

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 730 103**

51 Int. Cl.:

C09K 3/30 (2006.01)

C09K 5/04 (2006.01)

C08J 9/14 (2006.01)

C11D 7/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.11.2010 PCT/IB2010/003428**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.05.2012 WO12069867**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.11.2010 E 10816413 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2019 EP 2643419**

54 Título: **Composiciones de cloro-trifluoropropeno y hexafluorobuteno**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.11.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**RACHED, WISSAM;
ABBAS, LAURENT y
BOUTIER, JEAN-CHRISTOPHE**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 730 103 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

Composiciones de cloro-trifluoropropeno y hexafluorobuteno

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a composiciones que comprenden cloro-trifluoropropeno, particularmente 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233zd) y hexafluorobuteno.

Antecedentes

10 Los fluidos a base de fluorocarbono han encontrado un uso generalizado en la industria en varias aplicaciones, como refrigerantes, propelentes en aerosol, agentes de soplado, medios de transferencia de calor y dieléctricos gaseosos. Debido a la sospecha de problemas ambientales asociados con el uso de algunos de estos fluidos, incluidos los potenciales de calentamiento global relativamente altos asociados con ellos, es deseable usar fluidos que tengan un potencial de agotamiento de ozono bajo o incluso nulo. Adicionalmente, es deseable el uso de fluidos de un solo componente o mezclas azeotrópicas, que no se fraccionan en la ebullición y la evaporación. Sin embargo, la identificación de nuevas mezclas no fraccionantes seguras para el medio ambiente es complicada debido al hecho de que la formación de azeótropo no es fácilmente predecible.

15 La industria está continuamente buscando nuevas mezclas a base de fluorocarbono que ofrezcan alternativas, y se consideran sustitutos ambientalmente más seguros de los CFC y HCFC.

20 El Protocolo de Montreal para la protección de la capa de ozono, obliga a la eliminación del uso de clorofluorocarbonos (CFC). Los materiales más "amigables" para la capa de ozono, como los hidrofluorocarbonos (HFC), por ejemplo, el HFC-134a, reemplazaron a los clorofluorocarbonos. Los últimos compuestos han demostrado ser gases de efecto invernadero, causando el calentamiento global y se regularon por el Protocolo de Kyoto sobre el Cambio Climático. Se demostró que los materiales de reemplazo emergentes, los hidrofluoropropenos, eran medioambientalmente aceptables, es decir, tienen un potencial de agotamiento de ozono nulo (ODP) y un GWP bajo aceptable.

25 El documento WO 2007/002625 describía composiciones que comprenden al menos una fluoroolefina que tiene de tres a seis átomos de carbono que pueden usarse como fluido de transferencia de calor. Los tetrafluoropropenos, clorotrifluoropropenos y pentafluoropropenos se consideran preferidos.

El documento WO 2007/002703 describía el uso de estos fluoropropenos como agentes de soplado en la fabricación de espumas (poliuretanos y termoplásticos).

El documento WO 2008/134061 describe composiciones de azeótropo o de tipo azeótropo de Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno (Z-FC-1336mzz) con formiato de metilo.

30 El documento WO 2008/154612 describe composiciones de azeótropo o de tipo azeótropo de E-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno (Z-FC-1336mzz) con formiato de metilo.

El documento US 2010/154419 describe una combinación de fluido de trabajo que incluye una composición de trans-HFO-1336mzz con al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en HCFO-1233xf, y cis- o trans-HCFO-1233zd.

35 El objeto de la presente invención es proporcionar composiciones novedosas que puedan servir como refrigerantes, fluidos de transferencia de calor, agentes de soplado, disolventes, aerosoles, que proporcionen características únicas para satisfacer las demandas de bajo o nulo potencial de agotamiento del ozono y menor potencial de calentamiento global en comparación con los HFC actuales.

Descripción

40 Los presentes inventores han desarrollado una composición que comprende 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y al menos un clorotrifluoropropeno que ayuda a satisfacer la continua necesidad de alternativas a los CFC y HCFC.

La composición comprende del 60 al 99% en peso de E-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y del 1 al 40% en peso de al menos un clorotrifluoropropeno o del 1 al 30% en peso de E-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y del 70 al 99% en peso de al menos un clorotrifluoropropeno.

45 Según la presente invención, se prefiere el E-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno (es decir, el isómero trans del 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno).

Como clorotrifluoropropeno, se prefieren 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233zd) y 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf).

50 Según la presente invención, se prefiere el 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno. Preferiblemente, más del 90% en peso de 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno presente en la composición es el isómero trans, E-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno.

