

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 620 637**

51 Int. Cl.:

**F25B 15/02** (2006.01)

**C09K 5/04** (2006.01)

**F25B 30/04** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.11.2013 PCT/EP2013/072972**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.05.2014 WO2014079675**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.11.2013 E 13786239 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.01.2017 EP 2923158**

54 Título: **Bomba de calor de absorción y medio de sorción para una bomba de calor de absorción que comprende ácido metanosulfónico**

30 Prioridad:

**21.11.2012 EP 12193565**

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

**29.06.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ZEHNACKER, OLIVIER;  
SCHNEIDER, ROLF;  
SCHNEIDER, MARC-CHRISTOPH;  
SEILER, MATTHIAS y  
WANG, XINMING**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 620 637 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

Bomba de calor de absorción y medio de sorción para una bomba de calor de absorción que comprende ácido metanosulfónico

5 La invención se refiere a bombas de calor de absorción y a agentes de sorción para bombas de calor de absorción, que comprenden ácido metanosulfónico.

10 Las bombas de calor clásicas se basan en un circuito de un medio refrigerante a través de un evaporador y un condensador. En el evaporador se evapora un medio refrigerante, extrayéndose calor de un primer medio a través del calor de evaporación absorbido por el medio refrigerante. El medio refrigerante evaporado se lleva entonces a una presión más elevada con un compresor, y se condensa en el condensador a una temperatura más elevada que en la evaporación, liberándose de nuevo el calor de evaporación y emitiéndose calor en un segundo medio a un nivel de temperatura más elevado. A continuación se descomprime el medio refrigerante licuado de nuevo a la presión del evaporador.

15 Las bombas de calor clásicas tienen el inconveniente de consumir mucha energía mecánica para la compresión del medio refrigerante en forma de vapor. Por el contrario, las bombas de calor de absorción presentan una demanda reducida de energía mecánica. Adicionalmente al medio refrigerante, el evaporador y el condensador de una bomba de absorción clásica, las bombas de calor de absorción presentan aún un medio de sorción, un absorbedor y un desorbedor. En el absorbedor se absorbe el medio refrigerante evaporado en el medio de sorción a la presión de evaporación, y a continuación se desorbe de nuevo del medio de sorción en el desorbedor a la presión de condensación más elevada mediante alimentación de calor. La compresión del medio de trabajo líquido constituido por medio refrigerante y medio de sorción requiere menos energía mecánica que la compresión del vapor del medio refrigerante en una bomba de calor clásica, en lugar del consumo de energía mecánica, se da la energía térmica empleada para la desorción del medio refrigerante. El grado de acción de una bomba de calor de absorción se calcula como la proporción de la corriente de calor utilizada para el enfriamiento, o bien calefacción, respecto a la corriente de calor que se alimenta al desorbedor para el funcionamiento de la bomba de calor de absorción, y se denomina "Coefficient of Performance", abreviado COP.

20 Una gran parte de las bombas de calor de absorción empleadas técnicamente emplea un medio de trabajo que contiene agua como medio refrigerante y bromuro de litio como medio de sorción. No obstante, este medio de trabajo tiene el inconveniente de que no se debe sobrepasar una concentración de agua de un 35 a un 40 % en peso en el medio de trabajo, ya que, en caso contrario, se puede llegar a la cristalización de bromuro de litio, y de este modo a averías hasta una solidificación del medio de trabajo.

30 Para evitar averías debidas a cristalización del medio de sorción, en los documentos WO 2005/113702 y WO 2006/134015 se propuso emplear medios de trabajo que contienen un líquido iónico con cationes orgánicos como medio de sorción. Estos medios de trabajo tienen el inconveniente de presentar una viscosidad inoportunamente elevada en el caso de un contenido reducido en medio refrigerante.

35 Los medios de trabajo que contienen ácido sulfúrico como medio de sorción tienen igualmente el inconveniente de presentar una viscosidad inoportunamente elevada en el caso de un contenido reducido en medio refrigerante. Además, estos son también muy corrosivos.

40 Por lo tanto, existe además una demanda de medios de sorción para bombas de calor de absorción, con las que se pueda obtener un buen grado de acción de la bomba de calor de absorción sin que se produzcan problemas debidos a cristalización del medio de sorción, y con las que el medio de trabajo presente simultáneamente una viscosidad reducida y una corrosividad controlable.

