



PATENTE DE INVENCIÓN

Folio 11671.

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la producción de composiciones refrigerantes de bajo punto de ebullición"

==.==.==.==.==.==.==.==.==.==

Solicitante: ALLIED CHEMICAL CORPORATION, entidad norteamericana, residente en 61 Broadway, New York 6, New York, EE.UU. de A.

==.==.==.==.==.==.==.==.==.==

Este invento se refiere a un procedimiento para preparar mezclas de hidrocarburos fluorados, apropiados para ser empleados como refrigerantes de compresión particularmente en instalaciones que empleen compresores centrífugos o giratorios.

5.



8 ENE. 1968

- La capacidad refrigeradora por volumen bombeado de un refrigerante se halla considerablemente en función del punto de ebullición, ofreciendo los refrigerantes de punto mas bajo de ebullición la mayor capacidad a una temperatura dada del evaporador. Este factor influye notablemente en el diseño del equipo de refrigeración y afecta la capacidad, necesidades de consumo de energía y costo del grupo. Otro factor de importancia relacionado con el punto o temperatura de ebullición del refrigerante es la temperatura mínima deseada durante el ciclo de refrigeración, empleandose los refrigerantes de puntos más bajos de ebullición para alcanzar las temperaturas de refrigeración más bajas. Por estas razones son necesarios un gran número de refrigerantes de diferente temperatura de ebullición y capacidad para permitir flexibilidad en el diseño, por lo que esta rama de la Industria se halla encarada continuamente con el problema de tener que proporcionar nuevos refrigerantes a medida que surge la necesidad de nuevas capacidades y tipos de instalaciones.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.

- Se sabe bien que los hidrocarburos alifáticos sustituidos por flúor y cloro tienen potencial como refrigerantes. Muchos de estos hidrocarburos de flúor-cloro muestran ciertas propiedades convenientes incluyendo una baja toxicidad e incombustibilidad. El triclorofluor metano (CCl_3F) y diclorodifluormetano (CCl_2F_2) son dos de los refrigerantes de hidrocarburo de cloro-flúor más comunmente disponibles hoy día. Existe una necesidad reconocida de un refrigerante con una temperatura de ebullición comprendida entre la temperatura relativamente
- 25.
 - 30.



8 ENF

- elevada del triclorofluormetano ($+23,7^{\circ}\text{C}$ a presión atmosférica) y la temperatura relativamente baja del diclorodifluormetano ($-29,8^{\circ}\text{C}$ a presión atmosférica) con el fin de poder disponer de refrigerantes de buen comportamiento y capacidades variadas. Varios hidrocarburos de flúor-cloro tienen puntos de ebullición comprendidos dentro de los márgenes citados pero tienen otras deficiencias como son su inflamabilidad, estabilidad deficiente o comportamiento termodinámico deficiente. Algunos ejemplos de estos tipos de refrigerantes son el tetraflúordicloroetano, flúordiclorometano, difluorcloroetano y flúorclorometano.
- 5.
- 10.

- A pesar de que a veces se puede producir un refrigerante que tenga una temperatura conveniente de ebullición mezclando dos refrigerantes con puntos de ebullición superior e inferior al deseado, es bien sabido que las simples mezclas de este tipo crean normalmente problemas de diseño y funcionamiento debido a la segregación de los componentes en las fases líquida y de vapor. Este problema es particularmente dificultoso en instalaciones que empleen compresión centrífuga debido a las grandes cantidades de líquido que se encuentran normalmente en el evaporador.
- 15.
- 20.

- El presente invento ofrece nuevas composiciones de refrigerantes incombustibles con temperaturas de ebullición comprendidas entre las del triclorofluormetano y diclorodifluoretano. Las nuevas composiciones tienen capacidades de refrigeración comprendidas entre las capacidades de refrigeración del triclorofluormetano y diclorodifluoretano y resultan útiles como refrigerantes de com
- 25.
- 30.



