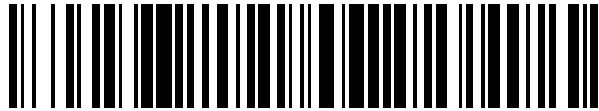


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 628 805**

51 Int. Cl.:

C09K 5/04

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.02.2011 PCT/FR2011/050401**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.09.2011 WO11107698**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.02.2011 E 11712931 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.05.2017 EP 2542640**

54 Título: **Fluido de transferencia de calor para compresor centrífugo**

30 Prioridad:

02.03.2010 FR 1051503

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

04.08.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

RACHED, WISSAM

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 628 805 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

Fluido de transferencia de calor para compresor centrífugo

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a fluidos de transferencia de calor adaptados para un uso en sistemas de compresión de vapor que comprenden un compresor centrífugo, en particular sustituyendo al 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a).

Técnica anterior

10 Los fluidos a base de compuestos fluorocarbonados se usan ampliamente en numerosos dispositivos industriales, concretamente de climatización, de bomba de calor o de refrigeración. Estos dispositivos tienen en común basarse en un ciclo termodinámico que comprende la vaporización del fluido a baja presión (en la que el fluido absorbe calor); la compresión del fluido vaporizado hasta una presión elevada; la condensación del fluido vaporizado para dar líquido a presión elevada (en la que el fluido expulsa calor); y la expansión del fluido para terminar el ciclo.

La etapa de compresión se realiza por medio de un compresor, que puede ser concretamente un compresor centrífugo.

15 La elección de un fluido de transferencia de calor (que puede ser un compuesto puro o una mezcla de compuestos) viene dictada por un lado por las propiedades termodinámicas del fluido, y por otro lado por limitaciones complementarias, y concretamente medioambientales.

20 Así, los compuestos clorados (clorofluorocarburos e hidroc fluorocarburos) presentan la desventaja de dañar la capa de ozono. Por tanto, ahora se prefieren generalmente los compuestos no clorados tales como los hidrofluorocarburos.

En particular, actualmente numerosos sistemas de climatización funcionan con HFC-134a como fluido de transferencia de calor. No obstante, HFC-134a presenta un potencial de calentamiento global (GWP) que es demasiado elevado. Por tanto, es deseable sustituir el HFC-134a por otro fluido de transferencia de calor que presente un GWP menos elevado.

25 No obstante, cualquier modificación del fluido de transferencia de calor puede plantear problemas de adaptación del sistema del ciclo de compresión de vapor. En particular, cuando el ciclo usa un compresor centrífugo, la sustitución del fluido de transferencia de calor puede necesitar un cambio del propio compresor centrífugo o por lo menos una modificación de los parámetros de funcionamiento del compresor que puede degradar la eficacia del sistema o acelerar los fenómenos de desgaste.

30 Los documentos WO 97/17414 y US 6.991.743 proponen la sustitución del diclorodifluorometano (CFC-12) por composiciones que comprenden HFC-134a en los ciclos que comprenden un compresor centrífugo. La elección de las composiciones de sustitución se realiza principalmente en función del peso molecular. No obstante, el peso molecular no presenta en realidad una función predictiva suficiente del comportamiento de los diferentes fluidos de transferencia de calor.

35 El documento US 5.076.064 propone la sustitución del triclorofluorometano (CFC-11) por composiciones que comprenden concretamente 1,1-dicloro-2,2,2-trifluoroetano (CFC-123) en los ciclos que comprenden un compresor centrífugo. La elección de las composiciones de sustitución se realiza principalmente en función del número de Mach.

40 Los documentos WO 2005/108522 y WO 2007/126414 dan a conocer mezclas de fluoroolefinas y de otros compuestos de transferencia de calor como fluidos de transferencia de calor. No obstante, estos documentos no identifican ninguna composición específicamente adaptada a un sistema de compresión de vapor que comprende un compresor centrífugo.

45 El documento WO 2007/053697 también describe composiciones a base de fluoroolefinas destinadas a usarse como fluidos de transferencia de calor. El ejemplo 7 describe compuestos adaptados a sustituir el 1,2,2-triclorofluoroetano (CFC-113) en los ciclos dotados de un compresor centrífugo. La elección de los compuestos se basa en un cálculo de la velocidad de rotación teórica de las palas del compresor. No obstante, las aproximaciones usadas en este cálculo están reservadas a los fluidos relativamente pesados.

50 El documento WO 2009/018117 describe mezclas de fluoroolefinas y de otros compuestos de transferencia de calor como fluidos de transferencia de calor, concretamente sustituyendo al HFC-134a. No obstante, este documento no identifica ninguna composición específicamente adaptada a un sistema de compresión de vapor que comprende un compresor centrífugo.

El documento WO 2009/151669 describe diversas composiciones de transferencia de calor a base de fluoroolefinas y de lubricantes específicos.

Ninguno de los documentos del estado de la técnica propone un fluido de transferencia de calor que sustituye al HFC-134a en un sistema de compresión de vapor que comprende un compresor centrífugo, que a la vez presente un GWP inferior al del HFC-134a y garantice el mantenimiento, incluso la mejora, de las prestaciones del compresor centrífugo con respecto al HFC-134a.

5 Por tanto, existe una auténtica necesidad de poner a punto un fluido de transferencia de calor de este tipo.

Sumario de la invención

La invención se refiere a un procedimiento de enfriamiento o de calentamiento de un fluido o de un cuerpo tal como se define en las reivindicaciones 1 a 3.

10 La presente invención permite superar los inconvenientes del estado de la técnica. Más particularmente, proporciona fluidos de transferencia de calor adaptados para sustituir al HFC-134a en un sistema de compresión de vapor que comprende un compresor centrífugo. Los fluidos de transferencia de calor de la invención presentan un GWP inferior al del HFC-134a al tiempo que garantizan un mantenimiento, incluso una mejora, de las prestaciones del compresor centrífugo con respecto al HFC-134a. En particular, la invención hace que sea inútil cualquier cambio del compresor o de piezas del compresor.

