

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 999 265**

51 Int. Cl.:

C09K 5/04 (2006.01)

C10M 171/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.09.2018** **PCT/FR2018/052188**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.03.2019** **WO19053355**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.09.2018** **E 18795700 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.10.2024** **EP 3681968**

54 Título: **Utilización de una composición a base de hidroclorofluoroolefina y aceite mineral**

30 Prioridad:

12.09.2017 FR 1758429

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

25.02.2025

73 Titular/es:

ARKEMA FRANCE (100.00%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR

72 Inventor/es:

RACHED, WISSAM y
KINDLER, PASCALE

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 999 265 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

Utilización de una composición a base de hidroclorofluoroolefina y aceite mineral

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a composiciones que comprenden una hidroclorofluoroolefina, aceite mineral y aire, que son estables y adecuadas para usarse como composiciones de transferencia de calor.

Antecedentes técnicos

- 10 Las hidroclorofluoroolefinas son productos con un bajo potencial de calentamiento global (GWP, por sus siglas en inglés). Por ejemplo, el trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233zd) tiene propiedades termodinámicas y termofísicas muy favorables para su uso como fluido de transferencia de calor en aplicaciones de enfriamiento, climatización y aire acondicionado (en especial, en compresores centrífugos), producción de electricidad (en especial, mediante ciclos Rankine orgánicos) y bombas de calor de alta temperatura.

- 15 En aplicaciones de aire acondicionado, la presión del HCFO-1233zdE en el evaporador suele ser inferior a la presión atmosférica, lo que favorece la infiltración de aire, y, en especial, de oxígeno, en la instalación. En las bombas de calor, puede producirse una infiltración de aire cuando el sistema está parado. También puede haber infiltraciones de aire en cualquier instalación usando un fluido de transferencia de calor al llenar o dar servicio a dicha instalación. La presencia de aire mezclado con HCFO-1233zdE promueve la reacción de isomerización de HCFO-1233zdE y, por tanto, la formación del isómero HCFO-1233zdZ (cis-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno). Este isómero cis tiene propiedades termodinámicas muy diferentes a las del HCFO-1233zdE, lo que repercute negativamente en el rendimiento de las instalaciones.

- 20 Para evitar la isomerización de HCFO-1233zdE a HCFO-1233zdZ, se pueden añadir estabilizadores a HCFO-1233zdE.

Por ejemplo, en el documento FR 3033791 se describe el uso de un compuesto de alqueno, particularmente 2-metilbut-2-eno y 3-metilbut-1-eno, para prevenir la isomerización de trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno a cis-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno.

- 25 En el ámbito industrial, las máquinas frigoríficas más empleadas se basan en el enfriamiento por evaporación de un líquido refrigerante. Después de la vaporización, el fluido se comprime, luego se condensa y finalmente se expande para completar el ciclo.

Los compresores frigoríficos usados pueden ser de tipo alternativo, *scroll*, centrífugos o de tornillo. En general, la lubricación interna de los compresores es fundamental para reducir el desgaste y el calentamiento de las piezas móviles, perfeccionar su estanqueidad y protegerlas contra la corrosión.

- 30 Como lubricante se puede usar un aceite mineral, que es más económico que los aceites oxigenados como los ésteres de poliol.

En el documento US 8,454,853 se describe la miscibilidad del 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno con aceites minerales y el uso de las mezclas correspondientes como composiciones refrigerantes.

- 35 En el documento US 2014/075746 se explican composiciones que comprenden clorotrifluoropropeno con un riesgo muy reducido de inflamabilidad adecuadas para su uso como fluido de transferencia de calor. En este documento se enseña, en general, que la temperatura de condensación puede ser superior a 70 °C y que las composiciones pueden usarse con lubricantes que son adecuados para refrigeración, incluidos aceites minerales). En este documento se enseña que la estabilidad de las mezclas de refrigerante y lubricante puede depender del contenido de aire, oxígeno, agua, metales e impurezas.

- 40 En las instalaciones frigoríficas, el aceite está en contacto directo con el refrigerante (por ejemplo, hidroclorofluoroolefina) en el compresor y en toda la instalación. La combinación refrigerante/aceite debe ser estable independientemente de las tensiones térmicas de la instalación, así como de la presencia de impurezas, aire infiltrado y humedad.

- 45 El aceite debe garantizar la lubricación de los cojinetes del compresor cualesquiera que sean las condiciones de uso del compresor. En este sentido, la viscosidad de la mezcla de refrigerante/aceite es un indicador del rendimiento de la lubricación. El refrigerante se disuelve en el aceite y disminuye su viscosidad. Así, para seleccionar un aceite se realizan mediciones de solubilidad y viscosidad del par aceite/refrigerante para determinar la variación de la viscosidad de la mezcla en función de las condiciones de uso. Estas mediciones le permiten elegir el grado de viscosidad del aceite óptimo para usar en función de las temperaturas de funcionamiento.

- 50 Sin embargo, si durante el funcionamiento de la instalación se produce degradación de los compuestos y formación de nuevos productos, las mediciones de solubilidad y viscosidad dejan de ser válidas. En este caso, el aceite corre el riesgo de perder su función lubricante. Así, si se produce una isomerización o descomposición del refrigerante o del aceite, se puede degradar el rendimiento de la instalación, al igual que el del lubricante debido a la variación de la

viscosidad fuera de las gamas predefinidas. Por ejemplo, la degradación del aceite y la consiguiente formación de pequeñas partículas son perjudiciales para el compresor.

Por tanto, existe una necesidad real de proporcionar una mezcla de refrigerante / aceite lubricante de bajo GWP que sea económica y estable en el tiempo, particularmente estable a altas temperaturas.

