

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 817 904**

51 Int. Cl.:

**C09K 5/04**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.09.2014 PCT/FR2014/052159**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.03.2015 WO15036677**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.09.2014 E 14786998 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.07.2020 EP 3044278**

54 Título: **Fluidos de transferencia de calor que comprenden difluorometano, pentafluoroetano, tetrafluoropropeno y, eventualmente, propano**

30 Prioridad:

**11.09.2013 FR 1358735**

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

**08.04.2021**

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)  
420, rue d'Estienne d'Orves  
92700 Colombes, FR**

72 Inventor/es:

**RACHED, WISSAM**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**Observaciones:**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 817 904 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

Fluidos de transferencia de calor que comprenden difluorometano, pentafluoroetano, tetrafluoropropeno y, eventualmente, propano

### Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a fluidos de transferencia a base de difluorometano, pentafluoroetano, tetrafluoropropeno y, eventualmente, propano, que presentan rendimientos elevados y un bajo GWP, y que son, en consecuencia, apropiados para sustituir a los refrigerantes habituales sin modificación mayor de los equipos.

### Antecedentes técnicos

- 10 Los fluidos a base de compuestos fluorocarbonados se emplean mucho en los sistemas de transferencia de calor por compresión de vapor, en especial en dispositivos de climatización, de bombas de calor, de refrigeración o de congelación. Estos dispositivos tienen en común el hecho de basarse en un ciclo termodinámico que incluye la vaporización del fluido a baja presión (en la cual el fluido absorbe calor); la compresión del fluido vaporizado hasta una presión elevada; la condensación del fluido vaporizado a líquido a presión elevada (en la cual el fluido libera calor); y la despresurización del fluido para terminar el ciclo.

- 15 La elección de un fluido de transferencia de calor (el cual puede ser un compuesto o una mezcla de compuestos) viene dada por una parte por las propiedades termodinámicas del fluido y, por otra parte, por restricciones adicionales. Así, un criterio especialmente importante es el del impacto medioambiental del fluido. En particular, los compuestos clorados (clorofluorocarburos o hidroclofluorocarburos) presentan la desventaja de dañar la capa de ozono. En consecuencia, actualmente se prefiere emplear en general compuestos no clorados como los hidrofluorocarburos, los fluoróeteres y las fluorolefinas.

- 20 El fluido de transferencia de calor actualmente utilizado en los procesos de refrigeración a baja temperatura y/o enfriamiento a temperatura moderada es el R404a (mezcla ternaria de 52% de HFC-143a, de 44% de HFC-125 y de 4% de HFC-134a).

- 25 Sin embargo, las composiciones propuestas actualmente para sustituir el R404a, que tiene un GWP (potencial de calentamiento global, por sus siglas en inglés) de 2100, sin modificación mayor de las condiciones de funcionamiento y/o de los equipos, no son satisfactorias. Estas composiciones presentan al menos uno de los siguientes inconvenientes: son inflamables, de bajos rendimientos, con un deslizamiento de temperatura en el evaporador de al menos 3°C y/o una temperatura a la salida del compresor superior a 6°C. Además, no se pueden utilizar en los equipos provistos de compresores que funcionan con el R404A, con excepción de los compresores dotados de la tecnología de inyección líquida. Esta tecnología es, no obstante, onerosa y, además inadaptada a la tecnología de pistón.

- 30 Los documentos US 2009/0250650 y US 2006/243945 describen diversas composiciones a base de fluorolefinas y su utilización como fluidos de transferencia de calor. En particular, el documento describe la mezcla constituida por HFC-32, HFC-125 y HFO-1234ze, así como la mezcla constituida por HFC-32, HFC-125 y HFO-1234yf. Las composiciones que se indica que son las preferidas son las siguientes:

- 35
- 23% de HFC-32, 25% de HFC-125 y 52% de HFO-1234ze;
  - 30% de HFC-32, 50% de HFC-125 y 20% de HFO-1234ze;
  - 40% de HFC-32, 50% de HFC-125 y 10% de HFO-1234yf;
  - 23% de HFC-32, 25% de HFC-125 y 52% de HFO-1234yf;
  - 15% de HFC-32, 45% de HFC-125 y 40% de HFO-1234yf; y
- 40
- 10% de HFC-32, 60% de HFC-125 y 30% de HFO-1234yf.

El documento WO 2010/002014 describe un refrigerante no inflamable a base de HFC-32, HFC-125 y HFO-1234yf. Se divulgan varias composiciones y, en especial, la que comprende 15% de HFC-32, 25% de HFC-125 y 60% de HFO-1234yf.

- 45 Sin embargo, es necesario poner a punto otros fluidos de transferencia de calor que presenten un potencial de calentamiento global (GWP) inferior al del R404a y que presenten rendimientos equivalentes y, preferiblemente, mejorados, sin los inconvenientes previamente citados.

### Compendio de la invención

La invención se refiere en primer lugar a una composición que comprende:

- de 11 a 13% de difluorometano;

- de 58 a 62% de pentafluoroetano;
- de 18 a 29% de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno; y
- de 0 a 7% de propano.

La composición, según la invención, comprende preferiblemente:

- 5
- de 11 a 13% de difluorometano;
  - de 59 a 61% de pentafluoroetano;
  - de 25 a 28% de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno; y
  - de 0 a 3% de propano, preferiblemente de 0 a 2% de propano.

