

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
17 novembre 2011 (17.11.2011)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2011/141655 A2**

- (51) Classification internationale des brevets :  
C09K 5/04 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2011/050882
- (22) Date de dépôt international :  
18 avril 2011 (18.04.2011)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :  
1053671 11 mai 2010 (11.05.2010) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
ARKEMA FRANCE [FR/FR]; 420, rue d'Estienne  
d'Orves, F-92700 Colombes (FR).
- (72) Inventeur; et
- (75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : RACHED,  
Wissam [FR/FR]; 8, rue des IRIS, F-69630 Chaponost  
(FR).
- (74) Mandataire : DANG, Doris; Arkema France,  
Departement Propriete Industrielle, 420, rue d'Estienne  
d'Orves, F-92705 Colombes Cedex (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,

AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,  
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,  
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,  
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,  
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,  
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD,  
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,  
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,  
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,  
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Déclarations en vertu de la règle 4.17 :**

- relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un  
brevet (règle 4.17.ii)

**Publiée :**

- sans rapport de recherche internationale, sera republiée  
dès réception de ce rapport (règle 48.2.g)



WO 2011/141655 A2

(54) Title : TERNARY HEAT-TRANSFER FLUIDS COMPRISING DIFLUOROMETHANE, PENTAFLUOROETHANE AND TETRAFLUOROPROPENE

(54) Titre : FLUIDES DE TRANSFERT DE CHALEUR TERNAIRES COMPRENANT DU DIFLUOROMETHANE, DU PENTAFLUOROETHANE ET DU TETRAFLUOROPROPENE

(57) Abstract : The invention relates to a ternary composition comprising: - from 5 to 50% of difluoromethane; - from 2 to 20% of pentafluoroethane; and - from 30 to 90% of tetrafluoropropene. The tetrafluoropropene may be 1,3,3,3-tetrafluoropropene or 2,3,3,3-tetrafluoropropene. This composition can be used as a heat-transfer fluid in a vapour compression circuit.

(57) Abrégé : L'invention concerne une composition ternaire comprenant : - de 5 à 50 % de difluorométhane; - de 2 à 20 % de pentafluoroéthane; et - de 30 à 90 % de tétrafluoropropène. Le tétrafluoropropène peut être le 1,3,3,3-tétrafluoropropène ou le 2,3,3,3-tétrafluoropropène. Cette composition peut être utilisée en tant que fluide de transfert de chaleur dans un circuit de compression de vapeur.

5        **FLUIDES DE TRANSFERT DE CHALEUR TERNAIRES COMPRENANT**  
          **DU DIFLUOROMETHANE, DU PENTAFLUOROETHANE ET DU**  
          **TETRAFLUOROPROPENE**

10

**DOMAINE DE L'INVENTION**

          La présente invention concerne des fluides de transfert à base de difluorométhane, de pentafluoroéthane et de tétrafluoropropène, qui présentent des performances élevées et un faible GWP, et sont donc  
15 appropriés pour le remplacement des réfrigérants usuels.

**ARRIERE-PLAN TECHNIQUE**

          Les fluides à base de composés fluorocarbonés sont largement utilisés dans les systèmes de transfert de chaleur par compression de  
20 vapeur, notamment les dispositifs de climatisation, de pompe à chaleur, de réfrigération ou de congélation. Ces dispositifs ont en commun de reposer sur un cycle thermodynamique comprenant la vaporisation du fluide à basse pression (dans laquelle le fluide absorbe de la chaleur) ; la compression du fluide vaporisé jusqu'à une pression élevée ; la condensation du fluide  
25 vaporisé en liquide à pression élevée (dans laquelle le fluide rejette de la chaleur) ; et la détente du fluide pour terminer le cycle.

          Le choix d'un fluide de transfert de chaleur (qui peut être un composé pur ou un mélange de composés) est dicté d'une part par les propriétés thermodynamiques du fluide, et d'autre part par des contraintes  
30 supplémentaires. Ainsi, un critère particulièrement important est celui de l'impact du fluide considéré sur l'environnement. En particulier, les composés chlorés (chlorofluorocarbures et hydrochlorofluorocarbures) présentent le désavantage d'endommager la couche d'ozone. On leur préfère donc  
35 désormais généralement les composés non chlorés tels que les hydrofluorocarbures, les fluoroéthers et les fluorooléfines.

          Des fluides de transfert de chaleur actuellement utilisés sont le HFC-134a, le R404a (mélange ternaire de 52 % de HFC-143a, de 44 % de HFC-

125 et de 4 % de HFC-134a) et le R407c (mélange ternaire de 52 % de HFC-134a, de 25 % de HFC-125 et de 23 % de HFC-32).

Il est toutefois nécessaire de mettre au point d'autres fluides de transfert de chaleur présentant un potentiel de réchauffement global (GWP) inférieur à celui des fluides ci-dessus, et présentant des performances équivalentes et de préférence améliorées.

Le document US 2009/0250650 décrit diverses compositions à base de fluorooléfines et leur utilisation en tant que fluides de transfert de chaleur. En particulier, le document décrit le mélange constitué par le HFC-32, le HFC-125 et le HFO-1234ze ainsi que le mélange constitué par le HFC-32, le HFC-125 et le HFO-1234yf. Les compositions indiquées comme étant préférées sont les suivantes :

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

Le document WO 2010/002014 décrit un réfrigérant non-inflammable à base de HFC-32, HFC-125 et HFO-1234yf. Plusieurs compositions sont divulguées et notamment celle comprenant 15 % de HFC-32, 25 % de HFC-125 et 60 % de HFO-1234yf.

Toutefois, il existe encore un besoin de mettre au point d'autres fluides de transfert de chaleur présentant un GWP relativement faible, et présentant de meilleures performances énergétiques que les fluides de transfert de chaleur de l'état de la technique.

### RESUME DE L'INVENTION

L'invention concerne en premier lieu une composition ternaire comprenant :

- de 5 à 50 % de difluorométhane ;
- de 2 à 20 % de pentafluoroéthane ; et
- de 30 à 90 % de tétrafluoropropène.

Selon un mode de réalisation, le tétrafluoropropène est le 1,3,3,3-tétrafluoropropène.

Selon un autre mode de réalisation, le tétrafluoropropène est le 2,3,3,3-tétrafluoropropène.

Selon un mode de réalisation, la composition comprend :

- de 15 à 35 % de difluorométhane ;
  - de 5 à 20 % de pentafluoroéthane ; et
  - de 45 à 80 % de 2,3,3,3-tétrafluoropropène ;
- et, de préférence :
- 5
- de 18 à 25 % de difluorométhane ;
  - de 8 à 20 % de pentafluoroéthane ; et
  - de 55 à 74 % de 2,3,3,3-tétrafluoropropène ;
- Selon un mode de réalisation, la composition comprend :
- 10
- de 15 à 50 % de difluorométhane ;
  - de 5 à 20 % de pentafluoroéthane ; et
  - de 30 à 80 % de 1,3,3,3-tétrafluoropropène ;
- et, de préférence :
- de 30 à 40 % de difluorométhane ;
  - de 8 à 20 % de pentafluoroéthane ; et
- 15
- de 40 à 62 % de 1,3,3,3-tétrafluoropropène.
- Selon un mode de réalisation, la composition comprend :
- de 5 à 30 % de difluorométhane ;
  - de 5 à 20 % de pentafluoroéthane ; et
  - de 50 à 90 % de 1,3,3,3-tétrafluoropropène ;
- 20
- et, de préférence :
- de 5 à 20 % de difluorométhane ;
  - de 5 à 20 % de pentafluoroéthane ; et
  - de 60 à 90 % de 1,3,3,3-tétrafluoropropène.
- Selon un mode de réalisation, la composition comprend :
- 25
- de 20 à 40 % de difluorométhane ;
  - de 5 à 20 % de pentafluoroéthane ; et
  - de 40 à 75 % de 1,3,3,3-tétrafluoropropène ;
- et, de préférence :
- de 25 à 40 % de difluorométhane ;
- 30
- de 5 à 20 % de pentafluoroéthane ; et
  - de 40 à 70 % de 1,3,3,3-tétrafluoropropène.

