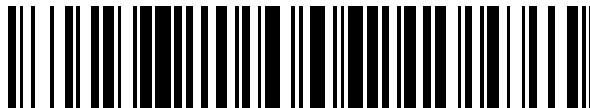


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 596 853**

51 Int. Cl.:

C09K 5/10 (2006.01)

C09K 5/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.05.2006 PCT/EP2006/062567**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.12.2006 WO06134015**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.05.2006 E 06763258 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.07.2016 EP 1893716**

54 Título: **Medios de trabajo novedosos para procesos de refrigeración**

30 Prioridad:

17.06.2005 DE 102005028451

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

12.01.2017

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**JORK, CARSTEN;
SEILER, MATTHIAS y
WEYERSHAUSEN, BERND**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 596 853 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

Medios de trabajo novedosos para procesos de refrigeración

5 La invención se refiere a medios de trabajo novedosos para procesos de refrigeración y describe en especial el empleo de sales orgánicas líquidas bajo condiciones normales, o bien a temperaturas $< 60^{\circ}\text{C}$, como aditivo o substancia de sorción para procesos de refrigeración. El empleo de las substancias empleadas o empleadas concomitantemente según la invención conduce a mejoras de las propiedades del medio de trabajo. Además, la invención comprende variantes de procedimiento novedosas para procesos de refrigeración con ventajas frente al estado de la técnica.

Estado de la técnica

10 En esta invención se entiende por procesos de refrigeración o máquinas refrigerantes bombas de calor, instalaciones refrigerantes de vapor de compresión, instalaciones refrigerantes de absorción, instalaciones refrigerantes de chorro de vapor, y otras máquinas refrigerantes de absorción, como máquinas refrigerantes de resorción y adsorción de modo de operación continuo y periódico, así como máquinas refrigerantes de difusión, como se describe en Vauck, W.R.A. y Müller, H.A., Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik, 10^a edición, Leipzig 1994, ISBN 3-342-00629-3 y en Lueger, Lexikon der Technik: tomo 16 Lexikon der Verfahrenstechnik, 4^a edición, Stuttgart 1970.

15 Generalmente, una máquina refrigerante o bomba de calor se basa en la circulación de un medio de trabajo (también denominado medio refrigerante), alimentándose, o bien descargándose calor a diferente nivel de presión. El principio básico se describe mediante un denominado proceso de Clausius-Rankine contrario, y por consiguiente constituye una inversión directa de un motor de calefacción. En este caso, el medio refrigerante pasa por los pasos de trabajo (a) compresión, (b) condensación, (c) descompresión y (d) evaporación.

20 En este caso se aumenta calor de un nivel de temperatura reducido a elevado. En este caso el objetivo es aumentar una cantidad de calor lo mayor posible a un nivel de temperatura más elevado, y descargarla en el mismo, con gasto en energía mecánica, eléctrica o térmica predeterminado. En este caso es posible realizar la modificación del nivel de temperatura o de presión mediante una única etapa o varias etapas.

25 La diferencia entre máquinas refrigerantes y bombas de calor resulta del nivel de temperatura utilizado. En bombas de calor se alimenta el calor producido (por regla general en el condensador) en un nivel de temperatura elevado, por ejemplo con fines de calefacción, mientras que en una máquina refrigerante se emplea el calor a alimentar (por regla general en el evaporador) con fines de refrigeración.

30 Las bombas de calor pueden ser realizadas también en forma de técnica de valor energético a alta temperatura, utilizándose el calor de condensación del vapor de agua contenido en gases de combustión por encima del punto de descongelación de gas de combustión. En este caso se absorbe una parte del vapor de agua en el gas de escape en un absorbedor por una disolución de lavado higroscópica (por ejemplo disolución de LiBr), y a continuación se descarga de nuevo en un desorbedor a una temperatura más elevada. Tanto el calor producido a partir de refrigeración y condensación del vapor de agua expulsado, como también el calor producido a partir de refrigeración de la disolución de lavado antes de recirculación en el absorbedor, se pueden utilizar en un nivel de temperatura elevado.

35 Instalaciones refrigerantes de vapor de compresión o máquinas refrigerantes de compresión llevan a cabo el proceso de circulación representado anteriormente, de modo característico, bajo empleo de compresores mecánicos. Estos comprimen el medio de enfriamiento que se presenta en forma de vapor o supercrítica al menos en parte.

40 Instalaciones refrigerantes de chorro de vapor poseen compresores de chorro de vapor en lugar de compresores mecánicos y agua empleada como medio refrigerante. A una presión de trabajo reducida, éstas evaporan una parte de agua y extraen el calor de evaporación del agua restante, que se puede emplear como portador de frío. Las instalaciones refrigerantes de chorro de vapor pueden ser realizadas también como procesos abiertos.

45 En máquinas refrigerantes de absorción, en el proceso de circulación presentado anteriormente se substituye de manera característica al menos una etapa de compresión mecánica de medio refrigerante en forma de vapor por una denominada compresión térmica (compresión alternativa). Esta está constituida por la absorción de medio refrigerante en forma de vapor en un medio absorbente, la compresión de la mezcla de substancias líquida resultante y una alimentación de calor que sigue para la evacuación del medio refrigerante en un nivel de presión elevado.

Existen diferentes realizaciones de máquinas refrigerantes de absorción y bombas de calor, como se describe en Lueger, Lexikon der Technik: tomo 16 Lexikon der Verfahrenstechnik, 4ª edición, Stuttgart 1970, y en las contribuciones sinópticas de Ziegler, F., Int. J. Therm. Sci. 38 (1999) 191-208, Wongsuwan, W. et al., Applied Thermal Engineering 21 (2001) 1489-1519 y Cheung, K. et al., International Journal of Refrigeration 19 (1996) 473-481. Todas las máquinas refrigerantes de absorción se basan en el empleo de un denominado medio de trabajo constituido por un medio refrigerante y una sustancia de sorción (también llamado a absorbente o líquido de absorción). La sustancia de sorción debe ser líquida en máquinas refrigerantes de sorción de funcionamiento continuo, siendo dependiente la concentración del medio refrigerante en el líquido de absorción del poder de absorción, la presión y la temperatura. Dentro del intervalo de presión y temperatura que deben recorrer el medio refrigerante y la sustancia de sorción en máquinas refrigerantes de sorción, ambas sustancias deben ser miscibles, no pudiendo formar las mismas un azeótropo. Al medio de trabajo se pueden añadir también uno o varios aditivos con el objetivo de mejorar el poder de absorción, la capacidad térmica o la transferencia de calor, así como reducir la temperatura de solidificación del medio de trabajo y fenómenos de descomposición. El medio de trabajo ideal según Lueger, Lexikon der Technik: tomo 16 Lexikon der Verfahrenstechnik, 4ª edición, Stuttgart 1970, se compone de un medio refrigerante con curva de presión de vapor plana, y por consiguiente diferencias de presión reducidas en la instalación, calor de evaporación elevado y una sustancia de sorción con presión de vapor lo más reducida posible, bajas temperaturas de solidificación, capacidad térmica específica reducida, así como una baja entalpía de mezcla. Además, un medio de trabajo ventajoso debía ser estable desde el punto de vista químico y térmico, no tóxico, no combustible, no nocivo para el medio ambiente, y no corrosivo. Como se describe en Lueger, Lexikon der Technik: tomo 16 Lexikon der Verfahrenstechnik, 4ª edición, Stuttgart 1970, los medios de trabajo más importantes aplicados en la práctica se componen de (a) amoníaco como medio refrigerante y agua como sustancia de sorción, o (b) agua como medio refrigerante y ácido sulfúrico o una disolución acuosa de bromuro de litio o una disolución acuosa de cloruro de litio como sustancia de sorción, o (c) metilamina o dietilamina o etilamina como medio refrigerante y agua como sustancia de sorción, o (d) hidrocarburos, como etano o propano como medio refrigerante e hidrocarburos de punto de ebullición más elevado como sustancia de sorción. El grupo de trabajo de Nezu [Nezu, Y.; Hisada, N.; Ishiyama, T.; Watanabe, K. Thermodynamic properties of working-fluid pairs with R-134a for absorption refrigeration system. Natural Working Fluids 2002, IIR Gustav Lorentzen Conference, 5th, Guangzhou, China, Sept. 17-20, 2002 (2002), 446-453. CODEN: 69EZUG CAN 140:113462 AN 2004:79935 CAPLUS] ha propuesto N,N-dimetilformamida o N,N-dimetilacetamida como sustancia de sorción para el empleo de (e) hidrocarburos halogenados, como por ejemplo R134a (CF₃-CH₂-F), como medio refrigerante. Kim, K.-S. et al., presentan en sus contribuciones (1) "Ionic Liquids as new working fluids for use in absorption heat pumps or chillers" (fifteenth symposium on thermophysical properties, Boulder, CO, USA, June 22-27, 2003) y (2) "Refractive index and heat capacity of 1-butyl-3-methylimidazolium bromide and 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and vapor pressure of binary systems for 1-butyl-3-methylimidazolium bromide + trifluoroethanol and 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate + trifluoroethanol" Fluid Phase Equilibria 218 (2004) 215-220, medios de trabajo con (f) 2,2,2-trifluoroetanol como medio refrigerante y tetrafluoroborato de 1-butil-3-metil-imidazolio o bromuro de 1-butil-3-metil-imidazolio como sustancia de sorción. El documento WO 2005/113702 A1 cita medios de trabajo que contienen como medio refrigerante agua o amoníaco y como sustancia de sorción determinadas sales de acetato de alquilimidazolio y sales de metilsulfato de alquilimidazolio.

En el ámbito de esta invención, se entiende por medio de trabajo el número máximo de componentes de sistema que se presenta en al menos un punto del proceso de refrigeración. Por consiguiente, en instalaciones refrigerantes de absorción, el medio de trabajo es una mezcla constituida por sustancia de sorción y medio refrigerante, y en caso dado adiciones de aditivos. En instalaciones refrigerantes o instalaciones de bomba de calefacción, en el ámbito de esta invención se debe entender por medio de trabajo cualquier mezcla que se comprime en el compresor.

Para la mejora de las propiedades de un medio de trabajo se pueden añadir aditivos, como se describe de manera ejemplar en Kim, J.-S. et al., Applied Thermal Engineering 19 (1999) 217-225 o Glebov, D. und Setterwall, F., International Journal of Refrigeration 25 (2002) 538-545 o Ziegler, F. und Grossman, G., International Journal of Refrigeration 19 (1996) 301-309.

Kim, J.-S. et al., Applied Thermal Engineering 19 (1999) 217-225 und Chua, H.T. et al., International Journal of Refrigeration 23 (2000) 412-429, así como Yoon, J.-I. y O.-K. Kwon, Energy 24 (1999) 795-809, proponen, a modo de ejemplo como aditivo al medio de trabajo indicado anteriormente para máquinas refrigerantes de absorción LiBr + H₂O las siguientes sustancias: (a) H₂N(CH₂)₂OH, (b) HO(CH₂)₃OH o (c) (HOCH₂)₂NH.

Los inconvenientes del estado de la técnica consisten en que los medios de trabajo conocidos muestran un comportamiento de absorción limitado, o contienen sustancias que poseen una temperatura de cristalización demasiado elevada, presentan un potencial de peligro elevado (ocasionado por toxicidad o inflamabilidad), poseen propiedades contaminantes (a modo de ejemplo debido a deterioro de la capa de ozono, o debido a un gran potencial de invernadero), son corrosivos o poseen una presión de vapor muy elevada. Frecuentemente, los medios de trabajo en máquinas refrigerantes de absorción se separan tras la compresión en medio refrigerante y sustancia de sorción solo de manera muy incompleta, ya que las sustancias de sorción de punto de ebullición elevado

convencionales (por ejemplo bromuro de litio) en cristalizan en estado concentrado. Substancias de sorción de bajo punto de fusión (como por ejemplo N,N-dimetilformamida) poseen generalmente una volatilidad significativa, que conduce a una impurificación del medio refrigerante en el caso de concentración fuerte de la substancia de sorción, debido a lo cual se hace necesaria la instalación de aparatos de separación adicionales tras el eyector. No obstante, la recirculación de substancias de sorción insuficientemente concentradas del eyector de vuelta al absorbedor es desfavorable, ya que las substancias de sorción, por consiguiente, pueden absorber solo cantidades correspondientemente reducidas de medio refrigerante, y por consiguiente se producen corrientes de circulación indeseablemente grandes, así como desfavorables desde el punto de vista energético.

