

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 676 871**

51 Int. Cl.:

C09K 5/04 (2006.01)

C10M 171/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.08.2011** **E 11177053 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.05.2018** **EP 2431442**

54 Título: **Composición a base de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno**

30 Prioridad:

20.09.2010 FR 1057483

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

25.07.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BOUSSAND, BÉATRICE y
RACHED, WISSAM**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 676 871 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 a base de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno

5 La presente invención se refiere a una composición que comprende trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y 1,1,1,2-tetrafluoroetano y al menos un lubricante, adecuado para usar en refrigeración, climatización y bomba de calor.

Los problemas causados por las sustancias que agotan la capa de ozono atmosférico se trataron en Montreal, en donde se firmó el protocolo que impone una reducción de la producción y del uso de los clorofluorocarburos (CFC). Este protocolo ha sido enmendado para exigir el abandono de los CFC y ha ampliado el reglamento a otros productos, entre ellos los hidroclorofluorocarbonos (HCFC).

10 La industria de la refrigeración y de la climatización ha invertido mucho en la sustitución de estos refrigerantes, por lo que se han comercializado los hidrofluorocarburos (HFC).

15 En la industria automotriz, los sistemas de climatización de los vehículos comercializados en numerosos países han pasado de un refrigerante de clorofluorocarburo (CFC-12) al de hidrofluorocarburo (1,1,1,2-tetrafluoroetano: HFC-134a), menos nocivo para la capa de ozono. Sin embargo, en vista de los objetivos establecidos por el protocolo de Kyoto, se considera que el HFC-134a (GWP = 1430) tiene un alto potencial de calentamiento. La contribución al efecto invernadero de un fluido se cuantifica mediante un criterio, el GWP (Global Warming Potential) que resume el potencial de calentamiento tomando un valor de referencia de 1 para el dióxido de carbono.

20 Las hidrofluoroolefinas (HFO) tienen un bajo potencial de calentamiento y, por tanto, cumplen con los objetivos establecidos por el protocolo de Kyoto. El documento JP 4-110388 describe hidrofluoropropenos como agentes de transferencia de calor.

En el campo industrial, las máquinas frigoríficas más utilizadas se basan en el enfriamiento por evaporación de un refrigerante líquido. Después de la vaporización, el fluido se comprime y luego se enfría para volver al estado líquido y así continuar el ciclo.

25 Los compresores frigoríficos utilizados son de tipo alternativo, de espiral, centrífugos o de tornillo. En general, la lubricación interna de los compresores es indispensable para reducir el desgaste y el calentamiento de las piezas móviles, perfeccionar su sellado y protegerlos contra la corrosión.

30 Aparte de las buenas propiedades como agente de transferencia de calor, para que un refrigerante sea comercialmente aceptable debe tener en particular estabilidad térmica y compatibilidad con los lubricantes. En efecto, es muy deseable que el refrigerante sea compatible con el lubricante utilizado en el compresor, presente en la mayoría de los sistemas de refrigeración. Esta asociación de refrigerante y lubricante es importante para la implementación y eficacia del sistema de refrigeración, en particular el lubricante debe ser lo suficientemente soluble o miscible en el refrigerante en cualquier intervalo de temperatura de funcionamiento.

35 Por tanto, se han desarrollado poli(alquilenglicoles) (PAG) como lubricantes de HFC-134a en la climatización automotriz. En el ejemplo 2 del documento WO 2004/037913 se han descrito pruebas de miscibilidad de 1,1,3,3,3-pentafluoropropeno y de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno con lubricantes. En el ejemplo 3 se han descrito también pruebas de compatibilidad con poli(alquilenglicol). Sin embargo, estas pruebas no especifican la naturaleza del isómero del 1,3,3,3-tetrafluoropropeno.

40 Por otra parte, el documento WO 2005/108522 describe una composición azeotrópica de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y de 1,1,1,2-tetrafluoroetano. El documento US 2006/243944 describe composiciones que comprenden un lubricante y un refrigerante. El lubricante se selecciona del grupo que consiste en ésteres de poliol, poli(alquilenglicoles), poli(vinil-éteres), aceites minerales, alquilbencenos, parafinas sintéticas, naftenos sintéticos, y poli(alfa)olefinas. Se describen numerosas combinaciones de refrigerante. El documento US 2008/0111099 describe una composición de transferencia de calor que comprende un hidrofluoroalqueno, un yodocarburo, un éster de poliol y al menos un compuesto que comprende trifluorometano, yoduro de metilo, heptafluorobutano o propeno.

