



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 998 907**

⑮ Int. Cl.:

C09K 5/04 (2006.01)
C07C 21/18 (2006.01)
C10M 171/00 (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑯ Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.08.2015 E 15190792 (0)**

⑯ Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.11.2024 EP 3130649**

⑮ Título: **Composición basada en haloolefina**

⑯ Prioridad:

26.09.2014 JP 2014196449

⑯ Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

24.02.2025

⑮ Titular/es:

DAIKIN INDUSTRIES, LTD. (100.00%)
Osaka Umeda Twin Towers South, 1-13-1 Umeda,
Kita-ku
Osaka-Shi, Osaka 530-0001, JP

⑯ Inventor/es:

TAKAHASHI, KAZUHIRO;
TSUCHIYA, TATSUMI y
YAMADA, YASU FU

⑯ Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 998 907 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 basada en haloolefina

Campo técnico

La presente invención se refiere a una composición basada en haloolefina.

5 **Antecedentes de la técnica**

Los hidrofluorocarbonos (HFC), tales como HFC-125 y HFC-32, se han utilizado ampliamente como sustitutos importantes de, por ejemplo CFC y HCFC, que se conocen como sustancias que destruyen la capa de ozono. Ejemplos conocidos de tales sustitutos incluyen "HFC-410A", que es una mezcla de HFC-32 y HFC-125, y "HFC-404A", que es una mezcla de HFC-125, HFC-134a y HFC-143a.

10 Dichos sustitutos 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 advertencia global (GWP) varios miles de veces mayor que el del CO₂, a muchas personas les preocupa que su difusión pueda afectar el calentamiento global. Como contramedida del calentamiento global, las sustancias se recogen después de ser utilizadas; sin embargo, no 15 todos se pueden recoger y su difusión debido a, por ejemplo la fuga no se puede descartar. Para uso en por ejemplo refrigerantes y medios de transferencia de calor, aunque se ha estudiado la sustitución con CO₂ o sustancias a base de hidrocarburos, los refrigerantes de CO₂ tienen muchas dificultades para reducir las emisiones integrales de gases de efecto invernadero, incluyendo el consumo de energía, debido a la necesidad de equipos grandes debido a la baja 20 eficiencia de los refrigerantes de CO₂. Las sustancias a base de hidrocarburos también plantean problemas de seguridad debido a su alta inflamabilidad.

25 Las hidrofluorolefinas con un bajo potencial de calentamiento están atrayendo recientemente la atención como sustancias que pueden resolver estos problemas. La hidrofluorolefina es un nombre genérico para hidrocarburos insaturados que contienen hidrógeno, 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 con fines refrigerantes.

CF₃CF=CF₂ (FC-1216 o hexafluoropropeno),
 CF₃CF=CHF (HFO-1225ye),
 CF₃CF=CH₂ (HFO-1234yf),
 CF₃CH=CHF (HFO-1234ze),
 30 CF₃CH=CH₂ (HFO-1243zf),
 CF₃CCl=CH₂ (HCFO-1233xf),
 CF₂CICCl=CH₂ (HCFO-1232xf),
 CF₃CH=CHCl (HCFO-1233zd),
 CF₃CCl=CHCl (HCFO-1223xd),
 35 CClF₂CCl=CHCl (HCFO-1222xd),
 CFCI₂CCl=CH₂ (HCFO-1231xf), y
 CH₂CICCl=CCl₂ (HCO-1230xa).

40 De estos, los fluoropropenos son sustancias particularmente prometedoras como candidatos para refrigerantes o medios de transferencia de calor con un bajo GWP; sin embargo, pueden, por ejemplo, a veces descomponerse gradualmente con el tiempo y, por lo tanto, no son muy estables. En consecuencia, estas sustancias tienen el problema de reducir gradualmente el rendimiento según la situación o el entorno cuando se usan en diversas aplicaciones.

