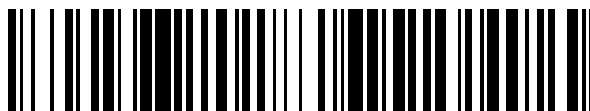


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 509 740**

51 Int. Cl.:

C07C 21/18 (2006.01)

C07C 17/386 (2006.01)

C01B 7/19 (2006.01)

A62D 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.03.2011** **E 11766325 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.08.2014** **EP 2552879**

54 Título: **Composición cuasi-azeotrópica de 2,3-dicloro-3,3-difluoropropeno (HCFO-1232xf) y fluoruro de hidrógeno (HF)**

30 Prioridad:

30.03.2010 US 749640

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

17.10.2014

73 Titular/es:

HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)
101 Columbia Road, P.O. Box 2245
Morristown, NJ 07962-2245, US

72 Inventor/es:

MERKEL, DANIEL C.;
PHAM, HANG T.;
HULSE, RYAN;
SINGH, RAJIV R.;
POKROVSKI, KONSTANTIN A. y
TUNG, HSUEH S.

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 509 740 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 cuasi-azeotrópica de 2,3-dicloro-3,3-difluoropropeno (HCFO-1232xf) y fluoruro de hidrógeno (HF).

CAMPO DE LA INVENCION

- La presente invención se refiere a composiciones azeotrópicas y cuasi-azeotrópicas de 2,3-dicloro-3,3-difluoropropeno (HCFO-1232xf) y fluoruro de hidrógeno (HF). Más particularmente, la invención se refiere a tales composiciones azeotrópicas y cuasi-azeotrópicas que son útiles como compuestos intermedios en la producción de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf).

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

- Tradicionalmente, los clorofluorocarbonos (CFCs) como triclorofluorometano y diclorodifluorometano han sido utilizados como fluidos refrigerantes, agentes de soplado y diluyentes para esterilización gaseosa. En los últimos años se ha registrado una preocupación universal por el hecho de que los clorofluorocarbonos totalmente halogenados podrían ser perjudiciales para la capa de ozono de la Tierra. Por tanto, son deseables alternativas estratosféricamente más seguras para estos materiales. Por consiguiente, se está produciendo un esfuerzo mundial en la utilización de hidrocarburos sustituidos con flúor que contengan menos o ningún sustituyente cloro. A este respecto, el 2,3-dicloro-3,3-difluoropropeno (HCFO-1232xf), que tiene un potencial bajo de agotamiento del ozono, está siendo considerado como sustituto para clorofluorocarbonos tales como diclorodifluorometano en sistemas de refrigeración y triclorofluorometano como agente de soplado. La producción de HFC's, es decir compuestos que contienen únicamente carbono, hidrógeno y flúor ha sido objeto de interés a fin de proporcionar productos ambientalmente deseables para uso como disolventes, agentes de soplado, fluidos refrigerantes, agentes de limpieza, propelentes de aerosoles, medios de transmisión de calor, dieléctricos, composiciones de extinción de incendios y fluidos de trabajo para ciclos de potencia. Es conocida en la técnica la producción de fluorocarbonos tales como HFC's por reacción de fluoruro de hidrógeno con diversos compuestos del tipo de los hidroclocarbonos. Tales HFC's no sólo se consideran mucho más ventajosos ambientalmente que los hidroclocarbonos (HCFC's) o clorofluorocarbonos (CFC's) debido a que no son agotadores del ozono, sino que son además ininflamables, y no tóxicos en comparación con los compuestos que contienen cloro.

- HCFO-1232xf es un compuesto intermedio en la producción de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) que es bien conocido en la técnica como se describe en la Solicitud U.S. Publicada Núm. 20090240090. HFO-1234yf fue descrito previamente como fluido refrigerante, medio de transmisión de calor, propelente, agente espumante, agente de soplado, dieléctrico gaseoso, vehículo de esterilización, medio de polimerización, fluido de separación de partículas, fluido portador, agente abrasivo de pulimentación, agente de secado por desplazamiento y fluido de trabajo en ciclos de potencia en las Solicitudes U.S. Publicadas Núms. 20070007488 y 20070197842.

