(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 572 206**

(51) Int. CI.:

C09K 5/04 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.06.2010 E 10724947 (6)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.03.2016 EP 2438135**

(54) Título: **Aparato enfriador que contiene cis-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y procedimientos para producir enfriamiento en él**

(30) Prioridad:

03.06.2009 US 183671 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.05.2016

(73) Titular/es:

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY (100.0%)
1007 Market Street
Wilmington, DE 19898, US

(72) Inventor/es:

MINOR, BARBARA, HAVILAND;
KONTOMARIS, KONSTANTINOS y
LECK, THOMAS, J.

(74) Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

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

Aparato enfriador que contiene cis-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y procedimientos para producir enfriamiento en él

Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención

La presente divulgación se refiere al campo de los refrigerantes para uso en un equipo de acondicionamiento de aire o de refrigeración. En particular, la presente divulgación se refiere a refrigerantes para uso en enfriadores centrífugos que incluyen enfriadores de evaporador inundado o sistemas enfriadores de expansión directa.

2. Descripción de la técnica relacionada

Se está buscando que fluidos de trabajo para diversas aplicaciones tengan poco, si lo tuvieran, impacto ambiental. Los fluidos de trabajo hidroclorofluorocarbonos (HCFC) e hidrofluorocarbonos (HFC), adoptados como sustitutos de los fluidos de trabajo clorofluorocarbonos (CFC), tienen menor o ningún potencial de agotamiento del ozono (PAO), pero se ha encontrado que contribuyen al calentamiento atmosférico. Además, los HCFC alcanzarán finalmente el plazo de retirada progresiva establecido por el Protocolo de Montreal debido al PAO. Con la pronta entrada en vigor de la normativa basada en el potencial de calentamiento atmosférico, incluso los HFC, con cero PAO, no serán fluidos de trabajo aceptables para el medio ambiente.

Por lo tanto, se buscan sustitutos de los CFC, HCFC y HFC actualmente en uso como refrigerantes, fluidos de transferencia de calor, disolventes de limpieza, propulsores de aerosoles, agentes para la fabricación de espumas y agentes de extinción o de supresión de incendios. El documento US 2007/0108403 describe una amplia variedad de composiciones de fluoroolefinas útiles como refrigerantes o fluidos de transferencia de calor.

Con el fin de servir como sustitutos inmediatos en los equipos existentes, los sustitutos deben tener propiedades aproximadas o coincidentes con el fluido de trabajo original para el que se diseñó el equipo. Sería deseable identificar las composiciones que proporcionan un equilibrio de las propiedades que permitirán la sustitución de los refrigerantes existentes y que también servirán como refrigerantes en el nuevo equipo diseñado para aplicaciones similares.

En la búsqueda de un sustituto de 2,2-dicloro-1,1,1-trifluoroetano, (HCFC-123) en particular en aplicaciones enfriadoras, sería deseable considerar los fluorocarbonos insaturados. Los fluorocarbonos insaturados tienen cero PAO y un PCA significativamente menor que los refrigerantes existentes actualmente en uso.

Compendio de la invención

Se ha encontrado que el cis-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno proporciona un rendimiento de enfriamiento dentro de los parámetros requeridos (lo cual significa buena eficiencia energética y razonable capacidad de enfriamiento), y tiene un bajo PCA, cero PAO y es no inflamable.

Por lo tanto, de acuerdo con una realización de la presente invención, en el presente documento se divulga un aparato enfriador centrífugo que contiene un refrigerante que consiste básicamente en cis-HFO-1336mzz.

En otra realización, se divulga un procedimiento para producir enfriamiento como se define en la reivindicación 6 que comprende evaporar cis-HFO-1336mzz en las proximidades de un cuerpo a enfriar, y después condensar dicho cis-HFO-1336mzz.

En otra realización, se divulga un procedimiento para producir enfriamiento en un enfriador centrífugo como se define en la reivindicación 4, que comprende hacer pasar un medio refrigerante a través de un evaporador, evaporar cis-HFO-1336mzz en el evaporador, para formar un vapor, enfriando de ese modo el medio refrigerante, y haciendo pasar el medio refrigerante fuera del evaporador hasta un cuerpo a enfriar.

En otra realización, se divulga un procedimiento para producir enfriamiento como se define en la reivindicación 7 que comprende evaporar cis-HFO-1336mzz líquido para producir cis-HFO-1336mzz vapor en las proximidades de un cuerpo a enfriar; comprimir dicho cis-HFO-1336mzz vapor para producir cis-HFO-1336mzz vapor a mayor presión; y después condensar dicho cis-HFO-1336mzz vapor a mayor presión para producir cis-HFO-1336mzz líquido, en el que dicha compresión se logra en un compresor centrífugo.

En otra realización, se divulga un procedimiento para sustituir el HCFC-123 en un enfriador, en el que dicho enfriador centrífugo comprende un compresor centrífugo, comprendiendo dicho procedimiento proporcionar, a dicho enfriador de evaporador inundado o enfriador de expansión directa, un refrigerante que consiste básicamente en cis-HFO-1336mzz en lugar de HCFC-123.

En otra realización, se divulga un procedimiento para sustituir CF-11 en un enfriador, en el que dicho enfriador centrífugo comprende un compresor centrífugo, comprendiendo dicho procedimiento proporcionar, a dicho enfriador de evaporador inundado, enfriador de expansión directa o sistema de transferencia de calor de bucle cerrado, un

refrigerante que consiste básicamente en cis-HFO-1336mzz en lugar de CFC-11.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un diagrama esquemático de una realización de un enfriador de evaporador inundado que utiliza cis-HFO-1336mzz.

La Figura 2 es un diagrama esquemático de una realización de un enfriador de evaporador de expansión directa que utiliza cis-HFO-1336mzz.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

Antes de abordar detalles de las realizaciones descritas a continuación, se definen o aclaran algunos términos.

El potencial de calentamiento atmosférico (PCA) es un índice para estimar la contribución relativa al calentamiento atmosférico debido a la emisión a la atmósfera de un kilogramo de un gas de efecto invernadero particular comparado con la emisión de un kilogramo de dióxido de carbono. El PCA se puede calcular para diferentes horizontes temporales que muestran el efecto de la permanencia en la atmósfera de un gas determinado. El PCA para el horizonte temporal de 100 años es comúnmente el valor de referencia.

El potencial de agotamiento del ozono (PAO) se define en "The Scientific Assessment of Ozone Depletion, de 2002, A report of the World Meteorological Association's Global Ozone Research and Monitoring Project", sección 1.4.4, páginas 1.28 a 1.31 (véase el primer párrafo de esta sección). El PAO representa la extensión del agotamiento del ozono en la estratosfera esperada de un compuesto sobre una base de masa frente a masa similar en relación con el fluorotriclorometano (CFC-11).

La capacidad de refrigeración (a veces referido como la capacidad de enfriamiento) es un término para definir el cambio en entalpía de un refrigerante en un evaporador por libra (0,4536 kg) de refrigerante circulado, o el calor eliminado por el refrigerante en el evaporador por unidad de volumen (capacidad volumétrica). La capacidad de refrigeración es una medida de la capacidad de un refrigerante o de una composición de transferencia de calor para producir enfriamiento. Por lo tanto, cuanto mayor sea la capacidad, mayor será el enfriamiento que se produce. La velocidad de enfriamiento se refiere al calor eliminado por el refrigerante en el evaporador por unidad de tiempo.

Coeficiente de rendimiento (COP) es la cantidad de calor eliminado dividida entre la entrada de energía requerida para el funcionamiento del ciclo. Cuanto mayor sea el COP, mayor será la eficiencia energética. El COP está directamente relacionado con el índice de eficiencia energética (EER), es decir, el índice de eficiencia del equipo de refrigeración o de acondicionamiento del aire a un conjunto específico de temperaturas internas y externas.

Como se usa en el presente documento, un sistema de transferencia de calor puede ser cualquier sistema de refrigeración, refrigerador, sistema de acondicionamiento de aire, acondicionador de aire, bomba de calor, enfriador, y similar que utiliza una composición de transferencia de calor.

Como se usa en el presente documento, una composición de transferencia de calor, fluido de transferencia de calor o medio refrigerante comprende una composición usada para llevar calor desde una fuente de calor a un disipador de calor o para transferir enfriamiento desde un enfriador hasta un cuerpo a enfriar.

Como se usa en el presente documento, un refrigerante comprende un compuesto o mezcla de compuestos que funcionan como una composición de transferencia de calor en un ciclo en el que la composición experimenta un cambio de fase de líquido a gas y de nuevo a líquido en un ciclo que se repite.

