

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 959 825**

51 Int. Cl.:

F25B 1/00 (2006.01)

C09K 5/04 (2006.01)

F25B 43/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.10.2017 PCT/JP2017/039252**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.06.2018 WO18105271**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.10.2017 E 17878982 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.07.2023 EP 3553416**

54 Título: **Dispositivo de transporte de calor y procedimiento de transporte de calor usando el mismo**

30 Prioridad:

09.12.2016 JP 2016239242

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.02.2024

73 Titular/es:

**DAIKIN INDUSTRIES, LTD. (100.0%)
Osaka Umeda Twin Towers South, 1-13-1, Umeda,
Kita-ku
Osaka-shi, Osaka 530-0001, JP**

72 Inventor/es:

**TSUCHIYA, TATSUMI;
KOBAYASHI, KOUHEI y
TANAKA, MASARU**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 959 825 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

Dispositivo de transporte de calor y procedimiento de transporte de calor usando el mismo

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un dispositivo de transporte de calor y a un procedimiento de transporte de calor que usa el dispositivo de transporte de calor.

Antecedentes de la técnica

10 Los hidrofluorocarburos (HFC), tales como HFC-125 y HFC-32, se han usado ampliamente como importantes sustitutos de los clorofluorocarburos (CFC), los hidroclorofluorocarburos (HCFC), etc., conocidos como sustancias que agotan la capa de ozono. Los ejemplos conocidos de dichos sustitutos incluyen "HFC-410A", que es una mezcla de HFC-32 y HFC-125; "R-404A", que es una mezcla de HFC-125, HFC-134a y HFC-143a; etc.

15 Los sustitutos anteriores tienen diversas aplicaciones, tales como medios de transferencia de calor, refrigerantes, agentes espumantes, disolventes, agentes de limpieza, propulsores y extintores de incendios, y se consumen en grandes cantidades. Sin embargo, dado que estas sustancias tienen un potencial de calentamiento global (GWP) varios miles de veces mayor que el del CO₂, a muchas personas les preocupa que su difusión pueda afectar en gran medida al calentamiento global.

20 Como medida contra el calentamiento global, las sustancias se recogen después de su uso; sin embargo, no todas pueden ser recogidas, y no se puede descartar su difusión por fugas. Para uso en refrigerantes o medios de transferencia de calor, aunque el CO₂ y sustancias a base de hidrocarburos se han considerado como sustituyentes, los refrigerantes de CO₂ tienen muchas dificultades, tales como una eficiencia de refrigeración insuficiente y la necesidad de grandes equipos. Las sustancias a base de hidrocarburos también plantean problemas de seguridad debido a su alta inflamabilidad.

25 Las hidrofluoroolefinas con un GWP bajo están atrayendo recientemente la atención como sustancias que pueden resolver estos problemas. Hidrofluoroolefina es un nombre genérico para los hidrocarburos insaturados que contienen hidrógeno y halógeno (por ejemplo, flúor y cloro), e incluye sustancias representadas por las siguientes fórmulas químicas. La descripción entre paréntesis que sigue a cada fórmula química indica el número de refrigerante que se usa típicamente en el campo de los refrigerantes.

CF₃CF=CF₂ (HFO-1216yc),

CF₃CF=CHF (HFO-1225ye),

CF₃CF=CH₂ (HFO-1234yf),

30 CF₃CH=CHF (HFO-1234ze),

CF₃CH=CH₂ (HFO-1243zf)

CF₃CCl=CH₂ (HCFO-1233xf),

CF₂ClCCl=CH₂ (HCFO-1232xf),

CF₃CH=CHCl (HCFO-1233zd),

35 CF₃CCl=CHCl (HCFO-1223xd),

CClF₂CCl=CHCl (HCFO-1222xd),

CFCI₂CCl=CH₂ (HCFO-1231xf)

y

CH₂ClCCl=CCl₂ (HCO-1230xa).

40 De estos, los fluoropropenos son sustancias particularmente prometedoras como candidatos para refrigerantes o medios de transferencia de calor de bajo GWP; sin embargo, debido a que estos compuestos tienen un potencial de calentamiento global más bajo que los compuestos HFC saturados, se espera que la estabilidad en la atmósfera sea deficiente en comparación con los compuestos HFC saturados. Por consiguiente, estas sustancias tienen el problema de reducir gradualmente el rendimiento dependiendo de la situación o el entorno cuando se usan en diversas aplicaciones. El rendimiento se reduce particularmente cuando el aire (oxígeno) queda atrapado en un refrigerante.

45 En general, en los acondicionadores de aire móviles o dispositivos similares a los que se carga un refrigerante en la fábrica bajo la gestión de la construcción, hay pocas posibilidades de que se produzca un problema de atrapamiento

de aire (oxígeno). Sin embargo, los acondicionadores de aire estacionarios o dispositivos similares deben cargarse con un refrigerante en el sitio. La carga del refrigerante depende de la capacidad de gestión del contratista. Por tanto, se ha considerado que el aire atrapado (oxígeno) es la causa principal de fallos y problemas, tales como la reducción de la capacidad de refrigeración. Adicionalmente, al utilizar un cojinete magnético, un cojinete de cerámica o un cojinete neumático como cojinete que soporta el eje de un motor que acciona una parte de compresión que comprime un refrigerante en un compresor, se ha desarrollado recientemente un dispositivo sin aceite en el que la cantidad de aceite refrigerante a utilizar está limitada a 5 partes en peso o menos por 100 partes en peso del refrigerante. Este dispositivo puede reducir los costos y la carga de mantenimiento que implica el intercambio de aceite refrigerante y puede evitar la disolución del aceite refrigerante en la atmósfera. Sin embargo, en comparación con los dispositivos que usan aceite refrigerante, es probable que los dispositivos sin aceite atrapen aire (oxígeno) debido a la presión negativa de un compresor.

En los refrigerantes HFC convencionales, el simple reemplazo de dichos refrigerantes puede resolver el problema. Sin embargo, en los refrigerantes que contienen hidrofluoropropeno, la degradación oxidativa de los refrigerantes puede generar ácido, lo que puede corroer las partes metálicas del dispositivo y, por tanto, requerir el reemplazo del equipo.