- presión en instalaciones en las que la refrigeración se consiga por evaporación de la composición en las proximidades del cuerpo a refrigerar y que, debido a la naturaleza de la instalación, sea crítico el problema de segregación, particularmente aquellas instalaciones que emplean compresor rotatorio o centrífugo. Las composiciones del invento consisten en monocloromonofluórometano (CClFH_2) y diclorotetrafluóretano, ($\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_4$) y contienen aproximadamente 30 a 80, preferentemente 45 a 65, y especialmente 55 por ciento en peso de monocloromonofluórometano. El monocloromonofluórometano y diclorotetrafluóretano tienen puntos de ebullición de $-9,6^\circ\text{C}$ y $+3,6^\circ\text{C}$, a presión atmosférica, respectivamente. Se ha descubierto sorprendentemente que las composiciones del invento presentan una marcada reducción en la temperatura de ebullición si se compara con la temperatura de ebullición de los componentes individuales. Considerando las propiedades de los componentes por si solos, no era de esperar la marcada reducción en la temperatura de ebullición y las características azeotrópicas de la mezcla.
- Las nuevas mezclas proporcionan una capacidad de refrigeración sensiblemente mayor que los componentes individuales y representan nuevas mezclas de refrigeración especialmente útiles para instalaciones que empleen compresores centrífugos y giratorios. El empleo de las nuevas mezclas elimina virtualmente el problema que supone la segregación en el uso y funcionamiento de la instalación porque las mezclas se comportan de una forma esencialmente azeotrópica como un solo componente. Además, se reduce la combustibilidad de monocloromonofluórometano al mezclar-
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



se con diclorotetrafluoretano de modo que todas las mezclas dentro de la gama indicada son virtualmente incombustibles.

5. En la tabla I que sigue, se expone una evaluación de las propiedades de refrigeración de la mezcla de monocloromonofluormetano y diclorotetrafluoretano y sus componentes.

T A B L A I

	<u>C₂Cl₂F₄</u>	<u>CH₂ClF</u>	<u>55% en peso de CH₂ClF en CH₂ClF/C₂Cl₂F₄</u>
10. Presión del evaporador kgs/cm ² , relativos	0,035	0,74	0,96
15. Presión del condensador kgs/cm ² , relativos	2,22	4,31	4,72
Relación de la composición	3,04	3,00	2,90
20. Desplazamiento del compresor	9,15	4,74	4,58
Temp de descarga (°C)	38	65	44
H.P./Ton	0,69	0,61	0,61
Flujo de masa	4,48	1,58	2,53

25. Se pone en particular de relieve, con relación a los datos de la Tabla I que, (1) la relación de compresión del azeotropo es menor que la de uno u otro componente y esta propiedad permite que la eficacia del compresor y del diseño sean mayores, y (2) el desplazamiento del compresor demuestra que el desplazamiento del

30.



8 ENE. 1969

- azeotropo es menor que el de uno u otro componente, lo cual supone una evidente ventaja para el compresor. Además, su valor de HP/Ton es muy superior al del diclorotetrafluoretano. Cuando funcionan en ciclos similares, la mayoría de los refrigerantes tienen exigencias de HP/Ton muy similares. En sistemas centrífugos aún las pequeñas diferencias en HP por tonelada tienen una gran importancia debido a las grandes cantidades de energía que esto implica. El costo de la energía es un factor de principal importancia en los costos del funcionamiento de tales sistemas o instalaciones. Por consiguiente, una exigencia de energía favorablemente menor supone un beneficio particular de los refrigerantes para servicio centrífugo. Además, la mezcla no presenta el problema de combustibilidad que lleva consigo el monocloromonofluórometano puro.
- 5.
 - 10.
 - 15.

- Además, se sabe que en el caso de algunos refrigerantes tales como el diclorotetrafluóretano, en compresión isentrópica, como ocurre en el ciclo de refrigeración de un compresor centrífugo o rotatorio, el vapor saturado se condensará parcialmente. Esta es una situación indeseable porque el líquido produce ineficiencias y erosión en el compresor. Para evitar esta compresión "húmeda" el gas debe sobrecalentarse algo antes de la compresión, lo cual exige el empleo de equipo de cambio de calor. Por otro lado, algunos refrigerantes tienen una tendencia a calentarse excesivamente en compresión isentrópica. Esto da por resultado una temperatura indeseablemente elevada en la instalación (el monocloromonofluórme-
- 20.
 - 25.
 - 30.



- 8 ENE. 1965

tano y dicloromonofluoretano son ejemplos de este tipo de refrigerante). No obstante, las mezclas de monocloromonofluormetano-diclorotetrafluoretano, solo se calientan ligeramente en la compresión y de esa forma evitan prácticamente la compresión en húmedo así como el calor excesivo en la compresión y, por lo tanto, resultan particularmente útiles como líquidos refrigerantes.

5.

10.

15.

20.

