



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 689 455**

⑮ Int. Cl.:  
**C09K 5/04**  
(2006.01)

⑫

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑥ Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.06.2010 PCT/FR2010/051283**

⑦ Fecha y número de publicación internacional: **10.02.2011 WO11015738**

⑨ Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.06.2010 E 10745306 (0)**

⑩ Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.09.2018 EP 2459668**

④ Título: **Procedimiento de transferencia de calor**

⑩ Prioridad:  
**28.07.2009 FR 0955267**

⑤ Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**14.11.2018**

⑦ Titular/es:  
**ARKEMA FRANCE (100.0%)  
420, rue d'Estienne d'Orves  
92700 Colombes, FR**

⑧ Inventor/es:  
**RACHED, WISSAM**

⑨ 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 2 689 455 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

La presente invención se refiere a un procedimiento de transformación de energía con la ayuda de una composición que contiene hidrofluoroolefinas. Más específicamente, se pretende utilizar una composición que contiene hidrofluoroolefinas en los sistemas de Ciclo Orgánico de Rankine.

Con el constante aumento de los precios de la energía, está en fuerte crecimiento la necesidad de optimizar el uso de la energía y su recuperación. Además, las campañas de sensibilización para reducir las emisiones de dióxido de carbono indican la importancia de la recuperación de energía.

El principio de la recuperación de la energía es transformar la energía no aprovechada en electricidad. La relajación de un fluido como el gas transforma la energía cinética en energía mecánica. Las turbinas producen así electricidad utilizando el fenómeno de la expansión para impulsar una rueda y producir electricidad.

El ciclo Rankine constituye el ciclo elemental en un plano industrial para producir energía a partir de agua líquida/vapor. Se compone de las siguientes fases: (i) calentamiento, (ii) evaporación a temperatura constante para alcanzar la saturación, (iii) relajación isentrópica (caso ideal), (iv) condensación a temperatura constante y (v) compresión isentrópica.

El ciclo de Rankine se puede aplicar a otros sistemas termodinámicos, particularmente con el uso de fluidos diferentes del vapor de agua. Los Ciclos Orgánicos de Rankine permiten aprovechar las propiedades de estos otros fluidos.

Los problemas planteados por las sustancias que agotan la capa de ozono atmosférico (ODP: potencial de agotamiento del ozono) se trataron en Montreal, donde se firmó el protocolo que impone la reducción de la producción y el uso de clorofluorocarburos (CFC). Este protocolo ha sido objeto de enmiendas que han impuesto el abandono de los CFC y ampliado la reglamentación a otros productos.

Los hidrofluorocarburos (HFC) han sustituido los CFC y/o los hidroclorofluorocarburos (HCFC)

El 1,1,3,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa) se ha propuesto como fluido para los sistemas del Ciclo Orgánico Rankine en el que HFC-245fa se calienta a una temperatura comprendida entre 140°F y 300°F (60 y 149°C) (WO 2006/113902).

El documento WO 2005/085398 divulga el uso de éteres polifluorados y cetonas polifluoradas como fluido para transformar la energía térmica en energía mecánica, en particular para los sistemas de Ciclo Orgánico de Rankine, a temperatura crítica o más allá de la temperatura crítica de HFC-245fa (154°C).

El documento WO 2008/134061 divulga un procedimiento usando un agente refrigerante que incluye al Z-1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno, y un compuesto seleccionado entre pentano, isopentano, 1,1,1,3,3-pentafluorobutano, trans-1,2-dicloroetileno, 1,1,1,3,3-pentafluoropropano, dimetoximetano y ciclopentano.

El documento US 2006/010872 describe un sistema de recuperación de energía con un agente refrigerante.

Los problemas encontrados con estos éteres o cetonas polifluorados es la baja presión en el condensador, que favorece así la infiltración de aire en las instalaciones. La presencia de humedad y oxígeno en las instalaciones conducen a la corrosión y a la destrucción de las piezas mecánicas.