10 La invención se refiere también a la utilización de la composición previamente mencionada como fluido de transferencia de calor en un circuito de compresión de vapor.

La invención se refiere también a una composición de transferencia de calor que comprende la composición previamente mencionada como fluido de transferencia de calor y uno o varios aditivos escogidos entre lubricantes, estabilizantes, tensioactivos, agentes trazadores, agentes fluorescentes, agentes odorantes, agentes de solubilización y sus mezclas.

15 La invención se refiere también a una instalación de transferencia de calor que comprende un circuito de compresión de vapor que contiene la composición previamente mencionada como fluido de transferencia de calor, o que contiene una composición de transferencia de calor previamente mencionada.

Según un modo de realización, esta instalación se escoge entre las instalaciones móviles o estacionarias de refrigeración, de calentamiento (bomba de calor), de climatización y de congelación.

20 La invención se refiere también a un procedimiento de calentamiento o de enfriamiento de un fluido o de un cuerpo por medio de un circuito de compresión de vapor que contiene un fluido de transferencia de calor, comprendiendo dicho procedimiento, de manera sucesiva, la evaporación del fluido de transferencia de calor, la compresión del fluido de transferencia de calor, la condensación del fluido de calor y la despresurización del fluido de transferencia de calor, y siendo el fluido de transferencia de calor la composición previamente mencionada.

25 Según un modo de realización del procedimiento de calentamiento o de enfriamiento este procedimiento es un procedimiento de enfriamiento de un fluido o de un cuerpo, en el cual la temperatura del fluido o del cuerpo enfriado es de -40°C a -10°C, y preferiblemente de -35°C a -25°C, y de manera más particularmente preferida de -30°C a -20°C, y en el cual el fluido de transferencia de calor comprende:

- 30
- de 11 a 13% de difluorometano, de 58 a 62% de pentafluoroetano, de 18 a 29% de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y de 0 a 7% de propano, preferiblemente de 11 a 13% de difluorometano, de 59 a 61% de pentafluoroetano, de 25 a 28% de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y de 0 a 3% de propano, preferiblemente de 0 a 2% de propano;

35 Según otro modo de realización del procedimiento de calentamiento o de enfriamiento, este procedimiento es un procedimiento de enfriamiento de un fluido o de un cuerpo, en el cual la temperatura del fluido o del cuerpo enfriado es de -15°C a 15°C, y preferiblemente de -10°C a 10°C, y de manera más particularmente preferida de -5°C a 5°C, y en el cual el fluido de transferencia de calor comprende:

- 40
- de 11 a 13% de difluorometano, de 58 a 62% de pentafluoroetano, de 18 a 29% de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y de 0 a 7% de propano, preferiblemente de 11 a 13% de difluorometano, de 59 a 61% de pentafluoroetano, de 25 a 28% de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y de 0 a 3% de propano, preferiblemente de 0 a 2% de propano;

Según otro modo de realización del procedimiento de calentamiento o de enfriamiento, este procedimiento es un procedimiento de enfriamiento de un fluido o de un cuerpo, en el cual la temperatura del fluido o del cuerpo calentado es de 30°C a 80°C, y preferiblemente de 35°C a 55°C, y de manera más particularmente preferida de 40°C a 50°C, y en el cual el fluido de transferencia de calor comprende:

- 45
- de 11 a 13% de difluorometano, de 58 a 62% de pentafluoroetano, de 18 a 29% de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y de 0 a 7% de propano, preferiblemente de 11 a 13% de difluorometano, de 59 a 61% de pentafluoroetano, de 25 a 28% de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y de 0 a 3% de propano, preferiblemente de 0 a 2% de propano;

50 La invención se refiere también a un procedimiento de reducción del impacto medioambiental de una instalación de transferencia de calor que comprende un circuito de compresión de vapor que contiene un fluido de transferencia de

calor inicial (R404a), incluyendo dicho procedimiento una etapa de sustitución del fluido de transferencia de calor inicial en el circuito de compresión de vapor por un fluido de transferencia final, presentando el fluido de transferencia final un GWP inferior al del fluido de transferencia de calor inicial, en el cual el fluido de transferencia de calor final es la composición mencionada previamente en este texto.

5 La presente invención permite superar los inconvenientes del estado actual de la técnica. Más particularmente, proporciona fluidos de transferencia de calor que presentan un GWP relativamente bajo y que presentan mejores rendimientos energéticos que el R404a sin modificación mayor de las condiciones de funcionamiento y/o de los equipos. Además, estos fluidos tienen la ventaja de ser no inflamables y/o de presentar un deslizamiento de temperatura en el evaporador inferior a 3°C y/o una temperatura a la salida del compresor que no sobrepasa más de 10 6°C la temperatura del R404A en las mismas condiciones de funcionamiento.

Ello se consigue gracias a mezclas que incluyen HFC-32, HFC-125, tetrafluoropropeno y, eventualmente, propano, en las proporciones indicadas previamente.

15 Según la invención, el potencial de calentamiento global (GWP) se define en relación con el dióxido de carbono y en relación con una duración de 100 años, según el método indicado en el documento "The scientific assesment of ozone depletion, 2002, a report of the World Meteorological Association's Global Ozone Research and Monitoring Project".

Según la invención, la inflamabilidad se define según la norma ISO 817 o la norma ASHRAE 34-2010 y el método de ensayo según la norma ASTM E681 (con temperatura de ensayo de inflamabilidad de 60°C y humedad relativa de 50%).