Era tarea de la presente invención encontrar un medio de trabajo que fuera apropiado para empleo en procesos de refrigeración y/o máquinas refrigerantes, en especial en bombas de calefacción de absorción, máquinas refrigeradoras de absorción, máquinas refrigerantes de chorro de vapor, máquinas refrigerantes de compresión y/o transformadores de calor, y que no presentara al menos uno de los citados inconvenientes, preferentemente la mayor parte posible de los citados inconvenientes.

El objetivo era además encontrar un medio de sorción que presentara una presión de vapor suficientemente reducida para evitar en lo posible problemas en la separación de substancias, que fuera estable a las temperaturas a esperar, que fuera lo más miscible posible con el medio refrigerante, como por ejemplo agua, amoníaco o trifluoretanol, y que pudiera absorber al mismo de modo apropiado.

Además es ventajoso encontrar un medio de sorción que sea lo más líquido posible en el intervalo de temperaturas observado en total, para evitar problemas de cristalización y poder extraer y utilizar en lo posible el medio refrigerante total presente en el medio de sorción, como por ejemplo agua, amoníaco o trifluoretanol.

Estos problemas, así como otros que no se citan de manera explícita, pero que se pueden deducir naturalmente de los contextos aquí discutidos, o resultan obligatoriamente de éstos, se solucionan mediante el medio de trabajo descrito en la reivindicación 1. En las reivindicaciones subordinadas dependientes en la reivindicación 1 se protegen modificaciones convenientes de este medio de trabajo. Las demás reivindicaciones describen campos de aplicación del medio de trabajo según la invención especialmente apropiados.

Al contener un medio de trabajo para procesos de refrigeración y/o máquinas refrigerantes, en especial bombas de calefacción de absorción, máquinas refrigerantes de absorción, máquinas refrigerantes de chorro de vapor, máquinas refrigerantes de compresión, bombas de calor y/o transformadores de calor, al menos un medio refrigerante y al menos una substancia de sorción, conteniendo la substancia de sorción al menos una sal orgánica no volátil líquida bajo condiciones normales, o una mezcla de sales orgánicas, con la condición de que ésta sea líquida bajo condiciones normales, y poseyendo la sal o la mezcla una estabilidad térmica mayor que 150°C y una viscosidad según DIN 53 019 a 20°C en un intervalo de 1 a 15 000 mPa.s, y siendo seleccionado el anion de la sal orgánica a partir de hidróxido, dicianidamida, cloruro, fosfato, polieterfosfatos, sulfonatos de alquilo, sulfatos de alquilo y carboxilatos de alquilo, y siendo exceptuados medios de trabajo que contienen como substancia de sorción metilsulfato de 1-etil-3-metilimidazolio, acetato de 1-etil-3-metilimidazolio, metilsulfato de 1-(1-butil)3-metilimidazolio, acetato de 1-(1-butil)3-metilimidazolio, metilsulfato de 1-(1-dodecil)3-metilimidazolio, metilsulfato de 1-(1-tetradecil)3-metilimidazolio o metilsulfato de 1-(1-hexadecil)3-metilimidazolio, se consigue de modo no previsible sin más

- indicar un medio de trabajo altamente eficiente que presente especialmente un comportamiento de absorción mejorado en procesos de refrigeración y/o máquinas refrigerantes, entre otras en bombas de calefacción de absorción, máquinas refrigerantes de absorción, máquinas refrigerantes de chorro de vapor, máquinas refrigerantes de compresión y/o transformadores de calor,
- poner a disposición un medio de trabajo no tóxico, no explosivo,
- hacer accesible un medio de trabajo con una estabilidad química relativamente elevada,
- reducir la volatilidad del medio de sorción y con ello el potencial de peligro, así como el gasto de separación,
- reducir la demanda energética,
- cargar menos el medio ambiente y/o
- evitar los problemas de cristalización o corrosión conocidos por el estado de la técnica.

En especial se descubrió que, bajo empleo de líquidos iónicos, se puede reducir claramente la presión parcial de medios refrigerantes, en especial de agua, habiéndose mostrado muy especialmente conveniente el empleo de cloruro de dietilpolipropoximetilamonio, metilsulfonato de bis(2-hidroxiethyl)dimetilamonio y/o metanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazolio, ya que posibilita una reducción en el factor $\geq 4,7$.

Los medios de absorción del estado de la técnica cristalizan en concentraciones de absorbente elevadas ($W_{\text{absorbente}} > 80\%$ en masa), o muestran una reducción de presión parcial de medio refrigerante claramente menor (factor $< 4,7$).

5 Según la publicación F. Hillerns; Thermophysikalische Eigenschaften und Korrosionsverhalten von Kälteträgern; Die Kälte & Klimatechnik (octubre 1999) 110-114, capacidades térmicas volumétricas más elevadas (capacidad térmica c_p – Densidad ρ) conducen a mayores cantidades de calor transferibles y, por consiguiente, a instalaciones más compactas, así como a costes de inversión más reducidos. La reducción de la viscosidad dinámica (η) determina de manera decisiva el comportamiento de circulación y la pérdida de presión dentro de los portadores de calor y conductos de la instalación. Cuanto menor es la viscosidad del fluido, tanto más reducida es la potencia de bomba necesaria para el mantenimiento de la forma de circulación turbulenta, que es necesaria para una transferencia de calor en los portadores de calor.

10 El medio de trabajo según la invención contiene al menos un medio refrigerante. Medios refrigerantes especialmente apropiados para los fines de la presente invención son aquellas sustancias que absorben calor en un sistema generador de frío mediante evaporación a baja temperatura y presión reducida, y emiten calor mediante licuefacción a temperatura más elevada y presión más elevada. Se especifican más detalladamente en la norma DIN 8962 de agosto de 1968 („medio refrigerante“).

15 El medio refrigerante presenta convenientemente una entalpía de evaporación ≥ 300 kJ/kg, de modo especialmente preferente ≥ 350 kJ/kg.

20 Los mejores resultados se consiguen con agua, metanol, amoníaco, trifluoretanol, preferentemente hidrocarburos lineales, en especial etano y propano, alquilaminas, en especial metilamina, dimetilamina y etilamina, y medios refrigerantes halogenados, como por ejemplo difluoretano, trifluoretano, tetrafluoretano y pentafluoretano. En este caso se han mostrado muy especialmente eficaces medios refrigerantes con una solubilidad en agua de al menos 1,0 g, preferentemente al menos 5,0 g, de modo especialmente preferente al menos 10,0 g, en especial al menos 20,0 g, referido respectivamente a 100,0 g de agua, medido a 25°C, y sobre todo agua, trifluoretanol y/o amoníaco.

En el ámbito de otra forma especialmente preferente de ejecución de la presente invención se emplean alcanos, en especial etano y/o propano como medios refrigerantes.

25 Los medios refrigerantes se pueden emplear por separado, o también como mezcla de dos o más de los componentes citados anteriormente.

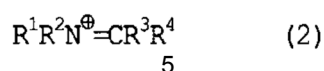
El medio de trabajo según la invención contiene además al menos una sustancia de sorción. Sustancias de sorción son las sales orgánicas líquidas o mezclas de sales caracterizadas más detalladamente a continuación, líquidas bajo condiciones normales.

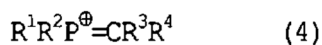
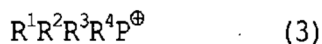
30 Bajo el concepto „sales orgánicas líquidas“ se entiende sales orgánicas que se presentan en estado de agregación líquido en condiciones normales (20°C, 1013 mbar). La definición debe comprender también mezclas de sales sólidas y sales orgánicas líquidas, que son líquidas en condiciones normales.

35 Las sales orgánicas líquidas se distinguen generalmente por propiedades convenientes, en especial respecto a un empleo potencial como disolvente, y valen como nueva clase de disolventes y sustancias auxiliares selectivas. Sales orgánicas líquidas poseen una presión de vapor extremadamente reducida bajo condiciones moderadas, con viscosidades de disolución relativamente reducidas al mismo tiempo, de modo que, en el caso de empleo como sustancia de sorción en máquinas refrigerantes de sorción, se pueden concentrar en gran medida en el eyector, y en el medio refrigerante se pueden identificar trazas reducidas, o no se pueden identificar trazas de sales orgánicas líquidas. Además, debido a su pluralidad combinatoria, que resulta de la variación de aniones y cationes, las sales orgánicas líquidas constituyen un concepto de medio de sorción especialmente flexible, que se puede adaptar exactamente a las tareas técnicas a solucionar mediante selección de combinaciones y concentraciones apropiadas.

45 Sales orgánicas líquidas en condiciones normales están constituidas en la mayor parte de los casos por aniones, como por ejemplo hidróxido, halogenuros, carboxilatos, fosfatos, tiocianato, isotiocianato, dicianamida, sulfato, sulfatos de alquilo, sulfonatos, sulfonatos de alquilo, tetrafluorborato, hexafluorofosfato, o también bis(trifluorometilsulfonil)imida, combinados, por ejemplo, con cationes amonio, fosfonio, piridinio o imidazolio substituidas, representando los aniones y cationes citados anteriormente una pequeña selección del gran número de posibles aniones y cationes, y no debiéndose pretender exhaustividad o incluso debiéndose predeterminar una limitación con ello.

Las sales orgánicas empleadas preferentemente como sustancia de sorción, que son líquidas idealmente en condiciones normales, están constituidas por al menos un catión de las fórmulas generales:





5 en las que

10 R^1, R^2, R^3, R^4 son iguales o diferentes y significan hidrógeno, un resto hidrocarburo alifático lineal o ramificado, que contiene dobles enlaces en caso dado, con 1 a 30 átomos de carbono, un resto hidrocarburo cicloalifático que contiene dobles enlaces en caso dado, con 5 a 40 átomos de carbono, un resto hidrocarburo aromático con 6 a 40 átomos de carbono, un resto alquilarilo con 7 a 40 átomos de carbono, un resto hidrocarburo alifático interrumpido por uno o varios heteroátomos (oxígeno, NH, NR' con R' igual a un resto C_{1-} a C_{30-} alquilo que contiene dobles enlaces en caso dado, en especial CH_3), lineal o ramificado, que contiene dobles enlaces en caso dado, con 2 a 30 átomos de carbono, un resto hidrocarburo alifático interrumpido por una o varias funcionalidades del grupo -O-C(O)-, -N(CH₃)-S(O₂)-, lineal o ramificado, que contiene dobles enlaces en caso dado, con 2 a 30 átomos de carbono, un resto hidrocarburo funcionalizado en posición terminal con OH, OR', NH₂, N(H)R', N(R')₂ (con R' igual a un resto C_{1-} a C_{30-} alquilo que contiene dobles enlaces en caso dado), lineal o ramificado, que contiene dobles enlaces en caso dado, alifático o cicloalifático con 1 a 30 átomos de carbono, o un poliéter de estructura en bloques o estadística según $-(R^5-O)_n-R^6$,

20 siendo

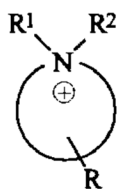
R^5 un resto hidrocarburo que contiene 2 a 4 átomos de carbono, lineal o ramificado,

n 1 a 100, preferentemente 2 a 60, y significando

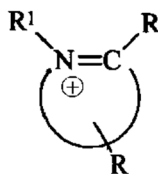
25 R^6 hidrógeno, un resto hidrocarburo lineal o ramificado que contiene dobles enlaces en caso dado, alifático, con 1 a 30 átomos de carbono, un resto hidrocarburo cicloalifático que contiene dobles enlaces en caso dado, con 5 a 40 átomos de carbono, un resto hidrocarburo aromático con 6 a 40 átomos de carbono, un resto alquilarilo con 7 a 40 átomos de carbono, o un resto -C(O)-R⁷ con

30 R^7 igual a un resto hidrocarburo lineal o ramificado, que contiene endobles enlaces en caso dado, alifático, con 1 a 30 átomos de carbono, un resto hidrocarburo cicloalifático que contiene dobles enlaces en caso dado, con 5 a 40 átomos de carbono, un resto hidrocarburo aromático con 6 a 40 átomos de carbono, un resto alquilarilo con 7 a 40 átomos de carbono.

