



# ESPE

UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS  
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA



## Departamento de Ciencias de la Energía y Mecánica

### Carrera de Petroquímica

# “NEW REFRIGERANT MOLECULES FROM STRUCTURE OPTIMIZATION”.

**AUTOR:** Rosero Hidalgo, Cristhian Raúl

**DIRECTOR:** Tuza Alvarado, Pablo Vinicio, D. Sc





*processes*

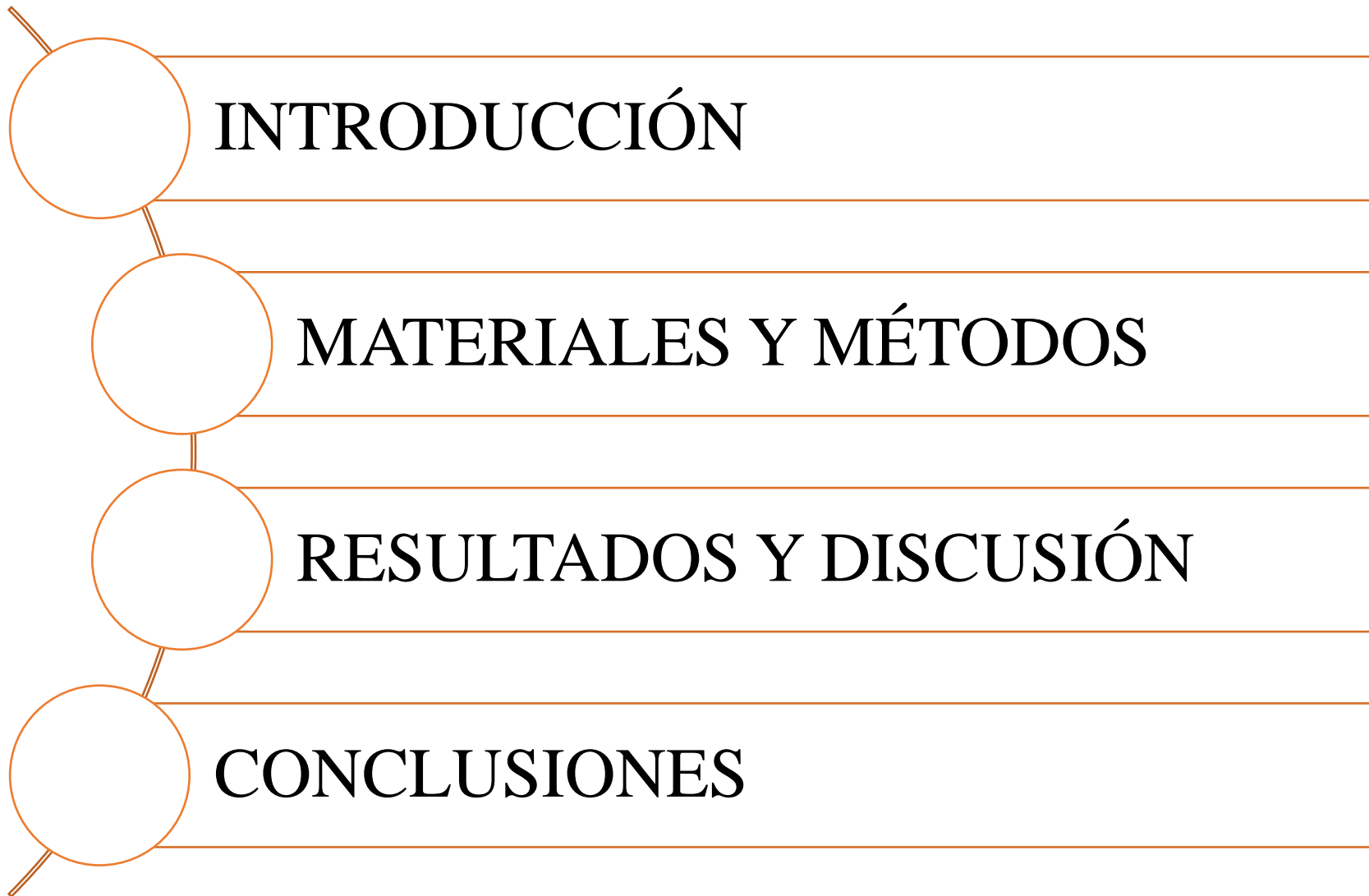
an Open Access Journal by MDPI

## New Refrigerant Molecules from Structure Optimization

Cristhian R. Rosero; P. Sebastián Espinel; Pablo V. Tuza

*Processes* 2021, Volume 9, Issue 6, 949





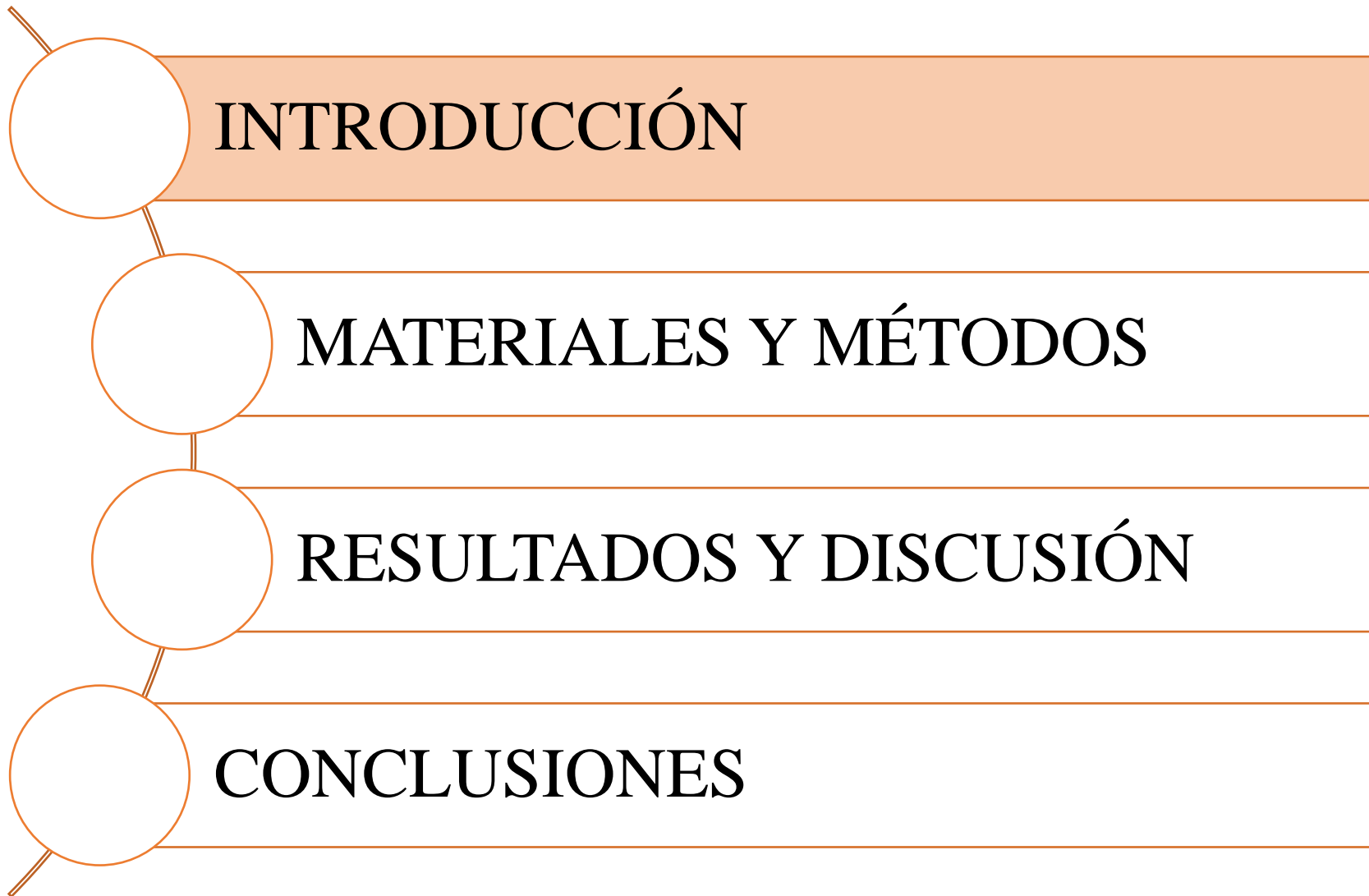
**INTRODUCCIÓN**

**MATERIALES Y MÉTODOS**

**RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

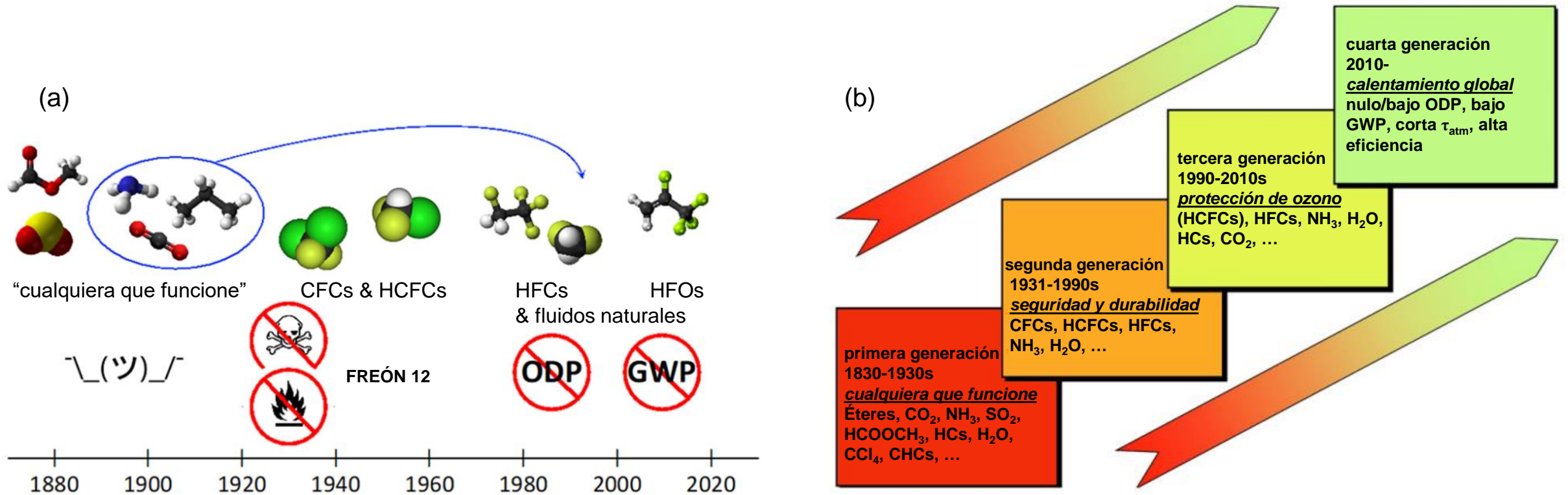
**CONCLUSIONES**





# Historia de los Refrigerantes

**Figura 1**  
Evolución de los refrigerantes

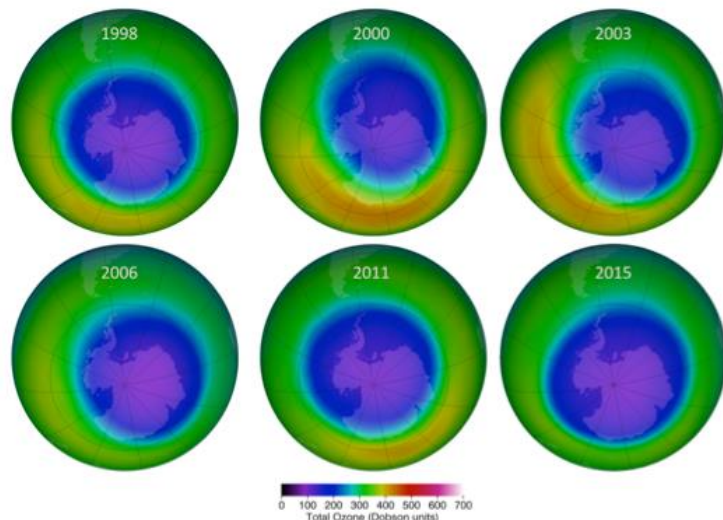


