

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 794 609**

51 Int. Cl.:

C09K 5/04

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.03.2016 PCT/GB2016/050827**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.10.2016 WO16156812**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.03.2016 E 16717988 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.03.2020 EP 3274415**

54 Título: **Mezclas refrigerantes de bajo calentamiento global y que no agotan el ozono**

30 Prioridad:

27.03.2015 GB 201505230

12.02.2016 GB 201602586

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

18.11.2020

73 Titular/es:

**RPL HOLDINGS LIMITED (100.0%)
8 Murieston Road Hale Altrincham
Cheshire WA15 9ST, GB**

72 Inventor/es:

**POOLE, JOHN EDWARD y
POWELL, RIICHARD**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 794 609 T3

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

DESCRIPCIÓN

Mezclas refrigerantes de bajo calentamiento global y que no agotan el ozono

Esta invención se refiere a composiciones refrigerantes.

5 Los clorofluorocarbonos (CFC) tales como CFC12 y CFC502 y los hidroclorofluorocarbonos (HFC) tales como HCFC22 migran a la estratosfera, donde se descomponen por la luz ultravioleta produciendo átomos de cloro que destruyen la capa de ozono. Estas sustancias que agotan el ozono (ODS, del inglés Ozone Depleting Substances) están en proceso de ser sustituidas por alternativas que no agotan el ozono, tales como los hidrofluorocarbonos (HFC), que no son inflamables, eficientes y de baja toxicidad. En ciertas aplicaciones, particularmente pero no específicamente relacionadas con sistemas de refrigeración de baja temperatura que se usan a menudo en los supermercados, el R502 fue el principal refrigerante elegido debido en gran medida a su temperatura de descarga más baja en comparación con el R22. Como consecuencia del acuerdo medioambiental global plasmado en el Protocolo de Montreal, el R502 ha sido prohibido. El R502 ha sido sustituido en gran medida por los HFC R404A y R507. Sin embargo, el R404A y el R507, si bien son excelentes refrigerantes en términos de eficiencia energética, no inflamabilidad, baja toxicidad y propiedades termodinámicas, sin embargo, tienen GWP que se encuentran en el extremo superior de los HFC usados comúnmente.

20 Un objetivo de esta invención es proporcionar composiciones refrigerantes que tengan potenciales de calentamiento global (GWP, del inglés Global Warming Potentials) superiores a 1.000 pero inferiores a 1600 en un horizonte de tiempo integrado (ITH, del inglés Integrated Time Horizon) de 100 años. En esta memoria descriptiva, el valor numérico del Potencial de Calentamiento Global (GWP) se refiere a un Horizonte de Tiempo Integrado (ITH) de 100 años, tal como figura en el Cuarto Informe de Evaluación (AR4) del Panel Intergubernamental sobre Cambio Climático y no tiene ningún efecto adverso sobre el ozono estratosférico. Esta invención se refiere a mezclas que son particularmente, pero no exclusivamente, composiciones para la sustitución del R404A y del R507 en sistemas de refrigeración y que no son inflamables, son energéticamente eficientes y de baja toxicidad.

25 Esta invención se refiere particularmente a composiciones refrigerantes que tienen GWP considerablemente menores que los del R404A y R507, pero que también son no inflamables y tienen temperaturas de descarga más bajas que las composiciones alternativas tales como R407A, R407F y R442A. Por lo tanto, esto permite su uso en una amplia gama de aplicaciones de refrigeración donde los refrigerantes con altas temperaturas de descarga pueden causar problemas con ciertos tipos de compresores. Este es particularmente el caso cuando el R404a o el R507 se sustituyen en equipos existentes donde el compresor ha sido diseñado para usar el R404a y el R507.

30 Si bien los hidrocarburos y el dióxido de carbono (CO2) son técnicamente factibles en los sistemas de refrigeración, y ambos tienen GWP considerablemente más bajos que los de los HFC, estas alternativas con R404a y R507 tienen desventajas inherentes que mitigan su uso general, particularmente en áreas públicas tales como supermercados. Los hidrocarburos altamente inflamables solo se pueden usar de manera segura junto con un circuito de refrigeración secundario que genera ineficiencia energética y costes más altos. El CO2 se tiene que usar en el estado transcrito en el lado de alta presión del sistema, lo que resulta de nuevo en una penalización de energía. Las presiones de operación muy altas, típicamente superiores a 100 barg, presentan un riesgo de seguridad significativo. Ni los hidrocarburos ni el CO2 se pueden adaptar a las unidades de R404a y R507 existentes.