45 Para mejorar la estabilidad de los fluoropropenos, se conoce un método para añadir un compuesto fenólico a una composición que contiene HFO-1234yf y CF3I (véase, por ejemplo, el documento WO2005/103187).

El documento EP-A-2 432 441 describe una composición que comprende al menos un lubricante hecho de ésteres de poliol (POE) o éter de polivinilo (PVE) y un refrigerante F que comprende 1-99% en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) y 1-99% en peso de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (trans-HFO-1234ze).

El documento WO 2013/099856 (correspondiente al documento EP-A-2 799 415) describe un método para purificar continuamente HFO-1234yf bruto que contiene agua y una o más impurezas orgánicas, método que incluye el uso de un aparato que tiene una columna de destilación con X etapas ($3 \leq X$, la etapa más cercana a la parte superior de una columna es la primera etapa) y una unidad para enfriar y condensar un destilado; suministrar HFO-1234yf bruto a una etapa m -ésima ($(n + 1) \leq m \leq X$, $2 \leq n \leq (X-1)$) de la columna de destilación; recircular al menos parte del destilado enfriado y condensado en la unidad para enfriarlo y condensarlo hasta una etapa h -ésima ($1 \leq h \leq (n-1)$) de la columna de destilación; y sacar una parte de la fase líquida de una n -ésima etapa de la columna de destilación para obtener un producto purificado de HFO-1234yf que tiene bajos contenidos de impurezas orgánicas y agua.

5 El documento EP-A-2 591 061 se refiere a combinaciones de fluidos de transferencia de calor de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze) y éster de poliol (POE), que pueden contener una variedad de otros componentes refrigerantes y preferiblemente tienen un bajo contenido de agua.

10 El documento EP-A-2 513 244 describe el método de intercambio de calor realizado en un circuito de compresión de vapor de agua que contiene un fluido de transferencia de calor (tal como combinaciones de HFO-1234yf o HFO-1234ze con cualquiera de HFC-32, HFC-125 y HFC-134a) y que está contenido al menos parcialmente en un recinto, en donde la humedad relativa del aire se reduce para disminuir la inflamabilidad del fluido de transferencia de calor.

15 El documento EP-A-2 709 972 describe una composición que es útil como por ejemplo refrigerante o fluido de transferencia de calor, y que comprende (i) 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y (ii) 0,001-5% en peso de HFO-1234ze y/o 3,3,3-trifluoropropeno en total, donde el vapor de la composición no es inflamable a al menos una temperatura de 20-100 °C cuando se mezcla con al menos una concentración en el intervalo de 3-22% en volumen de aire con una 20 humedad relativa del 50%.

20 El documento EP-A-2 513 023 describe composiciones que comprenden cis-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y al menos un compuesto adicional seleccionado de una amplia variedad de alternativas que incluyen HFO (tal como HFO-1234ze) y HFC.

Compendio de la invención

25 Problema técnico

El método anterior del documento WO 2005/103187 puede mejorar la estabilidad del HFO-1234yf por el efecto del compuesto fenólico; sin embargo, todavía tiene un problema de dificultad de manejo durante la mezcla. El método para mejorar la estabilidad al añadir un compuesto de fenol como se describió anteriormente también puede reducir el rendimiento de los fluoropropenos por el efecto del compuesto de fenol, y tiene un problema para mejorar la 30 estabilidad mientras se mantiene el rendimiento.

La presente invención se realizó en base a lo anterior, y un objeto de la presente invención es proporcionar una composición basada en haloolefina altamente estable que inhiba la descomposición u oxidación.

