



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 500 690**

(21) Número de solicitud: 201330460

(51) Int. Cl.:

B01D 71/56 (2006.01)
F25B 15/04 (2006.01)

(12)

PATENTE DE INVENCIÓN

B1

(22) Fecha de presentación:

27.03.2013

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

30.09.2014

(88) Fecha de publicación diferida del informe sobre el estado de la técnica:

18.11.2014

Fecha de la concesión:

11.09.2015

(45) Fecha de publicación de la concesión:

18.09.2015

(73) Titular/es:

**UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI (100.0%)
C/ de l'Escorxador, s/n
43003 Tarragona (Tarragona) ES**

(72) Inventor/es:

**BRUNO ARGILAGUET, Juan Carlos y
CORONAS SALCEDO, Alberto**

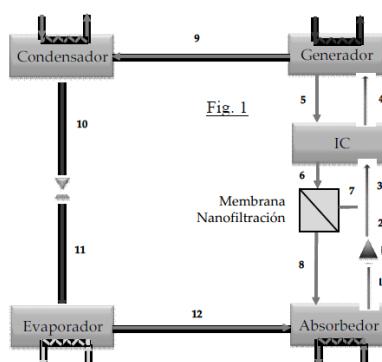
(74) Agente/Representante:

PONTI SALES, Adelaida

(54) Título: **DISPOSITIVO DE REFRIGERACIÓN POR ABSORCIÓN QUE UTILIZA COMO FLUIDO DE TRABAJO UNA MEZCLA AMONÍACO/ AGUA/ HIDRÓXIDO Y MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DEL HIDRÓXIDO**

(57) Resumen:

Dispositivo de refrigeración por absorción destinado a utilizar como fluido de absorción una mezcla amoníaco/agua/hidróxido, que comprende un circuito con sucesivamente: un evaporador; un absorbéedor; un generador; un intercambiador de solución y un condensador (4) al que sigue el evaporador; y que comprende además un sistema de filtración formado por una membrana de nanofiltración dispuesto entre el intercambiador de solución y el absorbéedor destinado a filtrar el hidróxido; estando la salida de permeado del filtro (8) conectada al absorbéedor; estando la salida de rechazo del filtro (7) conectada a la corriente de solución proveniente del absorbéedor (2), en el que el filtro es una membrana de nanofiltración.



DESCRIPCIÓN

Dispositivo de refrigeración por absorción que utiliza como fluido de trabajo una mezcla amoníaco/ agua/ hidróxido y membranas para la separación del hidróxido.

5

La presente invención se refiere a dispositivos de refrigeración por absorción destinados a utilizar como fluido de trabajo una mezcla amoníaco/ agua/ hidróxido que permite principalmente reducir la temperatura de activación del ciclo y el número de etapas para purificación del amoniaco en la corriente de refrigerante. La presencia del hidróxido en el 10 absorbedor se reduce mediante una membrana que aprovecha la propia diferencia de presión existente dentro del ciclo de refrigeración.

Antecedentes de la invención

15 Aunque no se explotan comercialmente son conocidos los dispositivos de refrigeración por absorción que utilizan como fluido de trabajo una mezcla de amoníaco/ agua/ hidróxido en los cuales los iones OH⁻ se utilizan en el generador para facilitar la separación del amoniaco de la solución de amoniaco/agua.

20 Se encontró que la adición de otras sustancias, tales como el hidróxido de sodio puede mejorar el rendimiento del ciclo de absorción. La adición de NaOH a la mezcla de NH₃ + H₂O provoca un cambio en el equilibrio de la solución hacia la forma de gas amoniaco a través del efecto de ión común, lo que favorece una separación más efectiva del amoniaco en el generador del equipo de refrigeración con un requerimiento de energía de activación inferior. 25 Las principales consecuencias de la adición de NaOH al fluido de trabajo es la reducción de la temperatura de activación y el incremento de la eficiencia del ciclo.

