

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 641 620**

51 Int. Cl.:

C07C 17/386 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

C09K 3/30 (2006.01)

C09K 5/04 (2006.01)

C08J 9/12 (2006.01)

C08J 9/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.01.2012 PCT/US2012/021494**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.07.2012 WO12099844**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.01.2012 E 12736424 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.08.2017 EP 2665793**

54 Título: **Composiciones similares a azeótropo de trans-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y agua**

30 Prioridad:

19.01.2011 US 201113009198

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

10.11.2017

73 Titular/es:

**HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)
115 Tabor Road
Morris Plains, NJ 07950, US**

72 Inventor/es:

**HULSE, RYAN;
PHAM, HANG T. y
SINGH, RAJIV RATNA**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 641 620 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 similares a azeótropo de trans-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y agua

Campo de la invención

5 La presente invención pertenece a composiciones azeotrópicas y similares a azeótropo de trans-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno (1336mzzm o HFO-1336mzz(E)) y agua.

Antecedentes de la invención

10 Tradicionalmente, se han usado clorofluorocarbonos (los CFC) como triclorofluorometano y diclorodifluorometano como refrigerantes, agentes formadores de burbujas y diluyentes para esterilización gaseosa. En los últimos años, ha habido una preocupación universal acerca de que los clorofluorocarbonos halogenados podían ser perjudiciales para la capa de ozono terrestre. Por lo tanto, son deseables alternativas estratosféricamente seguras a estos materiales. En el momento presente se hace un esfuerzo a nivel mundial por usar hidrocarburos sustituidos con flúor que contengan menos sustituyentes de cloro o ninguno. La producción de los HFC, es decir, compuestos que contienen solo carbono, hidrógeno y flúor, ha sido el objeto de interés para proporcionar productos medioambientalmente deseables que puedan proporcionar un sustituto para los CFC. Se sabe en la técnica que dichos compuestos se producen haciendo reaccionar fluoruro de hidrógeno con varios compuestos de hidrocliclorocarbonos. Mientras se considera que los HFC son mucho más ventajosos medioambientalmente que los hidrocliclorofluorocarbonos (los HCFC) o los clorofluorocarbonos (los CFC) debido a que no reducen el ozono, los datos recientes indican que pueden contribuir también al calentamiento global y al efecto invernadero. De acuerdo con esto, también se están explorando alternativas a los HFC, los HCFC y los CFC.

20 Se han propuesto hidrofluoroolefinas ("las HFO") como posibles sustitutos. Se sabe, en general, que las HFO se usan mejor como un fluido de único componente o mezcla azeotrópica, ninguno de los cuales se fracciona en la ebullición y evaporación. La identificación de dichas composiciones es difícil debido, al menos en parte, a la relativa imprevisibilidad de la formación de azeótropo. Por lo tanto, la industria está continuamente buscando nuevas mezclas a base de HFO que sean sustitutos aceptables y medioambientalmente seguros para los CFC, los HCFC y los HFC. Esta invención satisface estas necesidades entre otras.

25 La patente de EE. UU. 5.516.951 describe un procedimiento para preparar 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno (HFO-1336mzz), en el que se obtiene tanto el isómero cis como el tras.

Sumario de la invención y descripción adicional

30 La invención proporciona una composición azeotrópica o similar a azeótropo de trans-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno (HFO-1336mzz(E)) y agua como se define en la reivindicación 1. Las composiciones de la invención inmediata proporcionan sustitutos medioambientalmente deseables para los CFC, los HFC y los HCFC, usados en la actualidad, puesto que el HFO-1336mzz(E) y el agua presentan de poco a ningún potencial de reducción del ozono. Adicionalmente, una composición que contiene dicho azeótropo presenta características que la hacen mejor que los sustitutos de los CFC, los HFC y los HCFC, así como HFO-1336mzz(E) o agua solos.

35 La invención proporciona una composición y un método para formar una composición azeotrópica o similar a azeótropo que comprende una mezcla de más de 0 a 50 por ciento en peso de agua y 50 a menos de 100 por cien en peso de HFO-1336mzz(E), en la que el azeótropo resultante presenta un punto de ebullición de $7,0^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ a una presión de 100 kPa (14,5 psia) \pm 14 kPa (2 psia).

