

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 577 608**

51 Int. Cl.:

C09K 5/04 (2006.01)

F25B 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.08.2010 E 10762992 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.05.2016 EP 2475737**

54 Título: **Procedimiento de transferencia de calor**

30 Prioridad:

11.09.2009 FR 0956246

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

15.07.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

RACHED, WISSAM

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 577 608 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

Procedimiento de transferencia de calor

La presente invención se refiere a la utilización de composiciones ternarias de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno como fluidos de transferencia de calor.

- 5 Los problemas planteados por las sustancias que empobrecen la capa de ozono atmosférico (ODP: ozone depletion potencial) se han tratado en Montreal donde se ha firmado el protocolo que impone una reducción de la producción y de la utilización de clorofluorocarbonos (CFC). Este protocolo ha sido objeto de enmiendas que han impuesto el abandono de los CFC y ha ampliado la reglamentación a otros productos, entre ellos los hidroclorofluorocarbonos (HCFC).
- 10 La industria de la refrigeración y de la producción de aire acondicionado ha invertido mucho en la sustitución de estos fluidos refrigerantes y por eso se han comercializado los hidrofluorocarbonos (HFC).
- Los (hidro)clorofluorocarbonos utilizados como agentes de expansión o disolventes se han sustituido también por HFC.
- 15 En la industria del automóvil, los sistemas de climatización de los vehículos comercializados en numerosos países han pasado de un fluido refrigerante con clorofluorocarbono (CFC-12) al del hidrofluorocarbono (1,1,1,2-tetrafluoroetano: HFC-134a), menos nocivo para la capa de ozono. Sin embargo, a la vista de los objetivos fijados por el protocolo de Kioto, el HFC-134a (GWP = 1300) se considera que tiene un poder de calentamiento elevado. La contribución al efecto invernadero de un fluido se cuantifica mediante un criterio, el GWP (Global Warming Potentials) que resume el poder de calentamiento tomando un valor de referencia de 1 para el dióxido de carbono.
- 20 Siendo el dióxido de carbono no tóxico, no inflamable y con muy bajo GWP, se ha propuesto como fluido refrigerante para los sistemas de climatización en sustitución del HFC-134a. Sin embargo, el empleo del dióxido de carbono presenta varios inconvenientes, principalmente relacionados con la presión muy elevada de su empleo como fluido refrigerante en los aparatos y tecnologías existentes.
- Por otra parte, la mezcla R-404A formada por 44% en peso de pentafluoroetano, 52% en peso de trifluoroetano y 4% en peso de HFC-134a se utiliza ampliamente como fluido de refrigeración de grandes superficies (supermercados) y en transportes frigoríficos. Esta mezcla tiene sin embargo un GWP de 3900. La mezcla R-407C, formada por 52% en peso de HFC-134a, 25% en peso de pentafluoroetano y 23% en peso de difluorometano, se utiliza como fluido de transferencia de calor en el aire acondicionado y en las bombas de calor. Esta mezcla tiene sin embargo un GWP de 1800.
- 25 El documento JP 4110388 describe la utilización de los hidrofluoropropenos de fórmula $C_3H_mF_n$, representando m, n un número entero comprendido entre 1 y 5 incluidos y $m + n = 6$, como fluidos de transferencia de calor, en particular el tetrafluoropropeno y el trifluoropropeno.
- El documento WO2004/037913 divulga la utilización de composiciones que comprenden al menos un fluoroalqueno que tiene tres o cuatro átomos de carbono, principalmente el pentafluoropropeno y el tetrafluoropropeno, preferentemente con un GWP como mucho de 150, como fluidos de transferencia de calor.
- 35 El documento WO 2005/105947 enseña la adición al tetrafluoropropeno, preferentemente el 1,3,3,3-tetrafluoropropeno, de un coagente de expansión, tales como el difluorometano, el pentafluoroetano, el tetrafluoroetano, el difluoroetano, el heptafluoropropano, el hexafluoropropano, el pentafluoropropano, el pentafluorobutano, el agua y el dióxido de carbono.
- 40 El documento WO 2006/094303 divulga una composición azeotrópica que contiene 7,4% en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf) y 92,6% en peso de difluorometano (HFC-32). Este documento divulga también una composición azeotrópica que contiene 91% en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y 9% en peso de difluoroetano (HFC-152a).
- 45 El documento US2008/314073 describe un sistema de transferencia de calor que comprende un compresor, un condensador, un regulador de presión y un evaporador y un dispositivo en el interior del bucle cerrado para medir la presión interna del sistema. Divulga además, un método de detección de fuga de las composiciones de transferencia de calor incluyendo, por ejemplo, fluoroolefinas en un sistema de transferencia de calor de bucle cerrado.
- El documento FR2182956 divulga un intercambiador de calor a contracorriente cruzada que comprende un tubo central provisto en cada uno de sus extremos de una brida y varios tubos del diámetro más pequeño enrollados en forma helicoidal sobre el tubo central y que terminan en aberturas de entrada o de paso de bridas.
- 50 El documento FR2256381 divulga un dispositivo de transmisión de calor que comprende un compresor, un condensador y un evaporador conectados en circuito cerrado en el que circula un fluido de transferencia de calor. Este documento describe que el dispositivo comprende además un intercambiador de calor y una válvula de reducción dispuestos en serie en la parte del circuito situado entre el condensador y el evaporador.