L'invention concerne également l'utilisation de la composition ternaire susmentionnée, en tant que fluide de transfert de chaleur dans un circuit de compression de vapeur.

- 35
- L'invention concerne également une composition de transfert de chaleur comprenant la composition ternaire susmentionnée en tant que fluide de transfert de chaleur, et un ou plusieurs additifs choisis parmi les lubrifiants, les stabilisants, les tensioactifs, les agents traceurs, les agents

fluorescents, les agents odorants, les agents de solubilisation et leurs mélanges.

L'invention concerne également une installation de transfert de chaleur comprenant un circuit de compression de vapeur contenant la  
5 composition ternaire susmentionnée en tant que fluide de transfert de chaleur, ou contenant une composition de transfert de chaleur susmentionnée.

Selon un mode de réalisation, cette installation est choisie parmi les installations mobiles ou stationnaires de chauffage par pompe à chaleur, de  
10 climatisation, de réfrigération et de congélation.

L'invention concerne également un procédé de chauffage ou de refroidissement d'un fluide ou d'un corps au moyen d'un circuit de compression de vapeur contenant un fluide de transfert de chaleur, ledit  
15 procédé comprenant successivement l'évaporation du fluide de transfert de chaleur, la compression du fluide de transfert de chaleur, la condensation du fluide de chaleur et la détente du fluide de transfert de chaleur, et le fluide de transfert de chaleur étant la composition ternaire susmentionnée.

Selon un mode de réalisation du procédé de chauffage ou de refroidissement, ce procédé est un procédé de refroidissement d'un fluide ou  
20 d'un corps, dans lequel la température du fluide ou du corps refroidi est de  $-40^{\circ}\text{C}$  à  $-10^{\circ}\text{C}$ , et de préférence de  $-35^{\circ}\text{C}$  à  $-25^{\circ}\text{C}$ , de manière plus particulièrement préférée de  $-30^{\circ}\text{C}$  à  $-20^{\circ}\text{C}$ , et dans lequel le fluide de transfert de chaleur comprend :

- 25 – de 15 à 35 % de difluorométhane, de 5 à 20 % de pentafluoroéthane et de 45 à 80 % de 2,3,3,3-tétrafluoropropène, de préférence de 18 à 25 % de difluorométhane, de 8 à 20 % de pentafluoroéthane et de 55 à 74 % de 2,3,3,3-tétrafluoropropène ;  
ou
- 30 – de 15 à 50 % de difluorométhane, de 5 à 20 % de pentafluoroéthane et de 30 à 80 % de 1,3,3,3-tétrafluoropropène, de préférence de 30 à 40 % de difluorométhane, de 8 à 20 % de pentafluoroéthane et de 40 à 62 % de 1,3,3,3-tétrafluoropropène.

Selon un autre mode de réalisation du procédé de chauffage ou de refroidissement, ce procédé est un procédé de refroidissement d'un fluide ou  
35 d'un corps, dans lequel la température du fluide ou du corps refroidi est de  $-15^{\circ}\text{C}$  à  $15^{\circ}\text{C}$ , et de préférence de  $-10^{\circ}\text{C}$  à  $10^{\circ}\text{C}$ , de manière plus particulièrement préférée de  $-5^{\circ}\text{C}$  à  $5^{\circ}\text{C}$ , et dans lequel le fluide de transfert de chaleur comprend :

- de 15 à 35 % de difluorométhane, de 5 à 20 % de pentafluoroéthane et de 45 à 80 % de 2,3,3,3-tétrafluoropropène, de préférence de 18 à 25 % de difluorométhane, de 8 à 20 % de pentafluoroéthane et de 55 à 74 % de 2,3,3,3-tétrafluoropropène ;  
5 ou
- de 5 à 30 % de difluorométhane, de 5 à 20 % de pentafluoroéthane et de 50 à 90 % de 1,3,3,3-tétrafluoropropène, de préférence de 5 à 20 % de difluorométhane, de 5 à 20 % de pentafluoroéthane et de 60 à 90 % de 1,3,3,3-tétrafluoropropène ; ou
- 10 – de 20 à 40 % de difluorométhane, de 5 à 20 % de pentafluoroéthane et de 40 à 75 % de 1,3,3,3-tétrafluoropropène, de préférence de 25 à 40 % de difluorométhane, de 5 à 20 % de pentafluoroéthane et de 40 à 70 % de 1,3,3,3-tétrafluoropropène.

15 Selon un autre mode de réalisation du procédé de chauffage ou de refroidissement, ce procédé est un procédé de chauffage d'un fluide ou d'un corps, dans lequel la température du fluide ou du corps chauffé est de 30°C à 80°C, et de préférence de 35°C à 55°C, de manière plus particulièrement préférée de 40°C à 50°C, et dans lequel le fluide de transfert de chaleur comprend :

- 20 – de 15 à 35 % de difluorométhane, de 5 à 20 % de pentafluoroéthane et de 45 à 80 % de 2,3,3,3-tétrafluoropropène, de préférence de 18 à 25 % de difluorométhane, de 8 à 20 % de pentafluoroéthane et de 55 à 74 % de 2,3,3,3-tétrafluoropropène ;  
ou
- 25 – de 5 à 30 % de difluorométhane, de 5 à 20 % de pentafluoroéthane et de 50 à 90 % de 1,3,3,3-tétrafluoropropène, de préférence de 5 à 20 % de difluorométhane, de 5 à 20 % de pentafluoroéthane et de 60 à 90 % de 1,3,3,3-tétrafluoropropène ; ou
- de 20 à 40 % de difluorométhane, de 5 à 20 % de pentafluoroéthane et de 40 à 75 % de 1,3,3,3-tétrafluoropropène,  
30 de préférence de 25 à 40 % de difluorométhane, de 5 à 20 % de pentafluoroéthane et de 40 à 70 % de 1,3,3,3-tétrafluoropropène.

35 L'invention concerne également un procédé de réduction de l'impact environnemental d'une installation de transfert de chaleur comprenant un circuit de compression de vapeur contenant un fluide de transfert de chaleur initial, ledit procédé comprenant une étape de remplacement du fluide de transfert de chaleur initial dans le circuit de compression de vapeur par un fluide de transfert final, le fluide de transfert final présentant un GWP inférieur

au fluide de transfert de chaleur initial, dans lequel le fluide de transfert de chaleur final est la composition ternaire susmentionnée.

Selon un mode de réalisation de ce procédé de réduction de l'impact environnemental, le fluide de transfert de chaleur initial est un mélange ternaire de 52 % de 1,1,1-trifluoroéthane, de 44 % de pentafluoroéthane et de 4 % de 1,1,1,2-tétrafluoroéthane ou un mélange ternaire de 52 % de 1,1,1,2-tétrafluoroéthane, de 25 % de pentafluoroéthane et de 23 % de difluorométhane, et le fluide de transfert de chaleur final comprend :

- de 15 à 35 % de difluorométhane, de 5 à 20 % de pentafluoroéthane et de 45 à 80 % de 2,3,3,3-tétrafluoropropène, de préférence de 18 à 25 % de difluorométhane, de 8 à 20 % de pentafluoroéthane et de 55 à 74 % de 2,3,3,3-tétrafluoropropène ;  
ou
- de 15 à 50 % de difluorométhane, de 5 à 20 % de pentafluoroéthane et de 30 à 80 % de 1,3,3,3-tétrafluoropropène, de préférence de 30 à 40 % de difluorométhane, de 8 à 20 % de pentafluoroéthane et de 40 à 62 % de 1,3,3,3-tétrafluoropropène ;  
ou
- de 20 à 40 % de difluorométhane, de 5 à 20 % de pentafluoroéthane et de 40 à 75 % de 1,3,3,3-tétrafluoropropène, de préférence de 25 à 40 % de difluorométhane, de 5 à 20 % de pentafluoroéthane et de 40 à 70 % de 1,3,3,3-tétrafluoropropène.