Por otra parte, la presencia de NaOH en el absorbedor produce un efecto negativo, ya que reduce la capacidad de absorción del amoniaco. Por lo tanto, es necesario incorporar algún 30 tipo de sistema de separación entre el generador y el absorbedor, para que el hidróxido de sodio permanezca en su mayor parte en el generador, cuando el ciclo de refrigeración trabaja con mezclas NH₃ + H₂O + NaOH.

35 Los iones Na⁺ y OH⁻ son de tamaño muy reducido, por lo que se ha propuesto emplear filtros por osmosis.

Los filtros por osmosis permiten la separación del 95% de los iones, de modo que únicamente el 5% los atraviesa.

Estos filtros por osmosis trabajan a alta presión, lo cual precisa de bombas de alta presión.

5

Estas implican un coste energético que hace el conjunto inviable.

Descripción de la invención

10 Para resolver el citado inconveniente, la presente invención propone un dispositivo de refrigeración por absorción destinado a utilizar como fluido de absorción una mezcla amoníaco/ agua/ hidróxido, que comprende un circuito con sucesivamente:

- Un evaporador;
- Un absorbedor;
- 15 - Un generador;
- Y un condensador al que sigue el evaporador;

Que comprende además:

- Un intercambiador de calor de solución dispuesto entre el absorbedor y el generador;
- Una derivación de la corriente de solución proveniente del generador;
- 20 - Estando provista esta derivación de un filtro destinado a eliminar el hidróxido;
- Estando la salida del filtro permeado conectada al absorbedor;
- Estando la salida de rechazo del filtro conectada a un mezclador con la salida de solución del absorbedor;

que se caracteriza por el hecho de que el filtro es una membrana de nanofiltración.

25

Los inventores han demostrado que a pesar de la relativamente baja eficiencia de la separación con nanofiltración, alrededor de un 50%, esta baja eficiencia se ve compensada por la posibilidad de prescindir de bombas de elevada presión. La capacidad de filtrado, aunque reducida, es suficiente para que el ciclo funcione.

30

Por lo tanto, la presente supera un prejuicio, puesto que siempre se ha considerado que los nanofiltros tenían una porosidad demasiado elevada para su utilización en la filtración de átomos monovalentes.

35 Preferentemente, el filtro con membranas de nanofiltración tiene una porosidad en el intervalo que va de 0.5 a 2 nm.

Ventajosamente, el nanofiltro es un filtro compuesto de capa delgada de poliamida aunque preferiblemente se emplearan otros materiales más resistentes a ambientes con elevado ph.

- 5 Más preferentemente, el filtro es una membrana de nanofiltración capaz de trabajar con una presión transmembranal no superior a unos 15 bar.

Breve descripción de las figuras

- 10 Para mejor comprensión de cuanto se ha expuesto se acompaña un dibujo en el que, esquemáticamente y tan sólo a título de ejemplo no limitativo, se representa un caso práctico de realización.

15 La figura 1 es un dibujo muy esquemático que muestra los principales componentes del dispositivo de la invención. En esta figura no se ha incluido el sistema de rectificación o purificación situado en la corriente de refrigerante (corriente 9) ya que no es distinto al necesario en una instalación convencional, simplemente sería de menor tamaño gracias al efecto beneficioso del hidróxido.

20 **Descripción de una realización preferida**

Tal como puede apreciarse en la única figura, la invención se refiere a un dispositivo de refrigeración por absorción destinado a utilizar como fluido de absorción una mezcla amoníaco/ agua/ hidróxido, que comprende un circuito con sucesivamente:

- 25 - Un evaporador;
- Un absorbador;
- Un intercambiador de calor de solución (IC);
- Un generador ;
- Y un condensador al que sigue el evaporador;
- 30 Que comprende además:
- Un filtro con membranas de nanofiltración;
- Estando la salida de permeado (8) conectada al absorbador;
- Estando la salida de rechazo del filtro (7) conectada ^a la corriente de salida de la bomba de solución (2) para después entrar en el intercambiador de solución (3);
- 35 En el que el filtro es una membrana, preferentemente una membrana de nanofiltración que tiene una porosidad en el intervalo 0.2 – 1 nm, más preferentemente un filtro compuesto de

capa delgada de poliamida u otras sustancias más resistentes a ambientes con elevado ph y temperaturas altas.