15 Esto se logra gracias a proporcionar mezclas de al menos dos compuestos elegidos de los siguientes cinco compuestos:

- 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf),

- 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze),

- 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a),

20 - 1,1-difluoroetano (HFC-152a) y

- 3,3,3-trifluoropropeno (HFO-1243zf),

eligiéndose las proporciones de estos compuestos de tal manera que:

1) el número de Mach del compresor centrífugo es casi idéntico al del compresor centrífugo que funciona con HFC-134a puro, y

25 2) la tasa de compresión del compresor centrífugo es inferior o igual a la del compresor centrífugo que funciona con HFC-134a puro.

Este ajuste de las proporciones de los diferentes compuestos en función del número de Mach y de la tasa de compresión garantiza un mantenimiento de las prestaciones del ciclo de compresión de vapor con respecto al funcionamiento con HFC-134a puro.

30 Según determinados modos de realización particulares, la invención también presenta una o preferiblemente varias de las características ventajosas indicadas a continuación.

- Las proporciones de los compuestos de la mezcla que forma el fluido de transferencia de calor también pueden ajustarse de manera que se impone como característica complementaria que la diferencia entre la presión en el condensador y la presión en el evaporador es mínima (o igual) cuando el fluido de transferencia de calor es la mezcla en cuestión, con respecto al caso en el que el fluido de transferencia de calor está formado por HFC-134a puro. Esto permite mejorar adicionalmente el funcionamiento del compresor centrífugo.

35 - Determinadas composiciones propuestas por la invención permiten hacer funcionar el compresor centrífugo a la misma velocidad que cuando se usa HFC-134a puro como fluido de transferencia de calor, siendo los demás parámetros de funcionamiento idénticos. Estas composiciones son particularmente útiles cuando el compresor centrífugo no comprende medios de adaptación de la velocidad, ya que evitan tener que cambiar el compresor centrífugo o piezas del mismo.

40 - Determinadas composiciones propuestas por la invención permiten hacer funcionar el compresor centrífugo a una velocidad inferior a la obtenida cuando se usa HFC-134a puro como fluido de transferencia de calor, siendo los demás parámetros de funcionamiento idénticos. Estas composiciones son particularmente útiles cuando el compresor centrífugo comprende medios de adaptación de la velocidad, ya que permiten reducir el desgaste al que se somete el compresor centrífugo disminuyendo la velocidad de rotación.

Descripción de modos de realización de la invención

Ahora se describe la invención con más detalle y de manera no limitativa en la siguiente descripción.

Definiciones y generalidades

Las proporciones del conjunto de los compuestos se indican en la solicitud en porcentajes en masa salvo que se mencione lo contrario.

5 La invención proporciona, en primer lugar, una instalación que comprende un circuito de compresión de vapor que contiene un fluido de transferencia de calor, así como un procedimiento de calentamiento o de enfriamiento de un fluido o de un cuerpo que puede ponerse en práctica por medio de dicha instalación.

El fluido o el cuerpo calentado o enfriado puede ser concretamente aire contenido en un espacio esencialmente cerrado.

10 El circuito de compresión de vapor que contiene un fluido de transferencia de calor comprende al menos un evaporador, un compresor centrífugo, un condensador y un elemento de expansión, así como líneas de transporte de fluido de transferencia de calor entre estos elementos.

15 Un compresor centrífugo se caracteriza por que usa elementos rotatorios para acelerar radialmente el fluido de transferencia de calor; comprende normalmente al menos un rotor y un difusor alojados en un recinto. El fluido de transferencia de calor se introduce en el centro del rotor y circula hacia la periferia del rotor experimentando una aceleración. Así, por un lado la presión estática aumenta en el rotor, y sobre todo por otro lado, a nivel del difusor, la velocidad se convierte en un aumento de la presión estática. Cada conjunto rotor/difusor constituye una etapa del compresor. Los compresores centrífugos pueden comprender de 1 a 12 etapas, según la presión final deseada y el volumen de fluido a tratar.

La tasa de compresión se define como que es la razón de la presión absoluta del fluido de transferencia de calor en la salida con respecto a la presión absoluta de dicho fluido en la entrada.

20 La velocidad de rotación para los grandes compresores centrífugos va de 3000 a 7000 revoluciones por minuto. Los pequeños compresores centrífugos (o minicompresores centrífugos) funcionan generalmente a una velocidad de rotación que va de 40000 a 70000 revoluciones por minuto y comprenden un rotor de pequeño tamaño (generalmente menos de 0,15 m).

25 Puede usarse un rotor de varias etapas para mejorar la eficacia del compresor y limitar el coste energético (con respecto a un rotor de una sola etapa). Para un sistema de dos etapas, la salida de la primera etapa del rotor alimenta la entrada del segundo rotor. Los dos rotores pueden montarse en un eje único. Cada etapa puede proporcionar una tasa de compresión del fluido de aproximadamente 4 con respecto a 1, es decir que la presión absoluta en la salida puede ser igual a aproximadamente cuatro veces la presión absoluta en la aspiración. En los documentos US 5.065.990 y US 5.363.674 se describen ejemplos de compresores centrífugos de dos etapas, en particular para las aplicaciones en automóviles.

El compresor centrífugo puede estar accionado por un motor eléctrico o por una turbina de gas (por ejemplo alimentada por gases de escape de un vehículo, para las aplicaciones móviles) o mediante engranaje.

La instalación puede comprender un acoplamiento del elemento de expansión con una turbina para producir electricidad (ciclo de Rankine).

35 La instalación también puede comprender eventualmente al menos un circuito de fluido caloportador usado para transmitir el calor (con o sin cambio de estado) entre el circuito de fluido de transferencia de calor y el fluido o cuerpo que va a calentarse o enfriarse.

40 La instalación también puede comprender dos circuitos de compresión de vapor (o más), que contienen fluidos de transferencia de calor idénticos o distintos. Por ejemplo, los circuitos de compresión de vapor pueden estar acoplados entre sí.