#### **Descripción de modos de realización de la invención**

20 La invención se describe ahora más en detalle y de forma no limitadora en la descripción que sigue a continuación.

Por "compuesto de transferencia de calor", respectivamente "fluido de transferencia de calor" (o fluido refrigerante) se entiende un compuesto, respectivamente un fluido, capaz de absorber calor evaporándose a baja temperatura y baja presión y de liberar calor condensándose a alta temperatura y alta presión, en un circuito de compresión de vapor. De manera general, un fluido de transferencia de calor puede incluir uno solo, dos, tres o más de tres compuestos de 25 transferencia de calor.

Por "composición de transferencia de calor" se entiende una composición que comprende un fluido de transferencia de calor y eventualmente uno o varios aditivos que no son compuestos de transferencia de calor para la aplicación prevista.

30 El procedimiento de transferencia de calor según la invención se basa en la utilización de una instalación que comprende un circuito de compresión de vapor que contiene un fluido de transferencia de calor. El procedimiento de transferencia de calor puede ser un procedimiento de calentamiento o de enfriamiento de un fluido o de un cuerpo.

35 El circuito de compresión de vapor que contiene un fluido de transferencia de calor comprende al menos un evaporador, un compresor, un condensador y un despresurizador o reductor de presión, así como líneas de transporte de fluido de transferencia de calor entre esos elementos. El evaporador y el condensador comprenden un intercambiador de calor que permite un intercambio de calor entre el fluido de transferencia de calor y otro fluido o cuerpo.

40 Como compresor se puede utilizar, en especial, un compresor centrífugo de una o varias etapas o un minicompresor centrífugo. También se pueden utilizar compresores rotativos, de pistón o de tornillo. El compresor se puede accionar mediante un motor eléctrico o una turbina de gas (alimentada, por ejemplo, por los gases de escape de un vehículo, para las aplicaciones móviles) o mediante engranajes.

La instalación puede comprender una turbina para generar electricidad (ciclo de Rankine).

La instalación puede comprender también, eventualmente, al menos un circuito de fluido calefactor utilizado para transmitir el calor (con o sin cambio de estado) entre el circuito de fluido de transferencia de calor y el fluido o cuerpo a calentar o enfriar.

45 La instalación puede comprender también, eventualmente, dos circuitos de compresión de vapor (o más) que contienen fluidos de transferencia de calor idénticos o distintos. Por ejemplo, los circuitos de compresión de vapor pueden estar acoplados entre ellos.

50 El circuito de compresión de vapor funciona según un ciclo clásico de compresión de vapor. El ciclo incluye el cambio de estado del fluido de transferencia de calor de una fase líquida (o difásica líquido/vapor) hacia una fase de vapor a una presión relativamente baja, luego la compresión del fluido en fase de vapor hasta una presión relativamente elevada, el cambio de estado (condensación) del fluido de transferencia de calor de la fase de vapor hacia la fase líquida a una presión relativamente alta y la reducción de la presión para volver a comenzar el ciclo.

5 En el caso de un proceso de enfriamiento, el calor procedente del fluido o del cuerpo que se enfría (directa o indirectamente, a través de un fluido térmico) es absorbido por el fluido de transferencia de calor, durante la evaporación de este último, y ello a una temperatura relativamente baja respecto del medio ambiente. Los procedimientos de enfriamiento comprenden los procedimientos de climatización (con instalaciones móviles, por ejemplo, en vehículos, o estacionarias), de refrigeración y de congelación o de criogenia.

En el caso de un proceso de calentamiento, se cede calor (directa o indirectamente, mediante un fluido térmico) del fluido de transferencia de calor, durante la condensación de éste, al fluido o cuerpo que se calienta, y ello a una temperatura relativamente elevada respecto del medio ambiente. La instalación que permite realizar la transferencia de calor se denomina en este caso "bomba de calor".

10 Es posible utilizar cualquier tipo de intercambiador de calor para la puesta en práctica de los fluidos de transferencia de calor según la invención, y, en especial, intercambiadores de calor en contracorriente.

15 No obstante, según un modo de realización preferido, la invención prevé que los procedimientos de enfriamiento y de calentamiento, y las instalaciones correspondientes, comprendan un intercambiador de calor en contracorriente, ya sea en el condensador o en el evaporador. En efecto, los fluidos de transferencia de calor según la invención son particularmente eficaces con intercambiadores de calor en contracorriente. Preferiblemente, tanto el evaporador como el condensador comprenden un intercambiador de calor en contracorriente.

20 Según la invención, por "intercambiador de calor a contracorriente", se entiende un intercambiador de calor en el cual se intercambia el calor entre un primer fluido y un segundo fluido, intercambiando calor el primer fluido a la entrada del intercambiador con el segundo fluido a la salida del intercambiador e intercambiando calor el primer fluido a la salida del intercambiador con el segundo fluido a la entrada del intercambiador.

Por ejemplo, los intercambiadores de calor en contracorriente comprenden los dispositivos en los cuales el flujo del primer fluido y el flujo del segundo fluido son en direcciones opuestas, o casi opuestas. Los intercambiadores que funcionan en modo de corriente cruzada con tendencia contracorriente están también comprendidos entre los intercambiadores de calor en contracorriente, en el sentido de la presente solicitud.