- Se ha encontrado ahora que un compuesto intermedio importante en la producción de HFO-1234yf sustancialmente puro, es una composición azeotrópica o cuasi-azeotrópica de 2,3-dicloro-3,3-difluoropropeno (HCFO-1232xf) y fluoruro de hidrógeno. Este compuesto intermedio, una vez formado, puede separarse posteriormente en sus partes componentes por técnicas de extracción conocidas. Las composiciones azeotrópicas y cuasi-azeotrópicas encuentran uso no sólo como compuestos intermedios en la producción de HFO-1234yf, sino que son útiles adicionalmente como mezclas de ataque químico no acuosas para atacar químicamente semiconductores en la industria electrónica, y como composiciones para eliminar la oxidación superficial de los metales. Adicionalmente, la formación de un azeótropo o una composición cuasi-azeotrópica de HCFO-1232xf y fluoruro de hidrógeno es útil en la separación de una mezcla de HCFO-1232xf de impurezas tales como uno o más halocarbonos (v.g. 1,1,1,2,3-pentacloropropano; 1,1,2,3-tetracloropropano; 2,3,3,3-tetrafluoropropeno; 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno; 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano; 1,1,1,2,2-pentafluoropropano; o 1,2-dicloro-3,3,3-trifluoropropeno). Cuando se desea separar una mezcla de HCFO-1232xf y una impureza, se añade HF para formar una mezcla azeotrópica de HCFO-1232xf y fluoruro de hidrógeno, después de lo cual se elimina la impureza de la mezcla azeotrópica, por ejemplo por destilación u otros medios conocidos. Este azeótropo o composición cuasi-azeotrópica binario(a) está disponible luego para separación en sus partes componentes.

SUMARIO DE LA INVENCION

La invención proporciona una composición azeotrópica o cuasi-azeotrópica de fluoruro de hidrógeno y 2,3-dicloro-3,3-difluoropropeno.

- La invención proporciona adicionalmente un método de formación de una composición azeotrópica o cuasi-azeotrópica por formación de una mezcla de aproximadamente 1 a aproximadamente 80 por ciento en peso de fluoruro de hidrógeno y aproximadamente 20 a aproximadamente 99 por ciento en peso de 2,3-dicloro-3,3-difluoropropeno para formar de este modo una composición azeotrópica o cuasi-azeotrópica que tiene un punto de ebullición de aproximadamente 0°C a aproximadamente 60° a una presión que oscila desde aproximadamente 62 kPa (9 psia) a aproximadamente 448 kPa (65 psia).

La invención proporciona también un método para separación de 2,3-dicloro-3,3-difluoropropeno de una mezcla que contiene 2,3-dicloro-3,3-difluoropropeno y al menos una impureza, por adición de fluoruro de hidrógeno a la mezcla

en una cantidad suficiente para formar una composición azeotrópica o cuasi-azeotrópica del 2,3-dicloro-3,3-difluoropropeno y el fluoruro de hidrógeno, separando luego la composición azeotrópica de la impureza. Las impurezas pueden incluir, pero sin carácter limitante, 1,1,1,2,3-pentacloropropeno; 1,1,2,3-tetracloropropeno; 2,3,3,3-tetrafluoropropeno; 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno; 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropeno; 1,1,1,2,2-pentafluoropropeno; o 1,2-dicloro-3,3,3-trifluoropropeno.

BREVE DESCRIPCIÓN DEL DIBUJO

Fig. 1 muestra un diagrama de las presiones de vapor de las mezclas formadas en el Ejemplo 2 como se miden a 0°C, 25°C y 60°C.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

En un método de preparación de un precursor de HCFO-1232xf, los reactivos se someten a fluoración con fluoruro de hidrógeno. Esto puede hacerse, por ejemplo, por fluoración catalítica en fase gaseosa de $\text{CCl}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$ con HF para producir HCFO-1232xf. Los productos de reacción de tales precursores incluyen HCFO-1232xf, HF sin reaccionar y otros subproductos. Después de la separación de los subproductos, se forma un azeótropo binario o composición cuasi-azeotrópica de HCFO-1232xf y HF. Este azeótropo o composición cuasi-azeotrópica binario(a) está dispuesto luego para separación en sus partes componentes. Las composiciones azeotrópicas o cuasi-azeotrópicas de HCFO-1232xf y HF son útiles también como reciclo al reactor de fluoración. Así, por ejemplo, en un proceso para producir HCFO-1232xf, puede recuperarse una porción del HCFO-1232xf como composición azeotrópica o cuasi-azeotrópica de HCFO-1232xf y HF y reciclar luego la composición al reactor.

