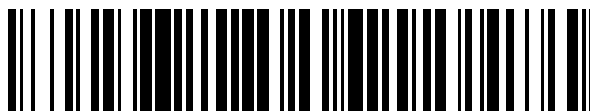


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 356 596**

51 Int. Cl.:
C09K 5/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **10165746 .8**
- 96 Fecha de presentación: **11.06.2010**
- 97 Número de publicación de la solicitud: **2253685**
- 97 Fecha de publicación de la solicitud: **24.11.2010**

54 Título: **COMPOSICIONES REFRIGERANTES.**

30 Prioridad:
12.06.2009 EP 09162579

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
10.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
10.02.2012

73 Titular/es:
**Solvay Fluor GmbH
Hans-Böckler-Allee 20
30173 Hannover, DE**

72 Inventor/es:
**Meurer, Christoph;
Flohr, Felix y
Rau, Helge**

74 Agente: **de Justo Bailey, Mario**

ES 2 356 596 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

Composiciones refrigerantes

La presente invención se refiere a composiciones refrigerantes que son adecuadas, en particular, como reposición o sustituto por goteo de clorodifluorometano (HCFC-22).

5 Se espera que el HCFC-22 sea desestimado en ciertos países para aplicaciones de refrigeración y aire acondicionado para abordar las preocupaciones de un potencial agotamiento de la capa de ozono relacionados con ese compuesto. Se han sugerido diferentes composiciones de reposición para HCFC-22, por ejemplo R417A que consiste en 46,6% p de pentafluoroetano (HFC-125), 50% p de 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a) y 3,4% p de n-butano (R-600).

10 Un campo específico de aplicación de HCFC-22 es la refrigeración a bajas temperaturas.

El documento WO-A-01/23493 describe una composición refrigerante que comprende HFC-125, HFC-134a y un aditivo seleccionado entre un hidrocarburo saturado o una mezcla del mismo con un punto de ebullición en el intervalo de -5 a 70°C, en que los pesos de HFC-125 a R134a están en los intervalos de 50-80% p de HFC-125, 50-20% p de HFC-134a.

15 El documento WO-A-2004/033582 describe, en particular, composiciones que consisten en 85% p de HFC-125, 11,5% p de HFC-134a y 3,5% p de n-butano o isobutano.

La invención hace que estén ahora disponibles composiciones refrigerantes que tienen una capacidad potencial cero de agotamiento de la capa de ozono, que son adecuadas como sustitutos por goteo de HCFC-22., especialmente para aplicaciones de refrigeración a bajas temperaturas, y que presentan ventajas, en particular, en lo que respecta a su capacidad de enfriamiento volumétrico. También, generalmente, las composiciones refrigerantes encontradas son y permanecen no inflamables en el peor de los casos de un suceso de fraccionamiento.

20

En consecuencia, la invención se refiere a una composición no inflamable que comprende o consiste en:

HFC-125: más de 75 a menos de 80% p.

HFC-135a: más de 17 a menos de 22,7%p

25 R600: más de 2,3 a menos de 3,0% p.

Los porcentajes en la presente memoria descriptiva son relativos al peso total de la composición.

Se ha encontrado, sorprendentemente, que la composición según la invención, cuando se usa para reponer R22 en sistemas de refrigeración existentes, ofrece buenas características de retorno del aceite al mismo tiempo que mantiene un buen rendimiento, en particular en lo referente a la capacidad de enfriamiento volumétrico, transferencia de calor y, consecuentemente, consumo de energía. La variación de la temperatura de la composición según la invención es relativamente pequeña, con lo que cuando las composiciones son usadas como refrigerante, el sobrecalentamiento al final del procedimiento de evaporación puede ser significativamente disminuido y, por tanto, puede ser elevada la temperatura de evaporación. Además, la pequeña variación de la temperatura permite una temperatura media superior en el evaporador y una temperatura de condensación en el condensador. La presión de la composición generalmente es ligeramente superior en comparación con R22, pero las composiciones pueden ser usadas de forma segura con una instalación de refrigeración diseñada para ser usada con R22.

30

35

La composición según la invención comprende o consiste preferentemente en

HFC-125: 78,5-79,5% p

HFC-134a: 17,4-19,0% p

40 R600: 2,5-2,9% p.

Más preferentemente, la composición según la invención comprende o consiste en:

HFC-125: 78,5-79,5% p

ES 2 356 596 T3

HFC-134a: 17,75-18,75% p

R600: 2,75% p.

Una composición según la invención, que comprende o consiste en:

HFC-125: 79% p

5 HFC-134a: 18,25% p

R600: 2,75% p.

Es particularmente más preferida. En la presente memoria descriptiva, en lo sucesivo, la composición según la invención que consiste en 79% p de HFC-125, 18,25% p de HFC-134a y 2,75% p de R600 también se denominará "Mezcla A".

