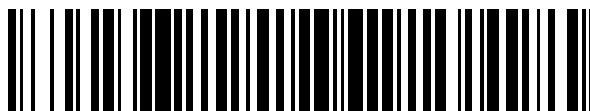


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 729 608**

51 Int. Cl.:

G01N 27/404 (2006.01)

G01N 33/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.08.2015 PCT/US2015/046093**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.02.2016 WO16029005**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.08.2015 E 15774736 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.05.2019 EP 3194948**

54 Título: **Detección de contaminantes en refrigerantes**

30 Prioridad:

20.08.2014 US 201462039781 P

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

05.11.2019

73 Titular/es:

**CARRIER CORPORATION (100.0%)
One Carrier Place
Farmington, Connecticut 06032 , US**

72 Inventor/es:

**CHEN, LEI;
YANG, ZHIWEI;
VINCITORE, ANTONIO M.;
PERRY, MICHAEL L. y
CLOUGH, WARREN**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 729 608 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

Detección de contaminantes en refrigerantes

5 ANTECEDENTES

En el campo del enfriamiento y calentamiento, los hidrocarburos clorados (clorofluorocarbono, CFC) como R11 (triclorofluorometano) y R12 (diclorodifluorometano) se han eliminado ampliamente debido a su impacto adverso en la capa de ozono de la tierra. Los fluorocarbonos clorados se reemplazaron inicialmente por
 10 hidrociorofluorocarbonos tales como R22 (clorodifluorometano); sin embargo, las preocupaciones continuas con su potencial de agotamiento del ozono (ODP) y nuevas preocupaciones con el potencial de calentamiento global (GWP) de los compuestos han llevado a su reemplazo por hidrocarburos fluorados como R134a (1,1,1,2-tetrafluoroetano) o R32 (difluorometano). Actualmente, R134a se usa ampliamente en sistemas de refrigeración estacionarios y móviles. Las preocupaciones continuas con el GWP, junto con los requisitos de rendimiento en los
 15 sistemas de transferencia de calor por compresión de vapor, han llevado al desarrollo de nuevos refrigerantes como los hidrocarburos no saturados fluorados (es decir, olefinas fluoradas) como el trans-1,333-tetrafluoropropano (R1234ze).

Aunque los refrigerantes que contienen cloro han sido descontinuados por la industria principal de suministros de
 20 refrigeración, continúan estando disponibles a través de canales de distribución alternativos. Algunos de estos compuestos se usan legítimamente en aplicaciones como la fabricación y el procesamiento de productos químicos, el uso en laboratorio y otras aplicaciones que no son refrigerantes, o para un uso limitado en sistemas de refrigeración y HVAC más antiguos que no son compatibles con refrigerantes más recientes, también se usan de manera ilegítima como un sustituto para refrigerantes no clorados en sistemas que están diseñados para
 25 refrigerantes no clorados. Los refrigerantes falsificados que contienen cantidades variables de sustancias cloradas que agotan la capa de ozono los tornan ilegales en ciertas partes del mundo según los términos del Protocolo de Montreal. Una de las composiciones de refrigerante falsificadas que ha generado gran preocupación es el cloruro de metilo (R40) debido a su inflamabilidad y su interacción perjudicial con los materiales en los sistemas de refrigeración. Se han reportado varios accidentes debido a que R40 se usó como R134a o R134a contaminado por
 30 R40, lo que provocó fallas en el sistema de refrigeración o HVAC o lesiones humanas graves. Específicamente, la inflamabilidad del R40 puede presentar riesgos inesperados para los operadores que mantienen sistemas de refrigeración cuando se usan incorrectamente como R134a. Además, muchos sistemas diseñados para su uso con R134a contienen componentes de aluminio, con los cuales R40 puede reaccionar para producir la sustancia pirofórica trimetil aluminio que se enciende espontáneamente en el aire, creando un grave peligro de incendio o
 35 explosión. Otros contaminantes potenciales incluyen R12 y R22 (clorodifluorometano). El R152a (1,1-difluoroetano), aunque no contiene cloro, también es un contaminante preocupante debido a su inflamabilidad. Aunque en muchos países se han encontrado refrigerantes contaminados en acondicionadores de aire móviles, sistemas de aire acondicionado estacionarios y sistemas de refrigeración de transporte, se ha identificado que el R40 es el más perjudicial. Se desconoce cuál es la concentración más baja permitida de R40 en un sistema de refrigeración sin
 40 causar una falla del sistema; sin embargo, la norma AHRI 700-2012, especificaciones de refrigerantes de fluorocarbono, permitiría hasta un 0,5 % de las impurezas volátiles. Por lo tanto, existe una necesidad urgente de tecnologías de detección precisas para identificar R40 de bajas concentraciones (tan bajo como 0,5 %) para evitar que entre en esos sistemas. En vista de lo anterior, sería deseable tener la capacidad de cuantificar contaminantes, particularmente R40, en refrigerantes tales como R134a.

45 Se han propuesto varios tipos de sensores para detectar contaminantes en refrigerantes. Estos incluyen cromatografía de gases/espectrofotómetros de masa (GC/MS), analizadores infrarrojos, probadores de antorcha de haluros, etc. Sin embargo, muchos de estos sensores tienen limitaciones que pueden afectar su efectividad. Por ejemplo, GC/MS es altamente preciso, pero es costoso y no es fácil de transportar, por lo que no es adecuado para
 50 su despliegue en campo para su uso con sistemas de refrigerante. Los detectores de infrarrojos portátiles han mostrado un límite de detección en aprox. 3 % que es inadecuado para evitar que una menor concentración de R40 sea identificada. Los detectores de IR actuales no diseñados específicamente para tratar el R40 también pueden producir resultados falsos positivos. Las pruebas de antorchas de haluro pueden distinguir entre especies cloradas y especies no cloradas con una sensibilidad extremadamente alta de aprox. 300 ppm; sin embargo, es propenso a
 55 una falsa alarma debido a la ultra-sensibilidad y es incapaz de discernir R40 de otros contaminantes clorados relativamente benignos.

En vista de lo anterior, sigue existiendo la necesidad de nuevas alternativas de detección que puedan proporcionar
 60 sensibilidad a niveles bajos de contaminantes y una respuesta robusta para eliminar falsas alarmas, y que estén adecuadamente diseñadas para hacer que los detectores asequibles estén disponibles para el despliegue en

campo, en particular los acondicionadores de aire móviles y los sistemas de refrigeración de transporte.