Ahora se descubrió que esta combinación de propiedades se puede conseguir mediante el empleo de ácido metanosulfónico como medio de sorción, en especial mediante el empleo de ácido metanosulfónico en combinación con un líquido iónico.

45 Por consiguiente, es objeto de la invención una bomba de calor de absorción, que comprende un absorbedor, un desorbedor, un condensador, un evaporador y un medio de trabajo, comprendiendo el medio de trabajo un medio refrigerante volátil, y un medio de sorción, y comprendiendo el medio de sorción ácido metanosulfónico.

Además es objeto de la invención un medio de sorción para una bomba de calor de absorción, que comprende ácido metanosulfónico y un líquido iónico.

50 Otro objeto de la invención es el empleo de ácido metanosulfónico como medio de sorción en una bomba de calor de absorción.

Según la invención, el concepto bomba de calor de absorción comprende todos los dispositivos con los que se puede absorber calor a un nivel de temperatura reducido y desprender de nuevo el mismo a un nivel de temperatura más elevado, y que se accionan mediante alimentación de calor al desorbedor. Por consiguiente, las bombas de calor de absorción según la invención comprenden tanto máquinas refrigerantes por absorción y bombas de calor de absorción en sentido más estricto, en las que absorbedor y evaporador se accionan a una presión de trabajo más reducida que desorbedor y condensador, como también transformadores de calor de absorción, en los que absorbedor y evaporador se accionan a una presión de trabajo más elevada que desorbedor y condensador. En máquinas refrigerantes por absorción, la absorción de calor de evaporación en el evaporador se utiliza para el enfriamiento de un medio. En bombas de calor de absorción en sentido más estricto, el calor liberado en el condensador y/o absorbedor se utiliza para la calefacción de un medio. En transformadores de calor de absorción, el calor de absorción liberado en el absorbedor se utiliza para la calefacción de un medio, obteniéndose el calor de absorción a un nivel de temperatura más elevado que en la alimentación de calor al desorbedor.

La bomba de calor de absorción según la invención comprende un absorbedor, un desorbedor, un condensador, un evaporador y un medio de trabajo, que comprende un medio refrigerante volátil y un medio de sorción.

En el funcionamiento de la bomba de calor de absorción según la invención, en el absorbedor se absorbe medio refrigerante en forma de vapor en el medio de trabajo pobre en medio refrigerante, bajo obtención de un medio de trabajo rico en medio refrigerante, y bajo liberación de calor de absorción. A partir del medio de trabajo rico en medio refrigerante obtenido de este modo, en el desorbedor se desorbe medio refrigerante en forma de vapor bajo alimentación de calor, y bajo obtención de medio de trabajo pobre en medio refrigerante, que se devuelve al absorbedor. El medio refrigerante en forma de vapor obtenido en el desorbedor se condensa en el condensador bajo liberación de calor de condensación, el medio refrigerante líquido obtenido se evapora en el evaporador bajo absorción de calor de evaporación, y el medio refrigerante en forma de vapor obtenido en este caso se devuelve al absorbedor.

En una forma de realización preferente, la bomba de calor de absorción es una máquina refrigerante por absorción, y en el evaporador se absorbe calor de un medio a refrigerar.

El medio de trabajo de la bomba de calor de absorción según la invención comprende un medio refrigerante volátil y un medio de sorción, que comprende ácido metanosulfónico. Como medio refrigerante volátil son apropiadas substancias que presentan un punto de ebullición en el intervalo de  $-90$  a  $120^{\circ}\text{C}$ , y que no reaccionan de manera irreversible con ácido metanosulfónico. El medio de trabajo de la bomba de calor de absorción según la invención comprende preferentemente agua como medio refrigerante.

En una forma de realización preferente, la fracción combinada de agua y ácido metanosulfónico en el medio de absorción asciende a más de un 90 % en peso.