Un intercambiador de calor es un dispositivo que permite transferir la energía térmica de un fluido hacia otro, sin mezclarlos. El flujo térmico atraviesa la superficie de intercambio que separa los fluidos. Frecuentemente se utiliza este método para enfriar o calentar un líquido o un gas que es imposible de enfriar o calentar directamente.

5 En los sistemas de compresión, el intercambio térmico entre el fluido refrigerante y las fuentes de calor se efectúa por medio de los fluidos de transmisión térmica. Estos fluidos de transmisión térmica están en estado gaseoso (aire en el aire acondicionado y la refrigeración de expansión directa), líquido (agua en las bombas de calor domésticas, agua glicolada) o difásico.

Hay diferentes modos de transferencia:

- los dos fluidos se disponen paralelamente y van en el mismo sentido: modo de flujo paralelo (antimetódico);

10 - los dos fluidos se disponen paralelamente pero van sentido opuesto: modo contracorriente (metódico);

- los dos fluidos se posicionan perpendicularmente: modo de corriente cruzada. La corriente cruzada puede ser de tendencia en flujo paralelo o a contracorriente.

15 - uno de los dos fluidos da media vuelta en un conducto más ancho que atraviesa el segundo fluido. Esta configuración es comparable a un intercambiador de flujo paralelo en la mitad de la longitud, y para la otra mitad a un intercambiador a contracorriente: modo capilar.

La solicitante ha descubierto ahora que composiciones ternarias de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, 1,1-difluoroetano y difluorometano son particularmente interesantes como fluido de transferencia de calor en sistemas de refrigeración de compresión con intercambiadores que operan en modo contracorriente o en modo corriente cruzada con tendencia contracorriente.

20 Así, estas composiciones se pueden utilizar como fluido de transferencia de calor en las bombas de calor, eventualmente reversible, en el aire acondicionado, aire acondicionado industrial (documentación, sala de servidores), en la climatización móvil doméstica, en la refrigeración y congelación doméstica, en la refrigeración de baja y media temperatura y la refrigeración de los vehículos frigoríficos que emplean sistemas de compresión con intercambiadores en modo contracorriente o en modo corriente cruzada de tendencia contracorriente.

25 Estas composiciones tienen a la vez un ODP nulo y un GWP inferior al de los fluidos de transferencia de calor existentes como el R-404A o el R-407C.

30 Además de sus características de funcionamiento, (COP: coeficiente de rendimiento calorífico, definido como la potencia útil suministrada por el sistema sobre la potencia aportada o consumida por el sistema; y CAP: capacidad volumétrica (kJ/m^3)) son superiores a las de los fluidos de transferencia de calor existentes, como el R-404A o el R-407C.

Las composiciones utilizadas como fluido de transferencia de calor en la presente invención tienen una temperatura crítica superior a 93°C (la temperatura crítica del R-404A es de 72°C). Estas composiciones se pueden utilizar en las bombas de calor para proporcionar calor a temperaturas de hasta 65°C pero también a temperaturas más elevadas hasta 90°C (intervalo de temperaturas en el que el R-404A no se puede utilizar).