Solución al problema

Como resultado de una extensa investigación para lograr el objeto anterior, los presentes inventores descubrieron que 35 el objeto anterior se puede lograr al contener una cantidad muy pequeña de agua en una mezcla que contiene una haloolefina y otras sustancias específicas, y llevaron a cabo la invención. Por lo tanto, la presente invención se refiere a una composición basada en haloolefina que comprende

(a) una haloolefina seleccionada de tri, tetra y pentafluoropropeno;

40 (b) al menos un compuesto seleccionado de HFO-1234ze, HFC-254eb, HFC-245eb, HFC-245fa, HFC-245cb, HFC-236ea, HFC-236fa, HFC-23, HFC-32, HFC-125, HFC-143a, HFC-134a, FC-1216, HCFO-1233xf, HCFO-1233zd, HCFO-1232xf, HCFO-1223xd, clorometano y, si la haloolefina (a) es HFO-1234ze, HFO-1234yf;

(c) agua; y

(d) oxígeno,

45 en donde la cantidad de HFO-1243zf, HFO-1225ye, 3,3,3-trifluoropropino y al menos un compuesto (b) es 0,1 a < 10.000 ppm en peso basado en la cantidad total de la haloolefina (a),

siendo la cantidad de agua (c) 3-200 ppm en peso basado en la cantidad total de la haloolefina (a),

siendo la cantidad de oxígeno (d) ≤ 0,35 mol% basado en la cantidad total de la haloolefina (a), y

siendo el componente (b) diferente de la haloolefina (a), y en donde la composición no comprende polialquilenglicol (PAG) o polioléster (POE).

Las realizaciones preferidas de la composición de la invención son como se definen en las reivindicaciones dependientes adjuntas y/o la siguiente descripción detallada.

Efectos ventajosos de la invención

5 Según la composición basada en haloolefina de la presente invención, la estabilidad de la haloolefina en la composición mejora porque la composición contiene agua. Específicamente, dado que el doble enlace en la molécula de la haloolefina puede estar presente de manera estable, y la haloolefina no causa fácilmente la oxidación, es probable que el rendimiento de la haloolefina no se pierda durante un largo período de tiempo.

Descripción de las realizaciones

En lo sucesivo, la presente invención se explica en detalle.

10 La composición basada en haloolefina comprende

(a) una haloolefina seleccionada de tri, tetra y pentafluoropropeno;

(b) al menos un compuesto seleccionado de HFO-1234ze, HFC-254eb, HFC-245eb, HFC-245fa, HFC-245cb, HFC-236ea, HFC-236fa, HFC-23, HFC-32, HFC-125, HFC-143a, HFC-134a, FC-1216, HCFO-1233xf, HCFO-1233zd, HCFO-1232xf, HCFO-1223xd, clorometano y, si la haloolefina (a) es HFO-1234ze, HFO-1234yf;

15 (c) agua; y

(d) oxígeno,

en donde la cantidad de HFO-1243zf, HFO-1225ye, 3,3,3-trifluoropropino y al menos un compuesto (b) es 0,1 a < 10.000 ppm en peso basado en la cantidad total de la haloolefina (a),

siendo la cantidad de agua (c) 3-200 ppm en peso basado en la cantidad total de la haloolefina (a),

20 siendo la cantidad de oxígeno (d) ≤ 0,35 mol% basado en la cantidad total de la haloolefina (a), y siendo el componente (b) diferente de la haloolefina (a), y en donde la composición no comprende polialquilenglicol (PAG) o polioléster (POE).

25 HFO-1234ze es 1,3,3,3-tetrafluoropropeno, HFC-254eb es 1,1,1,2-tetrafluoropropano, HFO-1243zf es 3,3,3-trifluoropropeno, HFC-245eb es 1,1,1,2,3-pentafluoropropano, HFC-245fa es 1,1,1,3,3-pentafluoropropano, HFC-245cb es 1,1,1,2,2-pentafluoropropano, HFC-236ea es 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano, HFC-236fa es 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano, HFO-1225ye es 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno, HFC-23 es trifluorometano, HFC-32 es difluoruro de metileno, HFC-125 es 1,1,1,2,2-pentafluoroetano, HFC-143a es 1,1,1-trifluoroetano, HFC-134a es 1,1,1,2-tetrafluoroetano, FC-1216 es hexafluoropropeno, HCFO-1233xf es 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, HCFO-1233zd es 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, HCFO-1232xf es 3,3-difluoropropeno y HCFO-1223xd es 1,2-dicloro-3,3,3-trifluoropropeno.

