

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 582 406**

51 Int. Cl.:

C09K 5/04

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.09.2010 E 10755302 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.05.2016 EP 2521757**

54 Título: **Aparato que comprende cis-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y trans-1,2-dicloroetileno y procedimientos para producir enfriamiento en él**

30 Prioridad:

16.09.2009 US 242875 P

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

12.09.2016

73 Titular/es:

**THE CHEMOURS COMPANY FC, LLC (100.0%)
1007 Market Street
Wilmington DE 19801, US**

72 Inventor/es:

**KONTOMARIS, KONSTANTINOS y
HUGHES, JOSHUA**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 582 406 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Aparato que comprende cis-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y trans-1,2-dicloroetileno y procedimientos para producir enfriamiento en él

Antecedentes de la invención

5 Campo de la invención.

La presente descripción se refiere al campo de los refrigerantes para uso en equipos de acondicionamiento de aire o de refrigeración. En particular, la presente descripción se refiere a refrigerantes para uso en equipos de acondicionamiento de aire o de refrigeración, especialmente enfriadores, que incluyen enfriadores de evaporador inundado o enfriadores de expansión directa.

10 Descripción de la técnica relacionada

Se están buscando fluidos de trabajo para diversas aplicaciones que tengan poco, si acaso, impacto medioambiental. 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 medioambientalmente aceptables.

15 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 de soplado para la fabricación de espumas y agentes de extinción o de supresión de incendios.

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 los nuevos equipos diseñados para aplicaciones similares.

20 En la búsqueda de un sustituto de 2,2-dicloro-1,1,1-trifluoroetano, (HCFC-123) y fluorotriclorometano (CFC-11), 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.

30 El documento WO 2008/134061 describe composiciones de trans-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno (Z-HFO-1336mzz) y trans-1,2-dicloroetileno, pero no describe ni el cis-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno (E-HFO-1336mzz), ni el uso en un enfriador centrífugo.

35 El documento US 2007/108403 describe diversos refrigerantes que incluyen el 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y varios usos potenciales de estos refrigerantes, incluido el uso en un compresor centrífugo. Sin embargo, no existe la descripción de una composición de HFO-1336mzz con trans-1,2-dicloroetileno.

Compendio de la invención

40 Se ha encontrado que composiciones que comprenden cis-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y trans-1,2-dicloroetileno proporcionan un rendimiento de enfriamiento dentro de los parámetros requeridos (lo cual significa buena eficiencia energética y razonable capacidad de enfriamiento), y tienen un bajo PCA, y un bajo PAO. Además, algunas realizaciones de estas composiciones pueden ser formuladas para que sean composiciones azeotrópicas y de tipo azeotrópico, que proporcionan ventajas para uso en enfriadores. Además, se ha encontrado que algunas realizaciones de estas composiciones son no inflamables, lo que a menudo es un requisito en la industria de la refrigeración y del acondicionamiento de aire.

45 Por lo tanto, de acuerdo con la presente invención, en el presente documento se describe un aparato enfriador centrífugo, un procedimiento para producir enfriamiento en un aparato enfriador centrífugo y un procedimiento para la sustitución de refrigerante HCFC-123 o CFC-11 en un aparato enfriador centrífugo, todo como se define en las reivindicaciones adjuntas.

Breve descripción de los dibujos

50 La Figura 1 es un diagrama esquemático de una realización de un enfriador de evaporador inundado que utiliza una composición que comprende cis-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y trans-1,2-dicloroetileno.

La Figura 2 es un diagrama esquemático de una realización de un enfriador de expansión directa que utiliza una composición que comprende cis-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y trans-1,2-dicloroetileno.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

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

5 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 normalmente el valor de referencia.

10 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 en relación con el fluorotriclorometano (CFC-11).

15 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 retirado por el refrigerante en el evaporador por unidad de volumen del vapor refrigerante que sale del evaporador (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 volumétrica, mayor será el enfriamiento que se produce. La velocidad de enfriamiento se refiere al calor retirado por el refrigerante en el evaporador por unidad de tiempo.

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

25 Como se utiliza 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 utiliza en el presente documento, una composición de transferencia de calor, fluido de transferencia de calor o medio refrigerante comprende una composición utilizada 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.

30 Como se utiliza 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 vapor y de nuevo a líquido en un ciclo que se repite.

35 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 concentración mínima 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. El límite superior de inflamabilidad ("LSI") es la concentración máxima 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 según se determina mediante la ASTM E-681. A medida que aumenta el contenido de componente no inflamable en una mezcla que comprende un componente inflamable y uno no inflamable, el LII y el LSI se aproximan entre sí. Cuando el contenido de componente no inflamable en la mezcla alcanza un valor crítico, el LII y el LSI de la mezcla llegan a ser iguales. Las composiciones que contienen más del componente no inflamable que su valor crítico son no inflamables. Para un refrigerante de un solo componente o una mezcla refrigerante azeotrópica, la composición no cambiará durante una fuga y, por lo tanto, el cambio de la composición durante fugas 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.

45 Una composición azeotrópica es una mezcla de dos o más componentes diferentes que, cuando está en forma líquida a una presión dada, hervirá a una temperatura sustancialmente constante, cuya temperatura puede ser mayor o menor que las temperaturas de ebullición de los componentes individuales, y que proporcionarán una composición de vapor esencialmente idéntica a la composición del líquido total que experimenta la ebullición (véase, p. ej., M. F. Doherty y M. F. Malone, Conceptual Design of Distillation Systems, McGraw-Hill (Nueva York), 2001, 185-186, 351-359).

55 En consecuencia, las características esenciales de una composición azeotrópica son que a una presión dada, la temperatura de ebullición de la composición de líquido está fija y que la composición del vapor por encima de la composición de ebullición es esencialmente la de la composición total del líquido en ebullición (es decir, no tiene lugar un fraccionamiento de los componentes de la composición líquida). Se considera que tanto la temperatura de

ebullición como los porcentajes en peso de cada componente de la composición azeotrópica pueden cambiar cuando la composición azeotrópica se somete a ebullición a diferentes presiones. Así, una composición azeotrópica se puede definir en términos de la única relación que existe entre los componentes o en términos de los intervalos de composición de los componentes o en términos de porcentajes en peso exactos de cada componente de la composición caracterizada por una temperatura de ebullición fija a una presión especificada.