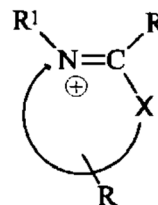
35 Como cationes entran en consideración además iones que se derivan de compuestos saturados o insaturados cíclicos, así como de compuestos aromáticos, respectivamente con al menos un átomo de nitrógeno trienlazante en un anillo heterocíclico de 4 a 10, preferentemente 5 a 6 eslabones, que puede estar substituido en caso dado. Tales cationes se pueden simplificar (es decir, sin indicación exacta de posición y número de dobles enlaces en la molécula) mediante las siguientes fórmulas generales (5), (6) y (7), pudiendo contener los anillos heterocíclicos, en caso dado, también varios heteroátomos.



(5)



(6)



(7)

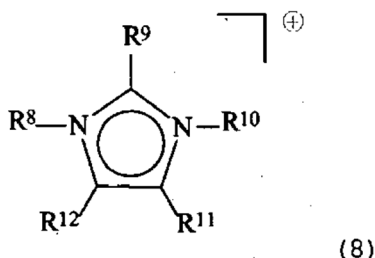
R^1 y R^2 poseen en este caso el significado citado anteriormente,

40 R es un hidrógeno, un resto hidrocarburo lineal o ramificado, que contiene dobles enlaces en caso dado, alifático, con 1 a 30 átomos de carbono, un resto hidrocarburo cicloalifático, que contiene dobles enlaces en caso dado, con 5 a 40 átomos de carbono, un resto hidrocarburo aromático con 6 a 40 átomos de carbono, o un resto alquilarilo con 7 a 40 átomos de carbono, y

X es un átomo de oxígeno, un átomo de azufre o un átomo de nitrógeno sustituido (X = O, S, NR').

Son ejemplos de compuestos de nitrógeno cíclicos del tipo citado anteriormente pirrolidina, dihidropirrol, pirrol, imidazolina, oxazonina, oxazol, tiazolina, tiazol, isoxazol, isotiazol, indol, carbazol, piperidina, piridina, las picolinas y lutidinas isómeras, quinolina e iso-quinolina. Los compuestos de nitrógeno cíclicos de las fórmulas generales (5), (6) y (7) pueden no estar sustituidos (R = H), estar sustituidos una o varias veces por el resto R, pudiendo ser diferentes los restos R aislados en el caso de una polisustitución por R. Como cationes entran en consideración además iones que se derivan de compuestos saturados acíclicos, saturados o insaturados cíclicos, así como de compuestos aromáticos respectivamente con más de un átomo de nitrógeno trienlazante en un anillo heterocíclico de 4 a 10, preferentemente 5 a 6 eslabones. Estos compuestos pueden estar sustituidos tanto en los átomos de carbono, como también en los átomos de nitrógeno. Además pueden estar condensados a través de anillos de benceno y/o anillos de ciclohexano, en caso dado sustituidos, bajo formación de estructuras de varios núcleos. Son ejemplos de tales compuestos pirazol, 3,5-dimetilpirazol, imidazol, bencimidazol, N-metilimidazol, dihidropirazol, pirazolidina, piridazina, pirimidina, pirazina, piridazina, 2,3-, 2,5- y 2,6-dimetilpirazina, cimolina, ftalazina, quinazolina, fenacina y piperazina. En especial cationes derivados de imidazol y sus derivados de alquilo y fenilo de la fórmula general (8) se han mostrado eficaces como componente de líquido iónico.

Como cationes entran además en consideración iones que contienen dos átomos de nitrógeno y se representan mediante la fórmula general (8)



en las que

$R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}$ son iguales o diferentes y significan hidrógeno, un resto hidrocarburo lineal o ramificado, que contiene dobles enlaces en caso dado, con 1 a 30 átomos de carbono, un resto hidrocarburo cicloalifático, que contiene dobles enlaces en caso dado, con 5 a 40 átomos de carbono, un resto hidrocarburo aromático con 6 a 40 átomos de carbono, un resto alquilarilo con 7 a 40 átomos de carbono, un resto hidrocarburo interrumpido por uno o varios heteroátomos (oxígeno, NH, NR' con R' igual a un resto C_1 - a C_{30} -alquilo que contiene dobles enlaces en caso dado), lineal o ramificado, que contiene dobles enlaces en caso dado, alifático, con 1 a 30 átomos de carbono, un resto hidrocarburo interrumpido por una o varias funcionalidades seleccionadas a partir del grupo $-O-C(O)-$, $-(O)C-O-$, $-NH-C(O)-$, $-(O)C-NH-$, $-(CH_3)N-C(O)-$, $-(O)C-N(CH_3)-$, $-S(O_2)-O-$, $-O-S(O_2)-$, $-S(O_2)-NH-$, $-NH-S(O_2)-$, $-S(O_2)-N(CH_3)-$, $-N(CH_3)-S(O_2)-$, lineal o ramificado, que contiene dobles enlaces en caso dado, alifático, con 1 a 30 átomos de carbono, un resto hidrocarburo funcionalizado en posición terminal con OH, OR', NH₂, N(H)R', N(R')₂, con R' igual a un resto C_1 - a C_{30} -alquilo, que contiene dobles enlaces en caso dado, lineal o ramificado, que contiene dobles enlaces en caso dado, alifático o cicloalifático, con 1 a 30 átomos de carbono, o un poliéter de estructura en bloques o estadística, constituido por $-(R^5-O)_n-R^6$,

siendo

R^5 un resto hidrocarburo que contiene 2 a 4 átomos de carbono, lineal o ramificado,

n 1 a 100, y

R^6 hidrógeno, un resto hidrocarburo lineal o ramificado, que contiene dobles enlaces en caso dado, alifático, con 1 a 30 átomos de carbono, un resto hidrocarburo cicloalifático, que contiene dobles enlaces en caso dado, con 5 a 40 átomos de carbono, un resto hidrocarburo aromático con 6 a 40 átomos de carbono, un resto alquilarilo con 7 a 40 átomos de carbono, o un resto $-C(O)-R^7$ con

R^7 igual a un resto hidrocarburo lineal o ramificado, que contiene dobles enlaces en caso dado, alifático, con 1 a 30 átomos de carbono, un resto hidrocarburo, que contiene dobles enlaces en caso dado, cicloalifático, con 5 a 40 átomos de carbono, un resto hidrocarburo

aromático con 6 a 40 átomos de carbono, un resto alquilarilo con 7 a 40 átomos de carbono.

Las sales orgánicas líquidas empleadas preferentemente según la invención están constituidas por al menos uno de los cationes citados anteriormente, en combinación con al menos uno de los aniones a continuación.

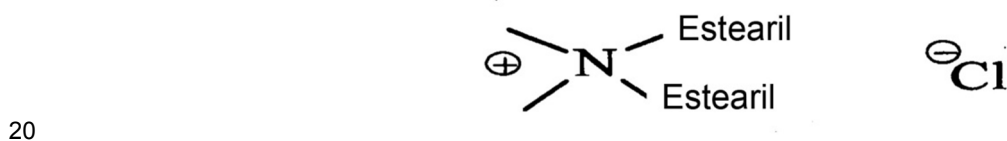
- 5 Los aniones se seleccionan según la invención a partir del grupo de compuestos hidróxido (OH⁻), dicianamida, cloruro, fosfato, polieterfosfato, sulfonatos de alquilo, sulfatos de alquilo, carboxilatos de alquilo, en especial acetato.

- 10 Por lo demás, las sales orgánicas empleadas según la invención como sustancia de sorción presentan una viscosidad según DIN 53 019 a 20 °C en un intervalo de 1 a 15.000 mPa.s, preferentemente de 2 a 10.000 mPa.s, de modo especialmente preferente en un intervalo de 5 a 5.000 mPa.s, y además preferentemente en un intervalo de 10 a 3.000 mPa.s. Además es preferente que las sales orgánicas sean líquidas a una temperatura de 50°C y presenten una viscosidad de menos de 3.000 mPa.s, de modo especialmente preferente de menos de 2.000 mPa.s, y además preferentemente de menos de 1.000 mPa.s.

- 15 Las sales orgánicas descritas anteriormente se pueden emplear por separado o como mezcla de al menos dos sales orgánicas diferentes. Otras sales orgánicas líquidas preferentes según la invención, así como procedimientos para su obtención, se describen en Angewandte Chemie, 2000, 112, páginas 3926-3945. La manifestación de este párrafo se introduce en este caso como referencia, y es válida como parte de la manifestación de la presente invención.

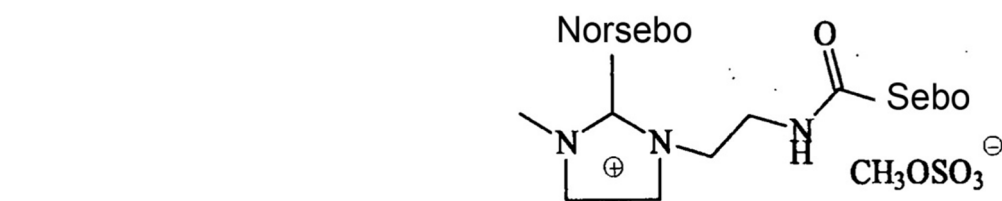
Medios de sorción especialmente preferentes para los fines de la presente invención comprenden:

cloruro de diestearil-dimetilamonio



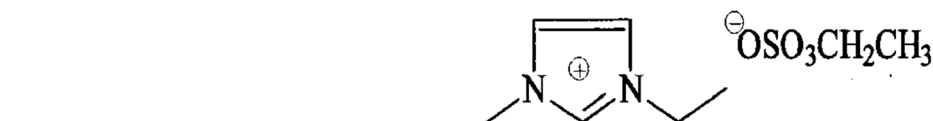
que está disponible, por ejemplo, bajo la denominación Tego® IL DS de AG,

metilsulfato de 1-metil-2-norseboalquil-3-seboamidoetilimidazolio,



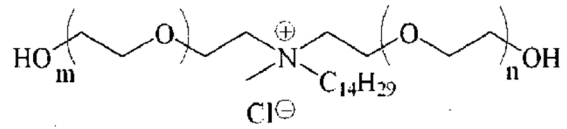
que está disponible, por ejemplo, bajo la denominación Tego® IL M90 de Degussa AG,

etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazolio,

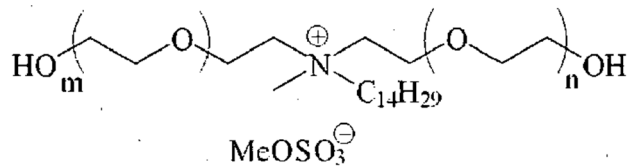


que está disponible, por ejemplo, bajo la denominación Tego® IL IMES de Degussa AG,

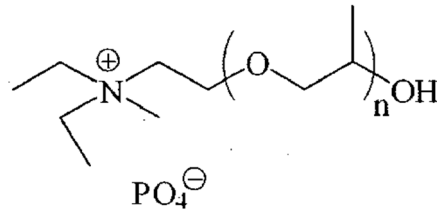
cloruro de cocodietanolamonio etoxilado,



- 5 que está disponible, por ejemplo, bajo la denominación Tego® IL K5 de Degussa AG, cocoamina etoxilada, cuaternizada con sulfato de dimetilo,

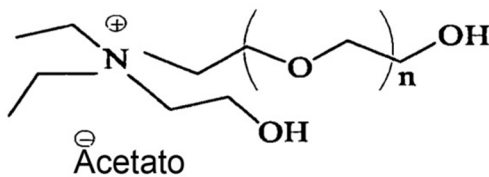


- 10 que está disponible, por ejemplo, bajo la denominación Tego® IL K5MS de Degussa AG, fosfato de dietil-polipropoxi-hidroxietilamonio,



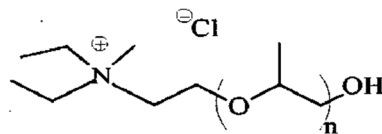
que está disponible, por ejemplo, bajo la denominación Tego® IL P51P de Degussa AG,

- 15 acetato de dietil-polipropoxi-hidroxietilamonio,



que está disponible, por ejemplo, bajo la denominación Tego® IL P54A de Degussa AG,

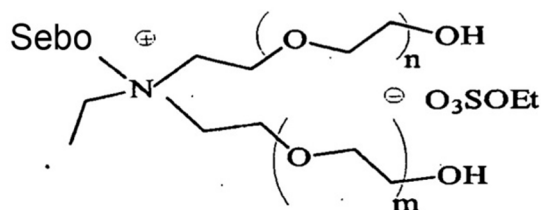
cloruro de dietil-polipropoxi-metilamonio,



- 20

que está disponible, por ejemplo, bajo la denominación Tego® IL P9 de Degussa AG,

amina de sebo etoxilada, cuaternizada con sulfato de dietilo,



que está disponible, por ejemplo, bajo la denominación Tego® IL T16ES de Degussa AG.

