

407774

407774



Int. Cl.: C07C; F25B

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un a

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: E. I. DUPONT DE NEMOURS AND COMPANY

RESIDENCIA: WILMINGTON, Delaware 19898, USA.

ENUNCIADO: "MEJORAS INTRODUCIDAS EN UN PROCESO
DE TRANSFERENCIA DE CALOR"

Prioridad: Patente Estados Unidos n.º 190.938 del 20.10.71 y
279.834 del 11.8.72

407774



19 00

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

1. Campo de la invención

Esta invención se refiere a un procedimiento de transferencia de calor utilizando un medio de transferencia constituido por diclorodifluormetano, 1,2-dicloro-1,1,2,2-tetrafluoretano, 1,1-difluoretano o sus mezclas.

2. Descripción de la técnica anterior

Los procesos de transferencia de calor por compresión de vapor son conocidos en la técnica para fines de calefacción y refrigeración. El diclorodifluormetano se conoce y utiliza desde hace tiempo como medio de transferencia en estos procesos. Midgley y colaboradores, en *Industrial and Engineering Chemistry* 22, nº 5, pág. 542 y siguientes, describen un preparado industrial de diclorodifluormetano y sugieren su uso como refrigerante. Con frecuencia este compuesto es denominado Refrigerante 12 o R-12.

Aunque el R-12 es un refrigerante ampliamente utilizado, se sabe muy bien que se descompone por reacción con el aceite de refrigeración a temperaturas elevadas, tales como 200°C, en presencia de hierro. Como el aceite de refrigeración se encuentra normalmente presente y el hierro es un material de construcción común de los aparatos de refrigeración, el R-12 o debe ser utilizado una temperatura inferior a la temperatura de descomposición o bien el sistema en el que se emplea tendrá una duración útil reducida.

Spauschus y colaboradores, en *Journal of the American Society of Heating, Refrigeration and Air Conditioning Engineers*, Febrero 1961, págs. 65-69, describen las reacciones del R-12 por exposición a altas temperaturas a un aceite de refrigeración hidrocarbonado y superficies férreas. Por

407774

19



1 análisis de los productos de descomposición demuestran que
la destrucción del R-12 no es debida a una simple degrada-
ción térmica sino que es el resultado de una reacción cata-
lizada por el hierro entre el R-12 y el aceite de refrige-
5 ración. Sugieren que la reacción inicial del R-12 con el
aceite lubricante implica el intercambio de un átomo de clo-
ro del R-12 por un átomo de hidrógeno del aceite, produciendo así clorodifluormetano, un refrigerante denominado R-22
y un aceite clorado. Finalmente, sugieren que queda poco
10 cloro en combinación química con el aceite ya que, en su ma-
yor parte, es inmediatamente liberado en forma de cloruro
de hidrógeno por abstracción de un átomo de hidrógeno combi-
nado a un átomo de carbono adyacente del aceite, dando así
un aceite insaturado. El aceite insaturado puede polimeri-
15 zarse y ciclarse para producir lodos, alquitranes y barni-
ces. Estos a su vez pueden estrangular y finalmente obturar
los tubos capilares y ensuciar las válvulas, conduciendo
así al fallo del sistema. El cloruro de hidrógeno producido
puede atacar a las partes metálicas y producir corrosiones
20 internas que también pueden contribuir a los fallos del
sistema.

Otros refrigerantes que, como el diclorodifluor-
metano, son utilizados como medio de transferencia del ca-
lor son el 1,2-dicloro-1,1,2,2-tetrafluoretano, con frecuen-
25 cia denominado Refrigerante 114 o R-114, el 1,1-difluoretano,
con frecuencia denominado Refrigerante 152a o R-1152a y el
azeótropo R-12/R-152a que contiene, en peso, alrededor del
74 % de R-12 y del 26 % de R-152a, frecuentemente conocido
por Refrigerante 500 o R-500.

30 También se sabe que el R-114 y el R-152a se des-

407774



1 componen en condiciones de alta temperatura en los sistemas
de compresión-refrigeración a vapor, donde se encuentran
presentes aceites hidrocarbonados y hierro. La naturaleza
química de la descomposición no ha sido estudiada con el
5 mismo detalle que la descomposición del R-12. Aunque los de-
talles de la degradación del R-114 y del R-152a no son exac-
tamente iguales a los de la degradación del R-12, se ha en-
contrado que se forma cloruro de hidrógeno a partir de R-114
en las condiciones en las que se forma a partir de R-12. Ade-
10 más, la descomposición de R-114 y R-152a en presencia de
aceite hidrocarbonado y hierro va acompañada del ataque so-
bre el aceite y de la formación de lodos, alquitranes y bar-
nices de color oscuro.