Como se utiliza en el presente documento, una composición de tipo azeotrópico significa una composición que se comporta esencialmente como una composición azeotrópica (es decir, tiene características de ebullición constantes o una tendencia a no fraccionarse en la ebullición o en la evaporación). Por consiguiente, durante la ebullición o la evaporación, las composiciones de vapor y de líquido, si acaso cambian, sólo cambian en un grado mínimo o insignificante. Esto va a estar en contraposición con las composiciones de tipo no azeotrópico en las que durante la ebullición o la evaporación, las composiciones del vapor y del líquido cambian en un grado considerable.

Además, las composiciones de tipo azeotrópico exhiben una presión en el punto de rocío y una presión en el punto de burbuja con prácticamente ninguna diferencia de presión. Es decir que la diferencia en la presión en el punto de rocío y la presión en el punto de burbuja a una temperatura dada será un valor pequeño. Para las composiciones descritas en el presente documento, se considera que son de tipo azeotrópico las composiciones con una diferencia en la presión en el punto de rocío y en la presión en el punto de burbuja de menos que o igual al 5 por ciento (basado en la presión en el punto de burbuja).

Una composición no azeotrópica o una composición de tipo no azeotrópica es una mezcla de dos o más sustancias que se comporta como una mezcla más que como una sola sustancia. Una manera de caracterizar una composición no azeotrópica es que el vapor producido por evaporación o destilación parcial del líquido tiene una composición sustancialmente diferente del líquido del que se evaporó o destiló, es decir, la mezcla destila/refluye con un sustancial cambio de la composición. Otra manera de caracterizar una composición no azeotrópica es que la presión de vapor en el punto de burbuja y la presión de vapor en el punto de rocío de la composición a una temperatura particular son sustancialmente diferentes. En este documento, una composición es no azeotrópica si la diferencia en la presión del punto de rocío y el punto de burbuja de presión es mayor que o igual a 5 por ciento (en base a la presión del punto de burbuja).

Como se utiliza en el presente documento, los términos "comprende", "que comprende", "incluye", "que incluye", "tiene", "que tiene" o cualquier otra variación de los mismos, pretenden 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 listados expresamente o inherentes a tal proceso, procedimiento, artículo o aparato. Además, salvo que expresamente se indique 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).

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 normal 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, prevalecerá la presente memoria descriptiva, incluidas las definiciones. Además, los materiales, procedimientos y ejemplos son sólo ilustrativos y no pretenden ser limitantes.

La presente descripción proporciona procedimientos para producir enfriamiento en sistemas enfriadores que utilizan una composición que comprende cis-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y trans-1,2-dicloroetileno como refrigerante. Se ha encontrado que esta composición que comprende cis-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y trans-1,2-dicloroetileno proporciona un rendimiento de enfriamiento en enfriadores dentro de los parámetros requeridos (lo que significa una buena eficiencia energética y razonable capacidad de enfriamiento), y tiene bajo PCA y bajo PAO.

Composiciones

El cis-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno, también conocido como cis-HFO-1336mzz o Z-HFO-1336mzz, se puede fabricar por procedimientos conocidos en la técnica, tales como los descritos en la publicación de la solicitud de patente de los 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 dos isómeros configuracionales, cis- y trans-. En las muestras de cualquier isómero "puro", 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 (isómero Z) y HFO-1336mzz que es esencialmente isómero cis, de manera que funciona en las aplicaciones de sistemas enfriadores de forma equivalente o sustancialmente equivalente al isómero cis puro

5 El trans-1,2-dicloroetileno, también conocido como trans-1,2-DCE, está disponible a partir de numerosos proveedores de sustancias químicas, por ejemplo Sigma-Aldrich Corp. (San Luis, MO, EE.UU.). El trans-1,2-DCE es uno de los dos isómeros de 1,2-dicloroetileno y puede contener una cierta cantidad del otro isómero, el cis-1,2-dicloroetileno. Como se usa en este documento, por trans-1,2-dicloroetileno se entiende 1,2-dicloroetileno que es esencialmente el isómero trans, de manera que funciona en las aplicaciones de sistemas enfriadores de forma equivalente o sustancialmente equivalente al isómero trans puro.

10 En una realización, las composiciones para uso en equipos de acondicionamiento de aire o de refrigeración, comprenden cis-HFO-1336mzz y trans-1,2-dicloroetileno. En una realización particular, los equipos pueden ser enfriadores, ya sean enfriadores de evaporador inundado o de expansión directa. En otra realización, las composiciones comprenden cis-HFO-1336mzz y trans-1,2-dicloroetileno, en donde la composición es al menos 10 por ciento en peso cis-HFO-1336mzz. En otra realización, las composiciones comprenden cis-HFO-1336mzz y trans-1,2-dicloroetileno, en donde la composición es mayor que 50 por ciento en peso de cis-HFO-1336mzz. En otra
15 realización, las composiciones comprenden cis-HFO-1336mzz y trans-1,2-dicloroetileno, en donde la composición es mayor que 57,5 por ciento en peso de cis-HFO-1336mzz. De particular interés son las composiciones que consisten esencialmente en 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno (HFO-1336mzz) y 1,2-dicloroetileno, en donde el 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno es esencialmente cis-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno, en donde el 1,2-dicloroetileno es
20 esencialmente trans-1,2-dicloroetileno y en donde el cis-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno está presente de 50 por ciento en peso a aproximadamente 60 por ciento en peso basado en el peso total del 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y 1,2-dicloroetileno.

En algunas realizaciones, las composiciones que comprenden cis-HFO-1336mzz y trans-1,2-dicloroetileno útil en los equipos de acondicionamiento de aire o de refrigeración, sobre todo enfriadores, ya sean enfriadores de evaporador inundado o de expansión directa, son azeotrópicas o de tipo azeotrópico. En una realización, las composiciones azeotrópicas y de tipo azeotrópico son particularmente útiles en los enfriadores evaporador inundado.
25

En una realización, las composiciones azeotrópicas o de tipo azeotrópico comprenden de aproximadamente 55 por ciento en peso a aproximadamente 99 por ciento en peso de cis-HFO-1336mzz y de 45 por ciento en peso a aproximadamente 1 por ciento en peso de trans-1,2-dicloroetileno. En otra realización, las composiciones azeotrópicas o de tipo azeotrópico comprenden de aproximadamente 67 por ciento en peso a aproximadamente 99 por ciento en peso de cis-HFO-1336mzz y de 33 por ciento en peso a aproximadamente 1 por ciento en peso de trans-1,2-dicloroetileno. En otra realización, las composiciones azeotrópicas o de tipo azeotrópico comprenden de aproximadamente 67 por ciento en peso a aproximadamente 87 por ciento en peso de cis-HFO-1336mzz y de 33 por
30 ciento en peso a aproximadamente 13 por ciento en peso de trans-1,2-dicloroetileno.

