

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 380 985**

51 Int. Cl.:
C07C 17/21 (2006.01)
C07C 17/386 (2006.01)
C07C 19/08 (2006.01)
C07C 19/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07840964 .6**
96 Fecha de presentación: **15.08.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2051954**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.04.2009**

54 Título: **Composiciones azeotrópicas o de tipo azeotrópico de 1,1,1-trifluoroetano y 1-cloro-2,2,2-trifluoroetano**

30 Prioridad:
17.08.2006 US 506129

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
22.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.05.2012

73 Titular/es:
**HONEYWELL INTERNATIONAL INC.
LAW DEPARTMENT AB/2B 101 COLUMBIA ROAD
MORRISTOWN, NJ 07962, US**

72 Inventor/es:
**COTTRELL, Stephen A.;
PHAM, Hang T.;
SINGH, Rajiv R. y
TUNG, Hseuhsung**

74 Agente/Representante:
Lehmann Novo, Isabel

ES 2 380 985 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 o de tipo azeotrópico de 1,1,1-trifluoroetano y 1-cloro-2,2,2-trifluoroetano

5 Campo de la invención

Esta invención se refiere a composiciones de 1,1,1-trifluoroetano (HFC-143a) y, más específicamente, a composiciones azeotrópicas y de tipo azeotrópico de 1,1,1-trifluoroetano y 1-cloro-2,2,2-trifluoroetano (R-133a).

10 Antecedentes de la invención

Se conoce un cierto número de procedimientos para la producción de 1,1,1-trifluoroetano (HFC-143a). Sin embargo, los productos de estos procedimientos contienen subproductos de reacción entre los cuales se encuentra 1-cloro-2,2,2-trifluoroetano (R-133a). Es muy deseable poder separar este tipo de subproductos de reacción con el fin de conseguir 1,1,1-trifluoroetano más puro o composiciones de 1,1,1-trifluoroetano con un punto de ebullición dentro de un intervalo relativamente pequeño.

En la técnica se conocen una diversidad de procedimientos para la preparación de hidrocarburos parcialmente fluorados y, en particular, etanos parcialmente fluorados. Por ejemplo, el documento US 5.175.379 describe un procedimiento de fluoración catalítica en fase gaseosa para la preparación de este tipo de compuesto. El documento WO-A-2005/07716 describe métodos para producir una diversidad de etanos de este tipo, incluido HFC-143a.

Desgraciadamente, tal como se conoce por aquellas personas en el sector relevante, la combinación de dos o más constituyentes formando una mezcla de HFC/no HFC resulta, a menudo, en composiciones en donde cambios relativamente pequeños en las cantidades relativas de los constituyentes resultan en cambios relativamente grandes en el punto de ebullición y en la presión de vapor de la mezcla. Por ejemplo, las características del punto de ebullición y de la presión de vapor de muchas mezclas típicas de HFC/no HFC se pueden predecir utilizando modelos matemáticos de solución regular según se describe en Praunitz, Lichtenthaler, Azevedo "Molecular Thermodynamics in Fluid-Phase Equilibria", págs 179-190 (segunda edición), Prentice-Hall, Inc., incorporado en esta memoria como referencia. Tal como se ilustra por Praunitz et al., una gráfica de la presión de vapor o punto de ebullición de una disolución regular frente a su composición constituyente tiende a tener una pendiente significativamente positiva, indicando que se producen cambios relativamente grandes en la presión de vapor o el punto de ebullición tras cambios relativamente pequeños en la composición constituyente. Por consiguiente, mezclas que tienen sólo diferencias relativamente pequeñas en las cantidades constituyentes pueden seguir teniendo cambios relativamente grandes en los puntos de ebullición. Así, existe la necesidad de identificar una mezcla azeotrópica o de tipo azeotrópico binaria de HFC-143a y R-133a, de modo que se pueda lograr un modelado y una simulación para identificar el equipo y los métodos de separación correctos necesarios para obtener mejores purzas del producto HFC-143a final.

40 Sumario de la invención

La solicitante ha llegado a apreciar que mezclas con un punto de ebullición relativamente constante, es decir, un punto de ebullición que cambia en una cantidad relativamente pequeña a medida que cambian las cantidades constituyentes de la mezcla, son difíciles de separar. Desgraciadamente, mezclas con propiedades del punto de ebullición relativamente constante de este tipo no son sólo inhabituales, sino también impredecibles.

