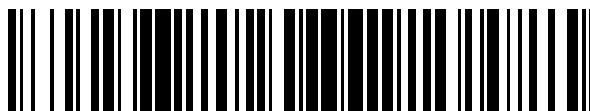


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 649 998**

51 Int. Cl.:

C01B 7/19 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

C07C 21/10 (2006.01)

C07C 19/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.02.2012 PCT/US2012/025908**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.09.2012 WO12121876**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.02.2012 E 12754545 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.11.2017 EP 2678269**

54 Título: **Composiciones azeotrópicas o de tipo azeótropo útiles para la producción de haloolefinas**

30 Prioridad:

23.02.2011 US 201161445776 P
23.01.2012 US 201213355965

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.01.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

HULSE, RYAN;
PHAM, HANG T.;
TUNG, HSUEH SUNG;
POKROVSKI, KONSTANTIN A. y
MERKEL, DANIEL C.

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 649 998 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 azeótropo útiles para la producción de haloolefinas

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a composiciones azeotrópicas o de tipo azeótropo ternarias y binarias a que son útiles en la producción de haloolefinas.

10 Antecedentes de la invención

Los fluidos a base de fluorocarbono, que incluyen clorofluorocarbonos ("CFC") o hidroclorofluorocarbonos ("HCFC"), tienen propiedades que son deseables en refrigerantes industriales, agentes de soplado, medios de transferencia de calor, disolventes, dieléctricos gaseosos y otras aplicaciones. Para su uso en estas aplicaciones, así como en los usos en la producción de halocarbonos, son particularmente deseables fluidos de un único componente o mezclas de tipo azeótropo, es decir, aquellas que sustancialmente no se fraccionan durante la ebullición y la evaporación.

Desafortunadamente, los problemas ambientales sospechados, como el calentamiento global y el agotamiento de la capa de ozono, se han atribuido al uso de algunos de estos fluidos, lo que limita su uso actual. Las hidrofluoroolefinas ("HFO") se han propuesto como posibles sustitutos de dichos CFC, HCFC y HFC. Sin embargo, la identificación de nuevas mezclas no fraccionadoras, ambientalmente seguras, que comprendan HFO es complicada, debido al hecho de que la formación de azeótropos no se puede predecir fácilmente. Por lo tanto, la industria busca continuamente nuevas mezclas basadas en HFO que sean sustitutos aceptables y ambientalmente más seguros para los CFC, HCFC y HFC, que se puedan usar para la producción de HFO o en una o una combinación de las aplicaciones anteriores.

Esta invención satisface estas necesidades, entre otras.

El documento US 2010/0187088 describe un método para separar 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb) a partir de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFC-1233xf).

El documento EP 2098499 describe composiciones azeotrópicas y de tipo azeótropo de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf) y fluoruro de hidrógeno (HF) como productos intermedios en la producción de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf).

35 Sumario de la invención

La presente invención se refiere a composiciones azeotrópicas ternarias y binarias y de tipo azeótropo, que son útiles en la producción de haloolefinas. En un aspecto, las composiciones ternarias azeotrópicas o de tipo azeótropo consisten esencialmente en fluoruro de hidrógeno (HF), 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf), y un tercer componente seleccionado entre cualquiera de 1,1,2,3-tetracloropropeno o 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (HFC-245cb). Las composiciones azeotrópicas o de tipo azeótropo binarias consisten esencialmente en 2,3,3,3-tetracloropropeno y fluoruro de hidrógeno. Aunque no se limita a esto, se puede usar uno o una combinación de estos azeótropos para separar componentes de la corriente de producto de reacción durante la producción de HCFO-1233xf o de una corriente de reacción intermedia durante la producción de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf).

En realizaciones en las que la composición azeotrópica o de tipo azeótropo incluye fluoruro de hidrógeno, 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y 1,1,2,3-tetracloropropeno, se puede proporcionar fluoruro de hidrógeno en una cantidad de aproximadamente el 3 a aproximadamente el 28 por ciento en peso; se puede proporcionar 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno en una cantidad de aproximadamente el 68 a aproximadamente el 93 por ciento en peso; y se puede proporcionar 1,1,2,3-tetracloropropeno en una cantidad de aproximadamente el 2,5 a aproximadamente el 4,3 por ciento en peso. En realizaciones adicionales, el fluoruro de hidrógeno está presente en una cantidad de aproximadamente el 5,9 a aproximadamente el 25 por ciento en peso; el 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno está presente en una cantidad de aproximadamente el 72 a aproximadamente el 90,3 por ciento en peso, y el 1,1,2,3-tetracloropropeno está presente en una cantidad de aproximadamente el 3,0 a aproximadamente el 3,8 por ciento en peso. Tiene un punto de ebullición entre aproximadamente 0 y aproximadamente 61 °C a una presión entre aproximadamente 103 kPa (15 psia) y aproximadamente 758 kPa (110 psia). En realizaciones adicionales, tiene un punto de ebullición de aproximadamente 0 °C a una presión de aproximadamente 111,7 kPa (16,2 psia); un punto de ebullición de aproximadamente 24,9 °C a una presión de aproximadamente 275,1 kPa (39,9 psia); y/o un punto de ebullición de aproximadamente 59,8 °C a una presión de aproximadamente 756,4 kPa (109,7 psia).