La inflamabilidad es un término usado para referirse a la capacidad de una composición para encender y/o propagar una llama. Para los refrigerantes y otras composiciones de transferencia de calor, el límite inferior de inflamabilidad ("LII") es la mínima concentración de la composición de transferencia de calor en el aire que es capaz de propagar una llama a través de una mezcla homogénea de la composición y aire en condiciones de ensayo especificadas en ASTM (Sociedad Americana de Ensayos y Materiales) E681-2001. Los datos del ensayo indican si la composición es inflamable en la fase de líquido o en la fase de vapor presente en un recipiente cerrado por encima del líquido a temperaturas especificadas (como lo determina la ASHRAE (Sociedad Americana de Ingenieros de Calefacción, Refrigeración y Acondicionamiento de Aire) en la norma ASHRAE 34-2007). Con el fin de ser clasificado por la ASHRAE como no inflamable, un refrigerante debe ser no inflamable en las condiciones de la ASTM E681-2001 formulada tanto en la fase de líquido como en la fase de vapor, así como durante escenarios de fugas. Para un refrigerante de un solo componente, los escenarios de fuga no pueden cambiar la composición y, por lo tanto, no será un factor en la determinación de la inflamabilidad. Para muchas aplicaciones de refrigeración y acondicionamiento de aire se requiere que el refrigerante o fluido de trabajo no sea inflamable.

Como se usa en el presente documento, los términos "comprende", "que comprende", "incluye", "que incluye", "que contiene", "tiene", "que tiene" o cualquier otra variación de los mismos, están destinados a abarcar una inclusión no exclusiva. Por ejemplo, un proceso, procedimiento, artículo o aparato que comprende una lista de elementos no está necesariamente limitado a sólo esos elementos sino que pueden incluir otros elementos no mencionados

expresamente o inherentes a tal proceso, procedimiento, artículo o aparato. Además, salvo que se indique expresamente lo contrario, "o" se refiere a una o inclusiva y no a una o exclusiva. Por ejemplo, una condición A o B es satisfecha por una cualquiera de las siguientes: A es verdadero (o presente) y B es falso (o no presente), A es falso (o no presente) y B es verdadero (o presente) y tanto A como B son verdadero (o presente).

En el presente documento, la frase "que consiste básicamente en" se entiende que abarca una inclusión parcialmente exclusiva. Por ejemplo, una composición, procedimiento, proceso o aparato que consiste básicamente en elementos no se limita a sólo esos elementos, pero sólo puede incluir otros elementos que no cambian sustancialmente las propiedades ventajosas previstas de la composición, procedimiento, proceso o aparato.

También, el uso de "un" o "uno" se emplea para describir elementos y componentes descritos en el presente documento. Esto se hace simplemente por conveniencia y para dar un sentido general del alcance de la invención. Esta descripción debería leerse incluyendo uno o al menos uno y el singular incluye también el plural salvo que sea obvio que se entiende lo contrario.

Salvo que se defina lo contrario, todos los términos técnicos y científicos utilizados en el presente documento tienen el mismo significado comúnmente entendido por un experto ordinario en la técnica a la que pertenece esta invención. Aunque en la práctica o ensayo de realizaciones de la presente invención se pueden usar procedimientos y materiales similares o equivalentes a los descritos en el presente documento, a continuación se describen procedimientos y materiales adecuados. Todas las publicaciones, solicitudes de patentes, patentes y otras referencias mencionadas en el presente documento se incorporan por referencia en su totalidad, salvo que se cite un pasaje particular. En caso de conflicto, la presente memoria descriptiva, incluyendo las definiciones, prevalecerá. Además, los materiales, procedimientos y ejemplos son sólo ilustrativos y no pretenden ser limitantes.

La presente divulgación proporciona un aparato enfriador centrífugo que contiene un refrigerante que consiste básicamente en cis-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno.

La presente divulgación proporciona además procedimientos para producir enfriamiento en tales sistemas enfriadores centrífugos que utilizan cis-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno como refrigerante. Se ha encontrado que el cis-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno proporciona un rendimiento de enfriamiento en enfriadores dentro de los parámetros requeridos (lo cual significa buena eficiencia energética y razonable capacidad de enfriamiento), y tiene un bajo PCA, cero PAO y es no inflamable.

El cis-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno, también conocido como cis-HFO-1336mzz se puede fabricar por procedimientos conocidos en la técnica, tales como los descritos en la publicación de la solicitud de patente de Estados Unidos n.º US 2009/0012335 A1, por hidrodescloración de 2,3-dicloro-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno.

El HFO-1336mzz existe como uno de los dos isómeros configuracionales, cis- y trans-. En las muestras de cualquiera de los isómeros "puros", existirá alguna cantidad del otro isómero. Como se usa en el presente documento, se entiende que cis-HFO-1336mzz se refiere al isómero cis- puro y cualquier mezcla de los dos isómeros configuracionales que es principalmente cis-HFO-1336mzz, con la mayor parte del resto de la composición comprendiendo trans-HFO-1336mzz. Por una mezcla que es principalmente cis-HFO-1336mzz se quiere indicar una mezcla de cis-HFO-1336mzz y trans-HFO-1336mzz, en la que el cis-HFO-1336mzz está presente como al menos el 50 por ciento en peso de la composición.

Además, cis-HFO-1336mzz tal como se utiliza en el aparato enfriador puede contener además aditivos no refrigerantes, tal como lubricantes, trazadores, estabilizantes, compatibilizadores, colorantes, agentes solubilizantes, perfluoropoliéteres, y similares, o mezclas de dichos aditivos no refrigerantes. Así se proporcionan procedimientos para producir enfriamiento en enfriadores centrífugos que contienen un refrigerante que consiste básicamente en cis-HFO-1336mzz.

El PCA de cis-HFO-1336mzz se ha estimado a partir de que la permanencia en la atmósfera era <10 para el horizonte temporal de 100 años. Así el cis-HFO-1336mzz proporciona un refrigerante de bajo PCA como un sustituto de HCFC-123 o de CFC-11 en el equipo enfriador (véase el ejemplo de comparación).

En una realización, el cis-HFO-1336mzz divulgado en el presente documento se puede usar en combinación con un desecante en un sistema de refrigeración, acondicionamiento de aire o bomba de calor para ayudar a eliminar la humedad. Los desecantes pueden estar compuestos de alúmina activada, gel de sílice, o tamices moleculares basados en zeolitas. Los tamices moleculares representativos incluyen MOLSIV XH-7, XH-6, XH-9 y XH-11 (UOP LLC, Des Plaines, IL).

En una realización, el cis-HFO-1336mzz divulgado en el presente documento se puede usar en combinación con al menos un lubricante seleccionado del grupo que consiste en poli(alquilenglicoles), ésteres de poliol, poli(éteres de vinilo), aceites minerales, alquilbencenos, parafinas sintéticas, naftenos sintéticos y poli(alfa-olefinas).

En una realización, los lubricantes pueden comprender los adecuados para su uso con aparatos de refrigeración o acondicionamiento de aire. Entre estos lubricantes están los utilizados convencionalmente en un aparato de refrigeración por compresión de vapor que utiliza refrigerantes clorofluorocarbonos. En una realización, los

lubricantes comprenden los comúnmente conocidos como "aceites minerales" en el campo de la lubricación de refrigeración por compresión. Los aceites minerales comprenden parafinas (es decir, hidrocarburos saturados de cadena lineal y de cadena carbonada ramificada), naftenos (es decir, parafinas cíclicas) y aromáticos (es decir, hidrocarburos insaturados cíclicos que contienen uno o más anillos caracterizados por dobles enlaces alternos). En una realización, los lubricantes comprenden los comúnmente conocidos como "aceites sintéticos" en el campo de la lubricación de refrigeración por compresión. Los aceites sintéticos comprenden alquilarilos (es decir, alquilbencenos de alquilo lineal y ramificado), parafinas sintéticas y naftenos y poli (alfa-olefinas). Lubricantes convencionales representativos son BVM 100 N (aceite mineral parafínico vendido por BVA Oils) comercialmente disponible, aceite mineral nafténico comercialmente disponible de Crompton Co. bajo las marcas comerciales Suniso® 3GS y Suniso® 5GS, aceite mineral nafténico comercialmente disponible de Pennzoil bajo la marca comercial Sontex® 372LT, aceite mineral nafténico comercialmente disponible de Calumet Lubricants bajo la marca comercial Calumet® RO-30, alquilbencenos lineales comercialmente disponibles de Shrieve Chemicals bajo las marcas comerciales Zerol® 75, Zerol® 150 y Zerol® 500, y HAB 22(alquilbenceno ramificado vendido por Nippon Oil).

En otra realización, los lubricantes pueden comprender también los que han sido diseñados para su uso con refrigerantes hidrofluorocarbonos y son miscibles con refrigerantes de la presente invención bajo las condiciones de funcionamiento del aparato de refrigeración por compresión y de acondicionamiento de aire. Tales lubricantes incluyen, pero no se limitan a, ésteres de poliol (POE), tales como Castrol® 100 (Castrol, Reino Unido), polialquilenglicoles (PAG), tales como RL-488A de Dow (Dow Chemical, Midland, Michigan), poli(éteres de vinilo) (PVE) y policarbonatos (PC).

