

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 997 884**

51 Int. Cl.:

C09K 5/04 (2006.01)

F25B 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.08.2010** **E 16162759 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.11.2024** **EP 3059292**

54 Título: **Refrigeración a temperatura baja y media**

30 Prioridad:

11.09.2009 FR 0956242

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
18.02.2025

73 Titular/es:

ARKEMA FRANCE (100.00%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR

72 Inventor/es:

RACHED, WISSAM

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 997 884 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

Refrigeración a temperatura baja y media

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

- 5 Los problemas planteados por las sustancias que empobrecen la capa de ozono atmosférico (ODP: ozone depletion potential) fueron tratados en Montreal en donde se firmó el protocolo que impone una reducción de la producción y utilización de clorofluorocarburos (CFC). Este protocolo fue objeto de enmiendas que han impuesto el abandono de los CFC y han extendido el reglamento a otros productos, entre los cuales los hidroclorofluorocarbonos (HCFC).
- 10 La industria de la refrigeración y de la producción de aire acondicionado ha invertido mucho en la sustitución de estos fluidos refrigerantes, y es así como se han comercializados los hidrofluorocarburos (HFC).
- En la industria del automóvil, los sistemas de climatización de los vehículos comercializados en numerosos países han pasado de un fluido refrigerante de clorofluorocarburo (CFC-12), al del hidrofluorocarburo (1,1,1,2-tetrafluoroetano: HFC-134a), menos nocivo para la capa de ozono. Sin embargo, en vista de los objetivos fijados por el protocolo de Kyoto, el HFC-134a (GWP = 1300) es considerado como que posee un elevado poder de recalentamiento. La contribución al efecto invernadero de un fluido se cuantifica por un criterio, el GWP (Global Warning Potentials) que resume el poder de recalentamiento tomando un valor de referencia de 1 para el dióxido de carbono.
- 15 El dióxido de carbono, que no es tóxico, no es inflamable y tiene un valor GWP muy bajo, fue propuesto como fluido refrigerante para los sistemas de climatización, reemplazando el HFC-134a. Sin embargo, el empleo de dióxido de carbono presenta varios inconvenientes, especialmente ligados a la presión muy elevada de su empleo como fluido refrigerante en los aparatos y las tecnologías existentes.
- 20 Además, la mezcla R-404A constituida por 44 % en peso de pentafluoroetano, 52 % en peso de trifluoroetano y 4 % en peso de HFC-134a se utiliza ampliamente como fluido de refrigeración de grandes superficies (supermercados) y en los transportes frigoríficos. Esta mezcla tiene sin embargo un GWP de 3900.
- 25 El documento JP 4110388 describe la utilización de hidrofluoropropenos de fórmula $C_3H_mF_n$, con m, n que representan un número entero comprendido entre 1 y 5 incluido, y $m + n = 6$, como fluidos para la transferencia de calor, en particular el tetrafluoropropeno y el trifluoropropeno.
- 30 El documento WO2004/037913 divulga la utilización de composiciones que comprenden al menos un fluoroalqueno que tiene tres o cuatro átomos de carbono, especialmente el pentafluoropropeno y el tetrafluoropropeno, que tienen preferentemente un GWP a lo sumo de 150, como fluidos de transferencia de calor.
- El documento WO 2006/094303 (US2006/243944) divulga una composición azeotrópica que contiene 7,4 % en peso del 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) y 92,6 % en peso de difluorometano (HFC-32). Este documento divulga igualmente composiciones casi azeotrópicas que contienen de 1 a 57 % en peso del 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y de 43 a 99 % en peso del difluorometano.
- 35 El documento US 2008/314073 describe un método de detección para detectar fugas en un sistema de transferencia de calor de circuito cerrado.
- El documento WO 2009/107364 describe un sistema de refrigeración, capaz de funcionar como un ciclo de refrigeración que implica una composición de 77-79 % en peso de 2,3,3,3 tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) y 21-23 % en peso de difluorometano (HFC-32).
- 40 El documento FR 2182956 se refiere a un intercambiador de calor a contracorriente cruzada.
- El documento FR 2256381 se refiere a un dispositivo de transmisión de calor que comprende un compresor, un condensador y un evaporador conectados en un circuito cerrado y por el cual circula un fluido de transferencia de calor.
- 45 Un intercambiador de calor es un dispositivo que permite transferir energía térmica de un fluido a otro, sin mezclarlos. El flujo térmico atraviesa la superficie de intercambio que separa los fluidos. La mayor parte del tiempo, se utiliza este método para enfriar o calentar un líquido o un gas que es imposible refrigerar o calentar directamente.
- 50 En los sistemas de compresión, el intercambio térmico entre el fluido refrigerante y las fuentes de calor se efectúa por intermedio de fluidos portadores de calor. Estos fluidos portadores de calor están en estado gaseoso (aire en el aire acondicionado y la refrigeración de expansión directa), líquido (agua en las bombas de calor doméstico, agua glicolada) o difásico.