En realizaciones en las que la composición azeotrópica o de tipo azeótropo incluye fluoruro de hidrógeno, 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y 1,1,1,2,2-pentafluoropropano, se puede proporcionar fluoruro de hidrógeno en una cantidad de aproximadamente el 3,0 a aproximadamente el 22,0 por ciento en peso; se puede proporcionar 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno en una cantidad de aproximadamente el 65,0 a aproximadamente el 83,5 por ciento en peso; y se

5 puede proporcionar 1,1,1,2,2-pentafluoropropano en una cantidad de aproximadamente el 11,1 a aproximadamente el 15,5 por ciento en peso. En realizaciones adicionales, se puede proporcionar fluoruro de hidrógeno en una cantidad de aproximadamente el 4,5 a aproximadamente el 20,5 por ciento en peso; se puede proporcionar 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno en una cantidad de aproximadamente el 67,4 a aproximadamente el 81 por ciento en peso; y se puede proporcionar 1,1,1,2,2-pentafluoropropano en una cantidad de aproximadamente el 12,1 a aproximadamente el 14,5 por ciento en peso. Tiene un punto de ebullición entre aproximadamente 0 y aproximadamente 61 °C a una presión entre aproximadamente 103 kPa (15 psia) y aproximadamente 758 kPa (110 psia). En realizaciones adicionales, tiene un punto de ebullición de aproximadamente 0 °C a una presión de aproximadamente 124,1 kPa (18,0 psia), un punto de ebullición de aproximadamente 24,9 °C a una presión de aproximadamente 308,9 kPa (44.8 psia) y un punto de ebullición de aproximadamente 59,7 °C a una presión de aproximadamente 827,4 kPa (120,0 psia).

15 En realizaciones en las que la composición azeotrópica o de tipo azeótropo incluye 2,3,3,3-tetracloropropeno y fluoruro de hidrógeno, el 2,3,3,3-tetracloropropeno se puede proporcionar en una cantidad entre aproximadamente el 3 y aproximadamente el 7 % en peso y el fluoruro de hidrógeno en una cantidad entre aproximadamente el 93 y aproximadamente el 97 % en peso. En realizaciones adicionales, esta composición azeotrópica o de tipo azeótropo binaria se forma a partir de aproximadamente el 5 % en peso de 2,3,3,3-tetracloropropeno y aproximadamente el 95 % en peso de fluoruro de hidrógeno y tiene un punto de ebullición de aproximadamente 25 °C a una presión de aproximadamente 124 kPa (18 psia).

20 Los azeótropos ternarios de la presente invención se pueden formar mezclando cantidades efectivas de fluoruro de hidrógeno, 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y 1,1,2,3-tetracloropropeno o 1,1,1,2, 2-pentafluoropropano, usando los métodos definidos en la presente memoria, y la composición azeotrópica o de tipo azeótropo binaria mezclando cantidades eficaces de 2,3,3,3-tetracloropropeno y fluoruro de hidrógeno, usando los métodos definidos en este documento.

30 Las composiciones azeotrópicas y de tipo azeótropo de la presente invención se pueden usar en métodos para eliminar 1,1,2,3-tetracloropropeno, 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, 1,1,1,2,2-pentafluoropropano y/o 2,3,3,3-tetracloropropeno de una mezcla que contiene 1,1,2,3-tetracloropropeno, 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, 1,1,1,2,2-pentafluoropropano y/o 2,3,3,3-tetracloropropeno y al menos otro componente. El método incluye añadir fluoruro de hidrógeno a la mezcla en una cantidad suficiente para formar cualquiera de las composiciones de azeótropos o de tipo azeótropo ternarios o el azeótropo binario descrito en este documento. Una vez formada, la composición o composiciones azeotrópicas o de tipo azeótropo se separan del al menos otro componente usando técnicas de separación convencionales, tales como destilación. Los otros componentes de la mezcla pueden formar o no una mezcla azeotrópica o de tipo azeótropo con cualquiera de 1,1,2,3-tetracloropropeno, 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, 1,1,1,2,2-pentafluoropropano, 2,3,3,3-tetracloropropeno o combinaciones de los mismos. En ciertos aspectos, el al menos otro componente comprende un halocarbono, que puede ser un subproducto, reactivo de partida o intermedio en el proceso para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf). Dichos halocarbonos se pueden seleccionar del grupo que consiste en 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropeno; 1,1,1,2,3-pentacloropropeno; 2,3,3,3-tetrafluoropropeno; 2,3-dicloro-3,3-difluoropropeno (HCF0-1232xf); 1,2-dicloro-3,3,3-trifluoropropeno; 2,3,3-tricloro-3-fluoropropeno (HCFO-1231xf); 3,3,3-trifluoropropeno y combinaciones de los mismos.