Los autores de la presente invención han descubierto composiciones azeotrópicas o de tipo azeotrópico que consisten esencialmente en 70% hasta una cantidad justo menor que 100% en peso de 1,1,1-trifluoroetano (HFC-143a) y en 30% en peso hasta una cantidad justo mayor que 0% en peso de 1-cloro-2,2,2-trifluoroetano (R-133a). El descubrimiento de las composiciones azeotrópicas o de tipo azeotrópico de HFC-143a y R-133a permite que este tipo de composiciones azeotrópicas o de tipo azeotrópico sean separadas por destilación de una composición que contiene tanto HFC-143a como R-133a en una columna de destilación, con lo que la concentración de R-133a en la parte superior de la columna es mayor que la concentración de R-133a en el fondo de la columna. Este proceso de destilación tiene una particular aplicabilidad en la purificación de HFC-143a cuando se produce a partir de la reacción de cloruro de vinilideno con HF, dado que las composiciones azeotrópicas o de tipo azeotrópico de HFC-143a y R-133a se pueden destilar de los productos de esa reacción con el fin de purificar el HFC-143a producido.

Descripción detallada de la invención

De acuerdo con la presente invención, se ha descubierto que existen composiciones azeotrópicas o de tipo azeotrópico que consisten esencialmente en 70% hasta una cantidad justo menor que 100% en peso de 1,1,1-trifluoroetano (HFC-143a) y en 30% en peso hasta una cantidad justo mayor que 0% en peso de 1-cloro-2,2,2-trifluoroetano (R-133a). El descubrimiento de las composiciones azeotrópicas o de tipo azeotrópico de HFC-143a y R-133a permite que este tipo de composiciones azeotrópicas o de tipo azeotrópico se separe por destilación de una composición que contenga tanto HFC-143a como R-133a en una columna de destilación, con lo que la concentración de R-133a en la parte superior de la columna es mayor que la concentración de R-133a en el fondo de la columna. Este proceso de destilación tiene una particular aplicabilidad para purificar HFC-143a cuando se produce a partir de la reacción de cloruro de vinilideno con HF, ya que las composiciones azeotrópicas o de tipo azeotrópico de HFC-143a y R-133a se pueden destilar de los productos de esa reacción con el fin de purificar el HFC-143a producido. La composición azeotrópica o de tipo azeotrópico de HFC-143a y R-133a de la parte superior de la columna se puede reciclar o devolver al reactor para la conversión de R-133a en HFC-143a.

Se ha descubierto, además, que HFC-143a y R-133a procedente de composiciones azeotrópicas o de tipo azeotrópico con un punto de ebullición con un intervalo relativamente pequeño de $-46,5 \pm 2^\circ\text{C}$ a la presión atmosférica (99,4 kPa; 14,42 psia). En una realización adicional, las composiciones azeotrópicas o de tipo azeotrópico tienen un punto de ebullición de aproximadamente $-46,6$ a aproximadamente $-47,2^\circ\text{C}$. Todavía en una realización adicional, las composiciones azeotrópicas o de tipo azeotrópico tienen un punto de ebullición desde aproximadamente $-46,8^\circ\text{C}$ a aproximadamente $-47,2^\circ\text{C}$. Todavía en una realización adicional, las composiciones azeotrópicas o de tipo azeotrópico tienen un punto de ebullición de aproximadamente -47°C a aproximadamente $-47,2^\circ\text{C}$. Todavía en otra realización adicional, las composiciones azeotrópicas o de tipo azeotrópico tienen un punto de ebullición de $-47,2^\circ\text{C}$.

Las composiciones azeotrópicas o de tipo azeotrópico de la invención son mezclas de HFC-143a y R-133a, en donde la composición consiste esencialmente en:

de 70% en peso hasta una cantidad justo menor que 100% en peso de HFC-143a, y
de 30% en peso hasta una cantidad justo mayor que 0% en peso de R-133a,

en donde los porcentajes en peso se basan en el peso total de la composición.

En una realización adicional de la invención, las composiciones azeotrópicas o de tipo azeotrópico son generalmente mezclas de HFC-143a y R-133a, en donde la composición consistente esencialmente en:

de aproximadamente 75% en peso hasta aproximadamente 99,9% en peso de HFC-143a, y
de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 25% en peso de R-133a,

en donde los porcentajes en peso se basan en el peso total de la composición. La composición azeotrópica o de tipo azeotrópico de HFC-143a y R-133a de la parte superior de la columna se puede reciclar o devolver al reactor para la conversión de R-133a en HFC-143a.

Todavía en una realización adicional de la invención, las composiciones azeotrópicas o de tipo azeotrópico son generalmente mezclas de HFC-143a y R-133a, en donde la composición consistente esencialmente en:

de aproximadamente 90% en peso hasta aproximadamente 99,9% en peso de HFC-143a, y
de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 10% en peso de R-133a,

en donde los porcentajes en peso se basan en el peso total de la composición. La composición azeotrópica o de tipo azeotrópico de HFC-143a y R-133a de la parte superior de la columna se puede reciclar o devolver al reactor para la conversión de R-133a en HFC-143a.

