

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 339 632**

(51) Int. Cl.:

C01B 7/07 (2006.01)
C07C 17/38 (2006.01)
B01D 3/36 (2006.01)
C01B 7/01 (2006.01)
C07C 19/08 (2006.01)
C07C 17/386 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.08.2005 E 09174438 (3)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.11.2012 EP 2159211**

(54) Título: **Composiciones de tipo azeótropo de difluorometano**

(30) Prioridad:

04.08.2004 US 911012

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.03.2013

(73) Titular/es:

**HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)
PO BOX 2245
MORRISTOWN, NJ 07962, US**

(72) Inventor/es:

**PHAM, HANG, T.;
WONG, FRANKLIN, S.;
TUNG, HSUEH, SUNG y
SINGH, RAJIV, RATNA**

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 339 632 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 tipo azeótropo de difluorometano

5 CAMPO DE LA INVENCIÓN

La presente invención se refiere, en general, a nuevas composiciones que comprenden difluorometano.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

10 Se conocen muchas técnicas para la producción de hidrofluorocarburos (HFCs) y, en particular, de difluorometano (HFC-32). Determinados métodos previos implican fluorar uno o más compuestos orgánicos clorados para producir difluorometano. La corriente del producto de reacción también contiene típicamente subproductos y uno o más materiales de partida que no han reaccionado. El difluorometano deseado se recupera entonces de la corriente del producto de reacción a través de uno o más procedimientos de separación, tal como destilación. Por ejemplo, en determinados procedimientos de producción de difluorometano, un compuesto orgánico clorado, tal como, por ejemplo, diclorometano (HCC-30), y un agente fluorante, tal como, por ejemplo, fluoruro de hidrógeno (HF), se hacen reaccionar, habitualmente después del precalentamiento, en presencia de un catalizador de fluoración para generar una corriente del producto de reacción.

20 La destilación es bien conocida en la técnica para separar los componentes de tales corrientes de productos de reacción, y típicamente implica el uso de medios de destilación, tales como una columna empaquetada o una con bandejas, que se hace funcionar a presiones y temperaturas seleccionadas para separar la corriente del producto de reacción en una corriente relativamente rica en el compuesto deseado y una corriente relativamente rica en compuestos que no son deseados en el producto acabado, tales como componentes que no han reaccionado y subproductos indeseados. Sin embargo, las técnicas de destilación convencionales son generalmente ineficaces para separar los componentes de mezclas azeotrópicas. Composiciones binarias azeotrópicas que consisten en HFC-32 y cloro se describen en la patente U.S. nº 6.099.694, cedida al cesionario de la presente invención, y que se incorpora aquí como referencia.

30 30 El deseo de un procedimiento de fluoración está generalmente ligado al rendimiento y a la pureza del producto que resulta del procedimiento. Por ejemplo, si el producto deseado es el difluorometano, la cantidad de dicho producto que se recupera del producto de reacción debería ser habitualmente lo más elevada posible, y el tipo y cantidad de impurezas contenidas en la corriente de producto final deberían ser lo más bajos posibles. Mientras que procedimientos anteriores han alcanzado un cierto nivel de éxito, según se mide por el rendimiento y la pureza del producto, los solicitantes han descubierto que determinados rasgos de la técnica anterior pueden levantar barreras contra la mejora continua del rendimiento y pureza del producto.

SUMARIO DE LA INVENCIÓN

40 Los solicitantes han descubierto que difluorometano, cloruro de hidrógeno y cloro forman una composición de tipo azeótropo ternaria. Este descubrimiento es particularmente importante, ya que en la producción de difluorometano a partir de agentes reaccionantes clorados, y particularmente cuando se usa cloro como un regenerador y/o activador del catalizador, el difluorometano, el cloruro de hidrógeno y el cloro están presentes en el producto de reacción.

45 Además del descubrimiento de las composiciones de tipo azeótropo, los solicitantes han descubierto, por lo tanto, métodos para eliminar o reducir los niveles de cloruro de hidrógeno y cloro a partir de la corriente de producto de reacción, y/o para recuperar una cantidad incrementada de cloruro de hidrógeno y cloro a partir de la corriente del producto de reacción.