- 5 En las anteriores fórmulas, m y n significan en cada caso números en el intervalo de 1 a 300, preferentemente en el intervalo de 1 a 200, de modo especialmente preferente en el intervalo de 1 a 100.

Otras sustancias de sorción especialmente preferentes comprenden:

cloruro de bis(2-hidroxietil)-dimetilamonio, cuya síntesis se describe en P. Wasserscheid, T. Welton Ionic Liquids in Synthesis Wiley-VCH ISBN 3-527-30515-7,

- 10 metilsulfonato de bis(2-hidroxietil)-dimetilamonio, cuya síntesis se describe en P. Wasserscheid, T. Welton Ionic Liquids in Synthesis Wiley-VCH ISBN 3-527-30515-7,

cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio (CAS#: 79917-90-1), que se puede obtener, por ejemplo, bajo la denominación Basonic® ST 70 de BASF AG,

cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio (CAS#: 65039-09-0),

- 15 acetato de 1-etil-3-metilimidazolio (CAS#: 143314-17-4),

acetato de N-metilpirrolinio, cuya síntesis se describe en P. Wasserscheid, T. Welton Ionic Liquids in Synthesis Wiley-VCH ISBN 3-527-30515-7,

cloruro de N-metilpirrolinio, cuya síntesis se describe en P. Wasserscheid, T. Welton Ionic Liquids in Synthesis Wiley-VCH ISBN 3-527-30515-7,

- 20 cloruro de 1-butil-4-metilpiridinio, cuya síntesis se describe en P. Wasserscheid, T. Welton Ionic Liquids in Synthesis Wiley-VCH ISBN 3-527-30515-7,

dimetilfosfato de 1,3-dimetilimidazolio, que se puede obtener, por ejemplo, bajo la denominación ECOENG1111P® de Solvent Innovation GmbH,

etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazolio (CAS#: 342573-75-5),

- 25 metilsulfonato de 1-etil-3-metilimidazolio (CAS#: 342789-815),

hidróxido de 1-etil-3-metilimidazolio, cuya síntesis se puede llevar a cabo sobre las bases descritas en P. Wasserscheid, T. Welton Ionic Liquids in Synthesis Wiley-VCH ISBN 3-527-30515-7.

Otro grupo de sustancias de sorción especialmente convenientes comprende:

metanosulfonato de 1-butil-3-metilimidazolio (CAS#: 342789-81-5),

- 30 que se puede obtener, por ejemplo, bajo la denominación Basonic® ST 78 de BASF AG,

metilsulfato de metil-tri-n-butilamonio (CAS#: 13106-24-6), que se puede obtener, por ejemplo, bajo la denominación Basonic® ST 62 de BASF AG,

- metilsulfato de 1,2,4-trimetilpirazolio, que se puede obtener, por ejemplo, bajo la denominación Basonic® ST 33 de BASF AG,
- metilsulfato de 1-etil-2,3-di-metilimidazolio (CAS#: 516474-08-01), que se puede obtener, por ejemplo, bajo la denominación Basonic® ST 67 de BASF AG,
- 5 metilsulfato de 1,2,3-trimetil-imidazolio (CAS#: 65086-12-6), que se puede obtener, por ejemplo, bajo la denominación Basonic® ST 99 de BASF AG,
- cloruro de metilimidazolio (CAS#: 35487-17-3), que se puede obtener, por ejemplo, bajo la denominación Basonic® AC 75 de BASF AG,
- 10 hidrogenosulfato de metilimidazolio (CAS#: 681281-87-8), que se puede obtener, por ejemplo, bajo la denominación Basonic® AC 39 de BASF AG,
- hidrogenosulfato de 1-etil-3-metilimidazolio (CAS#: 412009-61-1), que se puede obtener, por ejemplo, bajo la denominación Basonic® AC 25 de BASF AG,
- hidrogenosulfato de 1-butil-3-metilimidazolio (CAS#: 80432-05-9), que es adquirible, por ejemplo, bajo la denominación Basonic® AC 28 de BASF AG,
- 15 tiocianato de 1-etil-3-metilimidazolio (CAS#: 331717-63-6), que está disponible, por ejemplo, bajo la denominación Basonic® ST VS 01 de BASF AG,
- tiocianato de 1-butil-3-metilimidazolio (CAS#: 344790-87-0), que está disponible, por ejemplo, bajo la denominación Basonic® ST VS 02 de BASF AG,
- 20 acetato de quinolina (CAS#: 14586-35-7), que se puede obtener, por ejemplo, bajo la denominación Basonic® FS 85 de BASF AG,
- salicilato de colina (CAS#: 2016-36-6), que se puede obtener, por ejemplo, bajo la denominación Basonic® FS 65 de BASF AG,
- metilsulfato de tris-(2-hidroxi-etil)-metilamonio (CAS#: 29463-06-7), que se puede obtener, por ejemplo, bajo la denominación Basonic® FS 01 de BASF AG.
- 25 Además, también es especialmente conveniente el empleo de las siguientes sustancias de sorción:
- dicianamida de 1-etil-3-metilimidazolio,
- dicianamida de N-etil-N-metilpirrolidinio,
- dicianamida de N-propil-N-metilpirrolidinio,
- dicianamida de N-butil-N-metilpirrolidinio,
- 30 dicianamida de N-hexil-N-metilpirrolidinio,
- dicianamida de N-pentil-N,N,N-trietilamonio,
- dicianamida N-hexil-N,N,N-trietilamonio,
- dicianamida de N-hexil-N,N,N-tributilamonio,
- lactato de 1-metil-3-metilimidazolio,
- 35 lactato de 1-etil-3-metilimidazolio,

lactato de 1-propil-3-metilimidazolio,

lactato de 1-butil-3-metilimidazolio,

lactato de 1-butoxi-3-metilimidazolio.

- 5 La síntesis de las anteriores dicianamidas se describe en la publicación D. R. MacFarlane et al.; Ionic liquids based on imidazolium, ammonium and pyrrolidinium salts of the dicyanamide anion; Green Chemistry 4 (2002) 444-448. Para la síntesis de los anteriores lactatos se remite a la publicación J. Pernak, I. Gok; New Ionic Liquids with Organic Anions; Polish J. Chem. 77 (2003) 975-984.

Otro grupo de líquidos iónicos preferentes comprende:

nitrate de 1-etil-3-metilimidazolio,

- 10 tosilato de 1-etil-3-metilimidazolio,

bromuro de 1-etil-3-metilimidazolio,

cloruro de 1-alil-3-metilimidazolio,

ioduro de 1-metil-3-propilimidazolio,

dicianamida de 1-butil-1-metil-pirrolidinio y

- 15 metilsulfato de tributilmetilfosfonio (CYPHOS®), que están disponibles, por ejemplo, de la firma Ionic Liquids Technologies.

Se pueden extraer referencias valiosas para la obtención de los anteriores líquidos iónicos en especial de la publicación P. Wasserscheid, T. Welton Ionic Liquids in Synthesis Wiley-VCH, ISBN 3-527-30515-7.

- 20 El líquido iónico o la mezcla de líquidos iónicos empleada según la invención se distingue por una estabilidad térmica mayor que 150°C. La determinación de la estabilidad térmica se puede efectuar de modo conocido en sí. No obstante, se ha mostrado especialmente eficaz la termogravimetría, procediéndose preferentemente como se describe en N. Bicaš *A new ionic liquid: 2-hydroxy ethylammonium formiate*, y se mide con un TG-50 y una velocidad de calefacción de 10°C/min bajo atmósfera de nitrógeno (flujo de nitrógeno: 23 ml/min). Bajo estas condiciones, los líquidos iónicos termoestables muestran preferentemente un descenso de peso menor que un 50 %, de modo especialmente preferente menor que un 30 %, convenientemente menor que un 20 %, de modo aún más preferente menor que un 10 %, y en especial menor que un 5 %, referido respectivamente al peso inicial.
- 25

- 30 El medio de trabajo según la invención posee una estabilidad al almacenaje relativamente elevada. Tras almacenaje a 70°C durante 8000 h, la degradación del medio de trabajo asciende preferentemente a un máximo de un 5 %, de modo preferente un máximo de un 4 %, de modo especialmente preferente un máximo de un 3 %, referido respectivamente a la composición inicial, es decir, preferentemente al menos un 95 %, preferentemente al menos un 96 %, de modo especialmente preferente al menos un 97 % de los componentes son idénticos químicamente.

El control respecto a la identidad química se puede efectuar por medio de procedimientos habituales. Las investigaciones por espectroscopía infrarroja, NMR y de masas se han mostrado muy especialmente eficaces en este contexto.

- 35 El almacenaje del medio de trabajo se lleva a cabo preferentemente bajo condiciones habituales para la aplicación, de modo especialmente preferente bajo condiciones exentas de aire y humedad.

- 40 El medio de trabajo según la invención es relativamente inofensivo desde puntos de vista sanitarios. Preferentemente tiene un valor LD₅₀ mayor que 1000 mg/kg, de modo especialmente preferente mayor que 1500 mg/kg, en especial mayor que 2000 mg/kg, y/o un valor EC₅₀ mayor que 50 mg/l, de modo especialmente preferente mayor que 75 mg/l, en especial mayor que 100 mg/l. De modo conveniente, ambos criterios se cumplen simultáneamente.

Además, el medio de trabajo según la invención es claramente menos corrosivo que el de medios de trabajo conocidos hasta la fecha por el estado de la técnica. Éste se distingue convenientemente por que, en el ensayo de corrosión de cristalería según ASTM D1384, muestra un desgaste máximo de 5 g/m², preferentemente de un máximo de 3 g/m², de modo especialmente preferente de un máximo de 2 g/m².

5 En este ensayo se disponen plaquitas metálicas pesadas exactamente, provistas de un orificio, preferentemente de cobre, plomo blando, latón, acero, fundición gris o aluminio fundido, sucesivamente en un bastidor sobre una varilla aislada. Cobre, plomo blando y latón se unen en cada caso de manera conductiva mediante piezas distanciadoras de latón, acero, fundición gris y aluminio fundido mediante piezas distanciadoras de acero, pero los „paquetes“
10 formados se aíslan entre sí. El cuerpo de ensayo se coloca en el medio y la carga para aumento de la velocidad de corrosión se calienta durante 14 días bajo introducción de aire a 88°C. A continuación se limpian los cupones, se pesan de nuevo y se determina el desgaste.

En el ámbito de una primera variante preferente de la presente invención, la medida de desgaste se lleva a cabo bajo empleo de plaquitas de plomo blando. En el ámbito de una segunda variante especialmente preferente de la presente invención, la medida de desgaste se lleva a cabo bajo empleo de plaquitas de aluminio fundido.