25 El significado de las diferentes abreviaturas utilizadas para designar los diferentes compuestos químicos mencionados en la solicitud es el siguiente:

- HFC-125: pentafluoroetano;
- HFC-32: difluorometano;
- HFO-1234ze: 1,3,3,3-tetrafluoropropeno;
- 30 - HFO-1234yf: 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.

Por "composición ternaria" se entiende una composición que consiste esencialmente en los tres compuestos citados (HFC-32/HFC-125 /tetrafluoropropeno), es decir, en la cual los tres compuestos citados representan al menos 99% (preferiblemente al menos 99,5% o incluso al menos 99,9%) de la composición.

35 La composición ternaria preferida está constituida por 12 ( $\pm 0,2$ )% de HFC-32, 28 ( $\pm 0,2$ )% de HFO-1234yf y 60 ( $\pm 0,2$ )% de HFC-125.

Por "composición cuaternaria" se entiende una composición que consiste esencialmente en los cuatro compuestos citados (HFC-32/HFC-125 /tetrafluoropropeno/propano), es decir, en la cual los cuatro compuestos citados representan al menos 99% (preferiblemente al menos 99,5% o incluso al menos 99,9%) de la composición.

40 La composición cuaternaria preferida está constituida por 12 ( $\pm 1$ )% de HFC-32, 24,4 ( $\pm 1$ )% de HFO-1234yf, 62 ( $\pm 1$ )% de HFC-125 y 0,6 ( $\pm 0,2$ )% de HC-290.

Salvo mención en contrario, en toda la solicitud las proporciones de compuestos indicadas se dan en porcentaje de masa.

45 Para una utilización en los procesos de refrigeración a baja temperatura, es decir, aquéllos en los cuales la temperatura del fluido o del cuerpo enfriado es de  $-40^{\circ}\text{C}$  a  $-10^{\circ}\text{C}$  y, preferiblemente, de  $-35^{\circ}\text{C}$  a  $-25^{\circ}\text{C}$ , de forma más particularmente preferida de  $-30^{\circ}\text{C}$  a  $-20^{\circ}\text{C}$  (idealmente de aproximadamente  $-25^{\circ}\text{C}$ ), se ha encontrado que las composiciones con mejores rendimientos en sustitución del R404a son las siguientes:

- de 11 a 13% de difluorometano, de 58 a 62% de pentafluoroetano, de 18 a 29% de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y de 0 a 7% de propano, preferiblemente de 11 a 13% de difluorometano, de 59 a 61% de pentafluoroetano, de 25 a 28% de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y de 0 a 3% de propano, preferiblemente de 0 a 2% de propano;
- 50 preferiblemente de 11 a 13% de difluorometano, de 61 a 63% de pentafluoroetano, de 24 a 26% de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y de 0,3 a 0,8% de propano, o

Para una utilización en:

- los procesos de enfriamiento a temperatura moderada, es decir aquéllos en los cuales la temperatura del fluido o del cuerpo enfriado es de -15°C a 15°C, preferiblemente, de -10°C a 10°C, de forma más particularmente preferida de -5°C a 5°C (idealmente de aproximadamente 0°C), así como
- 5
- los procesos de calentamiento a temperatura moderada, es decir, aquéllos en los cuales la temperatura del fluido o del cuerpo calentado es de 30°C a 80°C, y, preferiblemente, de 35°C a 55°C, de forma más particularmente preferida de 40°C a 50°C (idealmente de aproximadamente 45°C).

10

En los procesos de “refrigeración a baja temperatura” mencionados previamente, la temperatura de entrada del fluido de transferencia de calor al evaporador es preferiblemente de -45°C a -15°C, en especial de -40°C a -20°C, de manera más particularmente preferida de -35°C a -25°C y, por ejemplo, de aproximadamente, -30°C; y la temperatura del comienzo de la condensación del fluido de transferencia de calor al condensador es preferiblemente de 25°C a 80°C, en especial de 30°C a 60°C, de forma más particularmente preferida de 35°C a 55°C y, por ejemplo, de aproximadamente 40°C.

15

En los procesos de “enfriamiento a temperatura moderada”, mencionados previamente, la temperatura de entrada del fluido de transferencia de calor al evaporador es preferiblemente de -20°C a 10°C, en especial de -15°C a 5°C, de manera más particularmente preferida de -10°C a 0°C y, por ejemplo, de aproximadamente, -5°C; y la temperatura del comienzo de la condensación del fluido de transferencia de calor al condensador es preferiblemente de 25°C a 80°C, en especial de 30°C a 60°C, de forma más particularmente preferida de 35°C a 55°C y, por ejemplo, de aproximadamente 50°C. Estos procesos pueden ser procesos de refrigeración o de climatización.

20

En los procesos de “calentamiento a temperatura moderada”, mencionados previamente, la temperatura de entrada del fluido de transferencia de calor al evaporador es preferiblemente de -20°C a 10°C, en especial de -15°C a 5°C, de manera más particularmente preferida de -10°C a 0°C y, por ejemplo, de aproximadamente, -5°C; y la temperatura del comienzo de la condensación del fluido de transferencia de calor al condensador es preferiblemente de 25°C a 80°C, en especial de 30°C a 60°C, de forma más particularmente preferida de 35°C a 55°C y, por ejemplo, de

25

aproximadamente 50°C.

Las composiciones según la invención son particularmente interesantes en el transporte frigorífico.