Por consiguiente, para usar un hidrofluoropropeno como refrigerante, es necesaria una técnica para mejorar la estabilidad en presencia de aire (oxígeno). Por ejemplo, la bibliografía de patentes (PTL) 1 describe que se añade un estabilizador tal como un compuesto fenólico, tiofosfato, benzoquinona o aril alquil éter a una hidrofluoroolefina. Se puede encontrar más información con respecto a los dispositivos de refrigeración que contemplan parcialmente el uso de auxiliares tales como eliminadores de ácido y/o antioxidantes en las bibliografías de patentes 2 a 8. Por ejemplo, PTL 4 describe la adición de un sesquiterpeno seleccionado de farnesol, farneseno y mezclas de los mismos como agente estabilizante a una composición refrigerante de un sistema de transferencia de calor y describe diversos medios para añadir el estabilizador al sistema, incluida la conexión de una unidad de refrigerante/reciclado equipada con un depósito de concentrado estabilizador para agregar estabilizador a un sistema cargado, o la incorporación del estabilizador en un recipiente en línea que puede ser un recipiente separado o parte de un diseño de filtro/secador.

Lista de citas

Literatura de patentes

PTL 1: WO2008-27511

PTL 2: US 2014/260252 A1

PTL 3: JP 2016 194 377 A

PTL 4: US 2009/283712 A1

PTL 5: EP 3 410 038 A1

PTL 6: JP 2009 270 797 A

PTL 7: JP 2016 033348 A

PTL 8: WO 2015/130589 A1

Sumario de la invención

Problema técnico

Un objetivo de la presente invención es proporcionar un dispositivo de transporte de calor en el que un refrigerante que contiene hidrohaloolefina está encerrado en una ruta de circulación, siendo capaz el dispositivo de transporte de calor de reducir la influencia del oxígeno atrapado en la ruta de circulación; y un procedimiento de transporte de calor que usa el dispositivo de transporte de calor.

Solución al problema

Como resultado de una exhaustiva investigación para lograr el objetivo anterior, los inventores de la presente invención encontraron que el objetivo anterior se puede lograr mediante un dispositivo de transporte de calor específico en el que un eliminador de ácido y opcionalmente un antioxidante está presente en una ruta de circulación de refrigerante. En base a este hallazgo, se logró la presente invención.

Específicamente, la presente invención se refiere al dispositivo de transporte de calor y al procedimiento de transporte de calor que usa el dispositivo definido en las reivindicaciones.

Efectos ventajosos de la invención

En el dispositivo de transporte de calor y el procedimiento de transporte de calor que usa el dispositivo de transporte de calor de acuerdo con la presente invención, un eliminador de ácido y, opcionalmente, un antioxidante están

presentes en la ruta de circulación de refrigerante. Por consiguiente, se puede evitar la degradación oxidativa del refrigerante provocada por el oxígeno atrapado en la ruta de circulación y se eliminan los ácidos generados en la ruta de circulación, reduciendo así la influencia del oxígeno contra el refrigerante.

Breve descripción de los dibujos

- 5 La figura 1 muestra un modo de realización de una ruta de circulación de refrigerante en un acondicionador de aire, que es un modo de realización del dispositivo de transporte de calor de acuerdo con la presente invención.

La figura 2 muestra un modo de realización de una ruta de circulación de refrigerante en una turbomáquina de refrigeración, que es otro modo de realización del dispositivo de transporte de calor de acuerdo con la presente invención.

10 Descripción de modos de realización

Dispositivo de transporte de calor de la presente invención

- En el dispositivo de transporte de calor de la presente invención, un refrigerante (en adelante, una mezcla de refrigerante también se abrevia como "refrigerante") que comprende al menos una de hidrofluoroolefinas (HFO), hidroclorofluoroolefinas (HCFO) o hidrocloroolefinas (HCO) está encerrado en la ruta de circulación de refrigerante en el dispositivo, y el calor se transfiere pasando a través de cada dispositivo dispuesto en la ruta de circulación.

- El propósito del dispositivo de transporte de calor no está limitado. Una amplia variedad de aplicaciones incluye acondicionadores de aire (acondicionadores de aire móviles, acondicionadores de aire domésticos y acondicionadores de aire para uso comercial), máquinas de refrigeración, refrigeradores, enfriadores (enfriadoras), aparatos de refrigeración de contenedores y aparatos de transporte de calor, tales como sistemas de suministro de agua caliente. Un ejemplo específico del dispositivo de transporte de calor de la presente invención se explica a continuación con referencia al acondicionador de aire (véase la figura 1) o la turbomáquina de refrigeración (véase la figura 2), que es uno de los dispositivos de transporte de calor por compresión.

A continuación se explican modos de modo de realización del dispositivo de transporte de calor de la presente invención.

- 25 El dispositivo de transporte de calor de acuerdo con la presente invención es un dispositivo de transporte de calor en el que un refrigerante que comprende al menos una de hidrofluoroolefinas (HFO), hidroclorofluoroolefinas (HCFO) o hidrocloroolefinas (HCO) está encerrado en la ruta de circulación. En la ruta de circulación se dispone un contenedor de estabilizador que comprende un eliminador de ácido y, opcionalmente, un antioxidante. El antioxidante es al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en alquilatecoles, alcoxifenoles, benzoquinonas, fenotiazinas y ftalatos, y el eliminador de ácido es al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en alcoholes alifáticos, alcoholes polihídricos, aminas, terpenos, epóxidos de alquilo y tolilos de alqueno.

- El refrigerante comprende al menos uno de HFO, HCFO o HCO. Los ejemplos de HFO incluyen 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf), 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze), 1,2,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ye), 1,1,2,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yc), 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (HFO-1225ye), 1,1,3,3,3-pentafluoropropeno (HFO-1225zc), 3,3,3-trifluoropropeno (HFO-1243zf), 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno (HFO-1336mzz), 1,1,1,2,4,4,5,5,5-nonafluoropenteno (HFO-1429myz), etc.