40 El documento US2013/193369 describe una composición de transferencia de calor que comprende R1234ze y un segundo componente seleccionado entre R32, propeno, propano y sus mezclas y un tercer componente seleccionado entre R125, R134a y sus mezclas y un cuarto componente opcional seleccionado entre R161, R152a y sus mezclas.

El documento WO2014/076475 describe un método para mejorar el rendimiento de una bomba térmica que usa una mezcla refrigerante de HFC que comprende la adición de una mezcla de R152a y R227ea.

El documento WO2014/331697 describe una mezcla refrigerante que incluye R1234yf, R32, R125, R134a y opcionalmente 10% de R1234ze.

45 De acuerdo con esta invención, una composición refrigerante comprende

R125	20-35%
R32	20-35%
R1234ze (E)	25-50%
R227ea	1-10%

50 donde los porcentajes son en peso y se seleccionan de los intervalos citados para un total de 100%.

Las composiciones preferidas tienen un GWP directo inferior a 1.500 pero superior a 1.000. Las composiciones preferidas también son no inflamables de acuerdo con los requisitos del Estándar 34 de ASHRAE.

ES 2 794 609 T3

Las composiciones especialmente preferidas tienen un GWP directo en el intervalo de más de 1.000, preferiblemente 1.290, más preferiblemente 1.270, lo más preferiblemente 1.200, hasta un límite de 1.340.

5 En realizaciones preferidas de esta invención, las composiciones consisten esencialmente en los HFC citados de modo que cualquier componente o impureza adicional no está presente en un grado suficiente para afectar las propiedades esenciales de la composición.

Las realizaciones particularmente preferidas consisten en los ingredientes citados de modo que no están presentes más ingredientes.

Los refrigerantes particularmente preferidos tienen GWP directos que son menos de la mitad, y en algunos casos menos de un tercio, de los de R404A y R507.

10 Las realizaciones preferidas de esta invención proporcionan refrigerantes que consisten esencialmente en mezclas de HFC125 y HFC227ea no inflamables con HFC32 y HFO-1234ze (E) inflamables en proporciones seleccionadas de modo que las composiciones no sean inflamables durante el fraccionamiento a la vez que proporcionan efectos y rendimientos de refrigeración similares o superiores a los de los refrigerantes que están destinados a sustituir, concretamente, R404A y R507.

15 El HFO-1234ze(E) es trans-1,3,3,3-tetrafluoroprop-1-eno. Es no inflamable por debajo de 30 °C, pero se vuelve inflamable a temperaturas más altas. Sorprendentemente, se ha encontrado que mezclar HFO-1234ze(E) con hasta 40% en peso de HFC-227ea no inflamable puede producir una mezcla que esencialmente destile conjuntamente que no es inflamable a temperaturas de hasta al menos 60 °C según el estándar ASHRAE 34. Esta mezcla HFO-20 1234ze(E)/HFC-227ea se puede mezclar con una mezcla no inflamable, que esencialmente destile conjuntamente de HFC-32 y HFC-125 para proporcionar una mezcla de los cuatro componentes que es no inflamable de acuerdo con el Protocolo ASHRAE 34 y que se puede usar para sustituir el R404A y R507 en instalaciones de refrigeración.

25 Las composiciones refrigerantes proporcionadas por esta invención se pueden usar con cualquier lubricante que sea adecuado para refrigerantes HFC, incluyendo, pero sin limitarse a ellos, ésteres de poliol (POE), polialquilenglicoles (PAG) y sus mezclas. Aunque se sabe que los HFC y los HFO son generalmente miscibles con estos lubricantes, a 30 temperaturas de evaporación por debajo de -30 °C y especialmente por debajo de -35 °C, el líquido en el evaporador se puede separar en una fase rica en aceite con mayor viscosidad, y una fase rica en refrigerante con menor viscosidad. Se ha encontrado que la viscosidad más alta reviste las superficies internas del evaporador, reduciendo así la transferencia de calor y afectando negativamente la eficiencia energética. La acumulación de lubricante en el evaporador también puede dar como resultado una reducción de la cantidad en el sumidero del compresor que conduce a un desgaste excesivo del compresor. Si bien no se desea limitarse a la teoría, se considera que la presencia de R227ea en la mezcla de refrigerante puede ayudar a emulsionar las dos fases líquidas, proporcionando una emulsión que puede ser conducida más fácilmente a través del evaporador y de vuelta al compresor mediante el flujo de refrigerante.

