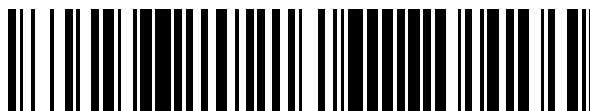


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 602 747**

51 Int. Cl.:

C07C 21/18 (2006.01)

C09K 5/04 (2006.01)

C10M 105/38 (2006.01)

C10M 107/32 (2006.01)

C10M 171/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.06.2011 PCT/FR2011/051406**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.01.2012 WO12004487**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.06.2011 E 11737991 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.10.2016 EP 2590916**

54 Título: **Composición estable de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno**

30 Prioridad:

15.07.2010 US 364539 P
09.07.2010 FR 1055628

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.02.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

BOUSSAND, BÉATRICE

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 602 747 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

Composición estable de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno

La presente invención se refiere a una composición estable que contiene 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, apta para ser utilizada en refrigeración y climatización.

5 Los problemas planteados por las sustancias que empobrecen la capa de ozono atmosférico fueron tratados en Montreal, donde se firmó el protocolo que imponía una reducción en la producción y el uso de clorofluorocarbonos (CFC). Este protocolo ha sido objeto de enmiendas que han impuesto el abandono de los CFC y ampliado la regula-
10 ción de otros productos, entre ellos los hidroclorofluorocarbonos (HCFC). La industria de refrigeración y climatización ha invertido mucho en la sustitución de estos fluidos refrigerantes y es por lo que se han comercializado los hidro-
fluorocarbonos (HFC).

En la industria del automóvil, los sistemas de climatización de los vehículos comercializados en muchos países han pasado de un fluido refrigerante con clorofluorocarbono (CFC-12) a un fluido con hidrofluorocarbono (1,1,1,2-
15 tetrafluoroetano: HFC-134a), menos nocivo para la capa de ozono. Sin embargo, teniendo en cuenta los objetivos establecidos por el protocolo de Kioto, el HFC-134a (GWP = 1430) se considera que tiene un alto potencial de calen-
tamamiento. La contribución al efecto invernadero de un fluido se cuantifica por un criterio, el Potencial de Calentamiento Global (abreviadamente GWP, por las siglas en inglés *Global-Warming Potential*), que resume el potencial de ca-
lentamiento tomando el valor de referencia 1 para el dióxido de carbono.

Las hidrofluoroolefinas (HFO) tienen un potencial de calentamiento poco elevado y por tanto cumplen los objetivos
20 establecidos por el protocolo de Kioto. El documento JP 4-110388 describe el 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-
1234yf) como agente de transferencia de calor en refrigeración, climatización y en bombas de calor.

Además de buenas propiedades como agente de transferencia de calor, para que un fluido refrigerante sea aceptado
25 comercialmente debe presentar principalmente una estabilidad térmica y una compatibilidad con los lubricantes. En efecto, es muy deseable que el fluido refrigerante sea compatible con el lubricante utilizado en el compresor, presen-
te en la mayoría de los sistemas de refrigeración. Esta asociación de fluido refrigerante y lubricante es importante
para la aplicación y eficacia del sistema de refrigeración, principalmente el lubricante debe ser suficientemente solu-
ble en el fluido refrigerante en todo el intervalo de temperaturas de funcionamiento.

Según el documento WO 2008/042066, se recomienda que las fluoroolefinas que son susceptibles de degradarse en
contacto con la humedad, el oxígeno u otros compuestos durante su aplicación como fluido refrigerante, eventual-
mente a alta temperatura, sean estabilizadas con al menos una amina.

30 Igualmente se han propuesto otros estabilizantes, tales como derivados de benzofenona, lactonas y ciertos com-
puestos fosforados para estabilizar las fluoroolefinas (WO 2008/027596, WO 2008/027516 y WO 2008/027515).

Además, el documento EP 2149543 describe un procedimiento de purificación de 1,1,1,2,3-pentafluoropropano, la
materia prima en la fabricación de HFO-1234yf, con el fin de obtener un producto que tenga un contenido de
1,1,1,2,3-pentafluoropropeno (HFO-1225ye) inferior a 500 ppm y un contenido de trifluoropropino inferior a 50 ppm.

35 La firma solicitante ha puesto a punto ahora una composición de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno que permite mejorar la
estabilidad térmica durante su aplicación en sistemas de refrigeración.

