

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 548 247**

51 Int. Cl.:

**C07C 19/01** (2006.01)

**C07C 17/25** (2006.01)

**C07C 17/386** (2006.01)

**C01B 7/19** (2006.01)

**B01D 3/36** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.10.2009 E 09824103 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.07.2015 EP 2344434**

54 Título: **Composiciones de tipo azeótropo de 1,1,2,3-tetracloropropeno y fluoruro de hidrógeno**

30 Prioridad:

**31.10.2008 US 110227 P**

**28.10.2009 US 607802**

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

**15.10.2015**

73 Titular/es:

**HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)**

**101 Columbia Road**

**Morristown, NJ 07960, US**

72 Inventor/es:

**TUNG, HSUEH S.;**

**PHAM, HANG T.;**

**SINGH, RAJIV R.;**

**MERKEL, DANIEL C. y**

**JOHNSON, ROBERT**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 548 247 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 azeótropo de 1,1,2,3-tetracloropropeno y fluoruro de hidrógeno.

**Referencia cruzada a solicitudes relacionadas.**

5 Esta solicitud reivindica el beneficio de prioridad de la Solicitud de Patente Provisional de EE.UU. Nº 61/110.227, presentada el 31 de octubre de 2.008.

**Antecedentes de la invención**

1. Campo de la invención:

La presente invención se refiere a composiciones de tipo azeótropo. Más en particular, la invención se refiere a composiciones de tipo azeótropo que comprenden una hidrofluoroolefina y fluoruro de hidrógeno.

10 2. Descripción de la técnica anterior:

Muchos azeótropos poseen propiedades que los hacen útiles como disolventes. Por ejemplo, los azeótropos presentan un punto de ebullición constante que evita la desviación del punto de ebullición durante el tratamiento y uso. Además, cuando se usa un azeótropo como disolvente, las propiedades del disolvente permanecen constantes debido a que la composición del disolvente no cambia durante la ebullición o el reflujo. Los azeótropos que se usan como disolventes también se pueden recuperar de manera adecuada por destilación. La patente de EE.UU. 20020143215 describe un procedimiento para la preparación de hidrofluorocarburos, usando mezclas de hidrocarburos halogenados clorados y/o fluorados y fluoruro de hidrógeno.

15 Sin embargo, la identificación de nuevas mezclas no de fraccionamiento, medioambientalmente seguras, que sean comercialmente útiles es complicada debido al hecho de que la formación de azeótropo no se puede predecir fácilmente. Por lo tanto, la industria busca continuamente nuevos azeótropos y mezclas de tipo azeótropo. Esta invención satisface estas necesidades entre otras.

**Sumario de la invención**

25 Se ha encontrado que una composición de tipo heteroazeótropo consiste esencialmente en 1,1,2,3-tetracloropropeno (TCP) y fluoruro de hidrógeno (HF). Esta composición de tipo azeótropo es útil como disolvente en diversas aplicaciones, tales como eliminación de oxidación superficial de metales. Por otra parte, esta composición de tipo azeótropo es útil como compuesto intermedio en la síntesis de ciertas hidrofluoroolefinas, tales como HFO-1234yf.

De acuerdo con esto, se proporciona una composición de tipo azeótropo que consiste esencialmente en 1,1,2,3-tetracloropropeno y fluoruro de hidrógeno.

30 En otro aspecto de la invención, se proporciona un método para formar una composición azeotrópica o de tipo azeótropo que comprende mezclar fluoruro de hidrógeno con 1,1,2,3-tetracloropropeno a una temperatura de desde aproximadamente 0°C a aproximadamente 60°C y a una presión de aproximadamente 48 kPa (7 psia) a aproximadamente 398 kPa (58 psia) para producir una mezcla de tipo azeótropo que consiste esencialmente en aproximadamente 1 a aproximadamente 95 por ciento en peso de fluoruro de hidrógeno y de aproximadamente 5 a aproximadamente 99 por ciento en peso de 1,1,2,3-tetracloropropeno.

En otro aspecto más de la invención, se proporciona un disolvente que comprende una composición de tipo azeótropo que consiste esencialmente en 1,1,2,3-tetracloropropeno y fluoruro de hidrógeno.