El solicitante ha descubierto ahora que las composiciones que contienen hidrofluoroolefinas son particularmente apropiadas como fluidos de transformación de la energía en los sistemas de Ciclo Orgánico de Rankine, en particular los sistemas que operan a baja temperatura entre 60 y 150°C. Además, estas composiciones tienen una ODP insignificante y unos GWP (Potenciales de Calentamiento Global) inferiores a los fluidos existentes. Estas mezclas también tienen temperaturas críticas superiores a 150°C, permitiendo así su uso a temperaturas más altas en los sistemas de Ciclo Orgánico de Rankine.

La contribución al efecto invernadero de un fluido se cuantifica por un criterio, los GWP que resumen el poder de recalentamiento tomando un valor de referencia de 1 para el dióxido de carbono.

Los sistemas de Ciclo Orgánico de Rankine operan con fluidos llamados agentes refrigerantes en una o varias plantas.

Se describe un procedimiento de transformación de energía que recurre a un sistema con una turbina que comprende al menos una planta que comprende sucesivamente una etapa de evaporación de un agente refrigerante, una etapa de relajación en una turbina, una etapa de desrecalentamiento en un cambiador interno, una etapa de condensación de dicho fluido y una etapa de compresión líquida en una bomba caracterizada por que el agente refrigerante comprende al menos una hidrofluoroolefina, que tiene al menos 4 átomos de carbono representados por la fórmula (I)  $R^1CH=CHR^2$  en el que  $R^1$  y  $R^2$  representan independientemente, grupos alquilo, que

tienen de 1 a 6 átomos de carbono, sustituidos por al menos un átomo de flúor, eventualmente por al menos un átomo de cloro.

Se describe que al menos un grupo alquilo de hidrofluoroolefina está sustituido totalmente con átomos de flúor.

5 Se describe que la temperatura de condensación del agente refrigerante es igual o superior a la temperatura ambiente del aire o bien de una fuente fría natural (lago o caudal de agua), normalmente comprendida entre -40°C y 50°C dependiendo de las estaciones y la situación geográfica.

10 La presente solicitud se refiere a un procedimiento de transformación de energía que pone recurriendo a un sistema de turbina que incluye al menos una planta que comprende sucesivamente una etapa de evaporación de un agente refrigerante, una etapa de relajación en una turbina, una etapa de desrecalentamiento en un cambiador interno, una etapa de condensación de dicho fluido y una etapa de compresión de líquido en una bomba caracterizada por que el agente refrigerante comprende 40 a 100% en peso de 1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno y de 0 a 60% en peso de al menos un compuesto elegido entre pentano, isopentano, ciclopentano y trans-1,2-dicloroetileno, y estando la temperatura de evaporación comprendida entre 60 y 150°C.

Preferiblemente, la temperatura de la evaporación del agente refrigerante está comprendida entre 80°C y 150°C

15 15 Como hidrofluoroolefinas de fórmula (I), se pueden citar, principalmente, 1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno, 1,1,1,4,4,5,5,5-octafluoro-pent-2-eno, 1,1,1,4-tetrafluorobut-2-eno, 1,1,1,4,4-pentafluorobut-2-eno, 1,1,4-trifluorobut-2-eno, 1,1,1-trifluorobut-2-eno, 4-cloro-1,1,1-trifluorobut-2-eno, 4-cloro-4,4-difluorobut-2-eno.

Los hidrofluoroolefinas de fórmula (I) preferidas pueden estar en forma de cis o trans o mezcla de las dos.

20 20 Además de la o las hidrofluoroolefinas de fórmula (I) el agente refrigerante puede comprender al menos un compuesto seleccionado entre hidrofluorocarburos, hidrocarburos, (hidro)fluoroéteres, hidroclorofluoropropenos, hidrofluoropropenos, éteres, alcoholes, formiato de metilo, dióxido de carbono y trans-1,2 dicloroetileno.

25 Como hidrofluorocarbonos, se pueden citar, en particular, 1,1,1,3,3-pentafluorobutano, 1,1,1,2-tetrafluoretano, pentafluoroetano, 1,1,1,3,3-pentafluoropropano, 1,1,1,2,3-pentafluoropropano, 1,1,1,2,2-pentafluoropropano, 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano, 1,1,2,2,3-pentafluoropropano, 1,1,1,3,3-pentafluorobutano, 1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-decafluoropentano y 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano.