Selon un autre mode de réalisation de ce procédé de réduction de l'impact environnemental, le fluide de transfert de chaleur initial est du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane, et le fluide de transfert de chaleur final comprend :

- de 5 à 30 % de difluorométhane, de 5 à 20 % de pentafluoroéthane et de 50 à 90 % de 1,3,3,3-tétrafluoropropène, de préférence de 5 à 20 % de difluorométhane, de 5 à 20 % de pentafluoroéthane et de 60 à 90 % de 1,3,3,3-tétrafluoropropène.

La présente invention permet de surmonter les inconvénients de l'état de la technique. Elle fournit plus particulièrement des fluides de transfert de chaleur présentant un GWP relativement faible, et présentant de meilleures performances énergétiques que les fluides de transfert de chaleur connus.

Ceci est accompli grâce à des mélanges ternaires comprenant du HFC-32, du HFC-125 et du tétrafluoropropène dans les proportions indiquées ci-dessus.

Selon certains modes de réalisation particuliers, l'invention présente également une ou de préférence plusieurs des caractéristiques avantageuses énumérées ci-dessous.

- 5           – Les fluides de transfert de chaleur de l'invention présentent un coefficient de performance supérieur aux réfrigérants de référence R404a, R407c et / ou HFC-134, dans le même type d'applications.
- 10          – La capacité des fluides de transfert de chaleur de l'invention est supérieure ou égale à celle des réfrigérants de référence, même type d'applications. Corrélativement, l'invention permet de diminuer le GWP de systèmes existants comprenant l'un des réfrigérants de référence ci-dessus, et ce en améliorant dans une large mesure les performances de ces systèmes, en remplaçant les réfrigérants de référence par les fluides de transfert de chaleur de l'invention.
- 15          – Les fluides de transfert de chaleur de l'invention présentent un coefficient de performance supérieur à celui des mélanges ternaires de HFC-32, HFC-125 et HFO-1234ze ou HFO-1234yf qui sont décrits dans les documents US 2009/0250650 et WO 2010/002014.
- 20          – Certains fluides de transfert de chaleur selon l'invention permettent d'obtenir une température en sortie du compresseur inférieure par rapport à celle obtenue avec les fluides de transfert de chaleur de l'état de la technique.

Selon l'invention, le potentiel de réchauffement global (GWP) est défini par rapport au dioxyde de carbone et par rapport à une durée de 100 ans, selon la méthode indiquée dans « The scientific assessment of ozone depletion, 2002, a report of the World Meteorological Association's Global Ozone Research and Monitoring Project ».

#### DESCRIPTION DE MODES DE REALISATION DE L'INVENTION

30           L'invention est maintenant décrite plus en détail et de façon non limitative dans la description qui suit.

          Par « composé de transfert de chaleur », respectivement « fluide de transfert de chaleur » (ou fluide frigorigène), on entend un composé, respectivement un fluide, susceptible d'absorber de la chaleur en s'évaporant à basse température et basse pression et de rejeter de la chaleur en se condensant à haute température et haute pression, dans un circuit de compression de vapeur. De manière générale, un fluide de transfert de

chaleur peut comprendre un seul, deux, trois ou plus de trois composés de transfert de chaleur.

Par « composition de transfert de chaleur » on entend une composition comprenant un fluide de transfert de chaleur et éventuellement un ou plusieurs additifs qui ne sont pas des composés de transfert de chaleur pour l'application envisagée.

Le procédé de transfert de chaleur selon l'invention repose sur l'utilisation d'une installation comprenant un circuit de compression de vapeur qui contient un fluide de transfert de chaleur. Le procédé de transfert de chaleur peut être un procédé de chauffage ou de refroidissement d'un fluide ou d'un corps.

Le circuit de compression de vapeur contenant un fluide de transfert de chaleur comprend au moins un évaporateur, un compresseur, un condenseur et un détendeur, ainsi que des lignes de transport de fluide de transfert de chaleur entre ces éléments. L'évaporateur et le condenseur comprennent un échangeur de chaleur permettant un échange de chaleur entre le fluide de transfert de chaleur et un autre fluide ou corps.

A titre de compresseur, on peut utiliser notamment un compresseur centrifuge à un ou plusieurs étages ou un mini-compresseur centrifuge. Les compresseurs rotatifs, à piston ou à vis peuvent aussi être utilisés. Le compresseur peut être entraîné par un moteur électrique ou par une turbine à gaz (par exemple alimentée par les gaz d'échappement d'un véhicule, pour les applications mobiles) ou par engrenage.

L'installation peut comprendre une turbine pour générer de l'électricité (cycle de Rankine).

L'installation peut également éventuellement comprendre au moins un circuit de fluide caloporteur utilisé pour transmettre la chaleur (avec ou sans changement d'état) entre le circuit de fluide de transfert de chaleur et le fluide ou corps à chauffer ou refroidir.

L'installation peut également éventuellement comprendre deux circuits de compression de vapeur (ou plus), contenant des fluides de transfert de chaleur identiques ou distincts. Par exemple, les circuits de compression de vapeur peuvent être couplés entre eux.

Le circuit de compression de vapeur fonctionne selon un cycle classique de compression de vapeur. Le cycle comprend le changement d'état du fluide de transfert de chaleur d'une phase liquide (ou diphasique liquide / vapeur) vers une phase vapeur à une pression relativement faible, puis la compression du fluide en phase vapeur jusqu'à une pression

relativement élevée, le changement d'état (condensation) du fluide de transfert de chaleur de la phase vapeur vers la phase liquide à une pression relativement élevée, et la réduction de la pression pour recommencer le cycle.

5 Dans le cas d'un procédé de refroidissement, de la chaleur issue du fluide ou du corps que l'on refroidit (directement ou indirectement, via un fluide caloporteur) est absorbée par le fluide de transfert de chaleur, lors de l'évaporation de ce dernier, et ce à une température relativement faible par rapport à l'environnement. Les procédés de refroidissement comprennent les  
10 procédés de climatisation (avec des installations mobiles, par exemple dans des véhicules, ou stationnaires), de réfrigération et de congélation ou de cryogénie.

Dans le cas d'un procédé de chauffage, de la chaleur est cédée (directement ou indirectement, via un fluide caloporteur) du fluide de transfert  
15 de chaleur, lors de la condensation de celui-ci, au fluide ou au corps que l'on chauffe, et ce à une température relativement élevée par rapport à l'environnement. L'installation permettant de mettre en œuvre le transfert de chaleur est appelée dans ce cas « pompe à chaleur ».

Il est possible d'utiliser tout type d'échangeur de chaleur pour la mise  
20 en œuvre des fluides de transfert de chaleur selon l'invention, et notamment des échangeurs de chaleur à co-courant.

Toutefois, selon un mode de réalisation préféré, l'invention prévoit que les procédés de refroidissement et de chauffage, et les installations correspondantes, comprennent un échangeur de chaleur à contre-courant,  
25 soit au condenseur, soit à l'évaporateur. En effet, les fluides de transfert de chaleur selon l'invention sont particulièrement efficaces avec des échangeurs de chaleur à contre-courant. De préférence, à la fois l'évaporateur et le condenseur comprennent un échangeur de chaleur à contre-courant.

Selon l'invention, par « échangeur de chaleur à contre-courant », on  
30 entend un échangeur de chaleur dans lequel de la chaleur est échangée entre un premier fluide et un deuxième fluide, le premier fluide à l'entrée de l'échangeur échangeant de la chaleur avec le deuxième fluide à la sortie de l'échangeur, et le premier fluide à la sortie de l'échangeur échangeant de la chaleur avec le deuxième fluide à l'entrée de l'échangeur.

35 Par exemple, les échangeurs de chaleur à contre-courant comprennent les dispositifs dans lesquels le flux du premier fluide et le flux du deuxième fluide sont dans des directions opposées, ou quasiment opposées. Les échangeurs fonctionnant en mode courant croisé à tendance

contre-courant sont également compris parmi les échangeurs de chaleur à contre-courant au sens de la présente demande.