45 Más recientemente, se eligió 2,3,3,3-tetrafluoropropeno como refrigerante para reemplazar el HFC-134a en la climatización automotriz.

El solicitante ha desarrollado ahora una pareja de refrigerante y lubricante, adecuada para su uso en refrigeración, climatización y bomba de calor.

50 Por tanto, la presente solicitud tiene por objeto una composición que comprende al menos un lubricante a base de ésteres de poliol (POE) o de poli(vinil-éter) (PVE) y un refrigerante F que comprende de 1 a 99% en peso de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (trans HFO-1234ze) y de 1 a 99% en peso de 1,1,1,2-tetrafluoroetano. Preferiblemente, la composición según la presente invención comprende al menos un lubricante a base de ésteres de poliol (POE) o de poli(vinil-éter) (PVE) y un refrigerante F que comprende de 5 a 95% en peso de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (trans HFO-1234ze) y de 5 a 95% en peso de 1,1,1,2-tetrafluoroetano. La composición particularmente preferida

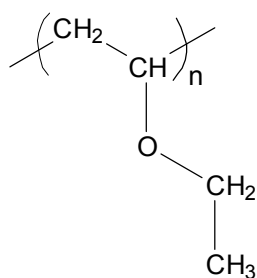
5 comprende al menos un lubricante a base de ésteres de poliol (POE) o de poli(vinil-éter) (PVE) y un refrigerante F que comprende de 30 a 91% en peso de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (trans HFO-1234ze) y de 9 a 70% en peso de 1,1,1,2-tetrafluoroetano. El fluido F puede comprender además otros hidrofluorocarburos. El fluido F presenta la ventaja de ser más eficiente que el trans-HFO-1234ze y además la estabilidad del fluido en presencia de POE o PVE es superior en comparación con la del trans-HFO-1234ze en presencia de PAG.

10 Los ésteres de poliol se obtienen por reacción de un poliol (un alcohol que contiene al menos 2 grupos hidroxilo, -OH) con un ácido carboxílico monofuncional o polifuncional o con una mezcla de ácidos carboxílicos monofuncionales. El agua formada durante esta reacción se elimina para evitar la reacción inversa (es decir, hidrólisis). Según la presente invención, los polioles preferidos son los que tienen un esqueleto de neopentilo, como neopentilglicol, trimetilolpropano, pentaeritritol y dipentaeritritol; pentaeritritol es el poliol preferido. Los ácidos carboxílicos pueden comprender de 2 a 15 átomos de carbono, pudiendo ser lineal o ramificado el esqueleto de carbono. Se puede citar en particular el 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 adípico, ácido succínico y sus mezclas.

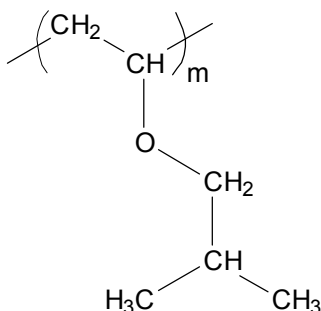
15 Algunas funciones alcohol no están esterificadas, sin embargo su proporción sigue siendo baja. Por tanto, los POE pueden comprender entre 0 y 5% en moles relativo de unidades CH₂-OH respecto a las unidades -CH₂-O-(C=O)-.

Los lubricantes POE preferidos son los que tienen una viscosidad de 1 a 1000 centiStokes (cSt) a 40°C, preferiblemente de 10 a 200 cSt, y convenientemente de 30 a 80 cSt. Los aceites de poli(vinil-éter) (PVE) son preferiblemente copolímeros de las 2 unidades siguientes:

Unidad 1:



Unidad 2:



20 Las propiedades del aceite (viscosidad, solubilidad del fluido y miscibilidad con el fluido en particular) se pueden ajustar haciendo variar la relación m/n y la suma m+n. Los aceites PVE preferidos son los que tienen 50 a 95% en peso de unidades 1. Según un modo preferido de la invención, el(los) lubricante(s) representa(n) entre 10 y 50%, inclusive, en peso de la composición.

El fluido F también puede comprender aditivos tales como compuestos olorosos.