En otra forma de realización preferente, el medio de sorción comprende ácido metanosulfónico y un líquido iónico. La proporción ponderal de ácido metanosulfónico respecto a líquidos iónicos se sitúa preferentemente en el intervalo de 9 : 1 a 1 : 100. Con una proporción ponderal elevada de ácido metanosulfónico respecto a líquido iónico, preferentemente en un intervalo de 9 : 1 a 1 : 4, y de modo especialmente preferente en el intervalo de 9 : 1 a 1 : 1, se puede alcanzar una baja presión de vapor de medio refrigerante a la temperatura necesaria en el absorbedor, y una diferencia de presión de vapor elevada entre las temperaturas necesarias para absorbedor y desorbedor. Ya con una proporción en peso reducida de ácido metanosulfónico respecto a líquido iónico, preferentemente en el intervalo de 1 : 1 a 1 : 100, de modo especialmente preferente 1 : 4 a 1 : 100, y del modo más preferente en el intervalo de 1 : 10 a 1 : 100, se puede obtener una viscosidad claramente más reducida y una estabilidad térmica del medio de trabajo mejorada frente a medios de trabajo que contienen solo líquido iónico como medio de sorción. Para una proporción ponderal de ácido metanosulfónico respecto a líquido iónico en el intervalo de 9 : 1 a 1 : 10, preferentemente 1 : 1 a 1 : 10, y de modo especialmente preferente 1 : 1 a 1 : 4, para medios de trabajo que contienen agua como medio refrigerante, se obtiene sorprendentemente un comportamiento no ideal de presión de vapor con presión de vapor elevada a la temperatura necesaria en el desorbedor.

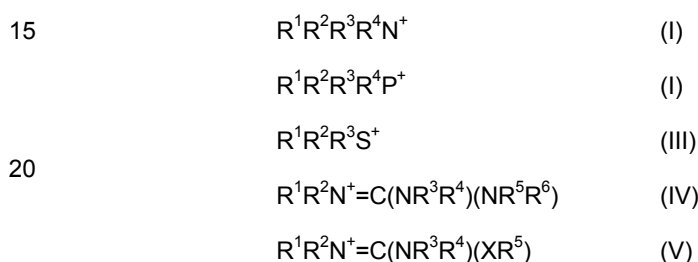
En este caso, el concepto líquido iónico designa una sal o una mezcla de sales constituida por aniones y cationes, presentando la sal, o bien la mezcla de sales, un punto de fusión de menos de  $100^{\circ}\text{C}$ . El concepto líquido iónico se refiere en este caso a sales o mezclas de sales exentas de materiales o aditivos no iónicos. El líquido iónico está constituido preferentemente por una o varias sales de cationes orgánicos con aniones orgánicos o inorgánicos. El líquido iónico presenta preferentemente un punto de fusión de menos de  $20^{\circ}\text{C}$ , para evitar una solidificación del líquido iónico en el circuito de medio de sorción en el caso de empleo del medio de trabajo en una bomba de calor de absorción.

Para el medio de sorción según la invención son apropiados líquidos iónicos con aniones de ácidos fuertes,

preferentemente de ácidos con un pKa de menos de 0. Son aniones apropiados nitrato, perclorato, hidrogenosulfato, aniones de las fórmulas  $R^aOSO_3^-$  y  $R^aSO_3^-$ , siendo  $R^a$  un resto hidrocarburo lineal o ramificado alifático con 1 a 30 átomos de carbono, un resto hidrocarburo 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, o un resto perfluoralquilo lineal o ramificado con 1 a 30 átomos de carbono, así como aniones de las fórmulas  $R^aOSO_3^-$  y  $R^aSO_3^-$ , en las que  $R^a$  es un resto poliéter. Es preferente el anion nitrato, hidrogenosulfato, metanosulfonato, metilsulfato o etilsulfato, de modo especialmente preferentes metanosulfonato.

El catión o los cationes orgánicos del líquido iónico pueden presentar carga positiva simple, doble o múltiple, y preferentemente presentan carga positiva simple. El catión o los cationes orgánicos del líquido iónico presentan preferentemente un peso molecular de un máximo de 260 g/mol, de modo especialmente preferente de un máximo de 220 g/mol, en especial de un máximo de 195 g/mol, y del modo más preferente de un máximo de 170 g/mol. La limitación del peso molecular del catión mejora la amplitud de desgasificación del medio de trabajo en el funcionamiento de una bomba de absorción.

Como cationes orgánicos son apropiados en especial cationes de las fórmulas generales (I) a (V):



25 en las que

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$  son iguales o diferentes y significan hidrógeno, un resto hidrocarburo lineal o ramificado alifático, un resto hidrocarburo cicloalifático, un resto hidrocarburo aromático, un resto alquilarilo o un resto poliéter de la fórmula  $-(R^7-O)_n-R^8$ , no siendo  $R^5$  hidrógeno para cationes de la fórmula (V),

$R^7$  es un resto alquileo que contiene 2 o 3 átomos de carbono lineal o ramificado,

30 n es de 1 a 3,

$R^8$  es un resto hidrocarburo lineal o ramificado alifático,

X es un átomo de oxígeno o un átomo de azufre, y siendo diferente a hidrógeno al menos uno, y preferentemente cada uno de los restos  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5$  y  $R^6$ .