Las composiciones preferidas de la invención tienden a ser tanto poco como no inflamables y muestran potenciales de calentamiento global ("GWP") relativamente bajos. En consecuencia, los solicitantes han reconocido que tales composiciones pueden usarse con gran ventaja en varias aplicaciones, incluidas las sustituciones de CFC, HCFC y HFC (como CFC-114, HCFC-23, HFC-134a, HFC-245fa, HFC-365mfc) en aplicaciones de refrigerante, aerosol, y otras.

Además, el solicitante ha reconocido sorprendentemente que pueden formarse composiciones de azeótropo o de tipo azeótropo de 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y al menos un clorotrifluoropropeno.

Según una realización preferida de la presente invención, las composiciones de azeótropo o de tipo azeótropo que comprenden E-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y E-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno.

Además, los solicitantes han reconocido que las composiciones de tipo azeótropo de la presente invención exhiben propiedades que las hacen ventajosas para su uso como, o en, composiciones refrigerantes y en agentes de soplado de espuma. Por consiguiente, en aun otras realizaciones, la presente invención proporciona composiciones de transferencia de calor y/o agentes de soplado, aerosoles y disolventes que comprenden una composición de azeótropo o de tipo azeótropo de 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y al menos un clorotrifluoropropeno, preferiblemente composiciones de azeótropo o de tipo azeótropo que comprenden E-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y E-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno.

Composiciones tipo azeótropo

Tal como se usa en el presente documento, el término "de tipo azeótropo" pretende en su sentido amplio incluir tanto composiciones que son estrictamente azeotrópicas como composiciones que se comportan como mezclas azeotrópicas. A partir de los principios fundamentales, el estado termodinámico de un fluido se define por la presión, la temperatura, la composición del líquido y la composición del vapor. Una mezcla azeotrópica es un sistema de dos o más componentes en la que la composición líquida y la composición de vapor son iguales a la presión y temperatura indicadas. En la práctica, esto significa que los componentes de una mezcla azeotrópica son de ebullición constante y no pueden separarse durante un cambio de fase.

Las composiciones de tipo azeótropo de la presente invención pueden incluir componentes adicionales que no forman nuevos sistemas de tipo azeótropo, o componentes adicionales que no están en el primer corte de destilación. El primer corte de destilación es el primer corte que se toma después de que la columna de destilación muestre una operación de estado estacionario en condiciones de reflujo total. Una forma de determinar si la adición de un componente forma un nuevo sistema de tipo azeótropo con el fin de estar fuera de esta invención es destilar una muestra de la composición con el componente en condiciones que se esperaría que separaran una mezcla no azeotrópica en sus componentes por separado. Si la mezcla que contiene el componente adicional no es de tipo azeótropo, el componente adicional se fraccionará a partir de los componentes de tipo azeótropo. Si la mezcla es de tipo azeótropo, se obtendrá una cantidad finita de un primer corte de destilación que contiene todos los componentes de la mezcla de ebullición constante o se comportan como una sustancia única.

De esto se desprende que otra característica de las composiciones de tipo azeótropo es que existe un intervalo de composiciones que contienen los mismos componentes en proporciones variables que son de tipo azeótropo o de ebullición constante. Se pretende que todas estas composiciones estén cubiertas por los términos "de tipo azeótropo" y "ebullición constante". Como ejemplo, se conoce bien que a diferentes presiones, la composición de un azeótropo dado variará al menos ligeramente, al igual que el punto de ebullición de la composición. Por lo tanto, un azeótropo de A y B representa un tipo único de relación, pero con una composición variable que depende de la temperatura y/o la presión. De ello se deduce que, para composiciones de tipo azeótropo, existe un intervalo de composiciones que contienen los mismos componentes en proporciones variables que son de tipo azeótropo. Se pretende que todas estas composiciones estén cubiertas por el término de tipo azeótropo tal como se usa en el presente documento.

De acuerdo con ciertas realizaciones preferidas, las composiciones de azeótropo o de tipo azeótropo de la presente invención consisten esencialmente en cantidades de azeótropo o de tipo azeótropo eficaces de 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y al menos un clorotrifluoropropeno. El término "cantidades eficaces de tipo azeótropo", tal como se usa en el presente documento, se refiere a la cantidad de cada componente que, en combinación con los otros componentes, da como resultado la formación de una composición de tipo azeótropo de la presente invención. Preferiblemente, las presentes composiciones de tipo azeótropo consisten esencialmente en, de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 99 por ciento en peso de E-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 99 por ciento en peso de E-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno. Ventajosamente, las presentes composiciones de tipo azeótropo consisten preferiblemente en, de aproximadamente el 60 a aproximadamente el 99 por ciento en peso de E-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 40 por ciento en peso de E-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno.

