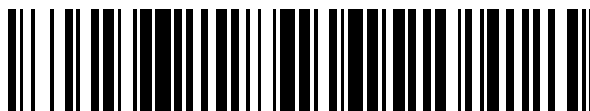


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 794 550**

51 Int. Cl.:

C07C 11/10 (2006.01)

C07C 11/107 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.03.2016** **PCT/FR2016/050577**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.09.2016** **WO16146940**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.03.2016** **E 16713552 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.04.2020** **EP 3271316**

54 Título: **Estabilización del 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno**

30 Prioridad:

18.03.2015 FR 1552222

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

18.11.2020

73 Titular/es:

ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR

72 Inventor/es:

RACHED, WISSAM;
GUERIN, SOPHIE y
KINDLER, PASCALE

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 794 550 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

Estabilización del 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a compuestos que permiten estabilizar el 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y, más precisamente, limitar o impedir la isomerización de la forma trans en forma cis. La invención se refiere también a la utilización de tales estabilizantes en aplicaciones de transferencia de calor.

Antecedentes técnicos

- 10 El trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233zdE) es un producto que presenta un bajo potencial de calentamiento climático (GWP, por sus siglas en inglés). Posee propiedades termodinámicas y termofísicas muy favorables para su uso como fluido de transferencia de calor en aplicaciones de enfriamiento, de climatización, de producción de electricidad (en especial por medio de ciclos orgánicos de Rankine) y de bombas de calor a alta temperatura.

- 15 El HCFO-1233zdE presenta una inestabilidad que se manifiesta sobre todo a temperatura relativamente elevada. Esta inestabilidad consiste en una isomerización de una fracción de la carga inicial que conduce a la formación de cis-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233zdZ).

Ahora bien, el HCFO-1233zdZ es un producto menos volátil que el HCFO-1233zdE. La temperatura de ebullición es del orden de 40 °C para el isómero Z y del orden de 18,3 °C para el isómero E. Esta diferencia implica un cambio de las propiedades termodinámicas y termofísicas del producto en las instalaciones, y una pérdida de rendimiento, cuando se produce la isomerización.

- 20 El documento de la patente WO 2009/003165 describe los riesgos de degradación de las hidrofluoroolefinas y de las hidroclorofluoroolefinas, así como estabilizantes que permiten luchar contra esta degradación. Estos estabilizantes comprenden compuestos que retienen los radicales libres, compuestos que bloquean los ácidos, compuestos que bloquean el oxígeno e inhibidores de polimerización. En particular se citan los siguientes: 1,2-epoxibutano, glicidilmetiléter, óxido de d-limoneno, 1,2-epoximetilpropano, nitrometano, alfa-metilestireno, isopreno, fenol, hidroquinonas e hidracina.

El documento de la patente de Estados Unidos US 7.795.480 describe un procedimiento de fabricación del 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf). Se menciona un fenómeno de polimerización del compuesto (pero no un fenómeno de isomerización). Los estabilizantes propuestos son el p-tap(4-ter-amilfenol), la metoxihidroquinona, el 4-metoxifenol, la trietilamina, la di-isopropilamina, el hidroxianisol butilado y el timol.

- 30 El documento de la patente de Estados Unidos US 8.217.208 describe el fenómeno de isomerización del HFO-1233zdE bajo efecto de la temperatura, pero no menciona estabilizantes que permitan limitar esta isomerización.

- 35 El documento de la patente de Estados Unidos US 2012/0226081 describe los riesgos de degradación de las hidrocloroolefinas y de los hidrocloroalcanos, y propone un conjunto de estabilizantes posibles: el alfa-metilestireno, el alfa-pinenóxido, el beta-pinenóxido, el 1,2-epoxibutano, el 1,2-hexadeceno-óxido, y compuestos que atrapan el oxígeno como la dietilhidroxilamina, la hidroquinona, la metiletilcetoxima y el p-metoxifenol.

El documento de la patente de Estados Unidos US 2015/0034523 describe los riesgos de degradación de las hidrocloroolefinas y propone dos familias de estabilizantes, a saber, las morfolinas o los trialquilfosfatos.

- 40 La casi totalidad de los estabilizantes propuestos en el estado de la técnica son productos sólidos, o productos líquidos que tienen una temperatura de ebullición elevada. Por ejemplo, la temperatura de ebullición del alfa-metilestireno es de 165 °C, la temperatura de ebullición del limoneno-óxido es superior a 200 °C, etc.

