

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 668 968**

51 Int. Cl.:

C09K 5/04

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.10.2009 PCT/FR2009/051943**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.04.2010 WO10043807**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.10.2009 E 09756010 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.04.2018 EP 2334750**

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

30 Prioridad:

16.10.2008 FR 0857032

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

23.05.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ABBAS, LAURENT y
RACHED, WISSAM**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 668 968 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de transferencia de calor

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de transferencia de calor mediante una composición que contiene hidroclorofluoroolefinas. Tiene más particularmente por objeto la utilización de una composición que contiene hidroclorofluoroolefinas en bombas de calor.

10 Los problemas planteados por las sustancias que empobrecen la capa de ozono atmosférico (ODP: ozone depletion potencial, potencial de depleción del ozono) se han tratado en Montreal donde se ha firmado el protocolo que impone una reducción de la producción y de la utilización de clorofluorocarbonos (CFC). Este protocolo ha sido objeto de enmiendas que han impuesto el abandono de los CFC y se ha extendido a la reglamentación de otros productos.

La industria de la refrigeración y de la producción de aire acondicionado ha invertido mucho en la sustitución de estos fluidos frigorígenos.

15 En la industria del automóvil, los sistemas de climatización de los vehículos comercializados en numerosos países han pasado de un fluido frigorígeno de clorofluorocarbono (CFC-12) al de hidrofluorocarbono (1,1,1,2 tetrafluoroetano: HFC-134a), menos nocivo para la capa de ozono. Sin embargo, respecto a los objetivos fijados por el protocolo de Kioto, se considera que el HFC-134a (GWP= 1.300) tiene un poder de calentamiento elevado. La contribución al efecto invernadero de un fluido se cuantifica por un criterio, el GWP (Global Warming Potentials, Potencial de Calentamiento Global) que resume el poder de calentamiento tomando un valor de referencia de 1 para el dióxido de carbono.

20 Como el dióxido de carbono no es tóxico, no es inflamable y tiene un GWP muy bajo, se ha propuesto como fluido frigorígeno de los sistemas de climatización reemplazando al HFC-134a. No obstante, el empleo del dióxido de carbono presenta varios inconvenientes, principalmente ligados a la presión muy elevada de su aplicación como fluido frigorígeno en los aparatos y tecnologías existentes.

25 El documento JP 4110388 describe la utilización de los hidrofluoropropenos de fórmula $C_3H_mF_n$, con m, n representando un número entero comprendido entre 1 y 5 incluidos y $m + n = 6$, como fluidos de transferencia de calor, en particular, el tetrafluoropropeno y el trifluoropropeno.

El documento WO2004/037913 divulga la utilización de las composiciones que comprenden al menos un fluoroalqueno que tiene tres o cuatro átomos de carbono, principalmente pentafluoropropeno y tetrafluoropropeno, preferentemente que tienen un GWP como máximo de 150, como fluidos de transferencia de calor.

30 En el documento WO 2007/002625, los fluorohalógenoalquenos que tienen de 3 a 6 átomos de carbono, principalmente los tetrafluoropropenos, los pentafluoropropenos y los clorotrifluoropropenos se han descrito como susceptibles de utilizarse como fluido de transferencia de calor.

35 El documento US2008/098755 se refiere a un procedimiento de transferencia de calor que aplica una composición que comprende trifluoromonocloropropeno como fluido frigorígeno. US2006/266976 se refiere a composiciones frigorígenas que comprenden al menos una bromofluoroolefina.

40 En el campo de las bombas de calor, se han propuesto sustitutos del diclorotetrafluoroetano (HCFC-114), utilizado en condiciones de temperatura de condensación elevada. Así, el documento US 6814884 describe una composición que comprende 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (HFC-365mfc) y al menos un compuesto elegido entre 1,1,1,2 tetrafluoroetano, pentafluoroetano (HFC-125), 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa) y 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano (HFC-227ea). Sin embargo, estos compuestos tienen un GWP elevado.

La solicitante ha descubierto ahora que las composiciones que contienen hidroclorofluoroolefinas con convenientes muy particularmente como fluido de transferencia de calor en las bombas de calor, en particular, las bombas de calor que operan a una temperatura de condensación elevada. Además, estas composiciones tienen un ODP despreciable y un GWP inferior al de los fluidos de transferencia de calor existentes.