También se prefieren las composiciones de tipo azeótropo que consisten preferiblemente en, de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 30 por ciento en peso de E-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y de aproximadamente el 70 a aproximadamente el 99 por ciento en peso de E-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno.

Las composiciones de tipo azeótropo de la presente invención se pueden producir combinando cantidades eficaces de un azeótropo o tipo azeótropo de 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y clorotrifluoropropeno. Por ejemplo, el E-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y el E-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno pueden mezclarse, combinarse o ponerse en contacto de otra manera a mano y/o mediante una máquina, como parte de una reacción en continuo o discontinuo y/o proceso, o mediante combinaciones de dos o más de estos pasos.

Aditivos de composición

Las composiciones, o composiciones de azeótropo o de tipo azeótropo de la presente invención pueden incluir además cualquiera de una variedad de aditivos opcionales que incluyen estabilizadores, pasivadores metálicos, inhibidores de la corrosión y similares.

En ciertas realizaciones preferidas, las composiciones de la presente invención comprenden además un lubricante. Puede usarse cualquiera de una variedad de lubricantes convencionales en las composiciones de la presente invención. Un requisito importante para el lubricante es que, cuando se usa en un sistema de refrigerante, debe haber suficiente lubricante que regrese al compresor del sistema de tal manera que el compresor esté lubricado. Por lo tanto, la idoneidad de un lubricante para cualquier sistema dado se determina en parte por las características del refrigerante/lubricante y en parte por las características del sistema en el que se pretende utilizar. Los ejemplos de lubricantes adecuados incluyen aceite mineral, alquilbencenos, ésteres de poliol, que incluyen polialquilenglicoles, aceite PAG, aceite de poliviniléteres y similares. El aceite mineral, que comprende aceite de parafina o aceite nafténico, está disponible comercialmente. Los aceites minerales disponibles comercialmente incluyen Witco LP 250 (marca registrada) de Witco, Zerol 300 (marca registrada) de Shrieve Chemical, Sunisco 3GS de Witco, y Calumet R015 de Calumet. Los lubricantes de alquilbenceno disponibles comercialmente incluyen Zerol 150 (marca registrada). Los ésteres disponibles comercialmente incluyen dipelargonato de neopentilglicol, que está disponible como Emery 2917 (marca registrada) y Hatcol 2370 (marca registrada). Otros ésteres útiles incluyen ésteres de fosfato, ésteres de ácido dibásicos y fluoroésteres. Los lubricantes preferidos incluyen polialquilenglicoles y ésteres. Ciertos lubricantes más preferidos incluyen polialquilenglicoles.

Usos de las composiciones

Las presentes composiciones tienen utilidad en una amplia gama de aplicaciones. Por ejemplo, una realización de la presente invención se refiere a composiciones de fluido de transferencia de calor que comprenden las presentes composiciones.

Las composiciones de fluidos de transferencia de calor de la presente invención pueden usarse en cualquiera de una amplia variedad de sistemas de refrigeración que incluyen acondicionamiento de aire, refrigeración, bomba de calor, en particular con bombas de calor que funcionan a una temperatura de condensación de hasta 140°C, enfriadora, sistemas HVAC, compresores centrífugos, ciclo orgánico de Rankin para la producción de energía y electricidad y similares.

Las bombas de calor y el ciclo orgánico de Rankin pueden utilizar fuentes de energía renovables como la energía solar, geotérmica o el rechazo de calor de procesos industriales).

En ciertas realizaciones preferidas, las composiciones de la presente invención se usan en sistemas de refrigeración diseñados originalmente para su uso con un refrigerante HCFC, tal como, por ejemplo, HCFC-123. Las composiciones preferidas de la presente invención tienden a mostrar muchas de las características deseables del HCFC-123 y otros refrigerantes HFC, incluyendo un GWP que es tan bajo o más bajo que el de los refrigerantes HFC convencionales y una capacidad que es tan alta o más alta que tales refrigerantes. Además, la naturaleza de ebullición constante de manera relativa de las composiciones de la presente invención las hace incluso más deseables que ciertos HFC convencionales para su uso como refrigerantes en muchas aplicaciones.

La composición de tipo azeótropo que comprende, preferiblemente que consiste esencialmente en del 1 al 85% en peso de E-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y del 15 al 99% en peso de E-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, es útil en el ciclo orgánico de Rankin, en la sustitución de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa) y en la sustitución de HCFC-123 (2,2-dicloro-1,1,1-trifluoroetano). Esta composición de tipo azeótropo es particularmente útil en el ciclo orgánico de Rankin.