El isopreno, mencionado en el documento de la patente WO 2009/003165, es, en si mismo, un producto inestable, que generalmente se debe combinar con un compuesto tal como el 4-ter-butilpirocatecol para evitar su polimerización.

El documento de la patente WO 2014/158663 describe métodos de purificación y estabilización de las hidrofluoroolefinas e hidroclorofluoroolefinas.

- 45 El documento de la patente de Estados Unidos US 2013/004435 divulga una composición azeotrópica de trans-1233zd y ciclopenteno.

- 50 Las características descritas previamente hacen que los estabilizantes sean inadecuados para ciertas aplicaciones en las cuales se puede emplear el HCFO-1233zdE. En particular, es el caso de las aplicaciones que emplean evaporadores inundados (en especial, con compresores sin aceite de lubricación). En tales aplicaciones, los estabilizantes del estado de la técnica actual, de temperatura de ebullición elevada, son ineficaces, ya que se concentran en el evaporador y no migran con el fluido de transferencia de calor al condensador.

Por lo tanto, existe la necesidad de proporcionar estabilizantes que permitan limitar o impedir la isomerización del HCFO-1233zdE en HCFO-1233zdZ, en especial en sistemas de compresión de vapor tales como sistemas de climatización, de refrigeración, de bomba de calor y de ciclo orgánico de Rankine, y muy particularmente aquellos sistemas que tienen un evaporador inundado.

5 Resumen de la invención

La invención se refiere, en primer lugar, a la utilización de un compuesto de tipo alqueno que tiene de 3 a 6 átomos de carbono y que tiene un solo doble enlace, para limitar o impedir la isomerización del trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno en cis-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno.

Según un modo de realización, el compuesto de tipo alqueno es un buteno o un penteno.

10 Según un modo de realización, el compuesto alqueno presenta:

- una temperatura de ebullición inferior o igual a 100 °C, preferiblemente inferior o igual a 75 °C y, de manera más particularmente preferida, inferior o igual a 50 °C; y/o
- una temperatura de solidificación inferior o igual a 0°C, preferiblemente inferior o igual a -25 °C y, de manera más particularmente preferida, inferior o igual a -50 °C.

15 Según un modo de realización el compuesto alqueno es el 2-metil-but-2-eno.

Según un modo de realización el compuesto alqueno es el 3-metil-but-1-eno.

La invención tiene también por objeto una composición que comprende 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y un compuesto alqueno que tiene de 3 a 6 átomos de carbono, de cadena lineal o ramificada y que tiene un solo doble enlace.

Según un modo de realización, el compuesto alqueno es un buteno o un penteno.

20 Según un modo de realización, el compuesto alqueno presenta:

- una temperatura de ebullición inferior o igual a 100 °C, preferiblemente inferior o igual a 75 °C y, de manera más particularmente preferida, inferior o igual a 50 °C; y/o
- una temperatura de solidificación inferior o igual a 0°C, preferiblemente inferior o igual a -25 °C y, de manera más particularmente preferida, inferior o igual a -50 °C.

25 Según un modo de realización el compuesto alqueno es el 2-metil-but-2-eno.

Según un modo de realización el compuesto alqueno es el 3-metil-but-1-eno.

Según un modo de realización, la composición comprende de 0,01 a 5 %, preferiblemente de 0,1 a 2 % y más particularmente de 0,2 a 1 %, en masa, de compuesto alqueno.

30 Según un modo de realización, el 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno está en forma trans en una proporción másica superior o igual a 90 %, preferiblemente superior o igual a 95 %, de manera más particularmente preferida superior o igual a 98 %, de forma todavía más particularmente preferida superior o igual a 99 % e idealmente superior o igual a 99,5 %, incluso superior a 99,9 %.

35 Según un modo de realización, la composición comprende además uno o varios compuestos de transferencia de calor diferentes del 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y/o uno o varios aditivos escogidos entre estabilizantes diferentes del compuesto alqueno, lubricantes, tensioactivos, agentes trazadores, agentes fluorescentes, agentes odorantes, agentes de solubilización y sus mezclas.

La invención tiene, asimismo, por objeto la utilización de la composición anterior como fluido de transferencia de calor en un sistema de compresión de vapor.

Según un modo de realización, el sistema de compresión de vapor es:

- 40
- un sistema de climatización; o
 - un sistema de refrigeración; o
 - un sistema de congelación; o
 - un sistema de bomba de calor.

45 Según un modo de realización, la utilización anterior es una utilización como fluido de transferencia de calor en un motor térmico.