Las temperaturas de ebullición de las mezclas de monocloromonofluormetano y diclorotetrafluoretano se determinaron empleando componentes de monocloromonofluormetano y diclorotetrafluoretano de pureza superior al 99,9%. Se prepararon mezclas de monocloromonofluormetano y diclorotetrafluoretano de varias composiciones y se midieron las temperaturas de ebullición a unos 3,15 kg/cm² absolutos termostetizando la mezcla y variando la temperatura hasta que la presión del vapor alcanzó aproximadamente 3,15 kg/cm² absolutos. Las temperaturas se midieron empleando un termómetro de resistencia de platino.

T A B L A II

PUNTOS DE EBULLICION DE MEZCLAS DE CH₂CLF/C₂CL₂F₄

(a aproximadamente 3,15 kgs/cm² absolutos)

25.

30.

<u>% en peso de CH₂CLF en solución²</u>	<u>Punto de ebullición °C</u>
100,00	20,80
90,00	19,57
80,02	18,73
70,04	18,16
65,00	17,99
58,60	17,86
55,12	17,84
50,00	17,88

8 ENE. 1968



T A B L A II (Continuación)

PUNTOS DE EBULLICION DE MEZCLAS DE CH₂ClF/C₂Cl₂F₄

(a aproximadamente 3,15 kgs/cm² absolutos)

5.	<u>% en peso de CH₂ClF en solución</u>	<u>Punto de ebullición °C</u>
	44,80	18,00
	39,96	18,17
	30,00	18,92
	20,00	20,54

10. En el gráfico del dibujo adjunto se hallan trazados los datos de la Tabla II, en cuyo gráfico el eje vertical representa la temperatura en °C y el eje horizontal representa el porcentaje en peso del monoclоромоноfluórometano. Estos datos demuestran que las mezclas de aproximadamente un 30 a un 80 por ciento en peso de monoclоромоноfluórometano tienen puntos de ebullición de aproximadamente 1°C y, por lo tanto, presiones de vapor sensiblemente similares. A 1 atmósfera los puntos de ebullición de estas composiciones son de aproximadamente -12°C.
15. Las composiciones comprendidas dentro de los márgenes del 45 al 65 por ciento en peso de monoclоромоноfluórometano tienen puntos de ebullición de aproximadamente 0,2°C que las hace preferibles. El porcentaje más preferible en peso del monoclоромоноfluórometano es el de aproximadamente el 55 %.

25. La preparación de la mezcla azeotrópica del invento no requiere procedimientos especiales. Los componentes de monoclоромоноfluórometano-diclorotetrafluóretano empleados deberán ser esencialmente puros, preferiblemente al menos un 99,0% puros y no contener sustancias que afecten

30.



ten perjudicialmente las características de ebullición de la mezcla o su uso como refrigerante.

- Las mezclas del invento muestran propiedades de refrigeración deseadas, son incombustibles, su punto de ebullición es esencialmente menor al de cualquiera de sus componentes, su relación de compresión es menor que la de cualquiera de sus componentes, la presencia de una compresión en húmedo es nula, y su valor de HP/Tonelada es superior. Además de usarse como refrigerantes para producir refrigeración, especialmente en instalaciones que empleen compresores centrífugos o rotatorios, se verá que las mezclas descritas en esta memoria pueden emplearse también para otros fines, v.g., como medio de cambio de calor, dieléctricos gaseosos y fluidos de trabajo en ciclos energéticos.
- 5.
- 10.
- 15.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Norteamérica con el nº Ser. No. 607.922 de 9 de Enero de 1967, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE COMPOSICIONES REFRIGERANTES DE BAJO PUNTO DE EBULLICION", caracterizándose por lo siguiente:
- 20.
- 25.
- 30.



5. 1.- Procedimiento para la producción de composiciones refrigerantes de bajo punto de ebullición, mediante mezcla de hidrocarburos halogenados, caracterizado porque se mezclan monocloromonofluorometano y diclorotetrafluoretano, empleándose de un 30 a un 80%, preferentemente de un 45 a un 65%, y en especial un 55% aproximadamente, en peso de monocloromonofluorometano.

10. 2.- Procedimiento para la producción de composiciones refrigerantes de bajo punto de ebullición, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria y en el dibujo adjunto.