La composición de tipo azeótropo que comprende, preferiblemente que consiste esencialmente en del 50 al 70% en peso de E-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y del 30 al 50% en peso de E-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, es particularmente útil en acondicionamiento de aire y más particularmente en la sustitución de HCFC-123 (2,2-dicloro-1,1,1-trifluoroetano) en compresores centrífugos de equipo de aire acondicionado o bombas de calor.

La composición de tipo azeótropo que comprende, preferiblemente que consiste esencialmente del 1 al 25% en peso de E-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y del 75 al 99% en peso de E-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, es particularmente útil para sustituir el 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa) en compresores centrífugos de equipo de aire acondicionado o bombas de calor.

La composición de tipo azeótropo que comprende, preferiblemente que consiste esencialmente del 1 al 45% en peso de E-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y 55 a 99% en peso de E-1-cloro -3,3,3-trifluoropropeno, es particularmente útil para reemplazar el 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa), preferiblemente para bombas de calor, más preferiblemente bombas de calor de alta temperatura.

5 En ciertas otras realizaciones preferidas, las presentes composiciones se usan en sistemas de refrigeración diseñados originalmente para su uso con un refrigerante CFC. Las composiciones de refrigeración preferidas de la presente invención pueden usarse en sistemas de refrigeración que contienen un lubricante usado convencionalmente con refrigerantes CFC, tales como aceites minerales, aceites de silicona, aceites de polialquilenglicol y similares, o pueden usarse con otros lubricantes tradicionalmente usados con refrigerantes HFC. Tal como se usa en el presente documento, el término "sistema de refrigeración" se refiere en general a cualquier sistema o aparato, o cualquier parte o porción de dicho sistema o aparato, que emplea un refrigerante para proporcionar enfriamiento. Tales sistemas de refrigeración incluyen, por ejemplo, acondicionadores de aire, refrigeradores eléctricos, enfriadores, sistemas de refrigeración de transporte, sistemas de refrigeración comercial y similares.

15 En la presente invención se puede usar cualquiera de una amplia gama de métodos para introducir las presentes composiciones refrigerantes en un sistema de refrigeración. Por ejemplo, un método comprende unir un depósito de refrigerante al lado de baja presión de un sistema de refrigeración y encender el compresor del sistema de refrigeración para introducir el refrigerante en el sistema. En tales realizaciones, el depósito de refrigerante puede colocarse en una escala tal que se pueda controlar la cantidad de composición de refrigerante que entra en el sistema. Cuando se ha introducido una cantidad deseada de composición de refrigerante en el sistema, se detiene la carga. Alternativamente, están disponibles comercialmente una amplia gama de herramientas de carga, conocidas por los expertos en la técnica. Por consiguiente, a la luz de la descripción anterior, los expertos en la técnica podrán introducir fácilmente las composiciones refrigerantes de la presente invención en sistemas de refrigeración de acuerdo con la presente invención sin experimentación excesiva.

25 Según ciertas otras realizaciones, la presente invención proporciona sistemas de refrigeración que comprenden un refrigerante de la presente invención y métodos para producir calentamiento o enfriamiento mediante condensación y/o evaporación de una composición de la presente invención. En ciertas realizaciones preferidas, los métodos para enfriar un artículo según la presente invención comprenden condensar una composición de refrigerante que comprende una composición de tipo azeótropo de la presente invención y luego evaporar dicha composición de refrigerante en las proximidades del artículo a enfriar. Ciertos métodos preferidos para calentar un artículo comprenden condensar una composición de refrigerante que comprende una composición de tipo azeótropo de la presente invención en las proximidades del artículo que va a calentarse y a continuación evaporar dicha composición de refrigerante.

35 Los intercambiadores de calor utilizados en los sistemas de transferencia de calor pueden ser de cualquier tipo. Los intercambiadores de calor típicos incluyen flujo paralelo, flujo equicorriente, flujo a contracorriente, flujo transversal. Preferiblemente, los intercambiadores de calor usados con las composiciones de transferencia de calor de la presente invención son a contracorriente, de tipo a contracorriente o de flujo transversal. En otra realización, las composiciones de tipo azeótropo de esta invención se pueden usar como propelentes en composiciones pulverizables, o bien solas o bien en combinación con propelentes conocidos. La composición de propelente comprende, más preferiblemente consiste esencialmente en, y, aún más preferiblemente, consiste en las composiciones de tipo azeótropo de la invención. El principio activo que va a pulverizarse junto con componentes inertes, disolventes y otros materiales también puede estar presente en la mezcla pulverizable. Preferiblemente, la composición pulverizable es un aerosol. Los materiales activos adecuados para pulverizar incluyen, sin limitación, materiales cosméticos tales como desodorantes, perfumes, pulverizadores para el cabello, limpiadores y agentes de pulido, así como materiales medicinales tales como medicamentos anti-asma y anti-halitosis.