Existen diferentes modos de transferencia:

- los dos fluidos se disponen paralelamente y van en el mismo sentido: modo de cocroriente (antimetódico);
- los dos fluidos se disponen paralelamente, pero van en sentido opuesto: modo de contracorriente (metódico);
- los dos fluidos se posicionan perpendicularmente: modo de corriente cruzada. La corriente cruzada puede ser de tendencia cocroriente o de contra-corriente;
- uno de los dos fluidos hace un semigiro en un conducto más ancho, qua atraviesa el segundo fluido. Esta configuración es comparable a un intercambiador de cocroriente sobre la mitad de la longitud, y en la otra mitad a un intercambiador de contracorriente: modo de cabeza de alfiler.

La sociedad demandante ha descubierto ahora que las composiciones binarias del 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y del difluorometano son particularmente interesantes como fluido de transferencia de calor en sistemas de transferencia de calor por compresión, con intercambiadores que trabajan en modo de contracorriente o en modo de corriente cruzada con tendencia a contracorriente, en sustitución del R-404A o del R-407C.

Así, estas composiciones se pueden utilizar como fluido de transferencia de calor en la refrigeración de vehículos frigoríficos, en la conservación de alimentos y en la industria (química, alimentaria, etc.) con intercambiadores en modo de contracorriente o en modo de corriente cruzada con tendencia a contracorriente.

Un primer objeto de la presente invención se refiere a la utilización de composiciones binarias de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y de difluorometano como fluido de transferencia de calor en los sistemas de compresión para la refrigeración a temperatura baja y media, con intercambiadores que trabajan en modo de contracorriente o en modo de corriente cruzada con tendencia a contracorriente.

Se entiende por refrigeración a temperatura baja y media, el intervalo de -45°C a -10°C en el evaporador.

Preferentemente, las composiciones binarias de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y de difluorometano contienen esencialmente de 61 a 85 % en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y de 15 a 39 % en peso de difluorometano.

Ventajosamente, las composiciones binarias contienen esencialmente de 70 a 79 % en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y de 21 a 30 % en peso de difluorometano.

Las composiciones binarias utilizadas en la presente invención tienen a la vez un ODP nulo y un bajo GWP. El coeficiente de rendimiento (COP: la relación entre la potencia fría y el consumo eléctrico de un refrigerador) de estas composiciones binarias en los intercambiadores en modo de contracorriente es más elevado que el de las composiciones utilizadas actualmente en refrigeración a temperatura baja y media. Teniendo en cuenta el nivel de presión en el condensador, no es necesario desarrollar nuevos compresores; los compresores existentes en el mercado pueden convenir.

Las composiciones binarias utilizadas en la presente invención pueden reemplazar el R-404A y el R-407C (mezcla ternaria que contiene 52 % en peso de HFC-134a, 25 % en peso de pentafluoroetano y 23 % en peso de difluorometano) en los sistemas de transferencia de calor por compresión con intercambiadores que trabajan en modo de contracorriente o en modo de corriente cruzada con tendencia de contracorriente.

Las composiciones binarias empleadas según la presente invención pueden ser estabilizadas. La cantidad de estabilizante representa preferentemente a lo sumo 5 % en peso en relación a la composición binaria.

Como estabilizantes, se pueden citar especialmente 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 terc-butilhidroquinona, el 2,6-terc-butil-4-metilfenol, los epóxidos (alquilo o alquenilo eventualmente fluorado o perfluorado o aromático) tales como los n-butilglicidiléter, hexanodioldiglicidiléter, aliiglicidiléter, butilfenilglicidiléter, los fosfitos, los fosfatos, los fosfonatos, los tioles y las lactonas.

