

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 998 026**

51 Int. Cl.:

C09K 5/04 (2006.01)

C07C 19/08 (2006.01)

C11D 7/08 (2006.01)

C11D 7/50 (2006.01)

C23G 5/028 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.03.2014** **PCT/US2014/020603**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.10.2014** **WO14164107**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.03.2014** **E 14778275 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.11.2024** **EP 2970741**

54 Título: **Composiciones azeotrópicas de 1,3,3-tricloro-1,1-difluoropropano y fluoruro de hidrógeno**

30 Prioridad:

13.03.2013 US 201313798250

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.02.2025

73 Titular/es:

HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.00%)
115 Tabor Road
Morris Plains, NJ 07950, US

72 Inventor/es:

MERKEL, DANIEL C.;
POKROVSKI, KONSTANTIN A.;
TUNG, HSUEH SUNG;
WANG, HAIYOU;
COTTRELL, STEPHEN A. y
PHAM, HANG T.

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 998 026 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 azeotrópicas de 1,3,3-tricloro-1,1-difluoropropano y fluoruro de hidrógeno

Campo de la invención

La presente invención se refiere a composiciones azeotrópicas o de tipo azeótropo de 1,3,3-tricloro-1,1-difluoropropano (HCFO-242fa) y fluoruro de hidrógeno (HF).

Antecedentes de la invención

Los productos químicos basados en clorofluorocarbonos (CFC) han tenido un uso muy extendido en la industria en diversas aplicaciones diferentes que incluyen refrigerantes, propelentes de aerosoles, agentes espumantes y disolventes, entre otros. Sin embargo, se sospecha que ciertos CFC destruyen la capa de ozono de la tierra. Por consiguiente, se han introducido sustitutos más respetuosos con el medio ambiente para reemplazar a los CFC. Por ejemplo, es sabido que el 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa) tiene propiedades físicas favorables para ciertas aplicaciones industriales, tales como agentes productores de espuma y disolventes, y por tanto se considera que es un buen sustituto de los CFC usados previamente para estas aplicaciones. Desafortunadamente, se cree ahora que el uso de ciertos hidrofluorocarbonos, incluido el HFC-245fa, en aplicaciones industriales contribuye al calentamiento global. Por consiguiente, actualmente se están buscando sustitutos más respetuosos con el medio ambiente para los hidrofluorocarbonos.

El compuesto 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, también conocido como HCFO-1233zd o simplemente 1233zd, es un candidato para reemplazar a HFC-245fa en algunas aplicaciones, incluidos los usos como agentes espumantes y disolventes. El 1233zd tiene un isómero Z y un isómero E. Debido a las diferencias en las propiedades físicas entre estos dos isómeros, 1233zd(E) puro, 1233zd(Z) puro o ciertas mezclas de los dos isómeros pueden ser adecuadas para aplicaciones particulares como refrigerantes, propelentes, agentes espumantes, disolventes, o para otros usos.

El 1,3,3-tricloro-1,1-difluoropropano (HCFO-242fa o simplemente, 242fa) puede ser un material de partida o un intermedio (si se parte de un clorocarbono menos fluorado, por ejemplo, HCC-240fa, 1,1,3,3-tetracloropropeno, 1,3,3,3-tetracloropropeno y/o 1,1,3,3-tetracloro-1-fluoropropano) en la producción tanto de 245fa como de 1233zd que son bien conocidos en la técnica, como se describe en las patentes de los EE. UU. 5,763,706 y 6,844,475, respectivamente. Para el caso de 1233zd, véase la publicación de patente de los EE. UU. n.º 2011-0201853. De manera similar, el documento WO2012066375A1 describe procesos para fluorar 1,1,1,2,3-pentacloropropeno y/o 1,1,2,2,3-pentacloropropeno en fase líquida para dar el producto 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (1233xf) en presencia de un catalizador. Se describe además una etapa de adición de HF presente en una corriente de HF y compuestos orgánicos que es usualmente azeotrópica. El documento US5710352A describe un proceso para producir R-245fa y un proceso para producir R-1233zd, en donde los dos comprenden la etapa de hacer reaccionar 1,1,3-tricloro-3,3-difluoropropano (HFC-242fa).

Se ha encontrado ahora que una materia prima o intermedio importante en la producción de 245fa y 1233zd, es un azeótropo o mezcla de tipo azeótropo de 1,3,3-tricloro-1,1-difluoropropano (HCFO-242fa) y fluoruro de hidrógeno (HF). Este intermedio, una vez formado, puede separarse después en sus partes componentes mediante técnicas de extracción o destilación. El HCFO-242fa tiene un punto de ebullición de aproximadamente 109 °C y el HF tiene un punto de ebullición de aproximadamente 20 °C, a la presión atmosférica estándar. Las composiciones azeotrópicas o de tipo azeótropo no solo pueden usarse como alimentación del reactor en la producción de 245fa y 1233zd, sino que también son útiles como composiciones disolventes para eliminar la oxidación superficial de metales.

