



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 364 802**

51 Int. Cl.:
C07C 17/386 (2006.01)
C07C 19/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09152743 .2**
96 Fecha de presentación : **12.02.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2096096**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.09.2009**

54 Título: **Composición de tipo azeotrópico de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb) y fluoruro de hidrógeno (HF).**

30 Prioridad: **26.02.2008 US 31602 P**
10.02.2009 US 368395

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
14.09.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
14.09.2011

73 Titular/es: **Honeywell International Inc.**
101 Columbia Road
Morristown, New Jersey 07962, US

72 Inventor/es: **Pham, Hang T.;**
Singh, Rajiv R.;
Tung, Hsuehsung;
Pokrovski, Konstantin A. y
Merkel, Daniel C.

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

ES 2 364 802 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 de tipo azeotrópico de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb) y fluoruro de hidrógeno (HF).

ANTECEDENTES DE LA INVENCION**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a composiciones azeotrópicas o de tipo azeotrópico de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb) y fluoruro de hidrógeno (HF). Más particularmente, la invención se refiere a tales composiciones azeotrópicas y de tipo azeotrópico que son útiles como intermedios en la producción de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf).

Descripción de la técnica relacionada

10 Tradicionalmente, se han utilizado clorofluorocarburos (CFC), como triclorofluorometano y diclorodifluorometano, como refrigerantes, agentes de soplado y diluyentes para la esterilización gaseosa. En los últimos años, ha existido la preocupación universal de que los clorofluorocarburos completamente halogenados puedan ser perjudiciales para la capa de ozono de la Tierra. Por lo tanto, sería deseable encontrar alternativas más seguras a estos materiales desde un punto de vista estratosférico. En consecuencia, se está haciendo un esfuerzo a escala mundial por utilizar hidrocarburos sustituidos con flúor que contienen menos o ningún cloro como sustituyentes. A este respecto, se ha considerado el 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb), que tiene un potencial de agotamiento del ozono bajo, como reemplazo de clorofluorocarburos tales como diclorodifluorometano en sistemas de refrigeración y triclorofluorometano como agente de soplado. La producción de HFC, es decir, compuestos que contienen únicamente carbono, hidrógeno y flúor, ha sido el sujeto de interés para proporcionar productos deseables desde un punto de vista medioambiental que se puedan emplear como disolventes, agentes de soplado, refrigerantes, limpiadores, propelentes para aerosoles, medios de transferencia de calor, productos dieléctricos, composiciones extintoras de incendios y fluidos motores en ciclos de trabajo. En la técnica, se sabe cómo producir fluorocarburos tales como HFC haciendo reaccionar fluoruro de hidrógeno con varios compuestos hidroclicorocarbonados. Tales HFC no solo se consideran mucho más convenientes desde un punto de vista medioambiental que los hidroclicorofluorocarburos (HCFC) o clorofluorocarburos (CFC) porque no agotan el ozono, sino que también son antiinflamables y atóxicos en comparación con los compuestos que contienen cloro.

15 El HCFC-244bb es un intermedio en la producción de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) que es muy conocido en la técnica como se describe en las Solicitudes de EE. UU. 20070007488 y 20070197842. Hay constancia de que el HFO-1234yf es un refrigerante, extintor de incendios, medio de transferencia de calor, propelente, agente espumante, agente de soplado, producto dieléctrico gaseoso, portador esterilizante, medio de polimerización, fluido para la extracción de partículas, fluido portador, agente para pulir abrasivo, desecante por desplazamiento y fluido motor en ciclos de trabajo eficaz.

20 Recientemente se ha descubierto que un intermedio importante en la producción de HFO-1234yf sustancialmente puro es una composición azeotrópica o de tipo azeotrópico de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb) y fluoruro de hidrógeno. Este intermedio, una vez formado, se puede separar posteriormente en sus partes componentes mediante técnicas de extracción conocidas. Las composiciones azeotrópicas o de tipo azeotrópico no son solo útiles como intermedios en la producción de HFO-1234yf, sino que son también útiles como mezclas de grabado no acuosas para grabar semiconductores en la industria electrónica, así como también composiciones para eliminar la oxidación superficial de los metales. Además, la formación de una composición azeotrópica o de tipo azeotrópico de HCFC-244bb y fluoruro de hidrógeno es útil para separar una mezcla de HCFC-244bb y una impureza tal como un halocarburo, por ejemplo, 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, 1,2-dicloro-3,3,3-trifluoropropeno o 1,1,1,2,2-pentafluoropropano. Cuando se desea separar una mezcla de HCFC-244bb y una impureza, se añade HF para formar una mezcla azeotrópica de HCFC-244bb y fluoruro de hidrógeno, y posteriormente la impureza se elimina de la mezcla azeotrópica, por ejemplo, por destilación, lavado u otros medios conocidos.