Se considera como transporte frigorífico cualquier desplazamiento de productos perecederos en un espacio refrigerado. Los productos alimentarios o farmacéuticos representan una parte importante de los productos perecederos.

30

El transporte frigorífico se puede efectuar por camión, tren o barco, eventualmente con ayuda de contenedores multiplataforma, que se adaptan tanto a los camiones como a los ferrocarriles o barcos.

En el transporte frigorífico, la temperatura de los espacios refrigerados está comprendida entre -30°C y 16°C. La carga de refrigerante en el transporte por camión, ferrocarril o contenedores multiplataforma varía entre 4 kg y 8 kg de refrigerante. Las instalaciones de los barcos pueden contener entre 100 y 500 kg.

35

El refrigerante más utilizado actualmente es el R404A.

Las temperaturas de funcionamiento de las instalaciones frigoríficas son función de las necesidades de temperatura de refrigeración y de las condiciones climáticas exteriores. Una misma instalación frigorífica debe ser capaz de cubrir una amplia gama de temperaturas comprendidas entre -30°C y 16°C y operar tanto en climas fríos como calientes.

La condición más restrictiva en temperatura de evaporación es -30°C.

40

Las composiciones según la presente invención se pueden utilizar para la sustitución del R407c (mezcla ternaria de 52% de HFC-134a, de 25% de HFC-125 y de 23% de HFC-32).

Los fluidos de transferencia de calor mencionados previamente no son cuasi-azeótropos y son muy eficaces cuando se acoplan correctamente a un intercambiador de calor en contracorriente (con una diferencia de temperatura con el segundo fluido aproximadamente constante en el intercambiador).

45

Cada fluido de transferencia de calor de los anteriores se puede mezclar con uno o varios aditivos para proporcionar la composición de transferencia de calor que circula efectivamente en el circuito de compresión de vapor. En especial, los aditivos se pueden escoger entre lubricantes, estabilizantes, tensioactivos, agentes trazadores, agentes fluorescentes, agentes odorantes, agentes de solubilización y sus mezclas.

50

El o los estabilizantes, cuando están presentes, representan, preferiblemente, como mucho 5% en masa en la composición de transferencia de calor. Entre los estabilizantes se pueden citar en especial el nitrometano, el ácido ascórbico, el ácido tereftálico, los azoles tales como el tolutriazol o el benzotriazol, los compuestos fenólicos como el tocoferol, la hidroquinona, la t-butil-hidroquinona, el 2,6-di-terbutil-4-metilfenol; los epóxidos (alquilo eventualmente

fluorado o perfluorado, o alqueno, o aromático) tales como los n-butilglicidiléter, hexanodioldiglicidiléter, alilglicidiléter, butilfenilglicidiléter; los fosfitos, los fosfonatos, los tioles y las lactonas.

Como lubricantes se pueden utilizar en especial aceites de origen mineral, aceites siliconas, parafinas, naftenos, parafinas sintéticas, alquilbencenos, poli-alfaolefinas, poliaquenglicoles, poliolésteres y/o poliviniléteres.

5 Como agentes trazadores (susceptibles de ser detectados) se pueden citar los hidrofluorocarburos, los hidrofluorocarburos deuterados, los hidrocarburos deuterados, los perfluorocarburos, los fluoroéteres, los compuestos bromados, los compuestos iodados, los alcoholes, los aldehídos, las cetonas, el protóxido de nitrógeno y sus combinaciones. El agente trazador es diferente del o de los compuestos de transferencia de calor que componen el fluido de transferencia de calor.

10 Como agentes de solubilización, se pueden citar los hidrocarburos, el dimetiléter, los polioxialquilenéteres, las amidas, las cetonas, los nitrilos, los clorocarburos, los ésteres, las lactonas, los ariléteres, los fluoroéteres y los 1,1,1-trifluoroalcanos. El agente de solubilización es diferente del o de los compuestos de transferencia de calor que componen el fluido de transferencia de calor.

15 Como agentes fluorescentes, se pueden citar las naftalimidias, los perilenos, las cumarinas, los antracenos, los fenantracenos, los xantenos, los tioxantenos, los naftoxantenos, las fluoresceínas y sus derivados y combinaciones de los mismos.

20 Como agentes odorantes, se pueden citar los acrilatos de alquilo, los acrilatos de alilo, los ácidos acrílicos, los ésteres de acrílo, los éteres alquílicos, los ésteres de alquilo, los alquinos, los aldehídos, los tioles, los tioéteres, los disulfuros, los isotiocianatos de alilo, los ácidos alcanóicos, las aminas, los norbornenos, los derivados de norbornenos, el ciclohexano, los compuestos aromáticos heterocíclicos, el ascaridol, el o-metoxi(metil)-fenol y sus combinaciones.

Las composiciones según la invención pueden ser útiles también como agentes de expansión, aerosoles o disolventes.

### Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran la invención sin limitarla.

25 Ejemplo 1 - Método de cálculo de las propiedades de los fluidos de transferencia de calor en las diferentes configuraciones consideradas

Se utiliza la ecuación RK-Soave para el cálculo de las densidades, entalpías, entropías y los datos de equilibrio líquido-vapor de las mezclas. La utilización de esta ecuación necesita el conocimiento de las propiedades de las sustancias puras utilizadas en las mezclas en cuestión y también de los coeficientes de interacción para cada par de sustancias.

