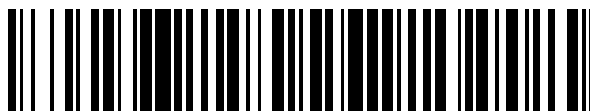


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 147 168**

51 Int. Cl.:

C09K 5/04

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.07.1998 E 98932436 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **16.10.2013 EP 0998539**

54 Título: **Composiciones refrigerantes**

30 Prioridad:

15.07.1997 GB 9714880

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

03.01.2014

73 Titular/es:

**E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
(100.0%)**

**1007 Market Street
Wilmington, DE 19898, US**

72 Inventor/es:

ROBERTS, NEIL ANDRE

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

DESCRIPCION

Composiciones refrigerantes

La presente invención se refiere a una composición refrigerante, en particular para el uso como sustituto en equipos frigoríficos que emplean actualmente, o están diseñados para emplear, el refrigerante R22.

- 5 El refrigerante R22 (CClF_2) se ha usado principalmente como refrigerante para sistemas de aire acondicionado. Sin embargo el R22 contiene átomos de cloro y se le ha implicado en el daño ambiental de la capa de ozono. Como resultado, se han hecho tentativas para sustituir el R22 por una formulación refrigerante que no suponga el uso de refrigerantes, tales como el R22, que contienen átomos de cloro.
- 10 Entre las alternativas, se ha dirigido una atención especial al R134a ($\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$; 1,1,1,2 – tetrafluoroetano) junto con pentafluoroetano (R125) (p.e. $-48,6^\circ\text{C}$). Las formulaciones comerciales de estos dos refrigerantes suponen el uso de un hidrocarburo, a saber propano, propileno o isobutano. Aunque estas formulaciones refrigerantes en general son efectivas como sustitutas para el R22, se ha descubierto sin embargo que su uso no es totalmente satisfactorio.
- 15 Han surgido dificultades a causa de la inflamabilidad de la composición fraccionada, es decir que el vapor por encima de la composición líquida posee problemas de inflamabilidad. Como resultado, estas formulaciones comerciales pueden producir composiciones inflamables en ciertas circunstancias de escapes. La inflamabilidad de estas composiciones refrigerantes reside en su contenido de hidrocarburo. Uno de los propósitos de incorporar el hidrocarburo es que esa formulación sea compatible con los lubricantes usados habitualmente en equipos frigoríficos de R22. Los hidrocarburos específicos se han seleccionado porque poseen el punto de ebullición correcto en relación con el del fluorocarbono.
- 20 N.A. Roberts y S.F. Pearson "High Efficiency R22 replacement (ISCEON 59, a mixture of R125, R134a and isobutene)", US 1966, Pap. 1996, Int. Compressor Eng. Conf., Purdue, julio 23-26, 1996 divulga una composición de sustitución de R22 que consiste en 46% en peso de R125, 50% en peso de R134a y 4% en peso de isobutano. N-butano se menciona en la referencia como un componente de mezcla refrigerante disponible para usar para formular una mezcla con niveles similares de inflamabilidad, toxicidad y compatibilidad de aceite como R22. Se ha
- 25 descubierto ahora, sorprendentemente, de acuerdo con la presente invención, que si se usa n-butano para sustituir al isobutano en la mencionada composición divulgada en la referencia de Roberts, la inflamabilidad de la composición fraccionada se reduce en gran medida. Este resultado es muy sorprendente ya que el n-butano, por ejemplo, tiene un punto de ebullición significativamente mayor ($-0,5^\circ\text{C}$) que, por ejemplo, el isobutano ($-11,7^\circ\text{C}$) y en consecuencia es menos volátil. En efecto, los programas de ordenador del NIST (National Institute of Standards & Technology) de EE.UU. REFPREP y REFLEAK han predicho que una formulación particularmente preferente que contiene tal n-butano sería inflamable cuando se ha descubierto que no lo es. Además, aunque puede haber un intervalo considerable de puntos de ebullición entre el componente de punto de ebullición más bajo y el hidrocarburo de la composición, el deslizamiento de temperatura de la mezcla es relativamente pequeño. Es sorprendente además que tal formulación tiene una inflamabilidad reducida porque el n-butano tiene un intervalo de límites de
- 30 inflamabilidad mayor comparado con el isobutano. Así, el n-butano tiene un intervalo de inflamabilidad de 1,5 a 10,1 % v/v, mientras que para el isobutano es sólo de 1,7 a 9,7% v/v.
- 35

De acuerdo con la presente invención, se proporciona una composición refrigerante que comprende

- (a) 46% en peso basada en el peso de la composición de pentafluoroetano
- (b) 50% en peso en base al peso de la composición de 1,1,1,2-tetrafluoroetano y
- 40 (c) 4% en peso en base al peso de la composición de n-butano.

La invención también proporciona un aparato de refrigeración que contiene, como refrigerante, una composición de la presente invención.

El siguiente ejemplo 1 ilustra adicionalmente la presente invención; los ejemplos 2, 3, 4 y 5 se incluyen como comparación.

45 *Estudio de fraccionamiento en el caso más desfavorable*

- El aparato usado para estas determinaciones consistió en un cilindro pequeño de acero inoxidable (volumen interno de 343 cm^3) que se cargó con la mezcla en evaluación en diversas proporciones de llenado y después se colocó en un baño de temperatura controlada, se llevó a la temperatura apropiada y se dejó equilibrar durante al menos 30 minutos. La temperatura en el baño se controló dentro de $0,1^\circ\text{C}$ y se monitorizó con un termómetro de resistencia de platino. Una vez equilibrado se unió un cilindro de muestra de 75 cm^3 al cilindro de ensayo usando uniones rápidas y los espacios vacíos entre el cilindro de ensayo y el cilindro de muestra se vaciaron con una bomba de vacío. El sistema se dejó durante al menos 15 minutos para comprobar fugas, y después se introdujo lentamente vapor desde el cilindro de ensayo al cilindro de muestra usando una válvula dosificadora. Una vez que la presión en el cilindro de muestra alcanzó 1 atmósfera, se detuvo la introducción, los dos cilindros se aislaron y después se retiró el cilindro de
- 50

muestra para analizarlo mediante GLC. El GLC se calibro usando tres análisis separados de un estándar, que se prepararon de tal forma que fueran bastante parecidos a la composición de vapor esperada para la mezcla de ensayo. Se repitió este muestreo y se analizó una muestra duplicada por GLC. Esto se repitió a diversas temperaturas con diversas proporciones de llenado y el resultado del caso más desfavorable fue el de contenido de hidrocarburo más alto.

Los resultados obtenidos se muestran mas adelante. Los ensayos de inflamabilidad, determinados usando el método detallado en ASTM E 681-85, muestran que las formulaciones de los ejemplos 1 y 4 son significativamente superiores a las de los ejemplos 2, 3 y 5, aunque poseen buen rendimiento de refrigeración. Téngase en cuenta que el vapor de la composición del ejemplo 1 (y 4) no fue inflamable.

	Composición líquida % p/p				
	R125	R218	R134a	R600a	R600
Ejemplo 1	46	-	50	-	4
Ejemplo 2	46	-	60	4	-
Ejemplo 3	46,5	-	50	3,5	—
Ejemplo 4		9	88		3
Ejemplo 5	-	9	88	3	—

Rendimiento de refrigeración como alternativa al R22

Temperatura del evaporador / °C	Efecto de refrigeración / kW				Coeficiente de rendimiento			
	R22	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	R22	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
-15	0,932	0,855	0,823	0,711	1,269	1,204	1,194	0,966
-10	1,328	1,124	1,133	1,058	1,492	1,443	1,436	1,323
-5	1,723	1,437	1,476	1,413	1,716	1,700	1,695	1,624
0	2,118	1,796	1,852	1,775	1,939	1,976	1,970	1,869
5	2,513	2,200	2,262	2,145	2,163	2,270	2,262	2,058

Rendimiento de refrigeración como alternativa al R12

Temperatura del evaporador / °C	Efecto de refrigeración / kW			Coeficiente de rendimiento		
	R12	Ejemplo 4	Ejemplo 5	R12	Ejemplo 4	Ejemplo 5
-15	0,585	0,706	0,738	0,942	1,002	1,036
-10	0,786	0,877	0,889	1,227	1,312	1,314
-5	1,018	1,119	1,128	1,513	1,623	1,591
0	1,281	1,434	1,453	1,799	1,933	1,869
5	1,575	1,820	1,865	2,085	2,244	2,146

ES 2 147 168 T5

Resultados del ensayo de fraccionamiento e inflamabilidad

Mezcla	Composición del vapor fraccionado / %					Límite de inflamabilidad inferior % v/v en aire
	R125	R218	R134a	R600a	R600	
Ejemplo 1	60,7	-	34,6	-	4,7	No inflamable
Ejemplo 2	64,4	-	29,1	6,5	-	12
Ejemplo 3	64,7	-	29,8	5,5	-	15
Ejemplo 4	-	22,9	72,55	-	4,6	No inflamable
Ejemplo 5	-	21,5	72,5	6	-	9

REIVINDICACIONES

1. Una composición refrigerante que comprende:

(a) 46% en peso basada en el peso de la composición de pentafluoroetano

(b) 50% en peso en base al peso de la composición de 1,1,1,2-tetrafluoroetano y

5 (c) 4% en peso en base al peso de la composición de n-butano.

2. Un aparato de refrigeración que contiene, como refrigerante, una composición según la reivindicación 1.