5 Resumen de la invención

La invención se refiere en primer lugar a una composición que comprende al menos una hidroclorofluoroolefina, al menos un aceite mineral y aire, estando el aire en una proporción másica inferior al 1 % con respecto a la masa de la mezcla de al menos una hidroclorofluoroolefina y aire.

Según una realización, la composición no comprende un estabilizador.

- 10 Según una realización, la composición consiste esencialmente, y de manera preferible consiste, en al menos una hidroclorofluoroolefina, al menos un aceite mineral y aire, estando el aire en una proporción másica del 0 % excluido al 1 % excluido con respecto a la masa de la mezcla de al menos una hidroclorofluoroolefina y aire.

Según una realización, la proporción másica de aire en la composición es del 0,05 % al 1 % excluido, preferiblemente del 0,1 % al 1 % excluido, incluso más preferiblemente del 0,2 % al 1 % excluido, con respecto a la masa de la mezcla de al menos una hidroclorofluoroolefina y aire.

- 15 Según una realización, la proporción másica de aire en la composición es del 0 % excluido al 0,6 % inclusive, preferiblemente del 0 % excluido al 0,4 % inclusive, con respecto a la masa de la mezcla de al menos una hidroclorofluoroolefina y aire.

Según una realización, la proporción másica de aire en la composición es del 0,05 % inclusive al 0,4 % inclusive, preferiblemente del 0,1 % inclusive al 0,4 % inclusive, con respecto a la masa de la mezcla de al menos una hidroclorofluoroolefina y aire.

- 20 Según una realización, al menos una hidroclorofluoroolefina se selecciona entre el 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, en particular, el trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, el 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, el 3,3,3,2-tetrafluorocloro-1-propeno, un diclorotrifluoropropeno o una combinación de estos.

- 25 Según una realización, al menos una hidroclorofluoroolefina es 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno.

Según una realización, el 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno está en forma trans en una proporción másica mayor o igual que el 90 %, preferiblemente mayor o igual que el 95 %, más en particular preferiblemente mayor o igual que el 98 %, incluso más preferiblemente mayor o igual que el 99 %, incluso más preferiblemente mayor o igual que el 99,5 %, o incluso mayor o igual que el 99,9 %, con respecto a la masa total de 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno.

- 30 Según una realización, el aceite mineral está en una proporción másica del 2 % al 70 % con respecto a la masa total de la composición.

La invención también se refiere al uso para transferencia de calor de una composición como se describió anteriormente en donde la composición se somete a al menos un cambio de estado a una temperatura promedio mayor o igual que aproximadamente 100 °C.

- 35 Según una realización, la composición se somete a al menos un cambio de estado a una temperatura promedio de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 200 °C.

Según una realización, la invención se refiere a un uso como el descrito anteriormente en un sistema de compresión de vapor o en una máquina para producir energía mecánica o eléctrica y preferiblemente para producir electricidad.

- 40 Según una realización, el sistema de compresión de vapor es un sistema de climatización, un sistema de refrigeración, un sistema de congelación o un sistema de bomba de calor.

La invención también se refiere a una instalación que comprende un circuito que contiene una composición como la descrita anteriormente como composición de transferencia de calor.

- 45 Según una realización, la instalación se selecciona entre instalaciones móviles o estacionarias de calentamiento por bomba de calor, de climatización, refrigeración, congelación y máquinas de producción de energía mecánica o eléctrica, preferiblemente máquinas de producción de energía eléctrica.

La invención también se refiere a un procedimiento para calentar o enfriar un fluido o cuerpo usando un sistema de compresión de vapor que contiene una composición de transferencia de calor, comprendiendo dicho procedimiento evaporar sucesivamente la composición de transferencia de calor, comprimir la composición de transferencia de calor, condensar la composición de calor y expandir la composición de transferencia de calor, en donde la composición de transferencia de calor es una composición como se describió anteriormente.

- 50

La invención también se refiere a un procedimiento para producir energía mecánica o eléctrica, y preferiblemente para producir electricidad mediante una máquina que comprende un circuito que contiene una composición de transferencia de calor, comprendiendo dicho procedimiento sucesivamente la evaporación de la composición de transferencia de calor, la expansión de la composición de transferencia de calor en una turbina que permite generar energía mecánica o eléctrica, y preferiblemente electricidad, la condensación de la composición de transferencia de calor y la compresión de la composición de transferencia de calor, en donde la composición de transferencia de calor es una composición como se describe.

La presente invención permite satisfacer la necesidad expresada anteriormente. Más particularmente, proporciona composiciones que comprenden una hidroclorofluoroolefina, un aceite mineral y aire que tienen buena estabilidad térmica, incluso a temperaturas comprendidas entre 100 °C y 200 °C, y durante un período de tiempo importante.

Esto se consigue gracias a la vez al uso de un aceite mineral que reduce o incluso evita la degradación, y, en especial, la isomerización, de la hidroclorofluoroolefina, y a la presencia de aire en un intervalo de proporción másica específico que permite limitar, o incluso evitar, la degradación del aceite mineral.

Según determinadas realizaciones particulares, la invención presenta también una o preferiblemente varias de las características ventajosas que se enumeran a continuación:

- las composiciones según la invención se pueden almacenar y usar sin añadir un estabilizador;
- son menos complejas y, por tanto, más caras de producir que las composiciones que contienen un aceite sintético oxigenado;
- se pueden usar en instalaciones existentes que ya funcionan con aceite mineral como lubricante.

Descripción de realizaciones de la invención

La invención se describe ahora con más detalle y de manera no limitativa en la descripción que sigue.