45 La presente invención también se refiere a un método para producir 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno mediante, primero, la reacción de un material de partida que comprende al menos un hidroclocarbono (por ejemplo, 1,1,2,3-tetracloropropeno y/o 2,3,3,3-tetracloropropeno) y/o un hidrocloclofluorocarbono con un agente de fluoración para producir un producto de reacción que comprende 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, fluoruro de hidrógeno y 1,1,2,3-tetracloropropeno y/o 1,1,1,2,2-pentafluoropropano. El producto de reacción a continuación se destila para producir un destilado que comprende una o ambas de las composiciones ternarias de tipo azeótropo descritas en este documento. El destilado a continuación se pone en contacto con una o más sustancias para separar al menos una porción de dicha composición ternaria de tipo azeótropo de dicho destilado, es decir, 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, fluoruro de hidrógeno y se separan 1,1,2,3-tetracloropropeno o 1,1,1,2,2-pentafluoropropano en una cantidad suficiente para romper dicha composición ternaria de tipo azeótropo. En ciertos aspectos, estas etapas de contacto incluyen poner en contacto dicho destilado con ácido sulfúrico, una solución cáustica o un sistema acuoso y posteriormente eliminar al menos una porción de dicho fluoruro de hidrógeno de dicho destilado para producir un destilado purificado que comprende dicho 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y 1,1,2,3-tetracloropropeno o 1,1,1,2,2-pentafluoropropano. El destilado purificado a continuación se pone en contacto con un medio de extracción que tiene una afinidad selectiva por el 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno en relación con el 1,1,2,3-tetracloropropeno o el 1,1,1,2,2-pentafluoropropano y posteriormente separando dicho 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno de dicho 1,1,2,3-tetracloropropeno o 1,1,1,2,2-pentafluoropropano.

60 En realizaciones adicionales, la presente invención se refiere a métodos para fluorar un compuesto orgánico proporcionando una composición de tipo azeótropo de 1,1,2,3-tetracloropropeno, 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y fluoruro de hidrógeno; y hacer reaccionar al menos una porción de dicho 1,1,2,3-tetracloropropeno en la fase de vapor con un agente de fluoración para producir al menos un compuesto orgánico fluorado. Como alternativa, dichos métodos pueden incluir proporcionar una composición de tipo azeótropo que consiste esencialmente en 2,3,3,3-tetracloropropeno y fluoruro de hidrógeno; y hacer reaccionar al menos una porción de dicho 2,3,3,3-

tetracloropropeno en la fase de vapor con un agente de fluoración para producir al menos un compuesto orgánico fluorado.

Los métodos de la presente invención también pueden incluir reducir el punto de ebullición de un hidrocloropropeno mezclando cantidades efectivas de 1,1,2,3-tetracloropropeno, 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y fluoruro de hidrógeno para formar un azeótropo o mezcla de tipo azeótropo de 1,1,2,3-tetracloropropeno, 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y fluoruro de hidrógeno. Como alternativa, dichos métodos incluyen mezclar cantidades efectivas de 2,3,3,3-tetracloropropeno y fluoruro de hidrógeno para formar una mezcla azeotrópica de 2,3,3,3-tetracloropropeno y fluoruro de hidrógeno.

Las realizaciones y ventajas adicionales para la presente invención serán fácilmente evidentes para los expertos en la técnica en base a la descripción proporcionada en este documento.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a azeótropos ternarios y binarios y a composiciones de tipo azeótropo. En ciertos aspectos, las composiciones azeotrópicas y de tipo azeótropo ternarias incluyen 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (1233xf), fluoruro de hidrógeno (HF) y 1,1,2,3-tetracloropropeno (TCP) o 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (HFC-245cb).

Las composiciones azeotrópicas y de tipo azeótropo binarias incluyen 2,3,3,3-tetracloropropeno y HF. Aunque no se limita a esto, se puede usar uno o una combinación de estos azeótropos para separar componentes de una corriente de reacción durante la producción de una haloolefina, tal como HCFO-1233xf o 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf).

Como se usa en el presente documento, el término "de tipo azeótropo" se refiere a composiciones que son estrictamente azeotrópicas o que generalmente se comportan como mezclas azeotrópicas. 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 son de punto de ebullición constante o de punto de ebullición esencialmente constante y, en general, no pueden separarse termodinámicamente durante un cambio de fase. La composición de vapor formada por ebullición o evaporación de una mezcla azeotrópica es idéntica, o sustancialmente idéntica, a la composición líquida original.

Por lo tanto, la concentración de los componentes en las fases líquida y de vapor de las composiciones de tipo azeótropo solo cambia mínimamente, si es que lo hace, a medida que la composición hierve o se evapora de otro modo. Por el contrario, las mezclas no azeotrópicas en ebullición o evaporación cambian las concentraciones de los componentes en la fase líquida en un grado significativo.