Los lubricantes utilizados con cis-HFO-1336mzz se seleccionan teniendo en cuenta unos requisitos determinados del compresor y el medio ambiente al que el lubricante estará expuesto.

En una realización, el cis-HFO-1336mzz divulgado en el presente documento puede comprender además un aditivo seleccionado del grupo que consiste en compatibilizadores, colorantes UV, agentes solubilizantes, trazadores, estabilizantes, perfluoropoliéteres (PFPE) y perfluoropoliéteres funcionalizados.

En una realización, se puede utilizar cis-HFO-1336mzz con aproximadamente 0,01 por ciento en peso a aproximadamente 5 por ciento en peso de un estabilizador, eliminador de radicales libres o antioxidante. Otros aditivos de este tipo incluyen, pero no se limitan a, nitrometano, fenoles impedidos, hidroxilaminas, tioles, fosfitos o lactonas. Pueden utilizarse aditivos individuales o combinaciones.

Opcionalmente, en otra realización, se pueden añadir ciertos aditivos de sistemas de refrigeración o de acondicionamiento de aire, según se desee, a cis-HFO-1336mzz con el fin de mejorar el rendimiento y la estabilidad del sistema. Estos aditivos son conocidos en el campo de la refrigeración y del acondicionamiento de aire, e incluyen, pero no se limitan a, agentes antidesgaste, lubricantes de extrema presión, inhibidores de corrosión y de oxidación, desactivadores de superficies metálicas, eliminadores de radicales libres y agentes de control de espumas. En general, estos aditivos pueden estar presentes en las composiciones de la invención en pequeñas cantidades en relación con la composición total. Normalmente, se utilizan concentraciones desde menos de aproximadamente 0,1 por ciento en peso hasta tanto como aproximadamente 3 por ciento en peso de cada aditivo. Estos aditivos se seleccionan sobre la base de los requisitos individuales del sistema. Estos aditivos incluyen miembros de la familia triarilfosfato de aditivos de lubricidad de EP (extrema presión), tales como trifenilfosfatos butilados (BTPP), u otros ésteres de triarilfosfato alquilado, por ejemplo, Syn-0-Ad 8478 de Akzo Chemicals, tricresilfosfatos y compuestos relacionados. Además, los dialquilditiofosfatos de metal (por ejemplo, dialquilditiofosfato de cinc (o ZDDP), Lubrizol 1375 y otros miembros de esta familia de productos químicos se pueden utilizar en composiciones de la presente invención. Otros aditivos antidesgaste incluyen aceites de productos naturales y aditivos de lubricación de polihidroxilos asimétricos, tales como Synergol TMS (International Lubricantes). De forma similar, se pueden emplear estabilizadores tales como antioxidantes, eliminadores de radicales libres y captadores de agua. Los compuestos de esta categoría pueden incluir, pero no se limitan a, hidroxitolueno butilado (BHT), epóxidos y mezclas de los mismos. Los inhibidores de corrosión incluyen ácido dodecenilsuccínico (DDSA), fosfato de amina (AP), oleoilsarcosina, derivados de imidazona y sulfonatos sustituidos. Los desactivadores de superficies metálicas incluyen areoxalyl-bis(benciliden)hidrazida (n.º de reg. CAS 6629-10-3), N,N'-bis(3,5-di-ter-butil-4-hidroxihidrocinnamoilhidrazina (n.º de reg. CAS 32687-78-8), 2,2'-oxamido-bis-etil-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxihidrocinamato (n.º de reg. CAS 70331-94-1), N,N'-(disalicicliden)-1,2-diaminopropano (N.º de reg. CAS 94-91-7) y ácido etilendiaminotetraacético (n.º de reg. CAS 60-00-4) y sus sales, y sus mezclas.

Los aditivos adicionales incluyen estabilizadores que comprenden al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en fenoles impedidos, tiofosfatos, trifenilfosforotionatos butilados, organofosfatos u organofosfitos, éteres de arilalquilo, terpenos, terpenoides, epóxidos, epóxidos fluorados, oxetanos, ácido ascórbico, tioles, lactonas, tioéteres, aminas, nitrometano, alquilsilanos, derivados de benzofenona, sulfuros de arilo, ácido divinilterefitálico, ácido difenilterefitálico, líquidos iónicos, y mezclas de los mismos. Compuestos estabilizadores representativos incluyen pero no se limitan a tocoferol; hidroquinona; t-butilhidroquinona; monotiofosfatos; y ditiofosfatos, comercialmente disponibles de Ciba Specialty Chemicals, Basilea, Suiza, en lo sucesivo "Ciba", bajo la marca registrada Irgalube® 63; ésteres dialquiltiofosfato, comercialmente disponibles de Ciba bajo las marcas comerciales Irgalube® 353 e Irgalube® 350, respectivamente; trifenilfosforotionatos butilados, comercialmente disponibles de Ciba bajo la marca comercial Irgalube® 232; fosfatos de aminos, comercialmente disponibles de Ciba

bajo la marca comercial Irgalube® 349 (Ciba); fosfitos impedidos, comercialmente disponibles de Ciba como Irgafos® 168; un fosfato tal como (Tris-(di-ter-butilfenilo), comercialmente disponible de Ciba bajo la marca comercial Irgafos® OPH; (Di-n-octilfosfito), e difenil isodecil fosfito, comercialmente disponible de Ciba bajo la marca comercial Irgafos® DPDP; anisol; 1,4-dimetoxibenceno; 1,4-dietoxibenceno; 1,3,5-trimetoxibenceno; d-limoneno; retinal; pineno; mentol; Vitamina A; terpineno; dipenteno; licopeno; beta-caroteno; bornano; óxido de 1,2-propileno; óxido de 1,2-butileno, éter de n-butil-glicidilo; trifluorometiloxirano; 1,1-bis(trifluorometil)oxirano; 3-etil-3-hidroximetil-oxetano, como OXT-101 (Toagosei Co., Ltd); 3-etil-3-((fenoxi)metil)-oxetano, como OXT-211 (Toagosei Co., Ltd); 3-etil-3-((2-etil-hexiloxi)metil)-oxetano, como OXT-212 (Toagosei Co., Ltd); ácido ascórbico; metanotiol (metilmercaptano); etanotiol (etilmercaptano); Coenzima A; ácido dimercaptosuccinico (DMSA); mercaptano de pomelo ((R)-2-(4-metilciclohex-3-enil)propano-2-tiol)); cisteína (ácido (R)-2-amino-3-sulfanil-propanoico); lipoamida (1,2-ditiolano-3-pentanamida); 5,7-bis(1,1 dimetiletil)-3-[2,3(o 3,4)-dimetilfenil]-2(3H)-benzofuranona, comercialmente disponible de Ciba bajo la marca comercial Irganox® HP-136; sulfuro de bencilfenilo; sulfuro de difenilo; diisopropilamina; 3,3'-tiodipropionato de dioctadecilo, comercialmente disponible de Ciba bajo la marca comercial Irganox® PS 802 (Ciba); 3,3'-tiopropionato de didodecilo, comercialmente disponible de Ciba bajo la marca comercial Irganox® PS 800; sebacato de di-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), comercialmente disponible de Ciba bajo la marca comercial Tinuvin® 770; succinato de poli-(N-hidroxietil-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxi-piperidilo, comercialmente disponible de Ciba bajo la marca comercial Tinuvin® 622LD (Ciba); metil-bis-sebo-amina; bis-sebo-amina; fenol-alfa-naftilamina; bis(dimetilamino)metilsilano (DMAMS); tris(trimetilsilil)silano (TTMSS); viniltrietoxisilano; viniltrimetoxisilano; 2,5-difluorobenzofenona; 2',5'-dihidroxiacetofenona; 2-aminobenzofenona; 2-clorobenzofenona; sulfuro de bencilfenilo; sulfuro de difenilo; sulfuro de dibencilo; líquidos iónicos, y otros.

Los estabilizadores líquidos iónicos comprenden al menos un líquido iónico. Los líquidos iónicos son sales orgánicas que son líquidos a temperatura ambiente (aproximadamente 25ºC). En otra realización, los estabilizadores líquidos iónicos comprenden sales que contienen cationes seleccionados del grupo que consiste en piridinio, piridazinio, pirimidinio, pirazinio, imidazolio, pirazolio, tiazolio, oxazolio y triazolio; y aniones seleccionados del grupo que consiste en $[BF_4]$-, $[PF_6]$-, $[SbF_6]$-, $[CF_3SO_3]$-, $[HCF_2CF_2SO_3]$-, $[CF_3HFCCF_2SO_3]$-, $[HCClFCF_2SO_3]$-, $[(CF_3SO_2)_2N]$-, $[(CF_3CF_2SO_2)_2N]$-, $[(CF_3SO_2)_3C]$-, $[CF_3CO_2]$- y F-. Estabilizadores líquidos iónicos representativos incluyen BF_4 de emim (tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazolio); BF_4 de bmim (tetraborato de 1-butil-3-metilimidazolio); PF_6 de emim (hexafluorofosfato de 1-etil-3-metilimidazolio); y PF_6 de bmim (hexafluorofosfato de 1-butil-3- metilimidazolio), todos los cuales están disponibles de Fluka (Sigma-Aldrich).