La signification des différentes abréviations utilisées pour désigner les différents composés chimiques mentionnés dans la demande est la suivante :

- 5
- HFC-134a : 1,1,1,2-tétrafluoroéthane ;
  - HFC-125 : pentafluoroéthane ;
  - HFC-32 : difluorométhane ;
  - HFO-1234ze : 1,3,3,3-tétrafluoropropène ;
  - 10 - HFO-1234yf : 2,3,3,3-tétrafluoropropène.

Les fluides de transfert de chaleur utilisés dans l'invention sont les mélanges ternaires suivants :

- 1) HFC-32, HFC-125 et HFO-1234ze ; et
- 2) HFC-32, HFC-125 et HFO-1234yf.

15 Par « mélange ternaire » on entend une composition consistant essentiellement en les trois composés cités, c'est-à-dire dans laquelle les trois composés cités représentent au moins 99 % (de préférence au moins 99,5 % voire au moins 99,9 %) de la composition.

Sauf mention contraire, dans l'ensemble de la demande les proportions de composés indiquées sont données en pourcentages massiques.

Le HFO-1234ze peut être sous forme cis ou trans (de préférence trans) ou être un mélange de ces deux formes.

Dans les compositions ci-dessus, le HFC-32 est présent en quantité de 5 à 50 %, le HFC-125 est présent en quantité de 2 à 20 % et le HFO-1234yf ou le HFO-1234ze est présent en quantité de 30 à 90 %.

Pour une utilisation dans les procédés de réfrigération à basse température, c'est-à-dire ceux dans lesquels la température du fluide ou du corps refroidi est de -40°C à -10°C, et de préférence de -35°C à -25°C, de manière plus particulièrement préférée de -30°C à -20°C (idéalement d'environ -25°C), on a trouvé que les compositions les plus performantes en remplacement du R404a sont les suivantes :

- pour la composition 1) : de 15 à 50 % de HFC-32, de 5 à 20 % de HFC-125 et de 30 à 80 % de HFO-1234ze, et de préférence de 30 à 40 % de HFC-32, de 8 à 20 % de HFC-125 et de 40 à 62 % de HFO-1234ze ;
- pour la composition 2) : de 15 à 35 % de HFC-32, de 5 à 20 % de HFC-125 et de 45 à 80 % de HFO-1234yf, et de préférence de 18

à 25 % de HFC-32, de 8 à 20 % de HFC-125 et de 55 à 74 % de HFO-1234yf.

Pour une utilisation dans :

- 5 – les procédés de refroidissement à température modérée, c'est-à-dire ceux dans lesquels la température du fluide ou du corps refroidi est de -15°C à 15°C, de préférence de -10°C à 10°C, de manière plus particulièrement préférée de -5°C à 5°C (idéalement d'environ 0°C), ainsi que
- 10 – les procédés de chauffage à température modérée, c'est-à-dire ceux dans lesquels la température du fluide ou du corps chauffé est de 30°C à 80°C, et de préférence de 35°C à 55°C, de manière plus particulièrement préférée de 40°C à 50°C (idéalement d'environ 45°C),

15 on a trouvé que les compositions les plus performantes en remplacement du HFC-134a sont les suivantes :

- pour la composition 1) : de 5 à 30 % de HFC-32, de 5 à 20 % de HFC-125 et de 50 à 90 % de HFO-1234ze, et de préférence de 5 à 20 % de HFC-32, de 5 à 20 % de HFC-125 et de 60 à 90 % de HFO-1234ze.

20 Pour une utilisation dans :

- 25 – les procédés de refroidissement à température modérée, c'est-à-dire ceux dans lesquels la température du fluide ou du corps refroidi est de -15°C à 15°C, de préférence de -10°C à 10°C, de manière plus particulièrement préférée de -5°C à 5°C (idéalement d'environ 0°C), ainsi que
- 30 – les procédés de chauffage à température modérée, c'est-à-dire ceux dans lesquels la température du fluide ou du corps chauffé est de 30°C à 80°C, et de préférence de 35°C à 55°C, de manière plus particulièrement préférée de 40°C à 50°C (idéalement d'environ 45°C),

on a trouvé que les compositions les plus performantes en remplacement du R404a ou du R407c sont les suivantes :

- 35 – pour la composition 1) : de 20 à 40 % de HFC-32, de 5 à 20 % de HFC-125 et de 40 à 75 % de HFO-1234ze, et de préférence de 25 à 40 % de HFC-32, de 5 à 20 % de HFC-125 et de 40 à 70 % de HFO-1234ze ;
- pour la composition 2) : de 15 à 35 % de HFC-32, de 5 à 20 % de HFC-125 et de 45 à 80 % de HFO-1234yf, et de préférence de 18

à 25 % de HFC-32, de 8 à 20 % de HFC-125 et de 55 à 74 % de HFO-1234yf.

Dans les procédés de « réfrigération à basse température » mentionnés ci-dessus, la température d'entrée du fluide de transfert de chaleur à l'évaporateur est de préférence de -45°C à -15°C, notamment de -40°C à -20°C, de manière plus particulièrement préférée de -35°C à -25°C et par exemple d'environ -30°C ; et la température du début de la condensation du fluide de transfert de chaleur au condenseur est de préférence de 25°C à 80°C, notamment de 30°C à 60°C, de manière plus particulièrement préférée de 35°C à 55°C et par exemple d'environ 40°C.

Dans les procédés de « refroidissement à température modérée » mentionnés ci-dessus, la température d'entrée du fluide de transfert de chaleur à l'évaporateur est de préférence de -20°C à 10°C, notamment de -15°C à 5°C, de manière plus particulièrement préférée de -10°C à 0°C et par exemple d'environ -5°C ; et la température du début de la condensation du fluide de transfert de chaleur au condenseur est de préférence de 25°C à 80°C, notamment de 30°C à 60°C, de manière plus particulièrement préférée de 35°C à 55°C et par exemple d'environ 50°C. Ces procédés peuvent être des procédés de réfrigération ou de climatisation.

Dans les procédés de « chauffage à température modérée » mentionnés ci-dessus, la température d'entrée du fluide de transfert de chaleur à l'évaporateur est de préférence de -20°C à 10°C, notamment de -15°C à 5°C, de manière plus particulièrement préférée de -10°C à 0°C et par exemple d'environ -5°C ; et la température du début de la condensation du fluide de transfert de chaleur au condenseur est de préférence de 25°C à 80°C, notamment de 30°C à 60°C, de manière plus particulièrement préférée de 35°C à 55°C et par exemple d'environ 50°C.

Les fluides de transfert de chaleur mentionnés ci-dessus ne sont pas des quasi-azéotropes et sont très efficaces lorsqu'ils sont correctement couplés à un échangeur de chaleur à contre-courant (avec une différence de température avec le deuxième fluide approximativement constante dans l'échangeur).

Chaque fluide de transfert de chaleur ci-dessus peut être mélangé avec un ou plusieurs additifs pour fournir la composition de transfert de chaleur circulant effectivement dans le circuit de compression de vapeur. Les additifs peuvent notamment être choisis parmi les lubrifiants, les stabilisants, les tensioactifs, les agents traceurs, les agents fluorescents, les agents odorants, les agents de solubilisation et leurs mélanges.

Le ou les stabilisants, lorsqu'ils sont présents, représentent de préférence au plus 5 % en masse dans la composition de transfert de chaleur. Parmi les stabilisants, on peut citer notamment le nitrométhane, l'acide ascorbique, l'acide téréphtalique, les azoles tels que le tolutriazole ou le benzotriazole, les composés phénoliques tels que le tocophérol, l'hydroquinone, le t-butyl hydroquinone, le 2,6-di-ter-butyl-4-méthylphénol, les époxydes (alkyl éventuellement fluoré ou perfluoré ou alkényl ou aromatique) tels que les n-butyl glycidyl éther, hexanediol diglycidyl éther, allyl glycidyl éther, butylphénylglycidyl éther, les phosphites, les phosphonates, les thiols et les lactones.