45 Aun otra realización de la presente invención se refiere a un agente de soplado que comprende una o más composiciones de tipo azeótropo de la invención. En otras realizaciones, la invención proporciona composiciones espumables, y preferiblemente composiciones de espuma de poliuretano y poliisocianurato, y métodos de preparación de espumas. En tales realizaciones de espuma, se incluyen una o más de las presentes composiciones de tipo azeótropo como un agente de soplado en una composición espumable, composición que incluye preferiblemente uno o más componentes adicionales que pueden hacerse reaccionar y espumarse en las condiciones apropiadas para formar una estructura de espuma o celular, como se conoce bien en la técnica. Cualquiera de los métodos bien conocidos en la técnica, puede usarse o adaptarse para su uso según las realizaciones de espuma de la presente invención.

55 Otra realización de esta invención se refiere a un procedimiento para preparar un producto termoplástico espumado tal como sigue: Preparar una composición polimérica espumable combinando componentes que comprenden una composición polimérica espumable en cualquier orden. Normalmente, una composición polimérica espumable se prepara plastificando una resina polimérica y luego mezclando componentes de una composición de agente de soplado a una presión inicial. Un proceso común de plastificación de una resina polimérica es la plastificación térmica, que implica calentar una resina polimérica lo bastante como para ablandarla lo suficiente como para mezclarla en una composición de agente de soplado. En general, la plastificación térmica implica calentar una resina de polímero

termoplástico hasta o cerca de su temperatura de transición vítrea (T_g), o temperatura de fusión (T_m) para polímeros cristalinos.

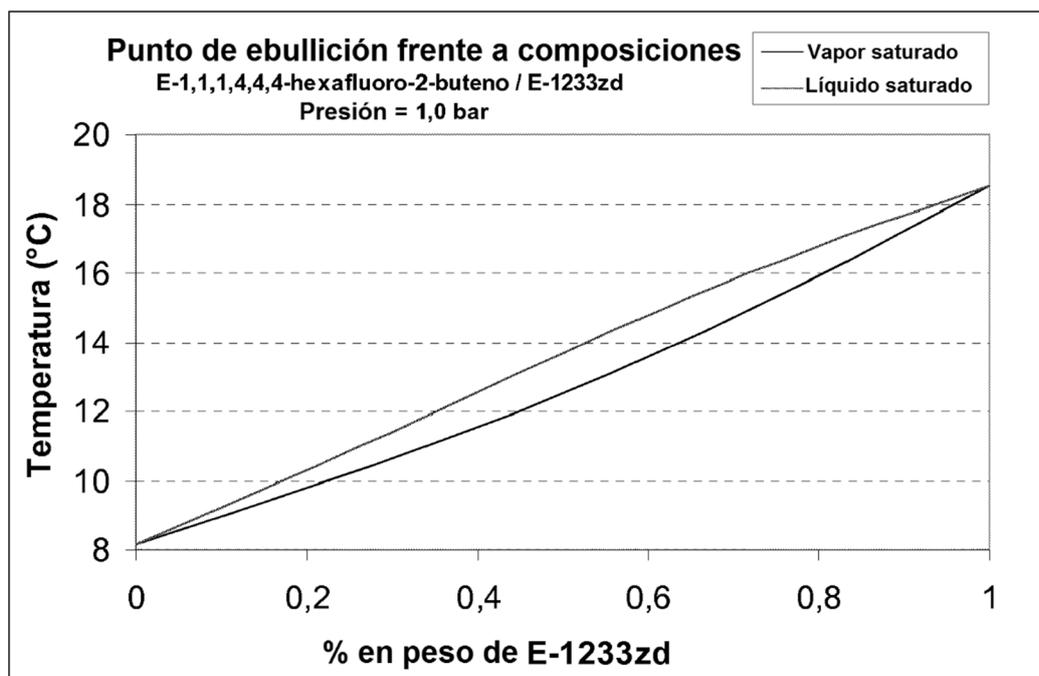
Otros usos de las presentes composiciones de tipo azeótropo incluyen el uso como disolventes, agentes de limpieza y similares. Los ejemplos incluyen desengrasado con vapor, limpieza de precisión, limpieza electrónica, limpieza por secado, limpieza por grabado con disolventes, disolventes portadores para depositar lubricantes y agentes de liberación, y otro tratamiento con disolventes o superficial. Los expertos en la técnica podrán adaptar fácilmente las presentes composiciones para su uso en tales aplicaciones sin experimentación excesiva.