En algunas realizaciones, las composiciones que comprenden cis-HFO-1336mzz y trans-1,2-dicloroetileno son no inflamables. En una realización, las composiciones que comprenden cis-HFO-1336mzz y trans-1,2-dicloroetileno útiles en enfriadores son composiciones no inflamables que comprende más de 50 por ciento en peso de cis-HFO-1336mzz. En otra realización, las composiciones no inflamables que son útiles en enfriadores comprenden más de 57,5 por ciento en peso de cis-HFO-1336mzz. En otra realización, las composiciones no inflamables que son útiles en enfriadores comprenden de aproximadamente 50 por ciento en peso a aproximadamente 99 por ciento en peso de cis-HFO-1336mzz y desde aproximadamente 50 por ciento en peso a aproximadamente 1 por ciento en peso de trans-1,2-dicloroetileno. En otra realización, las composiciones útiles en enfriadores son composiciones no inflamables que comprenden de aproximadamente 58 por ciento en peso a aproximadamente 99 por ciento en peso de cis-HFO-1336mzz y de aproximadamente 42 por ciento en peso a aproximadamente 1 por ciento en peso de trans-1,2-dicloroetileno.
45

En una realización, las composiciones que comprenden el cis-HFO-1336mzz y trans-1,2-DCE descrita en el presente documento se puede usar en combinación con un desecante en un equipo de refrigeración, o de acondicionamiento de aire (incluidos los enfriadores), 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).
50

En una realización, las composiciones que comprenden cis-HFO-1336mzz y trans-1,2-DCE como se describe en el presente documento pueden usarse en combinación con al menos un lubricante seleccionado del grupo que consiste en poli(alquilenglicoles), ésteres de polioliol, poli(viniléteres), aceites minerales; alquilbencenos, parafinas sintéticas, naftenos sintéticos y poli(alfa-olefinas).

55 En algunas realizaciones, lubricantes útiles en combinación con las composiciones descritas en el presente documento pueden comprender los adecuados para uso con aparatos de refrigeración o de 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 normalmente conocidos como "aceites minerales" en el sector 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 sector de la lubricación en la 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 los comercialmente disponibles BVM 100 N (aceite mineral parafínico vendido por BVA Oils), 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 otras realizaciones, 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 de un 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), poli(alquilenglicoles) (PAG), tales como RL-488A de Dow (Dow Chemical, Midland, Michigan), poli(viniléteres) (PVE) y policarbonatos (PC).

Los lubricantes utilizados con la composición que comprende cis-HFO-1336mzz y trans-1,2-DCE se seleccionan teniendo en cuenta unos requisitos determinados del compresor y el medio ambiente al que el lubricante estará expuesto.

En una realización, las composiciones que comprenden el cis-HFO-1336mzz y trans-1,2-DCE como se describe en el presente documento puede comprender además un aditivo seleccionado del grupo que consiste en compatibilizadores, colorantes UV, agentes solubilizantes, trazadores, estabilizadores, perfluoropoliéteres (PFPE) y perfluoropoliéteres funcionalizados.

En una realización, se puede utilizar composiciones 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 para sistemas de refrigeración o de acondicionamiento de aire, según se desee, a la composiciones que comprenden cis-HFO-1336mzz y trans-1,2-DCE 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 inventivas 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 los 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 polihidroxis asimétricos, tales como Synergol TMS (International Lubricants). 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 dodecilsuccínico (DDSA), fosfato de amina (AP), oleoil sarcosina, derivados de imidazona y sulfonatos sustituidos. Los desactivadores de superficies metálicas incluyen areoxalil-bis(benciliden)hidrazida (n.º de reg. CAS 6629-10-3), N,N'-bis(3,5-di-ter-butil-4-hidroxihidrocinnamoid)hidrazina (n.º de reg. CAS 32687-78-8), 2,2'-oxamido-bis-etil-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxihidrocinnamato (n.º de reg. CAS 70331-94-1), N,N'-(disalicliden)-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 mezclas de los mismos.

En otras realizaciones, 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 diviniltereftálico, ácido difeniltereftálico, 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; trifenilfosforotionato butilados, comercialmente disponibles de Ciba bajo la marca comercial Irgalube[®] 232; fosfatos de aminas, 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 isodecildifenilfosfito, 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-dimetil-3-(2,3(ó 3,4)-dimetilfenil)-2(3H)-benzofuranona, comercialmente disponible de Ciba bajo la marca comercial Irganox[®] HP-136; sulfuro de bencilfenilo; sulfuro de difenilo; sulfuro de dibencilo; sulfuro de bencilfenilo; sulfuro de difenilo; sulfuro de dibencilo; líquidos iónicos, y otros.

En una realización, los estabilizadores líquidos iónicos comprenden al menos un líquido iónico. Los líquidos iónicos son sales orgánicas que son líquidos o tienen temperaturas de fusión inferiores a 100 °C). En otra realización, los estabilizadores líquidos iónicos comprenden sales que contienen cationes seleccionados del grupo que consiste en piridinio, piridazinio, pirimidinio, pirazolinio, imidazolio, pirazolio, tiazolio, oxazolio y triazolio; y aniones seleccionados del grupo que consiste en [BF₄]⁻, [PF₆]⁻, [SbF₆]⁻, [CF₃SO₃]⁻, [HCF₂CF₂SO₃]⁻, [CF₃HFCF₂SO₃]⁻, [HCClCF₂SO₃]⁻, [(CF₃SO₂)₂N]⁻, [(CF₃CF₂SO₂)₂N]⁻, [(CF₃SO₂)₃C]⁻, [CF₃CO₂]⁻ y F⁻. Estabilizadores líquidos iónicos representativos incluyen BF₄ de emim (tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazolio); BF₄ de bmim (tetraborato de 1-butil-3-metilimidazolio); PF₆ de emim (hexafluorofosfato de 1-etil-3-metilimidazolio); y PF₆ de bmim (hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio), todos los cuales están disponibles de Fluka (Sigma-Aldrich).