35 Las composiciones utilizadas como fluido de transferencia de calor en la presente invención tienen presiones en el condensador inferiores a las presiones del R-404A y tasas de compresión también inferiores. Estas composiciones pueden utilizar la misma tecnología de los compresores utilizada por el R-404A.

40 Las composiciones utilizadas como fluido de transferencia de calor en la presente invención tienen densidades de saturación de vapor inferiores a la densidad de saturación del vapor del R-404A. Las capacidades volumétricas dadas para estas composiciones son equivalentes o superiores a la capacidad volumétrica del R404A (entre 97 y 110%). Gracias a estas propiedades, estas composiciones funcionan con diámetros de canalizaciones inferiores y por lo tanto con menos pérdida de carga en las tuberías de vapor, lo que aumenta los rendimientos de las instalaciones.

45 La presente invención tiene por lo tanto como objetivo la utilización de las composiciones ternarias de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, 1,1-difluoroetano y difluorometano son particularmente interesantes como fluido de transferencia de calor en sistemas de refrigeración de compresión con intercambiadores que operan en modo contracorriente o en modo corriente cruzada de tendencia contracorriente.

50 Preferentemente, las composiciones utilizadas en la presente invención contienen esencialmente de 20 a 80% en peso del 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y de 15 a 40% en peso del difluorometano y de 5 a 40% en peso del 1,1-difluoroetano.

Ventajosamente, las composiciones utilizadas contienen esencialmente de 20 a 70% en peso del 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y de 20 a 40% en peso de difluorometano y de 10 a 40% en peso de difluoroetano.

Las composiciones particularmente preferidas contienen esencialmente de 35 a 70% en peso del 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, de 20 a 25% en peso de difluorometano y de 10 a 40% en peso de 1,1-difluoroetano.

Las composiciones utilizadas en la presente invención pueden ser estabilizadas. El estabilizante representa como mucho 5% en peso con respecto a la composición total.

- 5 Como estabilizantes, se pueden citar principalmente el nitrometano, el ácido ascórbico, el ácido tereftálico, los azoles tales como el tolutriazol o el benzotriazol, los compuestos fenólicos tales como el tocoferol, la hidroquinona, la t-butilhidroquinona, el 2,6-di-ter-butil-4-metilfenol, los epóxidos (alquilo eventualmente fluorado o perfluorado o alquenilo o aromático) tales como los n-butil glicidil éter, hexanodiol diglicidil éter, alil glicidil éter, butilfenil glicidil éter, los fosfitos, los fosfatos, los fosfonatos, los tioles y las lactonas.
- 10 Otro objetivo de la presente invención se refiere a un procedimiento de transferencia de calor en el que se utilizan composiciones ternarias de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, 1,1-difluoroetano y difluorometano son particularmente interesantes como fluido de transferencia de calor en sistemas de refrigeración de compresión con intercambiadores que operan en modo contracorriente o en modo corriente cruzada de tendencia contracorriente.

- 15 El procedimiento según la presente invención se puede llevar a cabo en presencia de lubricantes tales como el aceite mineral, alquilbenceno, el polialquilenglicol y el polivinil éter.

Las composiciones utilizadas en la presente invención convienen para reemplazar el R-404A en refrigeración y/o el R-407C en el aire acondicionado y bombas de calor en las instalaciones actuales.

Parte experimental

Herramientas de cálculo

- 20 La Ecuación RK-Soave se utiliza para el cálculo de 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 los cuerpos puros utilizados en las mezclas en cuestión y también los coeficientes de interacción para cada binario.

Los datos necesarios para cada cuerpo puro son:

- 25 Temperatura de ebullición, temperatura y presión crítica, la curva de presión en función de la temperatura a partir del punto de ebullición hasta el punto crítico, las densidades del líquido saturado y del vapor saturado en función de la temperatura.

HFC-32, HFC-152a:

- 30 Los datos de estos productos están publicados en el ASHRAE Handbook 2005 capítulo 20, y también están disponibles en Refprop (programa informático desarrollado por NIST para el cálculo de las propiedades de los fluidos refrigerantes).