HCFO-1232xf forma mezclas azeotrópicas y cuasi-azeotrópicas con HF. El estado termodinámico de un fluido está definido por supresión, temperatura, composición del líquido y composición del vapor. Para una composición azeotrópica verdadera, la composición líquida y la fase vapor son esencialmente iguales a una gama de temperaturas y presiones dada. En términos prácticos esto significa que los componentes no pueden separarse durante un cambio de fase. Para el propósito de esta invención, un azeótropo es una mezcla líquida que exhibe un punto de ebullición máximo o mínimo con relación a los puntos de ebullición de las composiciones de mezcla próximas. Una composición azeotrópica o cuasi-azeotrópica 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, temperatura que puede ser mayor o menor que las temperaturas de ebullición de los componentes y que proporcionará una composición del vapor esencialmente idéntica a la composición del líquido sometido a ebullición. Para el propósito de esta invención, las composiciones azeotrópicas se definen como inclusivas de composiciones cuasi-azeotrópicas, lo que significa una composición que se comporta como un azeótropo, es decir, que tiene características de ebullición constante o tendencia a no fraccionarse por ebullición o evaporación. Así, la composición del vapor formado durante la ebullición o evaporación es la misma o sustancialmente la misma que la composición del líquido original. En este caso, durante la ebullición o evaporación, la composición del líquido, si es que llega a cambiar algo, cambia sólo en una proporción mínima o insignificante. Esto está en contraste con las composiciones que no son cuasi-azeotrópicas, en las cuales durante la ebullición y evaporación, la composición del líquido cambia en un grado sustancial. De acuerdo con ello, las características esenciales de un azeótropo o una composición cuasi-azeotrópica son que, a una presión dada, el punto de ebullición de la composición líquida es fijo y que la composición del vapor que se encuentra encima de la composición hirviendo es esencialmente la de la composición líquida que hierve, es decir, que esencialmente no tiene lugar fraccionamiento alguno 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 el azeótropo o composición líquida cuasi-azeotrópica se somete a ebullición a diferentes presiones. Así pues, un azeótropo o una composición cuasi-azeotrópica puede definirse en términos de la relación que existe entre sus componentes o en términos de los intervalos de composición de los componentes o en términos de porcentajes en peso exactos de cada componente de la composición caracterizado por un punto de ebullición fijo a una presión especificada.

La presente invención proporciona una composición de cantidades eficaces de fluoruro de hidrógeno y HCFO-1232xf para formar una composición azeotrópica o cuasi-azeotrópica. Como se utiliza en esta memoria, cantidad eficaz significa una cantidad de cada componente que, cuando se combina con el otro componente, da como resultado la formación de un azeótropo o mezcla cuasi-azeotrópica. En ciertas realizaciones, las composiciones de inventiva son azeótropos binarios de únicamente fluoruro de hidrógeno con HCFO-1232xf.

En ciertas realizaciones, la composición de inventiva contiene desde aproximadamente 1 a aproximadamente 80 por ciento en peso de HF, desde aproximadamente 35 por ciento en peso a aproximadamente 70 por ciento en peso, o desde aproximadamente 58 por ciento en peso a aproximadamente 64 por ciento en peso basado en el peso total de la composición azeotrópica o cuasi-azeotrópica.

En otras realizaciones adicionales, la composición de inventiva contiene desde aproximadamente 20 a aproximadamente 99 por ciento en peso de HCFO-1232xf, desde aproximadamente 30 por ciento en peso a aproximadamente 65 por ciento en peso, o desde aproximadamente 36 por ciento en peso a aproximadamente 42 por ciento en peso basado en el peso de la composición azeotrópica o cuasi-azeotrópica.