COMPENDIO DE LA INVENCION

15 En un proceso de transferencia de calor que emplea
como medio de transferencia de calor un fluido en circula-
ción seleccionado entre diclorodifluormetano, 1,2-dicloro-
1,1,2,2-tetrafluoretano, 1,1-difluoretano y mezclas de los
mismos, la mejora que consiste en utilizar como medio de
20 transferencia de calor dicho fluido en mezcla con alrededor
de 0,1-10 % en peso, calculado sobre el peso del fluido, de
óxido nitroso.

BREVE DESCRIPCION DE LAS FIGURAS

25 La figura es un gráfico que muestra una comparación
entre las velocidades de consumo de R-12 y formación de R-22
por exposición de diversas mezclas de R-12 al aceite hidro-
carbonado de refrigeración y muestras metálicas combinadas
de acero, aluminio y cobre a 204°C.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

30 Ahora se ha descubierto que la estabilidad del

407774



19

1 R-12, R-114, R-152a y mezclas de estos puede ser aumentada
cuando se utiliza como medio fluido de transferencia de ca-
lor, en los procesos de refrigeración, especialmente en pre-
sencia de aceites hidrocarbonados y hierro, incorporándoles
5 alrededor de 0,1-10 % en peso, calculado sobre el peso del
fluido, de óxido nitroso. El procedimiento de esta invención
tiene aplicación en todo el campo de la transferencia de ca-
lor, especialmente cuando el proceso de transferencia de ca-
lor se realiza haciendo circular los medios de transferencia
10 de calor antes descritos en un sistema de circuito cerrado.
Uno de estos tipos de proceso de transferencia de calor es
el de compresión a vapor muy conocido en la técnica. Un sis-
tema establecido para efectuar este proceso contiene general-
mente un evaporador en el que normalmente el medio líquido
15 de transferencia de calor hierve a baja temperatura para pro-
ducir enfriamiento; un compresor para elevar la presión y
la temperatura del medio de transferencia gaseoso y un con-
densador donde el medio gaseoso comprimido es condensado y
descarga su calor al ambiente. También se encuentra un dis-
20 positivo de expansión a través del cual el medio líquido se
expande desde el alto nivel de presión del condensador al ba-
jo nivel de presión del evaporador. Si el proceso es un pro-
ceso de refrigeración, la refrigeración útil, es decir el
efecto refrigerante, se produce en el evaporador. Si el pro-
25 ceso es de calefacción, por ejemplo cuando se requiere una
bomba térmica, la calefacción útil se produce en el condensa-
dor donde el medio de transferencia descarga su calor.

30 Como ya se ha dicho anteriormente, cuando se utili-
za R-12 como medio de transferencia de calor en estos proce-

407774

19



1 sos y cuando estos se llevan a cabo a temperaturas de hasta
unos 200°C en presencia de hierro (material común en la cons-
trucción del aparato), se produce una reacción catalizada
5 por el hierro entre el R-12 y los aceites hidrocarbonados
presentes, por ejemplo aceites de refrigeración, cuya reac-
ción produce la descomposición del R-12 en el sistema y la
formación de los subproductos dañinos anteriormente citados.
El término hierro, en el sentido utilizado aquí, comprende
las aleaciones férreas y los compuestos de hierro como el
10 óxido de hierro. La catálisis de la reacción no es necesaria-
mente efectuada por el hierro, el compuesto de hierro o la
aleación férrea originales sino que puede ser efectuada por
un compuesto de hierro formado en el sistema de transferen-
cia de calor a partir del hierro, compuesto de hierro o alea-
15 ción férrea originales. El término aceites hidrocarbonados,
en el sentido utilizado aquí, se refiere a cualquiera de los
aceites hidrocarbonados conocidos en la técnica y comúnmente
utilizados en los aparatos de transferencia de calor. Estos
materiales comerciales son, por ejemplo, aceite "Suniso" 3GS
20 y aceite "Capella" B. Ocurren reacciones con resultados si-
milares cuando se utilizan como medio de transferencia de
calor el R-114 y el R-152a y sus mezclas.

La concentración de óxido nitroso en el medio de
25 transferencia de calor de esta invención debe ser por lo
menos del 0,1 % en peso, calculada sobre el peso del fluido.
Generalmente deben evitarse las concentraciones superiores
al 10 % en peso aproximadamente, debido a la acumulación
excesiva de presión a causa de la presión parcial del óxido
nitroso. Habitualmente, la concentración de óxido nitroso
30 es de 0,5 a 2 % en peso. La concentración preferida es alre-

407774

19



1 dedor del 1 % en peso.