30 Los datos disponibles para cada sustancia pura son la temperatura de ebullición, la temperatura crítica y la presión crítica, la curva de presión en función de la temperatura a partir del punto de ebullición hasta el punto crítico, las densidades de líquido saturado y de vapor saturado en función de la temperatura.

Los datos sobre los hidrofluorocarburos se publican en el ASHRAE Handbook 2005 capítulo 20 y están disponibles también en Refprop (programa desarrollado por el NIST (Instituto Nacional de Estándares y Tecnología de Estados Unidos de América, por sus siglas en inglés) para el cálculo de las propiedades de fluidos refrigerantes).

35 Los datos de la curva temperatura-presión de las hidrofluoroolefinas se miden por el método estático. La temperatura crítica y la presión crítica se miden mediante un calorímetro C80 comercializado por Setaram.

La ecuación RK-Soave utiliza coeficientes de interacción binaria para representar el comportamiento de los productos en mezcla. Los coeficientes se calculan en función de los datos experimentales de equilibrio líquido-vapor.

40 La técnica utilizada para las medidas de equilibrio líquido-vapor es el método de célula estática analítica. La célula de equilibrio comprende un tubo de zafiro y está equipada con dos muestreadores ROLSITM electromagnéticos. Se sumerge en un baño criotermostatzado (HUBER HS40). Para acelerar la consecución de los equilibrios se utiliza una agitación magnética accionada por un campo giratorio de velocidad variable. El análisis de las muestras se efectúa mediante cromatografía (HP5890 serie II) en fase gaseosa utilizando un catarómetro (TCD).

45 Las medidas de equilibrio líquido vapor de la pareja HFC-32/HFO-1234yf se realizan para las siguientes isoterms: 70°C, 30°C, -10°C.

Los datos de equilibrio líquido vapor para la pareja HFC-125/HFC-32 están disponibles en Refprop. Se utilizan tres isoterms (-30°C, 0°C y 30°C) para el cálculo de los coeficientes de interacción de esta pareja.

Las medidas de equilibrio líquido vapor para la pareja HFC-32/HFO-1234yf se realizan para las siguientes isoterms: -15°C, 0°C.

## ES 2 817 904 T3

Los datos de equilibrio líquido vapor para la pareja HFC-32/propano están disponibles para las temperaturas siguientes: 5°C, 22°C, 30°C y 40°C.

Las medidas de equilibrio líquido vapor para la pareja HFO-1234yf/propano se realizan para las siguientes isotermas: -20°C, -10°C, 55°C.

- 5 Los datos de equilibrio líquido vapor para la pareja HFC-125/HC-290 están disponibles para las siguientes temperaturas: -15°C, 0°C, 15°C, 30°C, 40°C, 50°C.

Para la evaluación de los rendimientos energéticos, se considera un sistema de compresión equipado con un evaporador y un condensador, con un compresor y un reductor de presión.

- 10 El sistema funciona con 5°C de sobrecalentamiento y 1°C de subenfriamiento. La temperatura de evaporación saturada vapor es de -35°C y la temperatura de condensación saturada vapor es de 45°C.

El coeficiente de rendimiento (COP, por sus siglas en inglés) se define como la potencia útil proporcionada por el sistema dividida por la potencia aportada o consumida por el sistema.

- 15 En la tabla que sigue, "Temp (°C)" designa la temperatura, "Temp entrada evap" es la temperatura del fluido a la entrada del evaporador, "Temp entrada comp" es la temperatura del fluido a la entrada del compresor, "Temp salida comp" es la temperatura del fluido a la salida del compresor, "Temp entrada red" es la temperatura del fluido a la entrada del reductor de presión, "P evap (bar)" designa la presión del fluido en el evaporador, "P cond (bar)" es la presión del fluido en el condensador, "deslizamiento" designa el deslizamiento de temperatura en el evaporador, "Tasa (p/p)" es la tasa de compresión, "% CAP" designa la capacidad volumétrica del fluido respecto del fluido de referencia indicado en la primera línea y "% COP" designa el porcentaje del COP del fluido respecto del fluido de referencia indicado en la primera línea.
- 20

Ejemplo 2 - Resultados para una refrigeración a baja temperatura: comparación con el R404a

				GWP	Temp entrada evap (°C)	Temp salida comp (°C)	Temp entrada red (°C)	P evap (bar)	P cond (bar)	Deslizamiento evap	Tasa (p/p)	% CAP	% COP				
R404A				3733	-35	99	44	1,6	20,4	0,4	12,5	100	100				
HFO-1234yf	HFC-32	HFC-125	HC-290														
				28	11	60	1	2131	-37	102	40	1,5	20,1	2,2	13,4	98	103
				27	11	60	2	2134	-37	102	40	1,5	20,5	2,4	13,7	99	102
	26	11	60	3	2132	-38	103	40	1,6	20,9	2,5	13,3	100	101			
	28	12	60	0	2138	-37	103	41	1,5	20,3	2,1	13,5	99	104			
	27	12	60	1	2138	-37	103	40	1,5	20,4	2,2	13,6	100	103			
	26	12	60	2	2138	-37	103	40	1,6	20,8	2,4	13,0	101	102			
	25	12	60	3	2139	-38	104	40	1,6	21,2	2,5	13,3	102	101			
	27	13	60	0	2145	-37	104	41	1,5	20,3	2,1	13,5	100	105			
	26	13	60	1	2146	-37	105	40	1,5	20,7	2,2	13,8	102	104			
	25	13	60	2	2146	-37	105	40	1,6	21,1	2,4	13,2	103	103			

En las condiciones de este ejemplo, los resultados muestran que:

- la temperatura de salida del compresor es equivalente a la temperatura de salida del compresor del R404A con un máximo a 105°C;
- las presiones en el evaporador y en el condensador son equivalentes a las presiones desarrolladas por el R404A;
- el deslizamiento de temperatura permanece inferior a 3°C y
- la capacidad volumétrica es equivalente a la del R404A (+/- 3%)
- El COP es > 100% respecto del R404A.