45 El circuito de compresión de vapor funciona según un ciclo clásico de compresión de vapor. El ciclo comprende el cambio de estado del fluido de transferencia de calor de una fase líquida (o difásico líquido / vapor) hacia una fase de vapor a una presión relativamente baja, después la compresión del fluido en fase de vapor hasta una presión relativamente elevada, el cambio de estado (condensación) del fluido de transferencia de calor de la fase de vapor hacia la fase líquida a una presión relativamente elevada, y la reducción de la presión para volver a iniciar el ciclo.

En el caso de un procedimiento de enfriamiento, calor procedente del fluido o del cuerpo que se enfría (directa o indirectamente, a través de un fluido caloportador), se absorbe por el fluido de transferencia de calor, durante la evaporación de este último, y esto a una temperatura relativamente baja con respecto al entorno.

50 En el caso de un procedimiento de calentamiento, se cede calor (directa o indirectamente, a través de un fluido caloportador) del fluido de transferencia de calor, durante la condensación del mismo, al fluido o al cuerpo que se calienta, y esto a una temperatura relativamente elevada con respecto al entorno.

La instalación de enfriamiento o de calentamiento según la invención puede ser una instalación móvil o estacionaria.

Puede tratarse concretamente de una instalación de bomba de calor, en cuyo caso el fluido o cuerpo que se calienta

(generalmente aire y eventualmente uno o varios productos, objetos u organismos) está situado en un local o un habitáculo de vehículo (para una instalación móvil). Según un modo de realización preferido, se trata de una instalación de climatización, en cuyo caso el fluido o cuerpo que se enfría (generalmente aire y eventualmente uno o varios productos, objetos u organismos) está situado en un local o un habitáculo de vehículo (para una instalación móvil). Puede tratarse de una instalación de refrigeración o de una instalación de congelación (o instalación criogénica), en cuyo caso el fluido o cuerpo que se enfría comprende generalmente aire y uno o varios productos, objetos u organismos, situados en un local o un recipiente.

Por "compuesto de transferencia de calor", respectivamente "fluido de transferencia de calor" (o fluido refrigerante), se entiende un compuesto, respectivamente un fluido, susceptible de absorber calor evaporándose a una temperatura y una presión de evaporación y expulsar calor condensándose a una temperatura y una presión de condensación, superiores respectivamente a la temperatura y a la presión de evaporación, en un circuito de compresión de vapor. Un fluido de transferencia de calor puede comprender un único, dos, tres o más de tres compuestos de transferencia de calor.

Generalmente se añaden uno o varios aditivos (que no son esencialmente compuestos de transferencia de calor para la aplicación prevista) al fluido de transferencia de calor para proporcionar una "composición de transferencia de calor" que circula en el circuito de compresión de vapor.

Los aditivos pueden elegirse concretamente de los lubricantes, los estabilizantes, los tensioactivos, los agentes indicadores, los agentes fluorescentes, los agentes odorantes y los agentes de solubilización.

El o los estabilizantes, cuando están presentes, representan preferiblemente como máximo el 5% en masa en la composición de transferencia de calor. Entre los estabilizantes, pueden mencionarse concretamente el nitrometano, el ácido ascórbico, el ácido tereftálico, los azoles tales como el tolutriazol o el benzotriazol, los compuestos fenólicos tales como el tocoferol, la hidroquinona, la t-butil-hidroquinona, el 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, los epóxidos (alquilo eventualmente fluorado o perfluorado o alqueno o aromático) tales como n-butil glicidil éter, diglicidil éter de hexanediol, alil glicidil éter, butilfenil glicidil éter, los fosfitos, los fosfonatos, los tioles y las lactonas.

A título de lubricantes pueden usarse concretamente aceites de origine mineral, aceites de silicona, parafinas de origen natural, naftenos, parafinas sintéticas, alquilbencenos, poli-alfa-olefinas, polialquilenglicoles, ésteres de poliol y/o poli(vinil éteres).

A título de agentes indicadores (susceptibles de detectarse) pueden mencionarse los hidrofluorocarburos deuterados o no, los hidrocarburos deuterados, los perfluorocarburos, los fluoroéteres, los compuestos bromados, los compuestos yodados, los alcoholes, los aldehídos, las cetonas, el protóxido de nitrógeno y las combinaciones de los mismos. El agente indicador es diferente del o de los compuestos de transferencia de calor que componen el fluido de transferencia de calor.

A título de agentes de solubilización, pueden mencionarse los hidrocarburos, el dimetil éter, los poli(éteres de oxialquileo), las amidas, las cetonas, los nitrilos, los clorocarburos, los ésteres, las lactonas, los aril éteres, los fluoroéteres y los 1,1,1-trifluoroalcanos. El agente de solubilización es diferente del o de los compuestos de transferencia de calor que componen el fluido de transferencia de calor.

A título de agentes fluorescentes, pueden mencionarse las naftalimidias, los perilenos, las cumarinas, los antracenos, los fenantracenos, los xantenos, los tioxantenos, los naftoxantenos, las fluoresceínas y los derivados y las combinaciones de los mismos.

A título de agentes odorantes, pueden mencionarse los acrilatos de alquilo, los acrilatos de alilo, los ácidos acrílicos, los ésteres acrílicos, los alquil éteres, los ésteres alquílicos, los alquinos, los aldehídos, los tioles, los tioéteres, los disulfuros, los alilisotiocianatos, los ácidos alcanóicos, las aminas, los norbornenos, los derivados de norbornenos, el ciclohexeno, los compuestos aromáticos heterocíclicos, el ascaridol, el o-metoxi(metil)-fenol y las combinaciones de los mismos.

Según la presente solicitud, el potencial de calentamiento global (GWP) se define con respecto al dióxido de carbono y con respecto a un periodo de 100 años, según el método indicado en "The scientific assessment of ozone depletion, 2002, a report of the World Meteorological Association's Global Ozone Research and Monitoring Project".