La idoneidad de los nanofiltros en ciclos que emplean una mezcla ternaria amoníaco/ agua/ hidróxido se ha demostrado con un filtro de membrana NF90 a presión y a temperatura próxima al ambiente , tal como se verá a continuación.

Evaluación de la eficiencia de las membranas con respecto a la concentración de NaOH e influencia de las condiciones experimentales

10

Puesto que a día de hoy no se conoce el comportamiento de los sistemas con membranas para la separación del NaOH, se han realizado experimentos utilizando como solución de alimentación una solución acuosa de NaOH. Se llevaron a cabo cuatro experimentos con membranas de ósmosis inversa BW30, SW30XLE y con una membrana de nanofiltración NF90.

15

En la tabla, se presentan los resultados correspondientes al flujo de permeado y del coeficiente de rechazo en cada experimento. Los valores de flujo de permeado son la media de los valores de flujo de permeados medidos de cada experimento cuando la membrana alcanza el estado estacionario.

20

Los valores de rechazo se calcularon mediante el análisis de la muestra recuperada al final de dos horas de filtración. Para ambos parámetros la incertidumbre corresponde a la desviación estándar calculada a partir de las dos repeticiones hechas para cada experimento. Suponiendo una distribución normal de los resultados experimentales se consideró el valor $k = 2$.

Tabla. Flujo de permeado y de rechazo en el experimento.

Exp.	Factores		Respuesta					
	Solución empleada (% NaOH)	Presión (bar)	Flujo \pm 3 (kg/m ² h)			Rechazo \pm 5 (%)		
			BW30	SW30XLE	NF90	BW30	SW30XLE	NF90
1	2	14	22	4	28	57	52	43
2	6	14	5	2	11	14	10	21
3	2	40	65	20	74	72	95	45
4	6	40	13	5	41	27	54	26

Como se puede esperar teniendo en cuenta el tipo de membranas utilizadas, los resultados de flujo de permeado muestran que cuando la presión de trabajo aumenta el flujo de permeado aumenta, para todas las membranas, y los mejores resultados corresponden a la membrana de nanofiltración.

Sin embargo, centrando la atención en el valor absoluto de los resultados, se observa que la membrana SW30XLE sólo puede considerarse cuando el sistema está funcionando a alta presión y baja concentración de NaOH, en otras situaciones los valores son de la misma magnitud que el error experimental (error = 3).

Por otro lado, los valores de rechazo son más altos cuando el sistema trabaja a alta presión. En este caso, el mejor resultado (95%) se obtuvo con la membrana SW30XLE cuando la concentración de NaOH en la corriente de alimentación era 2 en % en peso. Pero ello implica el trabajo a muy alta presión, lo que no resulta rentable. En general, los resultados pueden considerarse como aceptables cuando la concentración de NaOH de la corriente de alimentación es baja para diferentes presiones de trabajo.

20

Para altas concentraciones de NaOH, es necesario hacer funcionar el sistema a alta presión para obtener buenos resultados de flujo de permeado y de coeficiente de rechazo.

Para evaluar la posibilidad de incorporar la etapa de separación en la evolución futura de enfriadores que trabajan con mezclas NH₃ + H₂O + NaOH, es necesario analizar conjuntamente el flujo de permeado y los resultados de rechazo.

En este sentido, los resultados muestran que:

El mejor coeficiente de rechazo se logra con la membrana SW30XLE trabajando a 40 bar y
5 contenido de NaOH de 2 % en peso, lo cual implica utilizar una bomba de alta presión.

Ahora bien, el nanofiltro empleado en el experimento, la membrana NF90 es el más adecuado para trabajar con una mayor concentración de NaOH. Esta membrana NF90 proporciona un mayor factor de recuperación que las membranas BW30 y SW30XLE.
10 Además, la eficiencia de separación de la membrana NF90 no cambia con la presión, con lo que esta se puede reducir hasta el mínimo. Por lo tanto, con un sistema de filtrado constituido por una membrana de nanofiltración, esta membrana aprovecharía el gradiente de presión existente entre el generador y el absorbador de manera que puede sustituir a la válvula de expansión existente en los ciclos de refrigeración convencionales. En algunas
15 aplicaciones podría mantenerse esta válvula como by-pass del sistema de filtración para la operación en casos excepcionales, por ejemplo, operación del sistema sin hidróxido.