30 El componente (b) es un subproducto obtenido en la producción de la haloolefina (a). Por consiguiente, el componente (b) es diferente de la haloolefina (a).

35 Debido a que la composición basada en haloolefina (a continuación, a veces denominada "composición") contiene agua, el doble enlace en la molécula de la haloolefina puede estar presente de manera estable, y la oxidación de la haloolefina no se produce fácilmente. Como resultado, se mejora la estabilidad de la haloolefina.

40 La haloolefina es un hidrocarburo insaturado seleccionado de tetrafluoropropeno, pentafluoropropeno y trifluoropropeno. Los tipos de isómeros de estos compuestos no están particularmente limitados. Los ejemplos particularmente preferidos 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) y 3,3,3-trifluoropropeno (HFO-1243zf).

45 Se puede usar la haloolefina producida por un método conocido. Un ejemplo de este tipo incluye un método para someter a fluoroalcano a deshidrofluoración en presencia de un catalizador (un método descrito, por ejemplo, en el documento JP-A-2012-500182). Por ejemplo, cuando la haloolefina es tetrafluoropropeno, se usa pentafluoropropano como material de partida y se somete a una reacción de deshidrofluoración en presencia de un catalizador para producir tetrafluoropropeno. Específicamente, cuando la haloolefina es 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf), se usa 1,1,1,2,3-pentafluoropropano o 1,1,1,2,2-pentafluoropropano como material de partida, y se somete a reacción de deshidrofluoración en presencia de un catalizador para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf). Cuando la haloolefina es 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze), se usa 1,1,1,3,3-pentafluoropropano como material de partida y se somete a una reacción de deshidrofluoración en presencia de un catalizador para producir 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze). En el método de producción anterior, los catalizadores de cromo, como el óxido de cromo o el óxido de cromo fluorado, y otros catalizadores metálicos se pueden usar como catalizadores, y la reacción

se puede realizar a una temperatura en el intervalo de 200-500 °C.

Cuando se produce 2,3,3,3-tetrafluoropropeno según el método de producción anterior, por ejemplo, los isómeros E y Z del 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze) se producen como subproductos. En este caso, los subproductos se eliminaron típicamente purificando el producto resultante para obtener el 2,3,3,3-tetrafluoropropeno objetivo. Sin embargo, los isómeros E y Z del 1,3,3,3-tetrafluoropropeno producidos según el método anterior son subproductos y, al mismo tiempo, los componentes (b) en la composición. En consecuencia, dado que el componente (b), que es un componente esencial en la composición de esta realización, también se puede obtener en la producción de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno según el método anterior, el 2,3,3,3-tetrafluoropropeno tiene la ventaja de que puede usarse en el estado que contiene el subproducto sin purificación. Por supuesto, en la producción de haloolefinas que no sean 2,3,3,3-tetrafluoropropeno según el método anterior también, siempre que el subproducto sea un componente (b), el resultado puede usarse sin purificación como haloolefina en la composición. En consecuencia, cuando la haloolefina se produce mediante el método en el que el fluoroalcano se somete a deshidrofluoración en presencia de un catalizador, el subproducto puede estar contenido en la haloolefina.

El componente (b) en la composición es al menos un compuesto que es diferente de la haloolefina (a) y se selecciona de HFO-1234ze, HFO-1234yf, HFC-254eb, HFC-245eb, HFC-245fa, HFC-245cb, HFC-236ea, HFC-236fa, HFC-23, HFC-32, HFC-125, HFC-143a, HFC-134a, FC-1216, HCFO-1233xf, HCFO-1233zd, HCFO-1232xf, HCFO-1223xd y clorometano; y si la haloolefina (a) es HFO-1234ze, HFO-1234yf. Estos componentes (b) se pueden usar solos o en una combinación de dos o más, y la combinación no está particularmente limitada.