Puesta en práctica de la invención

La invención se basa en la elección de dos criterios que permiten producir fluidos de transferencia de calor apropiados para los circuitos de compresión de vapor que comprenden un compresor centrífugo, y más precisamente que permiten mantener (o mejorar) las prestaciones del compresor centrífugo sin tener que modificar su estructura, con respecto a un funcionamiento que se basa en el uso de HFC-134a puro como fluido de transferencia de calor.

El primer criterio que retiene la invención es el del número de Mach. El número de Mach es igual a la razón de la velocidad periférica del rotor del compresor con respecto a la velocidad del sonido a la entrada de dicho rotor.

El segundo criterio que retiene la invención es el de la tasa de compresión de este compresor. La tasa de compresión es la razón de la presión absoluta en la salida con respecto a la presión absoluta en la entrada del compresor centrífugo.

5 Con el fin de garantizar un mantenimiento (incluso una mejora) de las prestaciones del compresor centrífugo con respecto al fluido de transferencia de calor HFC-134a, se desea que el número de Mach M_2 del compresor centrífugo que funciona con el fluido de transferencia de calor considerado sea prácticamente igual al número de Mach M_1 de referencia del compresor centrífugo que funciona con HFC-134a puro como fluido de transferencia de calor; más precisamente, se desea que la razón M_2/M_1 sea superior o igual a 0,97 e inferior o igual a 1,03 (preferiblemente superior o igual a 0,98 e inferior o igual a 1,02, o superior o igual a 0,99 e inferior o igual a 1,01, o igual a aproximadamente 1); y también se desea que la tasa de compresión T_2 del compresor centrífugo que funciona con el fluido de transferencia de calor considerado sea inferior o igual a la tasa de compresión T_1 de referencia del compresor centrífugo que funciona con HFC-134a puro como fluido de transferencia de calor.

15 Un tercer criterio usado (opcionalmente) según la invención, como complemento a los dos anteriores, es el de la diferencia entre la presión en el condensador y la presión en el evaporador. Así, según un modo de realización particular, se desea que esta diferencia de presión DP_2 del circuito de compresión de vapor que funciona con el fluido de transferencia de calor considerado sea inferior o igual a la diferencia de presión DP_1 del circuito de compresión de vapor que funciona con el fluido de transferencia de calor de referencia (HFC-134a puro).

20 El número de Mach del compresor centrífugo debe ser casi idéntico al del compresor centrífugo que funciona con HFC-134a puro con el fin de garantizar un funcionamiento equivalente y permitir una conversión posible de la instalación. Por el contrario, a una velocidad de rotación constante, el aumento de la tasa de compresión conlleva una disminución de la potencia del compresor que va a trabajar según las mismas condiciones de temperatura. Asimismo, el trabajo necesario para la compresión disminuye con la disminución de la diferencia de presión entre el evaporador y el condensador. Esto significa que la eficacia del sistema aumenta con la disminución de la diferencia de presión y de la tasa de compresión entre el evaporador y el condensador para las mismas temperaturas de funcionamiento.

25 Para cada uno de los criterios anteriores, la comparación entre el fluido de transferencia de calor considerado y el HFC-134a puro se realiza en las mismas condiciones de funcionamiento, lo que significa por un lado que el circuito de compresión de vapor es exactamente el mismo y la estructura del compresor centrífugo es exactamente la misma; y por otro lado que la temperatura en el evaporador y en el condensador son idénticas en los dos casos. Por ejemplo, la comparación puede realizarse con una temperatura de 4°C en el evaporador y de 37°C en el condensador.

Según la invención, el compresor centrífugo puede funcionar en un determinado intervalo de velocidades. Este es concretamente el caso para un compresor centrífugo que funciona con un motor eléctrico y dotado de un variador de la velocidad.

35 Así, una modificación de la velocidad del compresor entre el funcionamiento con el fluido de transferencia de calor de referencia (HFC-134a puro) y el fluido de transferencia de calor considerado puede permitir obtener una razón M_2/M_1 de 0,97 a 1,03 y una razón T_2/T_1 inferior o igual a 1 para otras formulaciones de fluido de transferencia de calor que las que permiten obtener una razón M_2/M_1 de 0,97 a 1,03 y una razón T_2/T_1 inferior o igual a 1 a una velocidad del rotor idéntica. En otras palabras, este segundo modo de realización permite ampliar el campo de los fluidos de transferencia de calor que pueden considerarse.

40 Resulta particularmente ventajoso prever que la velocidad del rotor con el fluido de transferencia de calor considerado sea inferior a la velocidad del rotor con el fluido de transferencia de calor de referencia (HFC-134a puro). En efecto, esto permite limitar el desgaste al que se somete el compresor centrífugo.

45 Las razones M_2/M_1 y T_2/T_1 (y eventualmente DP_2/DP_1) pueden determinarse de manera experimental o mediante cálculo y/o simulación digital.

El número de Mach, la tasa de compresión y la diferencia de presión se calculan para cada mezcla en las mismas condiciones de funcionamiento tipo. Estos cálculos se realizan usando los modelos termodinámicos correspondientes para cada producto. El método de modelización se basa en la ecuación de RK-Soave. El desarrollo de los modelos se basa en medidas experimentales descritas en el ejemplo 1.

50 Fluidos de transferencia de calor que comprenden al menos dos compuestos elegidos de HFO-1234yf, HFO-1234ze, HFC-134a, HFC-152a y HFO-1243zf satisfacen dos (o tres) criterios mencionados anteriormente y proporcionan por tanto sustitutos eficaces para el HFC-134a puro en los circuitos de compresión de vapor de compresor centrífugo.

El conjunto de estos cinco compuestos tienen una temperatura de ebullición próxima, comprendida entre -30 y -18°C.

55 El HFO-1234ze puede estar en su forma cis o trans. Preferiblemente, el HFO-1234ze usado en el contexto de la invención contiene al menos el 80% de forma trans, preferiblemente al menos el 90% o al menos el 95% o al menos

el 98% o al menos el 99% de forma trans.