10 Las composiciones según la invención son no inflamables, especialmente cuando son ensayadas de acuerdo con la norma ASHRAE Standard 34-2007. La no inflamabilidad se encuentra generalmente en fases líquidas y vapor. Las composiciones preferidas son no inflamables en fases tanto líquidas como vapor en el caso de un suceso de fraccionamiento en el peor caso, por ejemplo, ensayado según la norma ASHRAE Standard 34-2007.

15 Las composiciones según la invención tienen generalmente una presión de vapor medida a 55°C igual o inferior a aproximadamente 25 bares de presión absoluta. A menudo esta presión está en un intervalo de 23 a 25 bares, preferentemente de 24 a 25 bares. Se ha encontrado que las composiciones que tienen esta presión tienen una particular eficacia de transferencia de calor.

20 Las composiciones según la invención tienen generalmente una variación de temperatura, definida como la diferencia de temperaturas entre el punto de burbujeo y el punto de rocío a la temperatura de ebullición y la correspondiente presión de ebullición de la composición, que es de menos de 4°C, a menudo igual o menor a 3,5°C, preferentemente igual o menor a 3,0°C. La variación de la temperatura generalmente es igual o mayor que 0,5°C, a menudo igual o mayor que 1,0°C.

La Tabla 1 siguiente proporciona el comportamiento de presión/temperatura y la variación de la Mezcla A. El comportamiento de presión/temperatura de R22 se proporciona como referencia.

25

Tabla 1

Presión bares	Punto de ebullición (referencia, R22) °C	Punto de burbujeo (Mezcla A) °C	Punto de rocío (Mezcla A) °C	Variación °C
0,79	-45,94	-50	-46,27	3,73
1,01	-40,83	-45	-41,37	3,63
1,28	-35,71	-40	-36,48	3,52
1,60	-30,60	-35	-31,58	3,42
1,97	-25,49	-30	-26,68	3,32
2,42	-20,39	-25	-21,77	3,23
2,93	-15,28	-20	-16,87	3,13
3,53	-10,18	-15	-11,97	3,03
4,21	-5,08	-10	-7,06	2,94
4,98	0,02	-5	-2,16	2,84
5,86	5,12	0	2,75	2,75
6,85	10,22	5	7,65	2,65
7,97	15,32	10	12,55	2,55
9,21	20,42	15	17,45	2,45
10,59	25,52	20	22,35	2,35
12,12	30,63	25	27,25	2,25

ES 2 356 596 T3

Presión bares	Punto de ebullición (referencia, R22) °C	Punto de burbujeo (Mezcla A) °C	Punto de rocío (Mezcla A) °C	Variación °C
13,80	35,74	30	32,14	2,14
15,66	40,85	35	37,02	2,02
17,69	45,97	40	41,90	1,90
19,92	51,10	45	46,78	1,78
22,35	56,23	50	51,64	1,64
25,00	61,37	55	56,49	1,49
27,89	66,53	60	61,32	1,32
31,03	71,70	65	66,11	1,11
34,46	76,89	70	70,83	0,83

Las composiciones según la invención pueden ser combinadas, por ejemplo, con aditivos o componentes auxiliares usados en refrigeración como, en particular, un lubricante. Los lubricantes adecuados incluyen en particular los que son adecuados para el uso con HCFC-22. Ejemplos de lubricantes que pueden ser adecuadamente combinados con la composición según la invención se seleccionan entre aceite mineral, por ejemplo, aceites minerales nafténicos, lubricantes de aceites de alquilbenceno y aceites de ésteres de polioles o sus mezclas.

5 Cuando la composición según la invención se combina con un aditivo, en particular un lubricante como se define en la presente memoria descriptiva anteriormente, la relación en peso de composición aditivo es generalmente desde igual o mayor que 99:1 hasta igual o menor que 80:20 (peso/peso), preferentemente igual o mayor que 98,5:1,5 a igual o menor que 95:5 (peso/peso).

10 La invención se refiere también a la combinación de la composición según la invención con un aditivo como se describió con anterioridad.

15 La invención se refiere también a un aparato de refrigeración que contiene una composición según la invención o una combinación según la invención. Un aparato de refrigeración preferido según la invención está diseñado para el uso con R22. El aparato de refrigeración según la invención es preferentemente adecuado para proporcionar una refrigeración a baja temperatura.

“Refrigeración a baja temperatura” se entiende que indica, en particular, una estructura de enfriamiento que va a ser enfriada a una temperatura de -45°C a -20°C. Las composiciones según la invención y el aparato de refrigeración según la invención son particularmente adecuados para enfriar una estructura que va a ser enfriada a una temperatura de -35°C a -20°C.