Los preferidos son los hidrocarburos que tienen al menos tres átomos de carbono. Particularmente, se prefieren los hidrocarburos de cinco átomos de carbono tales como pentano, isopentano y ciclopentano.

Los hidroclorofluoropropenos preferidos son 2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-eno, y 1-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-eno, en particular trans-1-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-eno.

30 30 Los hidrofluoroéteres preferidos son los que tienen de tres a seis átomos de carbonos.

Como hidrofluoroéteres se pueden citar, en particular, heptafluorometoxipropano, nonafluorometoxibutano y nonafluoroetoxibutano. El hidrofluoroéter está disponible en varias formas isómeras tales como 1,1,1,2,2,3,3,4,4-nonafluoroetoxibutano, 1,1,1,2,3,3-hexafluoro-2-(trifluorometil)-3-etoxibutano, 1,1,1,2,2,3,3,4,4-nonafluorometoxibutano, 1,1,1,2,3,3-hexafluoro-2-(trifluorometil)-3-metoxibutano, y 1,1,1,2,2,3,3-heptafluorometoxipropano.

35 35 Los hidrofluoropropenos preferidos son trifluoropropenos como 1,1,1-trifluoropropeno, tetrafluoropropenos como 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf), y 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (cis y/o trans).

Los éteres se pueden seleccionar de dimetiléter, dietiléter, dimetoximetano o dipropoximetano.

Los alcoholes se pueden seleccionar de etanol, isopropanol, butanol e isobutanol.

40 40 Preferiblemente, el agente refrigerante comprende al menos una hidrofluoroolefina de fórmula (I) y al menos un hidrofluorocarburo. Los hidrofluorocarburos preferidos son, ventajosamente, 1,1,1,3,3-pentafluorobutano y 1,1,1,3,3-pentafluoropropano.

Las composiciones azeotrópicas de 1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno con pentano, isopentano, ciclopentano o el trans-1,2-dicloroetileno pueden también ser apropiadas.

45 45 Preferiblemente, el agente refrigerante comprende al menos un 10% en peso de las hidrofluoroolefinas de fórmula (I).

Como agentes refrigerantes particularmente preferidos, se pueden citar los que comprenden de 60 a 100% en peso de 1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno y de 0 a 40% en peso de ciclopentano, pentano, isopentano o de trans-1,2-dicloroetileno.

50 50 El agente refrigerante utilizado en la presente invención puede comprender un estabilizante de hidrofluoroolefina. El estabilizante representa al menos el 5% en peso en relación con la composición total del fluido.

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

El agente refrigerante utilizado en el procedimiento según la presente invención puede comprender lubricantes tal como aceite mineral, alquilbenceno, polialfaolefina, polialquilenglicol, éster de poliol y poli(éter de vinilo). Los lubricantes utilizados con el agente refrigerante pueden comprender nanopartículas para mejorar la conductividad térmica del fluido, así como su compatibilidad con los lubricantes. Como nanopartículas, se pueden citar, en particular, las partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o  $\text{TiO}_2$ .

Los lubricantes utilizados con el agente refrigerante pueden comprender agentes de deshumidificación de tipo zeolita. Las zeolitas absorben agua lo que impide la corrosión y degradación de los rendimientos.

Parte experimental

Evap.: evaporador,

15 Cond.: condensador,

Temp.: temperatura,

P: presión,

Rend.: es la relación entre la potencia suministrada por la turbina y la potencia caliente útil suministrada al sistema.

20 A continuación, se indican los rendimientos del agente refrigerante en las condiciones de operación del ciclo de transformación de la energía con la temperatura del evaporador mantenida a 11,7°C y del condensador a 149°C.