En una realización, la composición que comprende el cis-HFO-1336mzz y trans-1,2-DCE descrita en el presente documento se puede utilizar con un aditivo perfluoropoliéter. Una característica común de los 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 "PFPPE". Por ejemplo, un perfluoropoliéter, que tiene la fórmula CF₃-(CF₂)₂-O-[CF(CF₃)-CF₂-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 CF₂CF₃, 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 CF₃O(CF₂CF(CF₃)-O)_m(CF₂-O)_n-R_{1f}. También es adecuada CF₃O[CF₂CF(CF₃)O]_m(CF₂CF₂O)_o(CF₂O)_n-R_{1f}. En la fórmula, R_{1f} es CF₃, C₂F₅, C₃F₇, 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 CF₃O(CF₂CF₂-O)_p(CF₂-O)_qCF₃ 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 producir por oligomerización y fluoración secuenciales de 2,2,3,3-tetrafluoroacetano, produciendo la fórmula F-[(CF₂)₃-O]_f-R_{2f} donde R_{2f} es CF₃, C₂F₅, o combinaciones de los mismos y f' 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_rF_(2r+1)-A-C_rF_(2r+1) en la que cada r' es independientemente 3 a 6; A puede ser O-(CF(CF₃)CF₂-O)_w, O-(CF₂-O)_x(CF₂CF₂-O)_y, O-(C₂F₄-O)_{w'}, O-(C₂F₄-O)_x(C₃F₆-O)_y, O-(CF(CF₃)CF₂-O)_x(CF₂-O)_y, O-(CF₂CF₂CF₂-O)_w, O-(CF(CF₃)CF₂-O)_x(CF₂CF₂-O)_y-(CF₂-O)_z, o combinaciones de dos o más de los mismos; preferiblemente A es O-(CF(CF₃)CF₂-O)_{w'}, O-(C₂F₄-O)_w, O-(C₂F₄-O)_x(C₃F₆-O)_y, O-(CF₂CF₂CF₂-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(CF₃)-CF₂-O)₉-CF₂CF₃, F(CF(CF₃)-CF₂-O)₉-CF(CF₃)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.

5 Grupos terminales éster representativos incluyen $-\text{COOCH}_3$, $-\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CF}_2\text{COOCH}_3$, $-\text{CF}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COOCH}_3$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$, $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ y $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$.

Grupos terminales hidroxilo representativos incluyen $-\text{CF}_2\text{OH}$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OH}$, $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ y $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

10 Grupos terminales amina representativos incluyen $-\text{CF}_2\text{NR}^1\text{R}^2$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{NR}^1\text{R}^2$, $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{NR}^1\text{R}^2$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{NR}^1\text{R}^2$, $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR}^1\text{R}^2$ y $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR}^1\text{R}^2$, en los que R^1 y R^2 son, independientemente, H, CH_3 o CH_2CH_3 .

Grupos terminales amida representativos incluyen $-\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{NR}^1\text{R}^2$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{NR}^1\text{R}^2$, $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NR}^1\text{R}^2$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NR}^1\text{R}^2$, $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NR}^1\text{R}^2$ y $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NR}^1\text{R}^2$, en los que R^1 y R^2 son, independientemente, H, CH_3 o CH_2CH_3 .

15 Grupos terminales ciano representativos incluyen $-\text{CF}_2\text{CN}$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CN}$, $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CN}$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CN}$, $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ y $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$.

Grupos terminales ácido carboxílico representativos incluyen $-\text{CF}_2\text{COOH}$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COOH}$, $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ y $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

20 Grupos terminales ácido sulfónico representativos incluyen $-\text{S}(\text{O})(\text{O})\text{OR}^3$, $-\text{S}(\text{O})(\text{O})\text{R}^4$, $-\text{CF}_2\text{OS}(\text{O})(\text{O})\text{OR}^3$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OS}(\text{O})(\text{O})\text{OR}^3$, $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OS}(\text{O})(\text{O})\text{OR}^3$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OS}(\text{O})(\text{O})\text{OR}^3$, $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OS}(\text{O})(\text{O})\text{OR}^3$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OS}(\text{O})(\text{O})\text{OR}^3$, $-\text{CF}_2\text{S}(\text{O})(\text{O})\text{OR}^3$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{S}(\text{O})(\text{O})\text{OR}^3$, $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{S}(\text{O})(\text{O})\text{OR}^3$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{S}(\text{O})(\text{O})\text{OR}^3$, $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}(\text{O})(\text{O})\text{OR}^3$, $-\text{CF}_2\text{OS}(\text{O})(\text{O})\text{R}^4$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OS}(\text{O})(\text{O})\text{R}^4$, $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OS}(\text{O})(\text{O})\text{R}^4$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OS}(\text{O})(\text{O})\text{R}^4$, $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OS}(\text{O})(\text{O})\text{R}^4$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OS}(\text{O})(\text{O})\text{R}^4$, en donde 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 , CF_3 o CF_2CF_3 .

25 Enfriadores

En una realización, se proporciona un aparato enfriador que contiene una composición que comprende 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y 1,2-dicloroetileno, en donde el 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno es isómero cis y en donde el 1,2-dicloroetileno es isómero trans.

30 En una realización, el aparato de acondicionamiento de aire o de refrigeración que contiene una composición que comprende cis-HFO-1336mzz y trans-1,2-DCE es un enfriador. Un enfriador es un tipo de aparato de acondicionamiento de aire/refrigeración. La presente descripción se refiere a un refrigerador por compresión de vapor. Tales enfriadores por compresión de vapor pueden ser bien enfriadores de evaporador inundado, una realización de los cuales se muestra en la Figura 1, o bien enfriadores de expansión directa, una realización de los cuales 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 donde los enfriadores son enfriados por agua, tales enfriadores están generalmente asociados con las torres de enfriamiento para la evacuación del calor del sistema. En la realización donde los enfriadores son enfriados por aire, los enfriadores están equipados con serpentines del condensador de tubo con aletas refrigerante-aire y ventiladores para evacuar el calor del sistema. Los sistemas enfriadores enfriados por aire son generalmente menos costosos que los sistemas enfriadores de capacidad equivalente enfriados por agua que incluyen torre de enfriamiento y bomba de agua. Sin embargo, los sistemas enfriados por agua pueden ser más eficientes en muchas condiciones de funcionamiento debido a las inferiores temperaturas de condensación.

45 Los enfriadores, incluidos tanto los enfriadores de evaporador inundado como de expansión directa, se pueden acoplar con un sistema de tratamiento y distribución de aire para proporcionar un acondicionamiento de aire confortable (enfriando y deshumidificando el aire) de 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 submarinos navales y navíos de superficie.