25 La presente invención tiene también por objeto la utilización de la composición anteriormente mencionada en refrigeración, en particular refrigeración doméstica, comercial, cámaras frigoríficas, industria alimentaria, procesos, transporte refrigerado (camiones, barcos); climatización, en particular climatización doméstica, comercial o industrial, en donde los equipos utilizados son enfriadores o equipos de expansión directa; y bomba de calor, en particular bomba de calor de temperatura media y alta.

30 Debido a su débil desplazamiento (o deslizamiento), las composiciones según la presente invención se pueden utilizar tanto en instalaciones con evaporadores de expansión seca como con evaporadores que funcionan en régimen inundado.

Parte experimental

35 Las pruebas de estabilidad térmica se llevan a cabo según la norma ASHRAE 97-2007: "método del tubo de vidrio sellado para probar la estabilidad química de materiales para su uso en sistemas refrigerantes".

Las condiciones de prueba son las siguientes:

masa de fluido: 2,2 g
 masa de lubricante: 5 g
 temperatura: 200°C
 40 duración: 14 días

El lubricante se introduce en un tubo de vidrio de 42,2 ml. El tubo se estira después a vacío, y después el fluido F se añade al mismo. El tubo se suelda entonces para cerrarlo y se coloca en un horno a 200°C durante 14 días.

Al final de la prueba, se realizan diferentes análisis:

- 5 - la fase gaseosa se recupera para ser analizada por cromatografía en fase gaseosa: las principales impurezas se han identificado por GC/MS (cromatografía en fase gaseosa acoplada a espectrometría de masas). De este modo se pueden agrupar las impurezas provenientes del fluido F y las provenientes del lubricante.
- el lubricante se analiza: color (por espectrocolorimetría, Labomat DR Lange LICO220 modelo MLG131), humedad (por coulometría de Karl Fischer, Mettler DL37) e índice de acidez (por dosificación con potasa metanólica 0,01 N).

Se han probado 3 lubricantes comerciales: aceite PAG ND8, aceite POE Ze-GLES RB68 y aceite PVE FVC 68D.

10

Fluido	PAG ND8		POE Ze-GLES RB68		PVE FVC 68D
	HFC-134a	Trans-HFO-1234ze	HFC-134a	Trans-HFO-1234ze	Trans-HFO-1234ze
Subproductos en la fase gaseosa:					
➤ a partir del fluido	100 ppm	4000 ppm + 6000 ppm (HFO-1234yf)	100 ppm	500 ppm + 1500 ppm (HFO-1234yf)	3% + 1800 ppm de (HFO-1234yf)
➤ a partir del lubricante	1,5%	2%	500 ppm	800 ppm	2%
Análisis del lubricante:					
➤ color	400 Hazen	17 Gardner	300 Hazen	300 Hazen	6 Gardner
➤ humedad	1200 ppm	1100 ppm	160 ppm	500 ppm	500 ppm
➤ índice de acidez	1,5 mg KOH/g	> 10 mg KOH/g	0,3 mg KOH/g	0,6 mg KOH/g	1,1 mg KOH/g

Se constata que trans-HFO1234ze en presencia de POE o PVE mejora la estabilidad del lubricante. Además, en presencia de POE mejora también la estabilidad del fluido.

Aplicaciones

- 15 Rendimiento termodinámico de los sistemas que utilizan las mezclas en cuestión.

Herramientas de cálculo.

La ecuación de RK-Soave se utiliza para el cálculo de las densidades, entalpías, entropías y los datos de equilibrio líquido vapor de las mezclas. El uso de esta ecuación requiere el conocimiento de las propiedades de los cuerpos puros utilizados en las mezclas en cuestión y también los coeficientes de interacción para cada binario.

- 20 Los datos necesarios para cada cuerpo puro son:

Temperatura de ebullición, temperatura y presión crítica, la curva de presión en función de la temperatura a partir del punto de ebullición hasta el punto crítico, las densidades de líquido saturado y vapor saturado en función de la temperatura.

- 25 Los datos sobre los HFC están publicados en el ASHRAE Handbook 2005, capítulo 20, y también están disponibles en Refprop (software desarrollado por NIST para el cálculo de las propiedades de los refrigerantes).

Los datos de la curva temperatura-presión de los HFO se miden por el método estático. La temperatura y presión crítica se miden con un calorímetro C80 comercializado por Setaram. Las densidades de saturación en función de la temperatura se miden mediante la tecnología del densímetro de tubo vibrante desarrollada por los laboratorios de la

Escuela de Minas de París.