En una realización, el cis-HFO-1336mzz divulgado aquí se puede utilizar con un aditivo perfluoropoliéter. Una característica común de perfluoropoliéteres es la presencia de restos de éter de perfluoroalquilo. Perfluoropoliéter es sinónimo de perfluoropoli(alquiléter). Otros términos sinónimos utilizados con frecuencia incluyen "PFPE", "PFAE", "aceite de PFPE", "fluido PFPE", y "PFPAE". Por ejemplo, un perfluoropoliéter, que tiene la fórmula CF_3-$(CF_2)_2$-O-[$CF(CF_3)$-CF_2-O]j'-R'f, está comercialmente disponible de DuPont bajo la marca comercial Krytox®. En la fórmula, j' es 2-100, ambos incluidos, y R'f es CF_2CF_3, un grupo perfluoroalquilo de C3 a C6, o combinaciones de los mismos.

También se pueden utilizar otros PFPE, comercialmente disponibles de Ausimont de Milán, Italia, bajo las marcas comerciales Fomblin® y Galden®, y producidos por fotooxidación de perfluoroolefina. PFPE comercialmente disponible bajo la marca comercial Fomblin®-Y puede tener la fórmula $CF_3O(CF_2CF(CF_3)$-O-$)_{m'}(CF_2$-O-$)_{n'}$-R_{1f}. También es adecuada $CF_3O[CF_2CF(CF_3)O]_{m'}(CF_2CF_2O)_{o'}(CF_2O)_{n'}$-$R_{1f}$. En la fórmula, R_{1f} es CF_3, C_2F_5, C_3F_7, o combinaciones de dos o más de los mismos; (m'+n') es 8-45, ambos incluidos; y m/n es 20-1.000, ambos incluidos; o' es 1; (m'+n'+o') es 8-45, ambos incluidos; m'/n' es 20-1.000, ambos incluidos.

PFPE comercialmente disponible bajo la marca Fomblin®-Z puede tener la fórmula $CF_3O(CF_2CF_2$-O-$)_{p'}(CF_2$-$O)_{q'}$ CF_3 donde (p' + q') es 40-180 y p'/q' es 0,5-2, ambos incluidos.

También se puede utilizar otra familia de PFPE, comercialmente disponible bajo la marca comercial Demnum® de Daikin Industries, Japón. Se pueden obtener por oligomerización y fluoración secuenciales de 2,2,3,3-tetrafluorooxetano, produciendo la fórmula F-$[(CF_2)_3$-$O]_t$ -R_{2f} donde R_{2f} es CF_3, C_2F_5, o combinaciones de los mismos y t' es 2-200, ambos incluidos.

Los dos grupos terminales de perfluoropoliéter, independientemente, pueden estar funcionalizados o no funcionalizados. En un perfluoropoliéter no funcionalizado, el grupo terminal pueden ser grupos terminales de radical perfluoroalquilo de cadena ramificada o lineal. Ejemplos de tales perfluoropoliéteres pueden tener la fórmula $C_{r'}F_{(2r'+1)}$-A-$C_{r'}F_{(2r'+1)}$ en la que cada r' es independientemente 3 a 6; A puede ser O-$(CF(CF_3)CF_2$-$O)_{w'}$, O-$(CF_2$-$O)_{x'}(CF_2CF_2$-$O)_{y'}$, O-$(C_2F_4$-$O)_{w'}$, O-$(C_2F_4$-$O)_{x'}(C_3F_6$-$O)_{y'}$, O-$(CF(CF_3)CF_2$-$O)_{x'}(CF_2$-$O)_{y'}$, O-$(CF_2CF_2CF_2$-$O)_{w'}$, O-$(CF(CF_3)CF_2$-$O)_{x'}(CF_2CF_2$-$O)_{y'}$-$(CF_2$-$O)_{z'}$, o combinaciones de dos o más de los mismos; preferiblemente A es O-$(CF(CF_3)CF_2$-$O)_{w'}$, O-$(C_2F_4$-$O)_{w'}$, O-$(C_2F_4$-$O)_{x'}(C_3F_6$-$O)_{y'}$, O-$(CF_2CF_2CF_2$-$O)_{w'}$, o combinaciones de dos o más de los mismos; w' es 4 a 100; x' e y' son cada uno, independientemente, 1 a 100. Ejemplos específicos incluyen, pero no se limitan a, F$(CF(CF_3)$-CF_2-$O)_9$-CF_2CF_3, F$(CF(CF_3)$-CF_2-$O)_9$-$CF(CF_3)_2$, y combinaciones de los mismos. En tales PFPE, hasta 30% de los átomos de halógeno pueden ser halógenos distintos de flúor, tal como, por ejemplo, átomos de cloro.

Los dos grupos terminales de perfluoropoliéter, independientemente, también pueden estar funcionalizados. Un típico grupo terminal funcionalizado se puede seleccionar del grupo que consiste en ésteres, hidroxilos, aminas,

amidas, cianos, ácidos carboxílicos y ácidos sulfónicos.

Grupos terminales éster representativos incluyen $-COOCH_3$, $-COOCH_2CH_3$, $-CF_2COOCH_3$, $-CF_2COOCH_2CH_3$, $-CF_2CF_2COOCH_3$, $-CF_2CF_2COOCH_2CH_3$, $-CF_2CH_2COOCH_3$, $-CF_2CF_2CH_2COOCH_3$, $-CF_2CH_2CH_2COOCH_3$ y $-CF_2CF_2CH_2CH_2COOCH_3$.

Grupos terminales hidroxilo representativos incluyen $-CF_2OH$, $-CF_2CF_2OH$, $-CF_2CH_2OH$, $-CF_2CF_2CH_2OH$, $-CF_2CH_2CH_2OH$ y $-CF_2CF_2CH_2CH_2OH$.

Grupos terminales amina representativos incluyen $-CF_2NR^1R^2$, $-CF_2CF_2NR^1R^2$, $-CF_2CH_2NR^1R^2$, $-CF_2CF_2CH_2NR^1R^2$, $-CF_2CH_2CH_2NR^1R^2$ y $-CF_2CF_2CH_2CH_2NR^1R^2$, en los que R^1 y R^2 son, independientemente, H, CH_3 o CH_2CH_3.

Grupos terminales amida representativos incluyen $-CF_2C(O)NR^1R^2$, $-CF_2CF_2C(O)NR^1R^2$, $-CF_2CH_2C(O)NR^1R^2$, $-CF_2CF_2CH_2C(O)NR^1R^2$, $-CF_2CH_2CH_2C(O)NR^1R^2$ y $-CF_2CF_2CH_2CH_2C(O)NR^1R^2$, en los que R^1 y R^2 son, independientemente, H, CH_3 o CH_2CH_3.

Grupos terminales ciano representativos incluyen $-CF_2CN$, $-CF_2CF_2CN$, $-CF_2CH_2CN$, $-CF_2CF_2CH_2CN$, $-CF_2CH_2CH_2CN$ y $-CF_2CF_2CH_2CH_2CN$.

Grupos terminales de ácido carboxílico representativos incluyen $-CF_2COOH$, $-CF_2CF_2COOH$, $-CF_2CH_2COOH$, $-CF_2CF_2CH_2COOH$, $-CF_2CH_2CH_2COOH$ y $-CF_2CF_2CH_2CH_2COOH$.

Grupos terminales ácido sulfónicos representativos incluyen $-S(O)(O)OR^3$, $-S(O)(O)R^4$, $-CF_2OS(O)(O)OR^3$, $-CF_2CF_2OS(O)(O)OR^3$, $-CF_2CH_2OS(O)(O)OR^3$, $-CF_2CF_2CH_2OS(O)(O)OR^3$, $-CF_2CH_2CH_2OS(O)(O)OR^3$, $-CF_2CF_2CH_2CH_2OS(O)(O)OR^3$, $-CF_2S(O)(O)OR^3$, $-CF_2CF_2S(O)(O)OR^3$, $-CF_2CH_2S(O)(O)OR^3$, $-CF_2CF_2CH_2S(O)(O)OR^3$, $-CF_2CH_2CH_2S(O)(O)OR^3$, $-CF_2CF_2CH_2CH_2S(O)(O)OR^3$, $-CF_2OS(O)(O)R^4$, $-CF_2CF_2OS(O)(O)R^4$, $-CF_2CH_2OS(O)(O)R^4$, $-CF_2CF_2CH_2OS(O)(O)R^4$, $-CF_2CH_2CH_2OS(O)(O)R^4$, $-CF_2CF_2CH_2CH_2OS(O)(O)R^4$, en los que R^3 es H, CH_3, CH_2CH_3, CH_2CF_3, CF_3 o CF_2CF_3 , R^4 es CH_3, CH_2CH_3, CH_2CF_3 y CF_3.

