

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 645 091**

51 Int. Cl.:

C09K 5/04 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.12.2009 PCT/US2009/068159**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.07.2010 WO10077898**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2009 E 09835902 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.07.2017 EP 2238213**

54 Título: **Trans-cloro-3,3,3-trifluoropropeno para uso en aplicaciones enfriadoras**

30 Prioridad:

17.12.2008 US 138245 P

09.01.2009 US 351807

14.12.2009 US 637562

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

04.12.2017

73 Titular/es:

HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)

115 Tabor Road

Morris Plains, NJ 07950, US

72 Inventor/es:

HULSE, RYAN;

SINGH, RAJIV, RATNA y

SPATZ, MARK, W.

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 645 091 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

Trans-cloro-3,3,3-trifluoropropeno para uso en aplicaciones enfriadoras

Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

- 5 La presente invención reivindica el beneficio de prioridad de la solicitud provisional de patente de EE. UU. núm. 61/138.245, presentada el 17 de diciembre de 2008 y la solicitud de patente de EE. UU. núm. 12/351.807, presentada el 9 de enero de 2009, que reivindica el beneficio de prioridad de la solicitud provisional de patente de EE. UU. núm. 61/020.390, presentada el 10 de enero de 2008.

Campo de la invención

- 10 La presente invención se refiere a composiciones que tienen utilidad en numerosas aplicaciones, incluyendo aplicaciones enfriadoras y a métodos y sistemas que utilizan dichas composiciones. En particular, la presente invención se refiere a métodos para usar composiciones refrigerantes que contienen trans-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (1233zd(E)) en aplicaciones enfriadoras.

Antecedentes de la invención

- 15 Los fluidos a base de fluorocarbonos se usan extensamente en refrigeración, bomba de calor, climatización y aplicaciones enfriadoras. Los fluorocarbonos se usan para transferir calor desde un lugar no deseado a un lugar donde se desea el calor. Un fin de la refrigeración o los sistemas de climatización es retirar energía de una región fría. Un fin de una bomba de calor es añadir energía a una región caliente.

- 20 Las propiedades físicas del refrigerante tales como densidad, presión de vapor y calor de vaporización ayudan a determinar qué aplicación es mejor para el refrigerante. También debería considerarse la seguridad y el impacto medioambiental del refrigerante. Por ejemplo, se debería considerar la inflamabilidad, la potencial reducción de la capa de ozono (PRO) y el potencial calentamiento global (PCG).

- 25 Habitualmente se usan mezclas de refrigerantes para ajustar las propiedades físicas deseadas del sistema de refrigeración o de bomba de calor. Los enfriadores centrífugos, sin embargo, sólo pueden incluir refrigerantes puros o azeótropos puesto que se separarán mezclas no azeótropas en evaporadores de ebullición de mezclas disminuyendo el rendimiento del sistema.

- Un factor importante para considerar un nuevo refrigerante para uso en un enfriador es el COP (la relación entre la capacidad de enfriamiento en kW y la energía consumida por el enfriador total en kW). El COP permite la comparación eficaz de diferentes refrigerantes en un sistema enfriador. Cuanto mayor sea el COP, más eficaz será el sistema para convertir la energía en el enfriamiento deseado.

- 30 La patente de EE. UU. 2007/007488 describe el uso de fluoroalquenos en varios usos incluyendo como refrigerantes para calentamiento y enfriamiento.

Breve resumen de la invención

- Los aspectos de la presente invención se refieren a composiciones con utilidad en sistemas enfriadores y a métodos y sistemas que utilizan dichas composiciones.

- 35 La invención proporciona composiciones que contienen al menos trans1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (1233zd(E)). Las composiciones que contienen el compuesto 1233zd(E) son sustitutos medioambientalmente adecuados para los clorofluorocarbonos en aplicaciones de refrigeración tales como enfriadores.

Descripción detallada de la invención

- 40 Se descubrió que el 1233zd(E) (trans1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno) es particularmente útil como refrigerante en aplicaciones enfriadoras. Debido a la extremadamente corta vida atmosférica del 1233zd(E), la potencial reducción de la capa de ozono y el potencial calentamiento global de estas moléculas son significativamente más pequeños que los del refrigerante R-123 usado en la actualidad. Además, se descubrió que, de las escasas moléculas PRO disponibles en la actualidad, el 1233zd(E) presenta el COP más alto de todos los compuestos que no están previstos para su disminución gradual en el Protocolo de Montreal.

- 45 Se descubrió que el refrigerante 1233zd(E) tenía mejor rendimiento que el 1233zd(Z) isómero cis en aplicaciones enfriadoras. El 1233zd(E) presenta una capacidad mucho mayor, por lo tanto, se podía usar un sistema más pequeño para suministrar la misma capacidad que un 1233zd(Z) o los sistemas de R123. El COP del 1233zd(E) es ligeramente menor que el del 1233zd(Z) y va a la par con R123.