45 Se entiende por hidroclorofluoroolefinas las olefinas que tienen de 3 a 4 átomos de carbono que contienen un átomo de cloro y al menos un átomo de flúor. Preferentemente, el átomo de cloro está en el carbono insaturado.

50 Una bomba de calor es un dispositivo termodinámico que permite transferir el calor del medio más frío hacia el medio más caliente. Las bombas de calor empleadas para calefacción se denominan de compresión y el funcionamiento se basa en el principio del ciclo de compresión de fluidos, denominados fluidos frigorígenos. Estas bombas de calor funcionan con sistemas de compresión que contienen un único o varios estadios. En un estadio dado, cuando el fluido frigorígeno se comprime y pasa del estado gaseoso al estado líquido, se produce una reacción exotérmica (condensación) que produce calor. A la inversa, si se descomprime el fluido haciéndolo pasar del estado líquido al estado gaseoso, se produce una reacción endotérmica (evaporación) que produce una sensación de frío. Por lo tanto, todo se basa en el cambio de estado de un fluido utilizado en un circuito cerrado.

Cada estadio de un sistema de compresión comprende (i) una etapa de evaporación durante la cual, en contacto con las calorías obtenidas del entorno, el fluido frigorígeno, gracias a su bajo punto de ebullición, pasa del estado líquido al estado de gas, (ii) una etapa de compresión durante la cual el gas de la etapa precedente se lleva a alta presión, (iii) una etapa de condensación durante la cual el gas va a transmitir su calor al circuito de calefacción; volviéndose líquido el fluido frigorígeno, siempre comprimido, y (iv) una etapa de expansión durante la cual la presión del fluido se reduce. El fluido está listo para una nueva absorción de calorías del entorno frío.

La presente invención tiene por objeto un procedimiento de transferencia de calor que aplica un sistema de compresión que contiene al menos un estadio de que comprende sucesivamente una etapa de evaporación de un fluido frigorígeno, una etapa de compresión, una etapa de condensación de un fluido frigorígeno a una temperatura superior o igual a 70 °C y una etapa de expansión de dicho fluido caracterizado por que el fluido frigorígeno comprende al menos una hidroclorofluoroolefina.

Preferentemente, la temperatura de condensación del fluido frigorígeno está comprendida entre 70 y 140 °C y, ventajosamente, comprendida entre 95 y 125 °C.

Preferentemente, las hidroclorofluoroolefinas contienen al menos tres átomos de flúor.

Las hidroclorofluoroolefinas particularmente interesantes son los clorotrifluoropropenos (HCFO-1233), principalmente 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233zd) y 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf). El 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno también puede estar tanto en la forma cis como en la forma trans.

Además de la o las hidroclorofluoroolefinas, el fluido frigorígeno puede comprender al menos un hidrofluorocarbono.

Como hidrofluorocarbonos, se pueden citar particularmente 1,1,1,3,3-pentafluorobutano, 1,1,1,2 tetrafluoroetano, pentafluoroetano, 1,1,1,3,3-pentafluoropropano, 1,1,1,2,3-pentafluoropropano, 1,1,1,2,2-pentafluoropropano y 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano.

El fluido frigorígeno puede comprender igualmente al menos un fluoroéter, preferentemente, al menos un hidrofluoroéter y, ventajosamente, al menos un hidrofluoroéter que tiene de tres a seis átomos de carbono.

Como hidrofluoroéteres, se pueden citar principalmente heptafluorometoxi propano, nonafluorometoxi butano y nonafluoroetoxi butano. El hidrofluoroéter está disponible en varias formas isómeras tales como 1,1,1,2,2,3,3,4,4-nonafluoro-etoxibutano, 1,1,1,2,3,3-hexafluoro-2-(trifluorometil)-3-etoxibutano, 1,1,1,2,2,3,3,4,4-nonafluoro-metoxibutano y 1,1,1,2,3,3-hexafluoro-2-(trifluorometil)-3-metoxibutano.

El fluido frigorígeno puede comprender igualmente al menos un fluoroalqueno que tiene de 3 a 6 átomos de carbono. Preferentemente, el fluoroalqueno se elige entre los fluoropropenos, principalmente, los trifluoropropenos tal como 1,1,1-trifluoropropeno, los tetrafluoropropenos tales como 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf), 1,3,3,3-tetrafluoropropeno y los fluorobutenos. Los fluorometilpropenos pueden ser convenientes.