Enfriadores

En una realización, se proporciona un aparato enfriador centrífugo que contiene cis-HFO-1336mzz. En una realización, el aparato enfriador es un enfriador de evaporador inundado. En una realización, el aparato enfriador es un enfriador de expansión directa.

Según la invención, el cis-HFO-1336mzz se puede utilizar como un refrigerante en un enfriador centrífugo. Un enfriador es un tipo de aparato de acondicionamiento de aire/refrigeración. La presente divulgación se refiere a un enfriador por compresión de vapor. Tales enfriadores por compresión de vapor pueden ser bien un enfriador de evaporador inundado, que se muestra en la Figura 1, o bien un enfriador de expansión directa, que se muestra en la Figura 2. Tanto un enfriador de evaporador inundado como un enfriador de expansión directa pueden ser enfriados por aire o enfriados por agua. En la realización en la que los enfriadores son enfriados por agua, tales enfriadores están generalmente asociados con torres de enfriamiento para la evacuación del calor del sistema. En la realización en la que los enfriadores son enfriados por aire, los enfriadores están equipados con serpentines y ventiladores del condensador refrigerante-aire de tubos y aletas para evacuar el calor del sistema. Los sistemas de enfriadores enfriados por aire son generalmente menos costosos que los sistemas enfriadores de capacidad equivalente enfriados por agua que incluyen la torre de enfriamiento y la bomba de agua. Sin embargo, los sistemas enfriados por agua pueden ser más eficientes en muchas condiciones de funcionamiento debido a menores temperaturas de condensación.

Los enfriadores, que incluyen tanto enfriadores de evaporador inundado como de expansión directa, se pueden acoplar con un sistema de tratamiento y distribución de aire para proporcionar acondicionamiento de aire confortable (enfriando y deshumidificando el aire) para grandes edificios comerciales, incluidos hoteles, edificios de oficinas, hospitales, universidades y similares. En otra realización, los enfriadores, lo más probablemente enfriadores de expansión directa enfriados por aire, han encontrado una utilidad adicional en navíos de superficie y submarinos.

Para ilustrar cómo funcionan los enfriadores, se hace referencia a las Figuras. Un enfriador de evaporador inundado enfriado por agua se muestra ilustrado en la Figura 1. En este enfriador, un primer medio refrigerante, que es un líquido caliente, que comprende agua, y, en algunas realizaciones, aditivos, tal como un glicol (por ejemplo, etilenglicol o propilenglicol), entra en el enfriador desde un sistema de refrigeración, tal como un sistema de refrigeración de un edificio, entrada que se muestra por la flecha 3, a través de un serpentín o haz 9 de tubos, en un evaporador 6, que tiene una entrada y una salida. El primer medio refrigerante caliente se suministra al evaporador, donde es enfriado por el refrigerante líquido, que se muestra en la parte inferior del evaporador. El refrigerante líquido se evapora a una temperatura más baja que la del primer medio refrigerante caliente que circula a través del serpentín o haz 9 de tubos. El primer medio refrigerante enfriado vuelve a circular por el sistema de refrigeración del edificio, como se muestra por la flecha 4, a través de una parte de retorno del serpentín o haz 9 de tubos. El refrigerante líquido, que se muestra en la parte inferior del evaporador 6 en la Figura 1, es evaporado y enviado a un compresor 7, que aumenta la presión y temperatura del vapor refrigerante. El compresor comprime este vapor de

manera que se puede condensar en un condensador 5 a una presión y temperatura más altas que la presión y temperatura del vapor refrigerante cuando sale del evaporador. Un segundo medio refrigerante, que es un líquido en el caso de un enfriador enfriado por agua, entra en el condensador a través de un serpentín (o haz de tubos) 10 en el condensador 5 desde una torre de enfriamiento por la flecha 1 en la Figura 1. El segundo medio refrigerante es calentado en el proceso y devuelto a través de un bucle de retorno del serpentín (o haz de tubos) 10 y la flecha 2 hasta una torre de enfriamiento o al medio ambiente. Este segundo medio refrigerante enfría el vapor en el condensador y hace que el vapor condense a refrigerante líquido, de modo que hay refrigerante líquido en la parte inferior del condensador, como se muestra en la Figura 1. El refrigerante líquido condensado en el condensador vuelve a circular hasta el evaporador a través de un dispositivo 8 de expansión, que puede ser un orificio, tubo capilar o válvula de expansión. El dispositivo 8 de expansión reduce la presión del refrigerante líquido, y transforma el refrigerante líquido parcialmente en vapor, es decir que el refrigerante líquido se evapora rápidamente a medida que la presión cae entre el condensador y el evaporador. La evaporación rápida enfría el refrigerante, es decir, tanto el refrigerante líquido como el vapor refrigerante a la temperatura de saturación a la presión del evaporador, de modo que tanto el refrigerante líquido como el vapor refrigerante están presentes en el evaporador.

Cabe señalar que para una composición refrigerante de un solo componente, tal como cis-HFO-1336mzz, la composición del refrigerante vapor en el evaporador es la misma que la composición del refrigerante líquido en el evaporador. En este caso, la evaporación se producirá a una temperatura constante. Sin embargo, si se usa una mezcla refrigerante no azeotrópica, el refrigerante líquido y el vapor refrigerante en el evaporador (o en el condensador) pueden tener diferentes composiciones. Esto puede conducir a sistemas ineficientes y dificultades en el mantenimiento del equipo, por ello un refrigerante de un solo componente es más deseable que una mezcla refrigerante no azeotrópica.

Los enfriadores con capacidades de refrigeración superiores a 700 kW emplean generalmente evaporadores inundados, donde el refrigerante en el evaporador y en el condensador rodea un serpentín u otro conducto para el medio refrigerante (es decir, el refrigerante está en el lado de la carcasa). Los evaporadores inundados requieren mayores cargas de refrigerante, pero permiten temperaturas de aproximación más cercanas y mayores eficiencias. Los enfriadores con capacidades inferiores a 700 kW emplean comúnmente evaporadores con refrigerante que circula dentro de los tubos y medio refrigerante en el evaporador y en el condensador que rodea los tubos, es decir, el medio refrigerante está en el lado de la carcasa. Los enfriadores de este tipo se denominan enfriadores de expansión directa (DX). Un enfriador de expansión directa enfriado por agua se ilustra en la Figura 2. En el enfriador ilustrado en la Figura 2, el primer medio refrigerante líquido, que es un líquido caliente, tal como agua caliente, entra en un evaporador 6' en la entrada 14. El refrigerante mayormente líquido (con una pequeña cantidad de vapor refrigerante) entra en un serpentín (o haz de tubos) 9' en el evaporador por la flecha 3' y se evapora, volviendo a vapor. Como resultado, el primer medio refrigerante líquido es enfriado en el evaporador, y un primer medio refrigerante líquido enfriado sale del evaporador por la salida 16, y se envía a un cuerpo a enfriar, tal como un edificio. En esta realización de la Figura 2, este primer medio refrigerante líquido enfriado es el que enfría el edificio u otro cuerpo a enfriar. El vapor refrigerante sale del evaporador por la flecha 4' y se envía a un compresor 7', donde es comprimido y sale como vapor refrigerante a alta temperatura y alta presión. Este vapor refrigerante entra en un condensador 5' a través de un serpentín 10' del condensador por 1'. El vapor refrigerante es enfriado por un segundo medio refrigerante líquido, tal como agua, en el condensador y se transforma en líquido. El segundo medio refrigerante líquido entra en el condensador a través de una entrada 20 del medio refrigerante en el condensador. El segundo medio refrigerante líquido extrae calor del vapor refrigerante de condensación, que se transforma en refrigerante líquido, y esto calienta el segundo medio refrigerante líquido en el condensador. El segundo medio refrigerante líquido sale a través del condensador a través de la salida 18 del medio refrigerante del condensador. El líquido refrigerante condensado sale del condensador a través del serpentín inferior (o haz de tubos) 10' como se muestra en la Figura 2 y circula a través de un dispositivo 12 de expansión, que puede ser un orificio, tubo capilar o válvula de expansión. El dispositivo 12 de expansión reduce la presión del refrigerante líquido. Una pequeña cantidad de vapor, producida como resultado de la expansión, entra en el evaporador con refrigerante líquido a través del serpentín 9' y el ciclo se repite. Los enfriadores de expansión directa también pueden ser enfriados por aire.

Los enfriadores por compresión de vapor se pueden identificar por el tipo de compresor que emplean. Según la invención, el cis-HFO-1336mzz es útil en enfriadores centrífugos, que utilizan compresores centrífugos, como se describirá a continuación.