20 Las composiciones según la invención y el aparato de refrigeración según la invención también son adecuadas para una “refrigeración normal”, que se entiende que indica, en particular, enfriar una estructura que va a ser enfriada a una temperatura de más de -20°C a +5°C.

25 En una realización particular, se ha usado el aparato de refrigeración según la invención con R22 y se ha sustituido R22 por la composición según la invención. En un aspecto particular del aparato de refrigeración según esta invención, se usó un lubricante con R22, en particular como se describió anteriormente, y dicho lubricante se había mantenido al menos parcialmente en el aparato para el uso con la composición según la invención.

La invención se refiere también al uso de la composición según la invención como refrigerante. La composición según la invención se usa preferentemente como reposición para R22, en particular como reposición por goteo para R22.

30 Los ejemplos de la presente memoria descriptiva están destinados a ilustrar la invención si no obstante limitarla.

Ejemplo 1: Refrigeración con una composición según la invención.

35 En un aparato que funciona con un ciclo de refrigeración sencillo que contiene Mezcla A, la evaporación de la composición refrigerante se lleva a cabo a -30°C y la condensación se lleva a cabo a temperaturas variables (30/35/40/45°C). El sobrecalentamiento es 5K y subenfriamiento es 2K. La eficacia del compresor a las diferentes temperaturas se proporciona en la tabla posterior.

ES 2 356 596 T3

Ejemplo 2 (comparación): Refrigeración con refrigerantes de la técnica anterior

Siguiendo el mismo procedimiento que en el ejemplo 1, se determinan la capacidad de enfriamiento volumétrica de R22, R417A y la composición HFC-125/HFC-134a/pentano 76,8/19,2/4,0 (% p) descrita en el documento WO-A-01/23493 (en lo sucesivo en la presente memoria descriptiva, "Mezcla B") a temperaturas diferentes.

- 5 Los resultados de los ejemplos 1 y 2 se muestran en la Tabla 2. Es evidente que la composición según la invención llega a la mayor proximidad de la capacidad de enfriamiento volumétrico de R22 y es superior a los recambios de R22 que no agotan la capa de ozono de la técnica anterior.

Tabla 2

Refrigerante	T. evap. °C	T cond. °C	T evap. bares	Relación P cond./P evap	Eficacia compresor isoentrópico	COP	Qvol, kJ/m ³
R22	-30	30	1,64	7,27	0,745	2,33	1165
	-30	35	1,64	8,26	0,734	2,06	1662
	-30	40	1,64	9,35	0,723	1,82	1072
	-30	45	1,64	10,55	0,71	1,61	1024
Mezcla A	-30	30	1,71	8,03	0,737	1,93	979
	-30	35	1,71	9,11	0,725	1,66	907
	-30	40	1,71	10,3	0,713	1,42	832
	-30	45	1,71	11,6	0,699	1,21	756
Mezcla B	-30	30	0,7	18,33	0,628	1,17	417
	-30	35	0,7	20,78	0,603	1	388
	-30	40	0,7	23,46	0,575	0,84	359
	-30	45	0,7	26,38	0,544	0,71	330
R417A	-30	30	1,23	9,17	0,725	1,96	783
	-30	35	1,23	10,44	0,711	1,7	734
	-30	40	1,23	11,83	0,697	1,47	685
	-30	45	1,23	13,36	0,681	1,27	634

T. evap. Temperatura de evaporación
T cond. Temperatura de condensación
P evap. Presión de evaporación
P cond. Presión de condensación
COP Coeficiente de rendimiento
Qvol. Capacidad volumétrica

Ejemplo 3: Inflamabilidad de una composición según la invención

- 10 Se determinó que la Mezcla A era no inflamable de acuerdo con el método ASHRAE Standard 34-2007.

Ejemplo 4: Suceso de fraccionamiento en el peor de los casos de una composición según la invención

- 15 La concentración de componentes refrigerantes después de un escape de vapor de Mezcla A con 90% de líquido como estado de comienzo del peor caso se determina según la norma ASHRAE Standard 34-2007. El contenido máximo de R600 se alcanza después de un escape de vapor de 93% con la evaporación del último líquido. La composición completa de las fases de vapor y líquido en este punto se proporciona en la Tabla 3, siendo indicados los componentes en el mismo orden que en la columna de "Refrigerante". La concentración máxima de R600 es en este punto de aproximadamente 3,7% p en la fase de vapor y aproximadamente 4,1% p en la fase líquida. Las fases tanto líquida como de vapor son no inflamables.

- 20 Ejemplo 5 (comparación): Como en el ejemplo 4, se determina la concentración de componentes refrigerantes después de un escape de vapor, pero de mezcla B refrigerante, con 90% de líquido como estado de comienzo del peor caso. El contenido máximo de pentano se alcanza al final de la fase líquida. La composición completa de las fases de vapor y líquida en este punto se proporciona en la Tabla 3, siendo indicados los componentes en el mismo

ES 2 356 596 T3

orden que en la columna de "Refrigerante". La concentración máxima de pentano en este punto es de aproximadamente 96,3% p en la fase líquida y 52,6% p en la fase de vapor. Las fases tanto líquida como de vapor son altamente inflamables.