Coefficiente de interacción binaria:

5 La ecuación de RK-Soave utiliza coeficientes de interacción binaria para representar el comportamiento de los productos en mezclas. Los coeficientes se calculan en función de los datos experimentales de equilibrio líquido vapor. La técnica utilizada para las medidas de equilibrio líquido vapor es el método analítico de celda estática. La celda de equilibrio comprende un tubo de zafiro y está dotada de dos muestreadores electromagnéticos ROLSITM. Está inmersa en un baño criotermostato (HUBER HS40). Una agitación magnética de tracción por campo giratorio de velocidad variable se utiliza para acelerar la consecución de los equilibrios. El análisis de las muestras se lleva a cabo mediante cromatografía (HP5890 serie II) en fase gaseosa utilizando un catarómetro (TCD).

10 HFC-134a / trans HFO-1234ze

Las medidas de equilibrio líquido vapor sobre el binario HFC-134a / trans HFO-1234ze se realizan para la isoterma siguiente: 20°C.

Sistema de compresión

15 Consideremos un sistema de compresión dotado de un evaporador, un condensador, un intercambiador líquido-vapor (intercambiador interno), un compresor de tornillo y un regulador de presión.

El sistema funciona con 15°C de sobrecalentamiento y un intercambiador interno entre las salidas del condensador y del evaporador.

El rendimiento isoentrópico de los compresores es función de la relación de compresión. Este rendimiento se calcula según la siguiente ecuación:

$$20 \quad \eta_{isoen} = a - b(\tau - c)^2 - \frac{d}{\tau - e} \quad (1)$$

Para un compresor de tornillo, las constantes a , b , c , d y e de la ecuación (1) del rendimiento isoentrópico se calculan según los tipos de datos publicados en el "Manual de aire acondicionado y refrigeración, página 11.52".

25 El coeficiente de rendimiento (COP) se define como la relación de la potencia útil suministrada por el sistema a la potencia aportada o consumida por el sistema.

El coeficiente de rendimiento de Lorenz (COP_{Lorenz}) es un coeficiente de rendimiento de referencia. Es dependiente de la temperatura y se utiliza para comparar los COP de diferentes fluidos.

El coeficiente de rendimiento de Lorenz se define como sigue:

(Las temperaturas T son en K)

$$30 \quad T_{media}^{condensador} = T_{entrada}^{condensador} - T_{salida}^{condensador}$$

(2)

$$(3) \quad T_{media}^{evaporador} = T_{salida}^{evaporador} - T_{entrada}^{evaporador}$$

35 El COP de Lorenz en el caso de aire acondicionado y refrigeración:

$$(4) \quad COP_{Lorenz} = \frac{T_{media}^{evaporador}}{T_{media}^{condensador} - T_{media}^{evaporador}}$$

El COP de Lorenz en el caso de calentamiento:

$$COP_{Lorenz} = \frac{T_{media}^{condensador}}{T_{media}^{condensador} - T_{media}^{evaporador}}$$

(5)

- 5 Para cada composición, el coeficiente de rendimiento del ciclo de Lorenz se calcula en función de las temperaturas correspondientes. El %COP/COP_{Lorenz} es la relación entre el COP del sistema y el COP del ciclo de Lorenz correspondiente.

Resultados en modo de enfriamiento

- 10 En el modo de enfriamiento, el sistema de compresión funciona entre una temperatura de evaporación de -5°C y una temperatura de condensación de 50°C.

Los valores de los constituyentes (HFC-134a, trans HFO-1234ze) para cada composición se dan en porcentaje en peso.