BREVE DESCRIPCIÓN

- 5 Vista desde un primer aspecto, la invención proporciona un método de preacondicionamiento de un sensor para la detección de contaminantes en un refrigerante. El sensor comprende un alojamiento y un conjunto de electrodo de membrana dispuesto en el alojamiento. El conjunto de electrodo de membrana comprende un primer catalizador que comprende nanopartículas de metales nobles que no están soportadas o están soportadas sobre un soporte que no es de negro de humo, un contraelectrodo que comprende un segundo catalizador que comprende nanopartículas de metal noble y un electrolito de polímero sólido dispuesto entre el electrodo sensor y el contraelectrodo. Un primer colector de corriente está en contacto eléctrico con el electrodo sensor, y un segundo colector de corriente está en contacto eléctrico con el contraelectrodo. Un primer campo de flujo está en comunicación fluida con una primera abertura en el alojamiento para dirigir el refrigerante de prueba para que fluya por o a través del electrodo sensor. Un circuito eléctrico conecta el electrodo sensor y el contraelectrodo. El método de preacondicionamiento comprende aplicar una polarización de voltaje positivo al electrodo sensor y exponer el sensor a un gas de preacondicionamiento que comprende el (los) contaminante(s) o sus precursores o derivados.
- 10 En otro aspecto, un método para probar un refrigerante en busca de contaminante(s) utilizando el sensor preacondicionado descrito anteriormente comprende la aplicación de una tensión de polarización positiva al electrodo sensor en relación con el contraelectrodo o un electrodo de referencia, introduciendo el refrigerante que se prueba al primer campo de flujo, y medir una tensión o corriente de respuesta de prueba en el circuito eléctrico que conecta el electrodo sensor y el contraelectrodo.
- 15
- 20

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

- 25 Las características anteriores y otras, y las ventajas de la presente descripción son evidentes a partir de la siguiente descripción detallada tomada junto con los dibujos adjuntos, en los que:

- FIG. 1 representa una representación esquemática simplificada de un sensor de gas como se describe aquí con ambos campos de flujo tanto en el electrodo sensor como en el contraelectrodo para dirigir el refrigerante a detectar y el aire respectivamente;
- 30 FIG. 2 muestra una configuración de sensor alternativa con el contraelectrodo expuesto a aire no forzado a través de una o más aberturas en la placa final asociada.
- FIGS. 3A y 3B representan una configuración de sensor alternativa con la cámara del contraelectrodo sellada contra aire ambiente y líquido de control de humedad dispuesto en ella.
- 35 FIG. 4 representa un catalizador soportado ejemplar como se describe en este documento;
- FIG. 5 representa una salida ejemplar de un sensor como se describe en este documento en respuesta a exposiciones secuenciales a R134a y R40 durante el preacondicionamiento del sensor; y
- FIG. 6 representa la salida de un sensor como se describe en este documento en respuesta a exposiciones a R134a contaminado con R40.
- 40

DESCRIPCIÓN DETALLADA

- Un sensor de gas es mostrado esquemáticamente en la FIG. 1, en el que un conjunto de electrodo de membrana (MEA) tiene un electrolito de polímero sólido (SPE) (es decir, un polímero conductor de iones o un polímero conductor de iones infiltrado de matriz porosa) 12 dispuesto entre el electrodo sensor 14 y el contraelectrodo 16. Los colectores de corriente/medios de difusión de gas 15 y 17 están unidos a los electrodos y están conectados al circuito 18, que incluye un dispositivo de medición y/o control 19. En algunas realizaciones, un electrodo de referencia opcional (no mostrado) puede disponerse en el SPE 12 en una ubicación entre el electrodo sensor 14 y el contraelectrodo 16 y conectarse eléctricamente a un dispositivo de medición y/o control 19. El alojamiento 22 incluye placas de campo de flujo 23 y 23' con canales de gas 24 y nervios 24'. Las placas de campo de flujo 23 y 23' forman canales 24 para la entrada y salida de refrigerante a través de las aberturas 25 y 26 y para el aire que entra y sale a través de las aberturas 27 y 28. Los nervios 24' de los campos de flujo 23 y 23' se presionan contra el conjunto MEA para mantener el contacto eléctrico y sellar alrededor del borde del MEA. Los bordes de la membrana del conjunto del electrodo están sellados contra el sello 31 formado por un material de sellado tal como caucho, de manera que el gas de prueba y el gas de referencia se mantienen en lados opuestos del MEA y el electrodo sensor 14 y el contraelectrodo 16 están aislados eléctricamente, aunque se pueden utilizar otras técnicas conocidas en la técnica (por ejemplo, disponer el MEA en un marco (no mostrado) que está sellado a los bordes del alojamiento). Los colectores de corriente 15, 17 pueden formarse a partir de una malla conductora o fieltro, y están representados con un grosor para que también puedan funcionar como medios de difusión de gas para el refrigerante analizado y el gas de referencia (es decir, aire) para alcanzar la superficie de los electrodos 14, 16. En otras realizaciones, los
- 45
- 50
- 55
- 60

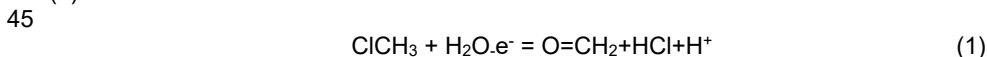
colectores de corriente 15, 17 pueden ser pantallas conductoras relativamente delgadas, casi bidimensionales en la superficie de los electrodos 14, 16 con medios de difusión de gas porosos adyacentes (no mostrados) que no tienen que ser conductores. El colector de corriente/medio de difusión de gas 15 asociado con el electrodo sensor 14 puede formarse a partir de un material resistente a la oxidación tal como carbono grafitado o acero inoxidable. El colector de corriente/medio de difusión de gas 17 puede formarse a partir de un material conductor tal como carbono o acero inoxidable. El dispositivo de medición y/o control 19 puede ser un voltímetro o amperímetro, pero en muchos casos comprende un circuito potencióstático, microprocesador, unidad de control electrónico (ECU) o dispositivo electrónico similar con funciones de medición de voltaje y/o amperaje integradas y también puede aplicar una polarización de voltaje entre el electrodo sensor 14 y el contraelectrodo 16 durante el funcionamiento del sensor.

