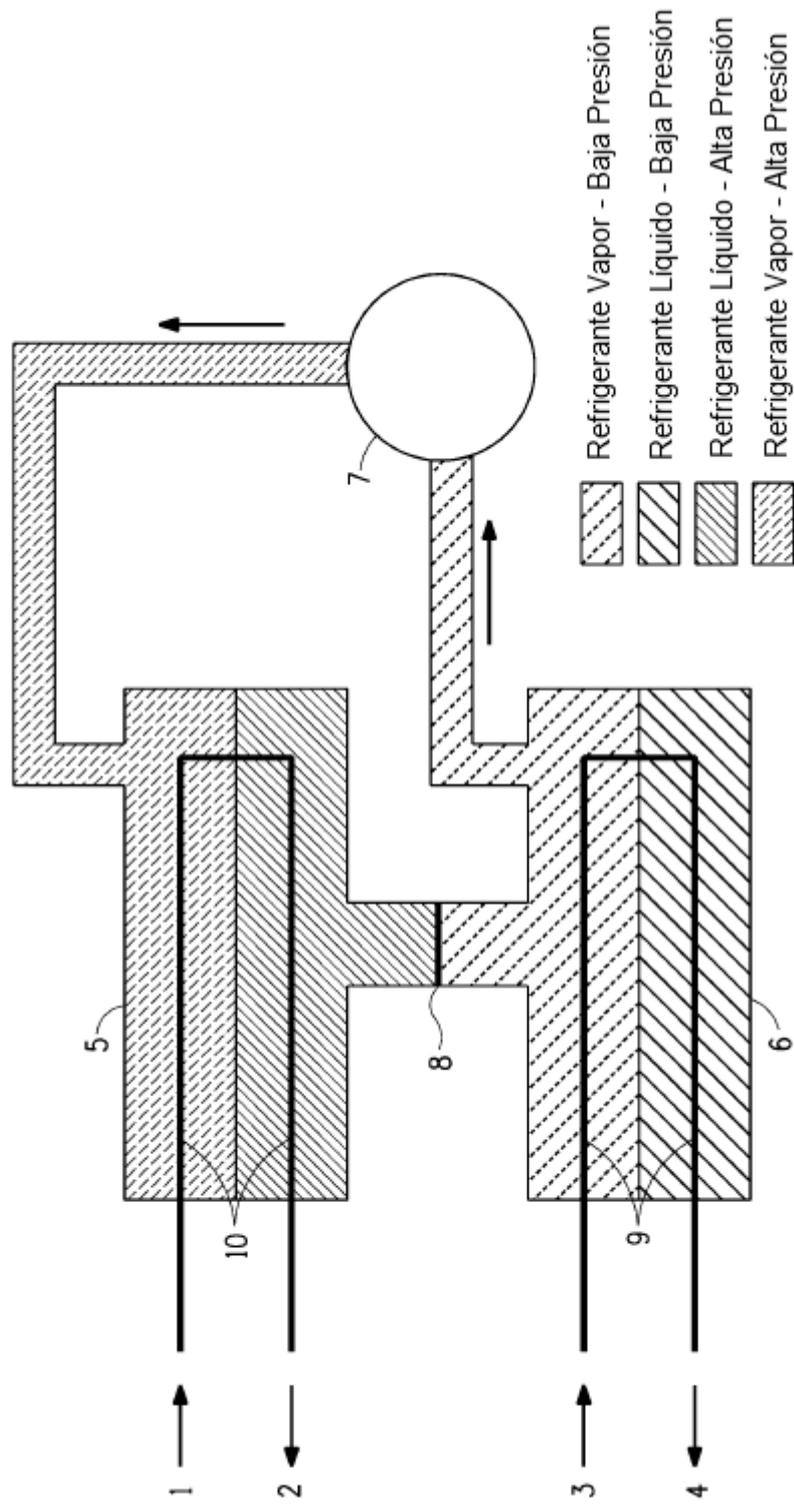


FIG. 1

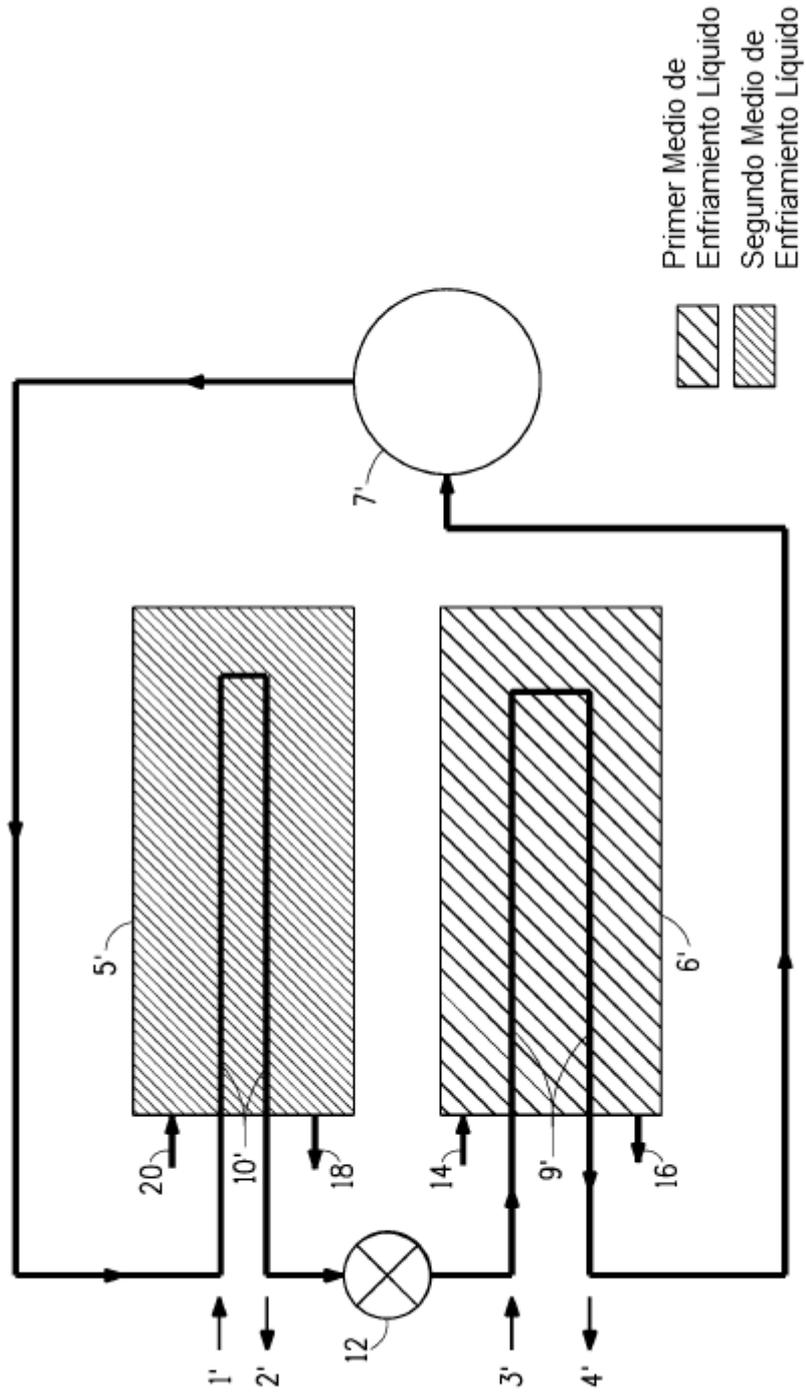