Nota. Adaptado de (a) “(R)Evolution of Refrigerants” (p. 4176), por M. McLiden & M. Huber, 2020, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 65(9). (b) “The next generation of refrigerants – Historical review, considerations, and outlook” (p. 1124), por J. Calm, 2008, *International Journal of Refrigeration*, 31(7).

# Potencial de Agotamiento de Ozono y Potencial de Calentamiento Global

## ODP

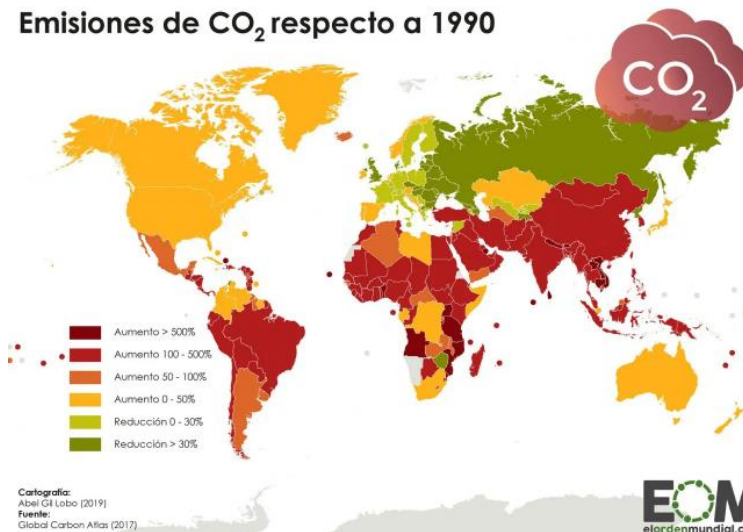
Figura 2  
Agujero de ozono – Protocolo de Montreal



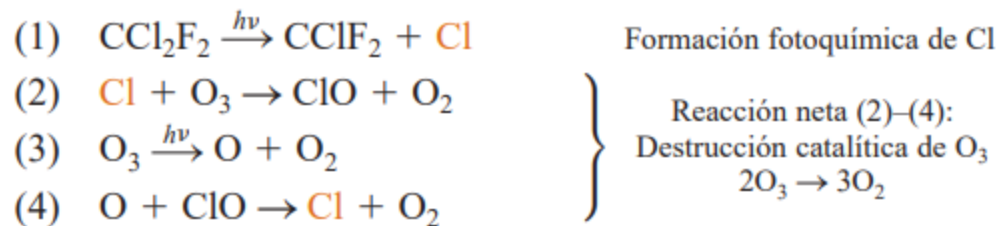
Nota. Adaptado de 2015 *Ozone Hole One of the Largest on Record*, por Meteoworld, 2015, World Meteorological Organization (<https://public.wmo.int/en/resources/meteoworld/2015-ozone-hole-one-of-largest-record>).

## GWP

Figura 3  
Emisiones de CO<sub>2</sub> – Protocolo de Kioto



Nota. Adaptado de *Las emisiones de CO<sub>2</sub> desde el Protocolo de Kioto*, por El Orden Mundial, 2019, El Orden Mundial (<https://elordenmundial.com/mapas/emisiones-co2-respecto-1990-protocolo-de-kioto/>). BY-NC-ND.