Como se usa en el presente documento, 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 azeotrópico que consisten esencialmente en tres compuestos son aquellas que forman azeótropos ternarios y las que consisten en dos compuestos son aquellas que forman azeótropos binarios, que opcionalmente pueden incluir uno o más componentes adicionales, siempre que los componentes adicionales no hagan la mezcla no azeotrópica y no formen un azeótropo con ninguno de los compuestos que forman el azeótropo.

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

Composiciones azeotrópicas o de tipo azeótropo ternarias de HCFO-1233xf, TCP y HF

En una realización, la presente invención proporciona 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf), 1,1,2,3-tetracloropropeno (TCP) y fluoruro de hidrógeno en cantidades efectivas para formar una composición azeotrópica o de tipo azeótropo. Las composiciones de la invención preferentemente son azeótropos ternarios que consisten esencialmente en combinaciones de solo HCFO-1233xf, TCP y fluoruro de hidrógeno (HF).

En ciertas realizaciones de lo anterior, se forma la composición azeotrópica o de tipo azeótropo ternaria de HCFO-1233xf, TCP y HF cuando 1233xf está presente en una cantidad de aproximadamente el 68 a aproximadamente el 93 por ciento en peso; el TCP está presente en una cantidad de aproximadamente el 2,5 a aproximadamente el 4,3 por ciento en peso; y el HF está presente en una cantidad de aproximadamente el 3 a aproximadamente el 28 por ciento en peso. En realizaciones adicionales, dicha composición azeotrópica o de tipo azeótropo ternaria se forma cuando el 1233xf está presente en una cantidad de aproximadamente el 72 a aproximadamente el 90,3 por ciento en peso; el TCP está presente en una cantidad de aproximadamente el 3 a aproximadamente el 3,8 por ciento en peso; y el HF está presente en una cantidad de aproximadamente el 5,9 a aproximadamente el 25 por ciento en peso.

La composición azeotrópica o de tipo azeótropo ternaria de HCFO-1233xf, TCP y HF tiene un punto de ebullición entre aproximadamente 0 y aproximadamente 61 °C y una presión entre aproximadamente 103 kPa (15 psia) y aproximadamente 758 kPa (110 psia). En ciertos aspectos, tiene un punto de ebullición de aproximadamente 0 °C a una presión de aproximadamente 111,7 kPa (16,2 psia); un punto de ebullición de aproximadamente 24,9 °C a una presión de aproximadamente 275,1 kPa (39,9 psia); y/o un punto de ebullición de aproximadamente 59,8 °C a una presión de aproximadamente 756,4 kPa (109,7 psia).

Esta composición azeotrópica o de tipo azeótropo se puede formar durante el proceso para producir 1233xf haciendo reaccionar HF con uno o una combinación de reactivos de partida conocidos para ese proceso, y como se analiza con mayor detalle a continuación. La composición azeotrópica o de tipo azeótropo de la presente invención también se puede formar mezclando HCFO-1233xf, TCP y fluoruro de hidrógeno (HF) en cantidades efectivas para producir la composición azeotrópica o de tipo azeótropo. Con este fin, cada uno de estos componentes se puede comprar en el mercado y/o se puede producir mediante métodos conocidos en la técnica, tales como los descritos en este documento. Se puede adaptar cualquiera de una amplia variedad de métodos conocidos en la técnica para combinar tres o más componentes para formar una composición para su uso en los presentes métodos para producir una composición de tipo azeótropo. Por ejemplo, el 1233xf, el TCP y el fluoruro de hidrógeno (HF), se pueden mezclar o poner en contacto de otro modo manualmente y/o a máquina, como parte de un proceso y/o reacción continua o discontinua, o mediante combinaciones de dos o más de dichas etapas. En vista de la descripción en este documento, los expertos en la materia podrán preparar fácilmente composiciones de tipo azeótropo de acuerdo con la presente invención sin experimentación indebida.

Composiciones azeotrópicas o de tipo azeótropo ternarias de HCFO-1233xf, HFC-245cb y HF

En otra realización, la presente invención proporciona 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf), 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (HFC-245cb) y fluoruro de hidrógeno en cantidades efectivas para formar una composición azeotrópica o de tipo azeótropo. Las composiciones de la invención preferentemente son azeótropos ternarios que consisten esencialmente en combinaciones de solo HCFO-1233xf, HFC-245cb y fluoruro de hidrógeno (HF).

En ciertas realizaciones de lo anterior, se forma la composición azeotrópica o de tipo azeótropo ternaria de HCFO-1233xf, HFC-245cb y HF cuando el HCFO-1233xf está presente en una cantidad de aproximadamente el 65 a aproximadamente el 83,5 por ciento en peso; el HFC-245cb está presente en una cantidad de aproximadamente el 11,1 a aproximadamente el 15,5 por ciento en peso; y el HF está presente en una cantidad de aproximadamente el 3 a aproximadamente el 22 por ciento en peso. En realizaciones adicionales, dicha composición azeotrópica o de tipo azeótropo ternaria se forma cuando el 1233xf está presente en una cantidad de aproximadamente el 67,4 a aproximadamente el 81 por ciento en peso; el 245cb está presente en una cantidad de aproximadamente el 12,1 a aproximadamente el 14,5 por ciento en peso; y el HF está presente en una cantidad de aproximadamente el 4,5 a aproximadamente el 20,5 por ciento en peso.