- 50 La composición útil en la presente invención comprende trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFC-1233zd(E)). Aunque se considera que las composiciones de la presente invención pueden incluir 1233zd(E) en cantidades ampliamente variables, generalmente las composiciones refrigerantes de la presente invención comprenden

1233zd(E), en una cantidad que es al menos aproximadamente 50% en peso y más en particular al menos aproximadamente 70% en peso, de la composición total. En muchas realizaciones, las composiciones de transferencia de calor de la presente invención comprenden 1233zd(E) 100%.

5 El 1233zd(E) usado en la presente invención debería usarse en una pureza suficientemente alta para evitar la introducción de influencias adversas en las propiedades de enfriamiento o de calentamiento del sistema.

10 Las composiciones de la presente invención pueden incluir otros componentes para el fin de mejorar o proporcionar cierta funcionalidad a la composición o en algunos casos reducir el coste de la composición. Por ejemplo, las composiciones de refrigerantes según la presente invención, especialmente las usadas en sistemas de compresión de vapor, incluyen un lubricante, generalmente en cantidades de aproximadamente 30 a aproximadamente 50 por ciento en peso de la composición. Además, las presentes composiciones también pueden incluir un compatibilizador, tal como propano y pentano, para el fin de ayudar en la compatibilidad y/o solubilidad del lubricante. Dichos compatibilizantes, incluyendo propano, butanos y pentanos, están presentes preferiblemente en cantidades de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5 por ciento en peso de la composición. También pueden añadirse combinaciones de tensioactivos y agentes solubilizantes a las presentes composiciones para ayudar a la solubilidad del aceite, como se describe en la patente de EE. UU. 6.516.837.

15 Pueden usarse lubricantes de refrigeración usados habitualmente tales como ésteres de poliol (los EPO) y polialquilenglicoles (los PAG), aceite de silicona, aceite de parafina, alquilbencenos (los AB) y poli(alfa-olefina) (PAO) que se usan en la maquinaria de refrigeración con refrigerantes de hidrofluorocarbono (HFC), con las composiciones de refrigerantes de la presente invención. También puede añadirse nitrometano como estabilizante.

20 Muchos sistemas de refrigeración existentes se adaptan en la actualidad para su uso en relación con refrigerantes existentes y se cree que las composiciones de la presente invención son adaptables para su uso en muchos de tales sistemas, con o sin modificación del sistema. En muchas aplicaciones, las composiciones de la presente invención pueden proporcionar una ventaja como un sustituto en los sistemas, que en la actualidad se basan en refrigerantes con una capacidad relativamente alta. Además, en las realizaciones en las que se desea usar una composición de refrigerante de menor capacidad de la presente invención, por razones de coste, por ejemplo, para reemplazar un refrigerante de mayor capacidad, tales realizaciones de las presentes composiciones proporcionan una ventaja potencial. Así, se prefiere en ciertas realizaciones usar composiciones de la presente invención, en particular composiciones que comprenden una proporción sustancial de, y en algunas realizaciones que consisten esencialmente en, 1233zd(E), como sustituto para refrigerantes existentes, tales como R-11 y R-123. En algunas aplicaciones, los refrigerantes de la presente invención permiten potencialmente el uso beneficioso de compresores de desplazamiento mayores, dando como resultado de ese modo una mejor eficacia energética que otros refrigerantes, tales como R-134a. Por lo tanto, las composiciones de refrigerantes que comprenden 1233zd(E), proporcionan la posibilidad de conseguir una ventaja competitiva sobre una base energética para aplicaciones de sustitución de refrigerante.

35 Se considera que las composiciones que comprenden 1233zd(E) también presentan ventaja (en sistemas originales o cuando se usan como un sustituto para refrigerantes tales como R-12 y R-500), en enfriadores usados típicamente junto con sistemas de climatización comerciales.

No hay necesidad de un supresor de la inflamabilidad puesto que el 1233zd(E) no es inflamable. Además, se podría añadir 1233zd(E) como supresor de la inflamabilidad a los enfriadores que usan refrigerantes inflamables.

40 Los presentes métodos, sistemas y composiciones son así adaptables para su uso en relación con sistemas y dispositivos de climatización de automóviles, sistemas y dispositivos de refrigeración comerciales, enfriadores, refrigeradores y congeladores residenciales, sistemas generales de climatización, bombas de calor y similares.

45 Así, las composiciones se usan en numerosos métodos y sistemas, incluyendo en fluidos de transferencia de calor en métodos y sistemas para transferir calor, tales como refrigerantes usados en sistemas de refrigeración, climatización y bomba de calor.