5 Ejemplo 6 (comparación): Como en el ejemplo 4, se determina la concentración de componentes refrigerantes después del escape de vapor, pero de una combinación de R125/R134a/n-butano con 75,02/21,48/3,5 con 90% de líquido como estado de comienzo del peor caso. La composición completa de fases de vapor y líquida en este punto se proporciona en la Tabla 3, siendo indicados los componentes en el mismo orden que en la columna de "Refrigerante". La concentración máxima de butano en este punto es de aproximadamente 5,37% p en la fase líquida y 5,05% p en la fase de vapor. Las fases tanto líquida como de vapor son inflamables.

10

Tabla 3

Refrigerante	Cantidad de gas escapado, %	Líquido (% p)	Fase vapor
R125 / R134a / n-Butano (79,0 / 18,25 / 2,75% p) (invención) (Mezcla A)	93 %	50,3/45,6/4,1	63,3/33,0/3,7
R125 /R134a/ Pentano (76,8 /19,2 /4,0% p) (comparación) (Mezcla B)	98 %	1,0/2,7/96,3	18,9/28,5/52,6
R125 / R134a / Pentano (76,8/19,2/4,0% p) (comparación) (Mezcla B)	91,5%	14,2/8,4/77,4	64,0/22,2/13,85
R125 /R134a / n-Butano (75,02 / 21,48 3,5 wt, %) (comparación)	95,54 %	38,33/56,30/5,37	51,82/143,14/5,05

Ejemplo 7: Sustitución por goteo de R22 con la composición según la invención

15 Un sistema de enfriamiento para el recinto de almacenamiento de alimentos y los casos mostrados de una empresa restaurante funcionó para enfriar el recinto a aproximadamente 0°C y los casos mostrados a aproximadamente -5°C fue verificado cuando funcionaba con R22. A lo largo de un período de tiempo dado, el compresor estaba en estado de funcionamiento cuando el recinto y los casos mostrados requerían ser enfriados, o en estado de espera, cuando había una temperatura aceptable. El porcentaje de tiempo de trabajo del compresor requerido para enfriar el recinto y los casos mostrados se tomó como valor de referencia para la eficacia de R22 en el sistema de enfriamiento. Posteriormente, se llevó a cabo una sustitución por goteo de R22 con Mezcla A según la invención. Se monitorizó el tiempo de funcionamiento del compresor para R22 como se describe con anterioridad en la presente memoria

20 descriptiva, bajo condiciones similares y durante un período de tiempo similar. La comparación de los porcentajes de tiempo de funcionamiento del compresor requerido con Mezcla A y con R22, respectivamente, mostró que la Mezcla A era tan eficaz como R22.

REIVINDICACIONES

1. Una composición no inflamable, que comprende o consiste en:
HFC-125: más de 75 hasta menos de 80% p;
HFC-134a: más de 17 hasta menos de 22,7% p;
- 5 R600: más de 2,3 hasta menos de 3,0% p.
2. La composición de la reivindicación 1, que comprende o consiste en:
HFC-125: 78,5-79,5% p;
HFC-134a: 17,4-19,0% p;
R600: 2,5-2,9% p.
- 10 3. La composición de la reivindicación 2, que comprende o consiste en:
HFC-125: 78,5-79,5% p;
HFC-134a: 17,75-18,75% p;
R600: 2,75% p.
4. La composición de la reivindicación 3, que comprende o consiste en:
- 15 HFC-125: 79% p;
HFC-134a: 18,25% p;
R600: 2,75% p.
5. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que tiene una presión de vapor medida a 55°C por debajo de 25 bares.
- 20 6. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que tiene una variación de la temperatura de 0,5°C a menos de 4°C.
7. Una combinación de una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 con un lubricante.
8. La combinación según la reivindicación 7, en la que el lubricante se selecciona entre aceite mineral y aceite de alquilbenceno.
- 25 9. La combinación según las reivindicaciones 7 ó 8, en la que la relación en peso de composición/lubricante es de 99:1 a 80:20 (peso/peso).
10. Un aparato de refrigeración, que contiene una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 o una combinación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
11. El aparato de refrigeración según la reivindicación 10, que está diseñado para el uso con R22.
- 30 12. El aparato de refrigeración según la reivindicación 11 ó 12, que es adecuado para proporcionar una refrigeración a bajas temperaturas.
13. Uso de la composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, como refrigerante.
14. Uso según la reivindicación 13, como un recambio por goteo para R22.