Estos fluidos de transferencia de calor pueden estar constituidos por dos de los compuestos anteriores o tres de los compuestos anteriores o cuatro de los compuestos anteriores o incluso los cinco compuestos anteriores.

De manera complementaria, resulta deseable que los fluidos de transferencia de calor:

- 5 - no sean inflamables (en el sentido de la norma ASHRAE 34-2007, y preferiblemente con una temperatura de prueba de 60°C en lugar de 100°C);
- sean casi azeotrópicos; y
- tengan un GWP bajo (en particular, los fluidos de transferencia de calor pueden tener un GWP inferior o igual a 1250, preferiblemente inferior o igual a 1000, inferior o igual a 750, inferior o igual a 500, inferior o igual a 250, incluso inferior o igual a 150).
- 10

A continuación se indican fluidos de transferencia de calor particularmente apropiados para la sustitución del HFC-134a puro en un circuito de compresión de vapor que comprende un compresor centrífugo de velocidad variable, y en particular que permiten un funcionamiento del compresor centrífugo a velocidad inferior con respecto al funcionamiento con HFC-134a puro:

- 15 - fluidos de transferencia de calor binarios:
- HFO-1243zf / HFO-1234ze: del 30 al 80% de HFO-1243zf y del 20 al 70% de HFO-1234ze, en particular del 40 al 70% de HFO-1243zf y del 30 al 60% de HFO-1234ze, y en particular del 50 al 70% de HFO-1243zf y del 30 al 50% de HFO-1234ze;
- fluidos de transferencia de calor ternarios:
- 20 • HFO-1234yf / HFC-152a / HFO-1234ze: del 10 al 90% de HFO-1234yf y del 5 al 30% de HFC-152a y del 5 al 70% de HFO-1234ze, en particular del 20 al 85% de HFO-1234yf y del 10 al 20% de HFC-152a y del 5 al 60% de HFO-1234ze, y en particular del 30 al 85% de HFO-1234yf y del 10 al 15% de HFC-152a y del 5 al 50% de HFO-1234ze;
- 25 • HFC-134a / HFC-152a / HFO-1234ze: del 20 al 87% de HFC-134a y del 3 al 20% de HFC-152a y del 10 al 60% de HFO-1234ze, en particular del 45 al 87% de HFC-134a y del 3 al 15% de HFC-152a y del 10 al 40% de HFO-1234ze, y en particular del 60 al 85% de HFC-134a y del 5 al 10% de HFC-152a y del 10 al 30% de HFO-1234ze;
- HFC-152a / HFO-1243zf / HFO-1234ze: del 3 al 15% de HFO-152a y del 15 al 60% de HFO-1243zf y del 25 al 82% de HFO-1234ze, en particular del 3 al 15% de HFO-152a y del 15 al 50% de HFO-1243zf y del 35 al 82% de HFO-1234ze, y en particular del 5 al 10% de HFO-152a y del 20 al 50% de HFO-1243zf y del 40 al 75% de HFO-1234ze.

Ejemplos

- 30 Los siguientes ejemplos ilustran procedimientos tal como se reivindican o no.

Ejemplo 1: compresor centrífugo que funciona a velocidad constante

En este ejemplo, se considera un circuito de compresión de vapor equipado con un evaporador, un condensador, un compresor centrífugo de una única etapa y un elemento de expansión. El sistema funciona con 0°C de sobrecalentamiento, 0°C de subenfriamiento, una temperatura de evaporación del fluido de transferencia de calor en el evaporador de 4°C y una temperatura de condensación del fluido de transferencia de calor en el condensador de 37°C.

35

Se calculan las prestaciones del sistema con diferentes fluidos de transferencia de calor. Para ello, se usa la ecuación RK-Soave para la determinación de las densidades, entalpías, entropías, velocidad del sonido, temperatura, presión y calor específicos.

- 40 Los datos relativos a cada cuerpo puro necesarios para el cálculo son en primer lugar la temperatura de ebullición, la temperatura y la presión crítica, la curva de presión en función de la temperatura a partir del punto de ebullición hasta el punto crítico, las densidades de líquido saturado y de vapor saturado en función de la temperatura, el calor específico de los gases perfectos, y esto para cada cuerpo puro.

Para el HFC-134a y el HFC-152a, los datos están publicados en ASHRAE Handbook 2005, capítulo 20 y también están disponibles en el software Refprop de NIST.

45

Para el HFO-1234ze, el HFO-1234yf y HFO-1243zf, la curva de temperatura / presión se mide mediante el método estático. La temperatura crítica y la presión crítica se miden mediante un calorímetro C80 comercializado por Setaram. Las densidades en la saturación en función de la temperatura se miden mediante la tecnología del densímetro de tubo vibratorio (laboratorios de la escuela de minas de París).

También se usan como datos en los cálculos los coeficientes de interacción de las mezclas binarias, para representar el comportamiento de los productos en mezclas. Los coeficientes se calculan en función de los datos experimentales de equilibrio líquido / vapor.

5 La técnica usada para las mediciones de equilibrio líquido / vapor es el método de la celda estática analítica. La celda de equilibrio comprende un tubo de zafiro y está equipada con dos muestreadores ROLSITM electromagnéticos. Se sumerge en un baño de criostato (HUBER HS40). Se usa una agitación magnética con accionamiento por campo giratorio a velocidad variable para acelerar la obtención de los equilibrios. El análisis de las muestras se realiza mediante cromatografía de fase gaseosa (HP5890 series II) usando un catarómetro (TCD).