50 Un procedimiento para la producción de difluorometano comprende hacer reaccionar un compuesto clorado, preferiblemente diclorometano (HCC-30), con un agente fluorante, preferiblemente HF, para producir una mezcla de productos que comprende HFC-32 y cloruro de hidrógeno. Cuando se usa cloro como un agente activante, el cloro está también presente en la corriente del producto de reacción. En una realización del aspecto del método de la presente invención, la composición de tipo azeótropo se separa de la mezcla de reacción, y opcionalmente pero preferiblemente las partes componentes de la misma se separan después para producir composiciones enriquecidas en HFC-32 y/o enriquecidas en una mezcla de HCl y Cl₂. Como se usa en esta memoria, la referencia a enriquecido se refiere al componente con una concentración más elevada en la composición enriquecida con relación a la concentración de ese componente en el azeótropo o composición de tipo azeótropo.

60 Las composiciones de tipo azeótropo son útiles también en procedimientos para la separación de impurezas de HFC-32.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE REALIZACIONES PREFERIDAS

LAS COMPOSICIONES

- 5 Las presentes composiciones son composiciones de tipo azeótropo. Como se usa en esta memoria, la expresión "tipo azeótropo" pretende incluir, en su sentido más amplio, tanto composiciones que son estrictamente azeotrópicas como composiciones que se comportan como mezclas azeotrópicas. A partir de principios fundamentales, el estado termodinámico de un fluido se define por la presión, temperatura, composición del líquido y composición del vapor. Una mezcla azeotrópica es un sistema de dos o más componentes en el que la composición del líquida y la composición del vapor son iguales a la presión y temperatura establecidas. En la práctica, esto significa que los componentes de una mezcla azeotrópica se encuentran en constante ebullición y no pueden ser separados durante la destilación.
- 10
- 15 Como se usa la expresión en esta memoria, composiciones "de tipo azeótropo" se comportan como mezclas azeotrópicas, es decir, están en constante ebullición o esencialmente en constante ebullición. En otras palabras, para composiciones de tipo azeótropo, la composición del vapor formado durante la ebullición o evaporación es idéntica o esencialmente idéntica a la composición líquida original. Así, con la ebullición o evaporación, la composición del líquido cambia, en todo caso, sólo en un grado mínimo o despreciable. Esto contrasta con composiciones de tipo no azeótropo, en las que, durante la ebullición o evaporación, la composición del líquido cambia en un grado sustancial. Todas las composiciones de tipo azeótropo de la invención dentro de los intervalos indicados, así como ciertas composiciones fuera de estos intervalos, son de tipo azeótropo.
- 20
- 25 Las composiciones de tipo azeótropo de la invención pueden incluir componentes adicionales que no forman nuevos sistemas azeotrópicos o de tipo azeotrópico, ni componentes adicionales que no se encuentran en el primer corte de la destilación. El primer corte de la destilación es el primer corte tomado una vez que la columna de destilación exhibe un funcionamiento de estado estacionario en condiciones de reflujo total. Un modo de determinar si la adición de un componente forma un nuevo sistema azeotrópico o de tipo azeotrópico de modo que se encuentre fuera de esta invención consiste en destilar una muestra de la composición con el componente en condiciones a las que se esperaría que se separara una mezcla no azeotrópica en sus componentes separados. Si la mezcla que contiene el
- 30
- 35 componentes adicionales no es azeotrópica o de tipo no azeótropo, el componente adicional se fraccionará de los componentes azeotrópicos o de tipo azeótropo. Si la mezcla es de tipo azeótropo, se obtendrá una cierta cantidad finita de un primer corte de la destilación que contiene la totalidad de los componentes de la mezcla que está en constante ebullición o que se comporta como una sustancia única.
- 40
- 45 De lo anterior se deduce que otra característica de 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 que están en constante ebullición. Todas las citadas composiciones están destinadas a estar cubiertas por las expresiones "de tipo azeótropo" y "en constante ebullición". Como ejemplo, es bien conocido que a presiones diferentes, la composición de un azeótropo dado variará al menos ligeramente, como lo hace el punto de ebullición de la composición. Así, un azeótropo de A y B representa un tipo único de relación, pero con una composición variable en función de la temperatura y/o presión. 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. Todas las citadas composiciones están destinadas a estar cubiertas por la expresión "de tipo azeótropo" tal como se usa en esta memoria.
- 50 Una realización de la invención proporciona composiciones de tipo azeótropo que comprenden difluorometano, cloruro de hidrógeno y cloro. Las nuevas composiciones de tipo azeótropo de esta realización se definen en la reivindicación 1.
- 55 Preferiblemente, la invención proporciona composiciones de tipo azeótropo que consisten en esencialmente en 1 a 20 partes en peso de HFC-32, de 70 a 99,9 partes en peso de cloruro de hidrógeno, y de 1 a 13 partes en peso de cloro. Tales composiciones se caracterizan preferiblemente por una presión de vapor sustancialmente constante de 310 ± 21 kPa (45 ± 3 psia), más preferiblemente 310 ± 14 kPa (45 ± 2 psia), e incluso más preferiblemente alrededor de 310 kPa (45 psia) a una temperatura de alrededor de 59°C.
- Las composiciones preferidas, más preferidas y la más preferida de esta realización se recogen en la Tabla 1.