Según un modo de realización, el fluido de transferencia de calor está a una temperatura superior o igual a 100 °C, preferiblemente superior o igual a 140 °C, de forma más particularmente preferida superior o igual a 180 °C, durante al menos una fracción del período que dure su utilización.

Según un modo de realización, el fluido de transferencia de calor se evapora en un evaporador inundado.

- 5 La invención tiene también por objeto una instalación de transferencia de calor que comprende un circuito que contiene la composición previamente descrita como fluido de transferencia de calor.

Según un modo de realización, la instalación se escoge entre las instalaciones móviles o estacionarias de calentamiento mediante bomba de calor, de climatización, de refrigeración, de congelación y los motores térmicos.

Según un modo de realización, la instalación comprende un evaporador inundado.

- 10 La invención tiene también por objeto un procedimiento de calentamiento o de enfriamiento de un fluido o de un cuerpo por medio de un sistema de compresión de vapor que contiene un fluido de transferencia de calor, comprendiendo dicho procedimiento, de manera sucesiva, la evaporación del fluido de transferencia de calor, la compresión del fluido de transferencia de calor, la condensación del fluido de calor y la expansión del fluido de transferencia de calor, en el cual el fluido de transferencia de calor es la composición previamente descrita.

- 15 La invención tiene también por objeto un procedimiento de producción de electricidad por medio de un motor térmico, que comprende, de manera sucesiva, la evaporación del fluido de transferencia de calor, la expansión del fluido de transferencia de calor en una turbina que permite generar electricidad, la condensación del fluido de calor y la compresión del fluido de transferencia de calor, en el cual el fluido de transferencia de calor es la composición descrita previamente.

- 20 La presente invención permite superar los inconvenientes del estado de la técnica. Más particularmente, proporciona estabilizantes que permiten limitar o impedir la isomerización del HCFO-1233zdE en HCFO-1233zdZ, en especial en sistemas de compresión de vapor tales como sistemas de climatización, de refrigeración, de bomba de calor y de motor térmico y, muy particularmente, en los sistemas que tienen un evaporador inundado.

Descripción de modos de realización de la invención

- 25 A continuación, se describe la invención con más detalle y de forma no limitadora en la descripción que sigue.

Salvo mención en contrario, en toda la solicitud las proporciones indicadas de los compuestos se dan en porcentajes en masa.

- 30 La invención se basa en el descubrimiento de que los compuestos alquenos que tienen de 3 a 6 átomos de carbono y un solo doble enlace permiten estabilizar el HCFO-1233zdE, es decir, limitar o impedir su isomerización en HCFO-1233zdZ, es especial a temperaturas elevadas.

Por tanto, los compuestos estabilizantes de la invención son el propeno, los butenos, los pentenos y los hexenos. Se prefieren los butenos y los pentenos. Incluso, los pentenos son particularmente preferidos.

Los compuestos estabilizantes de la invención pueden ser de cadena lineal o ramificada y, preferiblemente, ramificada.

- 35 Preferiblemente, presentan una temperatura de ebullición inferior o igual a 100 °C, preferiblemente incluso inferior o igual a 75 °C y, de manera más particularmente preferida, inferior o igual a 50 °C.

Por "temperatura de ebullición" se entiende la temperatura de ebullición a una presión de 101,325 kPa, tal como se determina según la norma NF EN 378-1 de abril de 2008.

También preferiblemente, presentan una temperatura de solidificación inferior o igual a 0 °C, preferiblemente inferior o igual a -25 °C y de manera más particularmente preferida inferior o igual a -50 °C.

- 40 La temperatura de solidificación se determina según el Ensayo nº 102: Punto de fusión / Intervalo de fusión (Líneas directrices de la OCDE para los ensayos de productos químicos, sección 1, Ediciones de la OCDE, París 1995, disponible en la dirección <http://dx.doi.org/10.1787/9789264069534-fr>).

En especial, los compuestos estabilizantes de la invención son los siguientes:

- but-1-eno;
- 45 - cis-but-2-eno;
- trans-but-2-eno;
- 2-metilprop-1-eno;

- pent-1-eno;
- cis-pent-2-eno;
- trans-pent-2-eno;
- 2-metilbut-1-eno;
- 5 - 2-metilbut-2-eno; y
- 3-metilbut-1-eno.