A titre de lubrifiants on peut notamment utiliser des huiles d'origine minérale, des huiles silicones, des paraffines, des naphènes, des paraffines synthétiques, des alkylbenzènes, des poly-alpha oléfines, des polyalkène glycols, des polyol esters et / ou des polyvinyléthers.

A titre d'agents traceurs (susceptibles d'être détectés) on peut citer les hydrofluorocarbures, les hydrofluorocarbures deutérés, les hydrocarbures deutérés, les perfluorocarbures, les fluoroéthers, les composés bromés, les composés iodés, les alcools, les aldéhydes, les cétones, le protoxyde d'azote et les combinaisons de ceux-ci. L'agent traceur est différent du ou des composés de transfert de chaleur composant le fluide de transfert de chaleur.

A titre d'agents de solubilisation, on peut citer les hydrocarbures, le diméthyléther, les polyoxyalkylène éthers, les amides, les cétones, les nitriles, les chlorocarbures, les esters, les lactones, les aryl éthers, les fluoroéthers et les 1,1,1-trifluoroalcanes. L'agent de solubilisation est différent du ou des composés de transfert de chaleur composant le fluide de transfert de chaleur.

A titre d'agents fluorescents, on peut citer les naphthalimides, les perylènes, les coumarines, les anthracènes, les phénanthracènes, les xanthènes, les thioxanthènes, les naphthoxanthènes, les fluorescéines et les dérivés et combinaisons de ceux-ci.

A titre d'agents odorants, on peut citer les alkylacrylates, les allylacrylates, les acides acryliques, les acrylesters, les alkyléthers, les alkylesters, les alcynes, les aldéhydes, les thiols, les thioéthers, les disulfures, les allylthiocyanates, les acides alcanoïques, les amines, les norbornènes, les dérivés de norbornènes, le cyclohexène, les composés aromatiques hétérocycliques, l'ascaridol, l'o-méthoxy(méthyl)-phénol et les combinaisons de ceux-ci.

Les compositions selon l'invention peuvent également être utiles en tant qu'agent d'expansion, aérosol ou solvant.

### EXEMPLES

5 Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

#### Exemple 1 – méthode de calcul des propriétés des fluides de transfert de chaleur dans les différentes configurations envisagées

10 L'équation RK-Soave est utilisée pour le calcul des densités, enthalpies, entropies et les données d'équilibre liquide vapeur des mélanges. L'utilisation de cette équation nécessite la connaissance des propriétés des corps purs utilisés dans les mélanges en question et aussi les coefficients d'interaction pour chaque binaire.

15 Les données nécessaires pour chaque corps pur sont la température d'ébullition, la température critique et la pression critique, la courbe de pression en fonction de la température à partir du point d'ébullition jusqu'au point critique, les densités de liquide saturé et de vapeur saturée en fonction de la température.

20 Les données sur les HFC sont publiées dans l'ASHRAE Handbook 2005 chapitre 20 et sont aussi disponible sous Refprop (Logiciel développé par NIST pour le calcul des propriétés des fluides frigorigènes).

25 Les données de la courbe température-pression des HFO sont mesurées par la méthode statique. La température critique et la pression critique sont mesurées par un calorimètre C80 commercialisé par Setaram. Les densités, à saturation en fonction de la température, sont mesurées par la technologie du densimètre à tube vibrant développée par les laboratoires de l'école des Mines de Paris.

30 L'équation RK-Soave utilise des coefficients d'interaction binaire pour représenter le comportement des produits en mélanges. Les coefficients sont calculés en fonction des données expérimentales d'équilibre liquide vapeur.

35 La technique utilisée pour les mesures d'équilibre liquide vapeur est la méthode de cellule statique analytique. La cellule d'équilibre comprend un tube saphir et est équipée de deux échantillonneurs ROLSITM électromagnétiques. Elle est immergée dans un bain cryothermostat (HUBER HS40). Une agitation magnétique à entraînement par champ tournant à vitesse variable est utilisée pour accélérer l'atteinte des équilibres. L'analyse des échantillons est effectuée par chromatographie (HP5890 seriesII) en phase gazeuse utilisant un catharomètre (TCD).

Les mesures d'équilibre liquide vapeur sur le binaire HFC-32 / HFO-1234ze sont réalisées pour l'isotherme suivante : 15°C.

Les mesures d'équilibre liquide vapeur sur le binaire HFC-32 / HFO-1234yf sont réalisées pour les isothermes suivantes : 70°C, 30°C, -10°C.

5 Les données d'équilibre liquide vapeur pour le binaire HFC-32 / HFC-125 sont disponible sous Refprop. Trois isothermes (-30°C, 0°C et 30°C) sont utilisées pour le calcul des coefficients d'interaction pour ce binaire.

Les mesures d'équilibre liquide vapeur sur le binaire HFC-125 / HFO-1234yf sont réalisées pour les isothermes suivantes : -15°C, 0°C.

10 Les mesures d'équilibre liquide vapeur sur le binaire HFC-125 / HFO-1234ze sont réalisées pour les isothermes suivantes : 25°C, 0°C.

On considère un système à compression équipé d'un évaporateur et condenseur à contre-courant, d'un compresseur à vis et d'un détendeur.

15 Le système fonctionne avec 15°C de surchauffe et 5°C de sous-refroidissement. L'écart de température minimum entre le fluide secondaire et le fluide frigorigène est considéré de l'ordre de 5°C.

Le rendement isentropique des compresseurs est fonction du taux de compression. Ce rendement est calculé suivant l'équation suivante:

20 (1) 
$$\eta_{isen} = a - b(\tau - c)^2 - \frac{d}{\tau - e}$$

Pour un compresseur à vis, les constantes a, b, c, d et e de l'équation (1) du rendement isentropique sont calculées suivant les données types publiées dans le « Handbook of air conditioning and refrigeration », page 25 11.52.

Le coefficient de performance (COP) est défini, comme étant la puissance utile fournie par le système sur la puissance apportée ou consommée par le système.

30 Le coefficient de performance de Lorenz (COP<sub>Lorenz</sub>) est un coefficient de performance de référence. Il est fonction de températures et est utilisé pour comparer les COP des différents fluides.

Le coefficient de performance de Lorenz est défini comme suit (les températures T sont en K) :

35 (2) 
$$T_{moyenne}^{condenseur} = T_{entrée}^{condenseur} - T_{sortie}^{condenseur}$$

(3) 
$$T_{moyenne}^{évaporateur} = T_{sortie}^{évaporateur} - T_{entrée}^{évaporateur}$$

Le COP de Lorenz dans le cas de l'air conditionné et de la réfrigération est :

$$(4) \quad COPlorenz = \frac{T_{moyenne}^{évaporateur}}{T_{moyenne}^{condenseur} - T_{moyenne}^{évaporateur}}$$

Le COP de Lorenz dans le cas du chauffage est :

$$(5) \quad COPlorenz = \frac{T_{moyenne}^{condenseur}}{T_{moyenne}^{condenseur} - T_{moyenne}^{évaporateur}}$$

Pour chaque composition, le coefficient de performance du cycle de Lorenz est calculé en fonction des températures correspondantes.

En mode de réfrigération à basse température, le système à compression fonctionne entre une température d'entrée du fluide frigorigène à l'évaporateur de -30 °C et une température d'entrée du fluide frigorigène au condenseur de 40 °C. Le système fourni du froid à -25 °C.

En mode de chauffage à température modérée, le système à compression fonctionne entre une température d'entrée du fluide frigorigène à l'évaporateur de -5 °C et une température du début de la condensation du fluide frigorigène au condenseur de 50 °C. Le système fourni de la chaleur à 45 °C.

En mode de refroidissement à température modérée, le système à compression fonctionne entre une température d'entrée du fluide frigorigène à l'évaporateur de -5 °C et une température du début de la condensation du fluide frigorigène au condenseur de 50 °C. Le système fourni du froid à 0 °C.