La composición de la presente invención tiene un punto de ebullición de aproximadamente 0°C a aproximadamente 60°C a una presión de aproximadamente 62 kPa (9 psia) a aproximadamente 448 kPa (65 psia). En una realización, aquella tiene un punto de ebullición de aproximadamente 0°C a presión de aproximadamente 62 kPa (9 psia). En otra realización, aquella tiene un punto de ebullición de aproximadamente 25°C a una presión de aproximadamente 159 kPa (23 psia). En una realización adicional, la composición tiene un punto de ebullición de aproximadamente 60°C a una presión de aproximadamente 448 kPa (65 psia). Se encontró una composición azeotrópica o cuasi-azeotrópica que tenía aproximadamente 61 ± 3 por ciento en peso de HF y aproximadamente 39 ± 3 por ciento en peso de HCFO-1232xf a 24°C.

En otra realización de la invención, puede separarse 2,3-dicloro-3,3-difluoropropeno (HCFO-1232xf) de una mezcla que contiene 2,3-dicloro-3,3-difluoropropeno (HCFO-1232xf) y una impureza que puede, por ejemplo, resultar de los pasos de fabricación en la preparación de 2,3-dicloro-3,3-difluoropropeno (HCFO-1232xf). Esto se hace por adición de fluoruro de hidrógeno a la mezcla del 2,3-dicloro-3,3-difluoropropeno (HCFO-1232xf) y la impureza. Se añade fluoruro de hidrógeno a la mezcla en una cantidad suficiente para formar una composición azeotrópica del 2,3-dicloro-3,3-difluoropropeno (HCFO-1232xf) y el fluoruro de hidrógeno, y después de ello la composición azeotrópica se separa de la impureza, por ejemplo por destilación u otro medio de separación reconocido en la técnica. En una realización, la impureza propiamente dicha no forma una mezcla azeotrópica, 2,3-dicloro-3,3-difluoropropeno (HCFO-1232xf), fluoruro de hidrógeno o una mezcla de 2,3-dicloro-3,3-difluoropropeno (HCFO-1232xf) y fluoruro de hidrógeno. En otra realización, la impureza forma una mezcla azeotrópica con 2,3-dicloro-3,3-difluoropropeno (HCFO-1232xf), fluoruro de hidrógeno o una mezcla de 2,3-dicloro-3,3-difluoropropeno (HCFO-1232xf) y fluoruro de hidrógeno. Impurezas típicas de 2,3-dicloro-3,3-difluoropropeno (HCFO-1232xf) incluyen, pero sin carácter limitante, otros halocarbonos que pueden ser miscibles con 2,3-dicloro-3,3-difluoropropeno (HCFO-1232xf) tales como, pero sin carácter limitante, 1,1,1,2,3-pentacloropropano; 1,1,2,3-pentacloropropano; 2,3,3,3-tetrafluoropropeno; 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1333xf); 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano; 1,1,1,2,2-pentafluoropropano; o 1,2-dicloro-3,3,3-trifluoropropeno.

Los ejemplos no limitantes siguientes sirven para ilustrar la invención.

EJEMPLO 1

Se mezclaron 40 g de 2,3-dicloro-3,3-difluoropropeno (HCFO-1232xf) con 60 g de HF para formar una mezcla azeotrópica heterogénea. La presión de vapor de la mezcla a aproximadamente 25°C era aproximadamente 159 kPa (23 psia).

EJEMPLO 2

Se mezclaron composiciones binarias que contenían exclusivamente 2,3-dicloro-3,3-difluoropropeno (HCFO-1232xf) y HF para formar mezclas azeotrópicas heterogéneas de diferentes composiciones. Las presiones de vapor de las mezclas se midieron a aproximadamente 0, 25 y 60°C y se anotaron los resultados siguientes. La Tabla 1 muestra las medidas de presión de vapor de HCFO-1232xf y HF en función de la composición con porcentaje variable de HF a temperaturas constantes de aproximadamente 0, 25 y 60°C. Los datos demostraron también que HCFO-1232xf/HF es una mezcla heterogénea.