10 Las mediciones de equilibrio líquido / vapor en la mezcla binaria HFC-134a / HFO-1234yf se realizan para la isoterma de 20°C. Las mediciones de equilibrio líquido / vapor en la mezcla binaria HFO-1234yf / HFC-152a se realizan para la isoterma de 10°C. Las mediciones de equilibrio líquido / vapor en la mezcla binaria HFO-1234ze / HFC-152a se realizan para la isoterma de 15°C. Las mediciones de equilibrio líquido / vapor en la mezcla binaria HFC-134a / HFO-1234ze se realizan para la isoterma de 20°C. Las mediciones de equilibrio líquido / vapor en la mezcla binaria HFO-1234ze / HFO-1234yf se realizan para la isoterma de 18°C. Las mediciones de equilibrio líquido / vapor en la mezcla binaria HFO-1243zf / HFO-1234yf se realizan para la isoterma de 21°C. Las mediciones de equilibrio líquido / vapor en la mezcla binaria HFO-1243zf / HFC-152a se realizan para la isoterma de 10°C. Las mediciones de equilibrio líquido / vapor en la mezcla binaria HFO-1243zf / HFC-134a se realizan para la isoterma de 10°C.

20 Los datos de equilibrio líquido / vapor para la mezcla binaria HFC-134a / HFC-152a están disponibles en Refprop. Se usan cuatro isotermas (-10, 30, 40 y 50°C) y dos isobaras (1 bar y 30 bar) para el cálculo de los coeficientes de interacción para esta mezcla binaria.

En el presente ejemplo, se considera que el compresor centrífugo funciona a velocidad constante. Las tablas 1a, 1b, y 1c resumen las prestaciones obtenidas con algunos fluidos de transferencia de calor, en comparación con el HFC-134a puro.

25 Tabla 1a – prestaciones obtenidas con algunas mezclas binarias

					Presión de evaporador (bar)	Presión de condensador (bar)	Diferencia de presión (bar)	Tasa de compresión	Velocidad del sonido en entrada de compresor (m/s)	desplazamiento (°C)	Masa molecular	Mach % M/M (HFC-134a)
HFC-134a					3,4	9,4	6,0	2,8	148	0,0	102	100
HFO-1234yf	HFC-134a	HFC-152a	HFO-1243zf	HFO-1234ze								
15	85	0	0	0	3,5	9,5	6,1	2,7	146	0,1	104	101
5	95	0	0	0	3,4	9,4	6,0	2,8	148	0,1	103	100
80	0	20	0	0	3,6	9,3	5,7	2,6	148	0,0	104	101
70	0	30	0	0	3,6	9,3	5,7	2,6	153	0,1	100	97
0	40	0	60	0	3,3	9,2	5,9	2,8	150	0,1	98	99
20	0	0	80	0	3,2	8,4	5,2	2,6	149	0,1	100	100
10	0	0	90	0	3,2	8,3	5,1	2,6	151	0,1	98	99

Tabla 1b – prestaciones obtenidas con algunas mezclas ternarias

					Presión de evaporador (bar)	Presión de condensador (bar)	Diferencia de presión (bar)	Tasa de compresión	Velocidad del sonido en entrada de compresor (m/s)	desplazamiento (°C)	Masa molecular	Mach % M/M (HFC-134a)
HFC-134a					3,4	9,4	6,0	2,8	148	0,0	102	100
HFO-1234yf	HFC-134a	HFC-152a	HFO-1243zf	HFO-1234ze								
75	5	20	0	0	3,6	9,3	5,7	2,6	148	0,0	104	100
70	10	20	0	0	3,6	9,4	5,7	2,6	149	0,0	103	100
65	20	15	0	0	3,6	9,4	5,8	2,6	147	0,0	104	101
60	20	20	0	0	3,6	9,4	5,8	2,6	150	0,1	102	99
55	30	15	0	0	3,6	9,5	5,8	2,6	148	0,1	103	100
40	50	10	0	0	3,6	9,5	5,9	2,7	148	0,1	103	100
38	50	12	0	0	3,6	9,5	5,9	2,7	149	0,2	102	100
33	60	7	0	0	3,6	9,6	6,0	2,7	147	0,2	103	101
30	60	10	0	0	3,5	9,5	6,0	2,7	149	0,2	102	100
35	5	0	60	0	3,3	8,7	5,4	2,6	146	0,1	103	101
25	5	0	70	0	3,3	8,6	5,4	2,7	148	0,1	101	100
15	5	0	80	0	3,2	8,5	5,3	2,7	150	0,1	99	99
30	10	0	60	0	3,3	8,8	5,5	2,7	147	0,1	102	101
20	10	0	70	0	3,3	8,7	5,5	2,7	149	0,1	100	100
30	20	0	50	0	3,4	9,1	5,7	2,7	147	0,1	103	101
20	20	0	60	0	3,3	9,0	5,7	2,7	148	0,1	101	100
10	20	0	70	0	3,3	8,9	5,6	2,7	150	0,1	99	99
20	30	0	50	0	3,4	9,2	5,8	2,7	148	0,1	101	100
10	30	0	60	0	3,3	9,1	5,8	2,7	149	0,1	100	99
20	50	0	30	0	3,5	9,5	6,0	2,7	147	0,1	103	101
10	50	0	40	0	3,4	9,4	6,0	2,8	148	0,1	101	100

Tabla 1c – prestaciones obtenidas con algunas mezclas ternarias

					Presión de evaporador (bar)	Presión de condensador (bar)	Diferencia de presión (bar)	Tasa de compresión	Velocidad del sonido en entrada de compresor (m/s)	desplazamiento (°C)	Masa molecular	Mach % M/M (HFC-134a)
HFC-134a					3,4	9,4	6,0	2,8	148	0,0	102	100
HFO-1234yf	HFC-134a	HFC-152a	HFO-1243zf	HFO-1234ze								
75	0	20	0	5	3,6	9,3	5,7	2,6	148	0,1	104	100
70	0	20	0	10	3,5	9,2	5,7	2,6	148	0,2	104	100
65	0	20	0	15	3,5	9,1	5,7	2,6	148	0,2	104	100
60	0	20	0	20	3,4	9,1	5,7	2,7	148	0,3	104	100
50	0	20	0	30	3,3	8,9	5,6	2,7	149	0,5	104	100
40	0	20	0	40	3,2	8,7	5,5	2,8	149	0,6	104	99
45	0	5	50	0	3,3	8,8	5,5	2,6	147	0,1	103	101
35	0	5	60	0	3,3	8,7	5,4	2,6	149	0,1	101	100
25	0	5	70	0	3,2	8,6	5,3	2,6	150	0,1	99	99
53	0	7	40	0	3,4	8,9	5,5	2,6	147	0,1	103	101
43	0	7	50	0	3,3	8,8	5,5	2,6	148	0,1	102	100
33	0	7	60	0	3,3	8,7	5,4	2,6	150	0,1	100	99
0	75	5	0	20	3,2	9,0	5,8	2,8	149	0,1	103	100
0	60	10	0	30	3,1	8,8	5,7	2,8	150	0,2	102	99

