



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 121 844**

51 Int. Cl.:
C09K 5/04 (2006.01)
C09K 3/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

- 86 Número de solicitud europea: **92903843 .8**
86 Fecha de presentación : **12.12.1991**
87 Número de publicación de la solicitud: **0563305**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **06.10.1993**

54 Título: **Uso de fluorocarbonos a temperatura de ebullición constante.**

30 Prioridad: **17.12.1990 US 628000**
22.02.1991 US 659210

45 Fecha de publicación de la mención y de la traducción de patente europea: **16.12.1998**

45 Fecha de la publicación de la mención de la patente europea modificada BOPI: **01.05.2008**

45 Fecha de publicación de la traducción de patente europea modificada: **01.05.2008**

73 Titular/es:
E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
1007 Market Street
Wilmington, Delaware 19898, US

72 Inventor/es: **Bivens, Donald, Bernard;**
Shiflett, Mark, Brandon y
Yokozeki, Akimichi

74 Agente: **Torner Lasalle, Elisabet**

ES 2 121 844 T5

ES 2 121 844 T5

DESCRIPCIÓN

Uso de fluorocarbonos a temperatura de ebullición constante.

5 Esta invención está relacionada con el uso de mezclas de pentafluoroetano (HFC-125) y difluorometano (HFC-32) como reemplazadores del Refrigerante 502 (R-502), un azeótropo binario comercial de clorodifluorometano (HCFC-22) y cloropentafluoroetano (CFC-115) que ha sido utilizado como refrigerante en numerosas aplicaciones comerciales.

10 Antecedentes de la invención

Recientemente, los efectos ambientales a largo plazo de los clorofluorocarbonos han estado bajo un considerable examen científico. Se ha postulado que estos materiales que contienen cloro se descomponen en la estratosfera, bajo la influencia de la radiación ultravioleta, para liberar átomos de cloro. Se teoriza que los átomos de cloro sufren una reacción química con la capa de ozono en la estratosfera. Esta reacción puede agotar o al menos reducir la capa de ozono estratosférica, permitiendo así que la dañina radiación ultravioleta penetre en la capa de ozono que protege a la tierra. Una reducción sustancial de la capa de ozono estratosférica podría tener un serio impacto nocivo en la calidad de vida en la tierra.

20 El Refrigerante 502, la mezcla azeotrópica de alrededor de un 47%-50% en peso de HCFC-22 y un 53%-50% en peso de CFC-115 (el azeótropo está compuesto de un 48,8% en peso de HCFC-22 y un 51,2% en peso de CFC-115) se ha estado utilizando durante mucho tiempo como refrigerante en la mayoría de los refrigeradores de los supermercados del país. Sin embargo, ya que el CFC-115 es un compuesto de clorofluorocarbono que está siendo eliminado en el año 2000, se requiere a la industria reemplazar el Refrigerante 502 con hidrocarburos fluorados medioambientalmente más seguros.

Los tetrafluoroetanos (HFC-134 y su isómero HCFC-134a) han sido mencionados como posibles sustitutos. Sin embargo, las bajas presiones de vapor (puntos de ebullición relativamente altos) limitan la capacidad de refrigeración de estos compuestos, haciéndolos no deseables en aplicaciones del R-502. También, el pentafluoroetano (HFC-125) ha sido sugerido como sustituto para el R-502, pero su eficiencia energética (calor eliminado mediante el evaporador dividido por la energía para comprimir el vapor) es un 10% inferior al del R-502. En consecuencia, se requeriría un equipo diseñado de nuevo para conseguir la refrigeración necesaria en la actualidad para estas aplicaciones de supermercado.

35 También se podrían utilizar mezclas de materiales medioambientalmente seguros si la combinación de propiedades deseada se pudiera conseguir en una mezcla simple (no a temperatura de ebullición constante). Sin embargo, las mezclas simples crean problemas en el diseño y operatividad del equipo utilizado en los sistemas de refrigeración. Estos problemas resultan principalmente de la separación de componentes o de la segregación en las fases de vapor y líquidas.

