

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 383 125**

51 Int. Cl.:
C07C 17/386 (2006.01)
C07C 19/08 (2006.01)
B01D 3/36 (2006.01)
C07C 17/38 (2006.01)
C01B 7/01 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05778526 .3**
96 Fecha de presentación: **04.08.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1773745**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.04.2007**

54 Título: **Composiciones de tipo azeotrópico de difluorometano y HCl**

30 Prioridad:
04.08.2004 US 911012

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
18.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
18.06.2012

73 Titular/es:
Honeywell International Inc.
101 Columbia Road
Morristown, NJ 07960, US

72 Inventor/es:
PHAM, Hang, T.;
WONG, Franklin, S.;
TUNG, Hsueh, Sung y
SINGH, Rajiv, R.

74 Agente/Representante:
Lehmann Novo, Isabel

ES 2 383 125 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 azeotrópico de difluorometano y HCl

5 CAMPO DE LA INVENCION

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

10 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

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 a partir 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 corrientes de productos de reacción de este tipo y, típicamente, implica el uso de medios de destilación tales como una columna empaquetada o una con bandejas, hecha funcionar a presiones y temperaturas seleccionadas para separar la corriente del producto de reacción en una corriente relativamente rica en el compuesto deseado y en 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, 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 de EE.UU. nº 6.099.694, cedida al cesionario de la presente invención.

30 El documento US-A-6635790 describe un procedimiento continuo para la fabricación de HFC-32 a partir de cloruro de metileno (HCC-30) y fluoruro de hidrógeno. Se describe que el producto de reacción de la reacción comprende principalmente fluoruro de hidrógeno, HCC-30, clorofluorometano (HCFC-31), HFC-32 y cloruro de hidrógeno. El cloruro de hidrógeno se puede separar de esta mezcla mediante destilación y luego se puede separar HFC-32 o, alternativamente, los dos se pueden separar en forma de una mezcla.

35 El documento US-A-5707497 describe un procedimiento para la separación de fluoruro de hidrógeno y HFC-32 mediante destilación fraccionada y/o condensación, y en el que el fluoruro de hidrógeno y HFC-32 forman un azeótropo. El documento describe también la fabricación de HFC-32 mediante reacción de cloruro de metileno (HCC-30) con fluoruro de hidrógeno en la fase gaseosa para producir una mezcla gaseosa de HFC-32, cloruro de hidrógeno, fluoruro de hidrógeno, clorofluorometano (HCFC-31) y HFC-32, que se somete a una destilación convencional para obtener una corriente de la parte superior que consiste esencialmente en cloruro de hidrógeno y HFC-32 y una corriente del fondo que consiste esencialmente en fluoruro de hidrógeno y en materiales orgánicos sub-fluorados.

45 El documento EP-A-1253127 describe un método para aislar HFC-32 a partir de una mezcla bruta que contiene cloruro de hidrógeno, que tiene como su primera etapa una destilación de la mezcla bruta para generar una parte superior de la columna de cloruro de hidrógeno, y un producto del fondo que implícitamente contiene HFC-32.

50 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 las impurezas contenidas en las corrientes de productos finales deberían ser lo más bajos posibles. Mientras que procedimientos anteriores han alcanzado un cierto nivel de éxito, medido por el rendimiento y la pureza del producto, la solicitante ha descubierto que determinados rasgos de la técnica anterior pueden levantar barreras contra la mejora continua del rendimiento y pureza del producto.

55

SUMARIO DE LA INVENCIÓN

La solicitante ha descubierto que difluorometano y cloruro de hidrógeno forman una composición de tipo azeotrópico binaria. Este descubrimiento es particularmente importante, ya que en la producción de difluorometano a partir de reaccionantes clorados y, particularmente, cuando se utiliza cloro como un regenerador y/o activador del catalizador, difluorometano, cloruro de hidrógeno y cloro están presentes en el producto de reacción. Además del descubrimiento de la composición de tipo azeotrópico, la solicitante ha descubierto, por lo tanto, procedimientos mejorados para la producción de difluorometano, que incluyen métodos para eliminar o reducir los niveles de cloruro de hidrógeno a partir de la corriente de producto de reacción, y/o para recuperar una cantidad incrementada de cloruro de hidrógeno a partir de la corriente del producto de reacción.

El procedimiento describe hacer reaccionar un compuesto clorado, preferiblemente diclorometano (HFCC-30) con un agente fluorante, preferiblemente HF, para producir una mezcla de productos que comprende HFC-32 y cloruro de hidrógeno. En determinadas realizaciones, especialmente cuando se utiliza cloro como un agente activante, el cloro está también presente en la corriente del producto de reacción. En una realización de los aspectos del método de la presente invención, una o más de las presentes composiciones azeótropas y de tipo azeotrópico se separan de la mezcla de reacción, y las partes componentes de las mismas se separan después de ello para producir composiciones enriquecidas en HFC-32 y/o enriquecidas en HCl. Tal como se utiliza 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 la composición azeótropa o de tipo azeotrópico.