Se puede usar el componente (b) que se produce mediante un método conocido, y como se describió anteriormente, también se puede usar el componente producido como un subproducto en la producción de haloolefina.

El agua no está particularmente limitada, y se puede usar agua purificada, tal como agua destilada, agua de intercambio iónico, agua filtrada, agua corriente y agua ultra pura obtenida por un dispositivo comercialmente disponible para generar agua pura. Sin embargo, dado que el agua que contiene ácido, tal como HCl, puede corroer el equipo o reducir el efecto estabilizador de la haloolefina, es preferible eliminar el ácido, tal como HCl, a un nivel indetectable en un método de análisis típico. La cantidad de ácido es preferiblemente ≤10 ppm en masa, y más preferiblemente ≤1 ppm en masa en base a la cantidad total del componente (a), componente (b) y componente (c) en la composición.

Aunque el pH del agua no está particularmente limitado, generalmente está en el intervalo de 6-8. Cuando la cantidad de ácido en el agua está en el intervalo anterior, el pH del agua generalmente está dentro del intervalo de 6-8.

La cantidad de agua en la composición es de 3-200 ppm en masa basada en la cantidad total de la haloolefina (a). En este intervalo, el efecto estabilizador de la haloolefina se exhibe completamente. La cantidad de agua que es preferiblemente menor que 30 ppm en masa, basada en la cantidad total de haloolefina puede evitar fácilmente la corrosión del dispositivo y la aceleración de la descomposición de la haloolefina.

Cuando la cantidad de agua está en este intervalo, la estabilidad de la haloolefina en la composición se mejora adicionalmente. La cantidad de agua en la composición es particularmente preferiblemente mayor que 3 ppm en masa 30 ppm en masa. En este intervalo, la estabilidad de la haloolefina en la composición se mejora aún más. La cantidad de agua en la composición que es <30 ppm en masa inhibe la prevención del rendimiento del refrigerante.

La cantidad de HFO-1243zf, HFO-1225ye, 3,3,3-trifluoropropene y componente (b) en la composición es de 0,1 ppm en masa a <10,000 ppm en masa en base a la cantidad total de haloolefina. En este intervalo, el efecto estabilizador de haloolefina puede no inhibirse significativamente.

La composición puede contener otros aditivos conocidos siempre que no se inhiba el efecto de la presente invención. La cantidad de otros aditivos es preferiblemente ≤ 50% en masa, y más preferiblemente ≤ 40% en masa en base a la cantidad total de la composición.

La composición se puede preparar por cualquier método. Por ejemplo, cada componente se prepara y se mezcla en una relación de composición predeterminada, obteniendo así una composición.

En la composición, debido a la presencia de agua, el doble enlace de haloolefina está presente de manera estable, lo que no es probable que cause oxidación, alcanzando una haloolefina altamente estable. En consecuencia, la composición puede almacenarse durante un largo período de tiempo en comparación con las haloolefinas típicas. Además, debido a la haloolefina altamente estable, el rendimiento de la haloolefina puede no verse significativamente afectado. En consecuencia, incluso cuando la composición se usa como refrigerante o medio de transferencia de calor, el rendimiento de la composición como refrigerante o medio de transferencia de calor es excelente debido a la alta estabilidad de la haloolefina.

La composición contiene además (d) oxígeno en una cantidad de ≤0,35% en moles basado en la cantidad total de la haloolefina (a). Cuando la cantidad de oxígeno está en este intervalo, la estabilidad de la haloolefina en la composición se mejora aún más. Desde este punto de vista, una menor cantidad de oxígeno en la composición es mejor. Sin embargo, como se describió anteriormente, dado que la composición contiene agua, la estabilidad de la haloolefina

puede mantenerse por el efecto del agua, siempre que la cantidad de oxígeno esté en el intervalo anterior. El límite inferior de la cantidad de oxígeno en la composición es, por ejemplo, 1 ppm, que es el límite de detección de la cromatografía de gases.