40 Mezclas azeotrópicas o de temperatura de ebullición constante de dos o más componentes, donde la composición de las fases vapor y líquidas son sustancialmente las mismas a las presiones y temperaturas que se encuentran en el ciclo de refrigeración, aparecerían como la respuesta al problema. Incluida en la definición de mezclas a temperatura constante de ebullición están las mezclas próximas a azeotrópicas. La patente US nº 4.810.403 explica que las mezclas quasi-azeotrópicas mantienen sustancialmente constante la presión de vapor, incluso después de pérdidas por evaporación; exhibiendo de ese modo un comportamiento de temperatura de ebullición constante.

50 La patente US nº 4.978.467 describe mezclas de pentafluoroetano (HFC-125) y difluorometano (HFC-32) conteniendo de un 1% a un 50% en peso de HFC-125 con de un 50% a un 99% en peso de HFC-32 y plantea una preferencia por las mezclas que contienen de un 5% a un 40% en peso de HFC-125 y de un 95% a un 60% en peso de HFC-32. Las mezclas descritas en este documento no se han descrito como apropiadas para el reemplazo del refrigerante 502 y no hay ninguna insinuación de que el comportamiento de temperatura de ebullición constante exista fuera de esos rangos.

55 Una reseña titulada "NIST Workshop on Property Data Needs for the Ozone Safe Refrigerants" ("Congreso NIST sobre las propiedades necesarias para refrigerantes seguros para el Ozono"), y referida en una carta fechada el 11 de Octubre de 1988, por James E. Hill, dirigida a los Asistentes al Congreso, se refería a la posibilidad de mezclar R-125 y R-32. Este documento no revela ninguna composición específica ni proporciona ninguna guía para preparar mezclas que sean a la vez no-inflamables y de temperatura de ebullición constante.

60 Es un objetivo de la presente invención el proporcionar el uso de la composición definida en la reivindicación 1 como reemplazo para el refrigerante 502 en equipos de refrigeración diseñados para operar con el refrigerante 502.

65

ES 2 121 844 T5

Resumen de la invención

De acuerdo con la presente invención se ha proporcionado el uso de una mezcla binaria no-inflamable de temperatura de ebullición sustancialmente constante que comprende de un 60 a un 85% en peso de HFC-125 y un 15 a un 40% en peso de HFC-32 como reemplazo del refrigerante 502 en un equipo de refrigeración, diseñado para operar con el refrigerante 502.

Las aplicaciones comerciales de esta invención serán como reemplazantes del R-502 en los equipos comerciales actuales. Inesperadamente, se encontró que estas composiciones aún bastante lejanas de la composición azeotrópica (que es un 18,5 por ciento en peso de HFC-125 y un 81,5 por ciento en peso de HFC-32 determinados a -15,3°C, 484 kPa (70,2 psi)) se mantenían sustancialmente a temperatura de ebullición constante; eran no-inflamables (ya que contenían mucho menos del 60% de HFC-32); operaban en el equipo de refrigeración a temperaturas de compresión más bajas; igualaban la tensión superficial del R-502, todos ellos requerimientos para un reemplazo de R-502.

Las composiciones utilizadas en esta invención para las operaciones comerciales comprenden un 15-40 por ciento en peso de HFC-32 y un 60-85 por ciento en peso de HFC-125; p.ej. un 60,6 por ciento en peso de HFC-125 y un 39,4 por ciento en peso de HFC-32; y la más preferida comprende un 20-30 por ciento en peso de HFC-32 y un 70-80 por ciento en peso de HFC-125.