Una realización alternativa se muestra en la FIG. 2, que utiliza la numeración de componentes de la FIG. 1 para describir componentes similares, cuya descripción no se repite necesariamente a continuación. Como se muestra en la FIG. 2, el sensor incluye una placa final 23 que tiene canales de flujo 24 que proporcionan un campo de flujo en el electrodo sensor para hacer circular un refrigerante a probar. Sin embargo, la placa final 23 tiene una sola abertura 29 (y opcionalmente aberturas adicionales) para que el aire se difunda a través del medio de difusión de gas 17 para alcanzar el contraelectrodo 16. Las aberturas en las FIGS. 1 y 2 se muestran completamente abiertas, aunque se entiende que pueden estar cubiertas con una pantalla o membrana permeable a gases. Además, las aberturas se muestran con fines ilustrativos como conduciendo directamente al MEA, pero el gas también puede introducirse en las cámaras interiores a través del canal o canales que conducen desde una superficie exterior del sensor a las cámaras interiores a través de la expansión del refrigerante o simplemente difusión. Los electrodos 14, 16 se pueden unir al electrolito de polímero sólido como se representa en las FIGS. 1 y 2, pero también se pueden mantener unidos por otros medios, como abrazaderas mecánicas, sin comprometer las funcionalidades del sensor. En otra realización, el alojamiento incluye un campo de flujo para dirigir un flujo del refrigerante a probar para que fluya por o a través del electrodo sensor y una abertura en comunicación fluida con el contraelectrodo para que el aire entre en contacto con el contraelectrodo.

Una realización alternativa se muestra en las FIGS. 3A y 3B, que utiliza la numeración de componentes de las FIGS. 1 y 2 para describir componentes similares, cuya descripción no se repite necesariamente a continuación. Las FIGS. 3A y 3B representan una realización ejemplar en la que el contraelectrodo no está expuesto al aire o gas ambiente, sino que está expuesto a una cámara sellada 42, que también contiene un material líquido tal como una solución acuosa de sal o ácido 44, que se puede aislar de contacto con el contraelectrodo 16 por una membrana permeable a gases 46. FIG. 3A no representa los detalles de un primer campo de flujo asociado con el electrodo sensor 14 y el colector de corriente/medios de difusión de gas 15; sin embargo, la FIG. 3B representa una placa de campo de flujo ejemplar 23 que tiene canales 24 y nervios 24' configurados de manera similar a las FIGS. 1 y 2.

Por supuesto, las realizaciones representadas en las FIGS. 1-3 son de naturaleza esquemática y ejemplar, y también se pueden usar otras configuraciones. Configuraciones y variaciones de sensores de gas ejemplares sobre el mismo se describen, por ejemplo, en los documentos US 5.650.054, US 5.573.648, US 6.200.443, US 6.948.352, US 2009/0184005 A1 y US 2010/0012494

Aunque la descripción no está limitada por ninguna teoría o mecanismo de operación percibido, la oxidación electroquímica del cloruro de metilo puede tener lugar mediante un proceso de un electrón como se muestra en la ecuación (1) a continuación, con una reacción concomitante en el contraelectrón como se muestra en la ecuación (2):



La composición precisa de los electrodos y los materiales utilizados en su fabricación dependerán de los hidrocarburos particulares que se estén probando y de los parámetros de diseño del sensor y otros componentes del sistema con los que se utilizan. Se pueden usar una variedad de metales y aleaciones nobles catalíticas (por ejemplo, iridio, renio, paladio, platino, cobre, indio, rubidio, plata, oro) para formar los electrodos. En algunos ejemplos de realización, los sensores y/o contraelectrodos comprenden platino o una aleación binaria o ternaria de platino tal como PtNi, PtFe, PtCo, PtRu, PtRuNi, PtCr, PtCoCr, PtIrCo o PtCuFe, en el que el contenido de Pt en relación atómica varía de 20 % a 100 %. En algunos paladios, o una mezcla o aleación de platino y paladio. En algunas realizaciones ejemplares, los electrodos sensores y/o contraelectrodos comprenden paladio o una aleación de paladio tal como PdAg, PdNi, PdCu, PdRu o PdY, en el que el contenido de Pd en relación atómica varía de 30 % a 100 %.

El contraelectrodo también comprende un catalizador que comprende metal noble, que puede ser igual o diferente a la composición del catalizador de metal noble del electrodo sensor. Los catalizadores en el contraelectrodo se pueden elegir para facilitar específicamente la reacción de reducción de oxígeno.

5 Los electrodos usados en sensores electroquímicos incluyen típicamente un material conductor de electricidad además del catalizador de metal noble, y esto a menudo se obtiene al disponer partículas de catalizador de metal noble sobre partículas más grandes de carbono, lo que comúnmente se conoce como un catalizador con soporte de carbono. Sin embargo, para la detección de hidrocarburos o CFC o HCFC que involucran la oxidación de los hidrocarburos e hidrocarburos sustituidos en el electrodo sensor, se descubrió que los potenciales de voltaje
10 necesarios para oxidar efectivamente los hidrocarburos, como el cloruro de metilo, excedían la oxidación termodinámica de los materiales de soporte de carbono (por ejemplo, 207 mV vs. electrodo de hidrógeno estándar). Por consiguiente, el catalizador en el electrodo sensor de los sensores descritos en este documento no está soportado o está soportado sobre un soporte resistente a la oxidación. En el caso de un catalizador no soportado, el electrodo sensor se puede aplicar 'limpio' sobre el electrolito de polímero sólido formando una tinta que comprende
15 nanopartículas (por nanopartículas, se entiende que las partículas tienen un diámetro nominal de menos de 20 nm, más específicamente de 2 - 10 nm) y el ionómero se dispersa en una mezcla de solventes, y se deposita una capa de tinta sobre la superficie del electrolito de polímero sólido mediante serigrafía, impresión por chorro de tinta o métodos similares. Después de la evaporación del solvente, el electrodo resultante está en la forma de una capa que tiene una estructura compuesta que comprende nanopartículas de catalizador en una matriz de ionómero, en el
20 que el ionómero funciona como un material de matriz conductora que tiene nanopartículas de catalizador dispersas por todas partes. Un segundo método para fabricar MEA es depositar la tinta del electrodo sobre un sustrato, es decir, lámina de Teflon™ o Kapton™, para hacer una calcomanía después de la evaporación del solvente, seguido de un prensado en caliente para transferir la capa de catalizador a una membrana. En el caso de un catalizador soportado para el electrodo sensor, el catalizador se apoya sobre un soporte conductor resistente a la oxidación,
25 que puede comprender partículas de soporte resistentes a la oxidación que son típicamente más grandes que las nanopartículas del catalizador. En algunas realizaciones ejemplares, las partículas de soporte pueden tener un diámetro nominal de 20 a 200 nm. Un catalizador soportado se representa en la FIG. 4, que representa una porción de un aglomerado 32 que tiene partículas de soporte conductoras 33 con partículas de catalizador 34 dispuestas sobre el mismo, cubiertas por una capa delgada de ionómero 36. Por "resistente a la oxidación", se entiende que, en
30 la polarización de voltaje positivo operacional del sensor (es decir, de 100 a 400 mV), el material de las partículas de soporte produce una señal de línea base menor a 1/5 de la señal generada por un contaminante de refrigerante como el R40. Ejemplos de materiales para el soporte resistente a la oxidación en el electrodo sensor incluyen, entre otros, carbono grafitado, nanotubos de carbono (CNT) y óxidos metálicos conductores como TiO₂, WO₃, SnO₂, etc. En otra realización, el catalizador que contiene metal noble los y óxidos conductores pueden cargarse
35 conjuntamente en un soporte para lograr una mayor actividad, por ejemplo, Pt-WO₃/CNT. Estos óxidos metálicos conductores pueden ser no dopados o pueden doparse con metales tales como Sb, V, Ti, Mn, Co, Fe, etc.