Entre los compuestos preferidos, se cuenta en especial el 2-metil-but-2-eno, de fórmula $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$ (temperatura de ebullición de aproximadamente 39 °C); y el 3-metil-but-1-eno, de fórmula $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ (temperatura de ebullición de aproximadamente 25 °C).

10 También se pueden utilizar dos o más de dos de los compuestos anteriores, combinados.

Los compuestos estabilizantes según la invención se utilizan así de manera ventajosa en asociación con HCFO-1233zd, y más particularmente con HCFO-1233zdE, en aplicaciones de transferencia de calor.

De este modo, la invención propone una composición, en especial útil para las aplicaciones de transferencia de calor, que comprende al menos HCFO-1233zd y un compuesto estabilizante descrito previamente.

15 La proporción másica de los compuestos estabilizantes anteriores en la composición puede ser, en especial: de 0,01 a 0,05 %; o de 0,05 a 0,1 %; o de 0,1 % a 0,2 %; o de 0,2 a 0,3 %; o de 0,3 a 0,4 %; o de 0,4 a 0,5 %; o de 0,5 a 0,6 %; o de 0,6 a 0,7 %; o de 0,7 a 0,8 %; o de 0,8 a 0,9 %; o de 0,9 a 1 %; o de 1 a 1,2 %; o de 1,2 a 1,5 %; o de 1,5 a 2 %; o de 2 a 3 %; o de 3 a 4 %; o de 4 a 5 %.

20 La composición puede comprender HCFO-1233zdE y eventualmente HCFO-1233zdZ. De manera ventajosa, la proporción de HCFO-1233zdE, respecto del total de HCFO-1233zd, es superior o igual a 90 %, o a 91 %, o a 92 %, o a 93 %, o a 94 %, o a 95 %, o a 96 %, o a 97 %, o a 98 %, o a 99 %, o a 99,1 %, o a 99,2 %, o a 99,3 %, o a 99,4 %, o a 99,5 %, o a 99,6 %, o a 99,7 %, o a 99,8 %, o a 99,9 %, o a 99,91 %, o a 99,92 %, o a 99,93 %, o a 99,94 %, o a 99,95 %, o a 99,96 %, o a 99,97 %, o a 99,98 %, o a 99,99 %.

25 La presencia del compuesto estabilizante permite limitar o impedir un aumento de la proporción de HCFO-1233zdZ en la composición a lo largo del tiempo y/o en caso de aplicación de temperaturas relativamente elevadas.

La composición de la invención puede contener también aditivos diversos. En el caso de que se trate de una composición de transferencia de calor, los aditivos se pueden escoger, en especial, entre lubricantes, nanopartículas, estabilizantes (diferentes de los compuestos estabilizantes de la invención), tensioactivos, agentes trazadores, agentes fluorescentes, agentes odorantes y agentes de solubilización.

30 El o los estabilizantes, cuando están presentes, representan, preferiblemente, al menos 5 % en masa en la composición de transferencia de calor. Entre los estabilizantes, se pueden citar en especial el nitrometano, el ácido ascórbico, el ácido tereftálico, los azoles tales como el tolutriazol o el benzotriazol, los compuestos fenólicos tales como el tocoferol, la hidroquinona, la t-butil-hidroquinona, el 2,6-di-ter-butil-4-metilfenol, los epóxidos (alquilo eventualmente fluorados o perfluorados o alquénico o aromático) tales como los compuestos n-butilglicidiléter, hexanodiolglicidiléter, alilglicidiléter, butilfenilglicidiléter, los fosfitos, los fosfonatos, los tioles y las lactonas.

35 Como lubricantes se pueden utilizar, en especial, aceites de origen mineral, aceites de silicona, parafinas de origen natural, naftenos, parafinas sintéticas, alquilbencenos, poli-alfaolefinas, polialquenglicoles, poliolésteres y/o poliviniléteres.

40 Según un modo de realización ventajoso de la invención, la composición de la invención no tiene, sin embargo, lubricante.

Como nanopartículas se pueden utilizar en especial nanopartículas de carbono, óxidos metálicos (cobre, aluminio), TiO_2 , Al_2O_3 , MoS_2 ,...

45 Como agentes trazadores (que se pueden detectar) se pueden citar los hidrofluorocarburos deuterados o no deuterados, los hidrocarburos deuterados, los perfluorocarburos, los fluoroéteres, los compuestos bromados, los compuestos yodados, los alcoholes, los aldehídos, las cetonas, el protóxido de nitrógeno y las combinaciones de los compuestos anteriores. El agente trazador es diferente del o de los compuestos de transferencia de calor que componen el fluido de transferencia de calor.