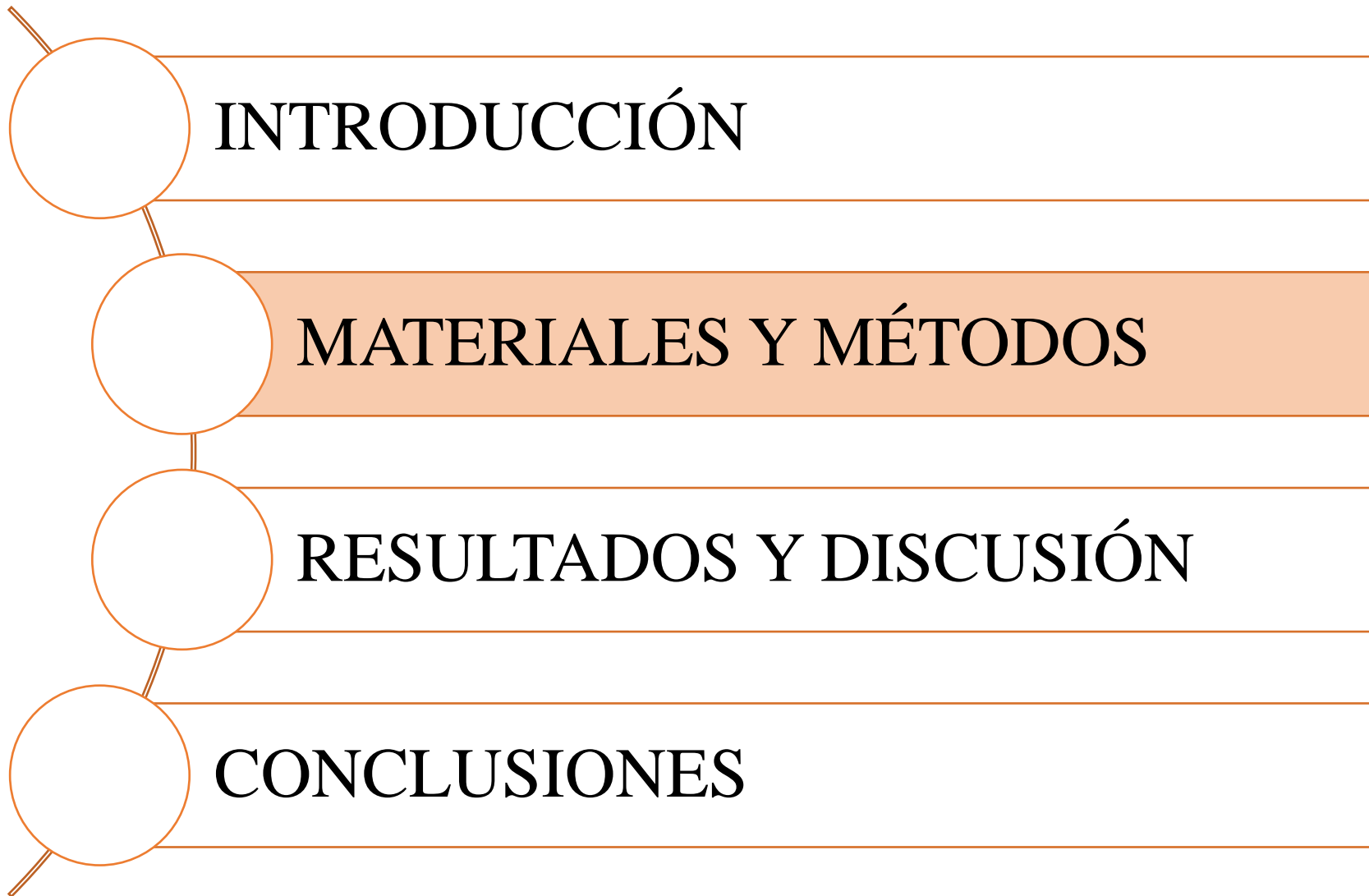


## OBJETIVO GENERAL

Obtener moléculas de refrigerante a través de la optimización de la estructura molecular como potenciales sustitutos del Freón 12.

## OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Seleccionar grupos moleculares con simples y dobles enlaces aptos para refrigerantes con sus respectivas propiedades físicas para la aplicación de métodos de contribución grupal.
- Plantear y optimizar funciones objetivo que provean moléculas de refrigerante no reportadas utilizando la herramienta Solver de Microsoft® Excel 2016.
- Evaluar las condiciones ambientales y de seguridad de las moléculas de refrigerante halladas.

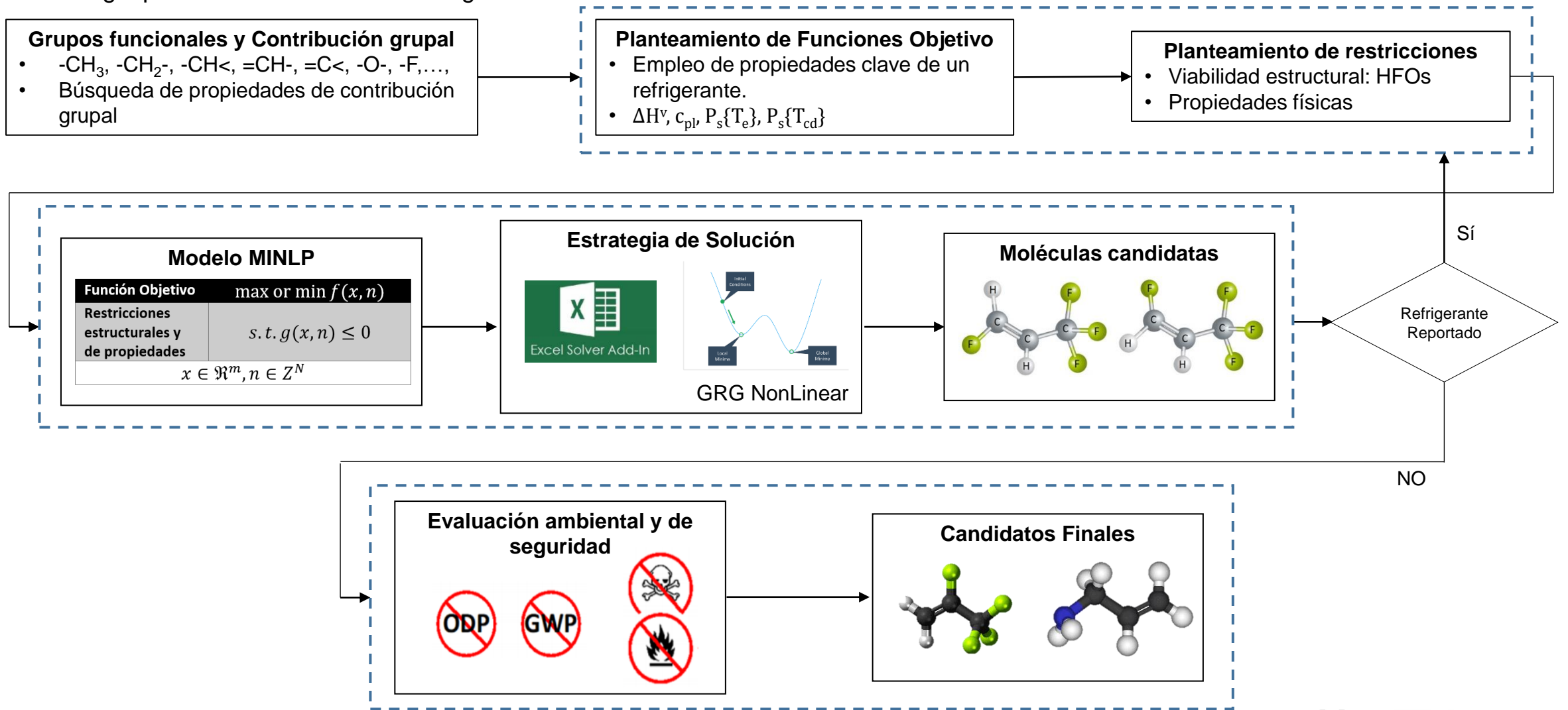




# Metodología

Figura 4

Metodología para hallar moléculas de refrigerante viables.



# Grupos Funcionales y Contribución Grupal

Tabla 1

Grupos funcionales considerados y su correspondiente contribución grupal

Grupo	Grupo Funcional	Valencia $v_j$	$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$T_b$ [K]	# átomos $n_i$	$C_{pl}$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	$M$ [g mol <sup>-1</sup> ]
Grupos Alcanos	-CH <sub>3</sub>	1	0.0141	-0.0012	23.58	4	36.8	15.04
	-CH <sub>2</sub> -	2	0.0189	0	22.88	3	30.4	14.03
	-CH<	3	0.0164	0.002	21.74	2	21	13.02
	>C<	4	0.0067	0.0043	18.25	1	7.36	12.01
Grupos Alquenos	=CH <sub>2</sub>	1	0.0113	-0.0028	18.18	3	21.8	14.03
	=CH-	2	0.0129	-0.0006	24.96	2	21.3	13.02
	=C<	3	0.0117	0.0011	24.14	1	15.9	12.01
Grupos Oxígeno	-OH	1	0.0741	0.0112	92.88	2	44.8	17.01
	-O-	2	0.0168	0.0015	22.42	1	35	16
Grupos Nitrógeno	-NH <sub>2</sub>	1	0.0243	0.0109	73.23	3	58.6	16.03
	-NH-	2	0.0295	0.0077	50.17	2	43.9	15.02
	-N<	3	0.0169	0.0074	11.74	1	31	14.01
Grupos Sulfuro	-S-	2	0.0119	0.0049	68.78	1	33	32.07
	-SH	1	0.0031	0.0084	63.56	2	44.8	33.08
Grupos Halógenos	-F	1	0.0111	-0.0057	-0.03	1	17	19
	-Cl	1	0.0105	-0.0049	38.13	1	36	35.45

Nota. Adaptado de *Product and process design principles Synthesis, Analysis, and Evaluation* (3rd ed.) (p. 71), por Seider et al., 2009, John Wiley and Sons. Los datos para grupos alquenos se adaptaron de "Estimation of pure-component properties from group-contributions" (p. 235) por Joback & Reid, 1987, *Chemical Engineering Communications*, 57(1-6)