En el contexto de la invención, «HCFO-1233zd» se refiere al 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, independientemente de si es la forma *cis* o la *trans*. Los términos «HCFO-1233zdZ» y «HCFO-1233zdE» se refieren respectivamente a las formas *cis* y *trans* de 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno. El término «HCFO-1233zd», por tanto, cubre HCFO-1233zdZ, HCFO-1233zdE y todas las mezclas de las dos formas isoméricas en todas las proporciones.

El aire contiene aproximadamente un 78 % en volumen de nitrógeno y aproximadamente un 21 % en volumen de dióxigeno, así como otros constituyentes diferentes en un contenido inferior al 1 % en volumen, entre ellos, en especial, argón y dióxido de carbono. Los contenidos anteriores se dan en referencia al aire seco. Además, el aire puede contener vapor de agua en un contenido relativo al aire total que típicamente puede variar del 0,001 % en volumen al 5 % en volumen.

A menos que se mencione lo contrario, a lo largo de la solicitud, las proporciones indicadas de los compuestos se dan en porcentajes másicos.

A menos que se indique lo contrario, a lo largo de la solicitud, los límites de los intervalos están incluidos en dicho intervalo.

Hidroclorofluoroolefina

En la invención se usa al menos una hidroclorofluoroolefina.

«Hidroclorofluoroolefina» se refiere a un compuesto hidrocarbonado insaturado sustituido por uno o más átomos de cloro y por uno o más átomos de flúor, sabiendo que al menos un átomo de hidrógeno no está sustituido.

Ventajosamente, la hidroclorofluoroolefina es 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, 3,3,3,2-tetrafluorocloro-1-propeno, un diclorotrifluoropropeno o una combinación de estos.

Preferiblemente, la hidroclorofluoroolefina es 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno.

Cuando la hidroclorofluoroolefina es 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, puede ser *trans*-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, *cis*-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno o una mezcla de estos.

Según una realización ventajosa, la hidroclorofluoroolefina es el 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, estando este último en forma *trans* en una proporción másica mayor o igual que el 90 %, preferiblemente mayor o igual que el 95 %, de manera más particular preferiblemente mayor o igual que el 98 %, incluso más preferiblemente mayor o igual que el 99 %, incluso más preferiblemente mayor o igual que el 99,5 %, o incluso mayor o igual que el 99,9 %, con respecto a la masa total de 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (es decir, con respecto a la suma de *trans*-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y *cis*-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno).

Aceite mineral

En la invención también se usa un aceite mineral.

Preferiblemente, este aceite mineral es un subproducto del refinado del petróleo.

5 Los aceites minerales pueden comprender parafinas (es decir, hidrocarburos saturados lineales o ramificados), naftenos (es decir, parafinas cíclicas), compuestos aromáticos (es decir, hidrocarburos cíclicos insaturados que contienen uno o más anillos caracterizados por dobles enlaces que se alternan con enlaces simples) y compuestos que no son hidrocarburos.

10 Estos compuestos de aceite mineral no están necesariamente presentes en el aceite en estado libre. Es común que una cadena de parafina esté unida a una estructura nafténica o aromática. De manera similar, un anillo nafténico al que está unida una cadena de parafina puede, a su vez, estar unido a una estructura aromática.

15 Debido a estas propiedades, un aceite mineral a menudo se describe mediante un análisis de tipos de carbono. En este análisis se determina y se representa como porcentaje del total el número de átomos de carbono en cadenas de parafina, estructuras nafténicas y anillos aromáticos. Así, el porcentaje de átomos de carbono que tienen una configuración parafínica % C_P , incluye no solo parafinas libres sino también cadenas de parafina unidas a anillos nafténicos o aromáticos. De manera similar, el porcentaje de átomos de carbono en estructuras nafténicas % C_N incluye átomos de carbono de naftenos libres, así como los de anillos nafténicos unidos a anillos aromáticos, y % C_A representa el carbono de los anillos aromáticos. El análisis de carbono permite describir un lubricante (o aceite) en su estructura fundamental y predecir un cierto número de propiedades físicas del lubricante.

20 La clasificación tradicional de los aceites minerales como aceites parafínicos o aceites nafténicos se refiere al número de moléculas parafínicas o nafténicas en el aceite. Los aceites parafínicos contienen una mayor proporción de cera de parafina y, así, tienen un índice de viscosidad y un punto de fluidez más altos que los aceites nafténicos.

25 Según una realización ventajosa, los aceites minerales usados en la invención tienen una viscosidad cinemática promedio entre 1 cSt y 1000 cSt (centistokes) a 40 °C, preferiblemente entre 10 cSt y 300 cSt, medida según la norma ISO 3104. La norma ISO 3448 establece un sistema de clasificación de lubricantes líquidos industriales en función de su viscosidad.

Según una realización particular, el aceite mineral es un aceite nafténico, con % C_P preferiblemente menor que el 50 %. Ventajosamente, los anillos nafténicos de la fracción nafténica del aceite son principalmente anillos nafténicos de C5 a C7.

Composiciones

30 La invención se refiere a una composición que comprende al menos una hidroclorofluoroolefina, al menos un aceite mineral y aire. Según la invención, el aire está presente en la composición en una proporción másica del 0 % excluido al 1 % excluido con respecto a la masa de la mezcla de al menos una hidroclorofluoroolefina y aire.

Esta proporción de aire se refiere a la composición en uso, es decir, por ejemplo, en el circuito por el que circula.