Como se mencionó anteriormente, el electrodo sensor en el sensor se puede precondicionar mediante la exposición bajo una polarización de voltaje positivo a un gas de precondicionamiento que comprende el (los)
40 contaminante(s). Este precondicionamiento puede ayudar a proporcionar selectividad entre la respuesta del sensor a refrigerantes como R134a y la respuesta a contaminantes como R40, y/o el precondicionamiento puede ayudar a proporcionar una respuesta más precisa y confiable a contaminantes como R40. Los compuestos utilizados para el precondicionamiento pueden incluir contaminantes que probablemente se encuentren en campo, incluidos, entre otros, R40, R12, R22 o R152a. El precondicionamiento puede utilizar un solo contaminante de interés o mezclas de
45 contaminantes de interés. Además, el precondicionamiento se puede realizar con contaminante(s) gaseoso(s) en el refrigerante (por ejemplo, R134a) o en aire u otros gases portadores, como el nitrógeno. Las concentraciones del (de los) contaminante (s) en el refrigerante, aire u otros gases portadores pueden oscilar entre 0,5 % en volumen y 50 % en volumen. El precondicionamiento se puede realizar con una sola exposición continua o con exposiciones pulsadas o periódicas. La duración del precondicionamiento puede variar según los parámetros de diseño
50 específicos del sensor y el (los) contaminante(s) que se están precondicionando, y se prefiere continuar hasta que se alcance una respuesta estable en el electrodo sensor. Por ejemplo, la exposición cíclica bajo una polarización de voltaje positivo de 3 a 10 minutos cada 1 hora a los productos químicos seleccionados, hasta que se mida una respuesta estable e invariable en el circuito eléctrico que conecta el electrodo sensor y el contraelectrodo. Además, dependiendo de los parámetros de diseño específicos del sensor y del (los) contaminante(s) precondicionados, la
55 sensibilidad del sensor podría mejorarse aún más si se somete el sensor a una polarización de voltaje positivo mientras se expone el electrodo sensor al aire a temperatura ambiente y humedad constante o controlada. Esta exposición se puede proporcionar por períodos prolongados, por ejemplo, de dos días a dos semanas o más, y se puede lograr manteniendo el electrodo sensor bajo una polarización de voltaje positivo mientras el sensor está en estado inactivo. El contraelectrodo también puede estar expuesto al aire ambiente o al aire regulado por humedad
60 para acondicionamiento ulterior. En algunas realizaciones, la humedad se puede controlar con un agente de control

de humedad dispuesto en o adyacente al contra electrodo. Agentes de control de humedad ejemplares incluyen sales o ácidos, tales como $MgCl_2$, $LiCl$, $NaBr$, CH_3COOK , $MgNO_3$ o ácido sulfúrico, dispuestos en la fase líquida de un sensor ejemplar construido como se ilustra en la FIG. 3. Las polarizaciones de voltaje positivo utilizadas para el preacondicionamiento pueden ser las que se describen a continuación para el funcionamiento del sensor.

5

El contraelectrodo puede formarse a partir de un catalizador no soportado y/o un catalizador convencional sobre carbón con partículas de catalizador soportadas sobre partículas de carbono con aglutinantes conductores o no conductores, y el colector de corriente asociado con el contraelectrodo también puede formarse a partir de una pantalla de fibra de carbono, malla o fieltro. En una realización ejemplar, el contraelectrodo puede formarse a partir

10

de un aglomerado de partículas de soporte de carbón conductor con un diámetro nominal de aproximadamente 20-200 nm, con partículas de catalizador (diámetro nominal de aproximadamente 2-10 nm) dispuestas sobre el mismo, cubiertas por una capa delgada de aglutinante (por ejemplo, un ionómero como Nafion™ o un aglutinante no conductor), que se muestra en la FIG. 4.

15

El electrolito de polímero sólido puede formarse a partir de cualquier ionómero capaz de conducir iones a través de la membrana de electrolito entre el electrodo sensor y el contraelectrodo. Polímeros iónicos ejemplares incluyen grupos iónicos unidos a un polímero de modo que el polímero tenga la capacidad de intercambio iónico, tales grupos incluyen, entre otros, ácido sulfónico, ácido fosfónico y ácido de sulfonamida. Ionómeros ejemplares incluyen ácido sulfónico per-fluorado ("PFSA"), como el ionómero Nafion™ y el ionómero Solvey Solexis Auqivion™, poliestireno sulfonado, polisulfona sulfonada, copolímeros en bloque de poli(arileno éter sulfona) disulfonados ("BPSH"). También se pueden agregar aditivos convencionales, por ejemplo, surfactantes, solventes (por ejemplo, polietilenglicol) y partículas finas (como Zr funcionalizada o sílice no funcionalizada, polvos a base de carbono, partículas de óxidos de metal) a la matriz de polímero. Los ionómeros descritos anteriormente para el electrolito de polímero sólido también se pueden usar como ionómero para los electrodos.