HFO-1234yf:

- 35 Los datos de la curva temperatura-presión del HFO-1234yf se miden por el método estático. La temperatura y presión crítica se miden mediante un calorímetro C80 comercializado por Setaram. Las densidades, a saturación en función de la temperatura, se miden con la tecnología del densímetro de tubo vibrante desarrollado por los laboratorios de la Escuela de Minas de París.

Coeficiente de interacción de los binarios

La ecuación RK-Soave utiliza coeficientes de interacción binaria para representar el comportamiento de los productos en mezclas. 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 la celda estática analítica. La celda de equilibrio comprende un tubo de zafiro y está equipada con dos muestreadores ROLSITM electromagnéticos. Se sumerge en un baño criotermostático (HUBER HS40). Se emplea una agitación magnética impulsada por un campo giratorio de velocidad variable para acelerar el alcance de los equilibrios. El análisis de las muestras se realiza por cromatografía (HP5890 series II) en fase gaseosa usando un catarómetro (TCD).

- 45 HFC-32/HFO-1234yf, HFC-152a/HFO-1234yf:

Las medidas de equilibrio líquido-vapor del binario HFC-32/HFO-1234yf se realizan para las siguientes isotermas: -10°C, 30°C y 70°C.

Las medidas de equilibrio líquido-vapor del binario HFC-152a/HFO-1234yf se realizan para las siguientes isotermas: 10°C.

HFC-32/HFO-152a:

Los datos de equilibrio líquido-vapor para el binario HFC-152a/HFC-32 están disponibles en Refprop. Se utilizan dos isotermas (-20°C y 20°C) y dos isobaras (1 bar y 25 bares) para el cálculo de los coeficientes de interacción para este binario.

5 Sistema de compresión

Se considera un sistema de compresión equipado con un evaporador y condensador en contracorriente, un compresor de tornillo y un regulador de presión.

El sistema funciona con 15°C de sobrecalentamiento y 5°C de subenfriamiento. El intervalo de temperatura mínimo entre el fluido secundario y el fluido refrigerante se considera del orden de 5°C.

10 El rendimiento isentrópico de los compresores es función de la tasa de compresión. Este rendimiento se calcula según la siguiente ecuación:

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

15 Para un compresor de tornillo, las constantes a, b, c, d y e de la ecuación (1) del rendimiento isentrópico se calculan según los datos tipo publicados en el Handbook "Handbook of air conditioning and refrigeration, página 11.52". El %CAP es el porcentaje de la relación entre la capacidad volumétrica proporcionada para cada producto y la capacidad del R-404A.

El coeficiente de rendimiento calorífico (COP) se define como la potencia útil suministrada por el sistema sobre la potencia aportada o consumida por el sistema.

20 El coeficiente de rendimiento calorífico de Lorenz (COP_{Lorenz}) es un coeficiente de rendimiento calorífico de referencia. Es función de temperaturas y se utiliza para comparar las COP de los diferentes fluidos.

El coeficiente de rendimiento calorífico de Lorenz se define como sigue:

(Las temperaturas T son en K)

$$T_{media}^{condensador} = T_{entrada}^{condensador} - T_{salida}^{condensador} \quad (2)$$

$$25 \quad T_{media}^{evaporador} = T_{entrada}^{evaporador} - T_{salida}^{evaporador} \quad (3)$$

El COP de Lorenz en el caso del aire acondicionado y refrigeración:

$$COP \text{ Lorenz} = \frac{T_{media}^{evaporador}}{T_{media}^{condensador} - T_{media}^{evaporador}} \quad (4)$$

El COP de Lorenz en el caso de calefacción:

$$30 \quad COP \text{ Lorenz} = \frac{T_{media}^{condensador}}{T_{media}^{condensador} - T_{media}^{evaporador}} \quad (5)$$

Para cada composición, el coeficiente de rendimiento calorífico del ciclo de Lorenz se calcula en función de las temperaturas correspondientes.

El %COP/COP_{Lorenz} es la relación del COP del sistema con respecto al COP del ciclo de Lorenz correspondiente.

35 Resultados modo calefacción

En modo calefacción, el sistema de compresión funciona entre una temperatura de entrada del fluido refrigerante al evaporador de -5°C y una temperatura de entrada del fluido refrigerante al condensador de 50°C. El sistema proporciona calor a 45°C.