Según estos resultados, se pueden usar con las composiciones según la invención los mismos equipos (nuevos o en funcionamiento) destinados al R404A.

Los resultados de la tabla del ejemplo 2 muestran los rendimientos con una temperatura de evaporación saturada vapor de -35°C y la temperatura de condensación saturada vapor de 45°C (clima cálido).

### Ejemplo 3

Se opera en las mismas condiciones que en el ejemplo 2, pero con una composición que contiene 25,4% en peso de HFO-1234yf, 12% en peso de HFC-32, 62% en peso de HFC-125 y 0,6% en peso de HC-290 y se obtiene un CAP de 699 KJ/m<sup>3</sup>, un% de CAP respecto del R404A de 100% y un% de COP de 103.

Con una composición que contiene 24,4% en peso de HFO-1234yf, 13% en peso de HFC-32, 62% en peso de HFC-125 y 0,6% en peso de HC-290 y se obtiene un CAP de 712 KJ/m<sup>3</sup>, un% de CAP respecto del R404A de 102% y un% de COP de 104.

Luego se ha sometido la composición que contiene 24,4% en peso de HFO-1234yf, 13% en peso de HFC-32, 62% en peso de HFC-125 y 0,6% en peso de HC-290 a un ensayo de inflamabilidad según la norma ASHRAE 34-2010. El dispositivo utilizado es según la norma ASTM-E681.

La composición probada y la obtenida tras fuga – WCFF (“Worst Case of Fractionation for Flammability”, es decir “peor caso de fraccionamiento para inflamabilidad”) – de composición siguiente: 12,93% en peso de HFO-1234yf, 19,75% en peso de HFC-32, 64,65% en peso de HFC-125 y 2,67% en peso de HC-290, son no inflamables.

**REIVINDICACIONES**

1. Composición que comprende:
  - de 11 a 13% en peso de difluorometano;
  - de 58 a 62% en peso de pentafluoroetano;
- 5           - de 18 a 29% en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y
  - de 0 a 7% en peso de propano.
2. Composición según la reivindicación 1 que comprende:
  - de 11 a 13% en peso de difluorometano;
  - de 59 a 61% en peso de pentafluoroetano;
- 10           - de 25 a 28% en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y
  - de 0 a 3% en peso de propano, preferiblemente de 0 a 2% en peso de propano.
3. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizada por que es ternaria.
4. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2 caracterizada por que es cuaternaria.
5. Composición según la reivindicación 1, que consiste en:
- 15           - 12 ( $\pm 0,2$ )% de difluorometano;
- 60 ( $\pm 0,2$ )% de pentafluoroetano; y
- 28 ( $\pm 0,2$ )% de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.
6. Composición según la reivindicación 1, que consiste en:
- 20           - 12 ( $\pm 1$ )% de difluorometano;
- 62 ( $\pm 1$ )% de pentafluoroetano;
- 0,6 ( $\pm 0,2$ )% de propano y
- 24,4 ( $\pm 1$ )% de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.
7. Uso de una composición según una de las reivindicaciones 1 a 6, como fluido de transferencia de calor en un circuito de compresión de vapor.
- 25           8. Composición de transferencia de calor que comprende la composición según una de las reivindicaciones 1 a 6 como fluido de transferencia de calor, y uno o varios aditivos escogidos entre lubricantes, estabilizantes, tensioactivos, agentes trazadores, agentes fluorescentes, agentes odorantes, agentes de solubilización y sus mezclas.
- 30           9. Instalación de transferencia de calor que comprende un circuito de compresión de vapor que contiene una composición según una de las reivindicaciones 1 a 6 como fluido de transferencia de calor o que contiene una composición de transferencia de calor según la reivindicación 8.
10. Instalación según la reivindicación 9, escogida entre las instalaciones móviles o estacionarias de calentamiento por bomba de calor, de climatización, de refrigeración y de congelación.
- 35           11. Procedimiento de calentamiento o de enfriamiento de un fluido o de un cuerpo por medio de un circuito de compresión de vapor que contiene un fluido de transferencia de calor, procedimiento que comprende sucesivamente la evaporación del fluido de transferencia de calor, la compresión del fluido de transferencia de calor, la condensación del fluido de calor y la despresurización del fluido de transferencia de calor, en el cual el fluido de transferencia de calor es una composición según una de las reivindicaciones 1 a 6.
- 40           12. Procedimiento según la reivindicación 11, que es un procedimiento de enfriamiento de un fluido o de un cuerpo, en el cual la temperatura del fluido o del cuerpo enfriado es de  $-40^{\circ}\text{C}$  a  $-10^{\circ}\text{C}$ , y preferiblemente de  $-35^{\circ}\text{C}$  a  $-25^{\circ}\text{C}$ , de manera más particularmente preferida, de  $-30^{\circ}\text{C}$  a  $-20^{\circ}\text{C}$ , y en el cual el fluido de transferencia de calor comprende:
  - de 11 a 13% en peso de difluorometano;