La composición azeotrópica o de tipo azeótropo ternaria de HCFO-1233xf, HFC-245cb y HF tiene un punto de ebullición entre aproximadamente 0 y aproximadamente 61 °C y una presión entre aproximadamente 103 kPa (15 psia) y aproximadamente 758 kPa (110 psia). En ciertos aspectos, tiene un punto de ebullición de aproximadamente 0 °C a una presión de aproximadamente 124,1 kPa (18,0 psia); un punto de ebullición de aproximadamente 24,9 °C a una presión de aproximadamente 308,9 kPa (44,8 psia); y/o un punto de ebullición de aproximadamente 59,8 °C a una presión de aproximadamente 827,4 kPa (120,0 psia).

Esta composición azeotrópica o de tipo azeótropo se puede formar durante el proceso para producir HCFO-1233xf haciendo reaccionar HF con uno o una combinación de reactivos de partida conocidos para ese proceso y como se analiza con mayor detalle a continuación. Como alternativa, la composición azeotrópica o de tipo azeótropo de la presente invención se puede formar mezclando HCFO-1233xf, HFC-245cb y HF en cantidades efectivas para producir la composición azeotrópica o de tipo azeótropo. Con este fin, cada uno de estos componentes se puede comprar en el mercado y/o se puede producir mediante métodos conocidos en la técnica, tales como los descritos en este documento. Se puede adaptar cualquiera de una amplia variedad de métodos conocidos en la técnica para combinar tres o más componentes para formar una composición para su uso en los presentes métodos para producir una composición de tipo azeótropo. Por ejemplo, el HCFO-1233xf, el HFC-245cb y el HF se pueden mezclar, o se pueden poner en contacto manualmente y/o por máquina, como parte de un proceso y/o reacción continua o discontinua, o mediante combinaciones de dos o más de dichas etapas. En vista de la descripción en el presente documento, los expertos en la materia podrán preparar fácilmente composiciones de tipo azeótropo de acuerdo con la presente invención sin una experimentación excesiva.

Composiciones azeotrópicas o de tipo azeótropo binarias de 2,3,3,3-tetracloropropeno y HF

En realizaciones adicionales, la presente invención proporciona 2,3,3,3-tetracloropropeno y fluoruro de hidrógeno en cantidades efectivas para formar una composición azeotrópica o de tipo azeótropo. Las composiciones de la invención son preferentemente azeótropos binarios que consisten esencialmente en combinaciones de solo 2,3,3,3-tetracloropropeno y fluoruro de hidrógeno (HF).

En ciertas realizaciones de lo anterior, la composición azeotrópica o de tipo azeótropo binaria de 2,3,3,3-tetracloropropeno y HF se forma cuando el 2,3,3,3-tetracloropropeno está presente en una cantidad de aproximadamente el 3 a aproximadamente el 7 por ciento en peso y el HF está presentes en una cantidad de aproximadamente el 93 a aproximadamente el 97 por ciento en peso. En realizaciones adicionales, dicha composición azeotrópica o de tipo azeótropo binaria se forma cuando el 2,3,3,3-tetracloropropeno está presente en una cantidad de aproximadamente el 5 por ciento en peso y el HF está presente en una cantidad de aproximadamente el 95 por ciento en peso.

La composición azeotrópica o de tipo azeótropo binaria de 2,3,3,3-tetracloropropeno y el HF tiene un punto de ebullición de aproximadamente 25 °C a una presión de aproximadamente 124,1 kPa (18 psia).

Esta composición azeotrópica o de tipo azeótropo se puede formar durante el proceso para producir 1233xf haciendo reaccionar HF con uno o una combinación de reactivos de partida conocidos para ese proceso y como se analiza con mayor detalle a continuación. Como alternativa, la composición azeotrópica o de tipo azeótropo de la presente invención se puede formar mezclando 2,3,3,3-tetracloropropeno y HF en cantidades efectivas para producir la composición azeotrópica o de tipo azeótropo. Con este fin, cada uno de estos componentes se puede comprar en el mercado y/o se puede producir mediante métodos conocidos en la técnica, tales como los descritos en este documento. Se puede adaptar cualquiera de una amplia variedad de métodos conocidos en la técnica para combinar tres o más componentes para formar una composición para su uso en los presentes métodos para producir una composición de tipo azeótropo. Por ejemplo, el 2,3,3,3-tetracloropropeno y el HF se pueden mezclar o se pueden poner en contacto manualmente y/o por máquina, como parte de un proceso y/o reacción continua o discontinua, o mediante combinaciones de dos o más de dichas etapas. En vista de la descripción en este documento, los expertos en la materia podrán preparar fácilmente composiciones de tipo azeótropo de acuerdo con la presente invención sin experimentación indebida.