- Los ejemplos de HCFO incluyen 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf), 2,3-dicloro-3,3-difluoropropeno (HCFO-1232xf), 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233zd), 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf), 2,3-dicloro-3,3-difluoropropeno (HCFO-1232xf), 1,2-dicloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1223xd), 1,2,3-tricloro-3,3-difluoropropeno (HCFO-1222xd), 2,3,3-tricloro-3-fluoropropeno (HCFO-1231xf), etc.

- Los ejemplos de HCO incluyen 1,3,3,3-tetracloropropeno (HCO-1230zd), 1,1,2,3-tetracloropropeno (HCO-1230xa), 1,1,3,3-tetracloropropeno (HCO-1230za), 2,3,3,3-tetracloropropeno (HCO-1230xf), etc.

- Estos HFO, HCFO y HCO se pueden usar solos o como una mezcla de dos o más. Es posible mezclar refrigerantes que no sean HFO, HCFO y HCO. En este caso, es preferente ajustar la cantidad total de HFO, HCFO y HCO en la mezcla de refrigerante al 50 % en peso o más. En la presente invención, el refrigerante o la mezcla de refrigerante se compone preferentemente de al menos una de HFO, HCFO o HCO.

- La figura 1 muestra un modo de realización de la ruta de circulación de refrigerante cuando el acondicionador de aire 1 se usa como dispositivo de transporte de calor. El acondicionador de aire 1 consiste principalmente en un compresor 2, una válvula de conmutación de cuatro vías 3, un intercambiador de calor exterior 4, un mecanismo de expansión 5 y un intercambiador de calor interior 6. En la figura 1, la flecha continua indica la dirección de circulación de refrigerante durante el enfriamiento mientras que la flecha discontinua indica la dirección de circulación de refrigerante durante el calentamiento. La dirección de circulación de refrigerante se puede controlar permitiendo que el refrigerante descargado del compresor 2 seleccione la dirección del intercambiador de calor exterior 4 o la dirección del intercambiador de calor interior 6 usando la válvula de conmutación de cuatro vías 3.

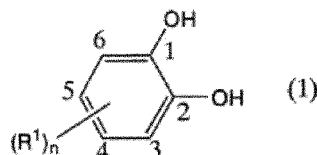
Se explica el ciclo de refrigeración del acondicionador de aire 1 durante el enfriamiento. En primer lugar, el compresor 2 comprime un refrigerante gaseoso a baja presión y descarga un refrigerante gaseoso a alta presión. El refrigerante descargado del compresor 2 pasa a través de la válvula de conmutación de cuatro vías 3 y se suministra al intercambiador de calor exterior 4. El intercambiador de calor exterior 4 condensa un refrigerante gaseoso a alta presión y descarga un refrigerante líquido a alta presión. El refrigerante descargado del intercambiador de calor exterior 4 pasa a través de la válvula de expansión del mecanismo de expansión 5 y se convierte en refrigerante en el estado de mezcla de gas y líquido a baja presión. A continuación, el refrigerante se suministra al intercambiador de calor interior 6. El intercambiador de calor interior 6 permite que el refrigerante en el estado de mezcla gas-líquido a baja presión se evapore y descarga un refrigerante gaseoso a baja presión. El refrigerante gaseoso a baja presión descargado del intercambiador de calor interior 6 se suministra al compresor 2. Este ciclo de refrigeración puede enfriar una habitación.

Durante el enfriamiento, el intercambiador de calor exterior 4 funciona como condensador y el intercambiador de calor interior 6 funciona como evaporador. Específicamente, el calor latente de evaporación de un refrigerante generado en el intercambiador de calor interior 6 enfría una habitación. Por otra parte, durante el calentamiento, al conmutar la válvula de conmutación de cuatro vías 3, el intercambiador de calor exterior 4 funciona como evaporador y el intercambiador de calor interior 6 funciona como condensador. Específicamente, el calor latente condensado de un refrigerante generado en el intercambiador de calor interior 4 calienta una habitación.

El acondicionador de aire 1 incluye un contenedor de estabilizador 7 presente en la ruta de circulación de refrigerante. El contenedor de estabilizador 7 incluye un eliminador de ácido y, opcionalmente, un antioxidante almacenando un eliminador de ácido sólido y/o un antioxidante dentro del contenedor como estabilizador. El antioxidante previene la degradación oxidativa del refrigerante. El eliminador de ácido elimina ácidos tales como el ácido fluorhídrico generado por la degradación oxidativa del refrigerante para inhibir la degradación del aceite refrigerante o la corrosión metálica del aparato provocada por los ácidos. El contenedor de estabilizador 7 está dispuesto en la ruta de circulación de tal manera que el refrigerante que fluye en la ruta de circulación pasa dentro del contenedor de estabilizador 7 y es devuelto a la ruta de circulación nuevamente. Debido a que el refrigerante mezcla el eliminador de ácido y, opcionalmente, el antioxidante cuando pasa dentro del contenedor de estabilizador 7, se evita la degradación oxidativa del refrigerante provocada por el oxígeno atrapado en la ruta de circulación y/o se eliminan los ácidos generados en la ruta de circulación.

El antioxidante opcional incluye al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en alquilatecoles, alcoxifenoles, benzoquinonas, fenotiazinas y ftalatos.

Los ejemplos de alquilatecoles incluyen compuestos de pirocatecol representados por la fórmula (1):



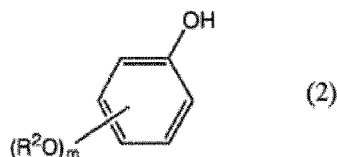
en donde R^1 es alquilo y n es un número entero de 1 a 4.

Los ejemplos de grupos alquilo representados por R^1 incluyen grupos alquilo C_1 a C_{10} lineales, ramificados o cíclicos. Los ejemplos específicos de los mismos incluyen metilo, etilo, propilo, isopropilo, *n*-butilo, isobutilo, *sec*-butilo, *terc*-butilo, pentilo, hexilo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo y ciclohexilo. Es preferente el *terc*-butilo.

n es preferentemente 1 o 2, y es más preferentemente 1. Cuando n es un número entero de 2 a 4, los grupos representados por R^1 pueden ser iguales o diferentes. Aunque R^1 puede estar unido a cualquier posición en el anillo de benceno, R^1 está preferentemente unido a la posición 4 o 5.

Un ejemplo preferente de alquilatecol es 4-*terc*-butilpirocatecol.