35 Los lubricantes POE y PAG que contienen oxígeno también se pueden mezclar con hasta 50% de lubricantes de hidrocarburos, por ejemplo, aceite mineral, alquilbencenos y polialfaolefinas.

Una composición refrigerante preferida comprende:

R125	22-33%
R32	22-33%
R1234ze (E)	30-45%
R227ea	2-9%

Una composición refrigerante preferida adicional comprende:

R125	25-32%
R32	25-32%
R1234ze(E)	32-43%
R227ea	3-8%

Otra composición refrigerante preferida es:

R125	26-30%
R32	26-30%

ES 2 794 609 T3

R1234ze (E)	34-42%
-------------	--------

R227ea	3-7%
--------	------

Otra composición refrigerante preferida es:

R125	27-29%
------	--------

R32	27-29%
-----	--------

R1234ze (E)	36-40%
-------------	--------

R227ea	3-6%
--------	------

Otra composición refrigerante preferida comprende:

R125	28%
------	-----

R32	28%
-----	-----

R1234ze (E)	39%
-------------	-----

R227ea	5%
--------	----

Otra composición refrigerante preferida comprende:

R125	27%
------	-----

R32	27%
-----	-----

R1234ze (E)	42%
-------------	-----

R227ea	4%
--------	----

Otra composición refrigerante preferida comprende:

R125	27%
------	-----

R32	27%
-----	-----

R1234ze (E)	43%
-------------	-----

R227ea	3%
--------	----

5 Otra composición refrigerante preferida comprende:

R125	27%
------	-----

R32	27%
-----	-----

R1234ze (E)	42%
-------------	-----

R227ea	4%
--------	----

Otra composición refrigerante preferida comprende:

R125	27%
------	-----

R32	27%
-----	-----

R1234ze (E)	41%
-------------	-----

R227ea	5%
--------	----

Esta composición tiene un GWP menor que 1.400 pero mayor que 1.100 y es no inflamable.

Otra composición refrigerante preferida comprende:

R125	27%
------	-----

ES 2 794 609 T3

R32	27%
R1234ze (E)	38%
R227ea	8%

Esta composición tiene un GWP menor que 1.400 pero mayor que 1.100 y es no inflamable.

Otra composición refrigerante preferida comprende:

R125	26,5%
R32	26,5%
R1234ze (E)	41%
R227ea	6%

Esta composición tiene un GWP menor que 1.400 pero mayor que 1.100 y es no inflamable.

- 5 La presente invención permite la sustitución de R404A y R507, los refrigerantes usados más comúnmente en equipos de refrigeración de baja temperatura, proporcionando una reducción sustancial en el GWP de aproximadamente dos tercios con mezclas que tienen un GWP entre 1.000 y 1.600, y sin ninguna reducción en el rendimiento, incluida la capacidad y eficacia energética,

La invención se describe adicionalmente por medio de ejemplos pero no en sentido limitativo.

Ejemplos 1 a 7

- 10 Los rendimientos de ciclo de las mezclas que contienen R32, R125, R-1234ze(E) y R227ea, que se muestran en la Tabla 1, se modelaron usando el programa NIST Cycle D v4 en condiciones típicas de refrigeración de supermercados a baja temperatura, que se muestra en la Tabla 1. Estas mezclas son sustitutos para los refrigerantes comerciales R404A (Ejemplo 1) y R507 (Ejemplo 8) cuyos rendimientos también se dan en la Tabla 2.

Tabla 1

Parámetro	Unidad	Valor
Capacidad de enfriamiento del sistema (kW)	kW	100
Eficiencia isentrópica del compresor		0,8
Eficiencia volumétrica del compresor		0,9
Eficiencia del motor eléctrico.		0,9
Evaporador: temperatura sat. promedio	°C	-35
Supercalentamiento	K	5
Condensador: temperatura sat. promedio	°C	35
Subenfriamiento	K	5
Potencia del ventilador del evaporador	kW	3
Potencia del ventilador del condensador	kW	4
Control de potencia	kW	1