- de 58 a 62% en peso de pentafluoroetano;
  - de 18 a 29% en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y
  - de 0 a 7% en peso de propano,
  - preferiblemente, de 11 a 13% en peso de difluorometano;
- 5
- de 59 a 61% en peso de pentafluoroetano;
  - de 25 a 28% en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y
  - de 0 a 3% en peso de propano, preferiblemente de 0 a 2% en peso de propano, y
  - de manera ventajosa, de 11 a 13% de difluorometano, de 61 a 63% de pentafluoroetano, de 24 a 26% de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y de 0,3 a 0,8% de propano.
- 10
13. Procedimiento según la reivindicación 11, que es un procedimiento de enfriamiento de un fluido o de un cuerpo, en el cual la temperatura del fluido o del cuerpo enfriado es de -15°C a 15°C, y preferiblemente de -10°C a 10°C, de manera más particularmente preferida, de -5°C a 5°C, y en el cual el fluido de transferencia de calor comprende:
- de 11 a 13% en peso de difluorometano;
- 15
- de 58 a 62% en peso de pentafluoroetano;
  - de 18 a 29% en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y
  - de 0 a 7% en peso de propano,
  - preferiblemente, de 11 a 13% en peso de difluorometano;
  - de 59 a 61% en peso de pentafluoroetano;
- 20
- de 25 a 28% en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y
  - de 0 a 3% en peso de propano, preferiblemente de 0 a 2% en peso de propano, y
  - de manera ventajosa, de 11 a 13% de difluorometano, de 61 a 63% de pentafluoroetano, de 24 a 26% de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y de 0,3 a 0,8% de propano.
- 25
14. Procedimiento según la reivindicación 11, que es un procedimiento de calentamiento de un fluido o de un cuerpo, en el cual la temperatura del fluido o del cuerpo calentado es de 30°C a 80°C, y preferiblemente de 35°C a 55°C, de manera más particularmente preferida, de 40°C a 50°C, y en el cual el fluido de transferencia de calor comprende:
- de 11 a 13% en peso de difluorometano;
  - de 58 a 62% en peso de pentafluoroetano;
- 30
- de 18 a 29% en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y
  - de 0 a 7% en peso de propano,
  - preferiblemente, de 11 a 13% en peso de difluorometano;
  - de 59 a 61% en peso de pentafluoroetano;
  - de 25 a 28% en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y
- 35
- de 0 a 3% en peso de propano, preferiblemente de 0 a 2% en peso de propano, y
  - ventajosamente, de 11 a 13% de difluorometano, de 61 a 63% de pentafluoroetano, de 24 a 26% de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y de 0,3 a 0,8% de propano.
- 40
15. Procedimiento de reducción del impacto medioambiental de una instalación de transferencia de calor que comprende un circuito de compresión de vapor que contiene un fluido de transferencia de calor inicial, procedimiento que comprende una etapa de sustitución del fluido de transferencia de calor inicial en el circuito de compresión de vapor por un fluido de transferencia final, presentando el fluido de transferencia final un GWP inferior al del fluido de transferencia de calor inicial, en el cual el fluido de transferencia de calor final es una composición según una de las reivindicaciones 1 a 6.

16. Procedimiento según la reivindicación 15, en el cual el fluido de transferencia de calor inicial es una mezcla ternaria de 52% de 1,1,1-trifluoroetano, de 44% de pentafluoroetano y de 4% de 1,1,1,2-tetrafluoroetano y en el cual el fluido de transferencia de calor final comprende:
- de 11 a 13% en peso de difluorometano;
  - 5 - de 58 a 62% en peso de pentafluoroetano;
  - de 18 a 29% en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y
  - de 0 a 7% en peso de propano,
  - preferiblemente, de 11 a 13% en peso de difluorometano;
  - de 59 a 61% en peso de pentafluoroetano;
  - 10 - de 25 a 28% en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y
  - de 0 a 3% en peso de propano, preferiblemente de 0 a 2% en peso de propano, y
  - de manera ventajosa, de 11 a 13% de difluorometano, de 61 a 63% de pentafluoroetano, de 24 a 26% de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y de 0,3 a 0,8% de propano.
17. Procedimiento según la reivindicación 15, en el cual el fluido de transferencia de calor inicial es una mezcla ternaria de 23% de difluorometano, de 25% de pentafluoroetano y de 52% de 1,1,1,2-tetrafluoroetano y en el cual el fluido de transferencia de calor final comprende:
- de 11 a 13% en peso de difluorometano;
  - de 58 a 62% en peso de pentafluoroetano;
  - de 18 a 29% en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y
  - 20 - de 0 a 7% en peso de propano,
  - preferiblemente, de 11 a 13% en peso de difluorometano;
  - de 59 a 61% en peso de pentafluoroetano;
  - de 25 a 28% en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y
  - de 0 a 3% en peso de propano, preferiblemente de 0 a 2% en peso de propano, y
  - 25 - de manera ventajosa, de 11 a 13% de difluorometano, de 61 a 63% de pentafluoroetano, de 24 a 26% de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y de 0,3 a 0,8% de propano.