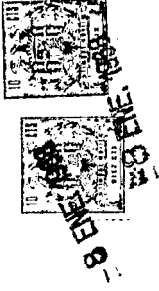
Esta Memoria consta de diez hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

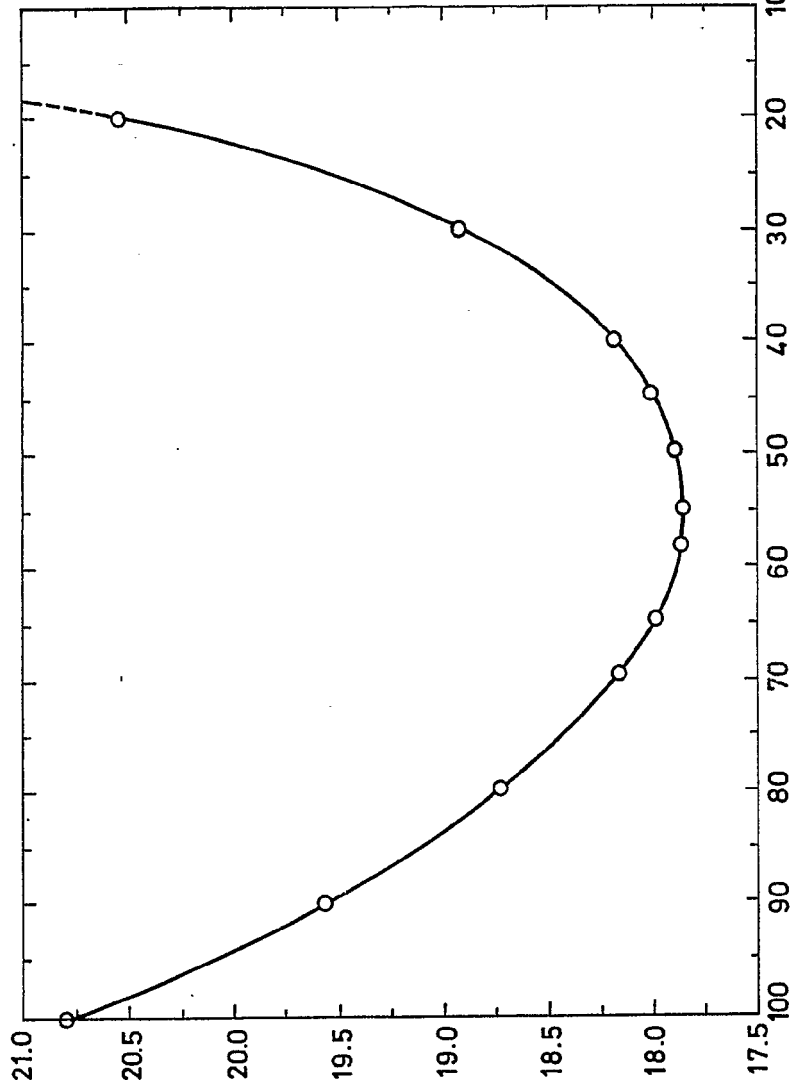
8 ENE. 1968

ALLIED CHEMICAL CORPORATION.
J. GOMEZ AEBE Y MODET
D. P. Firmado: F. Hernández Ruiz