TABLA 1

Componentes	Preferida (pbw)	Más preferida (pbw)	La más preferida (pbw)
HFC-32	0,25 - 20	0,25 - 15	0,25 - 10

HCl	70 - 99,5	80 - 99,5	95 - 99,5
Cl ₂	0,25 - 13	0,25 - 5	0,25 - 3

LOS MÉTODOS

Procedimientos de fluoración

- 5 En otra realización de la presente invención, se proporciona un procedimiento de fluoración mejorado que comprende las etapas de (a) hacer reaccionar uno o más agentes reaccionantes para producir un producto de reacción que comprende al menos HFC-32, HCl y Cl₂, eliminar de dicho producto de reacción una composición azeótropa o de tipo azeótropo que comprende HFC-32, HCl y Cl₂. Opcionalmente, pero de manera preferible, los métodos incluyen también separar al menos una parte del HCl y/o del Cl₂ de dicha composición de HFC-32/HCl/Cl₂ azeótropa o de tipo azeótropo separada, para producir una composición enriquecida en HFC-32. El término "enriquecida" se usa aquí para referirse a la condición durante la destilación de una mezcla en la que la concentración de un componente en el destilado o un producto del fondo es mayor con respecto a su concentración en la mezcla.
- 10 15 Opcionalmente, pero de manera preferida, los métodos también pueden incluir producir a partir de dicha composición azeótropa o de tipo azeótropo una composición enriquecida en Cl₂. Cuando se usa una o más de las etapas de separación opcionales, generalmente se prefiere que al menos una parte del Cl₂ así separado se recicle a la reacción de cloración.
- 20 25 La etapa de fluoración de la presente invención se puede llevar a cabo de acuerdo con cualquier procedimiento conocido en la técnica, y los detalles de tales procedimientos están dentro del alcance de la presente invención y no necesitan ser explicados con detalle aquí. Es suficiente señalar que los presentes procedimientos producen generalmente una mezcla de compuestos halogenados, incluyendo HFC-32, HCl y otros subproductos, incluyendo, en determinadas realizaciones, Cl₂. Así, puede estar presente la mezcla de agentes reaccionantes, subproductos e intermedios de la reacción del procedimiento, junto con el HCl, Cl₂ y HFC-32 en la mezcla.
- 30 35 En otra realización, la presente invención proporciona un procedimiento para separar HFC-32 de una mezcla azeotrópica o de tipo azeótropo de HFC-32/HCl/Cl₂. Se apreciará por parte de los expertos en la técnica que se conocen y están disponibles varias técnicas para separar composiciones azeotrópicas o de tipo azeótropo en composiciones enriquecidas en uno o más de los componentes de las mismas. Por ejemplo, a este respecto son generalmente eficaces las técnicas de separación de fase líquido-líquido, y se piensa que son adaptables para uso de acuerdo con la presente invención. En otras realizaciones, el presente procedimiento comprende, consiste esencialmente en o consiste en las etapas de:
- 40 45 (A) destilar una mezcla que comprende HFC-32 y una mezcla de HCl y Cl₂ a una primera presión para producir una corriente que consiste en una composición de tipo azeótropo de la presente invención; y
- (B) destilar dicha composición de tipo azeótropo de la presente invención a una segunda presión para producir una corriente enriquecida en uno cualquiera de HFC-32, HCl y Cl₂. Las etapas de destilación de los presentes métodos se pueden llevar a cabo usando una única columna de destilación o una serie de columnas de destilación. En realizaciones en las que se usa una única columna de destilación, los métodos de la presente invención se llevan a cabo típicamente como destilaciones en tandas. La mezcla puede ser alimentada, por ejemplo, a una columna de destilación en tandas que funciona a una primera presión. La composición de tipo azeótropo de la presente invención se recoge luego y se realimenta a la columna a una segunda presión. Preferiblemente, los métodos de la presente invención se llevan a cabo usando una serie de columnas de destilación, lo que significa al menos dos columnas, que operan a presiones diferentes en la destilación en tandas o continua. Ejemplos de columnas de destilación y métodos adecuados para uso en la presente invención se describen en la patente U.S. 5.918.481 (expedida a AlliedSignal), que se incorpora aquí como referencia.
- 50 55 Independientemente de que el proceso de destilación sea continuo o en tandas, las presiones a las que se realizan las destilaciones son preferiblemente tales que se puede usar un aparato de destilación convencional. La presión de destilación más elevada puede oscilar generalmente entre 276 y 2758 kPa (40 a 400 psia), preferiblemente de 414 a 1379 kPa (60 a 200 psia). La presión de destilación más baja puede oscilar generalmente entre 69 (10 psia) y 276 kPa (40 psia), preferiblemente de 103 kPa (15 psia) a menos de 207 kPa (30 psia).
- Las temperaturas a las que se llevan a cabo estas destilaciones están directamente relacionadas con los puntos de ebullición y las presiones usos, y se encuentran dentro del alcance del conocimiento de un experto en la técnica a la