En otro aspecto de la invención, se proporciona una composición pulverizable que comprende una composición de tipo azeótropo que consiste esencialmente en 1,1,2,3-tetracloropropeno y fluoruro de hidrógeno.

40 Y en otro aspecto de la invención, se proporciona un método para eliminación de oxidación superficial de un sustrato que comprende poner en contacto una superficie oxidada de un sustrato de metal con un disolvente que comprende las nuevas composiciones de tipo azeótropo descritas en la presente memoria en condiciones eficaces para eliminar una cantidad de óxidos de metal de dicha superficie.

**Breve descripción de los dibujos**

45 La Figura 1 muestra una representación gráfica de las presiones de vapor de las mezclas formadas en el Ejemplo 2 cuando se miden a 0, 25 y 60 °C.

**Descripción detallada de las realizaciones preferidas de la invención.**

La presente invención proporciona composiciones que comprenden fluoruro de hidrógeno (HF) y 1,1,2,3-tetracloropropeno (TCP) en cantidades eficaces para formar una composición de tipo azeótropo, así como métodos que implican tales composiciones de tipo azeótropo. En algunas realizaciones preferidas, estas composiciones de tipo azeótropo son azeótropos binarios que consisten esencialmente en combinaciones de sólo fluoruro de hidrógeno con TCP.

Como se usa en la presente memoria, el término "de tipo azeótropo" se refiere a composiciones que son estrictamente azeótropas y/o que generalmente se comportan como mezclas azeótropas. Una mezcla azeótropa 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 azeótropa presentan ebullición constante o ebullición esencialmente constante y en general no se pueden separar de manera termodinámica durante un cambio de fase. La composición del vapor formado por ebullición o evaporación de una mezcla azeótropa es idéntica, o sustancialmente idéntica, a la composición del líquido original. Así, la concentración de los componentes en las fases líquido y vapor de composiciones de tipo azeótropo sólo cambian mínimamente, si lo hacen, a medida que la composición hierve o de otro modo se evapora. Por el contrario, hervir o evaporar mezclas no azeótropas cambia las concentraciones de los componentes en la fase líquida en un grado significativo.

Como se usa en la presente memoria, los términos "heteroazeótropo" y "azeótropo heterogéneo" significan una composición de tipo azeótropo que comprende una fase de vapor al mismo tiempo con dos fases líquidas.

Como se usa en la presente memoria, el término "que consiste esencialmente en", con respecto a los componentes de una composición de tipo azeótropo, significa que la composición contiene los componentes indicados en una relación de tipo azeótropo y puede contener componentes adicionales siempre que los componentes adicionales no formen nuevos sistemas de tipo azeótropo. Por ejemplo, las mezclas de tipo azeótropo que consisten esencialmente en dos compuestos son aquéllas que forman azeótropos binarios, que opcionalmente pueden incluir uno o más componentes adicionales, siempre que los componentes adicionales no hagan la mezcla no azeótropa y no formen un azeótropo con cualquiera o ambos de los compuestos (por ejemplo, no formen un azeótropo ternario).

El término "cantidades eficaces" como se usa en la presente memoria se refiere a la cantidad de cada componente que, en la combinación con el otro componente, da como resultado la formación de una composición de tipo azeótropo de la presente invención.

El término "forma dispensada" como se usa en la presente memoria se refiere a una forma física de un fluido como se extiende, distribuye y/o difunde por un área o a través de un volumen. Los ejemplos de formas dispensadas incluyen aerosoles y esprays.

En algunas realizaciones preferidas, la composición de tipo azeótropo contiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 95 por ciento en peso de HF y de aproximadamente 5 a aproximadamente 99 por ciento en peso de TCP, más preferiblemente de aproximadamente 5 por ciento en peso a aproximadamente 95 por ciento en peso de HF y de aproximadamente 5 por ciento en peso a aproximadamente 95 por ciento en peso de TCP, lo más preferiblemente de aproximadamente 55 por ciento en peso a aproximadamente 95 por ciento en peso de HF y de aproximadamente 5 por ciento en peso a aproximadamente 45 por ciento en peso de TCP.