## Regla del Octeto

$$\sum_j (2 - v_j) n_j = 2m$$

Donde  $m = 1$  (Compuestos Acíclicos)

## Viabilidad estructural

$$\sum_{i \neq j} n_i \geq (v_j - 2) n_j + 2$$

$$\sum_i n_i \geq (v_j - 1) n_j + 2$$

## Cantidad de grupos moleculares

$$2 \leq \sum_j n_j \leq 14$$

## Grupos no hidrocarbonados en la molécula

$$0 \leq \sum (n_R, n_{\text{Alcoholes}} \text{ y } n_{\text{Aminas}}) \leq 10$$

## Coexistencia de grupos halógenos y nitrógenos

$$n_R + (n_{\text{NH}_2} + n_{\text{NH}} + n_{\text{N}}) \leq 2$$

## Moléculas con dobles enlaces

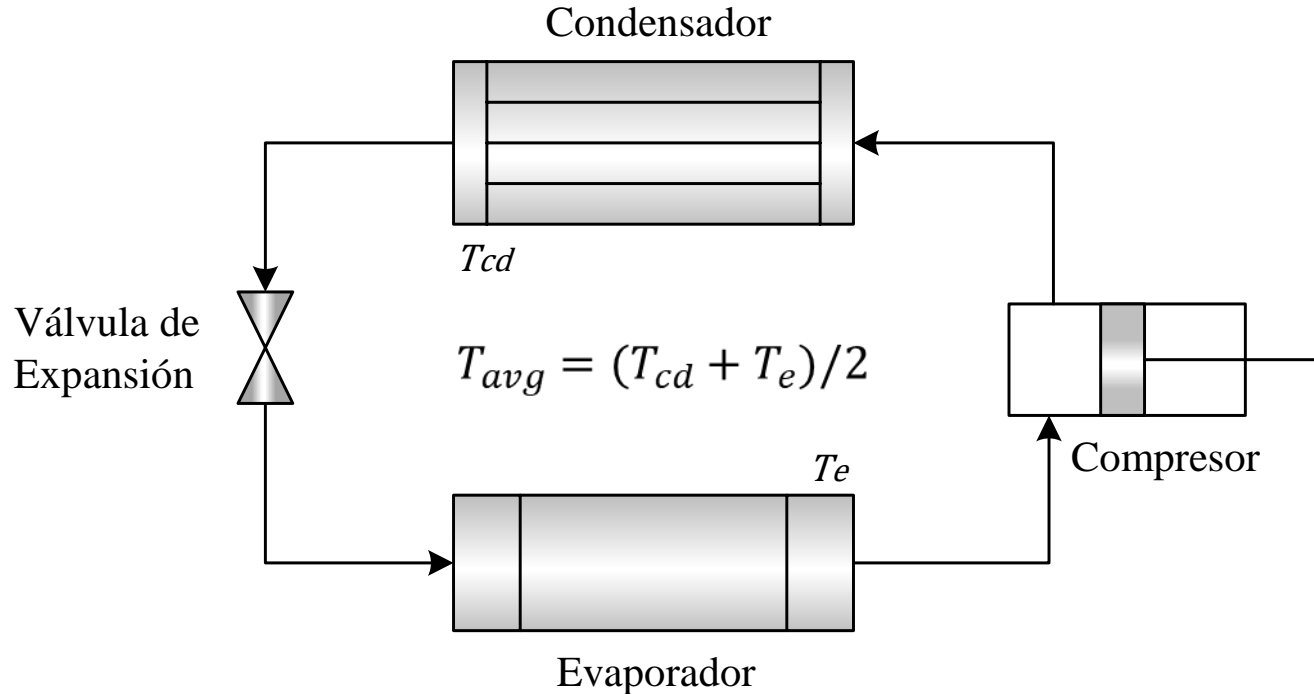
$$\sum n_{=\text{CH}_2} \leq 1$$

$$\sum n_{\text{Grupos Alquenos}} = 2$$

# Restricciones de Propiedades Físicas

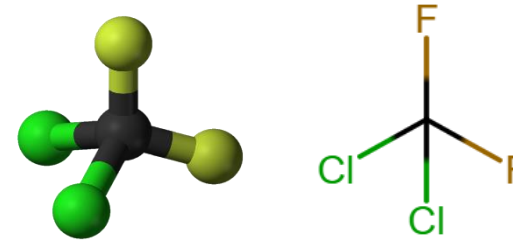
Apostolakou & Adjiman (2003); Duvedi & Achenie (1996); Sahinidis et al. (2003); Seider et al. (2009):

**Figura 5**  
Sistema de refrigeración considerado



Temperatura de evaporación  $T_e = -1.1^\circ\text{C}$ ,  
Temperatura de condensación  $T_{cd} = 43.3^\circ\text{C}$ ,  
Temperatura promedio  $T_{avg} = 21.1^\circ\text{C}$ .

**Freón 12**



$$\Delta H^v \geq \Delta H^v_{\text{freon 12}}$$
$$c_{pl} \leq c_{pl, \text{freon 12}}$$

$$\Delta H^v \{T_e\} \geq 18.4 \text{ kJ/mol}$$
$$c_{pl} \{T_{avg}\} \leq 32.2 \text{ cal/(mol K)}$$
$$P_s \{T_e\} \geq 1 \text{ bar}$$
$$P_s \{T_{cd}\} \leq 14 \text{ bar}$$

# Métodos de Estimación de Propiedades Físicas

Duvedi & Achenie (1996); Joback & Reid (1987); Reid et al. (1987); Sahinidis et al. (2003); Seider et al. (2009):

## Temperatura de ebullición ( $T_b$ )

$$T_b = 198.2 + \sum_{i=1}^N T_{b_j} n_j$$

## Temperatura crítica ( $T_c$ )

$$T_c = T_b \left[ 0.584 + 0.965 \sum_{i=1}^N T_{c_j} n_j - \left( \sum_{i=1}^N T_{c_j} n_j \right)^2 \right]^{-1}$$

## Presión crítica ( $P_c$ )

$$P_c = \left( 0.113 + 0.0032 n_A - \sum_{i=1}^N P_{c_j} n_j \right)^{-2}$$

## Capacidad calorífica líquida ( $c_{pl}$ )

$$c_{pl} = 0.239 \sum_{i=1}^N c_{pl_j} n_j$$

$n_j$  = Grupo Funcional de tipo  $j$

$n_A$  = Número total de átomos en la molécula

# Métodos de Estimación de Propiedades Físicas

Duvedi & Achenie (1996); Joback & Reid (1987); Reid et al. (1987); Sahinidis et al. (2003); Seider et al. (2009):

## Presión reducida de vapor ( $P_{sr}$ )

$$\ln P_{sr} = \frac{-G[1 - T_r^2 + k(3 + T_r)(1 - T_r)^3]}{T_r}$$

$$G = 0.4835 + 0.4605h$$

$$h = T_{br} \frac{\ln P_c}{1 - T_{br}}$$

$$k = \frac{\left[\frac{h}{G} - (1 + T_{br})\right]}{(3 + T_{br})(1 - T_{br})^2}$$

## Calor latente de vaporización ( $\Delta H^v \{T\}$ )

$$\Delta H^v \{T\} = \Delta H_b^v \left[ \frac{1 - T/T_c}{1 - T_b/T_c} \right]^n$$

$$n = \left[ \frac{0.00264 (\Delta H_b^v)}{RT_b} + 0.8794 \right]^{10}$$

## Calor latente de vaporización a $T_b$ ( $\Delta H_b^v \{T_b\}$ )

$$\Delta H_b^v = S_{vb} T_b$$

$$S_{vb} = 44.367 + 15.33 \log T_b + 0.39137 T_b/M + 0.00433 T_b^2/M - 5.627 \times 10^{-6} T_b^3/M$$

$G, h, k, n$  = Parámetros de correlación

$M$  = Peso molecular

$S_{vb}$  = Entropía de vaporización a  $T_b$

# Solución del problema MINLP

Figura 6

Grupos funcionales considerados con su correspondiente contribución grupal y parámetros de Solver para realizar la búsqueda de moléculas de refrigerante en Microsoft Excel.