Las composiciones de tipo azeotrópico son útiles también en procedimientos para la separación de impurezas a partir de HFC-32.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE REALIZACIONES PREFERIDAS

LAS COMPOSICIONES

Las presentes composiciones son composiciones de tipo azeotrópico. Tal como se utiliza en esta memoria, la expresión "tipo azeotrópico" 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 líquido 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.

Tal como se utiliza la expresión en esta memoria, composiciones "de tipo azeotrópico" se comportan como mezclas azeotrópicas, es decir, están en constante ebullición o esencialmente en constante ebullición. En otras palabras, para composiciones de tipo azeotrópico, 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 una medida mínima o despreciable. Esto está en contraposición con composiciones de tipo no azeotrópico en las que, durante la ebullición o evaporación, la composición del líquido cambia en un grado sustancial.

Las composiciones de tipo azeotrópico 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 en estado estacionario bajo 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 bajo condiciones de las que se esperaría separaran una mezcla no azeotrópica en sus componentes separados. Si la mezcla que contiene el componente adicional es no azeotrópica o no de tipo azeotrópico, el componente adicional se fraccionará a partir de los componentes azeotrópicos o de tipo azeotrópico. Si la mezcla es de tipo azeotrópico, 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.

De lo anterior se deduce que otra característica de composiciones de tipo azeotrópico es que existe un intervalo de composiciones que contienen los mismos componentes en proporciones variables que son de tipo azeotrópico o que están en constante ebullición. La totalidad de las composiciones de este tipo pretenden estar cubiertas por las expresiones “de tipo azeotrópico” y “en constante ebullición”. Como un 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 azeotrópico, existe un intervalo de composiciones que contienen los mismos componentes en proporciones variables que son de tipo azeotrópico. La totalidad de este tipo de composiciones pretende estar cubierta por la expresión “de tipo azeotrópico” tal como se utiliza en esta memoria.

Difluorometano y cloruro de hidrógeno

La invención proporciona composiciones de tipo azeotrópico que consisten en difluorometano y cloruro de hidrógeno. Preferiblemente, las nuevas composiciones de tipo azeotrópico de esta realización comprenden cantidades eficaces de difluorometano y cloruro de hidrógeno. Composiciones de este tipo consisten en 1 a 20 partes en peso de HFC-32 y en 80 a 99 partes en peso de HCl. En muchas realizaciones, composiciones preferidas de este tipo se caracterizan por una presión de vapor sustancialmente constante de 345 ± 28 kPa (50 ± 4 psia), más preferiblemente de aproximadamente 345 ± 14 kPa (50 ± 2 psia) e incluso más preferiblemente de aproximadamente 345 kPa (50 psia) a una temperatura de -59,3°C.

Las composiciones preferidas, más preferidas y sumamente preferidas de esta realización se recogen en la Tabla 2A.

TABLA 2A

| Componentes | Preferido (p/p) | Más preferido (p/p) | Sumamente preferido (p/p) |
|-------------|-----------------|---------------------|---------------------------|
| HFC-32 | 1-20 | 1-10 | 1-5 |
| HCl | 80-99 | 90-99 | 95-99 |

La siguiente Tabla 2B proporciona datos sobre la presión de vapor para las composiciones de HCF-32/HCl de acuerdo con realizaciones preferidas de la presente invención.

TABLA 2B- Azeótropo de HFC-32/HCl
Relaciones en peso de HCF-32/HCl Presión de vapor en kPa (psia) a -59,2°C

| | | |
|-----------|-----|--------|
| 100/0 | 370 | (53,6) |
| 97,7/2,3 | 366 | (53,1) |
| 84,0/16 | 337 | (48,9) |
| 80,3/19,7 | 331 | (48,0) |

LOS MÉTODOS

Procedimientos de fluoración

En una realización, los aspectos de método de la presente invención incluyen procedimientos de fluoración mejorados que comprenden las etapas de (a) hacer reaccionar uno o más reaccionantes para preparar un producto de reacción que comprenda al menos HFC-32 y HCl, separar de dicho producto de reacción una composición de tipo azeotrópico que comprende HFC-32 y HCl. Opcionalmente, pero de manera preferida, los métodos incluyen también separar al menos una parte del HCl de dicha composición de HFC-32/HCl azeótropa o de tipo azeotrópico separada, para producir una composición enriquecida en HFC-32. Opcionalmente, pero de manera preferida, los métodos pueden incluir también producir a partir de dicha composición azeótropa o de tipo azeotrópico una composición enriquecida en HCl.

La etapa de fluoración se puede llevar a cabo de acuerdo con cualquier procedimiento conocido en la técnica. Es suficiente señalar que los presentes procedimientos comprenden generalmente una mezcla de compuestos halogenados, que incluyen HFC-32, HCl y otros subproductos, incluyendo, en determinadas realizaciones, Cl₂. Así, la mezcla de reaccionantes, subproductos y compuestos intermedios de la reacción del procedimiento pueden estar presentes junto con el HCl, Cl₂ y HFC-32 en la mezcla.