Tabla 2

Ejemplos	1	2	3	4	5	6	7	8
Composición	R404A							R507
R134a	4							
R143a	52							50
R32		30	28	27	27	29	24	
R125		30	28	27	27	28	25	50
R1234zeE		35	39	42	43	40	46	
R227ea		5	5	4	3	3	5	
R152a								
Parámetros de rendimiento								
Presión de descarga	16,73	16,69	16,69	15,76	15,74	16,24	14,98	17,17
Temperatura de descarga	72,3	99,5	90,4	97,7	98	99,5	95,1	70,7
Coefficiente de rendimiento	1,288	1,342	1,324	1,347	1,348	1,345	1,352	1,279
Volumen específico de succión	732,1	735,1	711,6	684,2	683,6	711,4	640,9	750,7
Razón de presión	10,8	12,52	12,56	12,85	12,86	12,69	13,15	10,61
Deslizamiento del evaporador	0,5	6,4	6,4	7,3	7,3	6,9	7,8	0
Caudal másico	9,61	7,00	8,07	7,06	7,03	6,95	7,20	9,96
GWP	3.922	1.432	1.330	1.256	1.224	1.272	1.198	3.985

Tabla 2, continuación

Ejemplos	9	10	11	12	13	14
Composición						
134a	0	0	0	0	0	0
R143a	0	0	0	0	0	0
R32	28	29	31	28	29	31
R125	28	29	31	28	29	31
R1234zeE	36,1	33,3	29,7	36,1	35,15	31,35
R227ea	5,65	6,825	6,425	6	5,65	5,65
R152a	2,25	1,875	1,875	2,25	2,25	2,25
Parámetros de rendimiento						
Presión de descarga	15,07	15,69	15,92	15,37	15,66	16,22
Temperatura de descarga	96,0	93,7	97,8	93,4	94,1	95,4
Coefficiente de rendimiento	1,66	1,64	1,65	1,64	1,64	1,64
Volumen específico de succión	750	773	802	755	772	808
Razón de presión	11,4	11,3	11,2	11,4	11,3	11,1
Deslizamiento del evaporador	6,3	6,4	5,7	6,7	6,5	5,9
Caudal másico	6,40	6,77	6,36	6,75	6,72	6,66
GWP	1.415	1.433	1.504	1.354	1.374	1.451

REIVINDICACIONES

1. Una composición refrigerante que comprende:

R125	20-35%
R32	20-35%
R1234ze(E)	25-50%
R227ea	1-10%

donde los porcentajes son en peso y se seleccionan de los rangos citados hasta un total de 100%.

2. Una composición refrigerante según la reivindicación 1 que comprende:

R125	22-33%
R32	22-33%
R1234ze(E)	30-45%
R227ea	2-9%

5 3. Una composición refrigerante según la reivindicación 2 que comprende:

R125	25-32%
R32	25-32%
R1234ze(E)	32-43%
R227ea	3-8%

4. Una composición refrigerante según la reivindicación 3 que comprende:

R125	26-30%
R32	26-30%
R1234ze(E)	34-42%
R227ea	3-7%

5. Una composición refrigerante según la reivindicación 4 que comprende:

R125	27-29%
R32	27-29%
R1234ze (E)	36-40%
R227ea	3-6%

6. Una composición refrigerante según la reivindicación 5 que comprende:

R125	28%
R32	28%
R1234ze (E)	39%
R227ea	5%

7. Una composición refrigerante según la reivindicación 3 que comprende:

R125	27%
R32	27%

ES 2 794 609 T3

R1234ze (E) 43%

R227ea 3%

8. Una composición refrigerante según la reivindicación 4 que comprende:

R125 27%

R32 27%

R1234ze (E) 42%

R227ea 4%

9. Una composición refrigerante según la reivindicación 4 que comprende:

R125 27%

R32 27%

R1234ze (E) 41%

R227ea 5%

10. Una composición refrigerante según la reivindicación 3 que comprende:

R125 27%

R32 27%

R1234ze(E) 38%

R227ea 8%

11. Una composición refrigerante según la reivindicación 4 que comprende:

R125 26,5%

R32 26,5%

R1234ze(E) 41%

R227ea 6%

5 12. Una composición refrigerante según la reivindicación 1 que comprende:

R125 22-33%

R32 22-33%

R1234ze(E) 30-45%

R227ea 2-9%

R152a 2-9%

13. Una composición refrigerante según la reivindicación 1 que comprende:

R125 25-32%

R32 25-32%

R1234ze (E) 32-43%

R227ea 3-8%

R152a 3-8%

14. Una composición refrigerante que consiste solo en los componentes mencionados en cualquier reivindicación precedente.

15. Una composición refrigerante como se reivindica en cualquier reivindicación precedente, que tiene un potencial de calentamiento global superior a 1.000.