15 El medio de trabajo según la invención presenta además un poder de absorción claramente mejorado. En especial se reduce esencialmente la presión parcial de vapor del medio refrigerante mediante sales o mezclas de sales orgánicas, ascendiendo el descenso de presión parcial del medio refrigerante, medido a 30°C para una composición constituida por un 90 % en masa de sal orgánica o mezcla de sales y un 10 % en masa de medio refrigerante, frente a la presión de vapor del medio refrigerante a 30°C, preferentemente al menos en el factor 1,5, convenientemente al menos en el factor 3, preferentemente al menos en el factor 4, de modo especialmente preferente al menos en el factor 5, de modo aún más preferente al menos en el factor 6, y en especial al menos en el factor 7.

La obtención del medio de trabajo según la invención se puede efectuar de modo conocido en sí mediante mezclado de los componentes.

25 Los posibles campos de aplicación del medio de trabajo según la invención son directamente evidentes para el especialista. En principio es apropiado para todos los procesos de refrigeración y/o máquinas refrigerantes, y se emplea preferentemente en bombas de calor de absorción, máquinas refrigerantes de absorción, máquinas refrigerantes de chorro de vapor, bombas de calor, transformadores de calor o máquinas refrigerantes de compresión. Campos de aplicación especialmente apropiados incluyen técnica de ventilación y climatización, como por ejemplo la técnica de edificios, la técnica automovilística, la técnica naval, la aviación y técnica espacial, y la
30 técnica de contenedores, almacenes frigoríficos o transportadores frigoríficos, como barcos frigoríficos o camiones frigoríficos, para el transporte de productos alimenticios, gases, productos químicos y/o animales, así como la técnica de procedimiento para secado de aire, preferentemente según el principio de condensación, para la absorción de gases, instalaciones centrales o móviles para la recuperación de calor, como centrales térmicas o instalaciones solares, frigoríficos, congeladores e instalaciones de climatización.

35 Convenientemente, al menos un componente del medio de trabajo se somete a un proceso de circulación bajo alimentación o descarga de calor o energía mecánica.

El líquido iónico actúa además como sustancia de sorción para la absorción de al menos un medio refrigerante en forma de vapor o gaseoso.

40 La separación del medio refrigerante y del medio de sorción se efectúa preferentemente en un eyector, y la subsiguiente condensación del medio refrigerante se efectúa en un refrigerador con reflujo. No obstante, el eyector y el refrigerante de reflujo de una instalación refrigerante de absorción se pueden substituir por al menos un aparato según una forma de ejecución alternativa especialmente preferente, llevándose a cabo una separación de fases líquido-líquido y extrayéndose por separado ambas fases líquidas. En este caso se configura convenientemente una fase líquida que contiene absorbente, con una concentración de absorbente de al menos un 20 % en peso y una
45 fase líquida que contiene medio refrigerante con una concentración de medio refrigerante de al menos un 20 % en peso (véase figura 1).

La presente invención se refiere además a máquinas refrigerantes, en especial bombas de calor de absorción, máquinas refrigerantes de absorción, máquinas refrigerantes de chorro de vapor, bombas de calor, transformadores de calor o máquinas refrigerantes de compresión, que contienen un fluidificador, un órgano de expansión, un
50 intercambiador de calor y/o un absorbedor, y el medio de trabajo según la invención. Las máquinas refrigerantes, en especial bombas de calor de absorción, máquinas refrigerantes de absorción, máquinas refrigerantes de chorro de vapor o máquinas refrigerantes de compresión, comprenden en este caso preferentemente un mezclador-decantador para la separación líquido-líquido del medio de trabajo.

A continuación se explica la invención mediante diversos ejemplos. En especial se documenta de manera ejemplar el perfil de propiedades mejorado de las sustancias de sorción y aditivos según la invención por medio de valores de equilibrio determinados experimentalmente, o bien isotermas de absorción, y se compara con el estado de la técnica.

- 5 Las isotermas de absorción resultan de la cantidad de un componente volátil (en este caso el medio refrigerante), que se disuelve a una temperatura predeterminada y a presiones que son generalmente más reducidas que la presión de vapor de sustancia pura del medio refrigerante, en un líquido de punto de ebullición muy elevado o no volátil (en este caso el medio de sorción) en un estado de equilibrio. Por consiguiente, los pares de valores de concentración de la mezcla líquida binaria y la presión del componente volátil sobre el líquido a temperatura dada
- 10 constituyen una isoterma de absorción. Tales isotermas de absorción de sustancias líquidas de punto de ebullición elevado o no volátiles se pueden medir con ayuda de diferentes métodos dinámicos o estáticos experimentales, de los cuales se remite en este caso a un método dinámico, gravimétrico, a modo de ejemplo, como se presentó por Sadowski G., Mokrushina L. V., Art, W., "Finite and infinite dilution activity coefficients in polycarbonate systems", Fluid Phase Equilibria, 139 (1997) 391-493. En las máquinas refrigerantes de absorción consideradas en este caso,
- 15 una sustancia de sorción debe absorber en este caso el medio refrigerante tras su descompresión y evaporación a una presión reducida. Una sustancia de sorción ventajosa absorbe la mayor cantidad posible de medio refrigerante a presión dada, tras lo cual se minimizan el volumen y la masa de las corrientes de circulación (o bien presión más reducida con la misma composición). Esto conduce a que la instalación alcance un mayor grado de acción y pueda resultar más ventajosa debido a sus dimensiones, así como a la cantidad de empleo de absorbedor.
- 20 Como medida de la capacidad de absorción de una sustancia de sorción se puede recurrir también a la constante de Henry, alternativamente a la isoterma de absorción. Esta es tanto más reducida cuanto mayor es la solubilidad de gas en la sustancia de sorción considerada. Por lo tanto es deseable una constante de Henry reducida. Para la determinación de la constante de Henry se debe recurrir igualmente a datos experimentales de equilibrio de fases para el respectivo sistema gas/absorbedor.
- 25 La constante de Henry $H_{1,2}$ de la sustancia disuelta 1 en la sustancia de sorción 2 resulta del aumento de fugacidad para una fracción molar de componente 1 frente a cero, es decir, de manera simplificada en la presión de vapor de saturación de la sustancia de sorción 2 (Gmehling J., Kolbe B., "Thermodynamik", ISBN 3-527-28547-4, capítulo 4). Los diversos métodos experimentales para la determinación de la constante de Henry se describen en Prausnitz J. M., Lichtenthaler R. N., de Azevedo E. G., "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria", ISBN 0-13-977745-8; Gmehling J., Kolbe B., "Thermodynamik", ISBN 3-527-28547-4 y Stephan K., Mayinger F., "Thermodynamik", tomo 2 Mehrstoffsysteme und chemische Reaktionen, ISBN 3-540-54459-3.
- 30

Lista de abreviaturas de sustancias de sorción empleadas:

EMIM Cl	Cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio
EMIM OAc	Acetato de 1-etil-3-metilimidazolio
MP OAc	Acetato de N-metilpirrolinio
MP Cl	Cloruro de N-metilpirrolinio
MBP Cl	Cloruro de 1-butil-4-metilpiridinio
Sal A	Cloruro de bis(2-hidroxietil)-dimetilamonio
Sal B	Metilsulfonato de bis(2-hidroxietil)-dimetilamonio
BMIM BF ₄	Tetrafluorborato de 1-butil-3-metilimidazolio
BMIM Br	Bromuro de 1-butil-3-metilimidazolio

MMIM MMPO ₄	Dimetilfosfato de 1,3-dimetilimidazolio, EeOENG1111P™
EMIM EtSO ₄	Etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazolio
EMIM MeSO ₃	Metilsulfonato de 1-etil-3-metilimidazolio
EMIM OH	Hidróxido de 1-etil-3-metilimidazolio

Sistema ejemplar I:

2,2,2-trifluoretanol como medio refrigerante

- 5 Según el estado de la técnica, únicamente las sales líquidas orgánicas tetrafluorborato de 1-butil-3-metil-imidazolio y bromuro de 1-butil-3-metil-imidazolio son apropiadas como sustancias de sorción para 2,2,2-trifluoretanol. En este caso se expone por Kim, K.S. et al. en "Ionic Liquids as new working fluids for use in absorption heat pumps or chillers" (fifteenth symposium on thermophysical properties, Boulder, CO, USA, June 22-27, 2003) la capacidad de absorción de bromuro de 1-butil-3-metil-imidazolio, superior frente a tetrafluorborato de 1-butil-3-metil-imidazolio.

- 10 La siguiente tabla I muestra la presión parcial del medio refrigerante trifluoretanol con la respectiva fracción másica de líquido iónico. Las medidas se llevaron a cabo a 70°C.

Fracción másica de líquido iónico	0.80	0.60	0.40	0.20
BMIM BF ₄	18.0	35.9	53.0	70.2
BMIM Br	1.6	5.6	15.1	42.2
EMIM OH	< 0.1	< 0.1	< 0.1	5.0
EMIM C1	0.2	1.0	4.0	19.3
EMIM OAc	0.2	0.8	3.7	24.7
MBP Cl	0.3	1.3	5.0	25.2
Sal A	0.7	3.6	11.1	33.0
Sal B	1.6			42.0
MMIM MMPO ₄	0.8	3.2	10.7	39.7
EMIM MeSO ₃	1.2	4.6	13.5	39.7

Tabla I:

presión parcial [kPa] de 2,2,2-trifluoretanol para diversas sustancias de sorción

- 15 Las sales orgánicas investigadas (véase tabla I), muestran sorprendentemente que se identificó un poder de absorción sensiblemente mejorado frente al estado de la técnica mediante el empleo de hidróxido de 1-etil-3-

metilimidazolio, metilsulfonato 1-etil-3-metilimidazolio (EMIM MeSO₃), cloruro de bis(2-hidroxi-etil)-dimetilamonio, cloruro de 4-metil-N-butilpiridinio (MBP Cl), acetato de 1-etil-3-metilimidazolio (EMIM OAc) y cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio (EMIM Cl).

- 5 El bromuro de 1-butil-3-metilimidazolio (BMIM Br) ventajoso según el estado conocido de la técnica posee un punto de fusión de 82°C. Mediante el empleo de las sales líquidas orgánicas superiores en capacidad de absorción, como por ejemplo metilsulfonato de 1-etil-3-metilimidazolio y acetato de 1-etil-3-metilimidazolio se puede reducir además el punto de fusión de sustancia pura del medio de sorción en una cantidad de 47 K hasta por encima de 100 K. Con estas sales orgánicas según la invención, preferentemente líquidas, ahora se puede concentrar la sustancia de sorción en el eyector en mayor medida sin que haya que temer una cristalización de la sustancia de sorción.
- 10 Restos de medio refrigerante para evitar la cristalización – según temperatura en la sustancia de sorción – no son necesarios en absoluto, o pueden resultar sensiblemente menores que en el estado de la técnica. De este modo se minimizan corrientes de circulación inútiles y se aumenta la eficiencia.

Sistema ejemplar II

R134a como medio refrigerante

- 15 La siguiente tabla II muestra la presión parcial del medio refrigerante R134a con la respectiva fracción másica de sustancia de sorción. Las medidas se llevaron a cabo a 20°C.