Dans les tableaux qui suivent, « Temp sortie évap » désigne la température du fluide à la sortie de l'évaporateur, « Temp sortie comp » désigne la température du fluide à la sortie du compresseur, « T sortie cond » désigne la température du fluide à la sortie du condenseur, « evap P » désigne la pression du fluide dans l'évaporateur, « cond P » désigne la pression du fluide dans le condenseur, « Taux (p/p) » désigne le taux de compression, « Glide » désigne le glissement de température, « rendement comp » désigne le rendement du compresseur, « % CAP » désigne la capacité volumétrique du fluide par rapport au fluide de référence indiqué en première ligne et « %COP/COPlorenz » désigne le rapport du COP du système par rapport au COP du cycle de Lorenz correspondant.

Exemple 2 – Résultats pour une réfrigération à basse température, comparaison avec le R404a

Mélange HFC-32 / HFC-125 / HFO-1234ze :

Composition (%)			Temp sortie évap (°C)	Temp sortie comp (°C)	T sortie cond (°C)	evap P (bar)	cond P (bar)	Taux (p/p)	Glide	rendement comp	% CAP	%COP / COP Lorenz
<b>R404A</b>			-30	100	40	2,1	18,1	8,8	0,46	53,8	100	32
HFC-32	HFC-125	HFO-1234ze										
30	50	20	-25	117	35	2,2	18,4	8,2	5,14	58,1	131	38
23	25	52	-23	112	32	1,6	13,4	8,4	7,36	56,9	103	40
35	8	57	-22	121	32	1,7	14,0	8,2	7,86	58,4	113	41
40	8	52	-22	125	32	1,8	14,9	8,1	7,70	59,2	121	42
35	12	53	-22	121	32	1,8	14,4	8,2	7,73	58,7	116	41
40	12	48	-22	124	32	1,9	15,3	8,1	7,53	59,4	124	42
30	16	54	-22	117	32	1,7	13,8	8,3	7,67	58,0	110	41
35	16	49	-22	120	32	1,8	14,7	8,1	7,58	59,0	118	41
40	16	44	-23	124	32	1,9	15,7	8,1	7,32	59,6	126	42
30	20	50	-22	117	32	1,7	14,2	8,2	7,56	58,4	113	41
35	20	45	-23	120	32	1,9	15,2	8,1	7,41	59,3	121	41
40	20	40	-23	124	33	2,0	16,1	8,1	7,08	59,6	129	41

5

Dans le tableau précédent comme dans les tableaux suivants, les lignes grisées correspondent aux compositions divulguées dans les documents US 2009/0250650 ou WO 2010/002014 et les lignes suivantes correspondent aux compositions selon l'invention.

10

15

Mélange HFC-32 / HFC-125 / HFO-1234yf :

Composition (%)			Temp sortie évap (°C)	Temp sortie comp (°C)	T sortie cond (°C)	evap P (bar)	cond P (bar)	Taux (p/p)	Glide	rendement comp	% CAP	%COP / COPLorenz
<b>R404A</b>			-30	100	40	2,1	18,1	8,8	0,46	53,8	100	32
<b>HFO-1234yf</b>	<b>HFC-32</b>	<b>HFC-125</b>										
25	25	50	-28	114	37	2,3	19,7	8,6	2,39	55,7	125	35
60	15	25	-26	98	34	1,7	14,7	8,5	3,84	56,5	99	37
72	20	8	-25	100	33	1,7	14,4	8,3	4,63	58,1	102	39
70	22	8	-25	101	33	1,8	14,8	8,2	4,73	58,5	106	39
67	25	8	-25	103	33	1,9	15,4	8,1	4,79	59,0	111	39
62	30	8	-25	108	34	2,0	16,5	8,1	4,68	59,2	119	39
70	18	12	-26	99	33	1,7	14,3	8,3	4,37	57,4	100	38
68	20	12	-25	100	33	1,8	14,7	8,3	4,50	58,0	104	38
66	22	12	-25	102	33	1,8	15,1	8,2	4,58	58,3	107	39
63	25	12	-25	104	33	1,9	15,8	8,2	4,61	58,7	113	39
66	18	16	-26	99	33	1,8	14,6	8,3	4,27	57,4	101	38
64	20	16	-26	101	33	1,8	15,0	8,3	4,37	57,8	105	38
62	22	16	-26	102	33	1,9	15,5	8,2	4,43	58,2	109	38
59	25	16	-26	105	34	2,0	16,1	8,2	4,43	58,4	114	39
62	18	20	-26	100	33	1,8	15,0	8,4	4,16	57,3	103	38
60	20	20	-26	101	33	1,9	15,4	8,3	4,24	57,7	107	38
58	22	20	-26	103	34	1,9	15,8	8,3	4,27	58,0	110	38
55	25	20	-26	106	34	2,0	16,5	8,2	4,24	58,2	115	38

5

10

Exemple 3 – Résultats pour un refroidissement à température modérée, comparaison avec le HFC-134a

Mélange HFC-32 / HFC-125 / HFO-1234ze :

Composition (%)			Temp sortie évap (°C)	Temp sortie comp (°C)	T sortie cond (°C)	evap P (bar)	cond P (bar)	Taux (p/p)	Glide	rendement comp	% CAP	%COP / COP Lorenz
R134a			-5	81	50	2,4	13,2	5,4	0,00	75,9	100	54
HFC-32	HFC-125	HFO-1234ze										
5	15	80	-1	74	44	2,5	12,2	4,8	4,02	78,5	106	56
5	18	77	-1	74	44	2,6	12,4	4,7	4,27	78,7	109	56
5	20	75	-1	74	44	2,7	12,6	4,7	4,42	78,8	111	56
10	5	85	0	76	43	2,7	12,5	4,6	5,10	79,1	116	58
10	15	75	1	77	43	2,9	13,3	4,5	5,52	79,5	124	57
10	18	72	1	77	43	3,0	13,6	4,5	5,64	79,6	127	57
10	20	70	1	76	43	3,1	13,7	4,5	5,72	79,6	128	57
15	5	80	1	79	42	3,1	13,5	4,4	6,32	79,8	132	58
15	15	70	1	79	42	3,3	14,4	4,3	6,43	80,0	139	58
15	18	67	1	79	42	3,4	14,7	4,3	6,47	80,1	142	58
15	20	65	2	79	42	3,5	14,9	4,3	6,50	80,1	144	58
20	5	75	2	81	42	3,4	14,6	4,3	7,01	80,2	146	59
20	15	65	2	81	42	3,7	15,5	4,2	6,95	80,4	154	58

5

10

15

Exemple 4 – Résultats pour un chauffage à température modérée, comparaison avec le HFC-134a

Mélange HFC-32 / HFC-125 / HFO-1234ze :

Composition (%)			Temp sortie évap (°C)	Temp sortie comp (°C)	T sortie cond (°C)	evap P (bar)	cond P (bar)	Taux (p/p)	Glide	rendement comp	% CAPc	%COPc / COPLorenz
<b>R134a</b>			-5	81	50	2,4	13,2	5,4	0,00	75,9	100	63
<b>HFC-32</b>	<b>HFC-125</b>	<b>HFO-1234ze</b>										
5	15	80	-1	74	44	2,5	12,2	4,8	4,02	78,5	103	65
5	18	77	-1	74	44	2,6	12,4	4,7	4,27	78,7	106	65
5	20	75	-1	74	44	2,7	12,6	4,7	4,42	78,8	108	65
10	5	85	0	76	43	2,7	12,5	4,6	5,10	79,1	110	66
10	15	75	1	77	43	2,9	13,3	4,5	5,52	79,5	118	66
10	18	72	1	77	43	3,0	13,6	4,5	5,64	79,6	121	66
10	20	70	1	76	43	3,1	13,7	4,5	5,72	79,6	123	66
15	5	80	1	79	42	3,1	13,5	4,4	6,32	79,8	124	66
15	15	70	1	79	42	3,3	14,4	4,3	6,43	80,0	132	66
15	18	67	1	79	42	3,4	14,7	4,3	6,47	80,1	135	66
15	20	65	2	79	42	3,5	14,9	4,3	6,50	80,1	136	66
20	5	75	2	81	42	3,4	14,6	4,3	7,01	80,2	137	66
20	15	65	2	81	42	3,7	15,5	4,2	6,95	80,4	145	66