En los siguientes ejemplos, salvo indicación en contrario, todas las cantidades se dan en peso.

EJEMPLO 1

5 La resistencia del R-12 a la reacción con el aceite de refrigeración hidrocarbonado se observa rápidamente observando la figura. La figura es una representación gráfica de los resultados de los ensayos realizados para determinar las velocidades de descomposición relativas de diversas mezclas R-12, utilizadas en el proceso de esta invención, cuando son expuestas al aceite de refrigeración y al hierro (acero), aluminio y cobre a una temperatura de 204°C. La gráfica también muestra las velocidades relativas de formación de R-22, resultante de las mismas exposiciones de la mezcla R-12 en el mismo proceso.

15 Una multiplicidad de juegos de muestras de aluminio, acero y cobre pesando, respectivamente, 1,5, 4,3 y 5,0g se atan con alambre de cobre y se introducen en unos tubos de vidrio de extremo abierto. Los metales, de los tipos comúnmente utilizados en la construcción de sistemas de refrigeración, son aluminio TS nº 1100, acero laminado en frío nº 1010 y cobre purificado. Después de la adición de 2 cc de aceite de refrigeración a cada tubo, los tubos son evacuados para expulsar el aire y después congelados en nitrógeno líquido; entonces se añaden por condensación 2 cc de R-12 líquido y óxido nítrico, en las cantidades indicadas más abajo, después de lo cual los tubos se cierran herméticamente con un mechero. El aceite de refrigeración utilizado es "Suniso" 3GS, aceite de refrigeración de gran calidad con las

407774

19



1 siguientes características:

	Aromáticos	38 %
	Viscosidad, SUS/99°C por el método ASTM D2161	40,8
5	Punto de fluidez	-43°C
	Punto de floculación	-56°C
	Azufre	0,05 %

10 Se preparan tres series de 10 tubos cada una, la primera no conteniendo óxido nitroso, la segunda conteniendo 1 % en peso de óxido nitroso, calculado sobre el peso del R-12 y la tercera conteniendo 5 % en peso de óxido nitroso. Los tubos se introducen en una estufa a 204°C durante los periodos de tiempo indicados en abscisas en la figura del gráfico. Se observa el aspecto del contenido del tubo y de vez en cuando se sacan algunos tubos y se abren para examinar su contenido. Esto se hace congelándolos primero en nitrógeno líquido, rompiendo la punta del tubo y después conectando el tubo a un tren de vacío con lo que se elimina el aire introducido al romper el tubo. Después el tubo se

15

20 saca del nitrógeno líquido y los materiales que son volátiles a la temperatura ambiente se recogen en un separador y se transfieren desde allí a un separador final después de atravesar un lavador de agua y un tubo desecador. El separador final ha sido previamente pesado mientras estaba siendo

25 evacuado antes de haber transferido al mismo las sustancias volátiles. De estas dos pesadas se deduce el peso de los productos volátiles recogidos. Los productos volátiles se transfieren después a unas ampollas de muestras gaseosas normales y posteriormente se analizan por cromatografía de gases.

30 Los resultados de los análisis de la descomposi-

407774



1
5
10
15
20
25
30

ción del R-12 y de la formación del R-22 entre las sustancias volátiles se encuentran en la figura. La figura es un gráfico del tiempo de exposición en función del número de moles residuales de R-12 por cada 100 moles de R-12 inicialmente presentes (mitad superior de las ordenadas) y el número de moles de R-22 formados por 100 moles de R-12 inicialmente presentes (mitad inferior de las ordenadas). El gráfico indica claramente que cuando se mezcla óxido nitroso con el R-12 y se utiliza el procedimiento de esta invención, la descomposición del R-12 y la formación del R-22 son inhibidas o retardadas. La exposición continuada a estas altas temperaturas, posterior al tiempo reflejado en el gráfico da lugar, en los tres casos, a una descomposición acelerada, rápido consumo del R-12, R-22 y ciertos metales y a la formación de sólidos negros.

Las condiciones del ensayo cuyos resultados aparecen en el gráfico son más severas que las condiciones de la práctica comercial convencional, por ejemplo, en un dispositivo de refrigeración por compresión convencional. Esto es así debido a que en estos ensayos se calienta la totalidad de R-12 y de aceite, mientras que en un dispositivo de refrigeración real solamente se expone a las altas temperaturas una parte del R-12 y del aceite, principalmente la presente en cualquier momento dado en la válvula de salida del compresor. Además, la temperatura de ensayo es más alta que la habitualmente encontrada en una operación normal de un dispositivo de refrigeración. Por lo tanto, las velocidades de descomposición en estos ensayos son varios centenares de veces más altas de lo que cabe esperar en un sistema de refrigeración práctico. Sin embargo, en general se admite que

407774



1 Los llamados ensayos de estabilidad en tubo sellado, como los aquí citados, sitúan a los materiales en el orden correcto de estabilidad.