Como agentes de solubilización, se pueden citar los hidrocarburos, el dimetiléter, los polioxialquilenéteres, las amidas, las cetonas, los nitrilos, los clorocarburos, los ésteres, las lactonas, los ariléteres, los fluoroéteres y los 1,1,1-

trifluoroalcanos. El agente de solubilización es diferente del o de los compuestos de transferencia de calor que componen el fluido de transferencia de calor.

Como agentes fluorescentes se pueden citar las naftalimidias, los perilenos, las cumarinas, los antracenos, los fenantracenos, los xantenos, los tioxantenos, los naftoxantenos, las fluoresceínas y los derivados y combinaciones de los compuestos anteriores.

Como agentes odorantes, se pueden citar los alquilacrilatos, los alilacrilatos, los ácidos acrílicos, los acrilésteres, los alquiléteres, los alquilésteres, las alcinas, los aldehídos, los tioles, los tioéteres, los disulfuros, los alilisotiocianatos, los ácidos alcanóicos, las aminas, los norbornenos, los derivados de norbornenos, el ciclohexeno, los compuestos aromáticos heterocíclicos, el ascaridol, el o-metoxi(metil)-fenol y las combinaciones de estos compuestos.

La composición según la invención puede comprender también al menos otro compuesto de transferencia de calor, además del HCFO-1233zd. Tal otro compuesto de transferencia de calor opcional puede ser en especial un compuesto hidrocarburo, éter, hidrofluoroéter, hidrofluorocarburo, hidroclorofluorocarburo, hidrofluoroolefina, hidrocloroolefina o hidroclorofluoroolefina.

Como ejemplo, dicho otro compuesto de transferencia de calor se puede escoger entre el 1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno (HFO-1336mmz, isómero E o Z), el 3,3,4,4,4-pentafluorobut-1-eno (HFO-1345fz), el 2,4,4,4-tetrafluorobut-1-eno (HFO-1354mfy), el 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa), el 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf), el 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze), el difluorometano (HFC-32), el 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a), el 1,1,2,2-tetrafluoroetano (HFC-134), el 1,1-difluoroetano (HFC-152a), el pentafluoroetano (HFC-125), el 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (HFC-365mfc), el metoxinonafluorobutano (HFE7100), el butano (HC-600), el 2-metilbutano (HC-601a), el pentano (HC-601), el etiléter, el acetato de metilo y las combinaciones de estos compuestos.

En la composición de la invención, el HCFO-1233zd puede representar, en especial, de 1 a 5 % de la composición; o de 5 a 10 % de la composición; o de 10 a 15 % de la composición; o de 15 a 20 % de la composición; o de 20 a 25 % de la composición; o de 25 a 30 % de la composición; o de 30 a 35 % de la composición; o de 35 a 40 % de la composición; o de 40 a 45 % de la composición; o de 45 a 50 % de la composición; o de 50 a 55 % de la composición; o de 55 a 60 % de la composición; o de 60 a 65 % de la composición; o de 65 a 70 % de la composición o de 70 a 75 % de la composición; o de 75 a 80 % de la composición; o de 80 a 85 % de la composición; o de 85 a 90 % de la composición; o de 90 a 95 % de la composición; o de 95 a 99 % de la composición; o de 99 a 99,5 % de la composición; o de 99,5 a 99,9 % de la composición; o más de 99,9 % de la composición. El contenido en HCFO-1233zd puede también variar en varios de los intervalos previamente indicados: por ejemplo, de 50 a 55 % y de 55 a 60 %, es decir, de 50 a 60 %, etc.

La composición de la invención se puede utilizar en un procedimiento de transferencia de calor.

El procedimiento de transferencia de calor según la invención se basa en la utilización de una instalación que comprende un sistema de compresión de vapor que contiene la composición de la invención como fluido de transferencia de calor. El procedimiento de transferencia de calor puede ser un procedimiento de calentamiento o de enfriamiento de un fluido o de un cuerpo.

La composición de la invención puede también utilizarse en un procedimiento de producción de trabajo mecánico o de electricidad, en especial según un ciclo de Rankine.

Para las aplicaciones de calentamiento o de enfriamiento, el sistema de compresión de vapor comprende al menos un evaporador, un compresor, un condensador y un expansor, así como líneas de transporte de fluido de transferencia de calor entre estos elementos. El evaporador y el condensador comprenden un intercambiador de calor que permite un intercambio de calor entre el fluido de transferencia de calor y otro fluido o cuerpo.