Preferentemente, el fluido frigorígeno comprende al menos un 10 % en peso de hidroclorofluoroolefinas.

El fluido frigorígeno utilizado en la presente invención puede comprender un estabilizante de la hidroclorofluoroolefina. El estabilizante representa como máximo un 5 % en peso respecto a la composición total del fluido.

Como estabilizantes, se pueden citar principalmente nitrometano, ácido ascórbico, ácido tereftálico, los azoles tales como tolutriazol o benzotriazol, los compuestos fenólicos tales como tocoferol, hidroquinona, t-butil hidroquinona, 2,6-di-ter-butil-4-metilfenol, los epóxidos (alquilo eventualmente fluorado o perfluorado o alqueno o aromático) tales como los n-butil glicidil éter, hexanodiol diglicidil éter, alil glicidil éter, butilfenilglicidil éter, los fosfitos, los fosfatos, los fosfonatos, los tioles y lactonas.

El fluido frigorígeno utilizado en el procedimiento según la presente invención puede comprender lubricantes tales como aceite mineral, alquilbenceno, polialquilen glicol y polivinil éter.

Parte experimental

En lo que sigue:

Evap P es la presión en el evaporador

Cond P es la presión en el condensador

T cond es la temperatura de condensación

Te comp es la temperatura a la entrada del compresor

Tasa: la tasa de compresión

T salida comp es la temperatura a la salida del compresor

COP: coeficiente de rendimiento y se define, cuando se trata de una bomba de calor, como la potencia de calefacción útil suministrada por el sistema sobre la potencia aportada o consumida por el sistema

CAP: capacidad volumétrica, es la capacidad calorífica por unidad de volumen (kJ/m^3)

- 5 % CAP o COP es la relación entre el valor de CAP o COP del fluido respecto al obtenido con el HCFC-114.

Ejemplo 1

Los rendimientos del fluido frigorígeno en las condiciones de funcionamiento de la bomba de calor y fijando la temperatura del evaporador a $10\text{ }^\circ\text{C}$ y la del condensador a $100\text{ }^\circ\text{C}$ se proporcionan a continuación.

- 10 Para el HCFC-114, la presión nominal de funcionamiento es de 14,19 bares, la capacidad volumétrica es de 785 kJ/m^3 y el COP es de 2,07 en las condiciones de funcionamiento siguientes:

Rendimiento isentrópico del compresor: 80 %

	HCFC-114	HFC-365mfc	HCFO-1233zd	HFC-365mfc/HFC-227ea
Temp evap ($^\circ\text{C}$)	10	10	10	10
T e comp	15	15	15	15
Evap P (kpa)	129	30	76	
Cond P (kPa)	1.419	590	1.048	
Tasa (p/p)	11,04	19,81	13,72	27,1
T cond ($^\circ\text{C}$)	100	100	100	100
T salida comp ($^\circ\text{C}$)	100	100	103	
CAP (kJ/m^3)	785	260	630	374
COP	2,07	2,30	2,42	2,40
% CAP	100	33	80	48
% COP	100	111	117	116

Ejemplo 2

- 15 Los rendimientos del fluido frigorígeno en las condiciones de funcionamiento de la bomba de calor y fijando la temperatura del evaporador a $50\text{ }^\circ\text{C}$ y la del condensador a $80\text{ }^\circ\text{C}$ se proporcionan a continuación.

Para el HCFC-114, la presión nominal de funcionamiento es de 9,3 bares, la capacidad volumétrica es de 3.321 kJ/m^3 y el COP es de 8,19 en las condiciones de funcionamiento siguientes:

Rendimiento isentrópico del compresor: 80 %

	HCFC-114	HFC-365mfc	HCFO-1233zd
Temp salida del evap ($^\circ\text{C}$)	50	50	50
T e comp ($^\circ\text{C}$)	65	65	65
Evap P (kpa)	447	142	298
Cond P (kPa)	930	352	663
Tasa (p/p)	2,08	2,48	2,22
T cond ($^\circ\text{C}$)	80	80	80
T salida comp ($^\circ\text{C}$)	90	87	94
CAP (kJ/m^3)	3.321	1.394	2.554
COP	8,19	8,60	8,53
% CAP	100	42	77
% COP	100	105	104

- 20 **Ejemplo 3**

Los rendimientos del fluido frigorígeno en las condiciones de funcionamiento de la bomba de calor y fijando la temperatura del evaporador a $50\text{ }^\circ\text{C}$ y la temperatura del condensador a $95\text{ }^\circ\text{C}$ se proporcionan a continuación.