Los ejemplos de alcoxifenoles incluyen compuestos fenólicos representados por la fórmula (2):



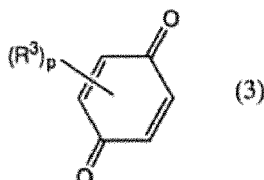
en donde R^2 es un grupo alquilo y m es un número entero de 1 a 5.

Los ejemplos del grupo alquilo representado por R^2 incluyen grupos alquilo C_1 a C_{10} lineales, ramificados o cíclicos. Los ejemplos específicos de los mismos incluyen metilo, etilo, propilo, isopropilo, *n*-butilo, isobutilo, *sec*-butilo y *terc*-butilo. Son preferentes metilo, etilo, isopropilo y *terc*-butilo. m es preferentemente 1 o 2, y más preferentemente 1.

Cuando n es un número entero de 2 a 4, los grupos representados por R^2O pueden ser iguales o diferentes. Aunque R^2O puede estar unido a cualquier posición en el anillo de benceno, R^2O está preferentemente unido a la posición p (posición 4).

Un ejemplo preferente de alcoxifenol es 4-metoxifenol.

- 5 Los ejemplos de benzoquinonas incluyen compuestos de quinona representados por la fórmula (3):



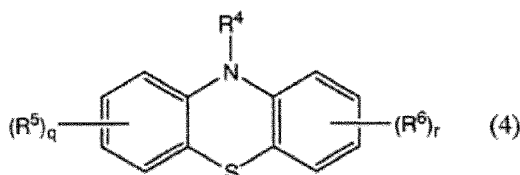
en donde R^3 es un grupo alquilo y p es un número entero de 1 a 4.

- 10 Los ejemplos de grupos alquilo representados por R^3 incluyen grupos alquilo C_1 a C_{10} lineales, ramificados o cíclicos. Los ejemplos específicos de los mismos incluyen metilo, etilo, propilo, isopropilo, n -butilo, isobutilo, sec-butilo y terc-butilo. Son preferentes metilo, etilo, isopropilo y terc-butilo.

p es preferentemente 0, 1 o 2, y más preferentemente 0. Cuando n es un número entero de 2 a 4, los grupos representados por R^3 pueden ser iguales o diferentes. R^3 se puede unir a cualquier posición en el anillo.

Un ejemplo preferente de benzoquinona es 1,4-benzoquinona.

Los ejemplos de fenotiazinas incluyen compuestos de fenotiazina representados por la fórmula (4):



- 15 en donde R^4 es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, los grupos representados por R^5 o los grupos representados por R^6 pueden ser iguales o diferentes, y cada uno representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, q y r pueden ser iguales o diferentes, y cada uno representa un número entero de 1 a 4.

- 20 Los ejemplos de grupos alquilo representados por R^4 incluyen grupos alquilo C_1 a C_{10} lineales, ramificados o cíclicos. Los ejemplos específicos de los mismos incluyen metilo, etilo, propilo, isopropilo, n -butilo, isobutilo, sec-butilo y terc-butilo. Son preferentes metilo, etilo, isopropilo y terc-butilo. R^4 es preferentemente un átomo de hidrógeno.

Grupos alquilo representados por R^5 y R^6 puede seleccionarse adecuadamente de los representados por R^4 . Preferentemente, tanto R^5 y R^6 son átomos de hidrógeno.

- 25 q y r son preferentemente 0, 1 o 2, y más preferentemente 0. Cuando q es un número entero de 2 a 4, los grupos representados por R^5 pueden ser iguales o diferentes. Cuando r es un número entero de 2 a 4, los grupos representados por R^6 pueden ser iguales o diferentes. R^5 y R^6 se puede unir a cualquier posición en el anillo.

Un ejemplo preferente de fenotiazina es una fenotiazina.

- 30 Los ejemplos de ftalatos incluyen sales de metales monoalcalinos o dialcalinos de ácido ftálico. Son preferentes las sales de metales monoalcalinos del ácido ftálico. Los ejemplos específicos de las mismas incluyen hidrogenoftalato de potasio e hidrogenoftalato de sodio. Es preferente el hidrogenoftalato de potasio.

Como antioxidante, pueden usarse alquilatecoles, alcoxifenoles, benzoquinonas, fenotiazinas y ftalatos solos o como una mezcla de dos o más.

Como eliminador de ácido, se usa al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en alcoholes alifáticos, alcoholes polihídricos, aminas, terpenos, epóxidos de alquilo y toliolos de alqueno.

- 35 Los ejemplos de alcoholes alifáticos (monovalentes) incluyen alcoholes C_1 a C_4 lineales o ramificados. El grupo alquilo del alcohol puede incluir un enlace éter. Los ejemplos específicos de los mismos incluyen metanol, etanol, alcohol (n -, iso-)propílico, (n -, sec-, terc-)butanol, etc. Son preferentes metanol, alcohol isopropílico, sec-butanol y terc-butanol.

Los ejemplos de alcoholes polihídricos incluyen alcoholes C₂ a C₄ que tienen de 2 a 4 grupos hidroxilo. La cadena hidrocarbonada del alcohol puede incluir un enlace éter. Los ejemplos específicos de los mismos incluyen etilenglicol, propilenglicol, glicerol, eritritol, etc. Es preferente el etilenglicol.

5 Los ejemplos de aminas incluyen compuestos de amina primaria, secundaria y terciaria sustituidos con un grupo alquilo C₂ a C₅ o fenilo. Los ejemplos específicos de los mismos incluyen trietilamina, tributilamina, anilina y difenilamina. Son preferentes la trietilamina y la anilina.

Los ejemplos de terpenos incluyen isopreno, mirceno, aloocimeno, beta ocimeno, terpeno, d-limoneno, retinal, pineno, mentol, etc. Son preferentes el isopreno y el d-limoneno.

10 Los ejemplos de epóxidos de alquilo incluyen compuestos epoxi sustituidos con un grupo alquilo C₄ a C₅. Los ejemplos específicos de los mismos incluyen óxido de 1,2-butileno, óxido de 1,2-isobutileno, óxido de 1,2-pentilo, óxido de 1,2-isopentilo y óxido de 1,2-terc-pentilo. Es preferente el óxido de 1,2-butileno.