La presente invención tiene por consiguiente por objeto una composición estable (CE) que comprende al menos x%
40 en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno ($99,85 \leq x < 99,98\%$), de 0,02 a 0,15% en peso de compuesto(s) insaturado(s)
(la) elegido(s) entre los isómeros posicionales de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, tales como 1,3,3,3-tetrafluoropropeno
(isómeros Z y E) y eventualmente como máximo 200 ppm de 3,3,3-trifluoropropino y/o como máximo 5 ppm de
1,1,1,2,3-pentafluoropropeno (HFO-1225ye) y/o como máximo 400 ppm de los compuestos (lb).

La composición estable según la presente invención puede comprender además al menos uno de los compuestos
45 (lb) elegidos entre 1,1,1,2-tetrafluoropropano (HFC-254eb), 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (HFC-245eb), 1,1,1,2-
tetrafluoroetano (HFC-134a), 1,1,2-trifluoroetano (HFC-143), 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano, hexafluoropropeno, ci-
clohexafluoropropeno y 1,1,1,3,3-pentafluoropropeno (HFO-1225zc).

Todos los compuestos (lb) presentes en la composición según la presente invención representan como máximo 500
ppm.

La composición estable según la invención tiene la ventaja de poder ser obtenida directamente por un procedimiento
de fabricación de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno eventualmente después de al menos una etapa de separación.

50 La presente invención tiene igualmente por objeto 2,3,3,3-tetrafluoropropeno de pureza superior o igual a 99,8% e
inferior a 100% en peso y que comprende como máximo 0,2% en peso de compuestos insaturados (la), eventual-
mente como máximo 500 ppm de 3,3,3-trifluoropropino y/o como máximo 200 ppm de 1,1,1,2,3-pentafluoropropeno
y/o como máximo 500 ppm de compuestos (lb).

La presente invención tiene además por objeto 2,3,3,3-tetrafluoropropeno de pureza superior a 99,85% e inferior a 99,98% en peso y que comprende de 0,02 a 0,15% en peso de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (isómeros Z y E), eventualmente como máximo 200 ppm de 3,3,3-trifluoropropino y/o como máximo 5 ppm de 1,1,1,2,3-pentafluoropropeno y/o como máximo 500 ppm de compuestos (lb).

5 El 2,3,3,3-tetrafluoropropeno se puede obtener a partir de hexafluoropropeno (HFP) en al menos 4 etapas de reacción: - (i) hidrogenación de HFP en presencia de un catalizador de hidrogenación en fase sólida para dar 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano; (ii) deshidrofluoración del 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano obtenido en la etapa (i) en fase líquida con ayuda de un hidróxido alcalino o en fase gaseosa en presencia de un catalizador de deshidrohalogenación para dar 1,1,1,2,3-pentafluoropropeno; (iii) hidrogenación del HFO-1225e obtenido en (ii) en presencia de un catalizador de hidrogenación en fase sólida para dar 1,1,1,2,3-pentafluoropropano; (iv) deshidrofluoración del HFC-245eb obtenido en la etapa (iii) en fase líquida con ayuda de un hidróxido alcalino o en fase gaseosa en presencia de un catalizador de deshidrohalogenación para dar 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.

15 El 2,3,3,3-tetrafluoropropeno se puede obtener a partir de hexafluoropropeno (HFP) en al menos 2 etapas de reacción: - (i) hidrogenación de HFP en presencia de un catalizador de hidrogenación en fase sólida para dar 1,1,1,2,3-pentafluoropropano; (ii) deshidrofluoración del HFC-245eb obtenido en la etapa (i) en fase líquida con ayuda de un hidróxido alcalino o en fase gaseosa en presencia de un catalizador de deshidrohalogenación para dar 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.

20 El 2,3,3,3-tetrafluoropropeno según la presente invención se puede obtener a partir de HFP según un procedimiento como se ha descrito anteriormente después de purificación del HFC-245eb y/o después de purificación del 2,3,3,3-tetrafluoropropeno. Por tanto, el HFC-245eb previamente a la etapa de deshidrofluoración es purificado, por ejemplo, por destilación a una presión absoluta de 6 bares y una temperatura en el pie de la columna de 80°C y una temperatura en cabeza de la columna de 50°C con aproximadamente 30 platos teóricos y una tasa de reflujo de aproximadamente 37.