Ejemplos 1: composiciones de tipo azeótropo

Se calienta una celda de vacío equipada con un tubo de zafiro a 60°C utilizando un baño de aceite. Una vez que se alcanza el equilibrio de temperatura, se carga la célula con E-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y se registra la presión a la que se alcanza el equilibrio. Se introduce una cantidad de E-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno en la celda y el contenido se mezcla para acelerar el equilibrio. En el equilibrio, se toma una cantidad muy pequeña de una muestra de la fase gaseosa, así como de la fase líquida que se analizará mediante cromatografía de gases con detector térmico.

Los datos de equilibrio reunidos con diferentes composiciones de E-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y E-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno, se han convertido después a presión en el punto de ebullición de cada composición.

A partir de más de aproximadamente el 0 al 99 por ciento en peso de E-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, el punto de ebullición de la composición cambió en $1,5^\circ\text{C}$ o menos. Las composiciones muestran propiedades de tipo azeótropo a lo largo de este intervalo.



Ejemplo 2: Aplicaciones del sistema de compresión.

Experiencia técnica

La ecuación de estado RK-Soave se ha utilizado para calcular los datos de densidad de gas, entalpía y entropía y se ha utilizado para predecir el calor latente de vaporización y los datos de equilibrio de vapor para las mezclas de interés.

Las propiedades básicas requeridas por esta ecuación (temperatura crítica, presión crítica y presiones de vapor frente a temperaturas) se midieron utilizando una celda estática.

El factor acéntrico de cada producto puro se calculó a partir de las mediciones de las curvas de presión de vapor.

También se estimaron los datos de la capacidad calorífica del gas ideal utilizando el método de contribución del grupo Benson. Todas estas técnicas de estimación se describen en el texto "The properties of Gases & Liquids" de Bruce E. Poling, John M. Prausnitz, Johan P. O'connell, 5ª edición, publicado en McGraw-Hill.

Los parámetros de interacción entre un par de productos puros se obtuvieron de las mediciones de equilibrio del líquido-vapor.

Los resultados de equilibrio de líquido-vapor de E-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y E-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno se describieron en el párrafo anterior.

5 El modelo termodinámico que utiliza la ecuación de RK-Soave se utiliza para los cálculos de las propiedades del ciclo. Estos ciclos pueden incluir intercambiadores de calor (evaporadores, condensadores ...), intercambiadores de calor internos, calentadores, válvulas de expansión, compresores, bombas de líquidos y turbinas.

El coeficiente de rendimiento (COP) es la razón de la energía útil liberada por el sistema dividida entre el consumo de energía.

El coeficiente de rendimiento de Lorenz es un valor de referencia. Se calcula en función de las temperaturas del sistema y se utiliza para la comparación de rendimientos de fluidos.

10 El COPLorenz se define de la siguiente manera:

(Unidad de temperatura: K)

$$T_{medio}^{condensador} = T_{entrada}^{condensador} - T_{salida}^{condensador} \quad (1)$$

$$T_{medio}^{evaporador} = T_{salida}^{evaporador} - T_{entrada}^{evaporador} \quad (1)$$

El COPLorenz para acondicionamiento de aire o refrigeración se define como tal como sigue

15
$$COP_{Lorenz} = \frac{T_{medio}^{evaporador}}{T_{medio}^{condensador} - T_{medio}^{evaporador}} \quad (4)$$

El COPLorenz para bomba de calor se define tal como sigue

$$COP_{Lorenz} = \frac{T_{medio}^{condensador}}{T_{medio}^{condensador} - T_{medio}^{evaporador}} \quad (5)$$

Para cada composición, el coeficiente de rendimiento de Lorenz se calcula en función de las temperaturas. El % de COP/COPLorenz es la razón en porcentaje del COP del sistema sobre el COP de Lorenz.

20 Para el ciclo orgánico de Rankin, la eficacia es la razón de la energía disponible en la salida de la turbina dividida entre el consumo de energía del evaporador.

Equipo de aire acondicionado y equipo de aire acondicionado que usa compresores centrífugos:

El sistema está funcionando con un sobrecalentamiento de 5°C, un intercambiador de calor interno y un compresor centrífugo con una eficacia isentrópica del 81%.

25 Los rendimientos de la composición se muestran en las tablas 1 y 2. La composición de cada producto (HCFO-1233zd(E), (2E)-1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno) está en tanto por ciento en peso.

Para la sustitución de HFC-245fa, las composiciones más preferidas están entre el 75 y el 99% en peso de HFO-1233zd.