5

10

15

Exemple 5 – Résultats pour un refroidissement à température modérée, comparaison avec le R404a et le R407c

Mélange HFC-32 / HFC-125 / HFO-1234ze :

Composition (%)			Temp sortie évap (°C)	Temp sortie comp (°C)	T sortie cond (°C)	evap P (bar)	cond P (bar)	Taux (p/p)	Glide	rendement comp	% CAP	%COP / COPLorenz
R404A			-5	77	50	5,2	23,0	4,5	0,37	79,7	100	48
R407C			-1	89	45	4,5	19,8	4,4	4,46	79,9	114	56
HFC-32	HFC-125	HFO-1234ze										
30	50	20	0	89	45	5,7	23,6	4,2	4,88	80,5	133	54
23	25	52	2	83	42	4,2	17,3	4,1	7,04	80,6	109	58
25	5	70	2	84	42	3,8	15,7	4,2	7,38	80,5	102	59
25	15	60	2	84	42	4,0	16,7	4,1	7,23	80,6	107	59
30	5	65	3	87	42	4,1	16,8	4,1	7,54	80,7	110	59
40	5	55	2	92	42	4,7	18,9	4,0	7,45	80,9	124	59
40	15	45	2	92	43	5,0	20,1	4,0	7,04	80,9	129	58
40	18	42	2	92	43	5,1	20,5	4,0	6,88	80,9	131	58
40	20	40	2	92	43	5,2	20,8	4,0	6,77	80,9	132	58

5

10

15

20

Exemple 6 – Résultats pour un refroidissement à température modérée, comparaison avec le R404a

Mélange HFC-32 / HFC-125 / HFO-1234yf :

Composition (%)			Temp sortie évap (°C)	Temp sortie comp (°C)	T sortie cond (°C)	evap P (bar)	cond P (bar)	Taux (p/p)	Glide	rendement comp	% CAP	%COP / COP Lorenz
R404A			-5	77	50	5,2	23,0	4,5	0,37	79,7	100	48
HFO-1234yf	HFC-32	HFC-125										
52	23	25	-1	82	45	5,1	21,1	4,1	4,32	80,6	117	54
60	15	25	-1	76	44	4,5	18,8	4,2	4,23	80,5	104	54
74	18	8	0	77	43	4,4	17,9	4,1	4,97	80,7	104	56
72	20	8	0	78	43	4,5	18,5	4,1	5,11	80,8	107	56
70	22	8	0	79	43	4,7	19,0	4,1	5,18	80,8	111	56
67	25	8	0	81	43	4,9	19,8	4,0	5,18	80,8	115	56
62	30	8	0	84	44	5,2	21,1	4,1	4,97	80,8	122	55
70	18	12	0	77	43	4,5	18,3	4,1	4,84	80,7	105	55
68	20	12	0	78	43	4,6	18,8	4,1	4,95	80,7	108	55
66	22	12	0	80	43	4,8	19,4	4,1	4,99	80,8	112	55
63	25	12	0	81	44	5,0	20,2	4,1	4,97	80,8	116	55
58	30	12	0	85	44	5,3	21,5	4,1	4,72	80,7	123	55
69	15	16	-1	76	43	4,3	17,9	4,2	4,47	80,6	100	55
66	18	16	0	77	43	4,5	18,7	4,1	4,70	80,7	106	55
64	20	16	0	79	44	4,7	19,3	4,1	4,78	80,7	109	55
62	22	16	0	80	44	4,8	19,8	4,1	4,80	80,7	113	55
59	25	16	0	82	44	5,0	20,6	4,1	4,75	80,7	117	55
65	15	20	-1	76	44	4,4	18,3	4,2	4,37	80,5	102	55
60	20	20	0	79	44	4,8	19,7	4,1	4,61	80,6	111	55
58	22	20	0	80	44	4,9	20,3	4,1	4,61	80,7	114	55

5

10

Exemple 7 – Résultats pour un chauffage à température modérée, comparaison avec le R404a

Mélange HFC-32 / HFC-125 / HFO-1234yf :

Composition (%)			Temp sortie évap (°C)	Temp sortie comp (°C)	T sortie cond (°C)	evap P (bar)	cond P (bar)	Taux (p/p)	Glide	rendement comp	% CAP	%COP / COP Lorenz
R404A			-5	77	50	5,2	23,0	4,5	0,37	79,7	100	48
HFO-1234yf	HFC-32	HFC-125										
52	23	25	-1	82	45	5,1	21,1	4,1	4,32	80,6	110	63
60	15	25	-1	76	44	4,5	18,8	4,2	4,23	80,5	98	63
72	20	8	0	78	43	4,5	18,5	4,1	5,11	80,8	100	64
70	22	8	0	79	43	4,7	19,0	4,1	5,18	80,8	103	64
67	25	8	0	81	43	4,9	19,8	4,0	5,18	80,8	108	64
68	20	12	0	78	43	4,6	18,8	4,1	4,95	80,7	102	64
66	22	12	0	80	43	4,8	19,4	4,1	4,99	80,8	105	64
66	18	16	0	77	43	4,5	18,7	4,1	4,70	80,7	100	64

**REVENDICATIONS**

- 5           **1.**   Composition ternaire comprenant :
- de 5 à 50 % de difluorométhane ;
  - de 2 à 20 % de pentafluoroéthane ; et
  - de 30 à 90 % de tétrafluoropropène.
- 10           **2.**   Composition selon la revendication 1, dans laquelle le tétrafluoropropène est le 1,3,3,3-tétrafluoropropène.
- 3.**   Composition selon la revendication 1, dans laquelle le tétrafluoropropène est le 2,3,3,3-tétrafluoropropène.
- 15           **4.**   Composition selon la revendication 1, comprenant :
- de 15 à 35 % de difluorométhane ;
  - de 5 à 20 % de pentafluoroéthane ; et
  - de 45 à 80 % de 2,3,3,3-tétrafluoropropène ;
- et, de préférence :
- 20           – de 18 à 25 % de difluorométhane ;
- de 8 à 20 % de pentafluoroéthane ; et
  - de 55 à 74 % de 2,3,3,3-tétrafluoropropène ;
- 5.**   Composition selon la revendication 1, comprenant :
- 25           – de 15 à 50 % de difluorométhane ;
- de 5 à 20 % de pentafluoroéthane ; et
  - de 30 à 80 % de 1,3,3,3-tétrafluoropropène ;
- et, de préférence :
- 30           – de 30 à 40 % de difluorométhane ;
- de 8 à 20 % de pentafluoroéthane ; et
  - de 40 à 62 % de 1,3,3,3-tétrafluoropropène.
- 6.**   Composition selon la revendication 1, comprenant :
- 35           – de 5 à 30 % de difluorométhane ;
- de 5 à 20 % de pentafluoroéthane ; et
  - de 50 à 90 % de 1,3,3,3-tétrafluoropropène ;
- et, de préférence :
- de 5 à 20 % de difluorométhane ;