40 La invención inmediata también se refiere a un método para eliminar HFO-1336mzz(E) de una mezcla que contiene HFO-1336mzz(E) y al menos una impureza por adición de agua a la mezcla en una cantidad suficiente para formar una composición azeotrópica de acuerdo con los porcentajes en peso anteriores. Este azeótropo se separa después de las impurezas por destilación. Las impurezas pueden incluir un hidrocarburo halogenado o fluoruro de hidrógeno, que puede ser miscible o no con HFO-1336mzz(E). Los ejemplos de los hidrocarburos halogenados incluyen, pero no se limitan a, 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y cis-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno. En más realizaciones, las impurezas pueden formar también, o no, una mezcla azeotrópica con HFO-1336mzz(E), agua o una mezcla de HFO-1336mzz(E) y agua.

45 La descripción inmediata también se refiere a un método para HFO-1336mzz(E) de una mezcla azeotrópica HFO-1336mzz(E) y agua, por separación de HFO-1336mzz(E) del agua. Los métodos de separación pueden incluir cualquiera o una combinación de métodos conocidos en la técnica o expuestos de otro modo en la presente memoria. Por ejemplo, puede separarse HFO-1336mzz(E) usando una separación de fase líquida-líquida. En realizaciones alternativas, puede separarse HFO-1336mzz(E) usando un medio de secado (por ejemplo, un tamiz molecular, sílice, alúmina o similar). Serán evidentes para un experto en la materia realizaciones y ventajas adicionales de la invención inmediata y la descripción adicional, basándose en la descripción proporciona en la presente memoria.

55

Descripción detallada de la invención y descripción adicional

En un primer aspecto de la invención inmediata, se proporciona una composición azeotrópica o similar a azeótropo de HFO-1336mzz(E) y agua como se define en la reivindicación 1. Esta composición proporciona sustitutos medioambientalmente deseables para los CFC, los HFC y los HCFC, usados en la actualidad, puesto que el HFO-1336mzz(E) y el agua presentan de poco a ningún potencial de reducción del ozono. Adicionalmente, una composición que contiene dicho azeótropo presenta características que la hacen mejor que los sustitutos de CFC, HFC y HCFC, así como HFO-1336mzz(E) o agua solos. En un segundo aspecto de la invención inmediata, se usa el azeótropo o la composición similar a azeótropo de HFO-1336mzz(E) y agua para aislar una forma purificada de HFO-1336mzz(E) en un método como se define en la reivindicación 4.

Para los fines de esta invención, las mezclas azeotrópicas o similares a azeótropo de HFO-1336mzz(E) y agua, incluyen las composiciones o mezclas que se comportan como azeótropos. El estado termodinámico de un fluido se define por su presión, temperatura, composición del líquido y composición del vapor. Para una verdadera composición azeotrópica, la composición del líquido y la fase vapor son esencialmente iguales en un intervalo de temperatura y presión determinado. En términos prácticos, esto significa que los componentes no pueden separarse durante un cambio de fase. Para el fin de esta invención, un azeótropo es una mezcla líquida que presenta un punto de ebullición máximo o mínimo con respecto a los puntos de ebullición de las composiciones de la mezcla circundantes. Un azeótropo o una composición similar a azeótropo es una mezcla de dos o más componentes diferentes que, cuando están en forma líquida a una presión determinada, hierven a una temperatura sustancialmente constante, temperatura que puede ser mayor o menor que las temperaturas de ebullición de los componentes y que proporcionarán una composición del vapor esencialmente idéntica a la composición del líquido que experimenta ebullición. Una composición similar a azeótropo se comporta como un azeótropo, es decir, presenta características de ebullición constante o una tendencia a no fraccionarse en la 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. Por lo tanto, durante la ebullición o evaporación, la composición del líquido, si cambia algo, cambia solo en una extensión mínima o insignificante. Esto es al contrario que con composiciones no similares a azeótropo en las que, durante la ebullición o evaporación, la composición del líquido cambia en un grado sustancial. De acuerdo con esto, las características esenciales de un azeótropo o una composición similar a azeótropo son que, a una determinada presión, se fija el punto de ebullición de la composición líquida y que la composición del vapor por encima de la composición de ebullición es esencialmente la de la composición del líquido que hierve, es decir, esencialmente no tiene lugar fraccionamiento 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 se somete a ebullición a diferentes presiones el azeótropo o la composición líquida similar a azeótropo. Así, un azeótropo o una composición similar a azeótropo 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 caracterizada por un punto de ebullición fijado a una presión especificada.