Métodos de uso

Aunque no se limita a esto, en un aspecto los azeótropos o las composiciones de tipo azeótropo ternarios y/o binarios de la presente invención se pueden formar y usar para aislar materiales de partida sin reaccionar, intermedios de reacción y/o productos o subproductos usados o formados durante la producción de ciertos hidrofluorocarbonos como tales HCFO-1233xf y/o HFO-1234yf. El HCFO-1233xf es un intermedio conocido en la producción de HFO-1234yf. Su producción es bien conocida en la técnica y se describe en las solicitudes de Estados Unidos 2007/0007488, 2007/0197842 y 2011/0004035. En un ejemplo no limitante, reactivos de tetracloropropeno o pentacloropropano (por ejemplo, 1,1,2,3-tetracloropropeno y/o 2,3,3,3-tetracloropropeno y/o 1,1,1,2,3-pentacloropropano) se fluoran con fluoruro de hidrógeno en una reacción catalítica líquida o en fase de vapor. Su corriente de producto puede incluir reactivos de partida sin reaccionar, HCFO-1233xf, subproductos sobrefluorados (por ejemplo, HFC-245cb) y otros intermedios de reacción, impurezas y/o subproductos. Las composiciones azeotrópicas o de tipo azeótropo ternarias y/o binarias de la presente invención se pueden usar para la separación de la corriente de producto en sus partes componentes, que pueden procesarse adicionalmente para la producción de HFO-1234yf, o reciclarse de otro modo en la reacción de fluoración.

En un aspecto, las composiciones azeotrópicas o de tipo azeótropo se forman durante el proceso de reacción o, de lo contrario, añadiendo una cantidad eficaz de fluoruro de hidrógeno (o uno de los otros componentes azeotrópicos) a la corriente de producto para formar uno o más de los azeótropos identificados en este documento. A continuación, la composición azeotrópica o de tipo azeótropo se separa de la corriente de producto usando medios de separación convencionales, por ejemplo, por destilación.

Aunque no se limita a la invención, en un aspecto, las composiciones azeotrópicas o de tipo azeótropo de HCFO-1233xf/TCP/HF o 2,3,3,3-tetracloropropeno y HF se pueden usar para aislar los reactivos de partida sin reaccionar del producto deseado, el HCFO-1233xf. Con este fin, como resultado del proceso de reacción se forma o se puede añadir fluoruro de hidrógeno (u otro de los componentes azeotrópicos) a la corriente de producto de reacción, según sea necesario, para formar la composición azeotrópica o tipo azeótropo HCFO-1233xf/TCP/HF, y 2,3,3,3-tetracloropropeno/HF o ambas. El azeótropo o azeótropos se separan y se aíslan de la corriente de producto usando medios de separación convencionales, tal como por destilación. El destilado a continuación puede ponerse en contacto con ácido sulfúrico, una solución cáustica o un sistema acuoso para eliminar el fluoruro de hidrógeno. Los componentes restantes (por ejemplo, HCFO-1233xf/TCP o 2,3,3,3-tetracloropropeno) pueden aislarse usando métodos de separación o de extracción convencionales. Con respecto a HCFO-1233xf/TCP, el destilado purificado puede ponerse en contacto con un medio de extracción que tiene una afinidad selectiva por el HCFO-1233xf con respecto al 1,1,2,3-tetracloropropeno. El HCFO-1233xf aislado se puede introducir para una fluoración posterior en la producción de HFO-1234yf. El TCP y/o el 2,3,3,3-tetracloropropeno se pueden reciclar de nuevo a la fluoración para su posterior procesamiento.

El azeótropo de HCFO-1233xf/HFC-245cb/HF también se puede recuperar de la corriente de producto usando una o más de las técnicas descritas anteriormente. Con este fin, el azeótropo se forma como resultado del proceso de reacción o se puede añadir fluoruro de hidrógeno (u otro de los componentes azeotrópicos) a la corriente de producto de reacción, según sea necesario, para formar una composición azeotrópica o de tipo azeótropo o ambas.

El azeótropo a continuación se separa y se aísla de la corriente de producto usando técnicas convencionales, por ejemplo, destilación. El destilado se pone en contacto con ácido sulfúrico, una solución cáustica o una solución acuosa para eliminar el fluoruro de hidrógeno. Los componentes restantes (por ejemplo, HCFO-1233xf/HFC-245cb) se pueden aislar utilizando métodos de separación o extracción convencionales. Por ejemplo, el destilado purificado puede ponerse en contacto con un medio de extracción que tiene una afinidad selectiva por el HCFO-1233xf con respecto al HFC-245cb para separar los dos compuestos. El HCFO-1233xf se puede introducir para una mayor fluoración en la producción de HFO-1234yf. El HFC-245cb se puede introducir como primer intermediario crudo en la producción de 1234yf. Por lo tanto, como se describe en la Solicitud de Estados Unidos n.º 2007/0197841, 2009/0240090 y 2009/0203945, el HFC-245cb se puede deshidrohalogenar usando un agente de deshidrohalogenación conocido en la técnica.