Rendimiento isentrópico de la turbina: 100%

C: isopentano

D: TDCE

F: pentano

25 G: 1,1,1,4,4-hexafluorobut-2-eno

PFE-PFIPK (perfluoroethyl-perfluoroisopropil-cetona)

MPFBE (metil-perfluorobutil-éter)

		Temp. de entrada al cond. (°C)	Temp. de salida del cond. (°C)	Temp. de salida de la bomba (°C)	Temp. de entrada al évap. (°C)	Temp. de entrada a la turbina (°C)	Temp. de salida de la turbina (°C)	P en el évap. (bar)	P en el cond. (bar)	Desplazamiento	Rendimiento isentópico	% de potencia suministrada	% de rend.
	245fa	11,7	11,7	12,7	149	149	25,7	33,5	0,86	0,00	1,00	100	100
	PFE-PFIPK	11,7	11,7		149	149		12,9	0,29	0,000	1,0	149	95
	MPFBE	11,7	11,7		149	149		8,7	0,14	0,000	1,0	164	102
	G	11,7	11,7	12,1	149	149	54,2	19,7	0,42	0,00	1,00	98	107
F	G												
20	80	14,3	11,7	12,2	149	149	57,2	21,6	0,67	-2,61	1,00	110	107
30	70	11,7	11,7	12,2	149	149	57,3	21,5	0,68	-0,01	1,00	121	110
40	60	14,1	11,7	12,2	149	150	58,7	21,0	0,67	-2,39	1,00	132	109
50	50	16,5	11,7	12,2	149	151	60,6	20,3	0,67	-4,81	1,00	144	109
C	G												
20	80	17,2	11,7	12,3	149	149	57,4	23,0	0,78	-5,50	1,00	106	104
30	70	13,8	11,7	12,3	149	149	56,3	23,3	0,79	-2,05	1,00	116	107
40	60	11,8	11,7	12,3	149	149	56,9	23,0	0,79	-0,05	1,00	127	110
50	50	13,4	11,7	12,3	149	150	58,5	22,5	0,79	-1,70	1,00	138	110
60	40	15,0	11,7	12,3	149	151	59,9	21,8	0,78	-3,29	1,00	149	109
D	G												
10	90	13,4	11,7	12,1	149	149	50,7	20,1	0,51	-1,70	1,00	100	107
15	85	12,9	11,7	12,1	149	149	48,0	20,2	0,52	-1,19	1,00	102	107
20	80	12,2	11,7	12,1	149	149	44,9	20,2	0,53	-0,50	1,00	105	108
30	70	12,6	11,7	12,1	149	150	39,4	19,9	0,53	-0,89	1,00	110	108
40	60	16,2	11,7	12,1	149	152	35,1	19,4	0,53	-4,46	1,00	116	107

Los resultados muestran la baja presión en el condensador para los dos productos PEE-PFIPK y MPFBE que favorece la infiltración de aire en las instalaciones.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Procedimiento de transformación de energía que recurre a un sistema con turbina que incluye al menos una planta que comprende sucesivamente una etapa de evaporación de un agente refrigerante, una etapa de relajación en una turbina, una etapa de desrecalentamiento en un cambiador interno, una etapa de condensación de dicho fluido y una etapa de compresión de líquido en una bomba caracterizada por que el agente refrigerante comprende de 40 a 100% en peso de 1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno y de 0 a 60% en peso de al menos un compuesto seleccionado de pentano, isopentano, ciclopentano y trans-1,2-dicloroetileno, y estando comprendida la temperatura de evaporación entre 60 y 150°C.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la temperatura de evaporación está comprendida entre 80 y 150°C.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el agente refrigerante comprende además al menos un compuesto seleccionado entre hidrofluorocarburos, hidrocarburos, (hidro)fluoroéteres, hidroclorofluoropropenos, hidrofluoropropenos, éteres, formiato de metilo, dióxido de carbono y trans-1,2-dicloroetileno.
- 20 4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el agente refrigerante comprende al menos un hidrofluorocarburo seleccionado de 1,1,3,3,3-pentafluoropropano y 1,1,3,3,3-pentafluorobutano.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el agente refrigerante comprende de 60 a 100% en peso de 1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno y de 0 a 40% en peso de ciclopentano, pentano, isopentano o trans-1,2-dicloroetileno.
- 25 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que el agente refrigerante comprende un estabilizante.
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que el agente refrigerante comprende un lubricante.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por que el lubricante es polialquilenglicol, éster de poliol o poli(éter de vinilo).