30 Para la sustitución de HCFC-123, las composiciones más preferidas están entre el 30 y el 50% en peso de HFO-1233zd.

Para estas composiciones, la velocidad del sonido para la combinación es equivalente a la velocidad del sonido de HCFC-123 o HFC-245fa.

Tabla 1

		Temperatura de evaporación (°C)	Temperatura de salida de compresor (°C)	Temperatura de condensación (°C)	Temperatura de entrada de válvula de expansión (°C)	Baja presión (bar)	Alta presión (bar)	Razón de presión (p/p)	% de capacidad volumétrica	Masa molar (g)	Velocidad del sonido (m/s)	% de COP/COPLorenz
HFC-245fa		5	47	40	37	0,6	2,5	3,8	630	134	134	71
HFO-1233zd (2E)-1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno												
75	25	5	48	40	37	0,6	2,4	3,9	593	139	132	69
80	20	5	49	40	37	0,6	2,4	3,8	584	138	133	69
85	15	5	49	40	37	0,6	2,3	3,8	576	136	134	69
90	10	5	50	40	37	0,6	2,3	3,8	568	134	135	70

Tabla 2

		Temperatura de evaporación (°C)	Temperatura de salida de compresor (°C)	Temperatura de condensación (°C)	Temperatura de entrada de válvula de expansión (°C)	Baja presión (bar)	Alta presión (bar)	Razón de presión (p/p)	% de capacidad volumétrica	% de COP/COPLorenz	Masa molar (g)	Velocidad del sonido (m/s)
HCFC-123		5	50	40	37	0,4	1,5	3,8	100	72	153	127

ES 2 730 103 T3

HFO-1233zd	(2E)-1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno											
0	100	5	40	40	37	0,9	3,2	3,6	189	68	164	118
10	90	5	41	40	37	0,9	3,1	3,6	185	68	161	120
20	80	5	42	40	37	0,8	3,0	3,6	181	68	157	122
30	70	5	43	40	37	0,8	2,9	3,7	176	68	154	124
33	67	5	44	40	37	0,8	2,9	3,7	175	69	153	125
40	60	5	45	40	37	0,8	2,8	3,7	171	69	151	126
50	50	5	46	40	37	0,7	2,7	3,7	166	69	147	128
60	40	5	47	40	37	0,7	2,6	3,7	160	69	144	130
70	30	5	48	40	37	0,7	2,5	3,7	154	70	141	131
80	20	5	49	40	37	0,6	2,4	3,7	148	70	137	133
90	10	5	49	40	37	0,6	2,3	3,8	142	70	134	135
100	0	5	50	40	37	0,6	2,2	3,8	136	70	131	136

Bomba de calor y bomba de calor de alta temperatura

El sistema está funcionando con un sobrecalentamiento de 5°C, un intercambiador de calor interno y un compresor de tornillo.

- 5 La eficiencia isentrópica del compresor se calcula en función de la razón de compresión según la siguiente fórmula.

$$\eta_{isen} = a - b(\tau - c)^2 - \frac{d}{\tau - e}$$

Las constantes a, b, c, d y e se encuentran utilizando los datos publicados en el *Handbook of air conditioning and refrigeration*, página 11.52.

- 10 Los rendimientos de la composición se muestran en la tabla 3. La composición de cada producto (HCFO-1233zd(E), (2E)-1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno) está en tanto por ciento en peso.

Tabla 3

		Temperatura de evaporación (°C)	Temperatura de salida de compresor (°C)	Temperatura de condensación (°C)	Temperatura de entrada de válvula de expansión (°C)	Baja presión (bar)	Alta presión (bar)	Razón de presión (p/p)	Eficacia isentrópica	% de capacidad volumétrica	% de COP/COP _{Lorenz}	Temperatura crítica
HCFC-245fa		30	93	90	87	1,7	10,1	5,8	74	100	58	154
HFO-1233zd	(2E)-1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno											
55	45	30	91	90	87	1,9	10,2	5,4	76	97	57	153
65	35	30	92	90	87	1,8	9,8	5,5	76	96	58	157
75	25	30	93	90	87	1,7	9,4	5,4	76	94	59	160
85	15	30	94	90	87	1,6	8,9	5,4	76	92	60	163
95	5	30	95	90	87	1,6	8,6	5,4	76	90	61	166

Ciclo orgánico de Rankin

El sistema incluye una turbina. La turbina puede acoplarse a un generador para producir electricidad.

5 Los rendimientos de la composición se muestran en las tablas 4 y 5. La composición de cada producto (HCFO-1233zd(E), (2E)-1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno) está en tanto por ciento en peso.