Para el HCFC-114, la presión nominal de funcionamiento es de 12,82 bares, la capacidad volumétrica es de 2.976 kJ/m^3 y el COP es de 5,19 en las condiciones de funcionamiento siguientes:

- 25 Rendimiento isentrópico del compresor: 80 %

ES 2 668 968 T3

	HCFC-114	HFC-365mfc	HCFO-1233zd	HFO-1234yf
Temp evap (°C)	50	50	50	50
T e comp (°C)	65	65	65	65
Evap P (kpa)	447	142	298	1.283
Cond P (kPa)	1.282	522	939	3.345
Tasa (p/p)	2,87	3,67	3,15	2,61
T cond (°C)	95	95	95	95
T salida comp (°C)	103	98	107	113
CAP (KJ/m3)	2.976	1.284	2.379	4.065
COP	5,19	5,56	5,56	2,80
% CAP	100	43	80	137
% COP	100	107	107	54

Ejemplo 4

Los rendimientos del fluido frigorígeno en las condiciones de funcionamiento de la bomba de calor y fijando la temperatura del evaporador a 50 °C y la del condensador a 110 °C se proporcionan a continuación.

- 5 Para el HCFC-114, la presión nominal de funcionamiento es de 17,26 bares, la capacidad volumétrica es de 2.573 kJ/m³ y el COP es de 3,56 en las condiciones de funcionamiento siguientes:

Rendimiento isentrópico del compresor: 80 %

	HCFC-114	HFC-365mfc	HCFO-1233zd
Temp evap (°C)	50	50	50
T e comp (°C)	65	65	65
Evap P (kpa)	447	142	298
Cond P (kPa)	1.726	748	1.294
Tasa (p/p)	3,86	5,26	4,34
T cond (°C)	110	110	110
T salida comp (°C)	116	110	121
CAP (KJ/m3)	2.573	1.157	2.172
COP	3,56	3,97	4,00
% CAP	100	45	84
% COP	100	111	112

Ejemplo 5

- 10 Los rendimientos del fluido frigorígeno en las condiciones de funcionamiento de la bomba de calor y fijando la temperatura del evaporador a 50 °C y la del condensador a 120 °C se proporcionan a continuación.

Para el HCFC-114, la presión nominal de funcionamiento es de 20,82 bares, la capacidad volumétrica es de 2.257 kJ/m³ y el COP es de 2,79 en las condiciones de funcionamiento siguientes:

Rendimiento isentrópico del compresor: 80 %

	HCFC-114	HFC-365mfc	HCFO-1233zd
Temp evap (°C)	50	50	50
T e comp (°C)	65	65	65
Evap P (kpa)	447	142	298
Cond P (kPa)	2.082	936	1.581
Tasa (p/p)	4,66	6,58	5,30
T cond (°C)	120	120	120
T salida comp (°C)	125	120	130
CAP (KJ/m3)	2.257	1.063	2.015
COP	2,79	3,25	3,29
% CAP	100	47	89
% COP	100	116	118

15

Ejemplo 6

Los rendimientos del fluido frigorígeno en las condiciones de funcionamiento de la bomba de calor y fijando la temperatura del evaporador a 80 °C y la del condensador a 110 °C se proporcionan a continuación.

ES 2 668 968 T3

Para el HCFC-114, la presión nominal de funcionamiento es de 17,26 bares, la capacidad volumétrica es de 5.475 kJ/m³ y el COP es de 7,94 en las condiciones de funcionamiento siguientes:

Rendimiento isentrópico del compresor: 80 %

	HCFC-114	HFC-365mfc	HCFO-1233zd
Temp evap (°C)	80	80	80
T e comp (°C)	90	90	90
Evap P (kpa)	930	352	663
Cond P (kPa)	1.726	748	1.294
Tasa (p/p)	1,86	2,12	1,95
T cond (°C)	110	110	110
T salida comp (°C)	116	111	117
CAP (KJ/m3)	5.475	2.872	4.705
COP	7,94	8,83	8,72
% CAP	100	52	86
% COP	100	111	110

5 Ejemplo 7

Los rendimientos del fluido frigorígeno en las condiciones de funcionamiento de la bomba de calor y fijando la temperatura del evaporador a 80 °C y la del condensador a 120 °C se proporcionan a continuación.