5 Cuando la composición se usa como refrigerante o medio de transferencia de calor como se describió anteriormente, 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf), 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze), 1,2,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ye), 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (HFO-1225ye) y 3,3,3-trifluoropropeno (HFO-1243zf) son particularmente ventajosos como haloolefinas.

La composición comprende polialquilenglicol (PAG), polioiléster (POE).

10 Es probable que un medio refrigerante o de transferencia de calor que contiene principalmente haloolefina cause descomposición u oxidación cuando está en contacto con, por ejemplo metal, y es probable que pierda rendimiento como refrigerante o medio de transferencia de calor. Sin embargo, cuando la composición anterior se usa como refrigerante o medio de transferencia de calor, se puede inhibir una reducción en el rendimiento del refrigerante o medio de transferencia de calor debido a la alta estabilidad de la haloolefina.

15 Por consiguiente, la composición de la presente invención puede usarse en diversas aplicaciones además de refrigerantes y medios de transferencia de calor. Cuando la composición se utiliza para fines distintos de refrigerantes y medios de transferencia de calor, los ejemplos de haloolefina 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) y 3,3,3-trifluoropropeno (HFO-1243zf).

20 Ejemplos

La presente invención se explica en detalle a continuación con referencia a los Ejemplos, pero la presente invención no se limita a las realizaciones de los Ejemplos.

Composiciones (1a) - (1c)

25 El 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (en lo sucesivo denominado simplemente "HFO-1234yf") y el agua se prepararon y mezclaron para producir tres tipos de composiciones a base de haloolefina que contienen agua en cantidades de 10 ppm en masa, 200 ppm en masa y 10000 ppm en masa en relación con el HFO-1234yf, obteniendo así las composiciones (1a), (1b) y (1c). El HFO-1234yf se produjo, por ejemplo, mediante el método descrito en el Ejemplo 1 de los documentos JP-A-2012-500182 y JP-A-2009-126803. El HF generado en la producción anterior se desoxidó usando una columna de lavado con agua y una columna alcalina que contiene una disolución acuosa de NaOH. La composición basada en haloolefina resultante podría contener un subproducto (por ejemplo, 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze), es decir, el componente (b)) generado en la producción de HFO-1234yf.

Composiciones (2a) - (2c)

35 El 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (isómero E, en lo sucesivo denominado simplemente "HFO-1234ze (E)") y el agua se prepararon y mezclaron para producir tres tipos de composiciones basadas en haloolefinas que contienen agua en cantidades de 10 ppm en masa, 200 ppm en masa y 10000 ppm en masa con relación al HFO-1234ze (E), obteniendo así las composiciones (2a), (2b) y (2c). El HFO-1234ze (E) se obtuvo junto con HFO-1234yf mediante la deshidrofluoración de HFC-245eb según el método descrito en el documento JP-A-2012-500182. El HF generado en la producción anterior se desoxidó usando una columna de lavado con agua y una columna alcalina que contiene una disolución acuosa de NaOH. El HFO-1234yf fue un componente (b).

40 Composición (1d)

Se obtuvo una composición basada en haloolefina por el mismo método que en el caso de las composiciones (1a) - (1c), excepto que no se añadió agua.

Composición (2d)

45 Se obtuvo una composición basada en haloolefina por el mismo método que en el caso de las composiciones (2a) - (2c), excepto que no se añadió agua.