Tabla 4: temperatura de evaporación de 90°C y temperatura de condensación de 20°C

	Temperatura de evaporación (°C)	Temperatura de condensación (°C)	Temperatura de salida de turbina (°C)	Temperatura de salida de bomba (°C)	Temperatura de entrada de calentador (°C)	Baja presión (bar)	Alta presión (bar)	Razón de presión (p/p)	Eficacia
HCFC-114	90	20	38	20	33	1,8	11,5	6,3	0,17

ES 2 730 103 T3

HFO-1233zd	(2E)-1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno									
0	100	90	20	41	20	35	1,6	12,1	7,6	0,17
5	95	90	20	41	20	35	1,6	12,0	7,6	0,17
15	85	90	20	40	20	34	1,5	11,6	7,6	0,17
25	75	90	20	39	20	33	1,5	11,3	7,6	0,17
35	65	90	20	39	20	32	1,4	10,9	7,6	0,17
45	55	90	20	38	20	31	1,4	10,6	7,6	0,17
55	45	90	20	37	20	30	1,3	10,2	7,7	0,17
65	35	90	20	36	20	29	1,3	9,8	7,7	0,17
75	25	90	20	35	20	29	1,2	9,4	7,7	0,17
85	15	90	20	33	20	28	1,2	8,9	7,7	0,17
95	5	90	20	32	20	27	1,1	8,6	7,8	0,17
100	0	90	20	31	20	26	1,1	8,4	7,8	0,17

Tabla 5: 120°C de temperatura de evaporación y 20°C de temperatura de condensación

		Temperatura de evaporación (°C)	Temperatura de condensación (°C)	Temperatura de salida de turbina (°C)	Temperatura de salida de bomba (°C)	Temperatura de entrada de calentador (°C)	Baja presión (bar)	Alta presión (bar)	Razón de presión (p/p)	Eficiencia
HCFC-114		120	20	42	21	36	1,8	20,8	11,4	0,21
HFO-1233zd	(2E)-1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno									
15	85	120	20	45	21	37	1,5	21,5	14,1	0,21
25	75	120	20	44	21	36	1,5	20,9	14,1	0,21

ES 2 730 103 T3

35	65	120	20	44	21	36	1,4	20,3	14,1	0,21
45	55	120	20	43	21	35	1,4	19,6	14,2	0,21
55	45	120	20	42	21	34	1,3	18,9	14,2	0,21
65	35	120	20	41	21	33	1,3	18,2	14,3	0,21
75	25	120	20	40	21	32	1,2	17,4	14,3	0,21
85	15	120	20	39	20	31	1,2	16,7	14,4	0,21
95	5	120	20	37	20	30	1,1	16,0	14,6	0,21
100	0	120	20	36	20	29	1,1	15,7	14,6	0,21

Agentes de soplado, espumas y composiciones espumables.

5 Se prepararon las espumas típicas de "verter en el lugar" mediante mezcla a mano. La formulación de polioliol (lado B) se compone de 100 partes de una combinación de polioliol, 1,0 parte en peso de N,N-dimetilciclohexilamina, 0,3 partes en peso de N,N,N',N',N"-pentametildietilene-triamina, 1,9 partes en peso de un tensioactivo de silicona (Tegostab® B 8465 vendido por Evonik), 2 partes en peso de agua y 13 partes en peso de una combinación de agente de soplado que consiste en HCFO-1233zd (E) y E-1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno en una razón de 50% en peso/50% en peso.

10 Se preparó el lado B total y se mezcló con 132 partes en peso de isocianato Desmodur 44V70L. Se obtuvieron espumas de buena calidad. La estructura de celda era fina y regular y se encontró que el contenido de celdas cerradas era mayor del 95%.

REIVINDICACIONES

1. Composición azeotrópica o de tipo azeótropo que comprende del 60 al 99% en peso de E-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y del 1 al 40% en peso de al menos un clorotrifluoropropeno o del 1 al 30% en peso de E-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y del 70 al 99% en peso de al menos un clorotrifluoropropeno.
- 5 2. Composición según la reivindicación 1, caracterizada por que el clorotrifluoropropeno es 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno.
3. Composición según la reivindicación 2, caracterizada por que el clorotrifluoropropeno es el isómero trans del 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno.
- 10 4. Composición según la reivindicación 1, que comprende del 1 al 25% en peso de E-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y del 75 al 99% en peso de E-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno.
5. Composición de transferencia de calor que comprende la composición según cualquier reivindicación 1 a 4.
6. Composición de agente de soplado que comprende la composición según cualquier reivindicación 1 a 4.
7. Composición de disolvente que comprende la composición según cualquier reivindicación 1 a 4.
8. Composición pulverizable que comprende la composición según cualquier reivindicación 1 a 4.

15