Los autores de la invención han descubierto también que durante un proceso de destilación que implica mezclas de 143a y 133a, el 133a tenderá a acumularse en la parte superior y más fría de la columna, hasta la composición azeotrópica, en lugar de en la parte del fondo, más caliente de la columna. Esta propiedad se puede utilizar para separar el 133a, el componente indeseable de la mezcla, dado que el 143a puro, con un punto de ebullición mayor que el azeótropo, tenderá a acumularse en la parte inferior de la columna de donde se puede extraer. Así, es posible destilar una composición de HFC-143a/HFC-133a azeotrópica o de tipo azeotrópico y, como resultado de la destilación, la concentración de 133a en la parte superior de la columna es mayor que la concentración de 133a en la composición en el fondo de la columna. Se ha descubierto, además, que HFC-143a y R-133a forman composiciones azeotrópicas o de tipo azeotrópico que, al ser destiladas, pueden tener un punto de ebullición con un intervalo relativamente pequeño de $-46,5 \pm 2^\circ\text{C}$ a la presión atmosférica (99,4 kPa; 14,42 psia). Las composiciones azeotrópicas o de tipo azeotrópico que se destilan pueden tener un punto de ebullición de aproximadamente $-46,6$ a aproximadamente $-47,2^\circ\text{C}$. Las composiciones azeotrópicas o de tipo azeotrópico que se destilan pueden tener un punto de ebullición desde aproximadamente $-46,8^\circ\text{C}$ a aproximadamente $-47,2^\circ\text{C}$. Las composiciones azeotrópicas o de tipo azeotrópico que se destilan pueden tener un punto de ebullición de aproximadamente -47°C a

aproximadamente $-47,2^{\circ}\text{C}$. Las composiciones azeotrópicas o de tipo azeotrópico que se destilan pueden tener un punto de ebullición de aproximadamente $-47,2^{\circ}\text{C}$.

5 En el proceso de destilación, las composiciones azeotrópicas o de tipo azeotrópico son generalmente mezclas de HFC-143a y R-133a, en donde la composición comprende y consiste preferiblemente en esencia en:
de aproximadamente 70% en peso hasta una cantidad justo menor que aproximadamente 100% en peso de HFC-143a, y
de aproximadamente 30% en peso hasta una cantidad justo mayor que 0% en peso de R-133a,
10 en donde los porcentajes en peso se basan en el peso total de la composición.

En una realización adicional de la invención, en el proceso de destilación, las composiciones azeotrópicas o de tipo azeotrópico son generalmente mezclas de HFC-143a y R-133a, en donde la composición consiste esencialmente en:
de aproximadamente 75% en peso hasta aproximadamente 99,9% en peso de HFC-143a, y
de aproximadamente 0,1% en peso hasta aproximadamente 25% en peso de R-133a,
15 en donde los porcentajes en peso se basan en el peso total de la composición.

En el proceso de destilación, las composiciones azeotrópicas o de tipo azeotrópico son generalmente mezclas de HFC-143a y R-133a, en donde la composición consiste esencialmente en:
de aproximadamente 90% en peso hasta aproximadamente 99,9% en peso de HFC-143a, y
20 de aproximadamente 0,1% en peso hasta aproximadamente 10% en peso de R-133a,
en donde los porcentajes en peso se basan en el peso total de la composición.

La invención será particularmente útil cuando se produce HFC-143a mediante la reacción de cloruro de vinilideno con HF, y el producto de reacción contiene HFC-143a y R-133a, dado que el proceso de destilación antes mencionado se puede realizar en los productos de esa reacción para separar por destilación de los productos de esa reacción cualquiera de las composiciones azeotrópicas o de tipo azeotrópico según se describen antes en esta memoria con el fin de purificar el producto de HFC-143a producido.
25

Esta invención proporciona composiciones azeotrópicas o de tipo azeotrópico de HFC-143a y R-133a con un punto de ebullición con un intervalo relativamente pequeño de $\pm 2^{\circ}\text{C}$ a la presión atmosférica (14,42 psia). Composiciones azeotrópicas o de tipo azeotrópico de este tipo son generalmente mezclas de HFC-143a y R-133a, en donde la composición consiste esencialmente en:
30 de aproximadamente 70% en peso hasta una cantidad justo menor que aproximadamente 100% en peso de HFC-143a, y

de aproximadamente 30% en peso hasta una cantidad justo mayor que 0% en peso de R-133a,
35 en donde los porcentajes en peso se basan en el peso total de la composición.