Las composiciones utilizadas en la invención son particularmente útiles en aplicaciones de refrigeración pues mantienen su estabilidad y sus propiedades semejantes a las azeotrópicas a temperaturas desde -34°C (-30°F) hasta 46°C (115°F) y presiones desde 196,5 kPa (28,5 psi) hasta 2861 kPa (415 psi) como se muestra en los Ejemplos 6-8 aquí incluidos. A modo de información, las composiciones de esta invención pueden ser utilizadas satisfactoriamente a temperaturas tan bajas como -46°C (-50°F) hasta temperaturas tan altas como 177°C (350°F).

Las composiciones de temperatura de ebullición constante utilizadas en esta invención presentan puntos de rocío y de burbuja virtualmente sin diferencias de presión. Como es bien conocido en el sector, la diferencia entre el punto de rocío y el punto de burbuja es una indicación del comportamiento de temperatura de ebullición constante de las mezclas. Las diferencias de presión evidenciadas por las mezclas de temperatura de ebullición sustancialmente constante de la invención son muy pequeñas comparadas con aquellas de algunas composiciones binarias conocidas no-azeotrópicas, llamadas mezclas (50+50) por ciento en peso de pentafluoroetano (HFC-125) y 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a) y clorodifluorometano (HCFC-22) y 1-cloro-1,1-difluoroetano (HCFC-142b), respectivamente. Las diferencias de presión evidenciadas por las mezclas de temperatura de ebullición sustancialmente constante de la invención son también más pequeñas que los valores para las mezclas próximas a azeotrópicas de HFC-22, HFC-152a y HCFC-124 descritas en la patente US n.º.4.810.403.

Estos datos se muestran en la tabla 1. La composición (60+40) HFC-125 + HFC-32 es según la invención, las otras composiciones son comparativas.

TABLA 1

Composición del Refrigerante	Presiones en kPa (psi) a 25°C		
	Punto de rocío	Punto de burbuja	Diferencia
(50+50)	892,9	1.019,0	126,1
HCF-125 + HCF-134a	(129,5)	(147,8)	(18,3)
(50+50)	506,1	672,2	166,1
HCFC-22 + HCFC-142b	(73,4)	(97,5)	(24,1)
(36+24+40)	570,9	655,7	84,8
HCFC-22 + HCF-152a + HCFC-124	(82,8)	(95,1)	(12,3)

ES 2 121 844 T5

	(10+90)	1.649,0	1.694,7	0,7
	HCF-125 + HCF-32	(245,7)	(245,8)	(0,1)
5	(18.5+81.5)	1.688,8	1.688,8	0
	HCF-125 + HCF-32	(244,8)	(244,8)	(0)
10	(25+75)	1.676,8	1.680,3	3,5
	HCF-125 + HCF-32	(243,2)	(243,7)	(0,5)
15	(50+50)	1.623,0	1.636,1	13,1
	HCF-125 + HCF-32	(235,4)	(237,3)	(1,9)
20	(60+40)	1.589,9	1.602,5	18,6
	HCF-125 + HCF-32	(230,6)	(233,3)	(2,7)
	(90+10)	1.441,7	1.458,2	16,5
	HCF-125 + HCF-32	(209,1)	(211,5)	(2,4)

25 Debe ser entendido que uno o más de los compuestos mostrados en la tabla 2 pueden combinarse con las mezclas binarias de HFC-125/HFC-32 de temperatura de ebullición sustancialmente constante para suministrar mezclas de temperatura de ebullición sustancialmente constante ternarias o superiores para el uso según la invención añadiendo propiedades ventajosas debidas únicamente a el/los componente/s añadido/s.

30 TABLA 2

	Nomenclatura	Formula química
35	HCFC-22	CHClF ₂
	HFC-134a	CF ₃ CH ₂ F
	HFC-134	CHF ₂ CHF ₂
40	HFC-143a	CH ₃ CF ₃
	HFC-161	CH ₂ FCH ₃
	FC-218	CF ₃ CF ₂ CF ₃
45	Propano	CH ₃ CH ₂ CH ₃
	HFC-23	CHF ₃
50	HFC-227ea	CF ₃ CHF ₂ CF ₃

La invención se entenderá más claramente en referencia a los ejemplos que siguen.