En una realización se proporciona un enfriador centrífugo que contiene cis-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno. Un compresor centrífugo utiliza elementos giratorios para acelerar el vapor refrigerante de forma radial, y normalmente incluye un impulsor y un difusor alojados en una carcasa. Los compresores centrífugos suelen recibir fluido de un ojo impulsor, o entrada central de un impulsor giratorio, y lo aceleran radialmente hacia fuera. Cierto aumento de la presión estática se produce en la sección del impulsor, pero la mayor parte del aumento de presión se produce en la sección del difusor de la carcasa, donde el impulso se transforma en presión estática. Cada conjunto impulsor-difusor es una etapa del compresor. Los compresores centrífugos se construyen con desde 1 a 12 o más etapas, dependiendo de la presión final deseada y el volumen de refrigerante que se manejará.

La relación de presión, o relación de compresión, de un compresor es la relación entre la presión de descarga absoluta frente a la presión de entrada absoluta. La presión suministrada por un compresor centrífugo es

prácticamente constante en un intervalo relativamente amplio de capacidades. La presión que un compresor centrífugo puede desarrollar depende de la velocidad en la periferia del impulsor. La velocidad periférica es la velocidad del impulsor medida en su periferia y está relacionada con el diámetro del impulsor y sus revoluciones por minuto. La capacidad del compresor centrífugo es determinada por el tamaño de los pasajes a través de la sección del impulsor. Esto hace el tamaño del compresor más dependiente de la presión requerida que de la capacidad. Es de destacar el uso de cis-HFO-1336mzz en grandes enfriadores centrífugos, es decir, enfriadores centrífugos que tienen una capacidad de enfriamiento de aproximadamente 100 toneladas de refrigeración (TR) o más. Los ejemplos incluyen enfriadores centrífugos que tienen capacidad de enfriamiento de aproximadamente 500 a 3.000 TR (por ejemplo, 1.000 TR).

Procedimientos

En una realización, un procedimiento para producir enfriamiento comprende evaporar un refrigerante que consiste básicamente en cis-HFO-1336mzz en las proximidades de un cuerpo a enfriar, comprimir dicho cis-HFO-1336mzz en un compresor centrífugo y después condensar dicho cis-HFO-1336mzz.

En una realización, un procedimiento para producir enfriamiento comprende evaporar un refrigerante que consiste básicamente en cis-HFO-1336mzz en las proximidades de un medio refrigerante; comprimir dicho cis-HFO-1336mzz; y después condensar dicho cis-HFO 1336mzz.

En una realización, un procedimiento para producir enfriamiento comprende evaporar un refrigerante que consiste básicamente en cis-HFO-1336mzz líquido para producir cis-HFO-1336mzz vapor en las proximidades de un cuerpo a enfriar; comprimir dicho cis-HFO-1336mzz vapor para producir cis-HFO-1336mzz vapor a alta presión; y después condensar dicho cis-HFO-1336mzz vapor a mayor presión para producir cis-HFO-1336mzz líquido, en el que dicha compresión se logra en un compresor que es un compresor centrífugo. En una realización, un cuerpo a enfriar puede ser cualquier espacio, objeto o fluido que se puede enfriar. En una realización, un cuerpo a enfriar puede ser una habitación, edificio, compartimento de pasajeros de un automóvil, refrigerador, congelador, o en la vitrina expositora de un supermercado o tienda de autoservicio. Alternativamente, en otra realización, un cuerpo a enfriar puede ser un medio refrigerante o un fluido de transferencia de calor.

En una realización, el procedimiento para producir enfriamiento comprende producir enfriamiento en un enfriador de evaporador inundado como se ha descrito anteriormente con respecto a la Figura 1. En este procedimiento, cis-HFO-1336mzz se evapora para formar un vapor refrigerante en las proximidades de un primer medio refrigerante. El medio refrigerante es un líquido caliente, tal como agua, que es transportado hasta el evaporador a través de una tubería desde un sistema de refrigeración. El líquido caliente es enfriado y se hace pasar a un cuerpo a enfriar, tal como un edificio. El vapor refrigerante es condensado entonces en las proximidades de un segundo medio refrigerante, que es un líquido enfriado que es incorporado desde, por ejemplo, una torre de enfriamiento. El segundo medio refrigerante enfría el vapor refrigerante de tal manera que es condensado para formar un refrigerante líquido. En este procedimiento, también puede usarse un enfriador de evaporador inundado para enfriar hoteles, edificios de oficinas, hospitales y universidades.

En otra realización, el procedimiento para producir refrigeración comprende producir enfriamiento en un enfriador de expansión directa como se ha descrito anteriormente con respecto a la Figura 2. En este procedimiento, un refrigerante que consiste básicamente en cis-HFO-1336mzz se hace pasar a través de un evaporador y se evapora para producir un vapor refrigerante. Un primer medio refrigerante líquido es enfriado por el refrigerante que se evapora. El primer medio refrigerante líquido se evacua del evaporador hasta un cuerpo a enfriar. En este procedimiento, también puede usarse el enfriador de expansión directa para enfriar hoteles, edificios de oficinas, hospitales, universidades, así como submarinos o navíos de superficie.

Los refrigerantes y fluidos de transferencia de calor que necesitan sustitutos, basados en los cálculos del PCA publicados por el Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) (Grupo Intergubernamental de expertos sobre el Cambio Climático), incluyen pero no se limitan a HCFC-123. Por lo tanto, según la presente invención, se proporciona un procedimiento para sustituir el HCFC-123 en un enfriador centrífugo de evaporador inundado o un enfriador de expansión directa. El procedimiento comprende proporcionar un refrigerante que consiste básicamente en cis-HFO-1336mzz, en lugar de HCFC-123, a un enfriador de evaporador inundado o enfriador de expansión directa.

En este procedimiento de sustitución de HCFC-123, el cis-HFO-1336mzz es útil en enfriadores centrífugos que pueden haber sido diseñados y fabricados originalmente para funcionar con HCFC-123. Otro refrigerante que necesita ser sustituido debido al PAO (PAO = 1) y al PCA (PCA = 4.750) es el CFC-11. El HCFC-123 se utilizaba originalmente en enfriadores como un sustituto del CFC-11. Pero el CFC-11 puede estar utilizándose todavía en ciertas áreas del mundo. Por lo tanto, según la presente invención, se ha proporcionado un procedimiento para sustituir el CFC-11 en un enfriador de evaporador inundado o en un enfriador de expansión directa. El procedimiento comprende proporcionar un refrigerante que consiste básicamente en cis-HFO-1336mzz, en lugar de CFC-11, a un enfriador de evaporador inundado o a un enfriador de expansión directa.

En este procedimiento de sustituir el CFC-11, el cis-HFO-1336mzz es útil en enfriadores centrífugos que pueden

haber sido originalmente diseñados y fabricados para operar con CFC-11. Alternativamente, en este procedimiento de sustituir HCFC-123 o CFC-11, el cis-HFO-1336mzz divulgado en el presente documento puede ser útil en el nuevo equipo, tal como un nuevo enfriador de evaporador inundado o un nuevo enfriador de expansión directa. En tal equipo nuevo, se pueden utilizar bien un compresor centrífugo o bien un compresor de desplazamiento positivo, tal como un compresor de tornillo, y los intercambiadores de calor utilizados con el mismo.

En una realización, de acuerdo con la presente invención, se proporciona el uso de un refrigerante que consiste básicamente en cis-HFO-1336mzz en un aparato enfriador centrífugo. El uso de cis-HFO-1336mzz en un aparato enfriador puede proporcionar acondicionamiento de aire confortable (enfriando y deshumidificando el aire) para grandes edificios comerciales, incluidos hoteles, edificios de oficinas, hospitales, universidades y similares, así como submarinos y navíos de de superficie

Ejemplos

Ejemplo 1

Rendimiento de enfriamiento para cis-HFO-1336mzz en un enfriador centrífugo

El rendimiento de cis-HFO-1336mzz en un enfriador centrífugo se determina y se compara con el rendimiento de HCFC-123. Los datos se muestran en la Tabla 1.

Este Ejemplo supone que una aplicación de acondicionamiento de aire requiere nominalmente 3.517 kJ/s (1.000 TR) de enfriamiento. La temperatura del evaporador tiene que ser mantenida a un valor medio de 4,44ºC (40 ºF) para satisfacer los requisitos del agua fría de edificios. El agua de enfriamiento disponible para el condensador tiene que mantener una temperatura media del condensador de 37,78ºC (100ºF).

Los requisitos de la aplicación anterior se satisfacen por un enfriador centrífugo que trabaja con HCFC-123 como refrigerante. Si no se van a emplear subenfriamiento del líquido ni sobrecalentamiento del vapor por un enfriador de este tipo, el rendimiento del enfriador está próximo al rendimiento compendiado en la Tabla 1 en la columna "HCFC-123". Se consigue un coeficiente de rendimiento isentrópico de 7,36. Para una razonable eficiencia isentrópica del compresor de 0,70, el compresor debe tener la capacidad para hacer circular un caudal volumétrico de refrigerante de 8,93 m^3/s (determinado en las condiciones imperantes a la entrada del compresor) que corresponde a una capacidad volumétrica de 393,74 kJ/m^3. Un diseño de compresor razonable, con un coeficiente de trabajo de 0,55 (según lo recomendado por el 2008 ASHRAE Handbook-HVAC Systems and Equipments pág. 37.31) requiere una velocidad en la periferia del impulsor de 190,28 m/s para proporcionar el trabajo de compresión del vapor refrigerante necesario para elevar el vapor refrigerante desde las condiciones del evaporador hasta las condiciones del condensador. Entonces, si se supone un coeficiente de flujo del impulsor de 0,25, el impulsor debe tener un diámetro de 0,762 m (2,5 pies) y girar a 79,49 revoluciones por segundo (4.769,67 revoluciones por minuto) para proporcionar tanto la elevación requerida como el caudal volumétrico de refrigerante requerido.