Los reactivos, intermedios, subproductos o impurezas de cualquiera de las corrientes de reacción anteriores pueden o pueden no formar azeótropos o mezclas de tipo azeótropo alternativos con cualquiera de HCFO-1233xf, TCP, HFC-245cb, HF o 2,3,3,3-tetracloropropeno, individualmente o en una mezcla. Las impurezas o subproductos típicos incluyen otros halocarbonos que pueden ser miscibles con HCFO-1233xf y que se sabe que son reactivos con o se producen durante la fabricación de HFO-1234yf. Dichos halocarbonos incluyen, sin limitación, 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano; 1,1,1,2,3-pentacloropropano; 2,3,3,3-tetrafluoropropano; 2,3-dicloro-3,3-difluoropropano (HCFO-1232xf); 1,2-dicloro-3,3,3-trifluoropropano; 2,3,3-tricloro-3-fluoropropano (HCFO-1231xf); 3,3,3-trifluoropropano y combinaciones de los mismos.

En ciertas realizaciones, las composiciones azeotrópicas o de tipo azeótropo descritas en la presente memoria son intermedios útiles derivados durante la síntesis de ciertas hidrofluoroolefinas, tales como 2,3,3,3-tetrafluoropropano (HFO-1234yf). Por ejemplo, cuando se introducen 2,3,3,3-tetracloropropano y HF en un reactor durante una reacción de síntesis de HCFO-1233xf (intermedia), al menos una porción de estos componentes forma un azeótropo que posteriormente puede recuperarse de la corriente del producto de reacción asociado.

En realizaciones adicionales de la presente invención, se proporcionan métodos para reducir el punto de ebullición de un hidrocloropropano en los que el método comprende mezclar cantidades efectivas de TCP, 1233xf y HF para formar una mezcla azeotrópica o de tipo azeótropo que consiste esencialmente en TCP, HCFO-1233xf y HF. La disminución del punto de ebullición de TCP es ventajosa cuando se utiliza TCP como reactivo en una reacción de fluoración en fase de vapor. Más en particular, la disminución del punto de ebullición facilita la vaporización del compuesto y, por lo tanto, ayuda a evitar la descomposición del compuesto y también reduce la cantidad de energía requerida por el proceso de fluoración.

Por consiguiente, también se proporciona un método para fluorar un compuesto orgánico que comprende (a) proporcionar una composición de tipo azeótropo que consiste esencialmente en TCP, HCFO-1233xf y HF; y (b) hacer reaccionar al menos una porción de dicho TCP en la fase de vapor con un agente de fluoración para producir al menos un compuesto orgánico fluorado, preferentemente una hidroclorofluoroolefina, más preferentemente un clorotrifluoropropano, y aún más preferentemente 2-cloro-3,3,3-trifluoropropano.

En incluso otras realizaciones de la presente invención, se proporcionan métodos para reducir el punto de ebullición de un hidrocloropropano en los que el método comprende mezclar cantidades efectivas de 2,3,3,3-tetracloropropano y HF para formar una mezcla de tipo azeótropo que consiste esencialmente en 2,3,3,3-tetracloropropano y HF. La disminución del punto de ebullición del 2,3,3,3-tetracloropropano es ventajosa cuando se utiliza 2,3,3,3-tetracloropropano como reactivo en una reacción de fluoración en fase de vapor. Más en particular, la disminución del punto de ebullición facilita la vaporización del compuesto y, por lo tanto, ayuda a evitar la descomposición del compuesto y también reduce la cantidad de energía requerida por el proceso de fluoración.

Por consiguiente, también se proporciona un método para fluorar un compuesto orgánico que comprende (a) proporcionar una composición de tipo azeótropo que consiste esencialmente en 2,3,3,3-tetracloropropano y HF; y (b) hacer reaccionar al menos una porción de dicho 2,3,3,3-tetracloropropano en la fase de vapor con un agente de fluoración para producir al menos un compuesto orgánico fluorado, preferentemente una hidrofluoroolefina, más preferentemente un tetrafluoropropano, y aún más preferentemente un 2,3,3,3-tetrafluoropropano.

Los siguientes ejemplos no limitantes sirven para ilustrar la invención.

Ejemplos

Ejemplo 1 - Composición azeotrópica o tipo azeótropo ternaria de HCFO-1233xf, TCP y HF

Se preparó una mezcla del 4 % en peso de TCP y del 96 % en peso de HCFO-1233xf en un recipiente. A continuación, se añadió HF desgasificado previamente en incrementos por etapas hasta que la mezcla global contenía el 25 % en peso de HF. En cada incremento, la temperatura se mantuvo a 0, 25 y 60 °C. Se dejó que la mezcla alcanzara el equilibrio a cada temperatura y se registró la presión. Las presiones y temperaturas experimentales se dan en la Tabla 1. La Tabla 1 muestra que a un % en peso de HF > 5,9, las presiones son casi constantes, lo que indica la formación de una mezcla heterogénea de tipo azeótropo.