De acuerdo con esto, la invención proporciona cantidades eficaces de composiciones similares a azeótropo de HFO-1336mzz(E) y agua. Como se usa en la presente memoria, "cantidades eficaces" significa una cantidad de cada componente que, combinado con el otro componente, da como resultado la formación de una composición similar a azeótropo. Más específicamente, la mezcla azeotrópica contiene más de 0 a aproximadamente 50 por ciento de agua y 50 a menos de 100 por cien de HFO-1336mzz(E) basado en el peso de la composición azeotrópica o similar a azeótropo. La mezcla azeotrópica de la presente invención presenta un punto de ebullición de $7,0^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ a una presión de 100 kPa (14,5 psia) ± 14 kPa (2 psia).

En una primera realización, los métodos de la invención inmediata incluyen las etapas para generar el azeótropo HFO-1336mzz(E) y HFO-1336mzz(E)/agua y para aislar el azeótropo de las impurezas. Los métodos inmediatos también incluyen etapas para purificar HFO-1336mzz(E) de la mezcla azeotrópica, que se expone con mayor detalle a continuación. Este azeótropo purificado satisface la necesidad en la técnica de mezclas de HFO que no presenten potencial de reducción del ozono y sean contribuyentes insignificantes al calentamiento global y al efecto invernadero y no sean inflamables. Dicha mezcla puede utilizarse en un amplio intervalo de usos tales como, pero no limitado a, refrigerantes, agentes formadores de burbujas, propelentes y diluyentes para esterilización gaseosa. El azeótropo puede proporcionarse en combinación con otros aditivos o ingredientes útiles para estos fines.

En una segunda realización, también puede ser deseable separar partes de los componentes del azeótropo HFO-1336mzz(E) y agua para un HFO-1336mzz(E) de forma purificada. Los métodos de separación pueden incluir cualquier método conocido, en general, en la técnica. En una realización, por ejemplo, el agua en exceso puede ser retirada del HFO-1336mzz(E) por separación de fases líquida-líquida. Puede retirarse después el agua restante del HFO-1336mzz(E) por destilación y/o un medio de secado (por ejemplo, tamices moleculares, sílice, alúmina y similares). Puede usarse HFO-1336mzz(E) purificado como un producto final (es decir, como un refrigerante, agente formador de burbujas, propelente, diluyentes para esterilización gaseosa o similares) o puede tratarse además para la producción de los HFO alternativos o compuestos similares. Los siguientes ejemplos no limitantes sirven para ilustrar la invención.

Ejemplos

Ejemplo 1

- 5 Se cargó inicialmente un recipiente de vidrio aislado por vacío provisto de condensador refrigerado con nieve carbónica con HFO-1336mzz(E). Se añadió después agua gradualmente y se registró la temperatura de la mezcla. La temperatura de la mezcla alcanzó valores mínimos y después se niveló, que indica la formación de un azeótropo heterogéneo. La presión ambiental durante las mediciones fue 100 kPa (14,5 psia).

Las temperaturas medidas se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

Mediciones del ebulómetro de HFO-1336mzz(E) y agua a 100 kPa (14,5 psi)	
Agua, % en peso	Temp., °C
0,0	7,1
0,5	7,0
2,5	7,0
6,3	7,0
9,9	7,0
16,2	7,0
21,7	7,0
26,5	7,0
30,7	7,0
34,5	7,0
38,3	7,0
41,7	7,0
44,7	7,0

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición azeotrópica o similar a azeótropo que consta esencialmente de más de 0 a 50 por ciento en peso de agua y de 50 a menos de 100 por cien en peso de trans-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno (HFO-1336mzz(E)), composición que presenta un punto de ebullición de $7,0^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ a una presión de 100 kPa (14,5 psia) ± 14 kPa (2 psia).
2. La composición según la reivindicación 1, que consiste en agua y HFO-1336mzz(E).
3. Un método para formar una composición azeotrópica o similar a azeótropo que comprende formar una mezcla que consiste esencialmente en de 0 a 50 por ciento en peso de agua y de 50 a menos de 100 por cien en peso de trans-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno (HFO-1336mzz(E)), composición que presenta un punto de ebullición de $7,0^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ a una presión de 100 kPa (14,5 psia) ± 14 kPa (2 psia).
- 10 4. Un método para eliminar trans-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno (HFO-1336mzz(E)), de una mezcla que contiene HFO-1336mzz(E) y al menos una impureza, que comprende añadir agua a la mezcla en una cantidad suficiente para formar una composición azeotrópica del HFO-1336mzz(E) y el agua y separar la composición azeotrópica de la impureza por destilación.
- 15 5. El método según la reivindicación 4, en el que la impureza no forma una mezcla azeotrópica con HFO-1336mzz(E), agua o una mezcla de HFO-1336mzz(E) y agua.
6. El método según la reivindicación 4, en el que la impureza comprende un hidrocarburo halogenado.