RESUMEN DE LA INVENCION

25 La invención proporciona una composición azeotrópica o de tipo azeotrópico que consiste esencialmente en fluoruro de hidrógeno y 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano.

30 La invención proporciona además una composición azeotrópica o de tipo azeotrópico que consiste esencialmente en de aproximadamente un 1 a aproximadamente un 50 por ciento en peso de fluoruro de hidrógeno y de aproximadamente un 50 a aproximadamente un 99 por ciento en peso de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano, dicha composición tiene un punto de ebullición de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 61 °C a una presión de $96,5 \times 10^3$ Pa (14 psia) a 710×10^3 Pa (103 psia).

35 La invención también proporciona un método para formar una composición azeotrópica o de tipo azeotrópico que comprende formar una mezcla que consiste esencialmente en de aproximadamente un 1 a aproximadamente un 50 por ciento en peso de fluoruro de hidrógeno y de aproximadamente un 50 a aproximadamente un 99 por ciento en peso de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano para formar de esta manera una composición azeotrópica o de tipo azeotrópico con

un punto de ebullición de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 61 °C a una presión de aproximadamente 96,5 x 10³ Pa (14 psia) a aproximadamente 710 x 10³ Pa (103 psia).

La invención proporciona además un método para eliminar el 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano de una mezcla que contiene 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano y al menos una impureza, que comprende añadir fluoruro de hidrógeno a la mezcla en una cantidad suficiente para formar una composición azeotrópica o de tipo azeotrópico del 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano y el fluoruro de hidrógeno, y posteriormente separar la composición azeotrópica de la impureza.

BREVE DESCRIPCIÓN DEL DIBUJO

La Figura 1 muestra una representación gráfica de las presiones de vapor de las mezclas formadas en el Ejemplo 2 medidas a 0 °C, 25 °C y 61 °C.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

En un método para preparar un precursor de HCFC-244bb, se fluoran reactivos con fluoruro de hidrógeno. Esto se puede llevar a cabo, por ejemplo, mediante la fluoración catalítica en fase líquida o gaseosa de CF₃CCl=CH₂ (HCFO-1233xf) con HF para obtener HCFC-244bb. Tales métodos se describen en las Solicitudes de EE. UU. 20070007488 y 20070197842. Los productos de reacción de tales precursores incluyen HCFC-244bb, HF sin reaccionar y otros subproductos. Al eliminar los subproductos, se forma una composición azeotrópica o de tipo azeotrópico binaria de HCFC-244bb y HF. Entonces se dispone de esta composición azeotrópica o de tipo azeotrópico binaria para separarla en sus partes componentes. Las composiciones azeotrópicas o de tipo azeotrópico de HCFC-244bb y HF también son útiles como recarga del reactor de fluoración. Así pues, por ejemplo, en un proceso para producir HCFC-244bb, se puede recuperar una porción del HCFC-244bb como una composición azeotrópica o de tipo azeotrópico de HCFC-244bb y HF, y posteriormente se puede introducir de nuevo la composición en el reactor.

El HCFC-244bb forma mezclas azeotrópicas y de tipo azeotrópico con HF. El estado termodinámico de un fluido queda definido por su presión, temperatura, composición de líquido y composición de vapor. Para una composición azeotrópica verdadera, la composición de líquido y la fase vapor son esencialmente idénticas en un rango dado de temperatura y presión. En términos prácticos, esto quiere decir que los componentes no se pueden separar durante un cambio de fase. A efectos de esta invención, un azeótropo es una mezcla líquida que exhibe un punto de ebullición máximo o mínimo relativo a los puntos de ebullición de las composiciones que componen la mezcla. Un azeótropo o una composición de tipo azeotrópico es una mezcla de dos o más componentes diferentes que, cuando está en estado líquido a una presión dada, se evaporará a una temperatura sustancialmente constante, dicha temperatura puede ser superior o inferior a las temperaturas de ebullición de los componentes, y proporcionará una composición de vapor esencialmente idéntica a la composición de líquido que se somete a evaporación. A efectos de esta invención, las composiciones azeotrópicas se definen de modo que incluyan composiciones de tipo azeotrópico, lo cual se refiere a una composición que se comporta como un azeótropo, es decir, tiene características de ebullición constante o tendencia a no fraccionarse al someterla a ebullición o evaporación. Por lo tanto, la composición de vapor formada durante la ebullición o la evaporación es la misma o sustancialmente la misma que la composición de líquido original. Por consiguiente, durante la ebullición o evaporación, la composición de líquido, si cambia, cambia únicamente de forma mínima o insignificante. Esto contrasta con las composiciones de tipo no azeotrópico en las que durante la ebullición o evaporación, la composición de líquido cambia de forma sustancial. Por consiguiente, las características esenciales de un azeótropo o una composición de tipo azeotrópico son que a una presión dada, el punto de ebullición de la composición de líquido está fijo y que la composición del vapor situado sobre la composición en ebullición es esencialmente la de la composición de líquido en ebullición, es decir, esencialmente no tiene lugar ningún fraccionamiento de los componentes de la composición de líquido. Tanto el punto de ebullición como los porcentajes en peso de cada componente de la composición azeotrópica pueden variar cuando el azeótropo o la composición de tipo azeotrópico se somete a ebullición a presiones diferentes. Por lo tanto, un azeótropo o una composición de tipo azeotrópico se puede definir en términos de la relación que existe entre sus componentes, en términos de los rangos 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.