La composición de la presente invención presenta preferiblemente un punto de ebullición de desde aproximadamente 0°C a aproximadamente 60°C a una presión de aproximadamente 48 kPa (7 psia) a aproximadamente 398 kPa (58 psia). Por ejemplo, una composición de tipo azeótropo preferida consiste esencialmente en aproximadamente 95 ± 2 por ciento en peso de HF y aproximadamente 9 ± 2 por ciento en peso de TCP y presenta un punto de ebullición normal de aproximadamente 23 °C.

Las composiciones de tipo azeótropo de la presente invención se pueden producir por combinación de cantidades eficaces de TCP y HF. Se puede adaptar cualquiera de una amplia variedad de métodos conocidos en la técnica para combinar dos o más componentes para formar una composición para uso en los métodos presentes. Por ejemplo, se pueden mezclar, incorporar o de otro modo combinar TCP y HF a mano y/o a máquina, como parte de una reacción y/o un procedimiento discontinuo o continuo o por combinaciones de dos o más de dichas etapas. A la luz de la descripción en la presente memoria, los expertos en la materia podrán preparar fácilmente composiciones de tipo azeótropo de acuerdo con la presente invención sin excesiva experimentación.

En otra realización de la invención, las composiciones de tipo azeótropo descritas en la presente memoria se pueden usar como disolvente, en particular un disolvente de limpieza. En algunas realizaciones, el disolvente se pone en contacto con una superficie oxidada de un sustrato de metal para retirar o reducir al menos una porción de la superficie oxidada. Tales disolventes se pueden aplicar al sustrato fijado como objetivo por cualquier medio conocido en la técnica, tal como inmersión, pulverización, limpieza y similares.

En algunas realizaciones preferidas, se proporciona una composición pulverizable que comprende las nuevas composiciones de tipo azeótropo descritas en la presente memoria. En algunas realizaciones, la composición pulverizable es un aerosol. En algunas la composición pulverizable comprende además otros componentes tales

como ingredientes inertes, disolventes conjuntos, propelentes, propelentes conjuntos y similares.

5 En algunas realizaciones, las nuevas composiciones de tipo azeótropo descritas en la presente memoria son compuestos intermedios útiles derivados durante la síntesis de ciertas hidrofluoroolefinas tales como 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf). Por ejemplo, en el caso de que se introduzcan TCP y HF en un reactor durante una reacción de síntesis de HFO-1234yf, al menos una porción de estos componentes forman un azeótropo que se puede recuperar con posterioridad de la corriente de producto de reacción asociada.

10 De acuerdo con esto, también se proporciona un método para fluorar un compuesto orgánico que comprende (a) proporcionar una composición de tipo azeótropo que consiste esencialmente en TCP y HF y (b) hacer reaccionar al menos una porción de dicho TCP en la fase vapor con un agente de fluoración para producir al menos un compuesto orgánico fluorado, preferiblemente una hidrofluoroolefina, más preferiblemente un tetrafluoropropeno e incluso más preferiblemente un 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.

### Ejemplos

La invención se ilustra además en el siguiente ejemplo que se destina a ser ilustrativo, pero no limitante de ningún modo.

15 Ejemplo 1.

Se mezclan aproximadamente 9 g de 1,1,2,3-tetracloropropeno (TCP) en 91 g de HF a aproximadamente 25°C y aproximadamente 100 kPa (14,6 psia). Se observó la formación de una composición de tipo azeótropo heterogénea.

Ejemplo 2.

20 Se mezclaron TCP y HF para formar mezclas azeótropas heterogéneas a diferentes composiciones. Las presiones de vapor de las mezclas se miden a aproximadamente 0, 25 y 60°C. Los resultados de estas mediciones se proporcionan en la Tabla 1.

Tabla 1. P-T-X de Sistema TCP/HF.