50 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 enfriamiento, tal como un sistema de enfriamiento de un edificio, entrada que se muestra por la flecha 3, a través de un serpentín 9, en un evaporador 6, que tiene una entrada y una salida. El primer medio refrigerante caliente se envía 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 9. El primer

medio refrigerante enfriado vuelve a circular de vuelta al sistema de enfriamiento del edificio, como se muestra por la flecha 4, a través de una parte de retorno del serpentín 9. 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 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 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 cuando la presión disminuye entre el condensador y el evaporador. La evaporación rápida enfría el refrigerante, es decir, tanto el refrigerante líquido como el vapor refrigerante hasta la temperatura de saturación a la presión del evaporador, de manera 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, 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 preparación (o mezcla) refrigerante, como en la presente invención, 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. Una composición azeotrópica o de tipo azeotrópico funcionará básicamente como un refrigerante de un solo componente en un enfriador, tal que la composición de líquido y la composición del vapor son básicamente iguales disminuyendo las ineficiencias que pudieran surgir de la utilización de una composición no azeotrópica o de tipo no azeotrópico.

Los enfriadores con capacidades de enfriamiento 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 acercamiento más próximas y mayores eficiencias. Los enfriadores con capacidades inferiores a 700 kW emplean normalmente 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). Una realización de 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 tibia, entra en un evaporador 6' por la entrada 14. El refrigerante principalmente líquido (con una pequeña cantidad de vapor refrigerante) entra en un serpentín 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 es enviado 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 es enviado 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 enfriamiento del condensador. El líquido refrigerante condensado sale del condensador a través del serpentín inferior 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 por compresión de vapor se pueden identificar por el tipo de compresor que emplean. En la invención, la composición que comprende cis-HFO-1336mzz y trans-1,2-DCE es útil en un enfriador que utiliza un compresor centrífugo, en adelante denominado enfriador centrífugo, como se describirá a continuación.

En una realización se proporciona un enfriador centrífugo que contiene una composición que comprende cis-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y trans-1,2-dicloroetileno. Un compresor centrífugo utiliza elementos giratorios para acelerar el refrigerante de forma radial, y normalmente incluye un impulsor y un difusor alojados en una cubierta cobertura. Los compresores centrífugos suelen recibir fluido de un ojo del impulsor, o entrada central de un impulsor de circulación, y lo aceleran radialmente hacia fuera. Cierta aumento de la presión estática se produce en el impulsor, pero la mayor parte del aumento de presión se produce en la sección del difusor de la cobertura, donde la velocidad 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 del volumen de refrigerante que se manejará.

La relación de presión, o relación de compresión, de un compresor es la relación entre la presión absoluta de descarga y la presión absoluta de entrada. La presión suministrada por un compresor centrífugo es prácticamente constante a lo largo de 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 en la periferia 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 del impulsor. Esto hace el tamaño del compresor más dependiente de la presión requerida que de la capacidad.

10 Procedimientos

En una realización, un procedimiento para producir enfriamiento comprende evaporar una composición que comprende cis-HFO-1336mzz y trans-1,2-DCE en un evaporador en las proximidades de un cuerpo que ha de enfriarse, produciendo de ese modo enfriamiento. El procedimiento para producir enfriamiento puede comprender, además, la compresión de dicha composición que comprende cis-HFO-1336mzz y trans-1,2-DCE en un compresor centrífugo y después la condensación de dicha composición que comprende cis-HFO-1336mzz y trans-1,2-DCE en un condensador.

En una realización, un cuerpo que ha de ser enfriado puede ser cualquier espacio, objeto o fluido que se pueda enfriar. En una realización, un cuerpo que ha de ser enfriado puede ser una habitación, edificio, compartimento de pasajeros de un automóvil, frigorífico, congelador, o la vitrina expositora de un supermercado o de una tienda. Como alternativa, en otra realización, un cuerpo que ha de ser enfriado 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, la composición que comprende cis-HFO-1336mzz y trans-1,2-DCE 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 enfriamiento. El líquido caliente es enfriado y se hace pasar a un cuerpo que ha de ser enfriado, tal como un edificio. El vapor refrigerante es entonces condensado 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 enfriamiento comprende producir enfriamiento en un enfriador de expansión directa como se ha descrito anteriormente con respecto a la Figura 2. En este procedimiento, la composición que comprende cis-HFO-1336mzz y trans-1,2-DCE 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 es evacuado del evaporador hasta un cuerpo que ha de ser enfriado. En este procedimiento, también puede usarse el enfriador de expansión directa para enfriar hoteles, edificios de oficinas, hospitales, universidades, así como submarinos navales o navíos de superficie.

En cualquiera de los procedimientos para la producción de enfriamiento bien en un enfriador evaporador inundado o bien en enfriadores de expansión directa, el enfriador incluye un compresor que es un compresor centrífugo.

En otra realización, se describe un procedimiento para la sustitución de refrigerante HCFC-123 o CFC-11 en un enfriador, comprendiendo dicho procedimiento proporcionar una composición que comprende 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y 1,2 -dicloroetileno a dicho enfriador en lugar de dicho refrigerante, en donde el 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno es el isómero cis y en el que el 1,2-dicloroetileno es isómero trans.

Los refrigerantes y fluidos de transferencia de calor que necesitan ser sustituidos, 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, de acuerdo con la presente invención, se proporciona un procedimiento para sustituir el refrigerante HCFC-123 en un enfriador. El procedimiento comprende proporcionar una composición que comprende 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y 1,2-dicloroetileno a dicho enfriador en lugar de dicho refrigerante, en donde el 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno es el isómero cis y en el que el 1,2-dicloroetileno es isómero trans. El enfriador del presente procedimientos puede ser un enfriador de evaporador inundado o un enfriador de expansión directa.

En este procedimiento de sustitución de HCFC-123, la composición que comprende cis-HFO-1336mzz y trans-1,2-DCE es útil en enfriadores centrífugos que pueden haber sido diseñados y fabricados originalmente para funcionar con HCFC-123.

En una realización, el procedimiento de la sustitución de HCFC-123 comprende además el aumento de la velocidad de rotación del impulsor del compresor centrífugo para una mejor correspondencia con la capacidad de enfriamiento

lograda con el refrigerante HCFC-123.

Como alternativa, en otra realización, el procedimiento de la sustitución de HCFC-123 comprende además la sustitución del impulsor del compresor centrífugo por un impulsor de mayor diámetro para una mejor correspondencia con la capacidad de enfriamiento lograda con el refrigerante HCFC-123.