Ejemplo 2: compresor centrífugo que funciona a velocidad variable

5 En este ejemplo, se reproducen los mismos cálculos que en el ejemplo 1, pero considerando que la velocidad del compresor centrífugo puede adaptarse con respecto a la velocidad de rotación con HFC-134a. Las tablas 2a, 2b y 2c resumen las prestaciones obtenidas con algunos fluidos de transferencia de calor tal como se reivindican o no, en comparación con el HFC-134a puro.

Tabla 2a – prestaciones obtenidas con algunas mezclas binarias

					Presión de evaporador (bar)	Presión de condensador (bar)	Diferencia de presión (bar)	Tasa de compresión	Velocidad del sonido en entrada de compresor (m/s)	desplazamiento (°C)	Masa molecular	Mach % M/M (HFC-134a)	% de velocidad / velocidad HFC-134a
HFC-134a					3,4	9,4	6,0	2,8	148	0,0	102	100	100
HFO-1234yf	HFC-134a	HFC-152a	HFO-1243zf	HFO-1234ze									
30	70	0	0	0	3,6	9,7	6,1	2,7	144	0,1	106	101	98
15	85	0	0	0	3,5	9,5	6,1	2,7	146	0,1	104	101	99
5	95	0	0	0	3,4	9,4	6,0	2,8	148	0,1	103	100	100
90	0	10	0	0	3,6	9,4	5,7	2,6	142	0,0	109	101	97
85	0	15	0	0	3,6	9,3	5,7	2,6	145	0,0	107	99	97
0	40	0	60	0	3,3	9,2	5,9	2,8	150	0,1	98	99	100
50	0	0	50	0	3,3	8,8	5,4	2,6	144	0,1	105	100	97
40	0	0	60	0	3,3	8,6	5,4	2,6	146	0,1	103	99	97

Tabla 2b – prestaciones obtenidas con algunas mezclas ternarias

					Presión de evaporador (bar)	Presión de condensador (bar)	Diferencia de presión (bar)	Tasa de compresión	Velocidad del sonido en entrada de compresor (m/s)	desplazamiento (°C)	Masa molecular	Mach % M/M (HFC-134a)	% de velocidad / velocidad HFC-134a
HFC-134a					3,4	9,4	6,0	2,8	148	0,0	102	100	100
HFO-1234yf	HFC-134a	HFC-152a	HFO-1243zf	HFO-1234ze									
85	5	10	0	0	3,6	9,4	5,8	2,6	143	0,0	109	101	93
80	5	15	0	0	3,6	9,4	5,7	2,6	145	0,0	106	99	93
80	10	10	0	0	3,6	9,4	5,8	2,6	143	0,0	108	100	94
78	10	12	0	0	3,6	9,4	5,8	2,6	144	0,0	107	99	94
73	20	7	0	0	3,7	9,5	5,8	2,6	142	0,0	108	101	94
72	20	8	0	0	3,7	9,5	5,8	2,6	143	0,0	108	100	94
70	20	10	0	0	3,7	9,5	5,8	2,6	144	0,0	107	100	94
65	30	5	0	0	3,7	9,6	5,9	2,6	142	0,0	108	101	94
63	30	7	0	0	3,7	9,6	5,9	2,6	144	0,0	107	100	94
62	30	8	0	0	3,7	9,5	5,9	2,6	144	0,0	107	100	94
60	30	10	0	0	3,6	9,5	5,9	2,6	145	0,0	106	99	94
45	50	5	0	0	3,6	9,6	6,0	2,6	145	0,1	106	100	96
37	60	3	0	0	3,6	9,6	6,0	2,7	145	0,1	105	101	96
35	60	5	0	0	3,6	9,6	6,0	2,7	146	0,2	104	100	97
33	60	7	0	0	3,6	9,6	6,0	2,7	147	0,2	103	99	97
55	5	0	40	0	3,4	9,0	5,6	2,6	143	0,1	106	101	95
45	5	0	50	0	3,3	8,8	5,5	2,6	145	0,1	104	100	96
35	5	0	60	0	3,3	8,7	5,4	2,6	146	0,1	103	99	96
50	10	0	40	0	3,4	9,0	5,6	2,7	144	0,1	106	101	96
40	10	0	50	0	3,4	8,9	5,6	2,7	145	0,1	104	100	96
30	10	0	60	0	3,3	8,8	5,5	2,7	147	0,1	102	99	96
40	20	0	40	0	3,4	9,2	5,8	2,7	145	0,1	104	101	97
30	20	0	50	0	3,4	9,1	5,7	2,7	147	0,1	103	100	97
20	20	0	60	0	3,3	9,0	5,7	2,7	148	0,1	101	99	98
40	30	0	30	0	3,5	9,4	5,9	2,7	145	0,1	105	101	97
30	30	0	40	0	3,4	9,3	5,9	2,7	146	0,1	103	101	98
20	30	0	50	0	3,4	9,2	5,8	2,7	148	0,1	101	100	99
10	30	0	60	0	3,3	9,1	5,8	2,7	149	0,1	100	99	99
30	50	0	20	0	3,5	9,6	6,0	2,7	145	0,1	104	101	98
20	50	0	30	0	3,5	9,5	6,0	2,7	147	0,1	103	101	99
10	50	0	40	0	3,4	9,4	6,0	2,8	148	0,1	101	100	100