- de 5 à 20 % de pentafluoroéthane ; et
  - de 60 à 90 % de 1,3,3,3-tétrafluoropropène.
- 5           **7.**   Composition selon la revendication 1, comprenant :
- de 20 à 40 % de difluorométhane ;
  - de 5 à 20 % de pentafluoroéthane ; et
  - de 40 à 75 % de 1,3,3,3-tétrafluoropropène ;
- et, de préférence :
- de 25 à 40 % de difluorométhane ;
  - 10           – de 5 à 20 % de pentafluoroéthane ; et
  - de 40 à 70 % de 1,3,3,3-tétrafluoropropène.
- 8.**   Utilisation d'une composition selon l'une des revendications 1 à 7, en tant que fluide de transfert de chaleur dans un circuit de compression de vapeur.
- 15
- 9.**   Composition de transfert de chaleur comprenant la composition selon l'une des revendications 1 à 7 en tant que fluide de transfert de chaleur, et un ou plusieurs additifs choisis parmi les lubrifiants, les stabilisants, les tensioactifs, les agents traceurs, les agents fluorescents, les agents odorants, les agents de solubilisation et leurs mélanges.
- 20
- 10.** Installation de transfert de chaleur comprenant un circuit de compression de vapeur contenant une composition selon l'une des revendications 1 à 7 en tant que fluide de transfert de chaleur ou contenant une composition de transfert de chaleur selon la revendication 9.
- 25
- 11.** Installation selon la revendication 10, choisie parmi les installations mobiles ou stationnaires de chauffage par pompe à chaleur, de climatisation, de réfrigération et de congélation.
- 30
- 12.** Procédé de chauffage ou de refroidissement d'un fluide ou d'un corps au moyen d'un circuit de compression de vapeur contenant un fluide de transfert de chaleur, ledit procédé comprenant successivement l'évaporation du fluide de transfert de chaleur, la compression du fluide de transfert de chaleur, la
- 35

condensation du fluide de chaleur et la détente du fluide de transfert de chaleur, dans lequel le fluide de transfert de chaleur est une composition selon l'une des revendications 1 à 7.

- 5           **13.** Procédé selon la revendication 12, qui est un procédé de refroidissement d'un fluide ou d'un corps, dans lequel la température du fluide ou du corps refroidi est de -40°C à -10°C, et de préférence de -35°C à -25°C, de manière plus particulièrement préférée de -30°C à -20°C, et dans lequel le
- 10 fluide de transfert de chaleur comprend :
- de 15 à 35 % de difluorométhane, de 5 à 20 % de pentafluoroéthane et de 45 à 80 % de 2,3,3,3-tétrafluoropropène, de préférence de 18 à 25 % de difluorométhane, de 8 à 20 % de pentafluoroéthane et de 55
  - 15 à 74 % de 2,3,3,3-tétrafluoropropène ; ou
  - de 15 à 50 % de difluorométhane, de 5 à 20 % de pentafluoroéthane et de 30 à 80 % de 1,3,3,3-tétrafluoropropène, de préférence de 30 à 40 % de difluorométhane, de 8 à 20 % de pentafluoroéthane et de 40
  - 20 à 62 % de 1,3,3,3-tétrafluoropropène.
- 14.** Procédé selon la revendication 12, qui est un procédé de refroidissement d'un fluide ou d'un corps, dans lequel la
- 25 température du fluide ou du corps refroidi est de -15°C à 15°C, et de préférence de -10°C à 10°C, de manière plus particulièrement préférée de -5°C à 5°C, et dans lequel le fluide de transfert de chaleur comprend :
- de 15 à 35 % de difluorométhane, de 5 à 20 % de pentafluoroéthane et de 45 à 80 % de 2,3,3,3-tétrafluoropropène, de préférence de 18 à 25 % de difluorométhane, de 8 à 20 % de pentafluoroéthane et de 55
  - 30 à 74 % de 2,3,3,3-tétrafluoropropène ; ou
  - de 5 à 30 % de difluorométhane, de 5 à 20 % de pentafluoroéthane et de 50 à 90 % de 1,3,3,3-tétrafluoropropène, de préférence de 5 à 20 % de difluorométhane, de 5 à 20 % de pentafluoroéthane et de 60
  - 35 à 90 % de 1,3,3,3-tétrafluoropropène ; ou

5 – de 20 à 40 % de difluorométhane, de 5 à 20 % de pentafluoroéthane et de 40 à 75 % de 1,3,3,3-tétrafluoropropène, de préférence de 25 à 40 % de difluorométhane, de 5 à 20 % de pentafluoroéthane et de 40 à 70 % de 1,3,3,3-tétrafluoropropène.

10 **15.** Procédé selon la revendication 12, qui est un procédé de chauffage d'un fluide ou d'un corps, dans lequel la température du fluide ou du corps chauffé est de 30°C à 80°C, et de préférence de 35°C à 55°C, de manière plus particulièrement préférée de 40°C à 50°C, et dans lequel le fluide de transfert de chaleur comprend :

15 – de 15 à 35 % de difluorométhane, de 5 à 20 % de pentafluoroéthane et de 45 à 80 % de 2,3,3,3-tétrafluoropropène, de préférence de 18 à 25 % de difluorométhane, de 8 à 20 % de pentafluoroéthane et de 55 à 74 % de 2,3,3,3-tétrafluoropropène ; ou

20 – de 5 à 30 % de difluorométhane, de 5 à 20 % de pentafluoroéthane et de 50 à 90 % de 1,3,3,3-tétrafluoropropène, de préférence de 5 à 20 % de difluorométhane, de 5 à 20 % de pentafluoroéthane et de 60 à 90 % de 1,3,3,3-tétrafluoropropène ; ou

25 – de 20 à 40 % de difluorométhane, de 5 à 20 % de pentafluoroéthane et de 40 à 75 % de 1,3,3,3-tétrafluoropropène, de préférence de 25 à 40 % de difluorométhane, de 5 à 20 % de pentafluoroéthane et de 40 à 70 % de 1,3,3,3-tétrafluoropropène.

30 **16.** Procédé de réduction de l'impact environnemental d'une installation de transfert de chaleur comprenant un circuit de compression de vapeur contenant un fluide de transfert de chaleur initial, ledit procédé comprenant une étape de remplacement du fluide de transfert de chaleur initial dans le circuit de compression de vapeur par un fluide de transfert final, le fluide de transfert final présentant un GWP inférieur au fluide de transfert de chaleur initial, dans lequel le fluide de transfert de chaleur final est une composition selon l'une des revendications 1 à 7.

35

- 5           **17.** Procédé selon la revendication 16, dans lequel le fluide de transfert de chaleur initial est un mélange ternaire de 52 % de 1,1,1-trifluoroéthane, de 44 % de pentafluoroéthane et de 4 % de 1,1,1,2-tétrafluoroéthane ou un mélange ternaire de 52 % de 1,1,1,2-tétrafluoroéthane, de 25 % de pentafluoroéthane et de 23 % de difluorométhane, et dans lequel le fluide de transfert de chaleur final comprend :
- 10           – de 15 à 35 % de difluorométhane, de 5 à 20 % de pentafluoroéthane et de 45 à 80 % de 2,3,3,3-tétrafluoropropène, de préférence de 18 à 25 % de difluorométhane, de 8 à 20 % de pentafluoroéthane et de 55 à 74 % de 2,3,3,3-tétrafluoropropène ; ou
- 15           – de 15 à 50 % de difluorométhane, de 5 à 20 % de pentafluoroéthane et de 30 à 80 % de 1,3,3,3-tétrafluoropropène, de préférence de 30 à 40 % de difluorométhane, de 8 à 20 % de pentafluoroéthane et de 40 à 62 % de 1,3,3,3-tétrafluoropropène ; ou
- 20           – de 20 à 40 % de difluorométhane, de 5 à 20 % de pentafluoroéthane et de 40 à 75 % de 1,3,3,3-tétrafluoropropène, de préférence de 25 à 40 % de difluorométhane, de 5 à 20 % de pentafluoroéthane et de 40 à 70 % de 1,3,3,3-tétrafluoropropène.
- 25           **18.** Procédé selon la revendication 16, dans lequel le fluide de transfert de chaleur initial est du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane, et dans lequel le fluide de transfert de chaleur final comprend :
- 30           – de 5 à 30 % de difluorométhane, de 5 à 20 % de pentafluoroéthane et de 50 à 90 % de 1,3,3,3-tétrafluoropropène, de préférence de 5 à 20 % de difluorométhane, de 5 à 20 % de pentafluoroéthane et de 60 à 90 % de 1,3,3,3-tétrafluoropropène.