Los ejemplos de tolilos de alqueno incluyen compuestos de tolilo en los que un grupo alqueno C₂ a C₄ está sustituido. Los ejemplos específicos incluyen 2-metilestireno, 3-metilestireno, 4-metilestireno, 4-propeniltolueno, 4-isopropeniltolueno, etc. Es preferente el 4-isopropeniltolueno.

15 Como eliminador de ácido, se pueden usar solos o como una mezcla de dos o más, alcoholes alifáticos, alcoholes polihídricos, aminas, terpenos, epóxidos de alquilo y tolilos de alqueno.

20 La cantidad del antioxidante es normalmente de 0,1 a 5,0 partes en peso y preferentemente de 0,3 a 3,0 partes en peso, por 100 partes en peso de la cantidad total de HFO, HCFO y HCO. La cantidad del eliminador de ácido es normalmente de 0,005 a 5 partes en peso y preferentemente de 0,01 a 1 parte en peso, por 100 partes en peso de la cantidad total de HFO, HCFO y HCO.

25 El contenedor de estabilizador (7, 7') está dispuesto entre el evaporador (6) y el mecanismo de expansión (5) en caso de enfriamiento, o entre el evaporador (4) y el mecanismo de expansión (5) en caso de calentamiento, o entre el evaporador (6') y el mecanismo de expansión (5), entre los cuales fluye el refrigerante en la ruta de circulación como un refrigerante en un estado de mezcla gas-líquido a baja presión. Durante el enfriamiento, el intercambiador de calor exterior 4 funciona como condensador y el intercambiador de calor interior 6 funciona como evaporador. Durante el calentamiento, el intercambiador de calor exterior 4 funciona como evaporador y el intercambiador de calor interior 6 funciona como condensador. En cualquier caso de enfriamiento o calentamiento, el refrigerante líquido está presente entre el mecanismo de expansión 5 y el intercambiador de calor exterior 4 o entre el mecanismo de expansión 5 y el intercambiador de calor interior 6. Por tanto, a medida que el refrigerante líquido pasa a través del contenedor de estabilizador 7, la oxidación del refrigerante se puede prevenir de manera eficiente y los ácidos en la ruta de circulación se pueden eliminar de manera eficiente.

35 El contenedor de estabilizador 7 está dispuesto entre el intercambiador de calor exterior 4 y el mecanismo de expansión 5 o entre el intercambiador interior 6 y el mecanismo de expansión 5, como se define en la reivindicación 1. El contenedor de estabilizador 7 está dispuesto en la ruta de circulación, y es preferente almacenar tanto un eliminador de ácido como un antioxidante en el contenedor de estabilizador 7. De forma alternativa, como contenedor de estabilizador 7, dos contenedores de estabilizador, es decir, uno que incluye un eliminador de ácido y el otro que incluye un antioxidante, pueden disponerse en la ruta de circulación.

40 En la figura 1 mencionada anteriormente, el acondicionador de aire 1 se usa como un ejemplo del dispositivo de transporte de calor; sin embargo, una turbomáquina de refrigeración 1' que se muestra en la figura 2 se puede usar como dispositivo de transporte de calor. La figura 2 muestra un modo de realización de una ruta de circulación de refrigerante en la turbomáquina de refrigeración 1'. La turbomáquina de refrigeración 1' consiste principalmente en un compresor 2', un condensador 4', un mecanismo de expansión 5' y un evaporador 6'.

45 La flecha continua en la figura 2 muestra la dirección de circulación de refrigerante. Específicamente, el compresor 2' comprime un refrigerante gaseoso a baja presión y descarga un refrigerante gaseoso a alta presión. El refrigerante descargado del compresor 2' se suministra al condensador 4'. El condensador 4' condensa un refrigerante gaseoso a alta presión y descarga un refrigerante líquido a alta presión. El refrigerante descargado del condensador 4' pasa a través de la válvula de expansión del mecanismo de expansión 5' y se convierte en refrigerante en el estado de mezcla gas-líquido a baja presión. A continuación, el refrigerante se suministra al evaporador 6'. El evaporador 6' permite que el refrigerante en el estado de mezcla gas-líquido a baja presión se evapore y descarga un refrigerante gaseoso a baja presión. El refrigerante gaseoso a baja presión descargado del evaporador 6' se suministra al compresor 2'. El viento frío formado por agua fría generada por este ciclo de refrigeración se usa para enfriar un espacio a gran escala.

55 La turbomáquina de refrigeración 1' también incluye el contenedor de estabilizador 7' presente en la ruta de circulación de refrigerante. Dado que el contenedor de estabilizador 7' es como se ha explicado anteriormente, aquí se omite una explicación detallada. En el modo de realización que se muestra en la figura 2, el contenedor de estabilizador (7') está dispuesto entre el evaporador (6') y el mecanismo de expansión (5'), entre los cuales el refrigerante fluye en la ruta de circulación como refrigerante en un estado de mezcla gas-líquido a baja presión. Por tanto, el refrigerante líquido pasa

a través del contenedor de estabilizador 7', la oxidación del refrigerante puede evitarse de manera eficiente y los ácidos en la ruta de circulación pueden eliminarse de manera eficiente.

La ruta de circulación puede incluir una línea de inyección 8 (línea discontinua en la figura 2) y un economizador (no mostrado).

- 5 Cuando se dispone un contenedor de estabilizador 7' en la ruta de circulación, es preferente almacenar tanto un eliminador de ácido como un antioxidante en el contenedor de estabilizador 7'. Como contenedor de estabilizador 7', se pueden disponer dos contenedores de estabilizador, es decir, uno que incluye un depurador de ácido y el otro que incluye un antioxidante, en la ruta de circulación.

- 10 En cualquiera de los modos de realización mostradas anteriormente, el contenedor de estabilizador 7 o 7' puede ser un dispositivo especial que contenga un eliminador de ácido y, opcionalmente, un antioxidante como estabilizador. Se puede usar un secador o similar como contenedor de estabilizador que contiene un eliminador de ácido y, opcionalmente, un antioxidante almacenando un eliminador de ácido sólido y, opcionalmente, un antioxidante en un dispositivo de secado (secador) provisto en la ruta de circulación de refrigerante de un dispositivo de transporte de calor conocido, o sumergiendo un eliminador de ácido líquido y, opcionalmente, un antioxidante en un agente de secado en el secador.