Referencias en el dibujo:

- 20 1- conexión absorbador a bomba;
 2- primer tramo de conexión de bomba a intercambiador;
 3- segundo tramo de conexión de bomba a intercambiador;
 4- conexión de intercambiador a generador;
 5- conexión de generador a intercambiador;
25 6- conexión de intercambiador a membrana de nanofiltración;
 7- salida de rechazo de membrana a entrada al intercambiador;
 8- conexión de membrana al absorbador;
 9- conexión del generador al condensador;
 10- 11- conexión del condensador al evaporador con interposición de válvula;
30 11- 12- conexión evaporador a absorbador;

A pesar de que se ha hecho referencia a una realización concreta de la invención en la que se emplea un nanofiltro NF90, es evidente para un experto en la materia que el dispositivo descrito es susceptible de numerosas variaciones y modificaciones, y que todos los detalles
35 mencionados pueden ser substituidos por otros técnicamente equivalentes, sin apartarse del ámbito de protección definido por las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Dispositivo de refrigeración por absorción destinado a utilizar como fluido de absorción una mezcla amoníaco/ agua/ hidróxido, que comprende un circuito con sucesivamente:

- Un evaporador;
- Un absorbador;
- Un intercambiador de calor de solución (IC);
- Un generador ;
- Y un condensador al que sigue el evaporador;

Que comprende además:

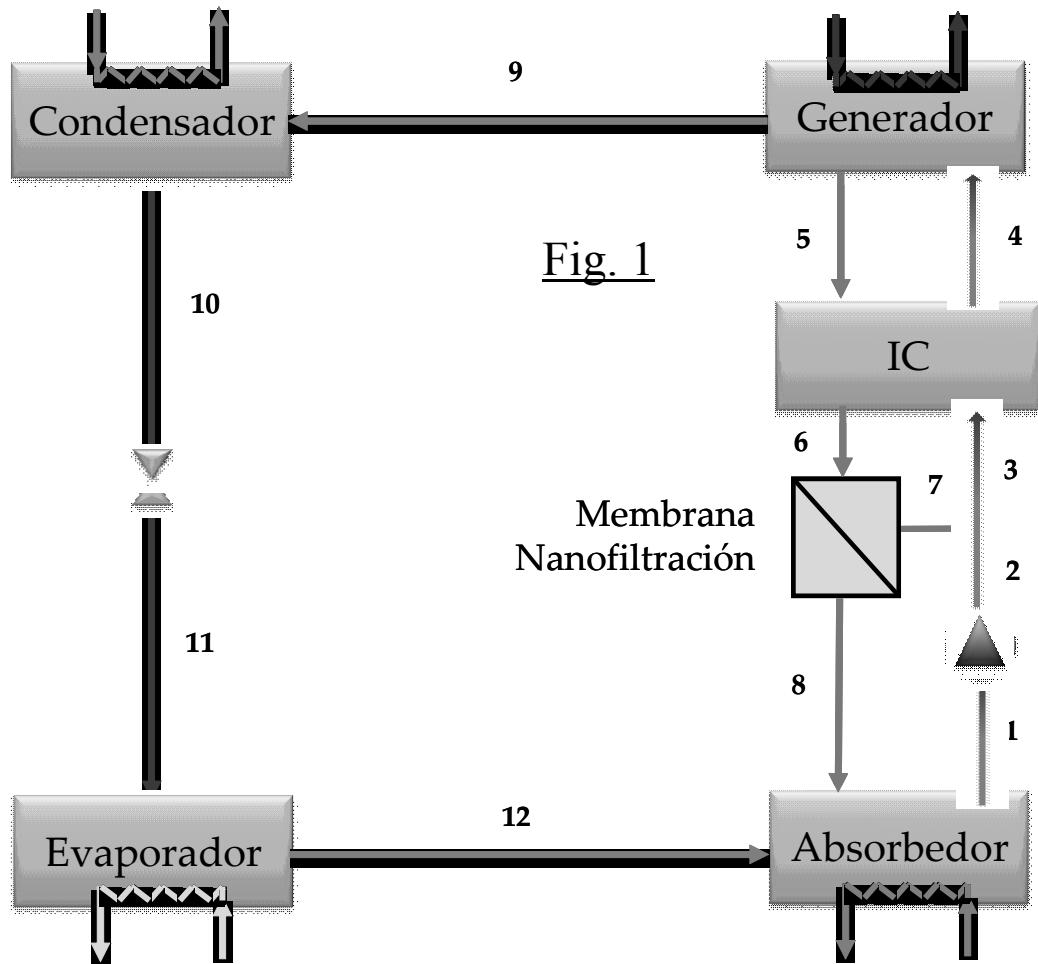
- Un filtro con membranas de nanofiltración;
- Estando la salida de permeado (8) conectada al absorbador;
- Estando la salida de rechazo del filtro (7) conectada a la corriente de salida de la bomba de solución (2) para después entrar en el intercambiador de solución (3);