35 Del mismo modo son apropiados cationes de las fórmulas (I) a (V), en los que los restos  $R^1$  y  $R^3$  forman conjuntamente un anillo de 4 a 10 eslabones, preferentemente de 5 a 6 eslabones.

Del mismo modo son apropiados cationes heteroaromáticos con al menos un átomo de nitrógeno cuaternario en el anillo, que porta un resto  $R^1$  como se define anteriormente, derivados, substituidos preferentemente en el átomo de nitrógeno, de pirrol, pirazol, imidazol, oxazol, isoxazol, tiazol, isotiazol, piridina, pirimidina, pirazina, indol, quinolina, isoquinolina, cinolina, quinoxalina o ftalacina.

40 El catión orgánico contiene preferentemente un átomo de nitrógeno cuaternario. El catión orgánico es preferentemente un ion 1-alquilimidazolio, un ion 1,3-dialquilimidazolio, un ion 1,3-dialquilimidazolinio, un ion N-alquilpiridinio, un ion N,N-dialquilpirrolidinio, o un ion amonio de la estructura  $R^1R^2R^3R^4N^+$ , siendo  $R^1, R^2$  y  $R^3$ , independientemente entre sí, hidrógeno o alquilo, y siendo  $R^4$  un resto alquilo.

45 En una forma de realización preferente, el catión orgánico es un ion 1,3-dialquilimidazolio, seleccionándose los grupos alquilo preferentemente, de modo independiente entre sí, a partir de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo.

Son líquidos iónicos preferentes metanosulfonato de 1,3-dimetilimidazolio, metanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazolio, metanosulfonato de 1,3-dietilimidazolio, metilsulfato de 1,3-dimetilimidazolio, metilsulfato de 1-etil-3-metilimidazolio, metilsulfato de 1-etil-3-metilimidazolio y metilsulfato de 1,3-dietilimidazolio. Son especialmente

preferentes metanosulfonato de 1,3-dimetilimidazolio, metanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazolio y metanosulfonato de 1,3-dietilimidazolio, en especial metanosulfonato de 1,3-dimetilimidazolio.

- 5 Los líquidos iónicos se pueden obtener según procedimientos conocidos por el estado de la técnica, a modo de ejemplo como se describe en P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, 2ª edición, Wiley-VCH (2007), ISBN 3-527-31239-0 o en *Angew. Chemie* 112 (2000), páginas 3926-3945.

- 10 El líquido iónico es preferentemente líquido a 20°C, y presenta a esta temperatura una viscosidad según DIN 53 019 de 1 a 15.000 mPa·s, de modo especialmente preferente de 2 a 10.000 mPa·s, en especial 5 a 5.000 mPa·s, y del modo más preferente de 10 a 3.000 mPa·s. A una temperatura de 50°C, el líquido iónico presenta preferentemente una viscosidad de menos de 3.000 mPa·s, de modo especialmente preferente de menos de 2.000 mPa·s, y en especial de menos de 1.000 mPa·s.

Preferentemente se emplean líquidos iónicos que son miscibles con agua sin límite, estables a la hidrólisis y estables térmicamente hasta una temperatura de 100°C.

Líquidos iónicos estables a la hidrólisis muestran menos de un 5 % de degradación debida a hidrólisis en una mezcla con un 50 % en peso de agua, en el caso de un almacenaje a 80°C en el intervalo de 8000 h.

- 15 Líquidos iónicos estables térmicamente hasta una temperatura de 100°C muestran un descenso de peso de menos de un 20 % en un análisis termogravimétrico bajo atmósfera de nitrógeno en el caso de calentamiento de 25°C a 100°C con una tasa de calefacción de 10°C/minuto. Son especialmente preferentes líquidos iónicos que muestran en el análisis un descenso de peso de menos de un 10 %, y en especial menos de un 5 %.