La presente invención proporciona una composición que comprende cantidades eficaces de fluoruro de hidrógeno y HCFC-244bb para formar una composición azeotrópica o de tipo azeotrópico. "Cantidad eficaz" se refiere a una cantidad de cada componente que, cuando se combina con otro componente, produce la formación de un azeótropo o una mezcla de tipo azeotrópico. Las composiciones de la invención son preferentemente azeótropos binarios que consisten esencialmente en combinaciones de fluoruro de hidrógeno con HCFC-244bb únicamente.

En la realización preferida, la composición de la invención contiene de aproximadamente un 1 a aproximadamente un 50 por ciento en peso de HF, preferentemente de aproximadamente un 15 por ciento en peso a aproximadamente un 40 por ciento en peso y de la forma más preferente de aproximadamente un 22 por ciento en peso a aproximadamente un 33 por ciento en peso en función del peso de la composición azeotrópica o de tipo azeotrópico.

En una realización preferida, la composición de la invención contiene de aproximadamente un 50 a aproximadamente un 99 por ciento en peso de HCFC-244bb, preferentemente de aproximadamente un 60 por ciento en peso a

aproximadamente un 85 por ciento en peso y de la forma más preferente de aproximadamente un 67 por ciento en peso a aproximadamente un 78 por ciento en peso en función del peso de la composición azeotrópica o de tipo azeotrópico.

La composición de la presente invención preferentemente tiene un punto de ebullición de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 61 °C a una presión de aproximadamente $96,5 \times 10^3$ Pa (14 psia) a aproximadamente 710×10^3 Pa (103 psia). En una realización, tiene un punto de ebullición de aproximadamente 0 °C a una presión de aproximadamente $96,5 \times 10^3$ Pa (14 psia). En otra realización, tiene un punto de ebullición de aproximadamente 25 °C a una presión de aproximadamente 295×10^3 Pa (37 psia). En otra realización, tiene un punto de ebullición de aproximadamente 61 °C a una presión de aproximadamente 710×10^3 Pa (103 psia). A 23 °C se detectó una composición azeotrópica o de tipo azeotrópico con un 27 ± 2 por ciento en peso de HF y aproximadamente un 73 ± 2 por ciento en peso de HCFC-244bb.

En otra realización de la invención, el 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb) se puede eliminar de una mezcla que contiene 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb) y una impureza que puede, por ejemplo, provenir de los pasos de fabricación para la preparación de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb). Esto se lleva a cabo añadiendo fluoruro de hidrógeno a la mezcla del 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb) y la impureza. Impureza de hidrógeno. Se añade fluoruro de hidrógeno a la mezcla en una cantidad suficiente para formar una composición azeotrópica del 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb) y el fluoruro de hidrógeno, y posteriormente la composición azeotrópica se separa de la impureza, por ejemplo, por destilación, lavado u otros medios de separación reconocidos en la técnica. En una realización, la impureza de por sí no forma una mezcla azeotrópica con 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb), fluoruro de hidrógeno o una mezcla de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb) y fluoruro de hidrógeno. En otra realización, la impureza forma una mezcla azeotrópica con 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb), fluoruro de hidrógeno o una mezcla de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb) y fluoruro de hidrógeno. Las impurezas típicas de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb) incluyen otros halocarburos que puedan ser miscibles con 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb) tales como 2,3,3,3-tetrafluoropropano; 1,1,1,2,2-pentafluoropropano o 1,2-dicloro-3,3,3-trifluoropropano.

Los siguientes ejemplos no limitantes sirven para ilustrar la invención.