Como compresor se puede utilizar en especial un compresor centrífugo de una o varias etapas o un mini-compresor centrífugo. Los compresores rotativos, espirales, de pistón o de husillo también se pueden utilizar. El compresor puede estar impulsado por un motor eléctrico o por una turbina de gas (por ejemplo, alimentada por los gases de escape de un vehículo, para las aplicaciones móviles) o por engranajes.

El sistema de compresión de vapor funciona entonces según un ciclo clásico de compresión de vapor. El ciclo comprende el cambio de estado del fluido de transferencia de calor de una fase líquida (o difásica líquido/vapor) hacia una fase de vapor hasta una presión relativamente elevada, el cambio de estado (condensación) del fluido de transferencia de calor de la fase de vapor hacia la fase líquida a una presión relativamente elevada y la reducción de la presión para volver a empezar el ciclo.

Eventualmente, la instalación puede comprender también al menos un circuito de fluido térmico utilizado para transmitir el calor (con o sin cambio de estado) entre el circuito de fluido de transferencia de calor y el fluido o cuerpo a calentar o a enfriar.

Eventualmente, la instalación puede comprender también dos sistemas de compresión de vapor (o más), que contienen fluidos de transferencia de calor idénticos o distintos. Por ejemplo, los sistemas de compresión de vapor pueden estar acoplados entre ellos.

- 5 Los procedimientos e instalaciones de enfriamiento según la invención comprenden los procedimientos e instalaciones de climatización (con instalaciones móviles, por ejemplo, en vehículos, o estacionarias), de refrigeración (con instalaciones móviles por ejemplo en depósitos, o estacionarias) y de congelación o criogenia.

Las instalaciones de calentamiento según la invención comprenden las bombas de calor.

- 10 Para las aplicaciones de producción de trabajo mecánico o de electricidad, la instalación es un motor térmico, que comprende al menos un evaporador, una turbina, un condensador y una bomba, así como líneas de transporte de fluidos de transferencia de calor entre estos elementos. La instalación puede entonces funcionar según un ciclo de Rankine.

Es posible utilizar cualquier tipo de intercambiador de calor para la puesta en práctica de los fluidos de transferencia de calor según la invención y, en especial, intercambiadores de calor en equicorriente o, preferiblemente, intercambiadores de calor en contracorriente.

- 15 En particular, el evaporador utilizado en el marco de la invención puede ser un evaporador de sobrecalentamiento o un evaporador inundado. En un evaporador de sobrecalentamiento, todo el fluido de transferencia de calor se evapora a la salida del evaporador y la fase de vapor está sobrecalentada.

En un evaporador inundado, el fluido de transferencia de calor en forma líquida no se evapora completamente. Un evaporador inundado tiene un separador de fase líquida y fase vapor.

- 20 La invención es particularmente útil cuando se usa un evaporador tal. En efecto, los estabilizantes del estado de la técnica de temperatura de ebullición elevada son ineficaces cuando se emplea tal evaporador, ya que se concentran en el evaporador y no migran con el fluido de transferencia de calor al condensador.

- 25 La invención es también particularmente útil cuando existe una temperatura elevada en al menos un punto del circuito de fluido, y más particularmente una temperatura superior o igual a 100 °C, o a 110 °C, o a 120 °C, o a 130 °C, o a 140 °C, o a 150 °C, o a 160 °C, o a 170 °C, o a 180 °C, o a 190 °C o a 200 °C. En efecto, es en estas condiciones cuando el HCFO-1233zdE es más susceptible de convertirse en HCFO-1233zdZ.

En particular, en los aparatos de climatización, la temperatura general de funcionamiento es inferior a 100 °C; pero puntos calientes en la salida del compresor pueden alcanzar temperaturas superiores a 100 °C, que afectan al fluido de transferencia de calor en una baja proporción de su período de circulación completo (por ejemplo, menos del 1 %).

- 30 En las bombas de calor, la temperatura de condensación puede alcanzar aproximadamente 140 °C. En este caso, el fluido de transferencia de calor puede estar a una temperatura de aproximadamente 140 °C en una proporción importante de su período de circulación completo (por ejemplo, aproximadamente durante 50 % de dicho período). Además, se pueden constatar asimismo puntos calientes entre 150 y 200 °C a la salida del compresor. El impacto de un período de estancia largo a temperaturas superiores a 100 °C y la existencia de puntos a temperaturas que se pueden acercar a 200 °C hacen que se necesite por tanto un estabilizante.