Tabla 2c – prestaciones obtenidas con algunas mezclas ternarias

					Presión de evaporador (bar)	Presión de condensador (bar)	Diferencia de presión (bar)	Tasa de compresión	Velocidad del sonido en entrada de compresor (m/s)	desplazamiento (°C)	Masa molecular	Mach % M/M (HFC-134a)	% de velocidad / velocidad HFC-134a
HFC-134a					3,4	9,4	6,0	2,8	148	0,0	102	100	100
HFO-1234yf	HFC-134a	HFC-152a	HFO-1243zf	HFO-1234ze									
83	0	12	0	5	3,6	9,3	5,7	2,6	143	0,1	108	100	94
78	0	12	0	10	3,5	9,2	5,7	2,6	144	0,1	108	101	95
65	0	15	0	20	3,4	9,1	5,7	2,7	146	0,3	107	100	96
55	0	15	0	30	3,3	8,9	5,6	2,7	146	0,5	107	100	98
45	0	15	0	40	3,2	8,7	5,6	2,7	146	0,6	107	101	99
50	0	20	0	30	3,3	8,9	5,6	2,7	149	0,5	104	99	98
40	0	20	0	40	3,2	8,7	5,5	2,8	149	0,6	104	99	99
30	0	20	0	50	3,0	8,5	5,4	2,8	150	0,7	104	99	101
75	0	5	20	0	3,5	9,1	5,7	2,6	142	0,1	108	101	94
65	0	5	30	0	3,4	9,0	5,6	2,6	144	0,1	106	100	95
60	0	5	35	0	3,4	9,0	5,6	2,6	145	0,1	105	100	95
55	0	5	40	0	3,4	8,9	5,5	2,6	146	0,1	104	99	95
83	0	7	10	0	3,6	9,2	5,7	2,6	142	0,0	109	101	94
73	0	7	20	0	3,5	9,2	5,7	2,6	144	0,1	107	100	94
63	0	7	30	0	3,4	9,0	5,6	2,6	145	0,1	105	99	95
53	0	7	40	0	3,4	8,9	5,5	2,6	147	0,1	103	99	95

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de enfriamiento o de calentamiento de un fluido o de un cuerpo por medio de un circuito de compresión de vapor que comprende un compresor centrífugo dotado de medios de adaptación de la velocidad de rotación y que contiene un fluido de transferencia de calor, comprendiendo el fluido de transferencia de calor una mezcla:
- del 20 al 70% de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno y del 30 al 80% de 3,3,3-trifluoropropeno, en proporciones en masa; o
 - del 10 al 90% de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, del 5 al 70% de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno y del 5 al 30% de 1,1-difluoroetano, en proporciones en masa;
- 10 - del 10 al 60% de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno, del 20 al 87% de 1,1,1,2-tetrafluoroetano y del 3 al 20% de 1,1-difluoroetano, en proporciones en masa; o
- del 25 al 82% de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno, del 3 al 15% de 1,1-difluoroetano y del 15 al 60% de 3,3,3-trifluoropropeno, en proporciones en masa;
- en el que:
- 15 - la razón del número de Mach del compresor centrífugo con respecto al número de Mach que tiene el compresor centrífugo, en las mismas condiciones de funcionamiento, cuando se sustituye el fluido de transferencia de calor por 1,1,1,2-tetrafluoroetano en el circuito de compresión de vapor, es superior o igual a 0,97 e inferior o igual a 1,03;
 - 20 - la tasa de compresión del compresor centrífugo es inferior o igual a la tasa de compresión que tiene el compresor centrífugo, en las mismas condiciones de funcionamiento, cuando se sustituye el fluido de transferencia de calor por 1,1,1,2-tetrafluoroetano en el circuito de compresión de vapor; y
 - la velocidad de rotación del compresor centrífugo es inferior o igual a la velocidad de rotación que tiene el compresor centrífugo, en las mismas condiciones de funcionamiento, cuando se sustituye el fluido de transferencia de calor por 1,1,1,2-tetrafluoroetano en el circuito de compresión de vapor.
- 25 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el circuito de compresión de vapor comprende un evaporador y un condensador, y en el que:
- 30 - la diferencia entre la presión en el condensador y la presión en el evaporador es inferior o igual a la diferencia entre la presión en el condensador y la presión en el evaporador que se obtiene, en las mismas condiciones de funcionamiento, cuando se sustituye el fluido de transferencia de calor por 1,1,1,2-tetrafluoroetano en el circuito de compresión de vapor.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que el fluido de transferencia de calor comprende:
- del 30% al 60% de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno y del 40% al 70% de 3,3,3-trifluoropropeno, y de manera más particularmente preferida del 30% al 50% de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno y del 50% al 70% de 3,3,3-trifluoropropeno, en proporciones en masa; o
 - 35 - del 20% al 85% de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, del 5% al 60% de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno y del 10% al 20% de 1,1-difluoroetano, y de manera más particularmente preferida del 30% al 85% de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, del 5% al 50% de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno y del 10% al 15% de 1,1-difluoroetano, en proporciones en masa; o
 - 40 - del 10% al 40% de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno, del 45% al 87% de 1,1,1,2-tetrafluoroetano y del 3% al 15% de 1,1-difluoroetano, y de manera más particularmente preferida del 10% al 30% de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno, del 60% al 85% de 1,1,1,2-tetrafluoroetano y del 5% al 10% de 1,1-difluoroetano, en proporciones en masa; o
 - 45 - del 35% al 82% de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno, del 3% al 15% de 1,1-difluoroetano y del 15% al 50% de 3,3,3-trifluoropropeno, y de manera más particularmente preferida del 40% al 75% de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno, del 5% al 10% de 1,1-difluoroetano y del 20% al 50% de 3,3,3-trifluoropropeno, en proporciones en masa.