Compendio de la invención

La invención proporciona una mezcla azeotrópica o de tipo azeótropo que consiste esencialmente en 1,3,3-tricloro-1,1-difluoropropano (242fa) y del 95 % en peso al 5 % en peso de fluoruro de hidrógeno (HF).

La invención proporciona además una composición azeotrópica o de tipo azeótropo que consiste esencialmente en de aproximadamente el 90 a aproximadamente el 97 % en peso de fluoruro de hidrógeno y de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 3 % en peso de 1,3,3-tricloro-1,1-difluoropropano (242fa), en donde la composición tiene un punto de ebullición de aproximadamente 0 °C, a una presión de aproximadamente 49 kPa absolutos (7,1 psia).

La invención también proporciona un método para producir una composición azeotrópica o de tipo azeótropo heterogénea que comprende formar una composición que consiste esencialmente en 1,3,3-tricloro-1,1-difluoropropano (242fa) y del 95 % en peso al 5 % en peso de fluoruro de hidrógeno, en donde la composición tiene un punto de ebullición de 0 °C a 25 °C, a una presión de 49 a 123 kPa absolutos (7,1 psia a 17,9 psia).

La invención también proporciona un método para separar 1,3,3-tricloro-1,1-difluoropropano (242fa) de una composición azeotrópica o de tipo azeótropo que consiste esencialmente en 1,3,3-tricloro-1,1-difluoropropano (242fa) y del 95 % en peso al 5 % en peso de fluoruro de hidrógeno, que comprende extraer el 242fa de la composición azeotrópica o de tipo azeótropo.

La invención también proporciona un método para producir 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233zd), que comprende: proporcionar una composición azeotrópica o de tipo azeótropo que consiste esencialmente en 1,3,3-tricloro-1,1-difluoropropano (242fa) y del 95 % en peso al 5 % en peso de fluoruro de hidrógeno; y hacer reaccionar al menos una porción de dicha composición azeotrópica o de tipo azeótropo para producir HCFO-1233zd.

- 5 La invención también proporciona un método para producir 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa) que comprende: proporcionar una composición azeotrópica o de tipo azeótropo que consiste esencialmente en 1,3,3-tricloro-1,1-difluoropropano (242fa) y del 95 % en peso al 5 % en peso de fluoruro de hidrógeno; y hacer reaccionar al menos una porción de dicha composición azeotrópica o de tipo azeótropo para producir HCFO-245fa.

- 10 Debe entenderse que tanto la descripción general anterior como la descripción detallada a continuación son solo ilustrativas y explicativas y no son restrictivas de la invención como se reivindica. Otras realizaciones dentro del alcance de la invención como se define por las reivindicaciones serán evidentes para los expertos en la técnica a partir de la consideración de la memoria descriptiva y la práctica de la invención descrita en el presente documento.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 muestra un gráfico de las presiones de vapor de las mezclas formadas en el ejemplo 1 medidas a 0 °C.

15 Descripción detallada de la realización preferida

Sorprendentemente, se ha descubierto que al alimentar 1,3,3-tricloro-1,1-difluoropropano (242fa) y HF a un reactor, 242fa forma mezclas azeotrópicas o de tipo azeótropo con HF. El intermedio 242fa/HF sin reaccionar se encontró en la corriente de producto.

- 20 El estado termodinámico de un fluido está definido por su presión, temperatura, composición del líquido y composición del vapor. En una composición verdaderamente azeotrópica, la composición líquida y la fase de vapor son esencialmente iguales a una temperatura y presión dadas. En términos prácticos esto significa que los componentes no pueden separarse durante un cambio de fase.

- 25 Para el propósito de esta invención, un azeótropo es una mezcla líquida que presenta un punto de ebullición máximo o mínimo con respecto a los puntos de ebullición de composiciones de mezclas próximas. Un azeótropo o una composición de tipo azeótropo es una mezcla de dos o más componentes diferentes que, cuando están en forma líquida a una presión dada, hierven a una temperatura sustancialmente constante, en donde dicha temperatura puede ser mayor o menor que las temperaturas de ebullición de los componentes, y proporciona una composición del vapor esencialmente idéntica a la composición del líquido en ebullición.

- 30 Para el propósito de esta invención, las composiciones azeotrópicas incluyen por definición composiciones de tipo azeótropo, lo que significa composiciones que se comportan como azeótropos, es decir, tienen características de ebullición constante o una tendencia a no fraccionarse en la ebullición o la evaporación. Por tanto, la composición del vapor formado durante la ebullición o la evaporación es la misma o sustancialmente la misma que la composición del líquido original. Por ello, durante la ebullición o la evaporación, la composición del líquido, si cambia, lo hace solo en una medida mínima o despreciable. Esto contrasta con las composiciones que no son de tipo azeótropo, en las que, durante la ebullición o evaporación, la composición del líquido cambia en un grado sustancial.

- 35 Por consiguiente, las características esenciales de un azeótropo o una composición de tipo azeótropo son que, a una presión dada, el punto de ebullición de la composición líquida es fijo y que la composición del vapor por encima de la composición en ebullición es esencialmente la de la composición líquida en ebullición, es decir, esencialmente no tiene lugar ningún fraccionamiento de los componentes de la composición líquida. Tanto el punto de ebullición como los porcentajes en peso de cada componente de la composición azeotrópica pueden cambiar cuando la composición líquida azeotrópica o de tipo azeótropo se somete a ebullición a diferentes presiones.

- 40 Por tanto, un azeótropo o una composición de tipo azeótropo puede definirse en términos de la relación que existe entre sus componentes, en términos de los intervalos de composición de los componentes o en términos de los porcentajes en peso exactos de cada componente de la composición caracterizada por un punto de ebullición fijo a una presión especificada.

- 45 La presente invención proporciona una composición que comprende cantidades eficaces de fluoruro de hidrógeno y 242fa para formar una composición azeotrópica o de tipo azeótropo. Por cantidad eficaz se entiende una cantidad de cada componente que, cuando se combina con el otro componente, da lugar a la formación de un azeótropo o una mezcla de tipo azeótropo. Las composiciones según la invención son azeótropos binarios que consisten esencialmente en combinaciones solamente de fluoruro de hidrógeno y 242fa.

- 50 La composición según la invención consiste esencialmente en de aproximadamente el 95 a aproximadamente el 5 % en peso de HF, preferiblemente de aproximadamente el 85 % en peso a aproximadamente el 15 % en peso.

Las composiciones de la presente invención pueden tener un punto de ebullición de 0 °C a 25 °C a una presión de 49 a 123 kPa absolutos (7,1 psia a 17,9 psia). Se ha encontrado que una composición azeotrópica o de tipo azeótropo

que tiene aproximadamente el 89 ± 2 % en peso de HF y aproximadamente el 11 ± 2 % en peso de 242fa hierve a aproximadamente 0°C y 49 kPa absolutos (7,1 psia).

Los siguientes ejemplos no limitantes sirven para ilustrar la invención.

Ejemplo 1

- 5 Se combinaron 12,2 g de 1,3,3-tricloro-1,1-difluoropropano (HCFO-242fa) con 13,2 g de HF para formar una mezcla azeotrópica heterogénea. Este experimento se realizó a 0°C y a 49 kPa absolutos (7,1 psia) (por observación visual).

Ejemplo 2

- 10 Se preparan composiciones binarias que contienen únicamente 1,3,3-tricloro-1,1-difluoropropano (HCFO-242fa) y HF para formar mezclas azeotrópicas heterogéneas con diferentes composiciones. Las presiones de vapor de las mezclas se miden a 0°C y se observan los siguientes resultados.

La tabla 1 muestra la medición de la presión de vapor de 242fa y HF en función de la composición en porcentaje en peso de HF a temperaturas constantes de aproximadamente 0°C .

Tabla 1: P-T-X de 242fa/HF a $T = 0^\circ\text{C}$.

% en peso de HF	P (kPa absolutos) [(psia)]
0,0	1,4 [0,2]
4,4	46 [6,7]
13,8	48 [7,0]
29,1	49 [7,1]
40,3	49 [7,1]
49,7	49 [7,1]
51,9	49 [7,1]
65,0	49 [7,1]
79,3	49 [7,1]
93,5	49 [7,1]
100,0	48 [7,0]

- 15 Estos datos también muestran que la mezcla es un azeótropo ya que las presiones de vapor de las mezclas de 242fa y HF son mayores, en todas las proporciones de mezcla indicadas, que las de 242fa y HF solos, es decir, como se indica en la primera y última filas cuando la proporción de HF es del 0,0 % en peso y la de 242fa es del 100,0 % en peso, así como cuando la de 242fa es del 0,0 % en peso y la de HF es del 100,0 % en peso. Los datos de la tabla 1 se muestran en forma gráfica en la figura 1.

20 Ejemplo 3

- 25 La composición azeotrópica de la mezcla 242fa/HF también se verifica mediante un experimento de equilibrio de vapor-líquido-líquido (VLE). Se combinaron 13,9 g de 1,3,3-tricloro-1,1-difluoropropano (HCFO-242fa) con 13,7 g de HF para formar una mezcla heterogénea (observación visual) a 0°C . Se tomaron muestras de las composiciones del vapor de la mezcla a una temperatura de 0°C y a una presión de 49 kPa absolutos (7,1 psia). El resultado muestra una composición azeotrópica con aproximadamente el 89 ± 2 % en peso de HF a 0°C .

Se observa que esta mezcla es un azeótropo heterogéneo a una temperatura de 0°C y una presión de 49 kPa absolutos (7,1 psia).

5 Como se usa en el presente documento, las formas singulares "un", "una" y "el/la" incluyen el plural a menos que el contexto indique claramente lo contrario. Además, cuando se indica una cantidad, concentración u otro valor o parámetro como un intervalo, un intervalo preferido o una lista de valores superiores preferibles y valores inferiores preferibles, esto debe entenderse como que describen específicamente todos los intervalos formados a partir de cualquier par de cualquier límite o valor preferido superior del intervalo y cualquier límite o valor preferido inferior del intervalo, con independencia de que los intervalos se describan por separado. Cuando se menciona un intervalo de valores numéricos en el presente documento, a menos que se afirme lo contrario, se pretende que el intervalo incluya los puntos finales del mismo y todos los números enteros y fracciones dentro del intervalo. No se pretende que el alcance de la invención quede limitado a los valores específicos mencionados al definir un intervalo.

10

REIVINDICACIONES

1. Una mezcla azeotrópica o de tipo azeótropo que consiste esencialmente en 1,3,3-tricloro-1,1-difluoropropano (242fa) y del 95 % en peso al 5 % en peso de fluoruro de hidrógeno.
- 5 2. La composición de la reivindicación 1, en donde la composición tiene un punto de ebullición de 0 °C a 25 °C, a una presión de 49 a 123 kPa absolutos (7,1 psia a 17,9 psia).
3. La composición de las reivindicaciones 1 o 2, que consiste esencialmente en aproximadamente el 95 % en peso de fluoruro de hidrógeno y aproximadamente el 5 por ciento en peso de 1,3,3-tricloro-1,1-difluoropropano (242fa).
4. La composición de las reivindicaciones 1 o 2, que consiste esencialmente en del 85 % en peso al 15 % en peso de fluoruro de hidrógeno.
- 10 5. La composición de las reivindicaciones 1 o 2, que consiste esencialmente en del 5 % en peso al 95 % en peso de 1,3,3-tricloro-1,1-difluoropropano (242fa).
6. La composición de las reivindicaciones 4 o 5, que consiste esencialmente en del 15 % en peso al 85 % en peso de 1,3,3-tricloro-1,1-difluoropropano (242fa).
- 15 7. La composición de las reivindicaciones 1, 2 o 5, que consiste esencialmente en el 89 ± 2 % en peso de fluoruro de hidrógeno y el 11 ± 2 por ciento % de 1,3,3-tricloro-1,1-difluoropropano (242fa), en donde la composición tiene un punto de ebullición de aproximadamente 0 °C, a una presión de aproximadamente 49 kPa absolutos (aproximadamente 7,1 psia).
- 20 8. Un método para producir una composición azeotrópica o de tipo azeótropo heterogénea, que comprende formar una composición que consiste esencialmente en 1,3,3-tricloro-1,1-difluoropropano (242fa) y del 95 % en peso al 5 % en peso de fluoruro de hidrógeno, en donde la composición tiene un punto de ebullición de 0 °C a 25 °C, a una presión de 49 a 123 kPa absolutos (7,1 psia a 17,9 psia).
9. Un método para separar 1,3,3-tricloro-1,1-difluoropropano (242fa) de una composición azeotrópica o de tipo azeótropo que consiste esencialmente en 242fa y del 95 % en peso al 5 % en peso de fluoruro de hidrógeno, que comprende extraer el 242fa de la composición azeotrópica o de tipo azeótropo.
- 25 10. Un método para producir 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233zd), que comprende:
proporcionar una composición azeotrópica o de tipo azeótropo que consiste esencialmente en 1,3,3-tricloro-1,1-difluoropropano (242fa) y del 95 % en peso al 5 % en peso de fluoruro de hidrógeno; y
hacer reaccionar al menos una porción de dicha composición azeotrópica o de tipo azeótropo para producir HCFO-1233zd.
- 30 11. Un método para producir 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa) que comprende:
proporcionar una composición azeotrópica o de tipo azeótropo que consiste esencialmente en 1,3,3-tricloro-1,1-difluoropropano (242fa) y del 95 % en peso al 5 % en peso de fluoruro de hidrógeno; y
hacer reaccionar al menos una porción de dicha composición azeotrópica o de tipo azeótropo para producir HCFO-245fa.
- 35 12. El método de cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, en donde la composición azeotrópica o de tipo azeótropo es como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

Figura 1: P-T-X de 242fa/HF a 0 °C