50 Por ejemplo, los métodos de transferencia de calor comprenden, en general, proporcionar una composición de la presente invención y causar que se transfiera calor a, o desde, la composición que cambia la fase de la composición. Por ejemplo, los métodos presentes proporcionan enfriamiento por absorción de calor de un fluido o artículo, preferiblemente por evaporación de la presente composición de refrigerante en la proximidad del cuerpo o fluido que se tiene que enfriar para producir vapor que comprende la presente composición. Preferiblemente, los métodos incluyen la etapa adicional de comprimir el vapor refrigerante, normalmente con un compresor o equipo similar para producir vapor de la presente composición a una presión relativamente elevada. Generalmente, la etapa de comprimir el vapor da como resultado la adición de calor al vapor, produciendo un incremento en la temperatura del vapor a presión relativamente alta. Preferiblemente, los métodos presentes incluyen retirar de este vapor a alta presión, a temperatura relativamente alta, al menos una porción del calor añadido por las etapas de evaporación y compresión. La etapa de eliminación de calor incluye preferiblemente condensar el vapor a alta presión, a alta temperatura, mientras el vapor está en un estado de relativamente alta presión para producir un líquido a presión relativamente alta que comprende una composición de la presente invención. Este líquido a presión relativamente

alta experimenta entonces preferiblemente una reducción isoentálpica de manera nominal en la presión para producir un líquido a baja presión, a temperatura relativamente baja. En estas realizaciones, es este líquido refrigerante de temperatura reducida el que se vaporiza después por calor transferido desde el cuerpo o el fluido que se tiene que enfriar.

5 En otra realización del procedimiento de la invención, pueden usarse las composiciones de la invención en un método para producir calor que comprende condensar un refrigerante que comprende las composiciones en la proximidad de un líquido o cuerpo que se tiene que calentar. Tales métodos, como se mencionó anteriormente, son con frecuencia ciclos inversos al ciclo de refrigeración descrito anteriormente.

10 Para los fines de la invención, por enfriadores centrífugos se quiere decir equipo de refrigeración que usa compresión centrífuga para convertir el gas refrigerante de presión baja en alta. Puede realizarse compresión en una sola fase o en múltiples fases. Preferiblemente, la operación multifase del procedimiento comprende de aproximadamente dos a aproximadamente cinco, más preferiblemente aproximadamente dos a aproximadamente cuatro y lo más preferiblemente aproximadamente dos a aproximadamente tres fases de compresión. El número preciso de fases depende de la aplicación y puede determinarse sin experimentación excesiva.

15 Las composiciones de 1233zd(E) de la invención pueden usarse en un método para producir refrigeración que comprende condensar un refrigerante y después evaporar el refrigerante en la proximidad de un cuerpo que se tiene que enfriar. Alternativamente, las composiciones de 1233zd(E) de la invención pueden usarse en un método para producir calor que comprende condensar un refrigerante en la proximidad de un cuerpo que se tiene que calentar y después evaporar el refrigerante.

20 En otra realización más, las composiciones de 1233zd(E) de la invención pueden usarse en un método para producir refrigeración usando un enfriador centrífugo que comprende comprimir el compuesto o la mezcla de la invención por compresión centrífuga y evaporar el refrigerante en la proximidad de un cuerpo que se tiene que enfriar.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para el fin de ilustrar la presente invención, pero sin limitar el alcance de la misma.

25 Ejemplo 1

La presión de vapor de 1233zd(E) se midió mediante un transductor de presión calentado MKS.

Temp., °C	PV, kPa (psia)
-10,06	29,75 (4,33)
-0,05	47,4 (6,9)
9,93	72,49 (10,55)
19,93	106,16 (15,45)
29,86	151,57 (22,06)
39,78	140,65 (20,47)
49,85	281,16 (40,92)
59,78	381,3 (55,5)
69,77	500,55 (72,85)
79,69	639,14 (93,02)

La densidad del líquido de 1233zd(E) se midió usando un densitómetro de tubo vibrador.

ES 2 645 091 T3

Temp., °C	Dens., kg/m ³
-17,49	1.360,3
-29,45	1.383,98
-29,81	1.384,70
-25,08	1.371,38
-22,03	1.367,40
-19,59	1.362,51
-9,79	1.341,34
-1,99	1.323,65
0,02	1.319,65
10,11	1.296,48
17,01	1.280,22
18,83	1.276,01
20,06	1.276,37