vista de las enseñanzas contenidas en esta memoria.

En otras determinadas realizaciones, la presente invención proporciona un método para separar HFC-32 de una mezcla que contiene HFC-32 y al menos una impureza. Tal como se usa en esta memoria, el término "impureza" se refiere a cualquier compuesto presente en una mezcla con HFC-32 de la que se desea, para una aplicación dada, separar el HFC-32. Preferiblemente, la impureza propiamente dicha no forma una mezcla de tipo azeótropo con HFC-32, HCl y Cl₂. Impurezas típicas incluyen otros hidrocarburos halogenados que pueden ser miscibles con HFC-32, tales como, por ejemplo, clorofluorometano (HCFC-31) o diclorometano (HCC-30).

10 El método para separar HFC-32 y al menos una impureza comprende preferiblemente añadir una mezcla de HCl y Cl₂ a la mezcla en una cantidad suficiente para formar una composición de tipo azeótropo del HFC-32 y una mezcla de HCl y Cl₂, y separar luego la composición de tipo azeótropo de la mezcla.

15 La composición azeotrópica de la presente invención se puede separar de la mezcla que comprende la impureza por cualquiera de un cierto número de métodos convencionales. Ejemplos de métodos de separación incluyen, por ejemplo, destilación, lavado, otros medios de separación reconocidos en la técnica, y combinaciones de dos o más de los mismos. En el presente método se puede usar cualquier mezcla que contenga HFC-32 y al menos una impureza. Mientras que mezclas de este tipo se pueden proporcionar a través de cualquier fuente convencional, en determinadas realizaciones preferidas, las mezclas son productos de reacción que resultan de un procedimiento de fabricación, lo más particularmente, la producción de HFC-32.