% en peso de HF	Presión [(Psia) x6,9 kPa]		
	T = 0 °C	T = 25 °C	T = 60 °C
0,00	0,0	0,1	0,24
8,70	6,71	17,64	51,81
14,58	7,48	18,57	51,95
19,59	8,16	19,34	52,10
24,14	8,75	19,93	53,75
28,55	8,94	20,17	54,63
35,25	9,19	20,61	55,02
42,09	9,19	20,61	55,74
47,61	9,19	20,61	55,94
52,18	9,38	21,00	56,28
55,06	9,96	21,63	57,25

(continúa)

% en peso de HF	Presión [(Psia) x6,9 kPa]		
	T = 0 °C	T = 25 °C	T = 60 °C
66,41	8,89	20,31	56,28
74,89	6,95	17,84	54,72
100,0	6,87	17,82	52,43

Los datos en la Tabla 1 demuestran que estas mezclas presentan características de tipo azeótropo puesto que las presiones de vapor de las mezclas de TCP y HF son superiores, a todas las proporciones de mezcla indicadas, que TCP y HF solos, es decir, como se indica en la primera y la última fila cuando HF es 0,0 % en peso y TCP está a 100,0 % en peso así como cuando TCP está a 0,0% en peso y HF está a 100,0% en peso.

Los datos de la Tabla 1 se representan gráficamente en las Figuras 1.

Ejemplo 3.

Este ejemplo demuestra las propiedades de tipo azeótropo de las mezclas TCP/HF vía Equilibrio Vapor-Líquido - Líquido (VLLE, por sus siglas en inglés).

- 10 Se mezclaron aproximadamente 14,4 g de 1,1,2,3-tetracloropropeno (TCP) con 15,7 g de HF para formar, en la observación visual, una mezcla heterogénea a 23°C. Se preparó una segunda mezcla de 53% en peso de TCP y 47% en peso de HF. Las composiciones del vapor de las dos mezclas se muestrearon a temperatura ambiente de 23°C. El resultado muestra que el porcentaje en peso de HF en el vapor de la mezcla 1 es 90,9 y el porcentaje en peso de HF en el vapor de la mezcla 2 es 91,5. De acuerdo con esto, se formó una composición de tipo azeótropo
- 15 con aproximadamente  $91 \pm 2$  % en peso de HF a 23°C.

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición que comprende una mezcla de tipo azeótropo que consiste esencialmente en 1,1,2,3-tetracloropropeno y fluoruro de hidrógeno.
- 5 2. La composición según la reivindicación 1, en la que dicha mezcla de tipo azeótropo consiste esencialmente en de aproximadamente 1 a aproximadamente 95 por ciento en peso de fluoruro de hidrógeno y de aproximadamente 5 a aproximadamente 99 por ciento en peso de 1,1,2,3-tetracloropropeno.
3. La composición según la reivindicación 1, en la que dicha mezcla de tipo azeótropo consiste esencialmente en de aproximadamente 5 a aproximadamente 95 por ciento en peso de fluoruro de hidrógeno y de aproximadamente 5 a aproximadamente 95 por ciento en peso de 1,1,2,3-tetracloropropeno.
- 10 4. La composición según la reivindicación 1, en la que dicha mezcla de tipo azeótropo consiste esencialmente en de aproximadamente 55 a aproximadamente 95 por ciento en peso de fluoruro de hidrógeno y aproximadamente 5 a aproximadamente 45 por ciento en peso de 1,1,2,3-tetracloropropeno.
5. La composición según la reivindicación 1, en la que dicha composición consiste esencialmente en dicha mezcla de tipo azeótropo.
- 15 6. La composición según la reivindicación 1, que comprende además al menos un componente seleccionado de: diluyente inerte, agente de limpieza, propelente, propelente conjunto y disolvente conjunto.
7. La composición según la reivindicación 6, que presenta al menos aproximadamente 50 por ciento en peso de dicha mezcla de tipo azeótropo.
8. Una composición pulverizable que comprende la composición según las reivindicaciones 1 a 7.
- 20 9. Un método para fluorar un compuesto orgánico que comprende: a. proporcionar una composición de tipo azeótropo que consiste esencialmente en 1,1,2,3- tetracloropropeno y fluoruro de hidrógeno y b. hacer reaccionar al menos una porción de dicho 1,1,2,3-tetracloropropeno en la fase vapor con un agente de fluoración para producir al menos un compuesto orgánico fluorado.

FIGURA 1

P-T-X DE SISTEMA TCP/HF