El rendimiento del refrigerante propuesto, cis-HFO-1336mzz, en la solicitud anterior también se compendia en la Tabla 1. El nuevo refrigerante es capaz de cumplir con la tarea de enfriamiento de la aplicación con un coeficiente de rendimiento (COP o eficiencia energética) ligeramente inferior (1,35%). Debido a la menor capacidad de refrigeración volumétrica de cis-HFO-1336mzz en relación con la de HCFC-123, un nuevo compresor diseñado para funcionar con el nuevo refrigerante tiene un mayor diámetro del impulsor que el del compresor de HCFC-123 en aproximadamente 13,4% (suponiendo los mismos coeficientes de trabajo y de flujo).

Tabla 1

	HCFC-123	Cis-HFO-1336mzz	Cis-HFO-1336mzz en relación con HCFC-123 (%)
Velocidad de enfriamiento (kJ/s)	3.517	3.517	100
COP	7,36	7,26	98,6
Capacidad Volumétrica (kJ/m^3)	394	311	78,9
Velocidad en la periferia del impulsor del compresor (m/s)	190	187	98,4
Diámetro del impulsor (m)	0,762	0,864	113,4
PCA *	77	<10	
PAO **	0,02	0	

* Valor PCA del HCFC-123 para un horizonte temporal de 100 años según lo informado en el IPCC Fourth Assessment Report (2007). Valor PCA para cis-HFO-1336mzz estimado a partir de las predicciones de permanencia en la atmósfera.

** Valor PAO del HCFC-123 se informa en "The Scientific Assessment of Ozone Depletion, 2002, A report of the World Meteorological Association's Global Ozone Research and Monitoring Project", pág. 1.30, Tabla 1-5 como se determina con las permanencias actualizadas (véase la nota b a pie de página).

Los datos de la Tabla 1 indican que el cis-HFO-1336mzz proporciona una similar eficiencia energética (COP) a la de HCFC-123. Al aumentar el tamaño del impulsor y de la velocidad de circulación de cis-HFO-1336mzz, se consigue la velocidad nominal de enfriamiento requerida a pesar de la menor capacidad de refrigeración volumétrica de cis-HFO-1336mzz en relación con HCFC-123. En algunos casos, una readaptación de un enfriador centrífugo existente diseñado para HCFC-123 podría ser posible utilizando cis-HFO-1336mzz sólo sustituyendo el impulsor por uno de mayor diámetro. En otros casos, serían requeridos cambios adicionales tales como ajustes para las paletas de entrada o para la velocidad de rotación del impulsor a fin de satisfacer tanto la velocidad en la periferia del impulsor requerida para elevar el refrigerante desde las condiciones del evaporador a las del condensador y la velocidad de circulación del refrigerante requerida para conseguir la velocidad de enfriamiento requerida.

Ejemplo 2

Readaptación de un enfriador que utiliza HCFC-123

Este ejemplo describe un escenario de readaptación (Tabla 2), donde cis-HFO-1336mzz sustituye a HCFC-123 en un enfriador diseñado originalmente para HCFC-123. En este Ejemplo, la velocidad de rotación del impulsor se reduce en 1,48%, desde 79,49 rps hasta 78,32 rps, al utilizar HFO-1336mzz, en lugar de HCFC-123, para alcanzar la velocidad en la periferia del impulsor de 187,46 m/s requerida para elevar el nuevo refrigerante desde las condiciones del evaporador hasta las del condensador. La reducción requerida en la velocidad de rotación del impulsor se consigue ajustando los engranajes en la caja de transmisión del impulsor o ajustando la frecuencia de funcionamiento del motor. Es razonable suponer que el coeficiente de flujo del impulsor en condiciones de readaptación se mantiene aproximadamente igual a su valor para el diseño original con HCFC-123. Entonces, el impulsor existente, con un diámetro de 0,762 m, girando a la nueva velocidad de 78,32 revoluciones por segundo (rps) proporciona un caudal volumétrico de vapor refrigerante de 8,80 m^3/seg. Este caudal de refrigerante proporciona una velocidad de enfriamiento de 2.735,37 kJ/s (777,76 RT) o un 22,22% menor que la velocidad de enfriamiento nominalmente requerida.

Tabla 2

	HCFC-123	Cis-HFO-1336mzz	En relación con HCFC-123 (%)
Velocidad de enfriamiento (kJ/s)	3.517	2.735	77,8
COP	7,36	7,26	98,6
Capacidad Volumétrica (kJ/m^3)	394	311	78,9
Velocidad en la periferia del impulsor del compresor (m/s)	190	187	98,4
Diámetro del impulsor (m)	0,762	0,762	100
Velocidad rotacional del impulsor (rps)	79,5	78,3	98,5

Los datos de la Tabla 2 indican que es posible una readaptación de un enfriador centrífugo existente diseñado para HCFC-123 utilizando cis-HFO-1336mzz y ajustando ligeramente la velocidad de rotación del impulsor para satisfacer las temperaturas requeridas del evaporador y del condensador. Aunque la velocidad de enfriamiento alcanzable está muy cerca de coincidir con la velocidad de enfriamiento del HCFC-123, esto debe analizarse frente a las otras propiedades deseables del cis-HFO-1336mzz tales como la eficiencia energética, el PCA, el PAO y la falta de inflamabilidad. En algunas aplicaciones, la pérdida de velocidad de enfriamiento puede ser aceptable (por ejemplo, cuando la velocidad nominal de enfriamiento del enfriador es mayor que la realmente necesaria) o puede compensarse suministrando una velocidad de enfriamiento adicional por otros medios (por ejemplo, agua enfriada adicional de otros enfriadores) o reduciendo la carga de refrigeración.

Ejemplo 3

Ensayo de no inflamabilidad

La falta de inflamabilidad de cis-HFO-1336mzz se determina según el procedimiento de ensayo ASTM E681-2001 como se requiere en la norma ASHRAE 34-2007 y se describe en el Apéndice p a la norma ASHRAE 34-2007. Las condiciones de ensayo fueron 60ºC y 100ºC, con una humedad relativa del 50% como se prepara a 23ºC.

Se encontró que cis-HFO-1336mzz era no inflamable a 60ºC y 100ºC. Esto muestra otra característica de importancia para las industrias de acondicionamiento de aire y refrigeración. Los refrigerantes no inflamables se requieren para muchas aplicaciones. Así, la calificación no inflamable de cis-HFO-1336mzz permitirá un amplio uso de cis-HFO-1336mzz.

REIVINDICACIONES

1. Un aparato enfriador centrífugo que contiene un refrigerante que consiste básicamente en cis-HFO-1336mzz.

2. El aparato de la reivindicación 1, en el que dicho enfriador es un enfriador de evaporador inundado.

3. El aparato de la reivindicación 1, en el que dicho enfriador es un enfriador de expansión directa.

4. Un procedimiento para producir refrigeración en el aparato enfriador centrífugo de la reivindicación 1, en el que el aparato enfriador comprende un evaporador, que comprende:

hacer pasar un medio refrigerante a través del evaporador;

evaporar el refrigerante que consiste básicamente en cis-HFO-1336mzz en el evaporador, para formar un vapor, enfriando de ese modo el medio refrigerante; y

hacer pasar el medio refrigerante fuera del evaporador hasta un cuerpo a enfriar.

5. El procedimiento de la reivindicación 4 en el que el enfriador centrífugo tiene una capacidad de refrigeración de aproximadamente 1.000 TR.

6. Un procedimiento para producir refrigeración, que comprende:

evaporar un refrigerante que consiste básicamente en cis-HFO-1336mzz en las proximidades de un cuerpo a enfriar;

comprimir dicho cis-HFO-1336mzz en un compresor centrífugo; y

condensar, después, dicho cis-HFO-1336mzz.

7. El procedimiento de la reivindicación 6, en el que el líquido cis-HFO-1336mzz es evaporado para producir cis-HFO-1336mzz vapor en las proximidades de un cuerpo a enfriar; en el que el cis-HFO-1336mzz vapor producido por la evaporación se comprime para producir un vapor que tiene una presión más alta utilizando un compresor centrífugo; y en el que dicho cis-HFO-1336mzz vapor a mayor presión es condensado produciendo cis-HFO-1336mzz líquido.