- 20 El empleo de ácido metanosulfónico como medio de sorción en una bomba de calor de absorción evita el problema de cristalización del medio de sorción, que se produce con el medio de sorción bromuro de litio. Frente a ácido sulfúrico como medio de sorción, el ácido metanosulfónico tiene la ventaja de una menor corrosividad del medio de absorción. Frente a líquidos iónicos, ácido metanosulfónico tiene la ventaja de una menor viscosidad y una alta capacidad de absorción para agua.

- 25 Con los medios de sorción según la invención, que comprenden ácido metanosulfónico en combinación con un líquido iónico, se puede obtener una combinación especialmente buena de baja corrosividad, baja viscosidad, alta estabilidad térmica del medio de sorción, y alta capacidad de absorción para agua.

Los siguientes ejemplos aclaran la invención, pero sin limitar el objeto de la invención.

#### Ejemplos

#### Ejemplos 1 a 5

- 30 Para medios de trabajo que contenían un 15 % en peso de agua como medio refrigerante y un 85 % en peso de un medio de sorción constituido por ácido metanosulfónico ( $\text{MeSO}_3\text{H}$ ) y metanosulfonato de 1,3-dimetilimidazolio ( $\text{MMIM MeSO}_3$ ), se determinó la presión de vapor a 35°C y 80°C. Las fracciones ponderales de ácido metanosulfónico y metanosulfonato de 1,3-dimetilimidazolio investigadas y los resultados obtenidos se reúnen en la tabla 1.

Tabla 1

Presión de vapor de medios de trabajo constituidos por un 15 % en peso de agua y un 85 % en peso de medio de sorción			
Ejemplo	Fracciones ponderales en el medio de sorción	Presión de vapor a 35 °C en mbar	Presión de vapor a 80 °C en mbar
1	100 % de MeSO <sub>3</sub> H	1,3	10,5
2	58 % de MeSO <sub>3</sub> H + 42 % de MMIM MeSO <sub>3</sub>	6,8	100
3	50 % de MeSO <sub>3</sub> H + 50 % de MMIM MeSO <sub>3</sub>	9,2	115
4	20 % de MeSO <sub>3</sub> H + 80 % de MMIM MeSO <sub>3</sub>	12,1	136
5	*100 % de MMIM MeSO <sub>3</sub>	12,8	129
* no según la invención			

**REIVINDICACIONES**

- 1.- Bomba de calor de absorción que comprende un absorbedor, un desorbedor, un condensador, un evaporador y un medio de trabajo que comprende un medio refrigerante volátil y un medio de sorción, caracterizada por que el medio de sorción comprende ácido metanosulfónico.
- 5 2.- Bomba de calor de absorción según la reivindicación 1, caracterizada por que es una máquina refrigerante por absorción, y absorbe calor de un medio a refrigerar en el evaporador.
- 3.- Bomba de calor de absorción según la reivindicación 1 o 2, caracterizada por que comprende agua como medio refrigerante.
- 10 4.- Medio de sorción para una bomba de calor de absorción, caracterizado por que comprende ácido metanosulfónico y un líquido iónico.
- 5.- Medio de sorción según la reivindicación 4, caracterizado por que la proporción ponderal de ácido metanosulfónico respecto a líquidos iónicos se sitúa en el intervalo de 9 : 1 a 1 : 4.
- 6.- Medio de sorción según la reivindicación 4, caracterizado por que la proporción ponderal de ácido metanosulfónico respecto a líquidos iónicos se sitúa en el intervalo de 1 : 4 a 1 : 100.
- 15 7.- Medio de sorción según una de las reivindicaciones 4 a 6, caracterizado por que comprende una sal de 1,3-dialquilimidazolio como líquido iónico.
- 8.- Medio de sorción según la reivindicación 7, caracterizado por que la sal de 1,3-dialquilimidazolio se selecciona a partir de metanosulfonato de 1,3-dimetilimidazolio, metanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazolio y metanosulfonato de 1,3-dietilimidazolio.
- 20 9.- Bomba de calor de absorción según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que comprende un medio de sorción según una de las reivindicaciones 4 a 8.
- 10.- Empleo de ácido metanosulfónico como medio de sorción en una bomba de calor de absorción.
- 11.- Empleo según la reivindicación 10, caracterizado por que la bomba de calor de absorción es una máquina refrigerante por absorción y en el evaporador se absorbe calor de un medio a refrigerar.
- 25 12.- Empleo según la reivindicación 10 u 11, caracterizado por que se emplea ácido metanosulfónico en forma de un medio de sorción según una de las reivindicaciones 4 a 8.