- 15 En el dispositivo de transporte de calor de acuerdo con la presente invención, se proporcionan válvulas antes y después del contenedor de estabilizador 7 o 7', y el contenedor de estabilizador 7 o 7' está montado de forma extraíble en la ruta de circulación para que el eliminador de ácido y el antioxidante opcional en el contenedor de estabilizador 7 o 7' se retire o cambie fácilmente. Se pueden usar tanto válvulas manuales como eléctricas siempre que las válvulas se proporcionen en la ruta de circulación de tal manera que se pueda controlar el flujo del refrigerante contra el contenedor de estabilizador 7 o 7'. Son utilizables válvulas tanto manuales como eléctricas.

- 20 El dispositivo de transporte de calor de la presente invención puede funcionar a una presión baja de 3,0 MPa o menos, y preferentemente de 1,0 MPa o menos.

- 25 El dispositivo de transporte de calor de la presente invención puede usar un cojinete magnético, un cojinete de cerámica o un cojinete neumático como cojinete que soporta el eje de un motor que acciona la parte de compresión que comprime el refrigerante en el compresor. De este modo, se puede lograr un dispositivo de transporte de calor sin aceite en el que la cantidad de aceite refrigerante a usar se limita a 5 partes en peso o menos por 100 partes en peso del refrigerante, y se puede proporcionar un turbocompresor para uso en enfriadores. El cojinete anterior no requiere aceite refrigerante para mejorar la lubricidad del cojinete además del refrigerante, y la cantidad del aceite refrigerante puede ajustarse sustancialmente a 0 partes en peso. Sin embargo, considerando el aceite (grasa, etc.) atrapado durante la construcción del dispositivo de transporte de calor, la cantidad del aceite refrigerante es preferentemente de 5 partes en peso o menos.

Procedimiento de transporte de calor de la presente invención

- 35 El procedimiento de transporte de calor de la presente invención se puede realizar haciendo circular el refrigerante en la ruta de circulación de refrigerante del dispositivo de transporte de calor de acuerdo con la presente invención.

Ejemplos

La presente invención se explica en detalle a continuación con referencia a ejemplos y ejemplos comparativos. Sin embargo, la presente invención no se limita a los ejemplos.

Ejemplos de referencia 1 a 6, ejemplos 7 a 36 y ejemplos comparativos 1 y 2

40 Preparación de refrigerante

- Se usó HCFO-1233zd (E) como refrigerante. Se usaron 100 g de un estabilizador por cada 100 kg del refrigerante. En los ejemplos de referencia 1 a 6 que no forman parte de la materia objeto reivindicada y se dan solo como ilustración, se usó un antioxidante solo como estabilizador, y en los ejemplos 7 a 36, se usaron un antioxidante y un eliminador de ácido como estabilizador. De los ejemplos 7 a 36 en los que se usaron un antioxidante y un eliminador de ácido como estabilizador, la relación en peso del antioxidante y el eliminador de ácido (i) fue de 9:1 en los ejemplos 7 a 12 y 25 a 30, mientras que la relación en peso del antioxidante, eliminador de ácido (i) y eliminador de ácido (ii) fue 8:1:1 en los ejemplos 13 a 18 y 31 a 36. Los antioxidantes y eliminadores de ácido usados en los ejemplos se muestran en la tabla 1 a continuación.

- 50 5 kg de aceite refrigerante que consiste principalmente en un compuesto a base de éter polivinílico que tiene una unidad constitucional representada por la Fórmula (5) a continuación y que tiene una viscosidad cinemática a 40 °C de aproximadamente 70 mm²/s se preparó como aceite refrigerante.

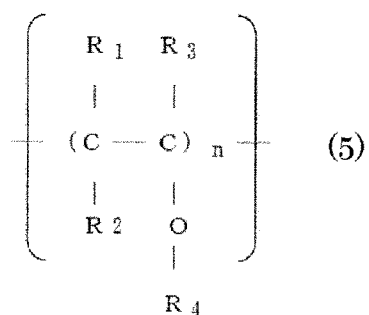


Tabla 1

	Antioxidante	Eliminador de ácido	
		(i)	(ii)
Ejemplo comparativo 1	-	-	-
Ejemplo comparativo 2	-	-	-
Ejemplo de ref. 1	2,6-Di-terc-butil-4-metilfenol	-	-
Ejemplo de ref. 2	4-Terc-butilcatecol	-	-
Ejemplo de ref. 3	4-Metoxifenol	-	-
Ejemplo de ref. 4	1,4-Benzoquinona	-	-
Ejemplo de ref. 5	Fenotiazina	-	-
Ejemplo de ref. 6	Hidrogenoftalato de potasio	-	-
Ejemplo 7	2,6-Di-terc-butil-4-metilfenol	isopropanol	-
Ejemplo 8	4-Terc-butilcatecol	p-Isopropeniltolueno	-
Ejemplo 9	4-Metoxifenol	d-Limoneno	-
Ejemplo 10	1,4-Benzoquinona	Óxido de 1,2-butileno	-
Ejemplo 11	Fenotiazina	Etilenglicol	-
Ejemplo 12	Hidrogenoftalato de potasio	Isopropanol	-
Ejemplo 13	2,6-Di-terc-butil-4-metilfenol	p-Isopropeniltolueno	Trietilamina
Ejemplo 14	4-Terc-butilcatecol	p-Isopropeniltolueno	Trietilamina
Ejemplo 15	4-Metoxifenol	p-Isopropeniltolueno	Trietilamina
Ejemplo 16	1,4-Benzoquinona	p-Isopropeniltolueno	Trietilamina
Ejemplo 17	Fenotiazina	p-Isopropeniltolueno	Trietilamina