25 Después de la última etapa de deshidrofluoración, el HFO-1234yf se somete a doble destilación. La primera destilación se lleva a cabo a una presión absoluta de aproximadamente 13 bares, una temperatura en el pie de la columna de aproximadamente 60°C, una temperatura en cabeza de aproximadamente 40°C y con aproximadamente 35 platos teóricos y una tasa de reflujo de aproximadamente 500. La segunda destilación se lleva a cabo a una presión absoluta de aproximadamente 11 bares, una temperatura en el pie de la columna de aproximadamente 105°C, una temperatura en cabeza de aproximadamente 44°C y con aproximadamente 30 platos teóricos y una tasa de reflujo de aproximadamente 4.

30 El 2,3,3,3-tetrafluoropropeno se puede obtener también a partir de 1,1,1-trifluoro-2-cloropropeno por hidrofluoración en fase líquida o gaseosa en presencia de un catalizador de fluoración. El 2,3,3,3-tetrafluoropropeno así obtenido se puede purificar para dar 2,3,3,3-tetrafluoropropeno según la presente invención.

35 Las composiciones según la presente invención son adecuadas para ser utilizadas como agente de transferencia de calor en la climatización estacionaria o de automóviles, refrigeración y bomba de calor.

La presente invención tiene igualmente por objeto composiciones tales como las descritas anteriormente en combinación con un lubricante.

Como lubricante, se pueden citar principalmente ésteres en particular de polioles (POE), polialquilenglicoles (PAG), ésteres de polialquilenglicoles y poliviniléteres (PVE).

40 Los lubricantes de PAG están en forma de homo- o co-polímero de oxialquileno. Los PAG preferidos son homopolímeros constituidos por grupos oxipropileno y que tienen una viscosidad de 10 a 200 centistokes a 40°C, ventajosamente entre 30 y 80 centistokes. Los grupos hidroxilo en los extremos de las cadenas del homo- o co-polímero de oxialquileno pueden estar más o menos reemplazados por grupos $-O-C_nH_{2n+1}$, siendo $n = 1$ a 10; prefiriéndose el grupo con $n = 1$. Pueden ser adecuados los PAG que tengan grupos hidroxilo en cada terminación o grupos $-O-C_nH_{2n+1}$.

45 Como POE, se pueden citar principalmente ésteres de ácidos carboxílicos que tienen una cadena carbonada de 2 a 15 átomos, lineal o ramificada, y polioles que tienen una cadena principal de neopentilo, como neopentilglicol, trimetilolpropano, pentaeritritol y dipentaeritritol; pentaeritritol es el poliol preferido. Se prefieren los ésteres de ácidos carboxílicos de cadena carbonada de 4 a 9 átomos.

50 Como ácido carboxílico de 4 a 9 átomos de carbono, se pueden citar principalmente ácido n-pentanoico, ácido n-hexanoico, ácido n-heptanoico, ácido n-octanoico, ácido 2-etilhexanoico, ácido 2,2-dimetilpentanoico, ácido 3,5,5-trimetilhexanoico, ácido adipico y ácido succínico.

Algunas funciones alcohol no están esterificadas, sin embargo su proporción es pequeña.

ES 2 602 747 T3

Los aceites de POE seleccionados pueden contener entre 0 y 5% en moles relativo de restos CH₂-OH con relación a los restos CH₂O-(C = O)-. Los lubricantes de POE preferidos son los que tienen una viscosidad de 1 a 1000 centistokes (cSt) a 40°C, preferiblemente de 10 a 200 cSt y ventajosamente de 30 a 80 cSt.

Parte experimental

- 5 Los ensayos de estabilidad térmica se realizan según la norma ASHRAE 97-2007: "método del tubo de vidrio sellado para ensayar la estabilidad química de los materiales para uso con sistemas de refrigeración".

Las condiciones del ensayo son las siguientes:

masa de fluido: 2,2 g

masa de lubricante: 5 g

- 10 temperatura: 200°C

duración: 14 días

Se introducen en los tubos recortes de acero.

- 15 Los recortes de acero y el lubricante se introducen en un tubo de vidrio de 42,2 mL. A continuación el tubo se pone bajo vacío y después se añade el fluido F. El tubo se suelda entonces para cerrarlo y se coloca en un horno a 200°C durante 14 días.