40 Los rendimientos de las composiciones según la invención en las condiciones de funcionamiento en modo calefacción se dan en la Tabla 1. Los valores de los constituyentes (HFO-1234yf, HFC-32, HFC-152a) para cada composición se dan en porcentaje en peso.

Tabla 1

			Temp. de salida evap. (°C)	Temp. de salida comp. (°C)	T de salida cond. (°C)	Evap P (bar)	Cond P (bar)	Relación (p/p)	Trayectoria	Rendimiento comp	% CAP	%COP/COPLorenz
	R404A		-5	77	50	5,2	23,0	4,4	0,38	79,7	100	57,7
HFO-1234yf	HFC-32	HFC-152a										
70	20	10	0	81	43	4,2	17,3	4,1	4,86	80,7	97	65,8
60	25	15	0	85	43	4,4	18,1	4,1	5,02	80,7	104	65,9
50	25	25	0	88	43	4,2	17,7	4,2	4,98	80,4	102	66,6
35	25	40	0	92	43	3,9	16,9	4,3	5,18	80,1	100	67,6

Resultados modo enfriamiento o aire acondicionado

5 En modo enfriamiento, el sistema de compresión funciona entre una temperatura de entrada del fluido refrigerante al evaporador de -5°C y una temperatura de entrada del fluido refrigerante al condensador de 50°C. El sistema proporciona frío a 0°C.

Los rendimientos de las composiciones según la invención en las condiciones de funcionamiento en modo enfriamiento se dan en la Tabla 2. Los valores de los constituyentes (HFO-1234yf, HFC-32, HFC-152a) para cada composición se dan en porcentaje en peso.

10 Tabla 2

			Temp. de salida evap. (°C)	Temp. de salida comp. (°C)	T de salida cond. (°C)	Evap P (bar)	Cond P (bar)	Relación (p/p)	Trayectoria	Rendimiento comp	% CAP	%COP/COPLorenz
	R404A		-5	77	50	5,2	23,0	4,4	0,38	79,7	100	47,9
HFO-1234yf	HFC-32	HFC-152a										
70	20	10	0	81	43	4,2	17,3	4,1	4,86	80,7	105	57,8
65	20	15	0	82	43	4,1	17,1	4,2	4,68	80,6	104	58,3
60	25	15	0	85	43	4,4	18,1	4,1	5,02	80,7	113	58,2
55	20	25	0	85	43	3,9	16,7	4,2	4,52	80,3	104	59,0
50	25	25	0	88	43	4,2	17,7	4,2	4,98	80,4	112	59,2
40	20	40	0	89	43	3,7	16,1	4,4	4,58	80,0	103	60,3
35	25	40	0	92	43	3,9	16,9	4,3	5,18	80,1	110	60,5

REIVINDICACIONES

1. Utilización de una composición ternaria de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, 1,1-difluoroetano y difluorometano como fluido de transferencia de calor en sistemas de refrigeración por compresión con intercambiadores que operan en modo contracorriente o en modo corriente cruzada con tendencia contracorriente.
- 5 2. Utilización según la reivindicación 1, caracterizada por que la composición ternaria contiene esencialmente de 20 a 80% en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y de 15 a 40% en peso de difluorometano y de 5 a 40% en peso de difluoroetano.
- 10 3. Utilización según la reivindicación 1, caracterizada por que la composición ternaria contiene esencialmente de 20 a 70% en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y de 20 a 40% en peso de difluorometano y de 10 a 40% en peso de difluoroetano.
4. Utilización según la reivindicación 1, caracterizada por que la composición contiene esencialmente de 35 a 70% en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y de 20 a 25% en peso de difluorometano y de 10 a 40% en peso de difluoroetano.
- 15 5. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que la composición está estabilizada.
6. Procedimiento de transferencia de calor en el que se utilizan composiciones ternarias de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, 1,1-difluoroetano y difluorometano como fluido de transferencia de calor en sistemas de refrigeración por compresión con intercambiadores que operan en modo contracorriente o en modo corriente cruzada con tendencia contracorriente.
- 20 7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que la composición contiene esencialmente de 35 a 70% en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y de 20 a 25% en peso de difluorometano y de 10 a 40% en peso de difluoroetano.
8. Procedimiento según la reivindicación 6 ó 7, caracterizado por que se realiza en presencia de un lubricante.