20

En algunas realizaciones, el electrolito y/o ionómero de polímero sólido en los electrodos se puede impregnar con un líquido polar tal como agua o un líquido iónico (es decir, una sal por encima de su punto de fusión). Sin embargo, la polarización de voltaje positiva necesaria para oxidar hidrocarburos e hidrocarburos sustituidos puede provocar que el agua sea sometida a electrólisis promovida por el catalizador, y los líquidos iónicos pueden contribuir a las relaciones de ruido en el circuito eléctrico que conecta los electrodos sensores y los contraelectrodos que pueden interferir con la medición de la señal. Por consiguiente, en algunas realizaciones ejemplares, el conjunto de electrodo de membrana está libre de líquido iónico. En algunas realizaciones, el conjunto de electrodo de membrana está libre de agua o está parcialmente saturado con agua, excepto por la presencia de agua que se genera electroquímicamente en el contraelectrodo por la reacción (2) descrita anteriormente.

25

El sensor puede operarse aplicando una tensión de polarización positiva al electrodo sensor en relación con el contraelectrodo o un electrodo de referencia, exponiendo el electrodo sensor al gas que se está probando, midiendo el voltaje o la corriente en un circuito eléctrico que conecta el electrodo sensor y al contraelectrodo, y convertir la tensión o corriente medida en una lectura indicativa de la presencia y/o concentración del componente en el gas que se está probando. En algunas realizaciones, la respuesta de línea de base se determina al exponer el electrodo sensor a refrigerante puro (por ejemplo, R134a) bajo una polarización de voltaje positivo durante 1 a 10 minutos, o más, y esta respuesta de línea de base se puede restar de la respuesta medida más tarde para determinar la cantidad de contaminante(s) en el refrigerante que se está probando. La oxidación de hidrocarburos o hidrocarburos sustituidos en el electrodo sensor provocará una respuesta electroquímica que puede detectarse como voltaje o corriente en el circuito. En algunas realizaciones, el circuito potencióstático, el microprocesador o un dispositivo similar 19 está configurado para aplicar la polarización de voltaje positivo y medir el voltaje o la corriente de respuesta. En algunas realizaciones, la polarización de voltaje positiva aplicada al electrodo sensor en relación con el contraelectrodo o referencia es de 20 mV a 700 mV. En algunas realizaciones, la polarización de voltaje positivo aplicada se puede aplicar como una polarización de voltaje positivo que varía de 200 mV a 400 mV.

30

Se proporciona una descripción más detallada en los siguientes ejemplos.

EJEMPLOS

35

Un sensor prototipo configurado como se muestra en la FIG. 1 fue operado con una polarización de voltaje positivo de 200 mV en el electrodo sensor en relación con el contraelectrodo expuesto al aire, donde R134a y R40 fueron pasados a través del electrodo sensor mediante un campo de flujo respectivamente. La respuesta del sensor se muestra en la FIG. 5. Como se muestra en la FIG. 5, el sensor distinguió efectivamente entre R134a y R40 por las características de la respuesta de la señal. R134a produjo una respuesta de pico agudo seguida de una rápida

40

disminución de respuesta, mientras que R40 produjo una respuesta sostenible con una atenuación de señal mínima

45

antes de la terminación del flujo de gas manifestado por la caída de la señal.

En otro ejemplo, un sensor prototipo preacondicionado fue expuesto a muestras de R134a mezclado con 0,5 % en volumen y luego 1,8 % en volumen de R40 como contaminante. Los resultados se muestran en la FIG. 6. Como se muestra en la FIG. 6, el sensor identificó efectivamente la presencia de R40 con una respuesta de meseta, que aumentó con la concentración aumentada de R40.

Aunque la presente descripción se ha efectuado en detalles en relación con solo un número limitado de realizaciones, debe entenderse fácilmente que la presente descripción no se limita a las referidas realizaciones divulgadas. Más bien, la presente descripción puede ser modificada para incorporar cualquier número de variaciones, alteraciones, sustituciones o disposiciones equivalentes no descritas hasta ahora, pero que son proporcionales al alcance de la presente descripción. Adicionalmente, aunque se han descrito varias realizaciones de la presente descripción, debe entenderse que los aspectos de la presente descripción pueden incluir solo algunas de las realizaciones descritas. Por consiguiente, la presente divulgación no debe verse limitada por la descripción anterior, sino que está limitada únicamente por el alcance de las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un método de preacondicionamiento para la detección de contaminantes en un sensor de refrigerante que comprende un alojamiento (22), un conjunto de electrodo de membrana dispuesto en el alojamiento, el conjunto de electrodo de membrana que comprende un electrodo sensor (14) que comprende un primer catalizador que comprende nanopartículas de metales nobles que son no soportadas o son soportadas en un soporte que no es de negro de humo, un contraelectrodo (16) que comprende un segundo catalizador que comprende nanopartículas de metales nobles y un electrolito de polímero sólido (12) dispuesto entre el electrodo sensor y el contraelectrodo, un primer colector de corriente (15) en contacto eléctrico con el electrodo sensor, un segundo colector de corriente (17) en contacto eléctrico con el contraelectrodo, un primer campo de flujo (23) en comunicación fluida con una primera abertura (25) en el alojamiento para dirigir el refrigerante de prueba a fluir por o a través del electrodo sensor, el alojamiento que incluye una cámara (23') a la que está expuesto el contraelectrodo y un circuito eléctrico (19) conectando el electrodo sensor y el contraelectrodo, el método comprende aplicar una polarización de voltaje positiva al electrodo sensor y exponer el sensor a un gas de preacondicionamiento que comprende el (los) contaminante(s) o sus precursores o derivados.
2. El método de la reivindicación 1, en el que la cámara del contraelectrodo (23') es sellada del aire ambiente mediante un sello.
3. El método de la reivindicación 1, en el que la cámara del contraelectrodo (23') incluye una abertura (27) en comunicación fluida con el aire ambiente.
4. El método de la reivindicación 1, 2 o 3, en el que uno o ambos electrodos sensores (14) y el contraelectrodo (16) comprenden además un ionómero.
5. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el refrigerante es un hidrocarburo fluorado, preferiblemente R134a.
6. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el (los) contaminante(s) comprenden un hidrocarburo sustituido con cloro.
7. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el (los) contaminante(s) comprenden R40 (cloruro de metilo), R12 (diclorofluorometano), R22 (clorodifluorometano), R142b (1-cloro-1,1-difluoroetano), R143a (1,1,1-trifluoroetano), R125 (pentafluoroetano) o R 152a (1,1-difluoroetano).
8. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el gas de preacondicionamiento comprende el (los) contaminante(s) y el refrigerante, o el (los) contaminante(s) y aire.
9. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el gas de preacondicionamiento comprende de 0,5 % en volumen a 50 % en volumen del (de los) contaminante(s) basado en el volumen total de gas de preacondicionamiento.
10. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el sensor se ha preacondicionado adicionalmente por exposición a humedad controlada, preferiblemente por un agente de control de humedad dispuesto en el o adyacente al contraelectrodo (16).
11. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que los catalizadores de metales nobles comprenden platino o una aleación de platino con uno o más de rutenio, níquel, hierro, cobalto, iridio o paladio, en el que el contenido de Pt en relación atómica varía de 20 % a 100 %.
12. Un método para probar un refrigerante en busca de contaminante(s) que comprende el preacondicionamiento de un sensor según el método de cualquier reivindicación precedente, y luego usar el sensor preacondicionado para probar un refrigerante en busca de contaminante(s) en un método que comprende: aplicar una tensión de polarización positiva al electrodo sensor (14) en relación con el contraelectrodo (16) o un electrodo de referencia dispuesto en el electrolito de polímero sólido (12) entre el electrodo sensor y el contraelectrodo, e introducir el refrigerante que se está probando en el primer campo de flujo (23), y medir un voltaje o corriente de respuesta de prueba en el circuito eléctrico (19) que conecta el electrodo sensor y el contraelectrodo.
13. El método de la reivindicación 12, que comprende además, antes de introducir el refrigerante de prueba en el primer campo de flujo (23), aplicar una tensión de polarización positiva al electrodo sensor (14) en relación con el