También preferiblemente, en la instalación según la invención, la temperatura de la composición utilizada como fluido de transferencia de calor permanece superior a la temperatura de solidificación del compuesto estabilizante, con el fin de evitar cualquier depósito de materia sólida en el circuito.

- 40 La composición según la invención puede también ser útil como agente de expansión, agente de propulsión (por ejemplo, para un aerosol), agente de limpieza o disolvente, gas dieléctrico, además de por su uso como fluido de transferencia de calor.

- 45 Como agente de propulsión, la composición según la invención se puede utilizar ella sola o combinada con agentes de propulsión conocidos. El agente de propulsión comprende, preferiblemente consiste en, una composición según la invención. La sustancia activa que se debe proyectar se puede mezclar con el agente de propulsión y compuestos inertes, disolventes u otros aditivos, para formar una composición a proyectar. Preferiblemente, la composición a proyectar es un aerosol.

Como agente de expansión, la composición según la invención puede estar comprendida en una composición de expansión, que comprende preferiblemente uno o varios otros compuestos capaces de reaccionar y de formar una espuma o estructura celular en condiciones apropiadas, como es conocido por los expertos en la técnica.

- 50 En particular, la invención propone un procedimiento de preparación de un producto termoplástico expandido que comprende en primer lugar la preparación de una composición polimérica de expansión. De manera típica, la composición polimérica de expansión se prepara plastificando una resina polimérica y mezclándola con los compuestos de una composición de agente de expansión a una presión inicial. La plastificación de la resina polimérica

se puede efectuar bajo el efecto del calor, calentando la resina polimérica para ablandarla suficientemente como para mezclar una composición de agente de expansión. Generalmente, la temperatura de plastificación está cerca de la temperatura de transición vítrea o de la temperatura de fusión para los polímeros cristalinos.

- 5 Otras utilizaciones de la composición según la invención comprenden las utilizaciones como disolvente, agente de limpieza u otros. Se pueden citar, por ejemplo, el desengrasado mediante vapor, la limpieza de precisión, la limpieza de circuitos electrónicos, la limpieza en seco, la limpieza abrasiva, los disolventes para el depósito de lubricantes y de agentes de liberación y otros tratamientos de disolvente o de superficie.

Ejemplos

Los ejemplos siguientes ilustran la invención sin limitarla.

10 Ejemplo 1 (de comparación) – inestabilidad del HCFO-1233zdE en ausencia de estabilizante

Se realizan los ensayos de estabilidad térmica del HCFO-1233zdE según la norma ASHRAE 97-2007, titulada " Sealed glass tube method to test the chemical stability of materials for use within refrigerant systems" (Método de tubo sellado para ensayar la estabilidad química de materiales para su uso dentro de sistemas refrigerantes).

Las composiciones se determinan por cromatografía en fase gaseosa en una columna CP-sil8-CB.

- 15 Se realiza una primera serie de ensayos a 150 °C con duraciones comprendidas entre 10 minutos y 14 días. Los resultados muestran una ligera formación del isómero HFO-1233zdZ, hasta alcanzar un contenido de 0,14 % a los 14 días.

Se realiza una segunda serie de ensayos a 200 °C con una duración de 24 horas. Los resultados muestran una ligera formación del isómero HCFO-1233zdZ, hasta alcanzar aproximadamente 1 %.

- 20 Por último, se realiza una tercera serie de ensayos a 250 °C también con una duración de 24 horas. Los resultados muestran una formación del isómero HCFO-1233zdZ comprendida entre 6 y 9 %.

Ejemplo 2 (invención) – estabilización del HCFO-1233zdE

- 25 Se realizan ensayos de estabilidad térmica similares a los del ejemplo 1, añadiendo 0,5 % de estabilizante al HCFO-1233zdE (contenido en masa respecto de la suma de las cantidades de estabilizante y de HCFO-1233zdE). Los estabilizantes probados son el 2-metil-but-2-eno (2m2b) y el 3-metil-but-1-eno (3m1b).

Se realiza una primera serie de ensayos a 150 °C con una duración de 14 días. Los ensayos con 3m1b muestran una formación del isómero HCFO-1233zdZ del orden de 0,08 % al final del período. En los ensayos con el 2m2b, no se mide ninguna formación de HFO-1233zd-Z.