Ensayo 1 de estabilidad de haloolefina

50 Las composiciones basadas en haloolefina descritas anteriormente (1a) - (1d) y (2a) - (2d) se sometieron a un ensayo de estabilidad de haloolefina como se describe a continuación. La composición basada en haloolefina se añadió de tal manera que la cantidad de haloolefina fue de 0,01 mol a un tubo de vidrio (ID 8 mm x 12 mm x 300 mm), un lado del cual se selló. El tubo estaba herméticamente sellado. El tubo se dejó reposar en un baño a temperatura constante en una atmósfera de 150 °C, y se mantuvo durante una semana en este estado. Posteriormente, el tubo se retiró del baño de temperatura constante y se enfrió, y después se analizó el ácido en el gas dentro del tubo para evaluar la estabilidad de la haloolefina.

Ensayo 2 de estabilidad de haloolefina

Las composiciones basadas en haloolefinas obtenidas en los ejemplos y ejemplos comparativos se sometieron a un ensayo de estabilidad de haloolefinas como se describe a continuación. La composición basada en haloolefina se añadió de tal manera que la cantidad de haloolefina fue de 0,01 mol a un tubo de vidrio (ID 8 mm x 12 mm x 300 mm),

5 un lado del cual se selló. Posteriormente, se encerró oxígeno en el tubo ajustando la concentración de ácido a una concentración molar predeterminada (0,010% molar, 0,115% molar o 0,345% molar) en relación con el número de moles de haloolefina cargada. El tubo se dejó reposar en un baño a temperatura constante en una atmósfera de 150 °C, y se mantuvo durante una semana en este estado. Posteriormente, el tubo se retiró del baño de temperatura constante y se enfrió, y después se analizó el ácido en el gas dentro del tubo para evaluar la estabilidad de la

10 haloolefina.

15 El ácido en el gas se analizó según el siguiente método. El gas que quedaba en el tubo después del enfriamiento se coaguló completamente usando nitrógeno líquido. Posteriormente, el tubo se abrió y se descongeló gradualmente para recoger gas en una bolsa de muestreo. Se vertieron 5 g de agua pura en la bolsa de muestreo, y se extrajo ácido en el agua pura mientras se pone en contacto eficientemente el agua pura con el gas recogido. El extracto se detectó por cromatografía iónica, y se midieron las cantidades (ppm en masa) de iones fluoruro (F^-) e iones trifluoroacetato (CF_3COO^-).

Tabla 1

Muestra n.º	Invención comparación	Composición	Tipo Haloolefina (HFO-)	Cantidad de oxígeno (% en moles)	Cantidad de agua (masa en ppm)	Cantidad de ácido (masa en ppm)	
						F^-	CF_3COO^-
1	Comparación	(1d)	1234yf	0	0 (N.D.)	<1	<1
2	Comparación	(1a)		0	10	<1	<1
3	Comparación	(1b)		0	200	<1	<1
4	Comparación	(1c)		0	10000	<1	<1
5	Comparación	(1d)		0,010	0 (N.D.)	70	550
6	Invención	(1a)		0,010	10	35	90
7	Invención	(1b)		0,010	200	10	25
8	Comparación	(1c)		0,010	10000	<1	10
9	Comparación	(1d)		0,115	0 (N.D.)	300	1850
10	Invención	(1a)		0,115	10	100	330
11	Invención	(1b)		0,115	200	30	100
12	Comparación	(1c)		0,115	10000	3	20
13	Comparación	(1d)		0,345	0 (N.D.)	1005	5850
14	Invención	(1a)		0,345	10	330	1900
15	Invención	(1b)		0,345	200	110	675
16	Comparación	(1c)		0,345	10000	50	275