EJEMPLO 2

5 Se prepara un sistema de transferencia de calor por compresión de vapor utilizando como compresor y condensador una unidad de condensación "Tecumseh" n° AE5L y como dispositivo de expansión una válvula "ALCO" tipo TCLE 100 FW. El evaporador se encuentra contenido en un calorímetro. El
10 fluido secundario de transferencia de calor, es decir, el fluido de transferencia de calor situado en el calorímetro pero fuera del evaporador, se calienta mediante un serpentín de calefacción en dicho calorímetro para mantener una temperatura constante. La energía necesaria para mantener la tem
15 peratura constante se mide con un watímetro y es igual al calor transportado desde el evaporador por el medio de transferencia de calor (contenido en el interior del evaporador).

20 En el sistema se cargan aproximadamente 1100 g de R-12, conteniendo 1 % en peso de óxido nitroso y se pone en marcha el compresor. Se modifica la válvula de expansión hasta que la temperatura del fluido R-12/óxido nitroso en el lado de descarga de la válvula es de -9°C . La entrada de energía al calorímetro se varía hasta que la temperatura en el
25 extremo de descarga del evaporador permanece constante a 18°C . Esto da lugar a un aumento de temperatura en el condensador hasta unos 45°C desde una temperatura ambiente de 32°C . Por el watímetro se determina que el calor está siendo bombeado desde el evaporador a una velocidad de 1180 BTU/hora.

407774



1

EJEMPLO 3

5

10

15

20

25

30

Este ejemplo pone de manifiesto el retraso en la degradación de R-114, R-152a y del azeótropo R-12/R-152a gracias a la presencia del 1 % en peso de óxido nitroso, calculado sobre el peso del medio de transferencia de calor, en presencia de aceite hidrocarbonado y acero, cobre y aluminio. Igual que en el Ejemplo 1, unas muestras de los metales anteriores, 2 cc de los medios de transferencia de calor citados y 2 cc de aceite hidrocarbonado se cargan en tubos de vidrio y se cierra herméticamente; los tubos se mantienen a 204°C durante 30 días. Los colores de las mezclas se siguen con el tiempo como indicación del grado de degradación del medio y del grado de ataque sobre el aceite hidrocarbonado. En el caso de los tubos que contienen R-114, la cantidad de ión cloruro presente al cabo de 30 días se determina por el método de Armstrong, American Society of Heating, Refrigeration and Air Conditioning Engineers Transactions 71 parte I, pág. 150 y siguientes (1965). A partir de este valor se calcula el porcentaje de descomposición del medio de transferencia de calor. Los resultados se encuentran en la siguiente tabla. Los resultados indicados para el R-114 y el azeótropo se basan en pruebas repetidas.

407774



1

TABLA

Medio	N ₂ O(%)	Color		Descomposición, % (30 días)
		10 días	30 días	
R-114	0	-	marrón <u>am</u> barino	2,2
R-114	1	-	amarillo	1,2
R-152a	0	-	marrón	-
R-152a	1	-	amarillo	-
R-12/R-152a	0	marrón	-	-
R-12/R-152a	1	ámbar	-	-

5

10

El óxido nitroso no retarda la degradación del 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoretano, algunas veces utilizado en sistemas de refrigeración centrífuga, cuando este medio de transferencia de calor se somete a los mismos ensayos. El contenido de los tubos que contienen 1 % en peso de óxido nitroso es negro al cabo de 5 días, igual que el de los que no contienen óxido nitroso.

15

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

20

25

30



1907

REIVINDICACIONES

1

1. Mejoras introducidas en un proceso de transferencia de calor realizado con un fluido circulante seleccionante entre diclorodifluormetano, 1,2-dicloro-1,1,2,2-tetrafluoretano, 1,1-difluoretano y mezclas de los mismos, caracterizadas las mejoras porque consisten en hacer circular como medio de transferencia de calor el citado fluido en mezcla con alrededor de 0,1-10 % en peso, calculado sobre el peso del fluido, de óxido nitroso.