5-2-72



ESCALA
VARIACION

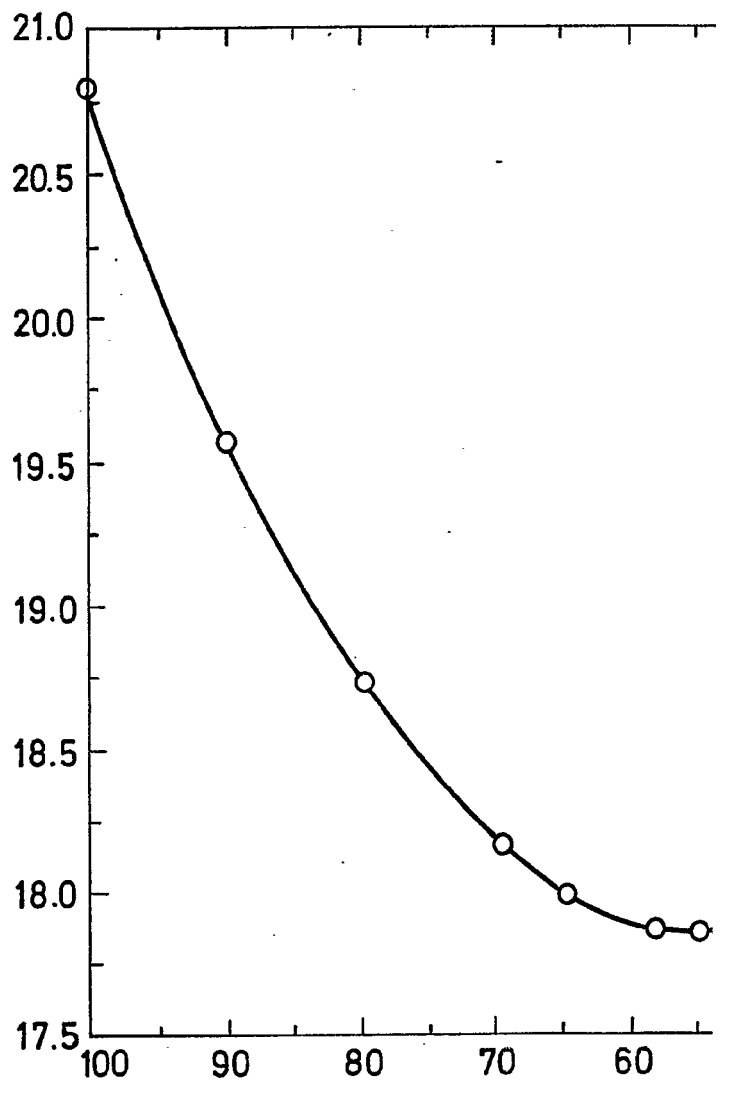


8 ENERO 1968

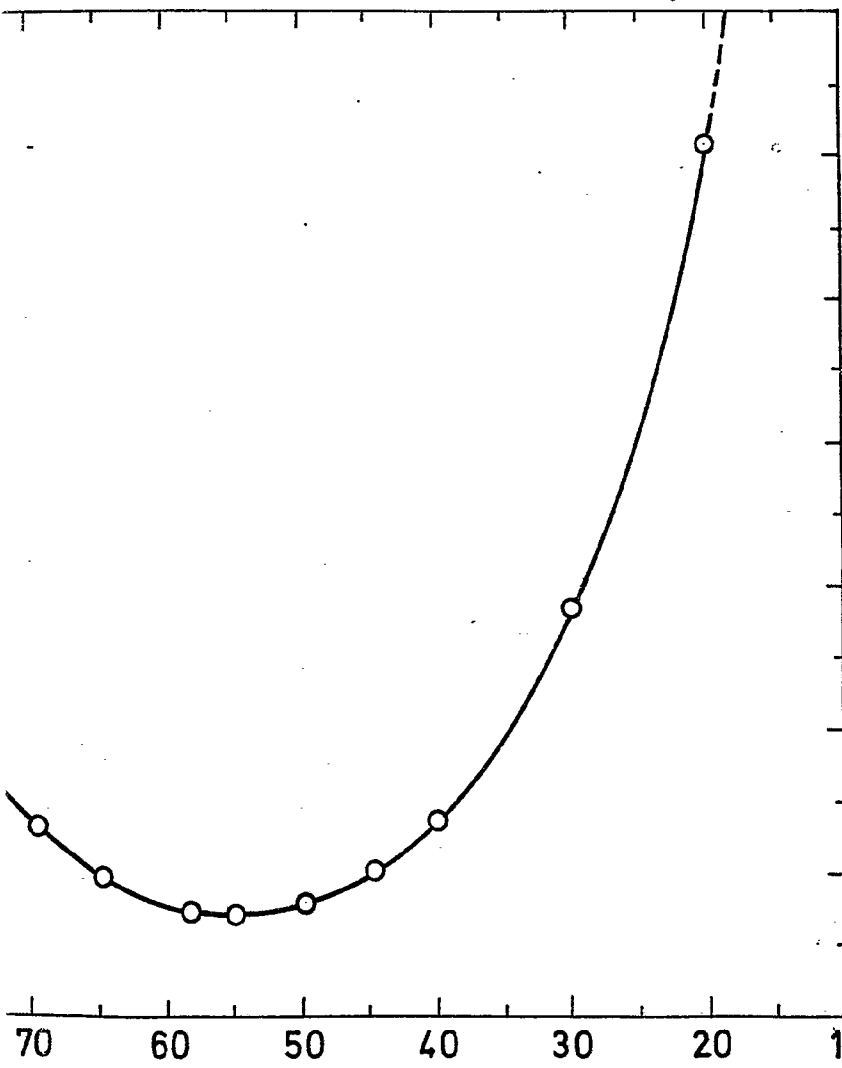
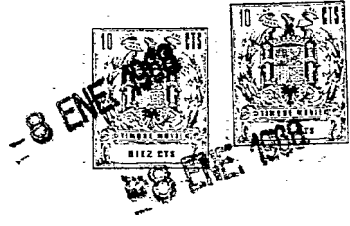
10 Madrid

J. GÓMEZ ACEBO Y MODER
Dr. D. Fernando E. Hernández Nub

349.102



322.998



ESCALA
VARIABLE

8 ENE. 1968

Madrid
J. GOMEZ ACEBO Y MODER
S.p. Firmado: F. Hernandez Ruiz