Por consiguiente, en una realización, la presente invención proporciona un procedimiento para separar HFC-32 de una mezcla de tipo azeotrópico de HFC-32/HCl. 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 azeotrópico en composiciones enriquecidas en uno o más de los componentes de las mismas. Por ejemplo, técnicas de separación de fases líquido-líquido son generalmente eficaces a este respecto, 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:

(A) destilar una mezcla que comprende HFC-32 y HCl a una primera presión para producir una corriente que consiste en una composición de tipo azeotrópico de la presente invención; y

(B) destilar dicha composición de tipo azeotrópico de la presente invención a una segunda presión para producir una corriente enriquecida en HFC-32. Las etapas de destilación de los presentes métodos se pueden realizar utilizando una única columna de destilación o una serie de columnas de destilación. En realizaciones en las que se utiliza una única columna de destilación, los métodos de la presente invención se realizan 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 azeotrópico 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 realizan utilizando 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 de EE.UU. 5.918.481 (expedida a AlliedSignal).

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 utilizar un aparato de destilación convencional. La presión de destilación mayor puede oscilar generalmente entre 276 y 2760 kPa (40 a 400 psia), preferiblemente de 414 a 1380 kPa (60 a 200 psia). La presión de destilación más baja puede oscilar generalmente entre 70 y 276 kPa (10 psia a 40 psia), preferiblemente de 103 kPa (15 psia) a menos de 207 kPa (30 psia).

Las temperaturas a las que se realizan estas destilaciones están directamente relacionadas con los puntos de ebullición y las presiones utilizados 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 utiliza 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 azeotrópico con HFC-32, HCl, Cl₂ o una mezcla de HCl y Cl₂. Impurezas típicas incluyen otros carburos halogenados que pueden ser miscibles con HFC-32 tales como, por ejemplo, clorofluorometano (HCFC-31) o diclorometano (HCC-30).

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

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, depuración, otros medios de separación reconocidos en la técnica y combinaciones de dos o más de los mismos. En el presente método se puede utilizar 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.

5 dependerá de las condiciones bajo las cuales se forme la composición de tipo azeotrópico. A la vista de la descripción en esta memoria, los expertos en la técnica serán capaces de determinar fácilmente las cantidades de HCl necesarias para formar composiciones de tipo azeotrópico con HFC-32 bajo una amplia gama de presiones y temperaturas.

EJEMPLOS

10 El siguiente ejemplo sirve para ilustrar la invención

Ejemplo 1

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

20 La Tabla 2B anterior muestra la medición de la presión de vapor de HFC-32/HCl como una función de la composición a una temperatura esencialmente constante de -52,1°C. A partir de estos datos se observa que a -59,2°C la composición exhibe propiedades de tipo azeotrópico de 1 a 20 por ciento en peso de HFC-32. En base a observaciones anteriores realizadas durante el experimento, se determina que la composición a la que es máxima la presión de vapor es desde mayor que 0 hasta 2,3 por ciento en peso de HFC-32 a -59,2°C.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Una composición de tipo azeotrópico que consiste en 1 a 20 por ciento en peso de difluorometano (HFC-32) y de 80 a 99 por ciento en peso de HCl, y que tiene una presión de vapor de 310 a 379 kPa (45 psia a 55 psia) a una temperatura de -59,3°C.
- 2.- La composición de la reivindicación 1, que consiste en 1 a 10 por ciento en peso de HFC-32 y 90 a 99 por ciento en peso de HCl.
- 10 3.- La composición de la reivindicación 1, que consiste en 1 a 5 por ciento en peso de HFC-32 y 95 a 99 por ciento en peso de HCl.
- 15 4.- Un procedimiento para separar difluorometano (HFC-32) de una composición de tipo azeotrópico de HFC-32 y HCl según se define en la reivindicación 1, comprendiendo el procedimiento las etapas de
(A) destilar una mezcla que comprende HFC-32 y HCl a una primera presión para producir una composición de tipo azeotrópico de HFC-32 y HCl; y
(B) redestilar dicha composición de tipo azeotrópico de HFC-32 y HCl a una segunda presión para producir una corriente enriquecida en HFC-32.
- 20 5.- El procedimiento de la reivindicación 4, en el que la primera presión de destilación es de 414 a 1380 kPa (60 psia a 200 psia), y la segunda presión de destilación es de 103 a 207 kPa (15 a 30 psia).
- 25 6.- El procedimiento de la reivindicación 4, en el que la etapa de destilación (A) se realiza en una primera columna de destilación, y dicha etapa de redestilación (B) se realiza en una segunda columna de destilación.
- 30 7.- Un procedimiento para separar difluorometano (HFC-32) de una mezcla que contiene HFC-32 y al menos una impureza, comprendiendo el procedimiento añadir HCl a una mezcla que contiene HFC-32 y al menos una impureza en una cantidad suficiente para formar una composición de tipo azeotrópico del HFC-32 y el HCl según se define en la reivindicación 1 y, después de ello, separar la composición de tipo azeotrópico de la impureza, en donde la impureza comprende un carburo halogenado.
- 8.- El procedimiento de la reivindicación 7, en el que la impureza comprende metano con al menos un sustituyente de halógeno.
- 35 9.- El procedimiento de la reivindicación 7, en el que la impureza es miscible con HFC-32.