	A	B	C	D	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q
2	Grupo	Valencia	Tc (K)	Pc (bar)	Tb (K)	ni	Cpl (J/mol K)	M (g/mol)	N	N*Tc	N*Pc	N*Vc	N*Tb	N*ni	N*Cpl	N*M
3	-CH3	1	0,0141	-0,0012	23,58	4	36,8	15,04	1	0,0141	-0,0012	65	23,58	4	36,8	15,04
4	-CH2-	2	0,0189	0	22,88	3	30,4	14,03	1	0,0189	0	56	22,88	3	30,4	14,03
5	-CH<	3	0,0164	0,002	21,74	2	21	13,02	1	0,0164	0,002	41	21,74	2	21	13,02
6	>C<	4	0,0067	0,0043	18,25	1	7,36	12,01	1	0,0067	0,0043	27	18,25	1	7,36	12,01
7	-OH	1	0,0741	0,0112	92,88	2	44,8	17,01	1	0,0741	0,0112	28	92,88	2	44,8	17,01
8	-O-	2	0,0168	0,0015	22,42	1	35	16	1	0,0168	0,0015	18	22,42	1	35	16
9	-NH2	1	0,0243	0,0109	73,23	3	58,6	16,03	1	0,0243	0,0109	38	73,23	3	58,6	16,03
10	-NH-	2	0,0295	0,0077	50,17	2	43,9	15,02	1	0,0295	0,0077	35	50,17	2	43,9	15,02
11	-N<	3	0,0169	0,0074	11,74	1	31	14,01	1	0,0169	0,0074	9	11,74	1	31	14,01
12	-S-	2	0,0119	0,0049	68,78	1	33	32,07	1	0,0119	0,0049	54	68,78	1	33	32,07
13	-SH	1	0,0031	0,0084	63,56	2	44,8	33,08	1	0,0031	0,0084	63	63,56	2	44,8	33,08
14	-F	1	0,0111	-0,0057	-0,03	1	17	19	1	0,0111	-0,0057	27	-0,03	1	17	19
15	-Cl	1	0,0105	-0,0049	38,13	1	36	35,45	1	0,0105	-0,0049	58	38,13	1	36	35,45
16	=CH2	1	0,0113	-0,0028	18,18	3	21,8	14,03	1	0,0113	-0,0028	56	18,18	3	21,8	14,03
17	=CH-	2	0,0129	-0,0006	24,96	2	21,3	13,02	1	0,0129	-0,0006	46	24,96	2	21,3	13,02
18	=C<	3	0,0117	0,0011	24,14	1	15,9	12,01	1	0,0117	0,0011	38	24,14	1	15,9	12,01
19								Sumatoria	16	0,2902	0,0442	659	574,61	30	498,66	290,83
20								Σ (halog+N+OH)	6							
21								Σ Halog	2							
22								Σ N	3							
23								Σ (Halog+N)	5							
24								Σ =CH2	1							
25								Σ (=CH-)	1							
26								Σ (=C<)	1							
27								Σ (=CH2, =CH-, =C<)	3							

Parámetros de Solver

Establecer objetivo:

Para:  Máx  Mín  Valor de:

Cambiando las celdas de variables:

Sujeto a las restricciones:

SBS75 <= 32,2  
 SBS82 >= 18400  
 SBS72 <= 14  
 SJS19 >= SUS10  
 SJS19 <= 14  
 SJS19 >= SUS12  
 SJS19 >= SUS14  
 SJS19 >= SUS13  
 SJS19 >= SUS16  
 SJS19 >= SUS15  
 SJS19 >= SUS3  
 SJS19 >= SUS5  
 SJS19 >= SUS17

Convertir variables sin restricciones en no negativas

Método de resolución:

Método de resolución  
 Seleccione el motor GRG Nonlinear para problemas de Solver no lineales suavizados. Seleccione el motor LP Simplex para problemas de Solver lineales, y seleccione el motor Evolutionary para problemas de Solver no suavizados.

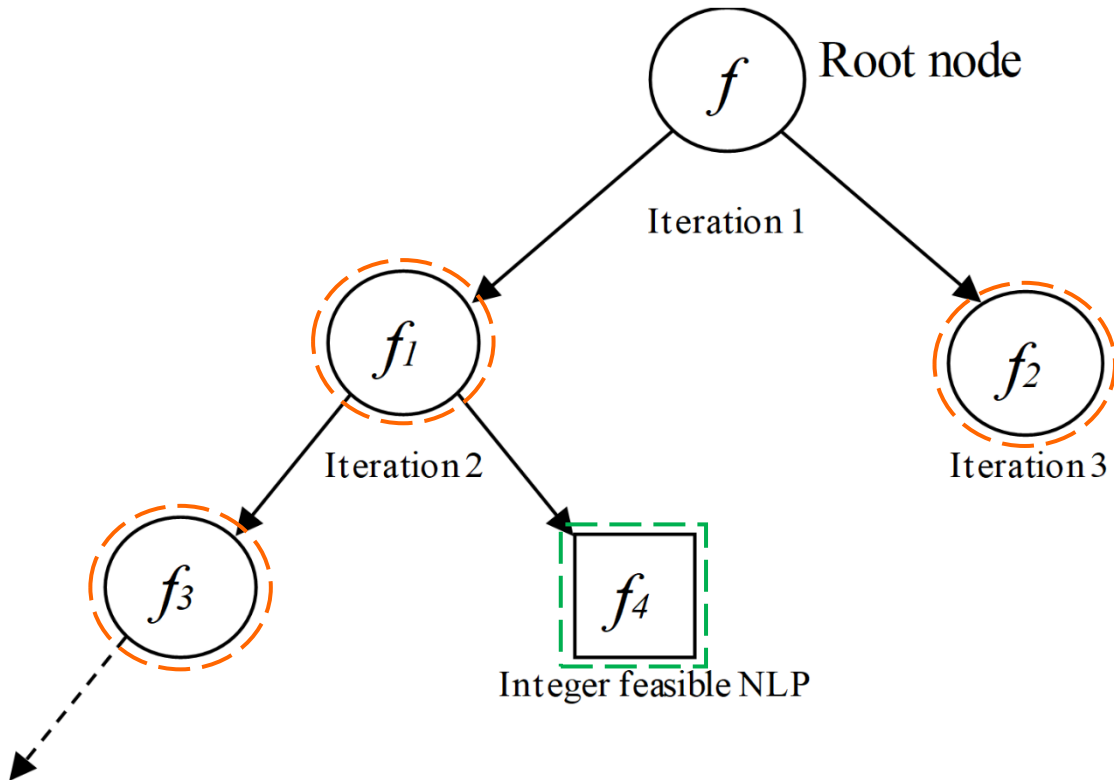
Para resolver el problema MINLP se emplea la herramienta Solver del software Microsoft® Excel 2016, seleccionando el método no lineal de Gradiente Reducido Generalizado (GRG NonLinear) que utiliza el algoritmo ramificación y acotación (Branch and Bound).



# Solución del problema MINLP

**Figura 7**

Diagrama de árbol Branch and Bound (BB)