5

10

2. Mejoras según la Reivindicación 1, caracterizadas porque el fluido se mezcla con 0,5-2,0 % en peso de óxido nitroso.

15

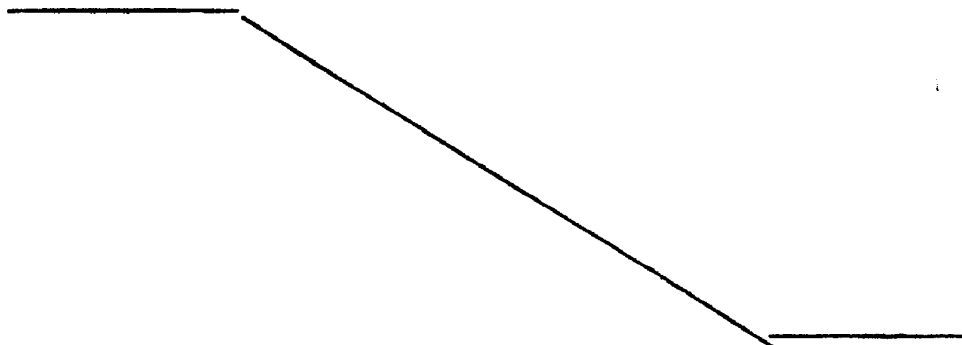
3. Mejoras según la Reivindicación 1, caracterizadas porque el fluido se mezcla con 1 % en peso de óxido nitroso.

20

4. Mejoras según la Reivindicación 1, caracterizadas porque el fluido está constituido por la mezcla azeotrópica de 1,1-difluoretano y diclorodifluormetano y 0,1-10 % en peso de óxido nitroso.

5. Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "MEJORAS INTRODUCIDAS EN UN PROCESO DE TRANSFERENCIA DE CALOR".

25



30

[Handwritten signature]

407774



1

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de catorce páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

5

Madrid, 19 Octubre 1972
BERNARDO UNGRIA
P.P.

10

A handwritten signature in dark ink, appearing to be "Bernardo Ungria".

15

20

25

30

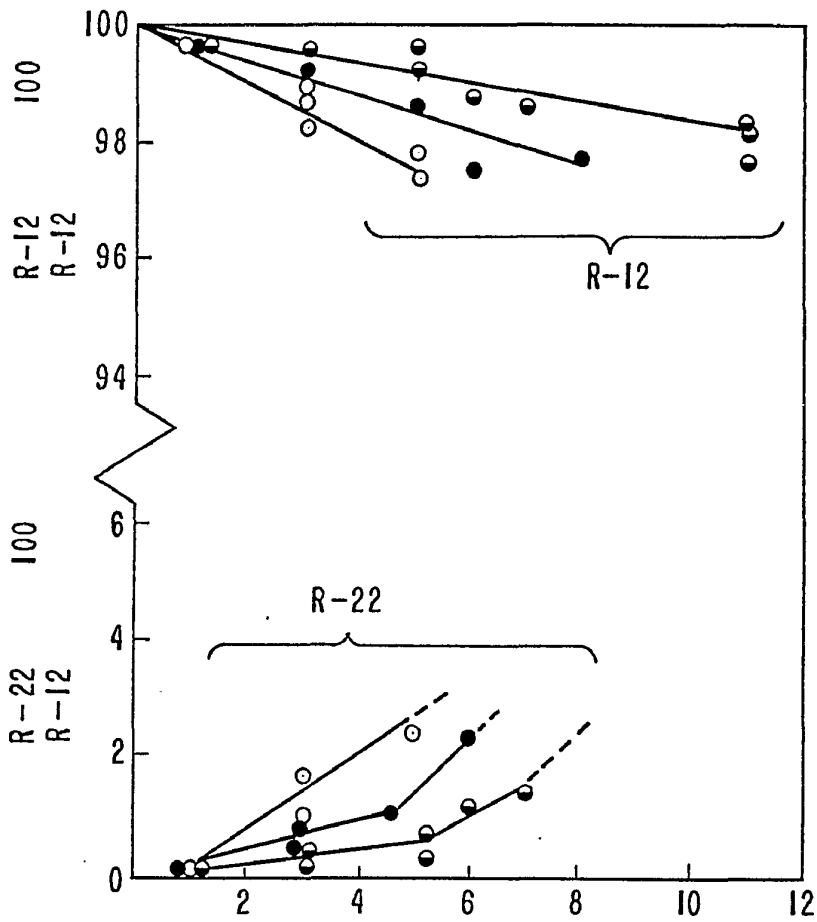
A handwritten scribble or signature at the bottom left of the page, consisting of several overlapping loops.

SPAIN

E.I. DUPONT DE NEMOURS AND COMPANY

HOJA UNICA

407774



- - 0% N₂O
- - 1% N₂O
- - 5% N₂O

ESCALA VARIABLE
Madrid, 19 octubre 1972
BERNARDO UNGRIA

P.P.