TABLA 1: P-T-X de HCFO-1232xf/HF

HF, por ciento en peso	Presión kPa (psia)		
	T = 0°C	T = 25°C	T = 60°C
0,00	10,82 (1,57)	33,62 (4,88)	110,17 (15,99)
9,67	57,12 (8,29)	150,62 (21,86)	437,45 (63,49)
14,33	60,49 (8,78)	155,65 (22,59)	442,06 (64,16)
25,69	62,63 (9,09)	158,75 (23,04)	445,85 (64,71)
32,22	62,63 (9,09)	158,5 (23,0)	445,44 (64,65)
38,96	62,7 (9,1)	158,5 (23,0)	446,06 (64,74)
44,69	62,7 (9,1)	159,37 (23,13)	445,30 (64,63)
64,01	63,46 (9,21)	159,43 (23,14)	447,64 (64,97)
75,93	62,0 (9,0)	156,82 (22,76)	447,30 (64,92)

88,88	56,57 (8,21)	148,76 (21,59)	428,21 (62,15)
95,95	54,29 (7,88)	136,56 (19,82)	387,42 (56,23)
100,0	47,33 (6,87)	122,78 (17,82)	361,24 (52,43)

5 Los datos muestran también que la mezcla es azeotrópica o cuasi-azeotrópica, dado que la presión de vapor de las mezclas de HCFO-1232xf y HF es mayor, para todas las proporciones de mezcla indicadas, que las presiones de vapor de HCFO-1232xf y HF aislados, es decir como se indica en las filas primera y última de la Tabla 1 cuando HF es 0,0 por ciento en peso y HCFO-1232xf es 100,0 por ciento en peso, así como cuando HCFO-1232xf es 0,0 por ciento en peso y HF es 100,0 por ciento en peso. Los datos de la Tabla 1 se muestran en forma gráfica en la Figura 1.

EJEMPLO 3

10 La composición azeotrópica o cuasi-azeotrópica de la mezcla HCFO-1232xf/HF se comprobó también por un experimento de Equilibrio Vapor-Líquido (VLE).

Se mezclaron 47,64 g de 2,3-dicloro-3,3-difluoropropeno (HCFO-1232xf) con 52,36 g de HF para formar una mezcla heterogénea (observación visual) a 24°C. Se tomaron muestras de la composición del vapor. El resultado demuestra que la composición azeotrópica es aproximadamente $60,6 \pm 2,0$ por ciento en peso de HF a 24°C.

REIVINDICACIONES

1. Una composición azeotrópica o cuasi-azeotrópica constituida esencialmente por fluoruro de hidrógeno y 2,3-dicloro-3,3-difluoropropeno.
- 5 2. La composición de la reivindicación 1, en donde se proporciona fluoruro de hidrógeno en una cantidad de 1 a 80 por ciento en peso y se proporciona 2,3-dicloro-3,3-difluoropropeno en una cantidad de 20 a 99 por ciento en peso.
3. La composición de la reivindicación 2, en donde el fluoruro de hidrógeno está presente en la cantidad de 35 a 70 por ciento en peso y 2,3-dicloro-3,3-difluoropropeno está presente en la cantidad de 30 a 65 por ciento en peso.
- 10 4. La composición de la reivindicación 1, en donde la composición tiene un punto de ebullición de 0°C a 60°C a una presión de 62 kPa (9 psia) a 448 kPa (65 psia).
5. La composición de la reivindicación 4, que tiene un punto de ebullición de aproximadamente 0°C a una presión de aproximadamente 62 kPa (9 psia), un punto de ebullición de aproximadamente 25°C a una presión de aproximadamente 159 kPa (23 psia), y/o un punto de ebullición de aproximadamente 60°C a una presión de aproximadamente 448 kPa (65 psia).
- 15 6. La composición de la reivindicación 2, que tiene 61 ± 3 por ciento en peso de fluoruro de hidrógeno y 39 ± 3 por ciento en peso de 2,3-dicloro-3,3-difluoropropeno a 24°C.
7. La composición de la reivindicación 1, constituida por 25,69 a 75,93 por ciento en peso de fluoruro de hidrógeno y 24,07 a 74,31 por ciento en peso de 2,3-dicloro-3,3-difluoropropeno a una temperatura de 0°C, 25°C o 60°C.
- 20 8. Un método de formación de una composición azeotrópica o cuasi-azeotrópica que comprende formar una mezcla constituida esencialmente por 1 a 80 por ciento en peso de fluoruro de hidrógeno y 20 a 99 por ciento en peso de 2,3-dicloro-3,3-difluoropropeno para formar con ello una composición azeotrópica o cuasi-azeotrópica que tiene un punto de ebullición de 0°C a 60°C a una presión de 62 kPa (9 psia) a 448 kPa (65 psia)
- 25 9. Un método para separar 2,3-dicloro-3,3-difluoropropeno de una mezcla que contiene 2,3-dicloro-3,3-difluoropropeno y al menos una impureza, que comprende añadir fluoruro de hidrógeno a la mezcla en una cantidad suficiente para formar una composición azeotrópica o cuasi-azeotrópica del 2,3-dicloro-3,3-difluoropropeno y el fluoruro de hidrógeno, y separar después de ello la composición azeotrópica de la impureza.
10. El proceso de la reivindicación 9, en donde la impureza comprende un halocarbono.
- 30 11. El método de la reivindicación 9, en donde la impureza se selecciona del grupo constituido por 1,1,2,3-tetracloropropeno, 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano, 1,1,1,2,2-pentafluoropropano, 1,2-dicloro-3,3,3-trifluoropropeno, y 1,1,1,2,3-pentacloropropano.