Muestra n. ^o	Invención comparación	Composición	Tipo Haloolefina (HFO-)	Cantidad de oxígeno (% en moles)	Cantidad de agua (masa en ppm)	Cantidad de ácido (masa en ppm)	
						F	CF ₃ COO ⁻
17	Comparación	(2d)	1234ze (E)	0	0 (N.D.)	<1	<1
18	Comparación	(2a)		0	10	<1	<1
19	Comparación	(2b)		0	200	<1	<1
20	Comparación	(2c)		0	10000	<1	<1
21	Comparación	(2d)		0,010	0 (N.D.)	80	610
22	Invención	(2a)		0,010	10	30	95
23	Invención	(2b)		0,010	200	15	40
24	Comparación	(2c)		0,010	10000	3	20
25	Comparación	(2d)		0,115	0 (N.D.)	410	1900
26	Invención	(2a)		0,115	10	105	385
27	Invención	(2b)		0,115	200	50	120
28	Comparación	(2c)		0,115	10000	10	45
29	Comparación	(2d)		0,345	0 (N.D.)	1100	6020
30	Invención	(2a)		0,345	10	335	1930
31	Invención	(2b)		0,345	200	130	700
32	Comparación	(2c)		0,345	10000	55	290

La cantidad de oxígeno en cada una de las muestras 5-8 en la tabla 1 se ajustó a 0,010% en moles. Como la muestra 5 no contenía agua, la cantidad de ácido en la muestra 5 fue mayor que la de las muestras 6-8 que contenían agua. Esto indica que dado que la cantidad de ácido en la muestra 5 fue mayor, la descomposición u oxidación del HFO-

5 1234yf, que era una haloolefina, avanzó en comparación con las muestras 6-8. Los resultados indican que el HFO-1234yf, que era una haloolefina, se estabilizó en las muestras que contenían agua. La cantidad de oxígeno en cada una de las muestras 9-12 fue de 0,115% en moles, y la cantidad de oxígeno en cada una de las muestras 13-16 fue de 0,345% en moles; sin embargo, los resultados de las Muestras 13-16 mostraron una tendencia similar a los resultados obtenidos cuando la cantidad de oxígeno fue de 0,115% en moles. Además, cuando la haloolefina era HFO-1234ze (muestras 21-32), se observó una tendencia similar. En las muestras 1-4 y 17-20, la cantidad de ácido estaba por debajo de 1 ppm en masa, y se descubrió que la mayor parte de la descomposición de haloolefinas no procedía. Esto se debió presumiblemente a que no se añadió oxígeno al sistema, lo que no provocó oxidación. Por consiguiente, en el sistema que no contiene sustancialmente oxígeno, la haloolefina siempre fue estable independientemente de si el agua estaba contenida en la composición.

10 15 Lo anterior indica claramente que el agua contenida en la composición estabiliza la haloolefina como en la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Una composición basada en haloolefina que comprende

(a) una haloolefina seleccionada de tri, tetra y pentafluoropropeno;

5 (b) al menos un compuesto seleccionado de HFO-1234ze, HFC-254eb, HFC-245eb, HFC-245fa, HFC-245cb, HFC-236ea, HFC-236fa, HFC-23, HFC-32, HFC-125, HFC-143a, HFC-134a, FC-1216, HCFO-1233xf, HCFO-1233zd, HCFO-1232xf, HCFO-1223xd, clorometano y, si la haloolefina (a) es HFO-1234ze, HFO-1234yf;

(c) agua; y

(d) oxígeno,

10 en donde la cantidad de HFO-1243zf, HFO-1225ye, 3,3,3-trifluoropropino y al menos un compuesto (b) es 0,1 a < 10.000 ppm en peso basado en la cantidad total de la haloolefina,

siendo la cantidad de agua (c) 3-200 ppm en peso basado en la cantidad total de la haloolefina (a),

siendo la cantidad de oxígeno (d) ≤ 0,35 mol% basado en la cantidad total de la haloolefina (a), y

siendo el componente (b) diferente de la haloolefina (a), y

en donde la composición no comprende polialquilenglicol (PAG) o polioléster (POE).

15 2. La composición de la reivindicación 1, en donde la haloolefina (a) es tetrafluoropropeno.

3. La composición de la reivindicación 2, en donde el tetrafluoropropeno es 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.

4. La composición de la reivindicación 2, en donde el tetrafluoropropeno es 1,3,3,3-tetrafluoropropeno.