	Antioxidante	Eliminador de ácido	
		(i)	(ii)
Ejemplo 18	Hidrogenoftalato de potasio	p-Isopropeniltolueno	Trietilamina
Ejemplo de ref. 19	2,6-Di-terc-butil-4-metilfenol	-	-
Ejemplo de ref. 20	4-Terc-butilcatecol	-	-
Ejemplo de ref. 21	4-Metoxifenol	-	-
Ejemplo de ref. 22	1,4-Benzoquinona	-	-
Ejemplo de ref. 23	Fenotiazina	-	-
Ejemplo de ref. 24	Hidrogenoftalato de potasio	-	-
Ejemplo 25	2,6-Di-terc-butil-4-metilfenol	Isopropanol	-
Ejemplo 26	4-Terc-butilcatecol	p-Isopropeniltolueno	-
Ejemplo 27	4-Metoxifenol	d-Limoneno	-
Ejemplo 28	1,4-Benzoquinona	Óxido de 1,2-butileno	-
Ejemplo 29	Fenotiazina	Etilenglicol	-
Ejemplo 30	Hidrogenoftalato de potasio	Isopropanol	-
Ejemplo 31	2,6-Di-terc-butil-4-metilfenol	p-Isopropeniltolueno	Trietilamina
Ejemplo 32	4-Terc-butilcatecol	p-Isopropeniltolueno	Trietilamina
Ejemplo 33	4-Metoxifenol	p-Isopropeniltolueno	Trietilamina
Ejemplo 34	1,4-Benzoquinona	p-Isopropeniltolueno	Trietilamina
Ejemplo 35	Fenotiazina	p-Isopropeniltolueno	Trietilamina
Ejemplo 36	Hidrogenoftalato de potasio	p-Isopropeniltolueno	Trietilamina

Un total de 38 tipos (ejemplos de referencia 1 a 6 y 19 a 24, ejemplos 7 a 18 y 25 a 36, y ejemplos comparativos 1 y 2) de refrigerantes que se muestran en la tabla 1 se encerraron individualmente en la ruta de circulación de la turbomáquina de refrigeración que se muestra en la figura 2, y los estabilizadores se almacenaron en un contenedor de estabilizador. La turbomáquina de refrigeración se hizo funcionar durante un cierto período de tiempo (ejemplos de referencia 1 a 6, ejemplos 7 a 18 y ejemplo comparativo 1: 330 horas; ejemplos de referencia 19 a 24, ejemplos 25 a 36 y ejemplo comparativo 2: 1000 horas). Los refrigerantes después del funcionamiento se tomaron como muestras, y los índices de acidez totales de gases y refrigerantes de aceite se midieron mediante un procedimiento de titulación por neutralización. La tabla 2 muestra los resultados de la medición.

ES 2 959 825 T3

	TAN (mg ▪ KOH/g)	
	Gas	Aceite
Ejemplo comparativo 1	0,95	1,40
Ejemplo comparativo 2	3,10	4,65
Ejemplo de ref. 1	0,10	0,15
Ejemplo de ref. 2	0,10	0,14
Ejemplo de ref. 3	0,14	0,15
Ejemplo de ref. 4	0,24	0,30
Ejemplo de ref. 5	0,10	0,35
Ejemplo de ref. 6	0,15	0,21
Ejemplo 7	0,01	0,07
Ejemplo 8	0,02	0,08
Ejemplo 9	0,05	0,10
Ejemplo 10	0,04	0,15
Ejemplo 11	0,10	0,15
Ejemplo 12	0,01	0,018
Ejemplo 13	0,02	0,08
Ejemplo 14	0,01	0,09
Ejemplo 15	0,01	0,08
Ejemplo 16	0,10	0,15
Ejemplo 17	0,04	0,15
Ejemplo 18	0,01	0,07
Ejemplo de ref. 19	0,45	0,70
Ejemplo de ref. 20	0,46	0,93
Ejemplo de ref. 21	0,78	0,94
Ejemplo de ref. 22	1,09	1,40
Ejemplo de ref. 23	0,78	1,63

	TAN (mg ▪ KOH/g)	
	Gas	Aceite
Ejemplo de ref. 24	0,60	0,94
Ejemplo 25	0,15	0,48
Ejemplo 26	0,14	0,47
Ejemplo 27	0,30	0,95
Ejemplo 28	0,47	0,93
Ejemplo 29	0,62	0,25
Ejemplo 30	0,15	0,46
Ejemplo 31	0,14	0,24
Ejemplo 32	0,16	0,33
Ejemplo 33	0,14	0,42
Ejemplo 34	0,46	1,16
Ejemplo 35	0,30	0,83
Ejemplo 36	0,16	0,36

Una comparación entre el ejemplo comparativo 1, los ejemplos de referencia 1 a 6 y los ejemplos 7 a 18 indica que el índice de acidez total se redujo a aproximadamente 1/20 o menos cuando el tiempo de funcionamiento fue de 330 horas. Una comparación entre el ejemplo comparativo 2 y los ejemplos de referencia 19 a 24 y los ejemplos 25 a 36 indica que el índice de acidez total se redujo a aproximadamente 1/10 o menos cuando el tiempo de funcionamiento fue de 1000 horas. Esto indica que el contenedor de estabilizador exhibe efectos inhibidores. Además, se compararon los ejemplos de referencia 1 a 6 y los ejemplos 7 a 18, y los ejemplos de referencia 19 a 24 y los ejemplos 25 a 36. Específicamente, se compararon ejemplos que usaban el mismo tipo de antioxidante entre el caso en el que se usó el antioxidante solo como estabilizador y el caso en el que se usaron el antioxidante y el(los) eliminador(es) de ácido como estabilizador. Los resultados indican que el índice de acidez total se redujo sustancialmente cuando se usaron como estabilizador el antioxidante y el(los) eliminador(es) de ácido. Esto indica que el uso del antioxidante y el(los) eliminador(es) de ácido como estabilizador logró efectos inhibidores más altos del contenedor del estabilizador.

Los resultados anteriores confirmaron que por el estabilizador, un refrigerante que contiene una hidrohaleofina, tal como 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, puede mostrar estabilidad frente al oxígeno incluso en presencia de aire (oxígeno). Por consiguiente, se encuentra que la presente invención es útil como un dispositivo de transporte de calor y un procedimiento de transporte de calor que muestra una estabilidad equivalente a la de los refrigerantes HFC convencionales y ejerce un efecto muy pequeño sobre el medio ambiente global.