- 5 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, porque el rendimiento de HCFC-123 coincide aproximadamente con el CFC-11. Pero el CFC-11 puede estar utilizándose todavía en ciertas áreas del mundo. Por lo tanto, de acuerdo con la presente invención, se ha proporcionado un procedimiento para sustituir el refrigerante CFC-11 en un enfriador. El procedimiento comprende proporcionar una composición que comprende
- 10 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y 1,2-dicloroetileno a dicho enfriador en lugar de dicho refrigerante, en donde el 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno es el isómero cis y en donde el 1,2-dicloroetileno es isómero trans. El enfriador del presente procedimiento puede ser un enfriador de evaporador inundado o un enfriador de expansión directa. Se espera que el rendimiento de las composiciones de la presente invención en relación con CFC-11 sea similar en comparación con el HCFC-123.
- 15 En este procedimiento de sustitución de CFC-11, la composición que comprende cis-HFO-1336mzz y trans-1,2-DCE es útil en enfriadores centrífugos que pueden haber sido diseñados y fabricados originalmente para funcionar con el CFC-11.

En una realización, el procedimiento de la sustitución de CFC-11 comprende, además, el aumento de la velocidad de rotación del impulsor del compresor centrífugo para una mejor correspondencia con la capacidad de enfriamiento lograda con el refrigerante CFC-11.

Como alternativa, en otra realización, el procedimiento de la sustitución de CFC-11 comprende además la sustitución del impulsor del compresor centrífugo con un impulsor de mayor diámetro para una mejor correspondencia con la capacidad de enfriamiento lograda con el refrigerante CFC-11.

En la sustitución de HCFC-123 o CFC-11 en el equipo existente, pueden conseguirse ventajas adicionales haciendo ajustes en el equipo o en las condiciones de funcionamiento o en ambos. Por ejemplo, el diámetro del impulsor y la velocidad del impulsor se pueden ajustar en un enfriador centrífugo donde se está utilizando una composición de cis-HFO-1336mzz como refrigerante de sustitución.

Como alternativa, en este procedimiento de sustitución de HCFC-123 o de CFC-11, la composición que comprende cis-HFO-1336mzz y trans-1,2-DCE como se describe en el presente documento puede ser útil en nuevos equipos, tal como un nuevo enfriador de evaporador inundado o un nuevo enfriador de expansión directa.

Ejemplos

Ejemplo 1

Rendimiento de enfriamiento para composiciones que comprenden cis-HFO-1336mzz y trans-1,2-DCE en un enfriador centrífugo

35 El rendimiento de composiciones que contienen cis-HFO-1336mzz y trans-1,2-dicloroetileno en un enfriador centrífugo se determina y se compara con el rendimiento de HCFC-123. Los datos se muestran en la Tabla 1. Los datos se basan en las siguientes condiciones:

Temperatura del evaporador*	4,4°C
Temperatura del condensador*	37,8°C
Eficiencia del compresor	70%

Téngase en cuenta que estos valores son promedios para la composición al 58 % en peso de cis-HFO-1336mzz

Tabla 1

	HCFC-123	Cis-1336mzz/ trans-1,2-DCE (58/42 % en peso)	58/42 en relación con HCFC-123 (%)	Cis-1336mzz/ trans-1,2-DCE (74,7/25,3 % en peso)	74,7/25,3 en relación con HCFC-123 (%)
Presión del evaporador (kPa)	39,8	33,6	84,4	37,1	93,2
Presión del	143,9	127,0	88,2	136,2	94,6

	HCFC-123	Cis-1336mzz/ trans-1,2-DCE (58/42 % en peso)	58/42 en relación con HCFC-123 (%)	Cis-1336mzz/ trans-1,2-DCE (74,7/25,3 % en peso)	74,7/25,3 en relación con HCFC-123 (%)
condensador (kPa)					
COP	5,15	5,12	99,5	5,16	100,2
Capacidad volumétrica (kJ/m ³)	392,7	343,8	87,6	370,6	94,4
Velocidad en la periferia del impulsor del compresor (m/s)	168,6	189,7	112,5	177,3	105,2
PCA	77*	~<10		~<10	
PAO	0,02**	~<0,005		~<0,005	
<p>* 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.</p> <p>** 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).</p>					

Los valores de PCA y PAO para las composiciones de la presente invención (58/42 % en peso y 74,7 %/25,3 % en peso de cis-1336mzz/trans-1,2-DCE) se estimó a partir de los datos disponibles para las predicciones de permanencia en la atmósfera de cis-HFO- 1336mzz.

5 Los datos de la Tabla 1 indican que las composiciones que comprenden cis-HFO-1336mzz y trans-1,2-dicloroetileno con más del 50 por ciento en peso de cis-HFO-1336mzz pueden proporcionar una eficiencia energética (COP) y capacidad de enfriamiento volumétrica de HCFC-123 sorprendentemente similares. También requieren velocidades en la periferia del impulsor sorprendentemente comparables para elevar el refrigerante desde las condiciones del evaporador hasta el condensador. El rendimiento de la preparación 74,7/25,3, en particular, es notablemente similar al del HCFC-123. Como resultado, se reduce el coste y el riesgo en el desarrollo de nuevos diseños de enfriadores, optimizados para la nueva preparación de refrigerante. Las presiones en el evaporador y en el condensador generadas por las composiciones de la Tabla 1 que contienen cis-HFO-1336mzz son más bajas que las generadas por HCFC-123. Por lo tanto, los equipos enfriadores diseñados para soportar las presiones generadas por HCFC-123 serían adecuados para su uso con las composiciones de la Tabla 1 que contiene cis-HFO-1336mzz.

15 En un escenario de retroadaptación de un enfriador de HCFC-123 existente, el refrigerante HCFC-123 sería sustituido por la nueva mezcla de refrigerante que contiene 74,7 % en peso de cis-HFO-1336mzz, pero el impulsor del compresor se mantendría. En este escenario, un pequeño (5,2 %) incremento en la velocidad de rotación del impulsor generaría la velocidad en la periferia un poco más alta requerida para elevar el nuevo refrigerante desde las condiciones del evaporador hasta las condiciones del condensador y el caudal volumétrico del refrigerante ligeramente mayor requerido para restaurar la capacidad de enfriamiento nominal del enfriador. La eficiencia del compresor en el nuevo conjunto de condiciones de funcionamiento no se desviaría sustancialmente de la eficiencia del compresor antes de la retroadaptación. Suponiendo que el compresor funcionaba con la máxima eficiencia antes de la retroadaptación, tendría que ser aceptada solamente una pequeña pérdida de eficiencia a cambio de los beneficios del nuevo refrigerante con un mínimo coste de conversión.