20 dependrá de las condiciones bajo las cuales se forme la composición de tipo azeótropo. A la vista de la descripción en esta memoria, los expertos en la técnica serán capaces de determinar fácilmente las cantidades de una mezcla de HCl y Cl₂ necesarias para formar composiciones de tipo azeótropo con HFC-32 bajo un amplio intervalo de presiones y temperaturas.

EJEMPLO

El siguiente ejemplo sirve para ilustrar la invención.

30

Ejemplo 1

Composiciones binarias que consisten esencialmente en HFC-32, Cl₂ y HCl se mezclan para formar mezclas homogéneas que tienen diferentes composiciones. Las presiones de vapor de las mezclas se midieron a -59,2°C.

35 La Tabla 2 muestra la medida de la presión de vapor de HFC-32/HCl/Cl₂ en función de la composición a una temperatura constante de -59,2°C. A partir de estos datos se observa que a -59,2°C la composición exhibe propiedades de tipo azeótropo a composiciones que comprenden 17 a 20 por ciento en peso de HFC-32 y de 1 a 13 por ciento en peso de Cl₂, siendo el resto HCl.

40

TABLA 2

PORCENTAJE EN PESO (resto HCl)		PRESIÓN DE VAPOR en kPa (PSIA) A -59,2°C
HFC-32	Cl ₂	
19,4	1,5	319,2 (46,3)
18,3	6,9	311,6 (45,2)
17,2	12,3	302,0 (43,8)

REIVINDICACIONES

1. Una composición de tipo azeótropo, que consiste esencialmente en de 0,25 a 20 por ciento en peso de HFC-32, de 70 a 99,5 por ciento en peso de HCl, y de 0,25 a 13 por ciento en peso de Cl₂.
5
2. La composición de la reivindicación 1, que tiene una presión de vapor de 310 ± 21 kPa (45 ± 3 psia) a alrededor de -59°C.
3. La composición de la reivindicación 1 o reivindicación 2, que consiste esencialmente en de 0,25 a 10 por ciento en peso de HFC-32, de 95 a 99,5 por ciento en peso de HCl, y de 0,25 a 3 por ciento en peso de Cl₂.
10
4. Un procedimiento para separar HFC-32 de una composición de tipo azeótropo que comprende HFC-32, HCl y Cl₂, que comprende las etapas de
15
- (A) destilar una mezcla que comprende HFC-32, HCl y Cl₂ a una primera presión para producir una mezcla de HFC-32, HCl y Cl₂ de tipo azeótropo como se define en la reivindicación 1; y
20
- (B) redestilar dicha mezcla de HFC-32, HCl y Cl₂ de tipo azeótropo a una segunda presión para producir una corriente enriquecida en HFC-32.
5. El procedimiento de la reivindicación 4, en el que la primera presión de destilación es de 276 kPa (40 psia) a 2758 kPa (400 psia), y la segunda presión de destilación es de 69 kPa (10 psia) a 276 kPa (40 psia).
25
6. Un procedimiento para eliminar HFC-32 de una mezcla que contiene HFC-32 y al menos una impureza, comprendiendo el procedimiento añadir una mezcla de HCl y Cl₂ a una mezcla que contiene HFC-32 y al menos una impureza en una cantidad suficiente para formar una composición de tipo azeótropo del HFC-32 y la mezcla de HCl y Cl₂, siendo la composición de tipo azeótropo como se define en la reivindicación 1, y después separar la composición de tipo azeótropo de la impureza.
30
7. El procedimiento de la reivindicación 6, en el que la impureza comprende un hidrocarburo halogenado.
8. El procedimiento de la reivindicación 7, en el que la impureza comprende metano sustituido con al menos un halógeno.
35
9. El procedimiento de la reivindicación 6, en el que la impureza es miscible con HFC-32.
10. El procedimiento de la reivindicación 6, en el que la etapa de separación comprende destilación.
40
11. Un método para formar una composición de tipo azeótropo, que consiste esencialmente en combinar de 1 a 20 por ciento en peso de HFC-32, de 70 a 98 por ciento en peso de HCl, y de 1 a 13 por ciento en peso de Cl₂, composición la cual tiene una presión de vapor de 310 ± 21 kPa (45 ± 3 psia) a una temperatura de alrededor de -59°C.