35 En algunas realizaciones, solo está presente una hidroclorofluoroolefina en la composición, preferiblemente como se describió anteriormente. Así, preferiblemente, la composición comprende solo HCFO-1233zd (predominantemente en forma trans, como se describió anteriormente) como hidroclorofluoroolefina (con la posible excepción de otras hidroclorofluoroolefinas presentes como impurezas en un contenido másico total menor o igual que el 1 %, o el 0,5 %, o el 0,1 %, con respecto a la composición total).

Alternativamente, se pueden emplear en la composición mezclas de diferentes hidroclorofluoroolefinas.

40 Ventajosamente, la composición según la invención no contiene ningún estabilizante distinto del aceite mineral.

Por «estabilizador», se entiende todos los compuestos que permiten limitar o eliminar la degradación de uno de los constituyentes de la composición, en particular, de la hidroclorofluoroolefina o del aceite mineral, por ejemplo, limitando o eliminando la isomerización de la hidroclorofluoroolefina.

45 Según una realización, la composición consiste esencialmente en al menos una hidroclorofluoroolefina, al menos un aceite mineral y aire en una proporción másica del 0 % excluido al 1 % excluido con respecto a la masa de la mezcla de al menos una hidroclorofluoroolefina y aire.

Según otra realización, la composición consiste en al menos una hidroclorofluoroolefina, al menos un aceite mineral y aire en una proporción másica del 0 % excluido al 1 % excluido con respecto a la masa de la mezcla de al menos una hidroclorofluoroolefina y aire.

50 Según ciertas realizaciones ventajosas, el aire en la composición está en una proporción másica, con respecto a la masa de la mezcla de al menos una hidroclorofluoroolefina y aire, del 0,05 % al 1 % excluido, preferiblemente del

0,1 % al 1 % excluidos, incluso más preferiblemente del 0,2 % al 1 % excluido. Según otras realizaciones ventajosas, el aire en la composición está en una proporción másica, con respecto a la masa de la mezcla de al menos una hidroclorofluoroolefina y aire, del 0 % excluido al 0,6 % inclusive, en particular, del 0 % excluido al 0,4 % inclusive, en especial, del 0,05 % inclusive al 0,4 % inclusive, y preferiblemente del 0,1 % inclusive al 0,4 % inclusive. En otras realizaciones, el aire está presente en la composición, en una proporción másica del 0 % excluido al 0,05 % inclusive, o del 0,05 % inclusive al 0,1 % inclusive, o del 0,1 % inclusive al 0,15 % inclusive, o del 0,15 % inclusive al 0,2 % inclusive, o del 0,2 % inclusive al 0,25 % inclusive, o del 0,25 % inclusive al 0,3 % inclusive, o del 0,3 % inclusive al 0,35 % inclusive, o del 0,35 % inclusive al 0,4 % inclusive, o del 0,4 % inclusive al 0,45 % inclusive, o del 0,45 % inclusive al 0,5 % inclusive, o del 0,5 % inclusive al 0,55 % inclusive, o del 0,55 % inclusive al 0,6 % inclusive, o del 0,6 % inclusive al 0,7 % inclusive, o del 0,7 % inclusive al 0,8 % inclusive, o del 0,8 % inclusive al 0,9 % inclusive, o del 0,9 % inclusive al 1 % exclusive, con respecto a la masa de la mezcla de al menos una hidroclorofluoroolefina y aire. La proporción másica de aire se determina mediante cromatografía de gases. La medición de la proporción másica de aire de una composición que circula en una instalación en funcionamiento se puede realizar tomando una muestra de la fase gaseosa de la composición en la instalación y analizando luego la muestra mediante cromatografía de gases.

Según una realización, en la composición, el aceite mineral está en una proporción másica del 2 % al 70 % con respecto a la masa total de la composición. Según otras realizaciones, el aceite mineral está en una proporción másica del 1 % al 5 %, o del 5 % al 10 %, o del 10 % al 15 %, o del 15 % al 20 %, o del 20 % al 25 %, o del 25 % al 30 %, o del 30 % al 35 %, o del 35 % al 40 %, o del 40 % al 45 %, o del 45 % al 50 %, o del 50 % al 55 %, o del 55 % al 60 %, o del 60 % al 65 %, o del 65 % al 70 %, o del 70 % al 75 %, o del 75 % al 80 %, o del 80 % al 85 %, o del 85 % al 90 %, o del 90 % al 95 %, o del 95 % al 99 %, con respecto a la masa total de la composición.

La proporción másica de la(s) hidroclorofluoroolefina(s) puede ser del 1 % al 5 %, o del 5 % al 10 %, o del 10 % al 15 %, o del 15 % al 20 %, o del 20 % al 25 %, o del 25 % al 30 %, o del 30 % al 35 %, o del 35 % al 40 %, o del 40 % al 45 %, o del 45 % al 50 %, o del 50 % al 55 %, o del 55 % al 60 %, o del 60 % al 65 %, o del 65 % al 70 %, o del 70 % al 75 %, o del 75 % al 80 %, o del 80 % al 85 %, o del 85 % al 90 %, o del 90 % al 95 %, o del 95 % al 99 %, en relación con la composición total.

En las realizaciones, la composición comprende asimismo al menos un aditivo, preferiblemente seleccionado entre nanopartículas, tensioactivos, trazadores, agentes fluorescentes, agentes olorosos y agentes solubilizantes.

Según una realización particular, la composición consiste esencialmente, consiste de manera preferible, en al menos una hidroclorofluoroolefina, al menos un aceite mineral, aire y uno o varios aditivos seleccionados entre nanopartículas, tensioactivos, trazadores, agentes fluorescentes, agentes olorosos y agentes solubilizantes, estando el aire en una proporción másica del 0 % excluido al 1 % excluido con respecto a la masa de la mezcla de al menos una hidroclorofluoroolefina y aire.