Caracterizado por el hecho de que el filtro es una membrana de filtración.

2. Dispositivo según la reivindicación, en el que el nanofiltro tiene una porosidad en el intervalo 0.2 – 2 nm.

3. Dispositivo según la reivindicación 1, en el que el nanofiltro es un filtro compuesto de capa delgada de poliamida u otro material resistente a ambientes con alto ph y alta temperatura.

4. Dispositivo según la reivindicación 3, en el que el filtro puede ser una membrana de nanofiltración NF90 u otra membrana constituida por un material resistente a ambientes con alto ph y alta temperatura.





OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

(21) N.º solicitud: 201330460

(22) Fecha de presentación de la solicitud: 27.03.2013

(32) Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

(5) Int. Cl.: **B01D71/56** (2006.01)
F25B15/04 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	56	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	US 4152904 A (HESTER JARRETT C) 08.05.1979, columna 3, línea 24 – columna 6, línea 50; figuras.		1-4
A	DE 3009820 A1 (DUERR INNOVATION GMBH) 24.09.1981, reivindicaciones; resumen; figuras.		1-4
A	US 2006150665 A1 (WEIMER THOMAS et al.) 13.07.2006, párrafos [0026-0051]; figuras.		1-4
A	DE 102007054889 A1 (DRYCZYNSKI JOERG et al.) 28.05.2009, reivindicaciones; resumen; figuras.		1-4

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe 07.11.2014	Examinador R. E. Reyes Lizcano	Página 1/4
--	-----------------------------------	---------------

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

B01D, F25B

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 07.11.2014

Declaración**Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)**

Reivindicaciones 1-4
Reivindicaciones

SI
NO

Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)

Reivindicaciones 1-4
Reivindicaciones

SI
NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 4152904 A (HESTER JARRETT C)	08.05.1979

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

En relación a la reivindicación independiente 1, el documento D01 (columna 3, línea 24 a columna 6, línea 50; figuras) divulga un dispositivo de refrigeración por absorción destinado a utilizar un fluido de absorción, que comprende un circuito con sucesivamente:

- un evaporador (50);
- un absorbedor (60);
- un intercambiador de calor de solución (30);

que comprende además:

- un filtro (20) con membranas (21);
 - estando la salida de permeado (14) conectada al intercambiador de calor;
 - estando la salida de rechazo del filtro (16) conectada a una turbina (62) situada entre el filtro de membranas y el absorbedor;
- donde el filtro es una membrana de filtración.

Sin embargo, el documento D01 no divulga ni que la salida de permeado esté conectada al absorbedor, ni que la salida de rechazo del filtro esté conectada a la corriente de salida de la bomba de solución para después entrar en el intercambiador de solución, y se considera que dichas características técnicas no serían evidentes para un experto en la materia.

Por lo tanto, la reivindicación independiente 1, y sus dependientes 2 a 4, cumplen los requisitos de novedad y actividad inventiva a la vista del estado de la técnica conocido según los art. 6.1 y 8.1 LP.