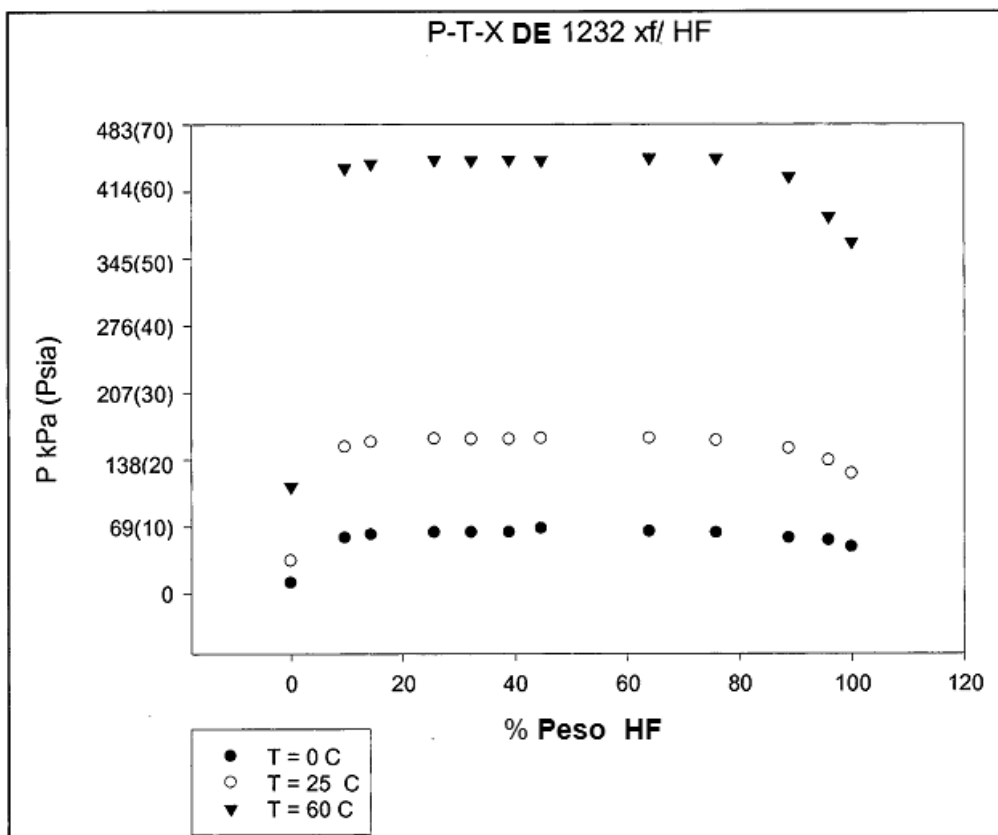


FIG. 1