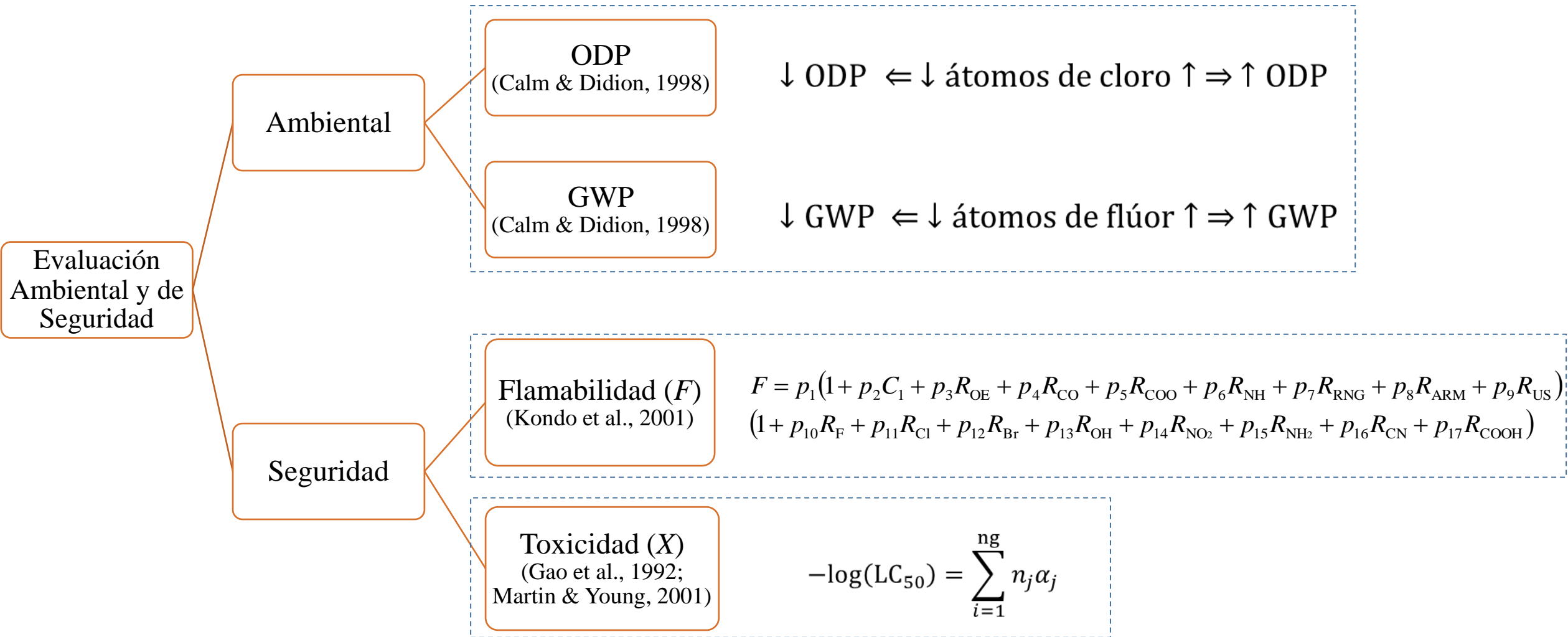


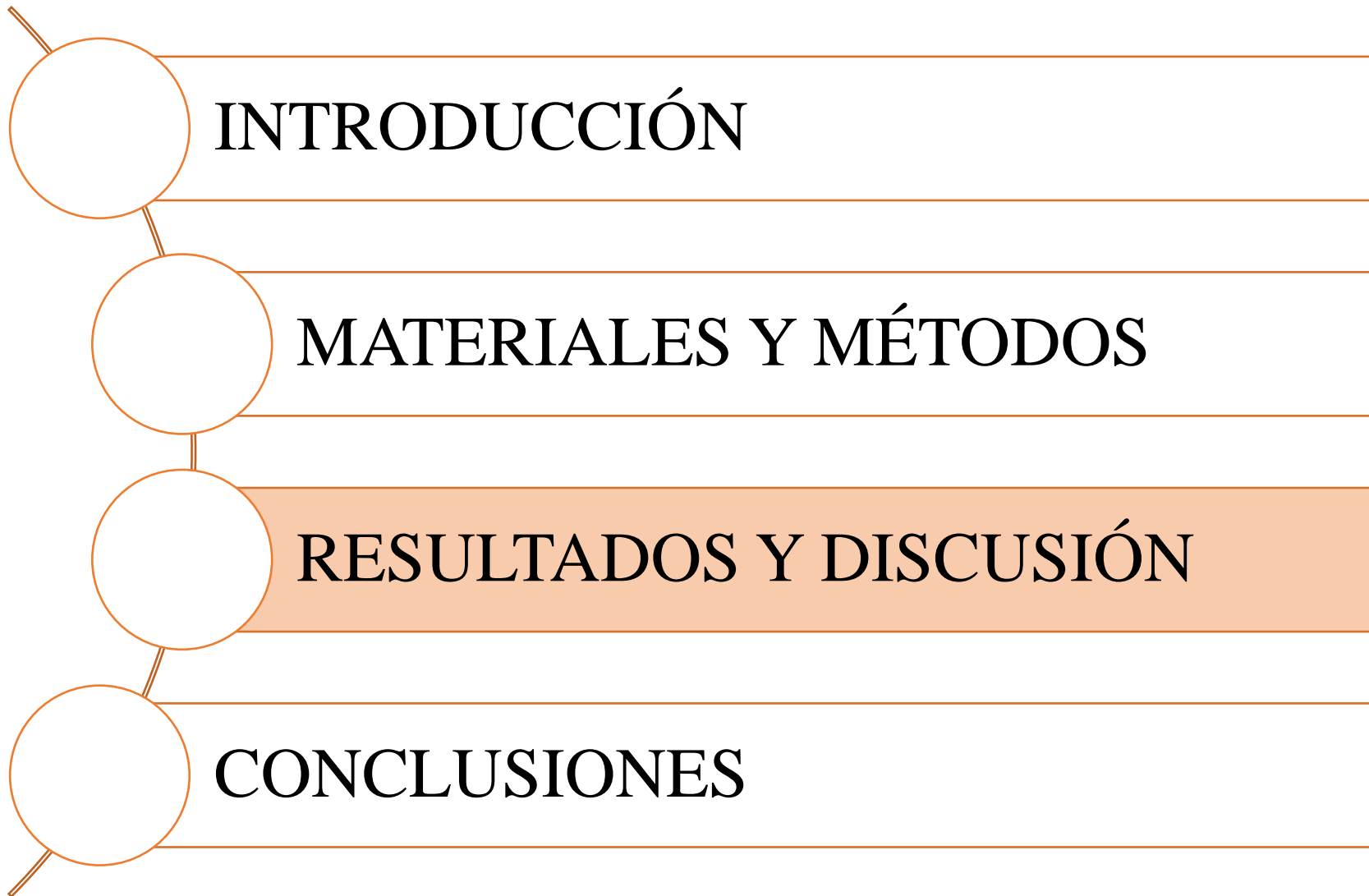
*Nota.* Adaptado de "New Refrigerant Molecules from Structure Optimization" (p. 5), por C. Rosero et al., 2021, *Processes*, 9(6).

Para cada grupo, se utiliza una estimación inicial igual a 1. Si una variable tiene una solución no entera, el método BB la elige y asigna valores enteros según la restricción correspondiente, formulando **subproblemas** y resolviéndolos.

Si durante la resolución de los subproblemas se encuentra una **solución factible** para cada subproblema, llamado candidato incumbente, esta se almacena y se actualiza por una mejor y óptima solución.

# Evaluación ambiental y de seguridad





# Moléculas de refrigerante obtenidas

**Tabla 2**

*Función objetivo, fórmula, estructura molecular, propiedades físicas y valores de rendimiento de los nuevos refrigerantes.*

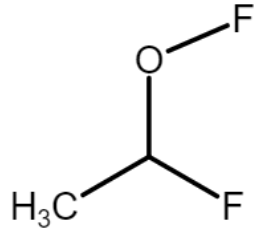
Nº	Función Objetivo	Fórmula	Estructura Molecular	$\Delta H^v$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$c_{pl}$ [cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	$P_s\{T_e\}$ [bar]	$P_s\{T_{cd}\}$ [bar]	$\frac{\Delta H^v}{c_{pl}}$
1	$\max \frac{P_s\{T_{cd}\}}{P_s\{T_e\}}$	CH <sub>3</sub> FO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> – O – O – F	22.6606	29.5882	1.2528	5.6324	0.7659
2	$\min \frac{\sqrt{\Delta H^v}}{c_{pl}}$	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> F <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> – CH<(-O – F)( –F)	22.3006	30.3052	1.2838	5.5870	0.7359
3	$\min \frac{\Delta H^v}{(1 + c_{pl})^2}$	CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	F – CH <sub>2</sub> – O – O – F	22.2679	32.1216	1.2989	5.9995	0.6932
4	$\max \frac{P_s^3\{T_{cd}\}}{P_s\{T_e\}}$	CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> O	F – CH <sub>2</sub> – O – F	18.9674	23.7566	3.1516	11.8755	0.7984
5	$\min \cos \frac{\Delta H^v}{c_{pl}}$	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> F <sub>2</sub>	F – CH = CH – CH <sub>2</sub> – F	23.1438	25.5730	1.0451	4.5789	0.9050
6	$\min \frac{P_s\{T_e\}}{P_s\{T_{cd}\}}$	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> F <sub>2</sub> O	F – CH = CH – O – F	23.0463	26.6724	1.0662	4.8336	0.8641



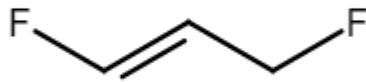
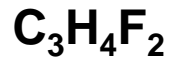
# Moléculas de refrigerante obtenidas

## ISÓMEROS

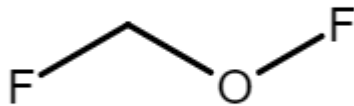
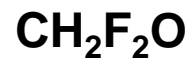
### Hallado



1- fluoroetilfluoroéter

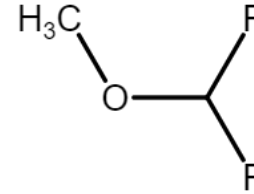


1,3-difluoropropeno



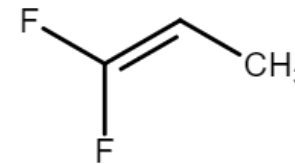
fluorometilfluoroéter

### Reportado

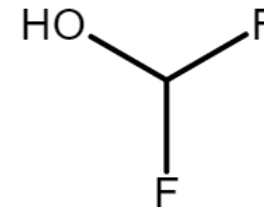


**R-E152a**

difluorometilmetiléter (Lee et al., 2001)



1,1-difluoropropeno (Abbas & Fortman, 2020)



difluorometanol

(Rabie & Franck, 2015)

# Evaluación ambiental y de seguridad

**Tabla 3**

Valores de flamabilidad y toxicidad de nuevos refrigerantes

Fórmula	<i>F</i>	<i>X</i>
CH <sub>3</sub> FO <sub>2</sub>	0.5703	0.5422
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> F <sub>2</sub> O	0.5488	1.337
CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.5167	0.7748
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> F <sub>2</sub>	0.5641	2.4373
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> F <sub>2</sub> O	0.5831	1.7517
CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> O	0.4522	1.014
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> F <sub>4</sub> (R134-a)	0.4478	1.8739
CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (R-12)	0.1571	2.4147

## ODP

Ausencia de átomos de Cl → Potencial de agotamiento de ozono nulo.