Como nanopartículas se pueden usar, en especial, nanopartículas de carbono, óxidos metálicos, preferiblemente cobre o aluminio, dióxido de titanio, TiO_2 , alúmina Al_2O_3 , disulfuro de molibdeno MoS_2 o combinaciones de estos.

Como agentes trazadores (susceptibles de detección), se pueden citar los hidrofluorocarburos deuterados o no, los hidrocarburos deuterados, los perfluorocarburos, los fluoroéteres, los compuestos bromados, los compuestos de yodo, los alcoholes, los aldehídos, las cetonas, el óxido nítrico y sus combinaciones. El agente trazador es diferente de la(s) hidroclorofluoroolefina(s) de la invención.

Como agentes solubilizantes, se pueden citar hidrocarburos, dimetil éter, polioxisilquilen éteres, amidas, cetonas, nitrilos, clorocarburos, ésteres, lactonas, aril éteres, fluoroéteres y 1,1,1-trifluoroalcanos. El agente solubilizante es diferente de la(s) hidroclorofluoroolefina(s) de la invención.

Como agentes fluorescentes, se pueden citar naftalimidias, perilenos, cumarinas, antracenos, fenantracenos, xantenos, tioxantenos, naftoxantenos, fluoresceínas y sus derivados y combinaciones.

Como agentes olorosos, se pueden citar alquilacrilatos, alilacrilatos, ácidos acrílicos, ésteres acrílicos, alquil éteres, alquil ésteres, alquinos, aldehídos, tioles, tioéteres, disulfuros, alilisotiocianatos, ácidos alcanoicos, las aminas, los norbornenos, derivados de norborneno, ciclohexeno, compuestos aromáticos heterocíclicos, ascaridol, o-metoxi(metil)fenol y combinaciones de estos.

Usos

Un objeto de la invención es el uso para transferencia de calor de una composición como la descrita anteriormente en donde la composición se somete a al menos un cambio de estado a una temperatura promedio mayor o igual que 100 °C, preferiblemente a una temperatura promedio de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 200 °C. Según realizaciones particulares, la composición se somete a al menos un cambio de estado a una temperatura promedio de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 110 °C, o de aproximadamente 110 °C a aproximadamente 120 °C, o de aproximadamente 120 °C a aproximadamente 130 °C, o de aproximadamente 130 °C a aproximadamente 140 °C, o de aproximadamente 140 °C a aproximadamente 150 °C, o de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 160 °C,

o de aproximadamente 160 °C a aproximadamente 170 °C, o de aproximadamente 170 °C a aproximadamente 180 °C, o de aproximadamente 180 °C a aproximadamente 200 °C.

Por «cambio de estado», nos referimos a la condensación, es decir, el paso de la composición del estado gaseoso al estado líquido, o a la evaporación, es decir, el paso de la composición del estado líquido al estado gaseoso.

- 5 Por «temperatura promedio de cambio de estado», se hace referencia a la temperatura del cambio de estado si esta temperatura es constante o, si la temperatura del cambio de estado no es constante, al promedio aritmético de la temperatura del inicio del cambio de estado y la temperatura del final del cambio de estado.

Según una realización, la composición se usa en un sistema de compresión de vapor.

- 10 La presente invención también se refiere a un procedimiento de transferencia de calor basado en el uso de una instalación que comprende un sistema de compresión de vapor que contiene la composición de la invención como composición de transferencia de calor. El procedimiento de transferencia de calor puede ser un procedimiento para calentar o enfriar un fluido o un cuerpo.

- 15 Por «composición de transferencia de calor», se hace referencia a una composición que comprende un fluido de transferencia de calor y opcionalmente uno o más aditivos que no son compuestos de transferencia de calor para la aplicación prevista.

Por «fluido de transferencia de calor», se hace referencia a un fluido susceptible de absorber calor evaporándose a baja temperatura y baja presión y de rechazar el calor condensando a alta temperatura y alta presión, en un circuito de compresión de vapor. En términos generales, un fluido de transferencia de calor puede comprender uno, dos, tres o más compuestos de transferencia de calor.

- 20 Por «compuesto de transferencia de calor», se hace referencia a un compuesto susceptible de absorber calor evaporándose a baja temperatura y baja presión y de rechazar el calor condensando a alta temperatura y alta presión, en un circuito de compresión de vapor.

Según una realización, el sistema de compresión de vapor es:

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

- 30 Según otra realización, la composición se usa en una máquina de producción de energía mecánica o eléctrica. La composición de la invención puede así usarse en un procedimiento para producir trabajo mecánico o electricidad, en especial, según un ciclo Rankine orgánico.

Se ha descubierto que cuanto mayor es la temperatura promedio de cambio de estado a la que está sometida la composición, menor es el umbral máximo de cantidad de aire admisible. Así, resulta apropiado limitar aún más la presencia de aire en la composición cuando la temperatura promedio de al menos un cambio de estado de la composición durante su uso es relativamente alta.

- 35 Instalaciones y procedimientos

La invención también tiene por objeto una instalación de transferencia de calor que comprende un circuito que contiene una composición como la descrita anteriormente como composición de transferencia de calor. El circuito que comprende la composición de transferencia de calor es, por ejemplo, un circuito de compresión de vapor.

- 40 Según una realización, esta instalación se selecciona entre las instalaciones móviles o fijas de refrigeración, calefacción (bomba de calor), climatización y congelación, así como máquinas de producción de energía mecánica o eléctrica.