contraelectrodo (16) o el electrodo de referencia, introduciendo aire controlado por humedad en el electrodo sensor y el contraelectrodo, midiendo una tensión o corriente de respuesta en el circuito eléctrico (19) que conecta el electrodo sensor y el contraelectrodo, y continuando la polarización de voltaje positivo y la introducción de aire controlado por humedad hasta que se obtenga un voltaje o corriente de respuesta estables.

5

14. El método de la reivindicación 12 o 13, que comprende además, antes de introducir el refrigerante de prueba en el primer campo de flujo (23), introducir un refrigerante de referencia con una pureza de al menos 99,5 % en volumen al primer campo de flujo, preferiblemente de 1 a 60 minutos, mientras se aplica una tensión de polarización positiva al electrodo sensor (14) en relación con el contraelectrodo (16) o un electrodo de referencia, midiendo una
10 tensión o corriente de respuesta de línea de base hasta lograr una respuesta de línea de base estable y comparando la tensión o corriente de respuesta de prueba a la tensión o corriente de respuesta de línea de base,

15. El método de la reivindicación 12, 13 o 14, en el que la introducción de refrigerante de referencia bajo una polarización de voltaje positivo se continúa durante 1 a 60 minutos.

15

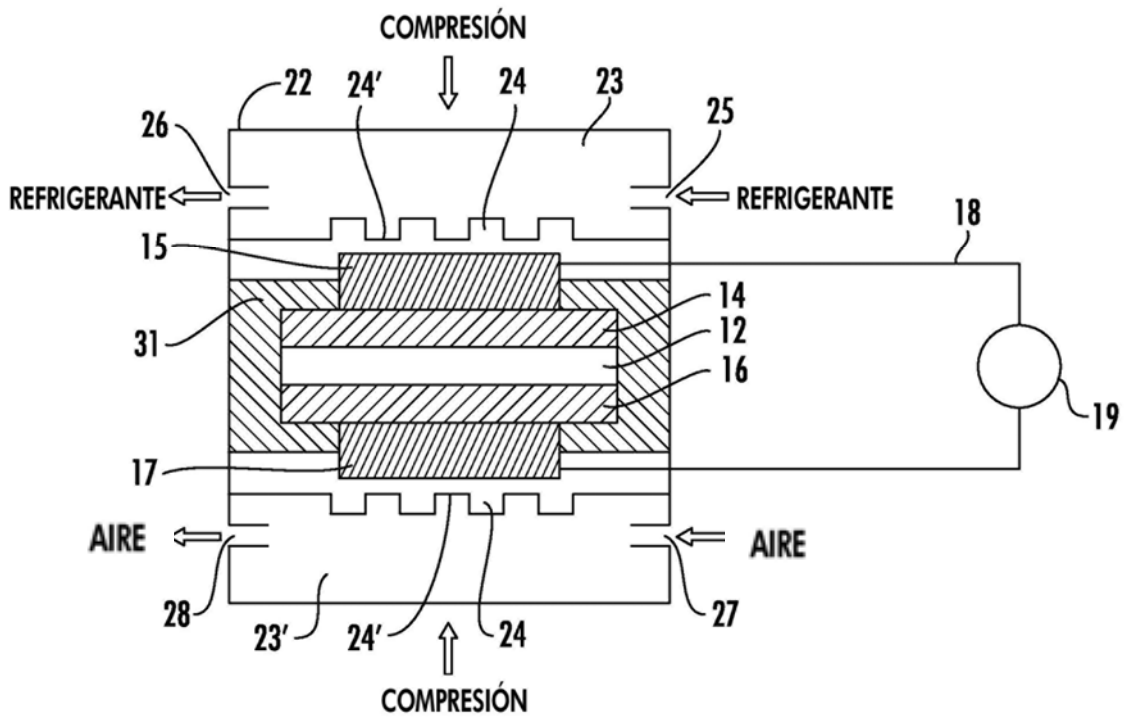


FIG. 1

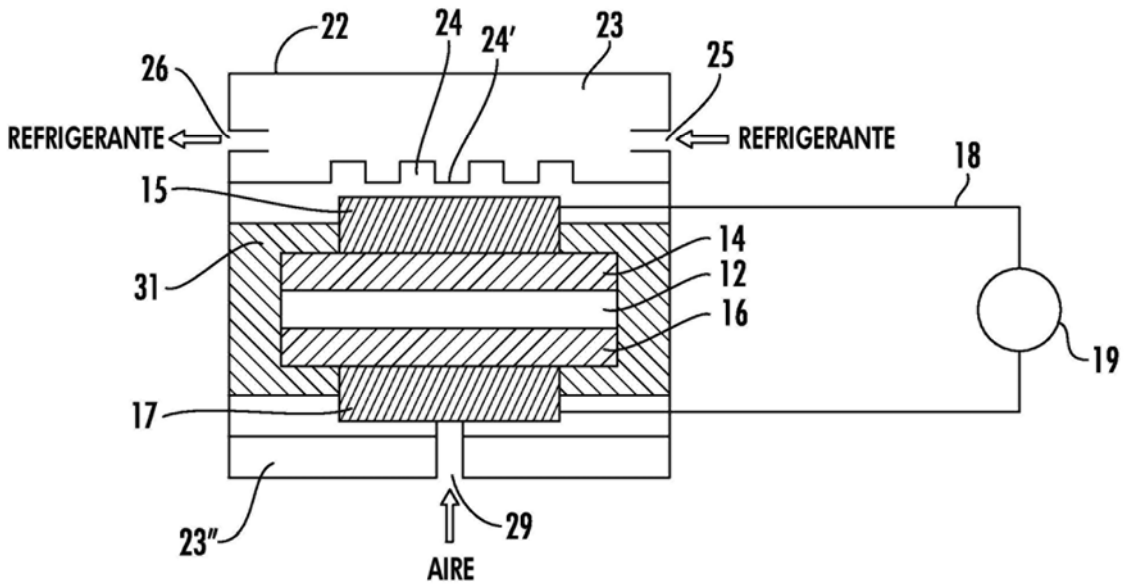
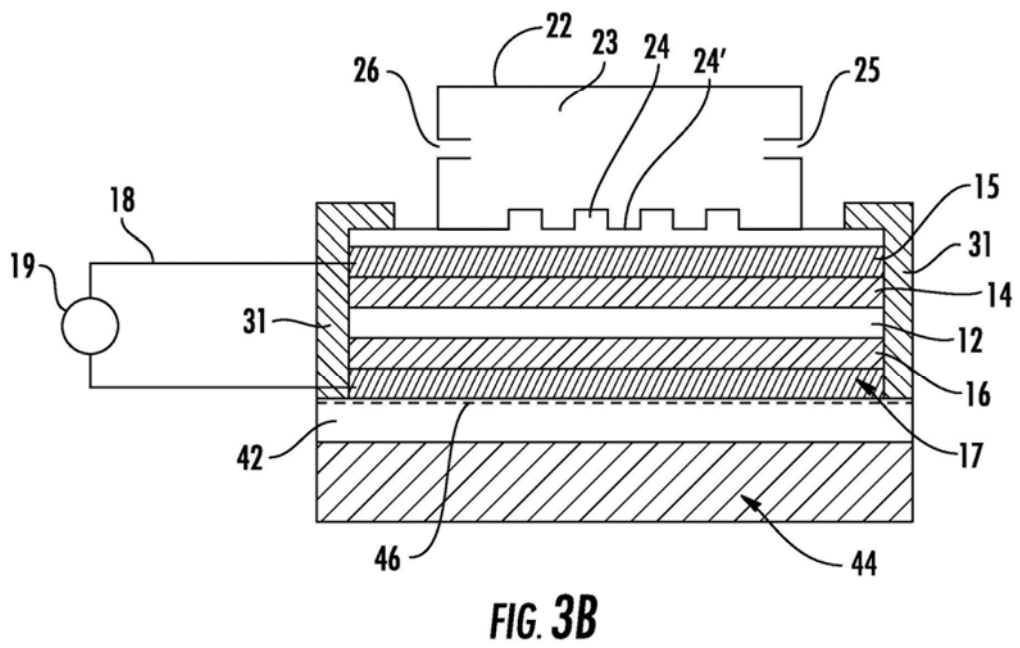
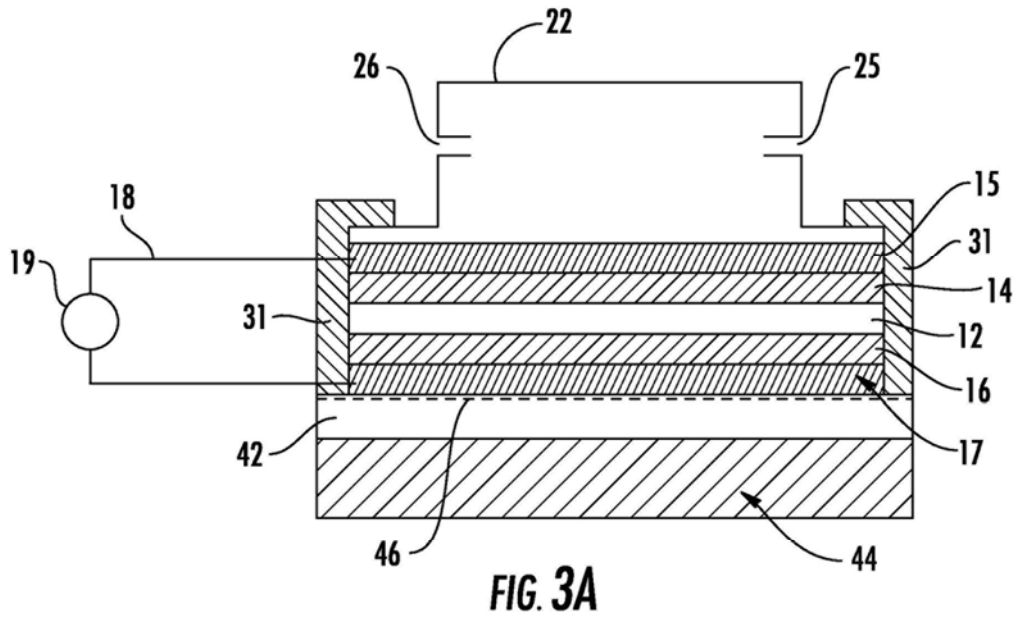