Para el HCFC-114, la presión nominal de funcionamiento es de 20,82 bares, la capacidad volumétrica es de 4.810 kJ/m³ y el COP es de 5,45 en las condiciones de funcionamiento siguientes:

10 Rendimiento isentrópico del compresor: 80 %

	HCFC-114	HFC-365mfc	HCFO-1233zd
Temp evap (°C)	80	80	80
T e comp (°C)	90	90	90
Evap P (kpa)	930	352	663
Cond P (kPa)	2.082	936	1.581
Tasa (p/p)	2,24	2,66	2,38
T cond (°C)	120	120	120
T salida comp (°C)	126	120	127
CAP (KJ/m3)	4.810	2.648	4.360
COP	5,45	6,36	6,24
% CAP	100	55	91
% COP	100	117	114

Ejemplo 8

Los rendimientos del fluido frigorígeno en las condiciones de funcionamiento de la bomba de calor y fijando la temperatura del evaporador a 80 °C y la del condensador a 130 °C se proporcionan a continuación.

15 Para el HCFC-114, la presión nominal de funcionamiento es de 24,92 bares, la capacidad volumétrica es de 4.027 kJ/m³ y el COP es de 3,79 en las condiciones de funcionamiento siguientes:

Rendimiento isentrópico del compresor: 80 %

	HCFC-114	HFC-365mfc	HCFO-1233zd
Temp evap (°C)	80	80	80
T e comp (°C)	90	90	90
Evap P (kpa)	930	352	663
Cond P (kPa)	2.492	1.157	1.913
Tasa (p/p)	2,68	3,28	2,88
T cond (°C)	130	130	130
T salida comp (°C)	136	130	136
CAP (KJ/m3)	4.027	2.403	3.967
COP	3,79	4,81	4,71
% CAP	100	60	99
% COP	100	127	124

ES 2 668 968 T3

Ejemplo 9

Los rendimientos del fluido frigorígeno en las condiciones de funcionamiento de la bomba de calor y fijando la temperatura del evaporador a 80 °C y la del condensador a 140 °C se proporcionan a continuación.

5 Para el HCFC-114, la presión nominal de funcionamiento es de 29,61 bares, la capacidad volumétrica es de 2.971 kJ/m³ y el COP es de 2,46 en las condiciones de funcionamiento siguientes:

Rendimiento isentrópico del compresor: 80 %

	HCFC-114	HFC-365mfc	HCFO-1233zd
Temp evap (°C)	80	80	80
T e comp (°C)	90	90	90
Evap P (kpa)	930	352	663
Cond P (kPa)	2.961	1.417	2.295
Tasa (p/p)	3,19	4,02	3,46
T cond (°C)	140	140	140
T salida comp (°C)	147	140	147
CAP (KJ/m3)	2.971	2.134	3.520
COP	2,46	3,73	3,62
% CAP	100	72	118
% COP	100	152	147

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de transferencia de calor que aplica un sistema de compresión que contiene al menos un estadio que comprende sucesivamente una etapa de evaporación de un fluido frigorígeno, una etapa de compresión, una etapa de condensación de dicho fluido a una temperatura superior o igual a 70 °C y una etapa de expansión de dicho fluido caracterizado por que el fluido frigorígeno comprende al menos una hidroclorofluoroolefina.
2. Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado por que la temperatura está comprendida entre 70 y 140 °C, preferentemente entre 95 y 125 °C.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2 caracterizado por que el fluido frigorígeno comprende al menos un hidrofluorocarbono.
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 caracterizado por que el fluido frigorígeno comprende al menos un hidrofluoroéter.
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 caracterizado por que el fluido frigorígeno comprende al menos un fluoroalqueno.
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 caracterizado por que la hidroclorofluoroolefina contiene al menos tres átomos de flúor.
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 caracterizado por que la hidroclorofluoroolefina se elige entre 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno.