



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 220 248**

51 Int. Cl.:

C01B 7/19 (2006.01)

C07C 17/38 (2006.01)

C07C 17/386 (2006.01)

C07C 19/08 (2006.01)

C09K 5/04 (2006.01)

C08J 9/00 (2006.01)

C09K 3/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02737315 .8**

96 Fecha de presentación : **03.06.2002**

97 Número de publicación de la solicitud: **1425076**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.06.2004**

54 Título: **Composiciones similares a las azeotrópicas de 1,1,1,3,3-pentafluorobutano y fluoruro de hidrógeno.**

30 Prioridad: **01.06.2001 US 295049 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
15.07.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
15.07.2009

73 Titular/es: **Honeywell International Inc.**
101 Columbia Road - P.O. Box 2245
Morristown, New Jersey 07960, US

72 Inventor/es: **Pham, Hang, T.;**
Singh, Rajiv, R. y
Tung, Hsueh, S.

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 220 248 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 similares a las azeotrópicas de 1,1,1,3,3-pentafluorobutano y fluoruro de hidrógeno.

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a composiciones azeotrópicas y similares a las azeotrópicas de 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (HFC-365) y fluoruro de hidrógeno.

10 Antecedentes

Los fluidos a base de fluorocarbonos han encontrado un amplio uso en la industria en una serie de aplicaciones, incluyendo como refrigerantes, propulsores de 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, es conveniente usar fluidos que tengan bajo o incluso cero potencial de agotamiento del ozono, como los hidrofluorocarbonos ("HFC"). Así pues, el uso de fluidos que no contengan clorofluorocarbonos ("CFC") o hidroclorofluorocarbonos ("HCFC") es deseable. Además, el uso de fluidos componentes únicos o mezclas azeotrópicas, que no se fraccionan con la ebullición y la evaporación, es deseable. Sin embargo, la identificación de nuevas mezclas, seguras para el medio ambiente, que no se fraccionen es complicada debido al hecho de que la formación del azeótropo no es fácilmente predecible.

La industria está continuamente buscando nuevas mezclas basadas en fluorocarbono que ofrezcan alternativas a, y sean consideradas como sustitutas seguras para el medio ambiente, de los CFC y HCFC. De particular interés son las combinaciones o mezclas que contienen 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (HFC-365) y un ácido, ambos teniendo bajos potenciales de agotamiento del ozono. (El HFC-365 es bien conocido en el arte y es descrito en las Patentes U.S. Nos. 5,917,098; 5,395,997; 4,950,364; y 5,208,398. Estas mezclas son el objeto de esta invención.

Los documentos EP 1 038 857 y WO 00/37401 divulgan composiciones similares a las azeotrópicas que consisten en 1,1,1,3,3-pentafluorobutano y fluoruro de hidrógeno así como los procesos para separar el 1,1,1,3,3-pentafluorobutano de las composiciones similares a las azeotrópicas de 1,1,1,3,3-pentafluorobutano y fluoruro de hidrógeno mediante destilación por variación de presión.

Descripción detallada de la realización preferida

Los presentes inventores han desarrollado composiciones que pueden ayudar a satisfacer la continua necesidad de sustitutos de los CFC y HCFC. En particular, la presente invención proporciona composiciones similares a las azeotrópicas que consisten esencialmente en 1,1,1,3,3-pentafluorobutano ("HFC-365mfc") y fluoruro de hidrógeno ("HF"), como es definido en la reivindicación 1.

Se conoce que la composición de una mezcla azeotrópica varía con las variaciones de la presión ya que las concentraciones relativas de los componentes de la mezcla azeotrópica cambiarán con la presión. Sin embargo, el grado en que una mezcla azeotrópica particular variará con la presión es impredecible. En consecuencia, también es impredecible si dos compuestos con puntos de ebullición cercanos en la mezcla azeotrópica se pueden separar por destilación tomando la ventaja del efecto de la variación de la presión (por ejemplo, destilación por oscilación de presión).

Los solicitantes han descubierto que las concentraciones relativas de los componentes de la composición similar a la azeotrópica de 1,1,1,3,3-pentafluorobutano/fluoruro de hidrógeno cambian en un grado significativo, y más de un experto en el arte podría esperar, si la presión a la cual la composición similar a la azeotrópica es expuesta sea cambiada. Esa importante diferencia de composición facilita la separación, ya que, en determinadas realizaciones preferidas, ya sea el 1,1,1,3,3-pentafluorobutano o el fluoruro de hidrógeno se concentrarán en el destilado durante la destilación a una presión y, a continuación, con la destilación del destilado a una presión diferente, tenderá a concentrarse en el fondo. De esta manera, el componente puede ser eliminado de la mezcla a través del fondo.

Dado que estas presiones se encuentran dentro de los parámetros de funcionamiento de los equipos de destilación convencionales, el proceso de la presente invención puede ser practicado usando los equipos existentes con poca o ninguna modificación.

Por lo tanto, en otra realización, la presente invención proporciona un proceso para la separación del 1,1,1,3,3-pentafluorobutano de una mezcla similar a la azeotrópica de 1,1,1,3,3-pentafluorobutano/fluoruro de hidrógeno, como se describió anteriormente, cuyo proceso comprende, consiste esencialmente en, o consiste en los pasos de:

(A) destilar una mezcla que comprende dicha mezcla tipo azeotrópica de 1,1,1,3,3-pentafluorobutano y fluoruro de hidrógeno a una primera presión para producir una primera corriente superior enriquecida, ya sea en 1,1,1,3,3-pentafluorobutano o fluoruro de hidrógeno y una primera corriente de fondo enriquecida en el otro componente; y

(B) destilar de nuevo la primera corriente superior a una segunda presión para producir una segunda corriente superior enriquecida en el componente enriquecido en la primera corriente de fondo y una segunda corriente de fondo enriquecida en el componente enriquecido en la primera corriente superior.

La invención también proporciona un método de formar una composición azeotrópica o similar a la azeotrópica que consiste esencialmente en la mezcla de 1,1,1,3,3-pentafluorobutano y fluoruro de hidrógeno.

El término “enriquecido” se usa aquí para referirse a la condición durante la destilación de una mezcla en la que la concentración de un componente, ya sea en el destilado o en un producto de fondo es mayor en relación a su concentración en la mezcla.

La invención proporciona aún adicionalmente un proceso para eliminar el 1,1,1,3,3-pentafluorobutano de una mezcla que contiene 1,1,1,3,3-pentafluorobutano y al menos una impureza, que comprende adicionar el fluoruro de hidrógeno a la mezcla en una cantidad suficiente para formar una composición similar a la azeotrópica del 1,1,1,3,3-pentafluorobutano y el fluoruro de hidrógeno, del tipo descrita anteriormente y posteriormente separar la composición similar a la azeotrópica de la impureza.

Composiciones

Las presentes composiciones son composiciones similares a las azeotrópicas. Como se usa aquí, el término “similar a la azeotrópica” se destina en su sentido amplio a incluir tanto las composiciones que sean estrictamente azeotrópicas como las composiciones que se comportan como mezclas azeotrópicas. De los 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 los que la composición del líquido y la composición del vapor son iguales en el estado de presión y temperatura. En la práctica, esto significa que los componentes de una mezcla azeotrópica están en ebullición constante y no pueden ser separados durante un cambio de fase.

Las composiciones similares a las azeotrópicas están en ebullición constante o esencialmente en ebullición constante. En otras palabras, para las composiciones similares a las azeotrópicas, la composición del vapor formado durante la ebullición o la evaporación es idéntica, o sustancialmente idéntica, a la composición original del líquido. Por lo tanto, con la ebullición o la evaporación, la composición del líquido cambia, en su caso, solamente en una extensión mínima o insignificante. Esto está en contraste con las composiciones que no son similares a las azeotrópicas en las que, durante la ebullición o la evaporación la composición del líquido cambia en un grado considerable. Todas las composiciones similares a las azeotrópicas de la invención dentro de los rangos indicados, así como determinadas composiciones fuera de estos rangos son similares a las azeotrópicas.

Las composiciones similares a las azeotrópicas de la invención pueden incluir componentes adicionales que no forman nuevos sistemas similares a los azeotrópicos, o componentes adicionales que no están en el primer corte de destilación. El primer corte de destilación es el primer corte tomado después que la destilación columna exhibe la operación en estado estable bajo condiciones de reflujo total. Una manera de determinar si la adición de un componente forma un nuevo sistema similar al azeotrópico de manera de estar fuera de esta invención es destilar una muestra de la composición con el componente en las condiciones que serían esperadas para separar una mezcla no azeotrópica en sus componentes por separado. Si la mezcla que contiene el componente adicional no es similar a la azeotrópica, el componente adicional se fraccionará de los componentes similares a los azeotrópicos. Si la mezcla es similar a la azeotrópica, alguna cantidad finita de un primer corte de destilación será obtenida que contiene todos los componentes de la mezcla que está en ebullición constante o se comporta como una sustancia simple.

De ello se deduce que otra característica de las composiciones similares a las azeotrópicas es que hay un rango de composiciones que contienen los mismos componentes en proporciones variables que son similares a las azeotrópicas o de ebullición constante. Todas estas composiciones están destinadas a ser cubiertas por los términos “similar a la azeotrópica” y “ebullición constante”. Como un ejemplo, es bien conocido que a distintas presiones, la composición de un determinado azeótropo 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 único tipo de relación, pero con una composición variable en función de la temperatura y/o de la presión. De ello se deduce que, para composiciones similares a las azeotrópicas, hay un rango de composiciones que contienen los mismos componentes en proporciones variables que son similares a las azeotrópicas. Todas estas composiciones están destinadas a ser cubiertos por el término similares a las azeotrópicas, como se usa en este documento.

Las composiciones de la presente invención tienen una presión de vapor de 103 kPa a 152 kPa (15 psia a 22 psia) a alrededor de 20.2°C o una presión de vapor de 200 kPa a 248 kPa (29 psia a 36 psia) a alrededor de 40.2°C.

Uso de las composiciones

Las composiciones de la presente invención pueden ser usadas en una amplia variedad de aplicaciones como sustitutos de los CFC y HCFC. Por ejemplo, las presentes composiciones son útiles como disolventes, agentes de soplado, refrigerantes, agentes limpiadores y aerosoles. Además, las composiciones de la presente invención son particularmente adecuadas para su uso en la producción de 1,1,1,3,3-pentafluorobutano relativamente puro.

En una realización, la presente invención proporciona métodos para separar 1,1,1,3,3-pentafluorobutano de una mezcla azeotrópica de 1,1,1,3,3-pentafluorobutano y fluoruro de hidrógeno, como se definió en la reivindicación 3.

ES 2 220 248 T3

Cualquier mezcla que comprenda una mezcla azeotrópica de 1,1,1,3,3-pentafluorobutano y fluoruro de hidrógeno puede ser usada en los presentes métodos. Si bien estas mezclas pueden ser proporcionadas a través de cualquier fuente convencional, en algunas realizaciones preferidas, las mezclas son suministradas como una corriente de productos resultantes de un proceso de fabricación, incluyendo, por ejemplo, la fabricación de fluorocarbonos. En esta realización preferida, los subproductos, reactivos y productos intermedios de reacción del proceso de producción de fluorocarbonos pueden estar presentes en la mezcla junto con el 1,1,1,3,3-pentafluorobutano y el fluoruro de hidrógeno.

Los métodos de la presente invención pueden ser realizados usando una columna de destilación única o una serie de columnas de destilación. En realizaciones en las que una única columna de destilación es usada, los métodos de la presente invención son típicamente llevados a cabo como destilaciones por lotes. La mezcla puede ser alimentada, por ejemplo, en una columna de destilación por lotes que funciona a una primera presión. El destilado es entonces recogido y alimentado nuevamente a la columna a una segunda presión. Preferiblemente, los métodos de la presente invención son realizados usando una serie de columnas de destilación, es decir, por lo menos dos columnas, que funcionan a diferentes presiones en una destilación continua o por lotes. Ejemplos de columnas de destilación y métodos adecuados para su uso en la presente invención son divulgados en la Patente U.S. No. 5,918,481 (concedida a AlliedSignal).

Si el proceso de destilación es continuo o por lotes, las presiones a las cuales las destilaciones se realizan preferiblemente son tales que los aparatos convencionales de destilación pueden ser usados. En realizaciones preferidas, una presión de destilación es más alta que otra presión de destilación. La mayor presión de destilación generalmente puede oscilar desde 345 kPa a 2768 kPa (50 a 400 psia), preferiblemente de 670 a 1724 kPa (100 a 250 psia), más preferiblemente de 1034 a 1517 kPa (150 a 220 psia). La menor presión de destilación generalmente puede oscilar desde 35 kPa a 345 kPa (5 psia a 50 psia), preferiblemente desde 35 kPa (5 psia) a menos de 241 kPa (35 psia), más preferiblemente desde 35 kPa (5 psia) a menos de 172 kPa (25 psia), y aún más preferiblemente desde 35 kPa (5 psia) a menos de 138 kPa (20 psia).

Las temperaturas a las cuales estas destilaciones se realizan están directamente relacionadas con los puntos de ebullición y de presión usados, y están bien dentro del ámbito de los conocimientos de un experto en la materia.

En otra realización, la presente invención proporciona un método para eliminar el 1,1,1,3,3-pentafluorobutano de una mezcla que contiene 1,1,1,3,3-pentafluorobutano y al menos una impureza. Como es usado aquí, el término "impureza" se refiere a cualquier compuesto presente en una mezcla con el 1,1,1,3,3-pentafluorobutano a partir de la cual es deseable, para una aplicación determinada, para separar el 1,1,1,3,3-pentafluorobutano. Preferiblemente, la impureza en sí misma no forma una mezcla similar a la azeotrópica con el 1,1,1,3,3-pentafluorobutano, fluoruro de hidrógeno o una mezcla de 1,1,1,3,3-pentafluorobutano y fluoruro de hidrógeno. Las impurezas típicas incluyen otros halocarburos los cuales pueden ser miscibles con el 1,1,1,3,3-pentafluorobutano tal como, por ejemplo, el 1,1,1,3,3-pentaclorobutano (HCC-360).

El método para separar el 1,1,1,3,3-pentafluorobutano y al menos una impureza comprende adicionar fluoruro de hidrógeno a la mezcla en una cantidad suficiente para formar una composición similar a la azeotrópica del 1,1,1,3,3-pentafluorobutano y el fluoruro de hidrógeno y, a continuación, separar la composición similar a la azeotrópica de la mezcla.

La composición azeotrópica del presente método puede ser separada de la mezcla que comprende la impureza por cualquiera de una serie de métodos convencionales. Los ejemplos de métodos de separación incluyen, por ejemplo, destilación, lavado, otros métodos de separación reconocidos en el arte, y combinaciones de dos o más de estos.

Cualquier mezcla que contenga 1,1,1,3,3-pentafluorobutano y al menos una impureza puede ser usada en el presente método. Si bien estas mezclas pueden ser proporcionadas a través de cualquier fuente convencional, en algunas realizaciones preferidas, las mezclas son los productos de reacción resultantes de un proceso de fabricación, en particular, la producción de 1,1,1,3,3-pentafluorobutano.

Aquellos versados en el arte reconocerán que la cantidad de fluoruro de hidrógeno que se añade a la mezcla, y para formar una composición similar a la azeotrópica, dependerá de las condiciones bajo las cuales la composición similar a la azeotrópica es formada. A la luz de la divulgación en este documento, aquellos versados en el arte fácilmente serán capaces de determinar las cantidades de fluoruro de hidrógeno necesarias para formar las composiciones similares a las azeotrópicas con 1,1,1,3,3-pentafluorobutano bajo un amplio rango de presiones y temperaturas.

El siguiente ejemplo no limitativo sirve para ilustrar la invención.

Ejemplo 1

Composiciones binarias que consisten esencialmente de 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (HFC-365mfc) y fluoruro de hidrógeno son mezcladas para formar mezclas homogéneas que tienen diferentes composiciones. Las presiones de vapor de las mezclas fueron medidas a 20.2°C y 40.2°C.

ES 2 220 248 T3

La Tabla 1 muestra la medición de la presión de vapor de 1,1,1,3,3-pentafluorobutano y fluoruro de hidrógeno como una función de la composición del por ciento en peso de fluoruro de hidrógeno a dos temperaturas constantes de 20.2°C y 40.2°C. De estos datos se observa que a 20.2°C, la composición exhibe propiedades similares a las azeotrópicas a alrededor de 6.8 por ciento en peso de fluoruro de hidrógeno. Sobre la base de nuevas observaciones formuladas durante el experimento, se determinó que la composición a la cual la presión de vapor es la máxima es de alrededor de 4 por ciento en peso de fluoruro de hidrógeno o entre alrededor de 4 y 8 por ciento en peso de fluoruro de hidrógeno a 20.2°C. Sobre la base de nuevas observaciones formuladas durante el experimento, se determinó que la composición a la cual la presión de vapor es la máxima a 40.2°C es de alrededor de 8 por ciento en peso de fluoruro de hidrógeno o de entre alrededor de 4 y 10 por ciento en peso de fluoruro de hidrógeno. A partir de este ejemplo se determinó que la composición azeotrópica es de alrededor de 4 por ciento en peso de fluoruro de hidrógeno a 20.2°C y de alrededor de 8 por ciento en peso de fluoruro de hidrógeno a 40.2°C.

TABLA 1

POR CIENTO EN PESO Fluoruro de Hidrógeno (resto de HFC- 365mfc)	PRESIÓN en kPa (PSIA)	
	T = 20.2°C	T = 40.2°C
0.0	107 (15.53)	203 (29.42)
6.8	125 (18.15)	222 (32.19)
100.0	46 (6.65)	96 (13.98)

Los datos también muestran que la presión de vapor de las mezclas de 1,1,1,3,3-pentafluorobutano y de fluoruro de hidrógeno es mayor, en todas las proporciones de mezcla indicadas, que el 1,1,1,3,3-pentafluorobutano y el fluoruro de hidrógeno solo, es decir, como se indica en la primera y la última filas cuando el fluoruro de hidrógeno está a 0.0% en peso y el 1,1,1,3,3-pentafluorobutano está a 100.0% en peso así como cuando el 1,1,1,3,3-pentafluorobutano está a 0.0% en peso y el fluoruro de hidrógeno está a 100.0% en peso. El cambio en la composición con la temperatura o la presión muestra que el 1,1,1,3,3-pentafluorobutano puede ser separado del fluoruro de hidrógeno mediante destilación por variación de presión.

REIVINDICACIONES

5 1. Una composición similar a la azeotrópica la cual consiste esencialmente en desde 90 por ciento en peso a 96 por ciento en peso de 1,1,1,3,3-pentafluorobutano y desde 4 a 10 por ciento en peso de fluoruro de hidrógeno y teniendo una presión de vapor de 103 kPa a 152 kPa (15 psia a 22 psia) a alrededor de 40.2°C.

2. Una composición similar a la azeotrópica de acuerdo con la reivindicación 1, la cual contiene alrededor de 4% en peso de HF a 20.2°C y alrededor de 8% en peso de HF a 40.2°C.

10 3. Un proceso para separar el 1,1,1,3,3-pentafluorobutano de una composición similar a la azeotrópica como se definió en la reivindicación 2, que comprende los pasos de

15 (A) destilar una mezcla que comprende dicha composición similar a la azeotrópica a una primera presión para producir una primera corriente superior enriquecida ya sea en el 1,1,1,3,3-pentafluorobutano o el fluoruro de hidrógeno y una primera corriente de fondo enriquecida en el otro componente; y

20 (B) destilar de nuevo la primera corriente superior a una segunda presión para producir una segunda corriente superior enriquecida en el componente enriquecido en la primera corriente de fondo y una segunda corriente de fondo enriquecida en el componente enriquecido en la primera corriente superior.

4. El proceso de reivindicación 3 donde la primera presión de destilación es desde 345 kPa a 2758 kPa (50 a 400 psia) y la segunda presión de destilación es desde alrededor de 35 kPa a 345 kPa (5 a 50 psia).

25 5. El proceso de la reivindicación 3 donde la primera presión de destilación es desde 35 kPa a 345 kPa (5 psia a 50 psia) y la segunda presión de destilación es desde 345 kPa a 2758 kPa (50 a 400 psia).

6. El proceso de la reivindicación 3 donde dichos pasos de destilación son realizados como un proceso continuo.

30 7. El proceso de reivindicación 6 donde el paso de destilación (A) es realizado usando una columna diferente de la del paso de redestilación (B).

35 8. Un proceso para eliminar el 1,1,1,3,3-pentafluorobutano de una mezcla que contiene 1,1,1,3,3-pentafluorobutano y al menos una impureza, el proceso comprendiendo adicionar fluoruro de hidrógeno a una mezcla que contiene 1,1,1,3,3-pentafluorobutano y al menos una impureza en una cantidad suficiente para formar una composición similar a la azeotrópica como se definió en la reivindicación 1.

40

45

50

55

60

65