## Índice *F*

0.4 - 0.6 normalmente inflamables

## GWP

Todas las moléculas tienen un valor de GWP similar al del R-134a y R-12, que tienen cuatro y dos átomos de flúor, respectivamente

## Toxicidad (*X*)

A excepción de C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>F<sub>2</sub>, los valores de *X* de las nuevas moléculas de refrigerantes son similares a los correspondientes para el R-134a y el R-12.

**Tabla 4**

*Función objetivo, fórmula, estructura molecular, propiedades físicas y valor de rendimiento para la molécula  $F_2O_2$ .  $P_s\{T_e\} \geq 1.4$  bar.*

Función Objetivo	Fórmula	Estructura Molecular	$\Delta H^v$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$c_{pl}$ [cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	$P_s\{T_e\}$ [bar]	$P_s\{T_{cd}\}$ [bar]	$\frac{\Delta H^v}{c_{pl}}$
$\min \cos \frac{c_{pl}}{\Delta H^v}$	$F_2O_2$	F – O – O – F	18.8834	24.8560	3.3122	12.8578	0.7597

Esta molécula es altamente reactiva y se descompone por encima de 195 K (-78.15 °C) para producir  $O_2$  y  $F_2$ . El gas flúor es tóxico por inhalación y absorción cutánea.



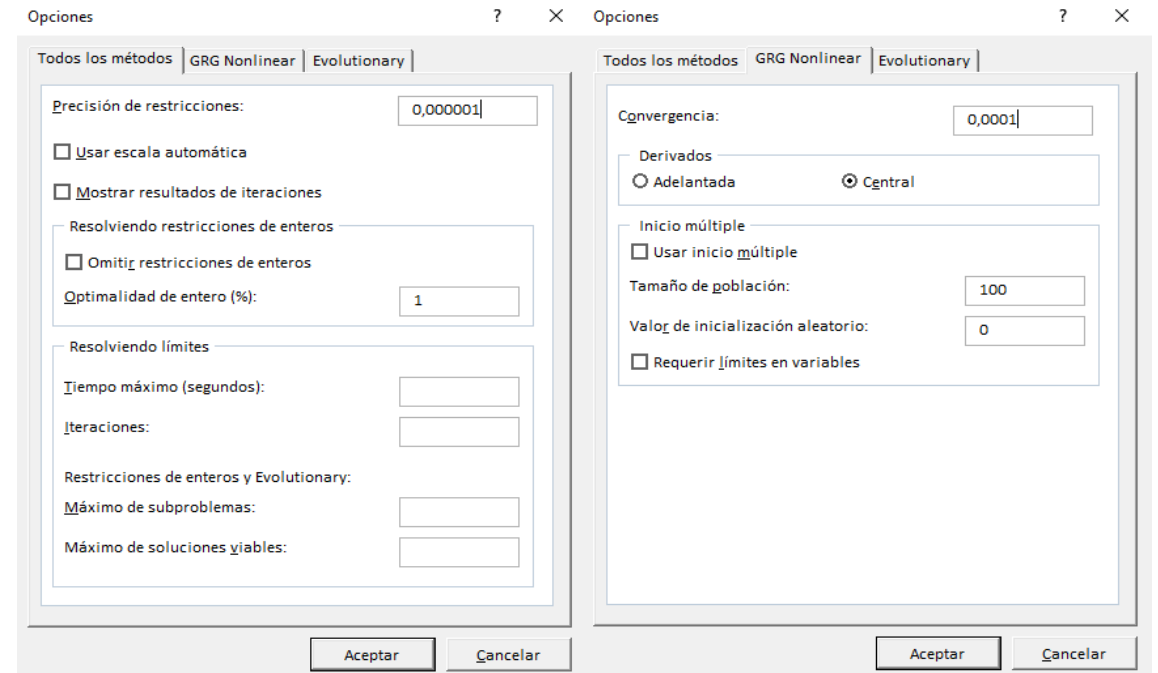
# Tamaño del problema

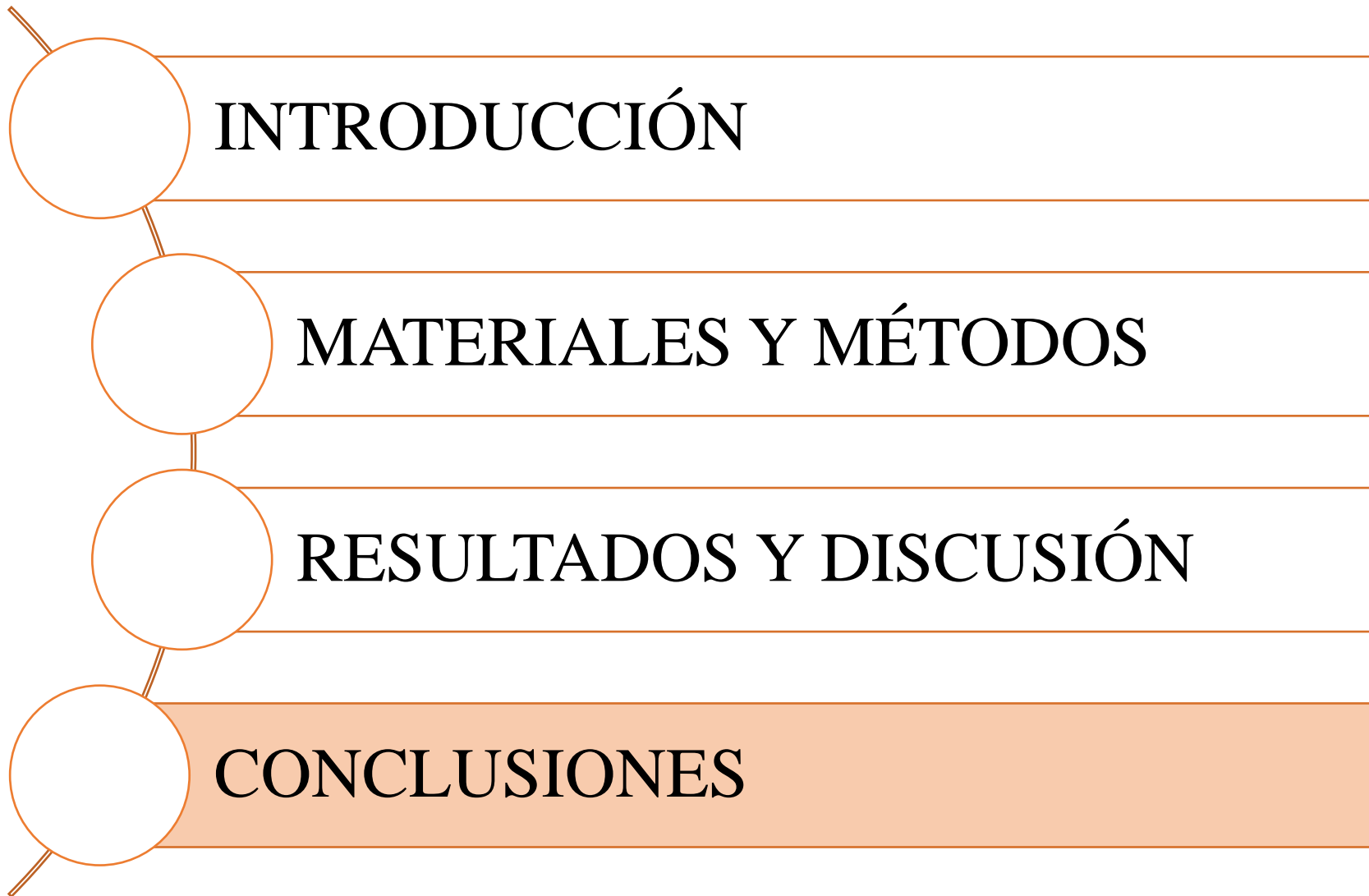
**Tabla 5**

*Tamaño del problema para la búsqueda de moléculas de refrigerante.*

Parámetro	Especificación
Tipo de problema	No convexo ∴ Respuestas óptimos locales (Duvedi & Achenie, 1996; Sahinidis et al., 2003)
Variables continuas	18
Variables enteras	Enlaces simples: 13 Dobles enlaces: 16
Restricciones	Enlaces simples: 60 Dobles enlaces: 74
Tiempo de resolución (s)	Molécula 1: 2.844 Molécula 2: 6.75 Molécula 3: 6.328 Molécula 4: 2.906 Molécula 5: 12.172 Molécula 6: 3.969 Molécula 7: 0.906
Configuración Método GRG NonLinear	Predeterminada