Ejemplo 2

25 Ensayo de inflamabilidad

El intervalo no inflamable de las composiciones que comprenden cis-HFO-1336mzz y trans-1,2-dicloroetileno se determinó según el procedimiento de ensayo ASTM E681-2001 como se requiere en la norma 34-2007 de la ASHRAE y se describe en Adenda p de la Norma 34-2007 de la ASHRAE. Las condiciones de ensayo eran 100 °C, con 50 % de humedad relativa preparado a 23 °C. Los resultados se dan en la Tabla 2.

30

Tabla 2

Composición	LII (% en vol. en aire)	LSI (% en vol. en aire)
cis-1336mzz/trans-1,2-DCE (50/50 % en peso)	8,0	11,0
cis-1336mzz/trans-1,2-DCE (55/45 % en peso)	8,0	9,5
cis-1336mzz/trans-1,2-DCE (57,5/42,5 % en peso)	9,0	9,0

Estos resultados del ensayo indican que cualquier composición que comprende cis-HFO-1336mzz y trans-1,2-DCE con más del 57,5 por ciento en peso de cis-HFO-1336mzz (en cuyo punto el LII y el LSI son iguales) será no inflamable a 100 °C.

5 Ejemplo 3

En sayo de inflamabilidad

Se ensayó una composición que contenía 50 por ciento en peso de cis-HFO-1336mzz y 50 por ciento en peso de trans-1,2-DCE como se describe en el Ejemplo 2, pero a una temperatura de 60 °C y se encontró que era inflamable, tanto con un LII y un LSI de 9,0 por ciento en volumen en aire. Por lo tanto, a 60 °C, el límite de inflamabilidad para esta composición es de 50 por ciento en peso de cis-HFO-1336mzz y las composiciones que comprenden cis-HFO-1336mzz y trans-1,2-DCE con más del 50 por ciento en peso de cis-HFO-1336mzz serán no inflamables.

Ejemplo 4 - Comparativo

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

El rendimiento para 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. Los datos se basan en las siguientes condiciones:

Temperatura del evaporador * 4,4 °C

Temperatura del condensador * 37,8 °C

Eficiencia del compresor 70 %

Téngase en cuenta que estos valores son promedios para la composición de 58 % en peso de cis-HFO-1336mzz.

20

Tabla 3

	HCFC-123	cis-HFO-1336mzz	cis-HFO-1336mz en relación con HCFC-123 (%)
Relación 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

La comparación de los datos de la Tabla 3 con los datos de la Tabla 1 indica que las preparaciones de esta invención se pueden utilizar de manera más eficaz, que el cis-HFO-1336mzz solo, como sustituto del HCFC-123.

REIVINDICACIONES

1. Un aparato enfriador centrífugo que contiene una composición que comprende cis-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y trans-1,2-dicloroetileno.
2. El aparato enfriador de la reivindicación 1 en donde dicho enfriador es un enfriador de evaporador inundado.
- 5 3. El aparato enfriador de la reivindicación 1 en donde dicho enfriador es un enfriador de expansión directa.
4. El aparato enfriador de la reivindicación 1 en donde dicha composición comprende al menos 50 por ciento en peso de cis-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno.
5. El aparato enfriador de la reivindicación 1 en donde dicha composición que comprende cis-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y trans-1,2-dicloroetileno es azeotrópica o de tipo azeotrópico.
- 10 6. El aparato enfriador de la reivindicación 5 en donde dicha composición comprende de aproximadamente 55 por ciento en peso a aproximadamente 99 por ciento en peso de cis-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y de 45 por ciento en peso a aproximadamente 1 por ciento en peso de trans-1,2-dicloroetileno.
7. El aparato enfriador de la reivindicación 1 en donde dicha composición comprende una combinación no inflamable que comprende más del 57,5 por ciento en peso de cis-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno basado en el peso total de
15 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y 1,2-dicloroetileno.
8. Un procedimiento para producir el enfriamiento en un enfriador centrífugo que comprende evaporar una composición que comprende cis-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y trans-1,2-dicloroetileno en un evaporador en las proximidades de un cuerpo que ha de ser enfriado, produciendo de ese modo enfriamiento.
9. El procedimiento de la reivindicación 8, en donde el enfriamiento se produce en un enfriador, que comprende
20 además la etapa de hacer pasar un medio refrigerante a través del evaporador, en donde la etapa de evaporación enfría el medio refrigerante, y hacer pasar el medio refrigerante fuera del evaporador hasta el cuerpo que ha de ser enfriado.
10. Un procedimiento para la sustitución de refrigerante HCFC-123 o CFC-11 en un enfriador centrífugo, comprendiendo dicho procedimiento proporcionar una composición que comprende cis-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-
25 buteno y trans-1,2-dicloroetileno a dicho enfriador en lugar de dicho refrigerante.
11. El procedimiento de la reivindicación 10, en donde el enfriador centrífugo comprende un compresor centrífugo, que tiene un impulsor, que comprende además aumentar la velocidad de rotación del impulsor.
12. El procedimiento de la reivindicación 10, en donde el enfriador centrífugo comprende un compresor centrífugo, que tiene un impulsor, que comprende además sustituir el impulsor del compresor por un impulsor de mayor
30 diámetro.