FIG. 2



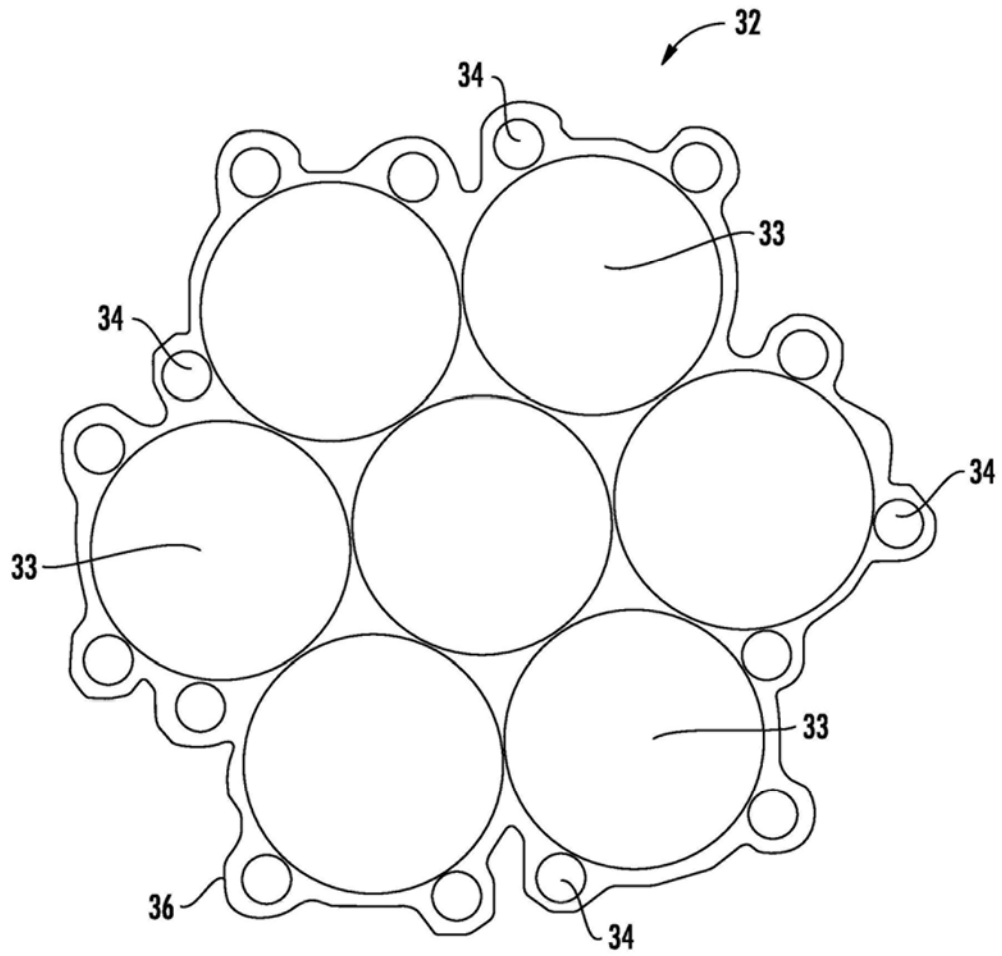


FIG. 4

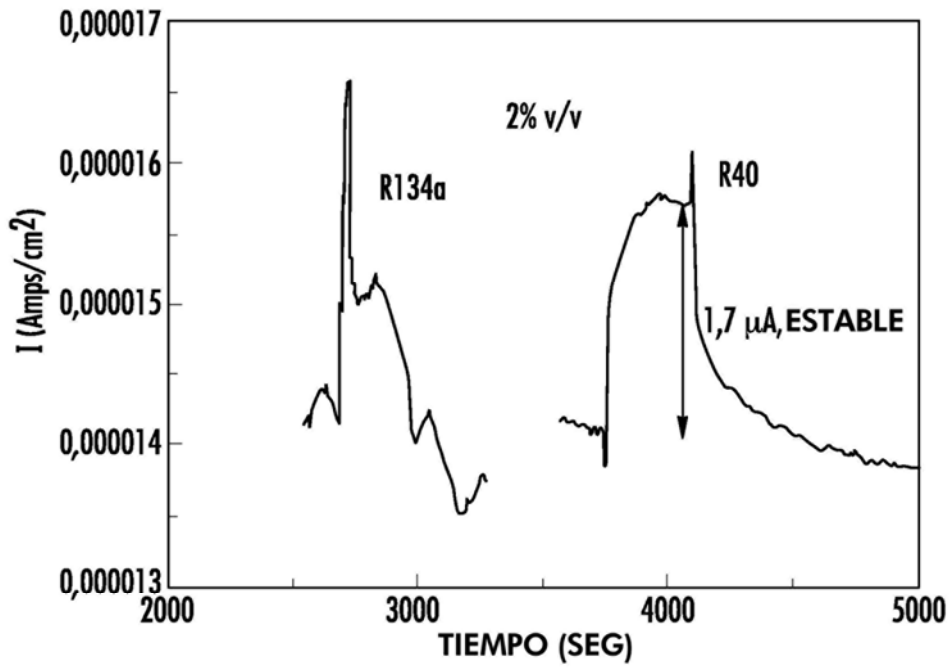


FIG. 5

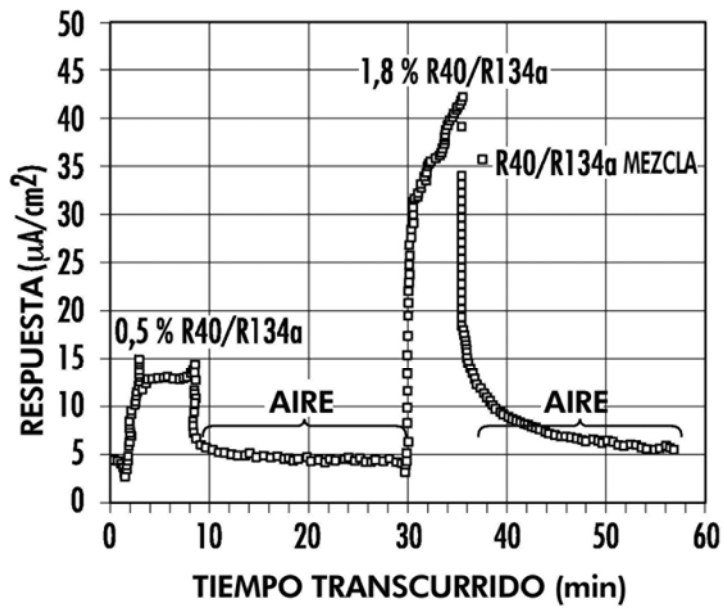


FIG. 6