**Figura 8**  
Configuraciones Solver y GRG NonLinear





# Conclusiones

- Se pueden hallar nuevas moléculas alternativas al Freón 12 utilizando nuevas funciones objetivo, que asemejen las propiedades de dicho refrigerante.
- Utilizando la herramienta Solver de Microsoft® Excel 2016 a través del método GRG no lineal, el cual utiliza el algoritmo de ramificación y acotación (Branch and Bound), se optimizaron las funciones objetivo formuladas.
- Las moléculas  $\text{CH}_3\text{FO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{F}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_2\text{F}_2\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{F}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_4\text{F}_2$  y  $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2\text{O}$  cumplen con la viabilidad estructural y las restricciones físicas semejantes al Freón 12.
- Los compuestos encontrados muestran valores de potencial de calentamiento global similares a los refrigerantes R-134a y Freón 12 y un nulo potencial de agotamiento de ozono. Además, estas moléculas son normalmente inflamables y solamente las especies  $\text{CH}_3\text{FO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{F}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_2\text{F}_2\text{O}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2\text{O}$  y  $\text{CH}_2\text{F}_2\text{O}$  muestran valores de toxicidad similares a los de los refrigerantes R-134a y Freón 12.

# Referencias Bibliográficas

- Abbas, L. T., & Fortman, G. C. (2020). *Refrigerants with Reduced Flammability Profile* (Patent No. US 2020/0017743 A1). U.S. Patent and Trademark Office.
- Apostolakou, A., & Adjiman, C. S. (2003). Refrigerant Design Case Study. In L. E. K. Achenie, R. Gani, & V. Venkatasubramania (Eds.), *Computer Aided Molecular Design: Theory and Practice* (pp. 289–301). Elsevier.
- Calm, J. M. (2008). The next generation of refrigerants – Historical review, considerations, and outlook. *International Journal of Refrigeration*, 31(7), 1123–1133. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2008.01.013>
- Calm, J. M., & Didion, D. A. (1998). Trade-offs in refrigerant selections: past, present, and future. *International Journal of Refrigeration*, 21(4), 308–321. [https://doi.org/10.1016/S0140-7007\(97\)00089-3](https://doi.org/10.1016/S0140-7007(97)00089-3)
- Duvedi, A. P., & Achenie, L. E. K. (1996). Designing environmentally safe refrigerants using mathematical programming. *Chemical Engineering Science*, 51(15), 3727–3739. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(96\)00224-2](https://doi.org/10.1016/0009-2509(96)00224-2)
- El Orden Mundial. (3 de julio de 2019). *Las emisiones de CO<sub>2</sub> desde el Protocolo de Kioto*. <https://elordenmundial.com/mapas/emisiones-co2-respecto-1990-protocolo-de-kioto/>
- Gao, C., Govind, R., & Tabak, H. H. (1992). Application of the group contribution method for predicting the toxicity of organic chemicals. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 11(5), 631–636. <https://doi.org/10.1002/etc.5620110506>
- Joback, K. G., & Reid, R. C. (1987). Estimation of pure-component properties from group-contributions. *Chemical Engineering Communications*, 57(1–6), 233–243. <https://doi.org/10.1080/00986448708960487>
- Kondo, S., Urano, Y., Tokuhashi, K., Takahashi, A., & Tanaka, K. (2001). Prediction of flammability of gases by using F-number analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 82(2), 113–128. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(00\)00358-7](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(00)00358-7)

# Referencias Bibliográficas

- Lee, H., Kim, H. S., Lee, S. D., Lee, W. K., & Kim, H. (2001). Selective production of difluoromethyl methyl ether from chlorodifluoromethane using alkali metal carbonates. *Journal of Fluorine Chemistry*, 107(1), 133–136.  
[https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(00\)00392-4](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(00)00392-4)
- Martin, T. M., & Young, D. M. (2001). Prediction of the Acute Toxicity (96-h LC50) of Organic Compounds to the Fathead Minnow (*Pimephales promelas*) Using a Group Contribution Method. *Chemical Research in Toxicology*, 14(10), 1378–1385.  
<https://doi.org/10.1021/tx0155045>
- McLinden, M. O., & Huber, M. L. (2020). (R)Evolution of Refrigerants. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 65(9), 4176–4193.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jced.0c00338>
- Rabie, M., & Franck, C. M. (2015). Computational Screening of new High Voltage Insulation Gases with Low Global Warming Potential. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 22(1), 296–302. <https://doi.org/10.1109/TDEI.2014.004474>
- Reid, R. C., Prausnitz, J. M., & Poling, B. E. (1987). *The Properties of Gases and Liquids* (4th ed.). McGraw-Hill.
- Rosero, C. R., Espinel, P. S., & Tuza, P. V. (2021). New Refrigerant Molecules from Structure Optimization. *Processes*, 9(6), 949.  
<https://doi.org/10.3390/pr9060949>
- Sahinidis, N. V., Tawarmalani, M., & Yu, M. (2003). Design of alternative refrigerants via global optimization. *AIChE Journal*, 49(7), 1761–1775. <https://doi.org/10.1002/aic.690490714>
- Seider, W. D., Seader, J. D., Lewin, D. R., & Widagdo, S. (2009). *Product and Process Design Principles* (3rd ed.). John Wiley and Sons.
- World Meteorological Organization. (December 2015). *2015 Ozone Hole One of the Largest on Record*.  
<https://public.wmo.int/en/resources/meteoworld/2015-ozone-hole-one-of-largest-record>


**GRACIAS POR SU  
ATENCIÓN**



**ESPE**  
UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS  
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

Article

## New Refrigerant Molecules from Structure Optimization

Cristhian R. Rosero, P. Sebastián Espinel and Pablo V. Tuza \* 

Departamento de Ciencias de la Energía y Mecánica, Carrera de Petroquímica, Campus Académico General Guillermo Rodríguez Lara, Universidad de las Fuerzas Armadas—ESPE sede Latacunga, Belisario Quevedo, Latacunga, Cotopaxi 050150, Ecuador; crrosoero1@espe.edu.ec (C.R.R.); pspespinel@espe.edu.ec (P.S.E.)

\* Correspondence: pvtuza@espe.edu.ec; Tel.: +593-32810206 (ext. 4303)

**Abstract:** In the present work, various objective functions were formulated and optimized using the mixed integer nonlinear programming and the generalized reduced gradient nonlinear method from the solver tool of Microsoft® Excel 2016, respectively. The  $\text{CH}_3\text{FO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{F}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_2\text{F}_2\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{F}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_4\text{F}_2$ , and the  $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2\text{O}$  molecules were found to meet structural feasibility constraints and physical properties from refrigerant molecules and have not previously been reported in the literature. These new refrigerants present global warming potential values similar to that from the R-134a and Freon 12 refrigerants and null ozone depletion potential. Moreover, these molecules are normally flammable, as similar as to R-134a refrigerant. The  $\text{CH}_3\text{FO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{F}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_2\text{F}_2\text{O}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2\text{O}$ , and  $\text{CH}_2\text{F}_2\text{O}$  show toxicity values similar to R-134a and Freon 12 refrigerants.

**Keywords:** refrigerant; ozone depletion potential; global warming potential; flammability; toxicity; molecular design





**ESPE**  
UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS  
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA



**Departamento de Ciencias de la Energía y Mecánica**

**Carrera de Petroquímica**

**“NEW REFRIGERANT MOLECULES FROM STRUCTURE OPTIMIZATION”.**

**AUTOR:** Rosero Hidalgo, Cristhian Raúl

**DIRECTOR:** Tuza Alvarado, Pablo Vinicio, D. Sc