Composiciones de este tipo tendrán un punto de ebullición a la presión atmosférica (14,42 psia) dentro del intervalo relativamente pequeño de $-46,5 \pm 2^{\circ}\text{C}$. Composiciones preferidas de esta invención son aquellas que consisten esencialmente en aproximadamente 75% en peso a aproximadamente 99% en peso de HFC-143a y de aproximadamente 1% a aproximadamente 25% en peso de R-133a y que tienen un punto de ebullición a la presión atmosférica de aproximadamente $-46,5 \pm 2^{\circ}\text{C}$. Composiciones de esta invención más preferidas son aquellas que consisten esencialmente en aproximadamente 90% a aproximadamente 99% en peso de HFC-143a y de aproximadamente 1% a aproximadamente 10% en peso de R-133a y que tienen un punto de ebullición a la presión atmosférica de aproximadamente $-46,5 \pm 2^{\circ}\text{C}$.
40
45

Dado que los puntos de ebullición normales de HFC-143a puro y R-133a a una presión de 1 atmósfera son -47°C y 6°C , respectivamente, sería de esperar que R-133a sea separado como el residuo, o producto del fondo, en una destilación de una mezcla de HFC-143a y R-133a.

50 Un aspecto adicional de esta invención es un procedimiento para separar la impureza 1-cloro-2,2,2-trifluoroetano (R-133a) de una mezcla de 1,1,1-trifluoroetano (HFC-143a) e impureza R-133a, que comprende formar una composición azeotrópica o de tipo azeotrópico del HFC-143a y R-133a según se describe antes en esta memoria y, después de ello, separar de la mezcla la composición azeotrópica o de tipo azeotrópico.

55 Tal como se muestra en la Tabla 1, la mezcla azeotrópica o de tipo azeotrópico 143a/133a binaria se descubrió cuando el 133a de mayor punto de ebullición (-6°C) se añadió a 143a ($-46,5^{\circ}\text{C}$). La temperatura de la mezcla es menor que la temperatura de ebullición de cualesquiera de los componentes puros. Las composiciones azeotrópicas o de tipo azeotrópico de esta invención se ilustran por, pero no se limitan a los siguientes ejemplos en la Tabla 1 de composiciones con un punto de ebullición dentro del intervalo de $-46,5 \pm 2^{\circ}\text{C}$
60

ES 2 380 985 T3

Tabla 1

% en peso de HFC-143a	% en peso de R-133a	Punto de ebullición a la presión atmosférica °C
100,00	0,00	-46,5
99,04	0,96	-47,2
94,72	5,28	-47,2
89,23	10,77	-47,0
84,65	15,35	-46,8
80,75	19,25	-46,6
75,57	24,43	-45,1
71,73	28,27	-44,1

REIVINDICACIONES

- 1.- Una composición azeotrópica o de tipo azeotrópico que consiste esencialmente en:
de 70% en peso hasta una cantidad justo menor que 100% en peso de 1,1,1-trifluoroetano (HFC-143a), y
de 30% en peso hasta una cantidad justo mayor que 0% en peso de 1-cloro-2,2,2-trifluoroetano (R-133a),
en donde los porcentajes en peso se basan en el peso total de la composición.
- 2.- Una composición azeotrópica o de tipo azeotrópico de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene un punto de ebullición de $46,5 \pm 2^{\circ}\text{C}$ a una presión atmosférica de 99,4 kPa (14,42 psia).
- 3.- Una composición azeotrópica o de tipo azeotrópico de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene un punto de ebullición de $-47,2^{\circ}\text{C}$ a una presión atmosférica de 99,4 kPa (14,42 psia).
- 4.- Un procedimiento para producir 1,1,1-trifluoroetano (HFC-143a) mediante la reacción de cloruro de vinilideno con HF, comprendiendo el procedimiento purificar el 1,1,1-trifluoroetano (HFC-143a) separando por destilación del producto de la reacción una composición azeotrópica o de tipo azeotrópico que consiste esencialmente en 70% en peso hasta una cantidad justo menor que 100% en peso de 1,1,1-trifluoroetano (HFC-143a) y de 30% en peso hasta una cantidad justo mayor que 0% en peso de 1-cloro-2,2,2-trifluoroetano (R-133a), en donde los porcentajes en peso se basan en el peso total de la composición.
- 5.- Un procedimiento para separar la impureza 1-cloro-2,2,2-trifluoroetano (R-133a) de una mezcla de 1,1,1-trifluoroetano (HFC-143a) e impureza R-133a, que comprende formar una composición azeotrópica o de tipo azeotrópico del HFC-143a y R-133a y, después de ello, separar de la mezcla la composición azeotrópica o de tipo azeotrópico, en donde la composición azeotrópica o de tipo azeotrópico consiste esencialmente en 70% en peso hasta una cantidad justo menor que 100% en peso de HFC-143a y de 30% en peso hasta una cantidad justo mayor que 0% en peso de R-133a, en donde los porcentajes en peso se basan en el peso total de la composición.