- 30 Se realiza una segunda serie de ensayos a 200 °C con una duración de 24 horas. Los ensayos con el 3m1b muestran una ligera formación del isómero HFO-1233zdZ del orden del 0,3 % y los realizados con el 2m2b muestran una formación de HCFO-1233zdZ del orden de 0,07 % al final de este período.

La tabla siguiente resume el efecto de estabilización observado:

	HCFO-1233zdE solo	HCFO-1233zdE + 3m1b	HCFO-1233zdE + 2m2b
14 días a 150 °C	0,14 % de HCFO-1233zdZ	0,08 % de HCFO-1233zdZ	HCFO-1233zdZ indetectable
24 horas a 200 °C	1 % de HCFO-1233zdZ	0,3 % de HCFO-1233zdZ	0,07 % de HCFO-1233zdZ

REIVINDICACIONES

1. Utilización de un compuesto alqueno que tiene de 3 a 6 átomos de carbono y un solo doble enlace para limitar o impedir la isomerización del trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno en cis-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno.
2. Utilización según la reivindicación 1, en la cual el compuesto alqueno es un buteno o un penteno.
- 5 3. Utilización según la reivindicación 1 o 2, en la cual el compuesto alqueno presenta:
 - o una temperatura de ebullición inferior o igual a 100 °C, preferiblemente inferior o igual a 75 °C y, de manera más particularmente preferida, inferior o igual a 50 °C; y/o
 - o una temperatura de solidificación inferior o igual a 0°C, preferiblemente inferior o igual a -25 °C y, de manera más particularmente preferida, inferior o igual a -50 °C.
- 10 4. Utilización según la reivindicación 1, en la cual el compuesto alqueno es el 2-metil-but-2-eno, o el 3-metil-but-1-eno.
5. Composición que comprende 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y un compuesto alqueno que tiene de 3 a 6 átomos de carbono, de cadena lineal o ramificada y que tiene un solo doble enlace.
6. Composición según la reivindicación 5, en la cual el compuesto alqueno es un buteno o un penteno.
- 15 7. Composición según las reivindicaciones 5 o 6, en la cual el compuesto alqueno presenta:
 - o una temperatura de ebullición inferior o igual a 100 °C, preferiblemente inferior o igual a 75 °C y, de manera más particularmente preferida, inferior o igual a 50 °C; y/o
 - o una temperatura de solidificación inferior o igual a 0°C, preferiblemente inferior o igual a -25 °C y, de manera más particularmente preferida, inferior o igual a -50 °C.
- 20 8. Composición según la reivindicación 5, en la cual el compuesto alqueno es el 2-metil-but-2-eno, o el 3-metil-but-1-eno.
9. Composición según una de las reivindicaciones 5 a 8, que comprende de 0,01 a 5 %, preferiblemente de 0,1 a 2 % y más particularmente de 0,2 a 1 %, en masa, de compuesto alqueno.
- 25 10. Composición según una de las reivindicaciones 5 a 9, en la cual el 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno está en forma trans en una proporción másica superior o igual a 90 %, preferiblemente superior o igual a 95 %, de manera más particularmente preferida superior o igual a 98 %, de manera todavía más particularmente preferida superior o igual a 99 % e idealmente superior o igual a 99,5 %, incluso superior a 99,9 %.
- 30 11. Composición según una de las reivindicaciones 5 a 10, que comprende, además, uno o varios compuestos de transferencia de calor diferentes del 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y/o uno o varios aditivos escogidos entre estabilizantes diferentes del compuesto alqueno, lubricantes, tensioactivos, agentes trazadores, agentes fluorescentes, agentes odorantes, agentes de solubilización y sus mezclas.
12. Utilización de una composición según una de las reivindicaciones 5 a 11 como fluido de transferencia de calor en un sistema de compresión, preferiblemente:
 - o un sistema de climatización; o
 - 35 o un sistema de refrigeración; o
 - o un sistema de congelación; o
 - o un sistema de bomba de calor.
13. Utilización de una composición según una de las reivindicaciones 5 a 11 como fluido de transferencia de calor en un motor térmico.
- 40 14. Utilización según una de las reivindicaciones 12 a 13, en la cual el fluido de transferencia de calor está a una temperatura superior o igual a 100 °C, preferiblemente superior o igual a 140 °C, de forma más particularmente preferida superior o igual a 180 °C, durante al menos una fracción del período de tiempo que dure su utilización.
15. Utilización según una de las reivindicaciones 12 a 14, en la cual el fluido de transferencia de calor se evapora en un evaporador inundado.