Descripción de los números de referencia

- 1 Acondicionador de aire (dispositivo de transporte de calor)
- 20 1' Turbomáquina de refrigeración (dispositivo de transporte de calor)
- 2 Compresor
- 2' Compresor
- 3 Válvula de conmutación de cuatro vías

- 4 Intercambiador de calor exterior
- 4' Condensador
- 5 Mecanismo de expansión
- 5' Mecanismo de expansión
- 5 6 Intercambiador de calor interior
- 6' Evaporador
- 7 Contenedor de estabilizador
- 7' Contenedor de estabilizador

REIVINDICACIONES

1. Un dispositivo de transporte de calor (1, 1') que comprende una ruta de circulación que encierra un refrigerante que contiene al menos una de hidrofluoroolefinas (HFO), hidroclorofluoroolefinas (HCFO) o hidrocloroolefinas (HCO), en donde el calor se transfiere al pasar a través de cada dispositivo dispuesto en la ruta de circulación, comprendiendo la ruta de circulación un condensador (4, 4', 6); un mecanismo de expansión (5, 5'); un evaporador (6, 6', 4); un compresor (2, 2'); y un contenedor de estabilizador (7, 7') que contiene un eliminador de ácido y opcionalmente un antioxidante,
5 siendo el antioxidante opcional al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en alquilatecoles, alcoxifenoles, benzoquinonas, fenotiazinas y ftalatos; y
10 siendo el eliminador de ácido al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en alcoholes alifáticos, alcoholes polihídricos, aminas, terpenos, epóxidos de alquilo y tolilos de alquenoil;
15 en donde el contenedor de estabilizador (7, 7') está dispuesto entre el evaporador (6) y el mecanismo de expansión (5) en caso de enfriamiento, o entre el evaporador (4) y el mecanismo de expansión (5) en caso de calentamiento, o entre el evaporador (6') y el mecanismo de expansión (5), entre los cuales fluye el refrigerante en la ruta de circulación como refrigerante en estado de mezcla gas-líquido a baja presión.
2. El dispositivo de transporte de calor (1, 1') de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el contenedor de estabilizador (7, 7') está compuesto por un secador.
3. El dispositivo de transporte de calor (1, 1') de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en donde el refrigerante comprende 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno.
- 20 4. El dispositivo de transporte de calor (1, 1') de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la ruta de circulación comprende aceite refrigerante además del refrigerante, y la cantidad de aceite refrigerante es de 5 partes en peso o menos por 100 partes en peso del refrigerante.
- 25 5. El dispositivo de transporte de calor (1, 1') de acuerdo con la reivindicación 4, en donde un cojinete que soporta un eje de un motor que acciona una parte compresora que comprime el refrigerante en un compresor (2, 2') de la ruta de circulación es un cojinete magnético, cojinete de cerámica o cojinete neumático.
6. El dispositivo de transporte de calor (1') de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde un turbocompresor (2') está dispuesto en la ruta de circulación.
7. Un procedimiento de transporte de calor que comprende hacer circular el refrigerante en la ruta de circulación del dispositivo de transporte de calor (1, 1') de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
- 30 8. El procedimiento de transporte de calor de acuerdo con la reivindicación 7, en donde el dispositivo (1, 1') funciona a 3,0 MPa o menos.

Fig. 1

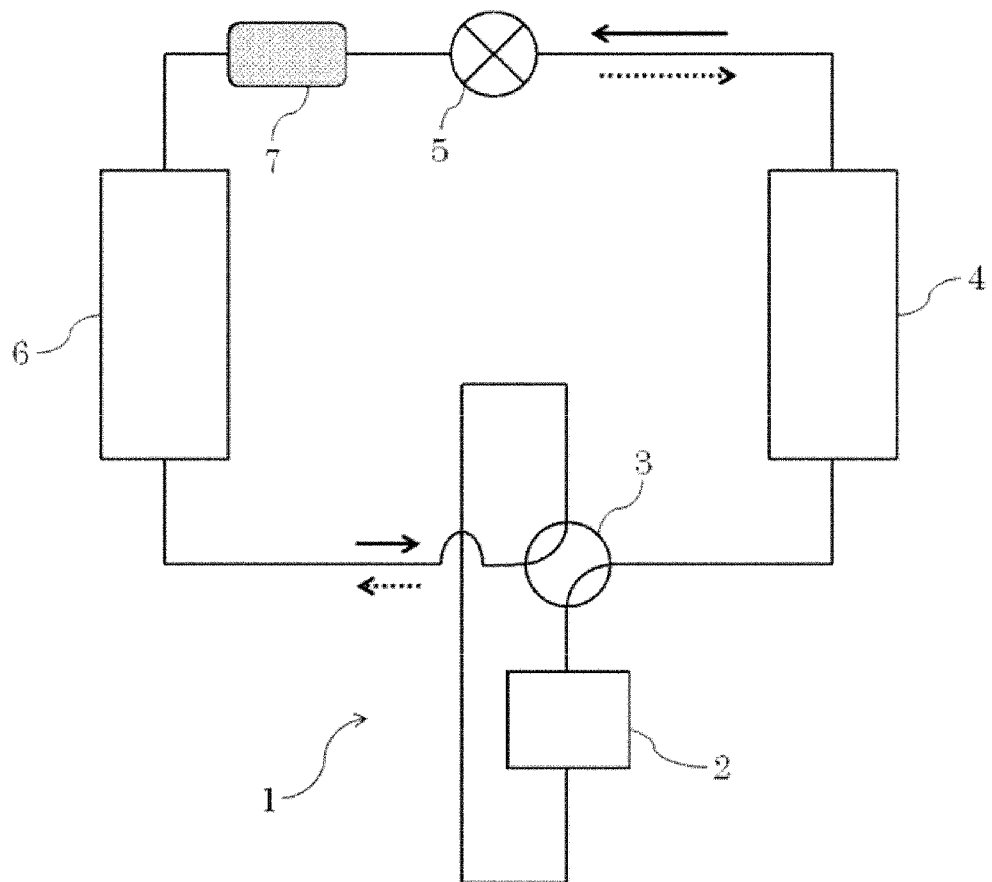


Fig. 2