FIG. 2

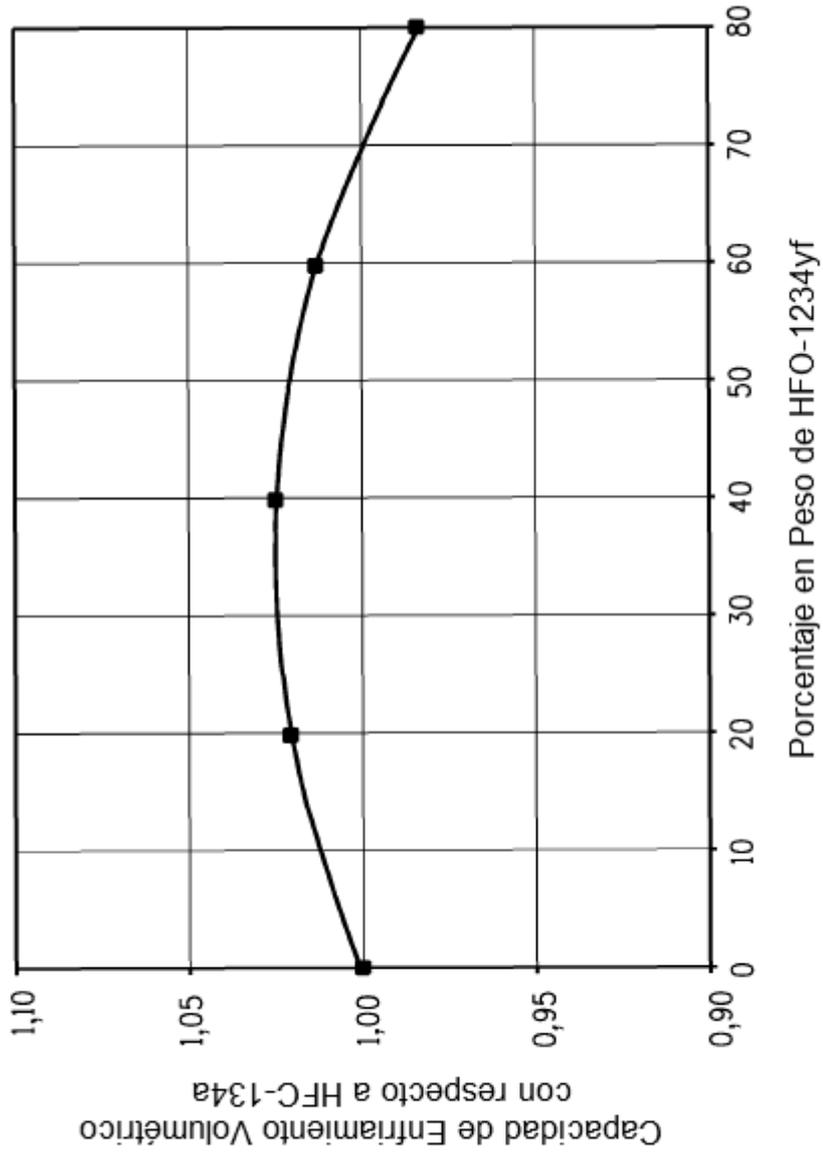


FIG. 3