- 45 Puede tratarse, en especial, de una instalación de bomba de calor, en cuyo caso el fluido o el cuerpo que se calienta (en general aire y eventualmente uno o varios productos, objetos u organismos) se encuentra en un local o en el interior de un vehículo (en el caso de una instalación móvil). Según una realización preferida, se trata de una instalación de climatización, en cuyo caso el fluido o cuerpo que se enfría (en general aire y eventualmente uno o más productos, objetos u organismos) se encuentra en un local o en el interior de un vehículo (para una instalación móvil). Puede ser una instalación de refrigeración o una instalación de congelación (o instalación criogénica), en cuyo caso el fluido o cuerpo que se enfría comprende generalmente aire y uno o más productos, objetos u organismos, que se encuentran en un local o contenedor.

- La invención también se refiere a un procedimiento para calentar o enfriar un fluido o un cuerpo por medio de un sistema de compresión de vapor que contiene una composición de transferencia de calor como se describió anteriormente, comprendiendo dicho procedimiento evaporar sucesivamente la composición de transferencia de calor, comprimir la composición de transferencia de calor, condensar la composición de transferencia de calor y expandir la composición de transferencia de calor.
- La invención también tiene por objeto un procedimiento para producir trabajo mecánico, o preferiblemente para producir electricidad, por medio de una máquina que comprende un circuito que contiene una composición de transferencia de calor como se describió anteriormente, comprendiendo dicho procedimiento sucesivamente la evaporación de la composición de transferencia de calor, la expansión de la composición de transferencia de calor en una turbina que permite generar energía mecánica o eléctrica, y preferiblemente electricidad, la condensación de la composición de transferencia de calor y la compresión de la composición de transferencia de calor.
- El circuito de compresión de vapor que contiene una composición de transferencia de calor 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 el intercambio de calor entre la composición de transferencia de calor y otro fluido o cuerpo.
- Como compresor se puede usar, en especial, un compresor centrífugo de una o varias etapas o un minicompresor centrífugo. También se pueden usar compresores rotativos, de pistón o de tornillo. El compresor puede ser accionado por un motor eléctrico o por una turbina de gas (por ejemplo, alimentada por el gas de escape de un vehículo, para aplicaciones móviles) o por engranajes.
- Un compresor centrífugo se caracteriza por que usa elementos giratorios para acelerar radialmente la composición de transferencia de calor; típicamente comprende al menos un rotor y un difusor alojados en un recinto. La composición de transferencia de calor se introduce en el centro del rotor y circula hacia la periferia del rotor bajo aceleración. Así, por un lado, aumenta la presión estática en el rotor y, sobre todo, por otro lado, a nivel del difusor, la velocidad se convierte en un aumento de la presión estática. Cada conjunto de rotor/difusor constituye una etapa del compresor.
- Los compresores centrífugos pueden comprender de 1 a 12 etapas, dependiendo de la presión final deseada y del volumen de fluido para tratar.
- La tasa de compresión se define como la relación entre la presión absoluta de la composición de transferencia de calor en la salida y la presión absoluta de dicha composición en la entrada.
- La velocidad de rotación de los grandes compresores centrífugos es de entre 3000 y 7000 revoluciones por minuto. Los compresores centrífugos pequeños (o minicompresores centrífugos) generalmente funcionan a una velocidad de rotación de entre 40 000 y 70 000 revoluciones por minuto y tienen un tamaño de rotor pequeño (generalmente menos de 0,15 m).
- Se puede usar un rotor de varias etapas para mejorar la eficiencia del compresor y limitar los costes de energía (en comparación con un rotor de una sola etapa). Para un sistema de dos etapas, la salida de la primera etapa del rotor alimenta la entrada del segundo rotor. Ambos rotores se pueden montar en un solo eje. Cada etapa puede proporcionar una tasa de compresión de fluido de aproximadamente 4 a 1, es decir, la presión absoluta de salida puede ser aproximadamente cuatro veces la presión absoluta de succión. En los documentos US 5,065,990 y US 5,363,674 se describen ejemplos de compresores centrífugos de dos etapas, particularmente para aplicaciones automotrices.
- El compresor centrífugo se puede accionar mediante un motor eléctrico o una turbina de gas (por ejemplo, alimentada por el gas de escape de un vehículo, para aplicaciones móviles) o mediante engranajes.
- La instalación podrá comprender el acoplamiento del expansor con una turbina para generar electricidad (ciclo Rankine).
- La instalación también puede comprender opcionalmente al menos un circuito de fluido caloportador usado para transmitir calor (con o sin cambio de estado) entre el circuito de la composición de transferencia de calor y el fluido o cuerpo para calentar o enfriar.
- La instalación también puede comprender opcionalmente dos (o más) circuitos de compresión de vapor, que contienen composiciones de transferencia de calor idénticas o distintas. Por ejemplo, se pueden acoplar entre sí circuitos de compresión de vapor.
- El circuito de compresión de vapor funciona según un ciclo clásico de compresión de vapor. El ciclo comprende cambiar el estado de la composición de transferencia de calor de una fase líquida (o líquido/vapor de dos fases) a una fase de vapor a una presión relativamente baja, luego comprimir la composición en la fase de vapor a una presión relativamente alta, el cambio de estado (condensación) de la composición transfiere calor de la fase de vapor a la fase líquida a una presión relativamente alta, y la reducción de la presión para iniciar el ciclo nuevamente.
- En el caso de un procedimiento de enfriamiento, el calor del fluido o del cuerpo que se está enfriando (directa o indirectamente, a través de un fluido caloportador) lo absorbe la composición de transferencia de calor, durante la

evaporación de este último, y esto a una temperatura relativamente baja en comparación con el medio ambiente. Los procedimientos de enfriamiento comprenden los procedimientos de climatización (con instalaciones móviles, por ejemplo, en vehículos, o instalaciones estacionarias), refrigeración y congelación o criogenia.