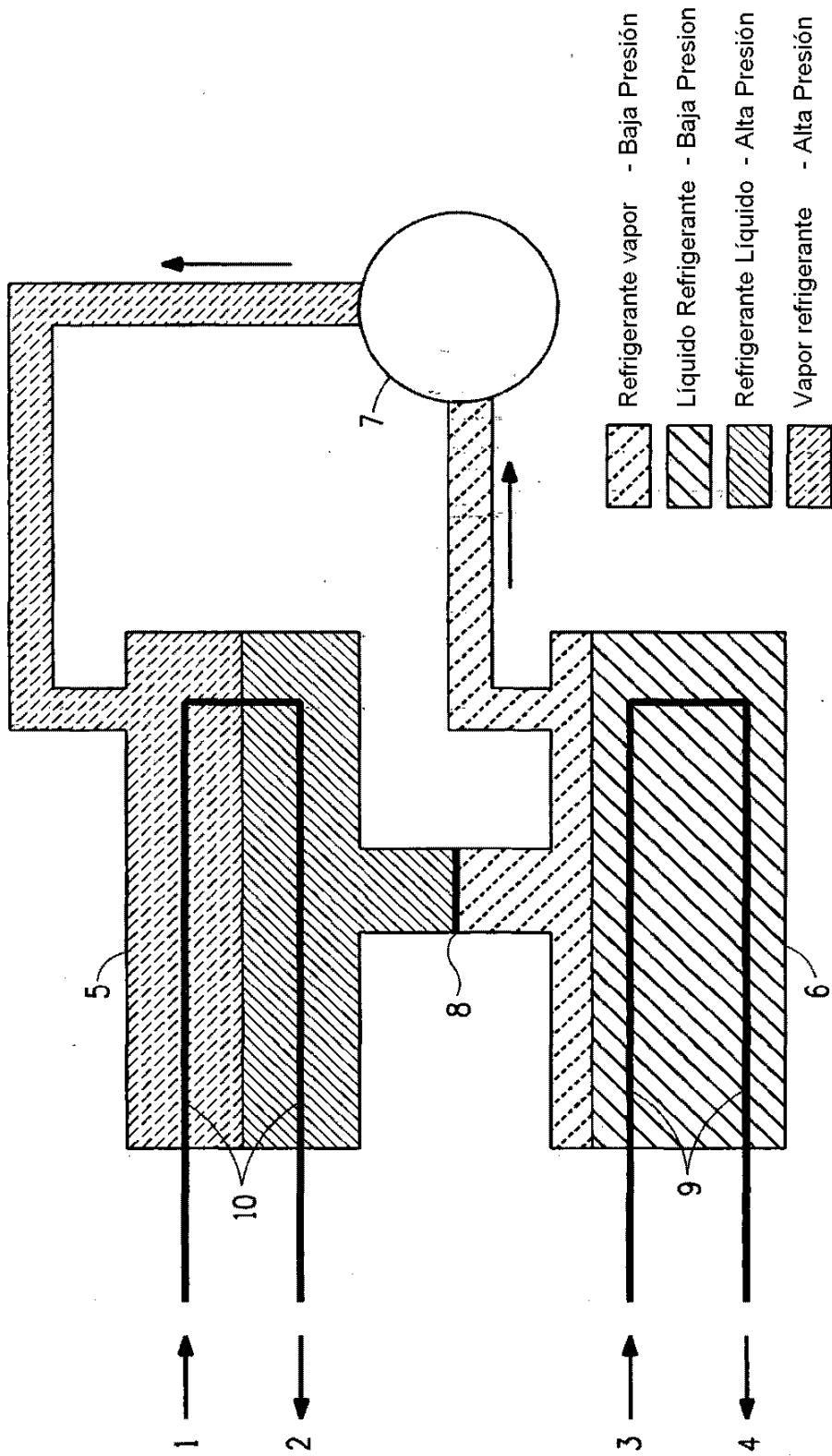


FIG. 1

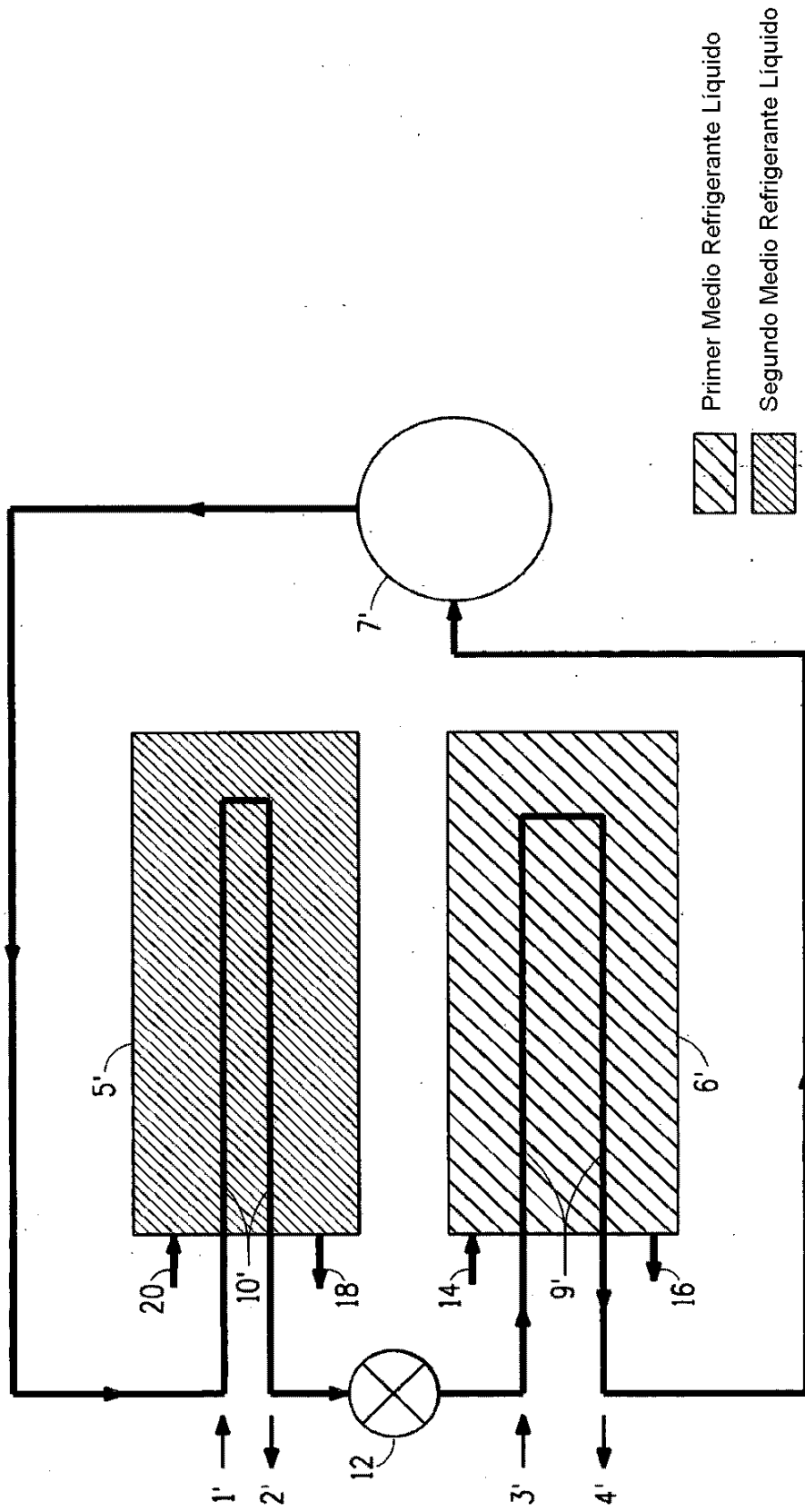


FIG. 2