Fracción másica de la sustancia de sorción	0.80	0.60	0.40	0.20
N,N-dimetilformamida	35	97	205	350
N,N-dimetilacetamida	20	64	166	364
EMIM EtSO ₄				360
EMIM OH	3	20	112	345
EMIM Cl	7	37	135	327
EMIM OAc	17	66	175	360
MP OAc	15	74	197	373
MP Cl	2	23	132	339
MMIM MMPO ₄	57	164	303	439

Tabla II:

presión parcial [kPa] de R134a para diversas sustancias de sorción

- 20 Según el estado de la técnica, para el medio refrigerante R134a, la N,N-dimetilformamida se considera una sustancia de sorción muy ventajosa. En las isotermas de absorción presentadas en la tabla II, determinadas experimentalmente, se realiza un poder de absorción considerablemente mayor mediante las sales orgánicas seleccionadas acetato de 1-etil-2,3-dimetilimidazolio (EMMIM OAc) y cloruro de 1-etil-2,3-dimetilimidazolio (EMMIM Cl). Además, según Yokozeki, A.; Applied Energy 80 (2005); 383-399, la ventajosa sustancia de sorción convencional N,N-dimetilformamida posee una volatilidad mensurable, que puede requerir la instalación de aparatos de separación adicionales tras el eyector para la separación de restos de sustancia de sorción del medio refrigerante. Además de la mayor capacidad de absorción, otra ventaja de las sales líquidas orgánicas según la invención consiste en que, en su empleo como sustancia de sorción, no se requieren tales elementos de inserción debido a su baja volatilidad no mensurable.
- 25

Sistema ejemplar III:

amoníaco (NH₃) como medio refrigerante

5 Para amoníaco como medio refrigerante, el agua representa la substancia de sorción más ventajosa actualmente según el estado de la técnica. La limitación de la temperatura de trabajo del absorbedor a 0°C, basada en el punto de congelación del agua, se puede reducir en más de 20 K mediante el empleo de las sales líquidas orgánicas según la invención. Tal reducción de la temperatura es especialmente ventajosa en instalaciones de congelación de varias etapas (que se pueden realizar convenientemente con este medio refrigerante en base a la curva de presión de vapor y del punto de fusión de amoníaco), ya que una temperatura de absorbedor más reducida conduce siempre a un comportamiento de absorción mejorado a través de la reducción de la presión de vapor del medio refrigerante.

10 Sistema ejemplar IV:

agua como medio refrigerante

15 Según el estado de la técnica, el bromuro de litio es la substancia de sorción más ventajosa para el medio refrigerante agua. Bromuro de litio tiene un punto de fusión de substancia pura de 550°C, tras lo cual se puede efectuar en el eyector una concentración de esta substancia de sorción – según temperatura – hasta un máximo de un 30, o bien un 40 por ciento en masa de fracción de agua residual. Si no se alcanza este límite, el bromuro de litio cristaliza al menos parcialmente, y el proceso continuo se detiene.

Mediante el empleo de las substancias de sorción según la invención, como por ejemplo metilsulfonato de 1-etil-3-metilimidazolio o acetato de 1-etil-3-metilimidazolio e hidróxido de 1-etil-3-metilimidazolio, se producen las ya citadas ventajas de una concentración de substancia de sorción en el eyector sensiblemente más elevada.

20 Sistema ejemplar VII:

sales líquidas orgánicas como aditivo para medios de trabajo

VII a)

Aditivo para el medio de trabajo bromuro de litio-agua

25 Mediante el empleo de los aditivos metilsulfonato de 1-etil-3-metilimidazolio, acetato de 1-etil-3-metilimidazolio, hidróxido de 1-etil-3-metilimidazolio, dentro de los límites de miscibilidad homogénea se puede reducir la temperatura de cristalización de la substancia de sorción. De este modo es posible una concentración más elevada de substancia de sorción en el eyector, y se producen las ventajas frente al estado de la técnica presentadas anteriormente.

Ejemplo VIII:

30 se obtiene el líquido iónico metilsulfonato de bis(2-hidroxietyl)dimetilamónico (C₇H₁₉NO₅S) de varias firmas. Se pueden extraer referencias a la síntesis de la publicación P. Wasserscheid, T. Welton Ionic Liquids in Synthesis Wiley-VCH, ISBN 3-527-30515-7.

Si se mide, como se describe en

- 35
- W. Pennington; How to find accurate vapor pressures of lithium bromide water solutions; Refrig. Eng. 63 (May 1955) 57-61, o
 - D.A. Boryta, A.J. Maas, C.B. Grant; Vapor pressure-temperature-concentration relationship for system lithiumbromide and water (40-70% lithiumbromide); J. Chem. Eng. Data 20 (1975) 316-319, o
 - S. Iyoki, T. Uemura; Vapor pressure of the water-lithium bromide system and water-lithium bromide-zinc bromidelithium chloride system at high temperatures; Int. J. Refrigeration 12 (1989) 278-282,

40 el comportamiento de absorción del líquido iónico en agua a 20°C, en el caso de una disolución constituida por un 80 % en masa de metilsulfonato de bis(2-hidroxietyl)dimetilamonio y un 20 % en masa de agua, resulta una presión parcial de 14 mbar. A 40°C, la presión parcial de agua en un sistema constituido por un 92 % en masa de metilsulfonato de bis(2-hidroxietyl)dimetilamonio y un 8 % en masa de agua asciende aproximadamente a 13,9 mbar, de modo que el empleo del líquido iónico según la invención, debido a su buen poder de absorción, conduce

sorprendentemente a una reducción de presión en el factor 5,3 frente a la presión de vapor de agua pura a 40°C. En el estado de la técnica está muy ampliamente extendido el empleo de LiBr como absorbente y agua como medio refrigerante. Los inconvenientes del estado de la técnica son

- 5
- la cristalización de LiBr en agua con concentraciones de LiBr por encima de un 60 % en masa de LiBr (según temperatura de sistema),
 - la acción fuertemente corrosiva de LiBr, lo que requiere el empleo de materiales costosos resistentes a corrosión, por ejemplo en una máquina refrigerante de absorción, o está vinculada frecuentemente a cargas medioambientales.

10 El líquido iónico según la invención metilsulfonato de bis(2-hidroxietil)dimetilamonio elimina estos inconvenientes del estado de la técnica. Además de su muy buen poder de absorción para agua, este líquido iónico no cristaliza a $T \geq 20^\circ\text{C}$, tampoco con concentraciones mayores que un 65 % en masa de líquido iónico en agua. Por consiguiente, el intervalo de trabajo de procesos de refrigeración, como por ejemplo máquinas refrigerantes de absorción, es claramente mayor en el caso de empleo de este líquido iónico, debido a lo cual se pueden construir máquinas refrigerantes de absorción de mayor rendimiento (igual tamaño) o máquinas refrigerantes de absorción menores (igual rendimiento). Este líquido iónico según la invención muestra además una corrosividad claramente menor que LiBr, y por consiguiente también permite el empleo de materiales más económicos en procesos de refrigeración, como máquinas refrigerantes de absorción. Del mismo modo, las influencias medioambientales negativas de LiBr se reducen claramente mediante este líquido iónico según la invención.

15

Ejemplo IX:

20 el líquido iónico etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazolio ($\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$, también llamado EMIM ES) se puede adquirir en Degussa AG bajo el nombre TEGO IL IM ES ($\text{LD}_{50} > 2000 \text{ mg/kg}$, $\text{EC}_{50} > 100 \text{ mg/dm}^3$). Si se mide, como se describe en

- W. Pennington; How to find accurate vapor pressures of lithium bromide water solutions; Refrig. Eng. 63 (May 1955) 57-61, o
- 25 • D.A. Boryta, A.J. Maas, C.B. Grant; Vapor pressure-temperature-concentration relationship for system lithiumbromide and water (40-70% lithiumbromide); J. Chem. Eng. Data 20 (1975) 316-319, o
- S. Iyoki, T. Uemura; Vapor pressure of the water-lithium bromide system and water-lithium bromide-zinc bromidelithium chloride system at high temperatures; Int. J. Refrigeration 12 (1989) 278-282,

30 el poder de absorción del líquido iónico TEGO IL IM ES en agua a 20 °C, en una disolución constituida por un 80 % en masa de TEGO IL IM ES y un 20 % en masa de agua, resulta una presión parcial de agua de 15 mbar.

La presión de vapor de agua pura a 20°C asciende a 23,37 mbar, y por consiguiente se reduce mediante la presencia de TEGO IL IM ES en el factor 1,56. En el estado de la técnica está muy ampliamente extendido el empleo de LiBr como absorbente y agua como medio refrigerante. Los inconvenientes del estado de la técnica son

- 35
- la cristalización de LiBr en agua con concentraciones de LiBr por encima de un 60 % en masa de LiBr (según temperatura de sistema),
 - la acción fuertemente corrosiva de LiBr, lo que requiere el empleo de materiales costosos resistentes a corrosión, por ejemplo en una máquina refrigerante de absorción, o está vinculada frecuentemente a cargas medioambientales.

40 El líquido iónico según la invención TEGO IL IM ES elimina estos inconvenientes del estado de la técnica. Además de su muy buen poder de absorción para agua, este líquido iónico no cristaliza a $T \geq 20^\circ\text{C}$, tampoco con concentraciones mayores que un 65 % en masa de líquido iónico en agua. Por consiguiente, el intervalo de trabajo de procesos de refrigeración, como por ejemplo máquinas refrigerantes de absorción, es claramente mayor en el caso de empleo de este líquido iónico, debido a lo cual se pueden construir máquinas refrigerantes de absorción de mayor rendimiento (igual tamaño) o máquinas refrigerantes de absorción menores (igual rendimiento). Este líquido iónico según la invención muestra además una corrosividad claramente menor que LiBr, y por consiguiente también permite el empleo de materiales más económicos en procesos de refrigeración, como máquinas refrigerantes de absorción. Del mismo modo, las influencias medioambientales negativas de LiBr se reducen claramente mediante este líquido iónico según la invención.

45

Ejemplo X:

el cloruro de cocodietanolamonio etoxilado es un líquido iónico, que se puede adquirir en Degussa AG bajo el nombre TEGO IL K5. Si se mide, como se describe en

- 5
- W. Pennington; How to find accurate vapor pressures of lithium bromide water solutions; Refrig. Eng. 63 (May 1955) 57-61, o
 - D.A. Boryta, A.J. Maas, C.B. Grant; Vapor pressure-temperature-concentration relationship for system lithiumbromide and water (40-70% lithiumbromide); J. Chem. Eng. Data 20 (1975) 316-319, o
 - S. Iyoki, T. Uemura; Vapor pressure of the water-lithium bormide system and water-lithium bromide-zinc bromidelithium chloride system at high temperatures; Int. J. Refrigeration 12 (1989) 278-282,

10 el poder de absorción del líquido iónico TEGO IL K5 en agua a 20 °C, en una disolución constituida por un 80 % en masa de TEGO IL K5 y un 20 % en masa de agua, resulta una presión parcial de agua de 17 mbar.

La presión de vapor de agua pura a 20°C asciende a 23,37 mbar, y por consiguiente se reduce mediante la presencia de TEGO IL K5 en el factor 1,38. En el estado de la técnica está muy ampliamente extendido el empleo de LiBr como absorbente y agua como medio refrigerante. Los inconvenientes del estado de la técnica son

- 15
- la cristalización de LiBr en agua con concentraciones de LiBr por encima de un 60 % en masa de LiBr (según temperatura de sistema),
 - la acción fuertemente corrosiva de LiBr, lo que requiere el empleo de materiales costosos resistentes a corrosión, por ejemplo en una máquina refrigerante de absorción, o está vinculada frecuentemente a cargas medioambientales.

20 El líquido iónico según la invención TEGO IL K5 elimina estos inconvenientes del estado de la técnica. Además de su muy buen poder de absorción para agua, este líquido iónico no cristaliza a $T \geq 20^{\circ}\text{C}$, tampoco con concentraciones mayores que un 65 % en masa de líquido iónico en agua. Por consiguiente, el intervalo de trabajo de procesos de refrigeración, como por ejemplo máquinas refrigerantes de absorción, es claramente mayor en el caso de empleo de este líquido iónico, debido a lo cual se pueden construir máquinas refrigerantes de absorción de mayor rendimiento (igual tamaño) o máquinas refrigerantes de absorción menores (igual rendimiento).

25 Este líquido iónico según la invención muestra además una corrosividad claramente menor que LiBr, y por consiguiente también permite el empleo de materiales más económicos en procesos de refrigeración, como máquinas refrigerantes de absorción. Del mismo modo, las influencias medioambientales negativas de LiBr se reducen claramente mediante este líquido iónico según la invención.