- 5 En el caso de un procedimiento de calentamiento, el calor se cede (directa o indirectamente, a través de un fluido caloportador) desde la composición de transferencia de calor, durante la condensación de esta, al fluido o al cuerpo que calentamos, y esto a una velocidad relativamente alta en comparación con el medio ambiente. La instalación que permite realizar la transferencia de calor se denomina en este caso «bomba de calor».

- 10 Es posible usar cualquier tipo de intercambiador de calor para la realización de las composiciones de transferencia de calor según la invención, y, en especial, intercambiadores de calor a favor de corriente o, preferiblemente, intercambiadores de calor a contracorriente.

- 15 Según una realización preferida, la invención prevé que los procedimientos de enfriamiento y calefacción, y las correspondientes instalaciones, comprendan un intercambiador de calor a contracorriente, ya sea en el condensador o en el evaporador. De hecho, las composiciones de transferencia de calor según la invención son particularmente eficaces con intercambiadores de calor a contracorriente. Preferiblemente, tanto el evaporador como el condensador comprenden un intercambiador de calor a contracorriente.

- Según la invención, «intercambiador de calor a contracorriente» hace referencia a un intercambiador de calor en donde se intercambia calor entre un primer fluido y un segundo fluido, intercambiando calor el primer fluido a la entrada del intercambiador con el segundo fluido a la salida del intercambiador, y el primer fluido a la salida del intercambiador intercambiando calor con el segundo fluido en la entrada del intercambiador.

- 20 Por ejemplo, los intercambiadores de calor a contracorriente comprenden dispositivos en donde el flujo del primer fluido y el flujo del segundo fluido están en direcciones opuestas o casi opuestas. Entre los intercambiadores de calor a contracorriente en el sentido de esta solicitud también se incluyen los intercambiadores que funcionan en modo corriente cruzada con tendencia a contracorriente.

- 25 En los procedimientos de «refrigeración a baja temperatura», la temperatura de entrada de la composición de transferencia de calor al evaporador es preferiblemente de -45 °C a -15 °C, en especial, de -40 °C a -20 °C, de manera más particular preferiblemente de -35 °C a -25 °C y, por ejemplo, aproximadamente -30 °C; y la temperatura a la que comienza la condensación de la composición de transferencia de calor en el condensador es preferiblemente de 25 °C a 80 °C, en especial, de 30 °C a 60 °C, de manera más particular preferiblemente de 35 °C a 55 °C y, por ejemplo, aproximadamente 40 °C.

- 30 En los procedimientos de «enfriamiento a temperatura moderada», la temperatura de entrada de la composición de transferencia de calor al evaporador es preferiblemente de -20 °C a 10 °C, en especial, de -15 °C a 5 °C, de manera más particular preferiblemente de -10 °C a 0 °C y, por ejemplo, de aproximadamente -5 °C; y la temperatura a la que comienza la condensación de la composición de transferencia de calor en el condensador es preferiblemente de 25 °C a 80 °C, en especial, de 30 °C a 60 °C, de manera más particular preferiblemente de 35 °C a 55 °C y, por ejemplo, de aproximadamente 50 °C. Estos procedimientos pueden ser procedimientos de refrigeración o climatización.

- 35 En los procedimientos de «calentamiento a temperatura moderada», la temperatura de entrada de la composición de transferencia de calor al evaporador es preferiblemente de -20 °C a 10 °C, en especial, de -15 °C a 5 °C, de manera más particular preferiblemente de -10 °C a 0 °C y, por ejemplo, de aproximadamente -5 °C; y la temperatura a la que comienza la condensación de la composición de transferencia de calor en el condensador es preferiblemente de 25 °C a 80 °C, en especial, de 30 °C a 60 °C, de manera más particular preferiblemente de 35 °C a 55 °C y, por ejemplo, de aproximadamente 50 °C.

- 40 En los procedimientos de «calentamiento a alta temperatura», la temperatura de entrada de la composición de transferencia de calor al evaporador es preferiblemente de -20 °C a 90 °C, en especial, de 10 °C a 90 °C, de manera más particular preferiblemente de 50 °C a 90 °C y, por ejemplo, de aproximadamente 80 °C; y la temperatura a la que comienza la condensación de la composición de transferencia de calor en el condensador es preferiblemente de 70 °C a 160 °C, en especial, de 90 °C a 150 °C, de manera más particular preferiblemente de 110 °C a 140 °C y, por ejemplo, de aproximadamente 135 °C.

Las composiciones según la invención son particularmente interesantes en el transporte frigorífico.

- 50 Se considera «transporte frigorífico» cualquier desplazamiento de productos perecederos en espacios refrigerados. Los productos alimenticios o farmacéuticos representan una parte importante de los productos perecederos.

El transporte frigorífico puede realizarse por camión, ferrocarril o barco, posiblemente con la ayuda de contenedores multiplataforma que se adaptan igualmente bien a camiones, ferrocarriles o barcos.

- 55 En el transporte frigorífico, la temperatura de los espacios refrigerados está comprendida entre -30 °C y 16 °C. La carga de refrigerante en el transporte por camión, ferrocarril o contenedores multiplataforma es entre 4 kg y 8 kg de refrigerante. Las instalaciones en embarcaciones pueden contener entre 100 kg y 500 kg de refrigerante.