Modo de enfriamiento		Temp. entrada evap. (°C)	Temp. salida comp. (°C)	T condensación (°C)	T entrada regulador de presión	P evap. (bar, kPa)	P cond. (bar, kPa)	Relación (p/p)	Deslizamiento	rendimiento comp.	% CAP	% COP / COP _{Lorenz}
HFO-1234ze		-5	73	50	42	1,8	10,0	5,6	0,00	74,8	100	54
HFO-1234ze	HFC-134a											
5	95	-5	81	50	42	2,4, 240	13,1, 1.310	5,4	0,03	75,9	136	56
10	90	-5	81	50	42	2,4, 240	13,0, 1.300	5,4	0,07	75,8	135	55
20	80	-5	80	50	42	2,3, 230	12,8, 1.280	5,5	0,16	75,6	131	55
30	70	-5	79	50	42	2,3, 230	12,6, 1.260	5,5	0,26	75,3	128	55
40	60	-5	79	50	42	2,2, 220	12,3, 1.230	5,6	0,34	75,1	124	54
50	50	-5	78	50	42	2,1, 210	12,0, 1.200	5,6	0,40	74,9	120	54
60	40	-5	78	50	42	2,1, 210	11,7, 1.170	5,7	0,44	74,7	116	54
70	30	-5	77	50	42	2,0, 200	11,3, 1.130	5,7	0,43	74,6	112	54
80	20	-5	76	50	42	1,9, 190	10,9, 1.090	5,7	0,37	74,5	108	54
90	10	-5	75	50	42	1,8, 180	10,5, 1.050	5,7	0,24	74,6	104	54
95	5	-5	74	50	42	1,8, 180	10,3, 1.030	5,7	0,14	74,6	102	54

Resultados en modo de calentamiento

- 15 En modo de calentamiento, el sistema de compresión funciona entre una temperatura de evaporación de -5°C y una temperatura de condensación de 50°C.

Los valores de los constituyentes (HFC-134a, trans HFO-1234ze) para cada composición se dan en porcentaje en peso.

20

ES 2 676 871 T3

Modo de calentamiento		Temp. entrada evap. (°C)	Temp. salida comp. (°C)	T condensación (°C)	T entrada regulador de presión	P evap. (bar, kPa)	P cond. (bar, kPa)	Relación (p/p)	Deslizamiento	rendimiento comp.	% CAP	% COP / COP _{Lorenz}
HFO-1234ze		-5	73	50	42	1,8	10,0	5,6	0,00	74,8	100	62
HFO-1234ze	HFC-134a											
5	95	-5	81	50	42	2,4, 240	13,1, 1.310	5,4	0,03	75,9	136	63
10	90	-5	81	50	42	2,4, 240	13,0, 1.300	5,4	0,07	75,8	135	63
20	80	-5	80	50	42	2,3, 230	12,8, 1.280	5,5	0,16	75,6	131	63
30	70	-5	79	50	42	2,3, 230	12,6, 1.260	5,5	0,26	75,3	128	63
40	60	-5	79	50	42	2,2, 220	12,3, 1.230	5,6	0,34	75,1	124	62
50	50	-5	78	50	42	2,1, 210	12,0, 1.200	5,6	0,40	74,9	120	62
60	40	-5	78	50	42	2,1, 210	11,7, 1.170	5,7	0,44	74,7	116	62
70	30	-5	77	50	42	2,0, 200	11,3, 1.130	5,7	0,43	74,6	112	62
80	20	-5	76	50	42	1,9, 190	10,9, 1.090	5,7	0,37	74,5	108	62
90	10	-5	75	50	42	1,8, 180	10,5, 1.050	5,7	0,24	74,6	104	62
95	5	-5	74	50	42	1,8, 180	10,3, 1.030	5,7	0,14	74,6	102	62

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición que comprende al menos un lubricante a base de ésteres de poliol (POE) o PVE y un refrigerante F que comprende de 1 a 99% en peso de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (trans HFO-1234ze) y de 1 a 99% en peso de 1,1,1,2-tetrafluoroetano.
2. Composición según la reivindicación 1 caracterizada por que el refrigerante F comprende de 5 a 95% en peso de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (trans HFO-1234ze) y de 5 a 95% en peso de 1,1,1,2-tetrafluoroetano.
3. Composición según la reivindicación 1 ó 2 caracterizada por que el refrigerante F comprende de 30 a 91% en peso de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (trans HFO-1234ze) y de 9 a 70% en peso de 1,1,1,2-tetrafluoroetano.
- 10 4. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 caracterizada por que los POE se obtienen a partir de polioles que tienen un esqueleto de neopentilo, como neopentilglicol, trimetilolpropano, pentaeritritol y dipentaeritritol.
5. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 caracterizada por que los POE se obtienen a partir de ácido carboxílico que tiene de 2 a 15 átomos de carbono, lineal o ramificado.
- 15 6. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 caracterizada por que el(los) POE representa(n) entre 10 y 50% en peso de la composición.
7. Utilización de la composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en refrigeración, climatización y bomba de calor.