30 Ejemplo XI:

el líquido iónico cloruro de dietil-polipropoxi-metilamonio se puede adquirir en Degussa AG bajo el nombre TEGO IL P9. Si se mide, como se describe en

- 35
- W. Pennington; How to find accurate vapor pressures of lithium bromide water solutions; Refrig. Eng. 63 (May 1955) 57-61, o
 - D.A. Boryta, A.J. Maas, C.B. Grant; Vapor pressure-temperature-concentration relationship for system lithiumbromide and water (40-70% lithiumbromide); J. Chem. Eng. Data 20 (1975) 316-319, o
 - S. Iyoki, T. Uemura; Vapor pressure of the water-lithium bormide system and water-lithium bromide-zinc bromidelithium chloride system at high temperatures; Int. J. Refrigeration 12 (1989) 278-282,

40 el poder de absorción del líquido iónico TEGO IL P9 en agua a 30 °C, en una disolución constituida por un 94 % en masa de TEGO IL P9 y un 6 % en masa de agua, resulta una presión parcial de agua de 6 mbar.

La presión de vapor de agua pura a 30°C asciende a 42,41 mbar, y por consiguiente se reduce mediante la presencia de TEGO IL P9 en el factor 7,07. En el estado de la técnica está muy ampliamente extendido el empleo de LiBr como absorbente y agua como medio refrigerante. Los inconvenientes del estado de la técnica son

- la cristalización de LiBr en agua con concentraciones de LiBr por encima de un 60 % en masa de LiBr (según temperatura de sistema),
- la acción fuertemente corrosiva de LiBr, lo que requiere el empleo de materiales costosos resistentes a corrosión, por ejemplo en una máquina refrigerante de absorción, o está vinculada frecuentemente a cargas medioambientales.

El líquido iónico según la invención TEGO IL P9 elimina estos inconvenientes del estado de la técnica. Además de su muy buen poder de absorción para agua, este líquido iónico no cristaliza a $T \geq 20^{\circ}\text{C}$, tampoco con concentraciones mayores que un 65 % en masa de líquido iónico en agua. Por consiguiente, el intervalo de trabajo de procesos de refrigeración, como por ejemplo máquinas refrigerantes de absorción, es claramente mayor en el caso de empleo de este líquido iónico, debido a lo cual se pueden construir máquinas refrigerantes de absorción de mayor rendimiento (igual tamaño) o máquinas refrigerantes de absorción menores (igual rendimiento). Este líquido iónico según la invención muestra además una corrosividad claramente menor que LiBr, y por consiguiente también permite el empleo de materiales más económicos en procesos de refrigeración, como máquinas refrigerantes de absorción. Del mismo modo, las influencias medioambientales negativas de LiBr se reducen claramente mediante este líquido iónico según la invención.

Ejemplo XII:

el líquido iónico metanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazolio (n° CAS: 145022-45-3, a continuación llamado EMIM MeSO₃) se puede adquirir en la firma alemana Solvent Innovation GmbH. Si se mide, como se describe en

- W. Pennington; How to find accurate vapor pressures of lithium bromide water solutions; Refrig. Eng. 63 (May 1955) 57-61, o
- D.A. Boryta, A.J. Maas, C.B. Grant; Vapor pressure-temperature-concentration relationship for system lithiumbromide and water (40-70% lithiumbromide); J. Chem. Eng. Data 20 (1975) 316-319, o
- S. Iyoki, T. Uemura; Vapor pressure of the water-lithium bromide system and water-lithium bromide-zinc bromidelithium chloride system at high temperatures; Int. J. Refrigeration 12 (1989) 278-282,

el poder de absorción del líquido iónico EMIM MeSO₃ en agua a 30 °C, en una disolución constituida por un 87 % en masa de EMIM MeSO₃ y un 13 % en masa de agua, resulta una presión parcial de agua de 9 mbar.

La presión de vapor de agua pura a 30°C asciende a 42,41 mbar, y por consiguiente se reduce mediante la presencia de EMIM MeSO₃ en el factor 4,7. En el estado de la técnica está muy ampliamente extendido el empleo de LiBr como absorbente y agua como medio refrigerante. Los inconvenientes del estado de la técnica son

- la cristalización de LiBr en agua con concentraciones de LiBr por encima de un 60 % en masa de LiBr (según temperatura de sistema),
- la acción fuertemente corrosiva de LiBr, lo que requiere el empleo de materiales costosos resistentes a corrosión, por ejemplo en una máquina refrigerante de absorción, o está vinculada frecuentemente a cargas medioambientales.

El líquido iónico según la invención EMIM MeSO₃ elimina estos inconvenientes del estado de la técnica. Además de su muy buen poder de absorción para agua, este líquido iónico no cristaliza a $T \geq 20^{\circ}\text{C}$, tampoco con concentraciones mayores que un 65 % en masa de líquido iónico en agua. Por consiguiente, el intervalo de trabajo de procesos de refrigeración, como por ejemplo máquinas refrigerantes de absorción, es claramente mayor en el caso de empleo de este líquido iónico, debido a lo cual se pueden construir máquinas refrigerantes de absorción de mayor rendimiento (igual tamaño) o máquinas refrigerantes de absorción menores (igual rendimiento). Este líquido iónico según la invención muestra además una corrosividad claramente menor que LiBr, y por consiguiente también permite el empleo de materiales más económicos en procesos de refrigeración, como máquinas refrigerantes de absorción. Del mismo modo, las influencias medioambientales negativas de LiBr se reducen claramente mediante este líquido iónico según la invención.

Ejemplo XIII

El proceso según la invención en la figura 1 se puede realizar igualmente no con LiBr, sino con líquidos iónicos apropiados, que forman un hueco de mezcla líquido-líquido a $0^{\circ}\text{C} < T < 150^{\circ}\text{C}$ y un 1 % en masa $< W_{\text{IL}} < 99$ % en masa con agua. Líquidos iónicos especialmente apropiados son los compuestos citados anteriormente, en especial

- a) tetrafluorborato de 1-metil-3-octilimidazolio (CAS: 244193-52-0),
- b) bis(trifluorometilsulfonil)imida de butilmetilpirrolidinio (disponible de Solvent-Innovation; nº de pedido: 99,331-1).

5 En base a los ejemplos presentados se puede identificar que el concepto de medio de sorción con los medios de sorción según la invención es aplicable a representantes seleccionados de todos los tipos de medios refrigerantes relevantes actualmente. Se mostró que se superó en cada caso al menos un inconveniente según el estado de la técnica mediante el empleo de los medios de sorción según la invención.

10 Los líquidos iónicos según la invención para aplicación como sustancia de sorción en un medio de trabajo para un proceso en máquina refrigerante de absorción o bomba de calor de absorción convencional, presentan una viscosidad más reducida o una densidad más elevada, una capacidad térmica mayor, una volatilidad menor, una biotoxicidad menor, una estabilidad química o térmica mayor, un precio menor, una capacidad de absorción mayor para el medio de trabajo agua y/o una temperatura de solidificación menor frente al estado de la técnica.

Un ejemplo de un líquido iónico, que no se puede emplear para los fines de la presente invención, es formiato de 2-hidroxiethylamonio. Esta sustancia presenta una serie de inconvenientes, que se pueden evitar al menos parcialmente mediante el empleo de la selección de líquidos iónicos según la invención:

15 > formiato de 2-hidroxiethylamonio es estable térmicamente solo hasta 150°C [como se describe por N.Bicak en: Journal of Molecular Liquids 116 (2005) 15-18].

20 > Formiato de 2-hidroxiethylamonio posee a 25 °C una presión de vapor de $2,2 \times 10^{-2}$ Torr [como se describe por N.Bicak en: Journal of Molecular Liquids 116 (2005) 15-18]. La presión de vapor de los líquidos iónicos según la invención es preferentemente menor que la de formiato de 2-hidroxiethylamonio, lo que conduce a ventajas en la separación de medio refrigerante y absorbente en máquinas refrigerantes de absorción, pero también en los costes de operación e inversión. Además, una presión de vapor más elevada significa también un potencial de riesgo más elevado.

> La síntesis de formiato de 2-hidroxiethylamonio es fuertemente exotérmica y requiere, en contrapartida a la síntesis de líquidos iónicos según la invención, una refrigeración eficiente para el control de potenciales de riesgo.

25 > El comportamiento de viscosidad del líquido iónico formiato de 2-hidroxiethylamonio es dependiente de la temperatura en mayor medida que el comportamiento de viscosidad de líquidos iónicos que se emplean de modo especialmente preferente para los fines de la presente invención.

> Formiato de 2-hidroxiethylamonio es más tóxico que los líquidos iónicos que se emplean preferentemente para los fines de la presente invención, como por ejemplo etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazolio (TEGO IL IMES).

30 > Formiato de 2-hidroxiethylamonio es relativamente caro.

> Formiato de 2-hidroxiethylamonio tiene una estabilidad frente a hidrólisis relativamente deficiente.

> Formiato de 2-hidroxiethylamonio se asigna a la clase de riesgo por irritación y no puede llegar a las aguas residuales, ya que tiene una acción tóxica sobre peces y otros organismos vivos en el agua.

> Formiato de 2-hidroxiethylamonio tiene acción corrosiva a temperatura elevadas.

35 > La combustión de formiato de 2-hidroxiethylamonio conduce a la formación de gases tóxicos.

> La volatilidad relativamente elevada de formiato de 2-hidroxiethylamonio ocasiona pérdidas de disolvente y el peligro de formación de vapores explosivos.

40 Además del empleo de sales líquidas orgánicas como sustancia de sorción o aditivo en máquinas refrigerantes del estado de la técnica, el empleo de estas sustancias en máquinas refrigerantes de absorción según la invención, en las que se substituye al menos el eyector por uno o varios decantadores, conduce a ventajas energéticas frente al estado de la técnica. A continuación se presenta de manera ejemplar una forma ventajosa de ejecución del procedimiento según la invención (véase la fig. 1).

El medio de trabajo se conduce, tras el absorbedor 1 por medio de una bomba 2, a al menos un intercambiador de

5 calor 3a, en el que se absorbe o emite calor Q_{zu} . Mediante la absorción de calor, o bien descarga de calor, en el punto 1 se encuentra aún disolución de trabajo homogénea líquida, que puede contener, además de la sustancia de sorción y el medio refrigerante, también aditivos en un hueco de mezcla líquido-líquido, que se distingue por una temperatura de disolución crítica superior o inferior. Al intercambiador de calor 3a sigue al menos un aparato de separación de fases, el decantador 4, en el que se disgrega la disolución de trabajo en dos fases líquidas, una fase rica en sustancia de sorción y una fase rica en medio refrigerante. El decantador puede contener elementos de inserción que favorecen la coalescencia y la sedimentación.

10 La fase rica en medio refrigerante se conduce después a través de al menos un intercambiador de calor 3b y un estrangulador 5a. En el evaporador 6, el medio refrigerante, en su mayor parte líquido, absorbe el calor Q_{zu} , y en este caso se transforma al menos parcialmente en el estado de agregación en forma de vapor. A continuación se puede efectuar una nueva transferencia de calor en un intercambiador de calor (a modo de ejemplo 3b), antes de que la fase rica en medio refrigerante se introduzca en el absorbedor, se absorba por una sustancia de sorción, y se emita en este caso el calor de absorción Q_{ab} .

15 La fase rica en absorbente se puede transportar de nuevo a través de un intercambiador de calor (a modo de ejemplo 3a) tras el decantador 4, antes de descomprimirse a continuación en un estrangulador 5b a la presión del absorbedor, y alimentarse al absorbedor 1.

20 Según sustancia de sorción y medio refrigerante, en el procedimiento según la invención se debe seleccionar en el decantador 4 una temperatura de $-50\text{ °C} < T < 250\text{ °C}$, preferentemente de $-20\text{ °C} < T < 200\text{ °C}$, y de modo especialmente preferente de $-10\text{ °C} < T < 180\text{ °C}$ a una presión de sistema de decantador que se ajusta entre $0,01\text{ bar} < P < 200\text{ bar}$, en el absorbedor 1 una temperatura de $-50\text{ °C} < T < 200\text{ °C}$, preferentemente de $-30\text{ °C} < T < 150\text{ °C}$, y de modo especialmente preferente de $-20\text{ °C} < T < 100\text{ °C}$ a una presión de sistema de absorbedor entre $0,01\text{ bar} < P < 60\text{ bar}$, y en los intercambiadores de calor 3a y 3b se pone a disposición respectivamente un área de transferencia de calor de $0,1\text{ m}^2 < A < 300\text{ m}^2$, preferentemente de $0,2\text{ m}^2 < A < 200\text{ m}^2$, y de modo especialmente preferente de $0,3\text{ m}^2 < A < 150\text{ m}^2$.