ES 2 999 265 T3

El refrigerante más usado hasta la fecha para esta aplicación es el R404A.

Las temperaturas de funcionamiento de las instalaciones frigoríficas dependen de los requisitos de temperatura de refrigeración y de las condiciones climáticas externas. Una misma instalación frigorífica debe ser capaz de cubrir un amplio intervalo de temperatura comprendido entre -30 °C y 16 °C y funcionar tanto en climas fríos como cálidos.

- 5 La condición más restrictiva en términos de temperatura de evaporación es -30 °C.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran la invención sin limitarla.

Ejemplo 1

- 10 Se probó la estabilidad térmica de diferentes composiciones. Estos ensayos de estabilidad térmica se realizan según la norma ASHRAE 97-2007 titulada «Método de tubo de vidrio sellado para probar la estabilidad química de materiales para uso en sistemas refrigerantes».

Las composiciones se prepararon como sigue.

Todos los tubos se cargan al vacío con las siguientes cantidades: 5 g de aceite Suniso 3GS y 2 g de HCFO-1233zdE.

- 15 El aire se añade al final según las siguientes composiciones, en porcentaje másico con respecto a la mezcla de HCFO-1233zdE y aire.

Composición n.º	1	2	3
aire (% másico)	0,2	0,4	1

Inmediatamente después de su preparación, las composiciones presentan una coloración que corresponde al color del aceite original.

Las diferentes composiciones se dejaron durante 14 días a 180 °C.

- 20 Luego se realizó un análisis de color por espectrocolorimetría de las composiciones según la escala de color Gardner, según la norma ISO 4630:2015.

La intensidad del color observado es proporcional a la degradación del aceite. En efecto, esta degradación conduce también a la formación de partículas negras con un porcentaje másico de aire mayor o igual que el 1 %.

Los resultados se resumen en la siguiente tabla:

Composición n.º	1	2	3
aire (% másico)	0,2	0,4	1
Color según la escala de colores de Gardner	Amarillo oscuro	Naranja	Marrón

25

Escala de Gardner:

- Gardner 1: amarillo muy pálido;
- Gardner 2 a 5: amarillo pálido;
- Gardner 6 a 10: amarillo oscuro;
- 30 • Gardner 11 a 14: naranja;
- Gardner 15 a 17: naranja muy oscuro / marrón claro;
- Gardner 18: marrón.

Se observa que cuando se usan a 180 °C, las composiciones que comprenden HCFO-1233zd, aceite mineral y el 0,2 % o el 0,4 % en masa de aire son estables, siendo débil la degradación del aceite.

Por el contrario, cuando el porcentaje másico de aire es mayor o igual que el 1 %, el aceite se degrada de forma relativamente importante a la temperatura de 180 °C.

REIVINDICACIONES

1. Uso para transferencia de calor de una composición que comprende al menos una hidroclorofluoroolefina, al menos un aceite mineral y aire, estando el aire en una proporción másica inferior al 1 % con respecto a la masa de la mezcla de al menos una hidroclorofluoroolefina y aire, en donde la composición se somete a al menos un cambio de estado a una temperatura promedio mayor o igual que aproximadamente 100 °C.
2. Uso según la reivindicación 1, en donde la composición se somete al menos a un cambio de estado a una temperatura promedio de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 200 °C.
3. Uso según la reivindicación 1 o 2, en donde la composición no comprende un estabilizador.
4. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la composición consiste esencialmente, y de manera preferible consiste, en al menos una hidroclorofluoroolefina, al menos un aceite mineral y aire, estando el aire en una proporción másica del 0 % excluido al 1 % excluido con respecto a la masa de la mezcla de al menos una hidroclorofluoroolefina y aire.
5. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la proporción másica de aire en la composición es del 0,05 % al 1 % excluido, preferiblemente del 0,1 % al 1 % excluido, incluso más preferiblemente del 0,2 % al 1 % excluido, con relación a la masa de la mezcla de al menos una hidroclorofluoroolefina y aire.
6. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la proporción másica de aire en la composición es del 0 % excluido al 0,6 % incluido, preferiblemente del 0 % excluido al 0,4 % incluido, con respecto a la masa de la mezcla de al menos una hidroclorofluoroolefina y aire.
7. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la proporción másica de aire en la composición es del 0,05 % incluido al 0,4 % incluido, preferiblemente del 0,1 % incluido al 0,4 % incluido, con respecto a la masa de la mezcla de al menos una hidroclorofluoroolefina y aire.
8. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 7, en donde al menos una hidroclorofluoroolefina se selecciona entre 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, en particular, trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, 3,3,3,2-tetrafluorocloro-1-propeno, un diclorotrifluoropropeno o una combinación de estos.
9. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 8, en donde al menos una hidroclorofluoroolefina es 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno.
10. Uso según la reivindicación 9, en donde el 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno está en forma trans en una proporción másica mayor o igual que el 90 %, preferiblemente mayor o igual que el 95 %, de manera más particular preferiblemente mayor o igual que el 98 %, aún más preferiblemente mayor o igual que el 99 %, aún más preferiblemente mayor o igual que el 99,5 %, o incluso mayor o igual que el 99,9 %, con respecto a la masa total del 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno.
11. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 10, en donde el aceite mineral está en una proporción másica del 2 % al 70 % respecto a la masa total de la composición.
12. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 11, en un sistema de compresión de vapor o en una máquina para producir energía mecánica o eléctrica y preferiblemente para producir electricidad.
13. Uso según la reivindicación 12, en donde el sistema de compresión de vapor es un sistema de climatización, un sistema de refrigeración, un sistema de congelación o un sistema de bomba de calor.