EJEMPLO 1

Se mezclan 73 g de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb) con 27 g de HF para formar una mezcla azeotrópica heterogénea. La presión de vapor de la mezcla a aproximadamente 25 °C fue de aproximadamente 255×10^3 Pa (37 psia).

EJEMPLO 2

Se mezclaron composiciones binarias que contenían únicamente 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb) y HF para formar mezclas azeotrópicas heterogéneas con composiciones diferentes. Las presiones de vapor de las mezclas se midieron a aproximadamente 0 °C, 25 °C y 61 °C y se obtuvieron los siguientes resultados. La Tabla 1 muestra un equilibrio de fases P-T-X y medidas de la presión de vapor de HCFC-244bb y HF como una función de la composición con un porcentaje en peso de HF variable a temperaturas constantes de aproximadamente 0 °C, 25 °C y 61 °C. Los datos también mostraron que HCFC-244bb/HF es una mezcla heterogénea.

Tabla 1: P-T-X del sistema HCFC-244bb/HF

% en peso de HF	Presión x 10 ³ Pa (Psia)		
	T = 0 °C	T = 25 °C	T = 61 °C
0,00	56,81 (8,24)	147,05 (21,33)	408,47 (59,25)
4,50	97,62 (14,16)	253,01 (36,70)	707,94 (102,69)
8,52	98,58 (14,3)	254,39 (36,90)	711,25 (103,17)
17,10	98,58 (14,3)	254,66 (36,94)	707,94 (102,69)
22,78	98,93 (14,35)	254,66 (36,94)	709,25 (102,88)
26,33	98,93 (14,35)	254,66 (36,94)	711,25 (103,17)
34,01	98,93 (14,35)	254,66 (36,94)	707,94 (102,69)
40,20	98,93 (14,35)	254,66 (36,94)	708,22 (102,73)
46,49	98,93 (14,35)	255,01 (36,99)	706,91 (102,54)
51,06	98,93 (14,35)	253,35 (36,75)	712,91 (103,41)
62,92	98,93 (14,35)	251,70 (36,51)	698,22 (101,28)
76,13	96,93 (14,06)	233,98 (33,94)	616,32 (89,40)
82,36	89,55 (12,99)	222,50 (31,27)	566,21 (81,26)
87,17	80,52 (11,68)	195,86 (28,41)	506,71 (73,50)
93,50	67,49 (9,79)	232,05 (33,66)	434,52 (63,03)
100,00	47,36 (6,87)	122,85 (17,82)	361,45 (52,43)

5 Los datos también muestran que la mezcla es azeotrópica o de tipo azeotrópico ya que la presión de vapor de las mezclas de HCFC-244bb y HF es superior, en todas las porciones de mezcla indicadas, a las presiones de vapor del HCFC-244bb y HF solos, es decir, como se indica en la primera y segunda fila de la Tabla 1 cuando el contenido de HF es de un 0,0% en peso y el de 244bb es de un 100,0% en peso así como también cuando el contenido de 244bb es de un 0,0% en peso y el de HF es de un 100,0% en peso. Los datos de la Tabla 1 se representan gráficamente en la Figura 1.

EJEMPLO 3

10 La composición azeotrópica o de tipo azeotrópico de la mezcla de HCFC-244bb/HF también se verificó mediante un experimento de equilibrio Vapor-Líquido-Líquido (VLLE, por sus siglas en inglés). Se mezclaron 60 g de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb) con 30 g de HF para formar una mezcla heterogénea (observación visual) a 23 °C. Se tomaron muestras de la composición de vapor, del líquido superior (rico en HF) y del líquido inferior (orgánico). El resultado muestra que la composición azeotrópica es de aproximadamente un 27±2% en peso de HF a 23 °C.