25 Alternativamente a la forma ventajosa de ejecución del procedimiento según la invención representada, las sustancias de sorción o los aditivos según la invención se pueden emplear también en al menos una etapa de una instalación refrigerante de absorción de una etapa o de varias etapas, con al menos un eyector calentado y un condensador de medio refrigerante conectado - como se describe de manera ejemplar en Vauck, W.R.A. und Müller, H.A., Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik, 10. Auflage, Seite 527, Leipzig 30 1994, ISBN 3-342-00629-3 -.

35 Se obtienen otras formas ventajosas de ejecución del procedimiento según la invención si se substituyen una o varias etapas de una máquina refrigerante de varias etapas por la forma de ejecución representada anteriormente, o se emplean medios de sorción o aditivos según la invención en al menos una etapa de la máquina refrigerante, a modo de ejemplo en la técnica de ventilación o climatización, como en la técnica de edificios, en la técnica automovilística, la técnica naval, la aviación y técnica espacial, o en la técnica de contenedores.

REIVINDICACIONES

- 1.- Medio de trabajo para procesos de refrigeración, que comprende al menos una substancia de sorción y al menos un medio refrigerante, caracterizado por que la substancia de sorción contiene al menos una sal orgánica no volátil líquida bajo condiciones normales, o una mezcla de sales orgánicas, con la condición de que ésta sea líquida bajo condiciones normales, poseyendo la sal o la mezcla una estabilidad térmica mayor que 150°C y una viscosidad según DIN 53 019 a 20°C en un intervalo de 1 a 15 000 mPa.s, y siendo seleccionado el anion de la sal orgánica a partir de hidróxido, dicianamida, cloruro, fosfato, polieterfosfatos, sulfonatos de alquilo, sulfatos de alquilo y carboxilatos de alquilo, y siendo exceptuados medios de trabajo que contienen como substancia de sorción metilsulfato de 1-etil-3-metilimidazolio,
- 5
- 10 acetato de 1-etil-3-metilimidazolio,
metilsulfato de 1-(1-butil)3-metilimidazolio,
acetato de 1-(1-butil)3-metilimidazolio,
metilsulfato de 1-(1-dodecil)3-metilimidazolio,
metilsulfato de 1-(1-tetradecil)3-metilimidazolio o
- 15 metilsulfato de 1-(1-hexadecil)3-metilimidazolio.
- 2.- Medio de trabajo según la reivindicación 1, caracterizado por que el medio de trabajo presenta una estabilidad a largo plazo tal que, tras almacenaje a 70°C durante 8000 h, muestra una degradación de un máximo de un 5 %, referido a la composición inicial.
- 3.- Medio de trabajo según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el medio de trabajo presenta un valor LD₅₀ mayor que 1000 mg/kg y/o un valor EC₅₀ mayor que 50 mg/l.
- 20
- 4.- Medio de trabajo según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el medio de trabajo en el ensayo de corrosión de cristalería según ASTM D1384 muestra un desgaste máximo de 5 g/m².
- 5.- Medio de trabajo según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el medio de trabajo contiene una sal orgánica o una mezcla de sales que reduce la presión parcial del medio refrigerante, medida a 30°C para una composición constituida por un 90 % en masa de sal orgánica o mezcla de sales, y un 10 % en masa de medio refrigerante, en al menos el factor 1,5 frente a la presión de vapor del medio refrigerante a 30°C.
- 25
- 6.- Medio de trabajo según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el medio de sorción contiene cloruro de diestearil-dimetilamonio, metilsulfato de 1-metil-2-norseboalquil-3-seboamidoetilimidazolio, cloruro de cocodietanolamonio etoxilado, cocoamina etoxilada cuaternizada con sulfato de dimetilo, fosfato de dietil-polipropoxi-hidroxiethylamonio, acetato de dietil-polipropoxi-hidroxiethylamonio, cloruro de dietil-polipropoxi-metilamonio, amina de sebo etoxilada cuaternizada con sulfato de dietilo, cloruro de bis(2-hidroxiethyl)-dimetilamonio, metilsulfonato de bis(2-hidroxiethyl)-dimetilamonio, cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio, cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio, acetato de N-metilpirrolinio, cloruro de N-metilpirrolinio, cloruro de 1-butil-4-metilpiridinio, etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazolio, metilsulfonato de 1-etil-3-metilimidazolio, hidróxido de 1-etil-3-metilimidazolio, metanosulfonato de 1-butil-3-metilimidazolio, metilsulfato de metil-tri-n-butilamonio, metilsulfato de 1,2,4-trimetilpirazolio, etilsulfato de 1-etil-2,3-di-metilimidazolio, metilsulfato de 1,2,3-trimetilimidazolio, cloruro de metilimidazolio, acetato de colina, metilsulfato de tris-(2-hidroxiethyl)-metilamonio, dicianamida de 1-etil-3-metilimidazolio, dicianamida de N-etil-N-metilpirrolidinio, dicianamida de N-propil-N-metilpirrolidinio, dicianamida de N-butil-N-metilpirrolidinio, dicianamida de N-hexil-N-metilpirrolidinio, dicianamida de N-pentil-N,N,N-trietilamonio, dicianamida de N-hexil-N,N,N-trietilamonio, dicianamida de N-hexil-N,N,N-tributilamonio, cloruro de 1-alil-3-metilimidazolio, dicianamida de 1-butil-1-metilpirrolidinio y/o metilsulfato de tributilmetilfosfonio.
- 30
- 35
- 40
- 7.- Medio de trabajo según la reivindicación 1, caracterizado por que el medio de sorción es hidróxido de 1-etil-3-metilimidazolio, cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio, cloruro de 1-butil-4-metilpiridinio, cloruro de bis-(2-hidroxiethyl)-dimetilamonio o metilsulfonato de bis-(2-hidroxiethyl)-dimetilamonio, y el medio refrigerante es 2,2,2-trifluoretanol.
- 45
- 8.- Medio de trabajo según la reivindicación 1, caracterizado por que el medio de sorción es etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazolio, hidróxido de 1-etil-3-metilimidazolio, cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio, acetato de N-metilpirrolinio o cloruro de N-metil-pirrolinio, y el medio refrigerante es R134a.

9.- Empleo del medio de trabajo según al menos una de las reivindicaciones precedentes en procesos de refrigeración y/o máquinas refrigerantes.

10.- Empleo según la reivindicación 9, caracterizado por que el componente del medio de trabajo, al menos uno, se somete a un proceso de circulación bajo alimentación o descarga de calor o energía mecánica.

5 11.- Empleo según la reivindicación 9 o 10 en un proceso de refrigeración, caracterizado por que el proceso comprende una separación de fases líquido-líquido del medio de trabajo.

10 12.- Empleo según la reivindicación 11, caracterizado por que en la separación de fases líquido-líquido se forma una fase líquida que contiene medio de sorción con una concentración de medio de sorción de al menos un 20 % en peso y una fase líquida que contiene medio refrigerante con una concentración de medio refrigerante de al menos un 20 % en peso.

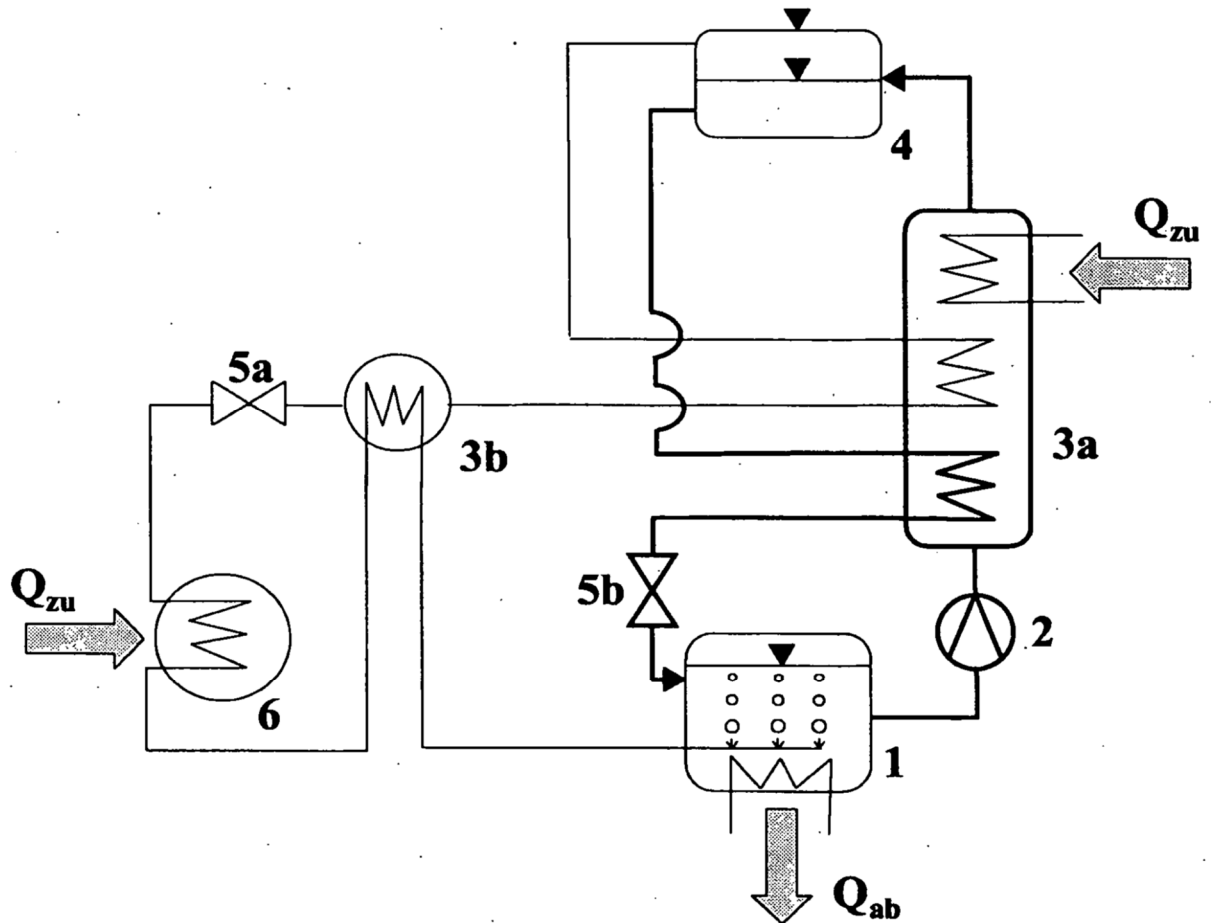
13.- Empleo según la reivindicación 11 o 12, caracterizado por que ambas fases se extraen separadas una de otra.

15 14.- Empleo según al menos una de las reivindicaciones precedentes en la técnica de ventilación o climatización, en la técnica automovilística, en la técnica naval, en la aviación y técnica espacial, o en la técnica de contenedores, en almacenes frigoríficos o transportadores frigoríficos, en la técnica de procedimiento para secado de aire, para la absorción de gases, en instalaciones centrales o móviles para la recuperación de calor, o en frigoríficos, congeladores o instalaciones de climatización.

15.- Máquinas refrigerantes que contienen al menos un intercambiador de calor, un órgano de expansión, un absorbedor y un medio de trabajo según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6.

16.- Máquina refrigerante según la reivindicación 15, que comprende además un mezclador-decantador.

Fig. 1:



Forma ventajosa de ejecución del procedimiento según la invención

1: absorbedor, 2: bomba, 3a, 3b: intercambiador de calor, 4: decantador, 5a, 5b: estrangulador, 6: evaporador