Al finalizar el ensayo, se realizan diferentes análisis:

- la fase gaseosa se recupera para su análisis por cromatografía de gases: las principales impurezas se identificaron por CG/EM (cromatografía de gases unida a espectrometría de masas). Se pueden reagrupar así las impurezas del fluido F y las que proceden del lubricante.

- 20 - los recortes de acero se pesan (medición de la velocidad de corrosión) y se observan con un microscopio.

- el lubricante se analiza: color (por espectrocromimetría, Labomat DR Lange LICO220 Modelo MLG131), humedad (por coulombimetría de Karl Fischer, Mettler DL37) e índice de acidez (por valoración con potasa metanólica 0,01N).

El lubricante utilizado en los ensayos es un aceite de PAG comercial: PAG ND8.

- 25 El fluido utilizado para estos ensayos contiene esencialmente HFO-1234yf (al menos 99,9% en peso) y luego se añaden al fluido respectivamente 300 ppm de HFO-1243zf; 500 ppm de HFO-1234ze E y 300 ppm de HFO-1243zf + 500 ppm de HFO-1234ze E.

Contenido en	ppm	ppm	ppm	ppm
HFO-1234zeE añadido	-	-	500	500
HFO-1243zf añadido	-	300		300
Subproductos en la fase gaseosa:				
➤ a partir de HFO-1234yf	600 ppm	600 ppm	900 ppm	900 ppm
➤ a partir del aceite	1,4%	1,4%	1,4%	1,4%
Velocidad de corrosión	< 5 µm/año	< 5 µm/año	< 5 µm/año	< 5 µm/año
Análisis del aceite:				
➤ color	10 Gardner	9 Gardner	8,5 Gardner	9 Gardner
➤ humedad	300 ppm	300 ppm	250 ppm	300 ppm
➤ índice de acidez	5,2 mg KOH/g	5,2 mg KOH/g	4,5 mg KOH/g	5,2 mg KOH/g

ES 2 602 747 T3

Los ejemplos muestran que la presencia de los compuestos (Ia) no es perjudicial para la estabilidad térmica tanto de la composición de HFO-1234yf como del lubricante y en ciertos casos la mejora.

REIVINDICACIONES

1. Composición estable (CE) que comprende al menos x% en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno ($99,85 \leq x < 99,98\%$), de 0,02 a 0,15% en peso del (de los) compuesto(s) insaturado(s) (la) elegido(s) entre isómeros posicionales de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, tales como 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (isómeros Z y E) y eventualmente como máximo 200 ppm de 3,3,3-trifluoropropeno y/o como máximo 5 ppm de 1,1,1,2,3-pentafluoropropeno (HFO-1225ye) y/o como máximo 400 ppm de compuestos (lb).
5
2. Composición según la reivindicación 1, caracterizada por que puede comprender además al menos uno de los compuestos (lb) elegidos entre 1,1,1,2-tetrafluoropropano (HFC-254eb), 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (HFC-245eb), 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a), 1,1,2-trifluoroetano (HFC-143), 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano, hexafluoropropeno, ciclohexafluoropropeno y 1,1,1,3,3-pentafluoropropeno (HFO-1225zc).
10
3. Composición según la reivindicación 2, caracterizada por que el(los) compuesto(s) (lb) representa(n) como máximo 500 ppm de la composición.
4. Uso de una composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, como agente de transferencia de calor en climatización estacionaria o de automóviles, refrigeración y bomba de calor.
5. Uso según la reivindicación anterior, caracterizado por que la composición se emplea con lubricante.
15
6. Uso según la reivindicación anterior, caracterizado por que el lubricante se elige entre ésteres de polioles (POE), polialquilenglicoles (PAG), ésteres de polialquilenglicoles y poliviniléteres (PVE).
7. 2,3,3,3-tetrafluoropropeno de pureza superior a 99,85% e inferior a 99,98% en peso y que comprende de 0,02 a 0,15% en peso de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (isómeros Z y E), eventualmente como máximo 200 ppm de 3,3,3-trifluoropropeno y/o como máximo 5 ppm de 1,1,1,2,3-pentafluoropropeno y/o como máximo 500 ppm de los compuestos (lb).
20