REIVINDICACIONES

1. Una composición azeotrópica o de tipo azeotrópico que consiste esencialmente en fluoruro de hidrógeno y 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano.
- 5 2. Una composición azeotrópica o de tipo azeotrópico que consiste esencialmente en de un 1 a un 50 por ciento en peso de fluoruro de hidrógeno y de un 50 a un 99 por ciento en peso de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano en función del peso de la composición azeotrópica o de tipo azeotrópico, dicha composición tiene un punto de ebullición de 0 °C a 61 °C a una presión de $96,5 \times 10^3$ Pa (14 psia) a 710×10^3 Pa (103 psia).
3. La composición de la reivindicación 2 que consiste en fluoruro de hidrógeno y 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano.
- 10 4. Un método para formar una composición azeotrópica o de tipo azeotrópico que comprende formar una mezcla que consiste esencialmente en de un 1 a un 50 por ciento en peso de fluoruro de hidrógeno y de un 50 a un 99 por ciento en peso de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano.
5. El método de la reivindicación 4 en el que la composición consiste en fluoruro de hidrógeno y 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano.
- 15 6. El método de la reivindicación 4 que comprende además el paso de separar el 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano de una composición azeotrópica o de tipo azeotrópico de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano y fluoruro de hidrógeno utilizando destilación por cambios de presión.
7. El método de la reivindicación 4 que comprende además el paso de introducir la composición azeotrópica o de tipo azeotrópico de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano y fluoruro de hidrógeno en un reactor de fluoración.
- 20 8. Un método para eliminar el 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano de una mezcla que contiene 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano y al menos una impureza, que comprende añadir fluoruro de hidrógeno a la mezcla en una cantidad suficiente para formar una composición azeotrópica o de tipo azeotrópico del 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano y el fluoruro de hidrógeno, y posteriormente separar la composición azeotrópica de la impureza.
9. El método de la reivindicación 8 en el que la impureza no forma una mezcla azeotrópica con 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano, fluoruro de hidrógeno o una mezcla de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano y fluoruro de hidrógeno.
- 25 10. El método de la reivindicación 8 en el que la impureza forma una mezcla azeotrópica con 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano, fluoruro de hidrógeno o una mezcla de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano y fluoruro de hidrógeno.
11. El método de la reivindicación 8 en el que la impureza comprende un halocarburo.
12. El método de la reivindicación 8 en el que la impureza es miscible con 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano.
- 30 13. El método de la reivindicación 8 en el que la impureza comprende uno o más de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno; 1,1,1,2,2-pentafluoropropano; y 1,2-dicloro-3,3,3-trifluoropropeno.
14. El método de la reivindicación 8 en el que la separación se lleva a cabo por destilación.
15. El método de la reivindicación 8 en el que la composición azeotrópica consiste esencialmente en de un 1 a un 50 por ciento en peso de fluoruro de hidrógeno y de un 50 a un 99 por ciento en peso de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano.

P-T-X del sistema 244bb/HF

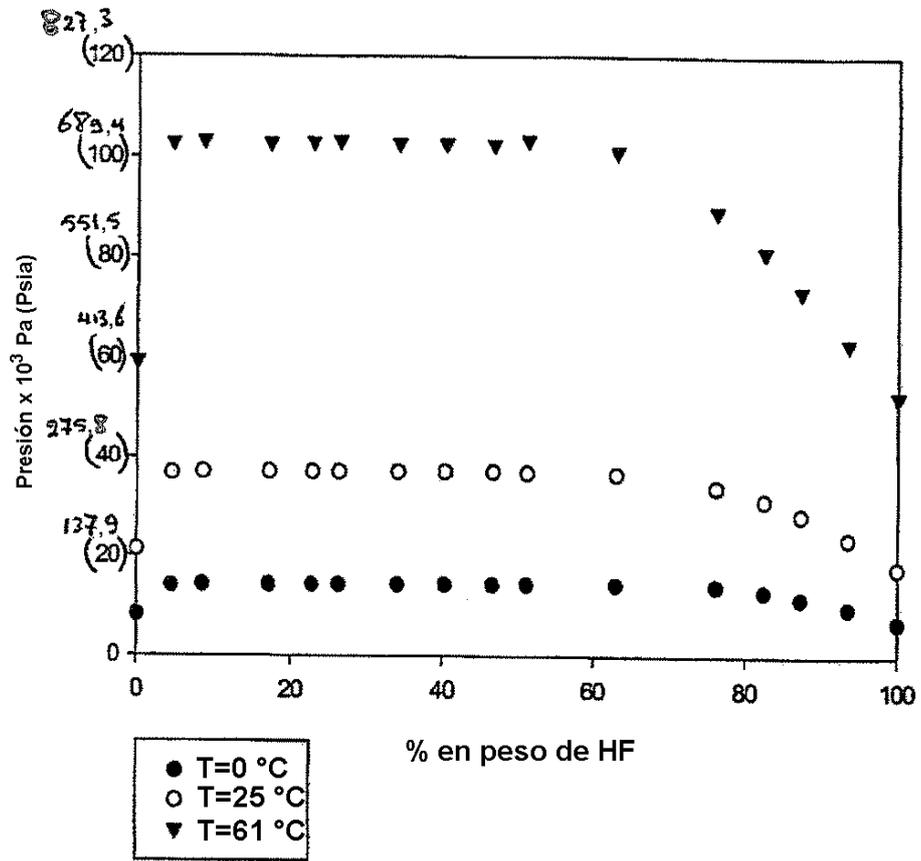


FIG. 1