8. Un procedimiento para sustituir un refrigerante seleccionado del grupo que consiste en CFC-11 y HCFC-123 en un enfriador, en el que dicho enfriador centrífugo comprende un compresor centrífugo, comprendiendo dicho procedimiento:

proporcionar a dicho enfriador un refrigerante que consiste básicamente en cis-HFO-1336mzz en lugar de dicho refrigerante.

9. El procedimiento de la reivindicación 8, en el que dicho refrigerante es HCFC-123.

10. El procedimiento de la reivindicación 8, en el que dicho enfriador es un enfriador de evaporador inundado.

11. El procedimiento de la reivindicación 8, en el que dicho enfriador es un enfriador de expansión directa.

12. Uso de un refrigerante que consiste básicamente en cis-HFO-1336mzz en un aparato enfriador centrífugo.

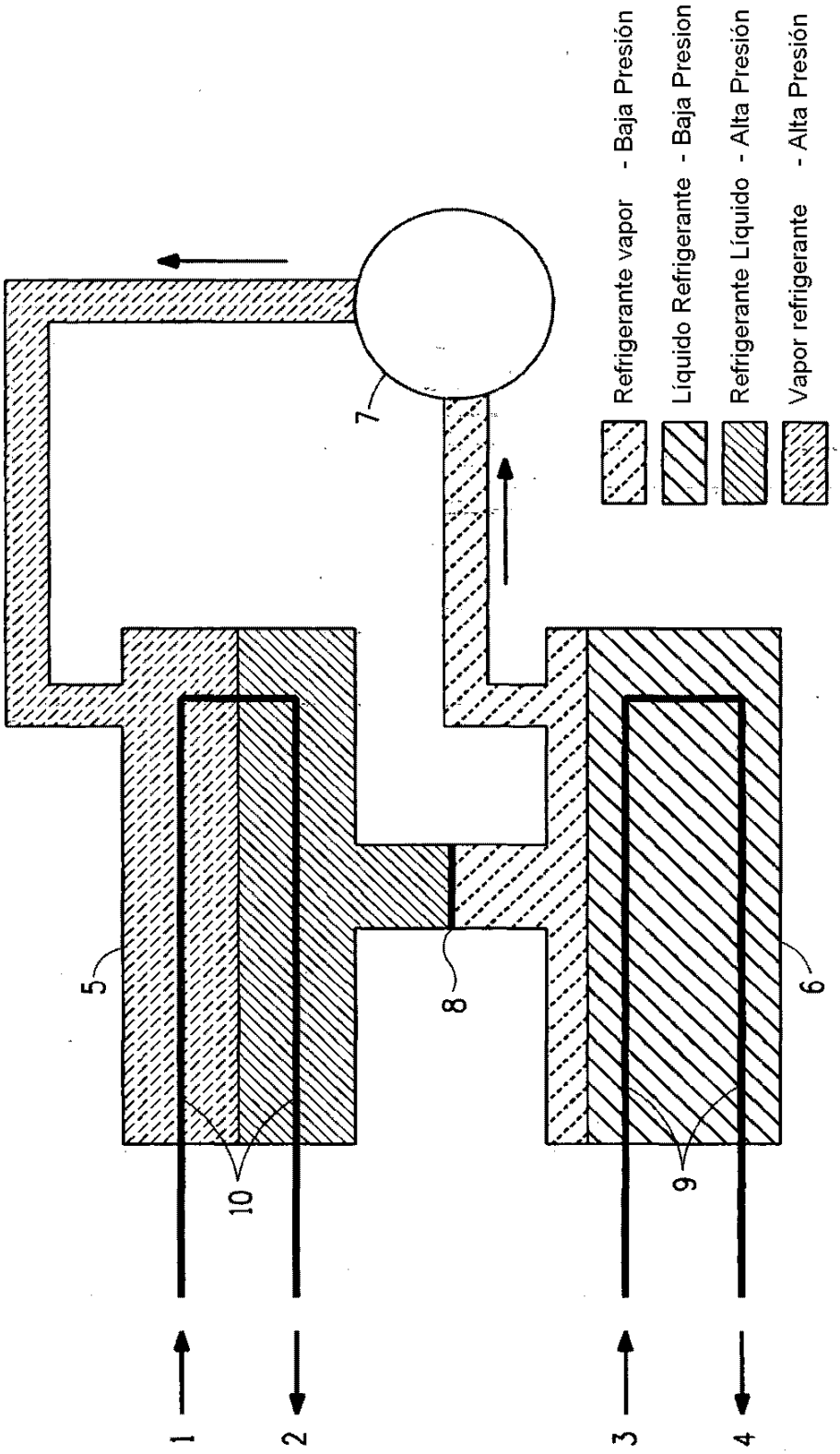
Refrigerante vapor - Baja Presión
Líquido Refrigerante - Baja Presion
Refrigerante Líquido - Alta Presión
Vapor refrigerante - Alta Presión
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10

FIG. 1

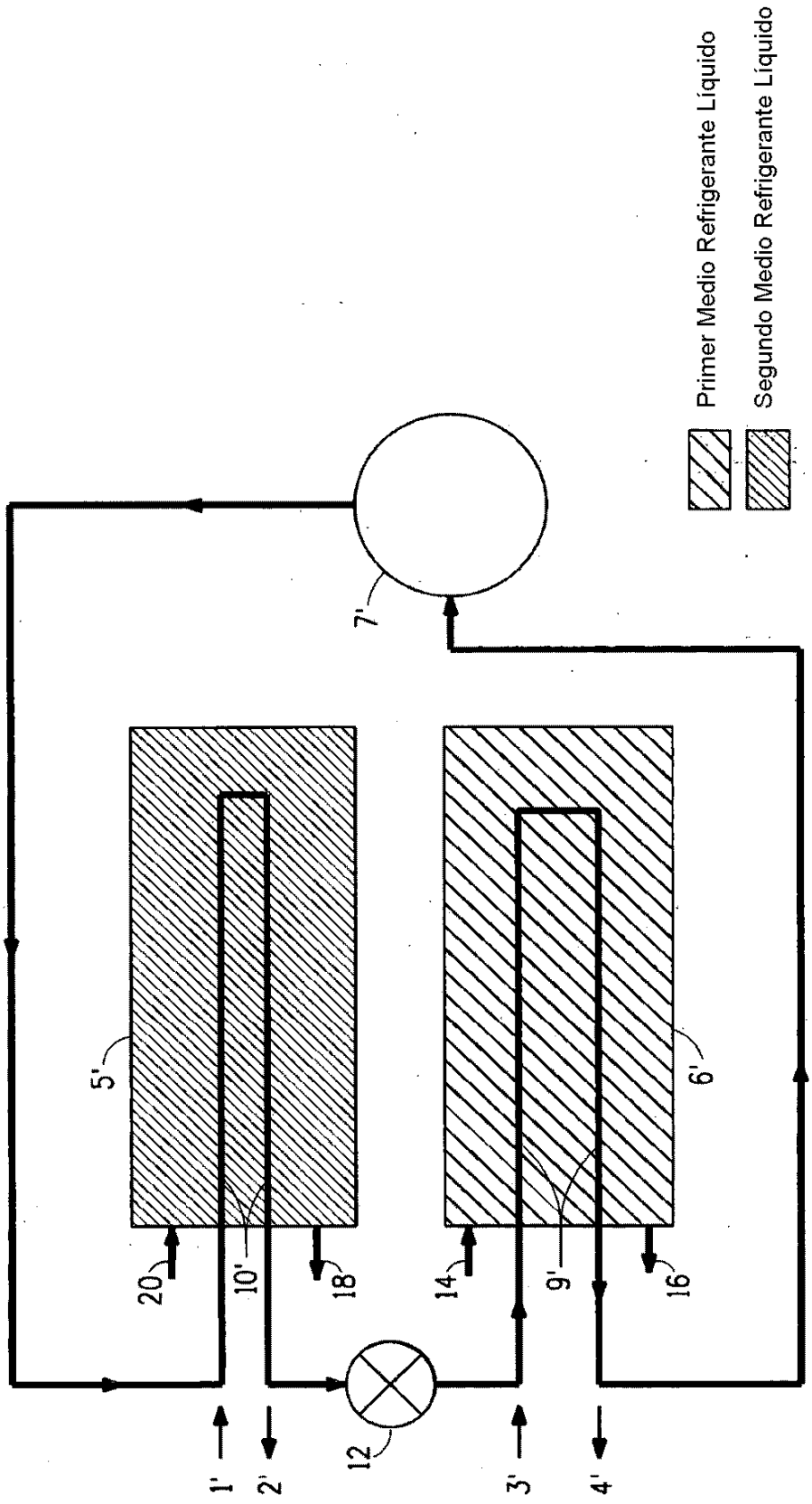
Primer Medio Refrigerante Líquido
Segundo Medio Refrigerante Líquido
7'
5'
6'
20
10'
18
14
9'
16
12
1'
2'
3'
4'

FIG. 2