Un segundo objeto de la presente invención se refiere a un procedimiento de transferencia de calor en los sistemas de compresión para la refrigeración a temperatura baja y media, en el cual se utilizan las composiciones binarias de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y difluorometano tales como se han definido anteriormente, como fluido refrigerante con intercambiadores que trabajan en modo de contracorriente o en modo de corriente cruzada con tendencia a contracorriente.

El procedimiento según la presente invención se puede emplear en presencia de lubricantes tales como aceite mineral, alquilbenceno, polialquilenglicol, éster poliólico y poliviniléter.

Parte experimental

Herramienta de cálculo

La ecuación de RK-Soave se utiliza para el cálculo de densidades, entalpías, entropías y los datos de equilibrio líquido-vapor de las mezclas. La utilización de esta ecuación requiere el conocimiento de las propiedades de los cuerpos puros utilizados en las mezclas en cuestión y también los coeficientes de interacción de cada binario.

Los datos necesarios para cada cuerpo puro son:

- 5 Temperatura de ebullición, temperatura de 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 vapor saturado en función de la temperatura.

HFC-32:

- 10 Los datos de HFC-32 se publican en el ASHRAE Handbook 2005, capítulo 20, y son también disponibles con Refprop (programa informático desarrollado por NIST para el cálculo de las propiedades de los fluidos refrigerantes).

HFO-1234yf:

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

Coefficiente de interacción binaria del HFC-32 /HFO-1234yf:

- 20 La ecuación de RK-Soave utiliza los coeficientes de interacción binaria para representar el comportamiento de los productos en mezclas. Los coeficientes se calculan en función de los datos experimentales de equilibrio líquido-vapor. La técnica utilizada para las mediciones de equilibrio líquido-vapor es el método analítico de la célula estática. La célula de equilibrio comprende un tubo de zafiro y está equipada con dos muestreadores electromagnéticos ROLSITM. Está sumergida en un baño criotermostático (HUBER HS40). Se utiliza una agitación magnética de accionamiento por campo, que gira a velocidad variable, para acelerar que se alcancen los equilibrios. El análisis de las muestras se efectúa por cromatografía (HP5890 seriesII) en fase gaseosa utilizando un catarómetro (TCD).

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

Sistema de compresión

- 30 Consideremos un sistema de compresión equipado con un evaporador y un condensador en contracorriente, de un compresor de tornillo y de un regulador de presión.

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

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

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

Para un compresor de tornillo, las constantes a, b, c, d y e de la ecuación (1) del rendimiento isentrópico se calculan según los datos típicos publicados en el manual "Handbook of air conditioning and refrigeration, página 11.52".

- 40 El coeficiente de rendimiento (performance) (COP) se define como la relación entre la potencia útil suministrada por el sistema y la potencia aportada o consumida por el sistema.

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

El coeficiente de rendimiento de Lorenz se define como sigue:

- 45 (Las temperaturas T están en K)

$$\frac{T_{condensador}}{T_{evaporador}} = \frac{T_{condensador}}{T_{evaporador}} - \frac{T_{condensador}}{T_{ambiente}} \quad (2)$$

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

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

$$COP_{Lorenz} = \frac{T_{medio}^{evaporador}}{T_{medio}^{condensador} - T_{medio}^{evaporador}} \quad (4)$$

El COP de Lorenz en el caso de calefacción:

$$COP_{Lorenz} = \frac{T_{medio}^{condensador}}{T_{medio}^{condensador} - T_{medio}^{evaporador}} \quad (5)$$

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

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

Resultados del modo de refrigeración a baja temperatura

- 10 En modo de baja temperatura, el sistema de compresión funciona entre una temperatura de entrada del fluido refrigerante al evaporador de -30°C y una temperatura de entrada del fluido refrigerante al condensador de 40°C. El sistema proporciona frío a -25°C.

- 15 Los rendimientos de las composiciones según la invención en las condiciones de funcionamiento a baja temperatura se indican en la Tabla 1. Los valores de los componentes (HFO-1234yf, HFC-32) para cada composición se indican en porcentajes en peso.