55 Ejemplo 1

(Comparativo)

60 Se realizó una fase de estudio con pentafluoroetano y difluorometano donde se varió la composición y se midió la presión de vapor a una temperatura constante de -15,3°C. Se obtuvo una composición azeotrópica, como se evidenció por el máximo de presión de vapor obtenido y se identificó como sigue:

Pentafluoroetano = 18,5 ± 2 por ciento en peso.

65 Difluorometano = 81,5 ± 2 por ciento en peso.

Presión de vapor = 484,0 kPa (70,2 psi) a -15,3°C.

ES 2 121 844 T5

Ejemplo 2

Se realizó una fase de estudio con pentafluoroetano y difluorometano para verificar el fraccionamiento mínimo y el cambio de presión de vapor durante la pérdida de vapor.

Se preparó una mezcla consistente en pentafluoroetano y difluorometano en un cilindro de 75 cc de acero inoxidable. El cilindro se agitó con un agitador magnético y se sumergió en un baño de temperatura constante de 23,8°C. El vapor se dejó escapar (leaking) a una velocidad baja. La presión de vapor se midió constantemente utilizando un transductor de presión y se recogieron muestras del vapor varias veces durante el experimento y se analizaron utilizando un método estándar de cromatografía de gases. Las concentraciones inicial y final de líquido fueron también analizadas por cromatografía de gases. Se presentan en la tabla 3 el líquido inicial (IQ), líquido final (FQ), composiciones del vapor, medidas de las presiones de vapor, y el cambio de presión de vapor desde la presión de vapor inicial.

TABLA 3

Muestra	%Pérdida	Composición		Presión de Vapor kPa (psi)	Cambio de presión (%)
		HFC-32 (% en peso)	HFC-125 (% en peso)		
IQ	0	39,4	60,6	(226,5) 1.561,7	0
1	5,1	44,5	55,5	(226,3) 1.560,3	0,09
2	10,3	43,4	56,6	(226,2) 1.560,0	0,13
3	15,4	43,9	56,1	(226,1) 1.558,9	0,19
4	20,6	43,8	56,2	(225,9) 1.557,5	0,27
5	25,7	42,6	57,4	(225,7) 1.556,1	0,35
6	30,8	43,0	57,0	(225,5) 1.554,8	0,44
7	36,0	42,8	57,2	(225,3) 1.553,4	0,53
8	41,1	42,8	57,2	(225,1) 1.552,0	0,62
9	46,2	42,4	57,6	(224,9) 1.550,6	0,71
10	51,4	41,6	58,4	(224,6) 1.548,6	0,84
11	56,5	41,1	58,9	(224,2) 1.545,8	1,02
12	61,7	40,5	59,5	(223,9) 1.543,7	1,15
13	66,8	39,7	60,3	(223,5) 1.540,0	1,32
14	71,9	38,7	61,3	(223,0) 1.537,5	1,55
15	77,1	37,7	62,3	(222,4) 1.533,4	1,81
16	82,2	36,0	64,0	(221,6) 1.527,9	2,16
17	87,4	33,7	66,3	(220,5) 1.520,5	2,65
FQ	89,2	27,0	73,0	(220,0) 1.516,8	2,87

Estos datos demuestran que con más de un 80% de reducción de la carga original, la presión de vapor se mantuvo sustancialmente constante (2,87% de cambio). Es importante resaltar que la concentración de difluorometano ha bajado en ambas fases, líquido y vapor durante el escape de vapor. Así pues, ya que la concentración inicial es no-inflamable, reconociendo que el difluorometano es inflamable, la mezcla no será inflamable si se produce una pérdida de vapor.

Ejemplos 3-9

La evaluación de las propiedades de refrigeración de las mezclas de la invención frente a otras mezclas de HFC-125/HFC-32, HCFC-22, Refrigerante 502 y pentafluoroetano (HFC-1259 solo, se muestran en la Tabla 4.

ES 2 121 844 T5

TABLA 4

COMPARACIÓN DEL RENDIMIENTO DE LA REFRIGERACIÓN										
	Control	Control	Control	Ej. 3*	Ej. 4*	Ej. 5*	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9*
					Porcentajes en peso					
				10/90	18,5/81,5	50/50	60/40	70/30	80/20	90/10
	BCFC-22	R-502	BFC-125	125/32	125/32	125/32	125/32	125/32	125/32	125/32
Temp. del Evaporador										
Grados C	-34,4	-34,4	-34,4	-34,4	-34,4	-34,4	-34,4	-34,4	-34,4	-34,4
(Grados F)	(-30)	(-30)	(-30)	(-30)	(-30)	(-30)	(-30)	(-30)	(-30)	(-30)
Presión del Evaporador										
kPa	135,1	165,5	184,1	233,7	233,0	226,8	222,0	215,8	207,5	196,5
(psi)	(19,6)	(24,0)	(26,7)	(33,9)	(33,8)	(32,9)	(32,2)	(31,3)	(30,1)	(28,5)
Temp. del Condensador										
Grados C	46,1	46,1	46,1	46,1	46,1	46,1	46,1	46,1	46,1	46,1
(Grados F)	(115)	(115)	(115)	(115)	(115)	(115)	(115)	(115)	(115)	(115)
Presión del Condensador										
kPa	1.779	1.944	2.255	2.861	2.841	2.730	2.475	2.613	2.517	2.406
(psi)	(258)	(282)	(327)	(415)	(412)	(396)	(388)	(379)	(365)	(349)
Temp. de descarga del Condensador										

ES 2 121 844 T5

	Grados C	151	115	106	181	174	149	140	132	123	115
	(Grados F)	(303)	(239)	(223)	(357)	(345)	(300)	(284)	(269)	(254)	(239)
5	Coeficiente	1,97	1,89	1,69	1,81	1,81	1,80	1,79	1,77	1,75	1,71
	de										
10	rendimiento										
	Capacidad de										
	refrigeración										
15	kW	1,35	1,41	1,40	2,18	2,14	1,97	1,88	1,79	1,67	1,53
	(Btu/min)	(76,6)	(80,0)	(79,4)	(124)	(122)	(112)	(107)	(102)	(95)	(87)
20	Tensión	--	14,7	--	18,2	--	16,2	15,7	--	14,4	--
	Superficial										
	(dinas/cm)										

*Los ejemplos 3, 4, 5 y 9 son comparativos y no según la invención.

El coeficiente de rendimiento (COP, Coefficient of Performance) es la relación entre el efecto de refrigeración neto y el trabajo del compresor. Es una medida de la eficiencia de la energía del refrigerante.

El efecto de refrigeración neto es el cambio de entalpía del refrigerante en el evaporador, p.ej., el calor eliminado por el refrigerante en el evaporador. La capacidad de Refrigeración se basa en un desplazamiento fijo del compresor.

Para un ciclo de refrigeración tipificado por las condiciones mostradas en la tabla 4 para el evaporador y el condensador, los COP (Coeficientes de rendimiento) mostrados en los ejemplos de la invención son superiores al COP de pentafluoroetano (HFC-125) solo.

La temperatura de descarga del compresor, la tensión superficial, la capacidad y la presión del condensador son consideraciones importantes en la evaluación de los datos de comportamiento. El R-502 fue originalmente desarrollado para reemplazar el HCFC-22 en aplicaciones con líneas largas de retorno del refrigerante al compresor. El uso de HCFC-22 resultó dar altas temperaturas de descarga del compresor y fallos tempranos del compresor. Con R-502 se producen temperaturas de descarga del compresor más bajas debido a la mayor capacidad calorífica del componente CFC-115. Debido a que uno de los objetivos de esta invención era desarrollar un refrigerante para reemplazar el R-502 en los equipos comerciales existentes con mínimos cambios, el reemplazo de refrigerante debe producir temperaturas de descarga del compresor más bajas que con HCFC-22.

Los datos comparativos de la Tabla 4 indican que la temperatura de descarga del compresor de HCFC-22 se iguala con una mezcla del 50 por ciento en peso de HFC-32. Concentraciones más altas de HFC-32 darían como resultado temperaturas de descarga aún más altas. Es obvio que deberían utilizarse concentraciones de HFC-32 menores del 50 por ciento en peso para aproximarnos a la temperatura de descarga del R-502. Una igualación de las temperaturas de descarga del compresor para R-502 y la mezcla HFC-32/HFC-125 ocurre aproximadamente a un 10 por ciento en peso de HFC-32, y los complementos de diseño del compresor permitirían la operación a temperaturas un poco más altas, posiblemente hasta 135°C (275°F), dando como resultado una concentración de HFC-32 de aproximadamente un 35 por ciento en peso.

La tensión superficial es otro factor a considerar. Es importante que el comportamiento de transferencia de calor del refrigerante en los condensadores y evaporadores donde se forman burbujas y gotitas, sea a su vez relacionado con la eficiencia energética del sistema. De hecho, se ha dicho que "la tensión superficial es una de las propiedades físicas más importantes, especialmente cuando la transferencia de calor entre dos fases ocurre con generación de burbujas o gotitas en las superficies." D. Jung y R. Radermacher, Transport Properties and Surface Tension of Pure and Mixed Refrigerants, ASHRAE TRANSACTIONS 1991., Vol. 97, Pt. 1. Debido a que el objetivo de esta invención era el de identificar un refrigerante para reemplazar el R-502, preferentemente para su uso en los equipos comerciales con mínimos cambios, sería ventajoso que tuviesen valores semejantes el R-502 y la mezcla de reemplazo. Los valores de tensión superficial se calcularon por el método de Brock y Bird, AICHE Journal, Vol. 1, pág. 174 (1955), y se muestran en la tabla 4. Una igualación de las tensiones superficiales con la del R-502 ocurre aproximadamente a un 25% de HFC-32. Valores más altos de tensión superficial son menos deseables, pues se requiere más energía para eliminar las burbujas o gotitas de las superficies del intercambiador de calor.

ES 2 121 844 T5

Los datos de la Tabla 4 también indican que concentraciones de HFC-32 más bajas proveen capacidades y presiones del condensador más próximas a las de R-502. Las mezclas de HFC-32 y HFC-125 pueden también considerarse como reemplazadores para el HCFC-22. Los datos de la Tabla 4 otra vez indican que las concentraciones más bajas de HCF-32 (10-30%) proveen capacidades y presiones del condensador más próximas a las del HCFC-22.

5

Aditivos como lubricantes, inhibidores de la corrosión, estabilizantes, tintes (dye) y otros materiales apropiados pueden ser añadidos a las composiciones para una variedad de propósitos, siempre y cuando no tengan una influencia adversa en la naturaleza de temperatura de ebullición sustancialmente constante de la composición.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 121 844 T5

REIVINDICACIONES

5 1. Uso de una mezcla binaria no-inflamable a temperatura de ebullición sustancialmente constante que comprende de un 60% a un 85% en peso de HFC-125 y de un 15% a un 40% en peso de HFC-32 como reemplazo para el refrigerante 502 en equipos de refrigeración, diseñados para operar con el refrigerante 502.

10 2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la mezcla contiene un 60,6% en peso de HFC-125 y un 39,4% en peso de HFC-32.

15 3. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la mezcla comprende de un 70% a un 80% en peso de HFC-125 y de un 20% a un 30% en peso de HFC-32.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65