Ejemplo 2

El fluido de elección para enfriadores centrífugos fue 2,2-dicloro-1,1,1-trifluoroetano (R123). Debido al potencial de reducción de la capa de ozono, el R123 está prohibido en la actualidad en el Protocolo de Montreal. Es importante mantener el alto coeficiente de rendimiento (COP) cuando se encuentra un fluido de sustitución para R123. Un enfriador de una sola fase consiste en un compresor que presuriza un gas a baja presión y lo suministra al evaporador. El fluido a alta presión se condensa después a una temperatura relativamente alta, para este caso el condensador se mantiene a 40°C. Se hace pasar después el fluido condensado por un dispositivo de expansión que disminuye tanto la temperatura como la presión del fluido y se introduce en el evaporador; en este caso el evaporador se mantiene a 2 °C. El gas a baja presión, frío, se usa entonces para transferir calor lejos del cuerpo que requiere enfriamiento por evaporación del fluido en el evaporador. El rendimiento termodinámico de un refrigerante puede calcularse usando técnicas de análisis de ciclos refrigerantes clásicos descritos en textos termodinámicos tales como R. C. Downing, Fluorocarbon Refrigerants Handbook, Capítulo 3, Prentice-Hall. 1988. El COP de un único compresor enfriador se determinó a una temperatura del condensador de 2 °C, temperatura del evaporador de 40 °C y una eficacia del compresor de 0,75. Los COP de R123, 1233zd(Z) y 1233zd(E) en un sistema de compresor único se proporcionan en la siguiente tabla. Este ejemplo demuestra que el COP de R123 puede mantenerse cuando se usan 1233zd(E) y 1233zd(Z). Sorprendentemente, también se ha demostrado que para el sistema del mismo tamaño el 1233zd(E) tiene una capacidad mucho mayor que el R123.

Compresor único

Fluido	Cap. kJ/m ³	COP
R123	346,9	4,75
1233zd(E)	471,8	4,73
1233zd(Z)	223,1	4,82

Ejemplo 3

5 Para aumentar la eficacia de un enfriador una práctica común es usar múltiples compresores con un intercambiador de calor interno. Este sistema es muy similar al descrito en el ejemplo 1 con la excepción de que una porción del fluido que sale del condensador se usa para enfriar la corriente que sale del compresor a una presión intermedia. Después se comprime la corriente recombina

10 Después se comprime la corriente recombina a la alta presión deseada y se introduce en el condensador. El rendimiento termodinámico de un refrigerante puede calcularse usando técnicas de análisis de ciclos refrigerantes clásicos descritos en textos termodinámicos tales como R. C. Downing, Fluorocarbon Refrigerants Handbook, Capítulo 3, Prentice-Hall. 1988. El COP de un enfriador de doble compresor se determinó a una temperatura del condensador de 2 °C, temperatura del evaporador de 40 °C, los dos compresores tenían una eficacia de 0,75 y una temperatura próxima a 5 °C fuera del intercambiador de calor. Los COP del R123, 1233zd(Z) y 1233zd(E) en un sistema de doble compresor se proporcionan en la siguiente tabla. Sorprendentemente, también se ha demostrado que para el sistema del mismo tamaño el 1233zd(E) tiene una capacidad mucho mayor que el R123.

Compresor doble

Fluido	Cap. kJ/m ³	COP
R123	385,1	4,96
1233zd(E)	525,1	4,94
1233zd(Z)	245,1	5,00

15

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir refrigeración que comprende comprimir una composición de refrigerante que comprende trans-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (1233zd(E)), en el que dicha compresión tiene lugar en un sistema enfriador centrífugo.
- 5 2. El método según la reivindicación 1, en el que el COP está entre 4,7 y 4,96.
3. El método según la reivindicación 1, en el que la composición de refrigerante comprende al menos el 50 % en peso de 1233zd(E) basado en el peso total de la composición.
4. El método según la reivindicación 1, en el que la composición de refrigerante comprende al menos el 70 % en peso de 1233zd(E) basado en el peso total de la composición.
- 10 5. El método según la reivindicación 1, en el que dicha composición de refrigerante comprende una hidrofluoroolefina que consiste esencialmente en 1233zd, en el que una mayoría de dicho 1233zd es 1233zd(E).
6. El método según la reivindicación 5, en el que dicho 1233zd consiste en 1233zd(E) y 1233zd(Z) en una relación de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 99:1.
7. El método según la reivindicación 6, en el que dicha relación es aproximadamente 4:1 a aproximadamente 19:1.
- 15 8. Un método para producir refrigeración que comprende comprimir un refrigerante que comprende al menos el 50 % en peso de 1233zd(E) en un enfriador y evaporar después el refrigerante en la proximidad de un cuerpo que se tiene que enfriar.
9. El método según la reivindicación 8, en el que dicho refrigerante consiste esencialmente en 1233zd(E).
10. Un sistema enfriador centrífugo que comprende:
 - 20 a. un compresor centrífugo y
 - b. un refrigerante que comprende 1233zd(E), en el que dicho refrigerante se dispone en dicho compresor centrífugo.