Tabla 1

		Temp. salida evaporador (°C)	Temp. salida compresor (°C)	T salida condensador (°C)	evap. P (bar)	cond. P (bar)	Tasa (p/p)	Deslizamiento (glide)	Rendimiento. comp	% COP / COP _{Lorenz}
	R404A	-30	100	40	2,1	18,1	8,8	0,45	53,8	31,8
	HFO-1234yf									
	HFC-32									
80	20	-25	102	32	1,7	13,8	8,2	4,98	58,4	39,3
79	21	-25	102	32	1,7	14,0	8,2	5,06	58,7	39,6
78	22	-25	103	32	1,7	14,2	8,1	5,13	59,0	39,8
77	23	-25	103	32	1,8	14,4	8,1	5,19	59,2	40,0
76	24	-25	104	32	1,8	14,6	8,1	5,23	59,4	40,1
75	25	-25	104	33	1,8	14,8	8,1	5,25	59,6	40,3
74	26	-25	105	33	1,9	15,0	8,0	5,26	59,7	40,4
73	27	-25	106	33	1,9	15,2	8,0	5,26	59,8	40,4
72	28	-25	107	33	1,9	15,4	8,0	5,24	59,9	40,5
71	29	-25	108	33	2,0	15,6	8,0	5,21	60,0	40,5
70	30	-25	108	33	2,0	15,8	8,0	5,17	60,0	40,5
65	35	-25	114	34	2,1	16,8	8,0	4,84	59,8	40,3
61	39	-26	118	34	2,2	17,6	8,1	4,45	59,3	40,0

Resultados del modo de refrigeración a temperatura media

En modo de temperatura media, el sistema de compresión funciona entre una temperatura de entrada del fluido refrigerante al evaporador de -15°C y una temperatura de entrada del fluido refrigerante al condensador de 35°C. El sistema proporciona frío a -10°C.

- 5 Los rendimientos de las composiciones binarias en las condiciones de funcionamiento de temperatura media se indican en la Tabla 2. Los valores de los componentes (HFO-1234yf, HFC-32) para cada composición se indican en porcentajes en peso.

10 Tabla 2

		Temp. salida evaporador (°C)	Temp. salida compresor(°C)	T salida condensador (°C)	evap. P (bar)	cond. P (bar)	Tasa (p/p)	Deslizamiento (glide)	Rendimiento. comp	% COP / COPLorenz
R404A		-15	62	35	3,7	16,0	4,4	0,46	79,9	54,9
HFO-1234yf	HFC-32									
80	20	-9	64	27	3,2	12,2	3,8	6,11	81,3	61,9
79	21	-9	64	27	3,2	12,3	3,8	6,16	81,3	62,0
78	22	-9	65	27	3,3	12,5	3,8	6,19	81,3	62,0
77	23	-9	65	27	3,3	12,7	3,8	6,20	81,3	61,9
76	24	-9	66	27	3,4	12,9	3,8	6,20	81,3	61,9
75	25	-9	66	27	3,4	13,0	3,8	6,18	81,3	61,9
73	27	-9	67	28	3,5	13,4	3,8	6,10	81,3	61,8
72	28	-9	68	28	3,5	13,6	3,8	6,05	81,3	61,8
71	29	-9	69	28	3,6	13,7	3,8	5,98	81,3	61,7
70	30	-9	69	28	3,6	13,9	3,8	5,90	81,3	61,6

REIVINDICACIONES

1. Utilización de una composición binaria que contiene 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y difluorometano como fluido de transferencia de calor en sistemas de transferencia de calor por compresión, con intercambiadores que trabajan en modo de contracorriente o en modo de corriente cruzada con tendencia a contracorriente, en sustitución del R-404A o el R-407C.
2. Utilización según la reivindicación 1, caracterizada por que la composición contiene esencialmente de 61 a 85 % en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y de 15 a 39 % en peso de difluorometano.
3. Utilización según la reivindicación 1, caracterizada por que la composición contiene esencialmente de 70 a 79 % en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y de 21 a 30 % en peso de difluorometano.
4. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la composición binaria está estabilizada, representando la cantidad de estabilizante preferentemente como máximo el 5 % en peso con respecto a la composición binaria.
5. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que se emplea en presencia de un lubricante.
6. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la composición binaria se utiliza en sustitución del R-404A.
7. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la composición binaria se utiliza en sustitución del R-407C.