Tabla 1. Medidas PTx de TCP, HCFO-1233xf y HF

| HF, % en peso | Temp, °C | | |
|---------------|----------|------|-------|
| | 0 | 24,9 | 59,8 |
| 0,0 | 8,7 | 22,2 | 63,1 |
| 5,9 | 14,8 | 38,0 | 108,5 |
| 9,4 | 15,4 | 38,5 | 109,4 |
| 14,8 | 16,2 | 39,9 | 109,7 |
| 19,4 | 16,3 | 40,1 | 108,7 |
| 25,0 | 16,3 | 39,9 | 109,8 |

Ejemplo 2 - Composición azeotrópica o tipo azeótropo ternaria de HCFO-1233xf, TCP y HF

5 Se mantuvo una mezcla del 3,0 % en peso de TCP, el 72,0 % en peso de HCFO-1233xf y el 25,0 % en peso de HF a 21 °C. Dado que esta mezcla forma un azeótropo heterogéneo, la composición azeotrópica puede determinarse tomando una muestra de la fase de vapor. Se tomó una muestra de HF en la fase de vapor y se analizó. Se determinó que la composición azeotrópica era del 14,0 % en peso de HF a 21 °C.

10 Ejemplo 3 - Composición azeotrópica o tipo azeótropo ternaria de HCFO1233xf, HFC-245cb, y HF

Se preparó una mezcla del 15,2 % en peso de HFC-245cb y del 84,8 % en peso de HCFO-1233xf en un recipiente. A continuación, se añadió HF desgasificado previamente en incrementos graduales hasta que la mezcla global contenía el 20,5 % en peso de HF. En cada incremento, la temperatura se mantuvo a 0, 25 y 60 °C. Se dejó que la mezcla alcanzara el equilibrio a cada temperatura y se registró la presión. Las presiones y temperaturas experimentales se dan en la Tabla 2. La Tabla 2 muestra que a un % en peso de HF > 4,5, las presiones son casi constantes, lo que indica la formación de una mezcla heterogénea de tipo azeótropo.

15

Tabla 2. Medidas PTx de HFC-245cb, HCFO-1233xf y HF

| HF, % en peso | Temp, °C | | |
|---------------|----------|------|-------|
| | 0 | 24,9 | 59,7 |
| 0,0 | 12,1 | 29,8 | 79,0 |
| 4,5 | 18,1 | 44,5 | 119,7 |
| 11,2 | 18,0 | 44,8 | 120,0 |
| 20,5 | 17,9 | 44,8 | 121,7 |

20

Ejemplo 4 - Composición azeotrópica o tipo azeótropo ternaria de HCFO1233xf, HFC-245cb, y HF

Una mezcla del 67,5 % en peso de HCFO-1233xf, del 12,0 % en peso de HFC-245cb y del 20,5 % en peso de HF se mantuvo a 21 °C. Dado que esta mezcla forma un azeótropo heterogéneo, la composición azeotrópica puede determinarse tomando una muestra de la fase de vapor. Se tomó una muestra de HF en la fase de vapor y se analizó. Se determinó que la composición azeotrópica era del 11,8 % en peso de HF a 24 °C y 296,5 kPa (43 psia).

25

Ejemplo 5 - Composición azeotrópica o tipo azeótropo binario de 2,3,3,3-tetracloropropeno y HF

Una mezcla de 2,3,3,3-tetracloropropeno y HF se combina en un recipiente. El sistema de 2,3,3,3-tetracloropropeno y HF forma un azeótropo heterogéneo. Dado que este es un azeótropo heterogéneo, la composición azeotrópica se puede determinar analizando la composición del espacio de vapor. Se tomó una muestra del espacio de vapor a 25 °C y se determina que la composición azeotrópica de HF es del 95 % en peso a aproximadamente 124,1 kPa (18 psia).

35

REIVINDICACIONES

1. Una composición azeotrópica o de tipo azeótropo ternaria que consiste en fluoruro de hidrógeno, 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y un tercer componente seleccionado del grupo que consiste en 1,1,2,3-tetracloropropeno y 1,1,1,2,2-pentafluoropropano, en el que
5 cuando el tercer componente es 1,1,2,3-tetracloropropeno, el fluoruro de hidrógeno está presente en una cantidad del 3,0 al 28,0 por ciento en peso, el 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno está presente en una cantidad del 68,0 al 93,0 por ciento en peso, y el 1,1,2,3-tetracloropropeno está presente en una cantidad del 2,5 al 4,3 por ciento en peso, y cuando el tercer componente es 1,1,1,2,2-pentafluoropropano, el fluoruro de hidrógeno está presente en una
10 cantidad del 3,0 al 22,0 por ciento en peso, el 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno está presente en una cantidad del 65,0 al 83,5 por ciento en peso, y el 1,1,1,2,2-pentafluoropropano está presente en una cantidad del 11,1 al 15,5 por ciento en peso.
2. La composición azeotrópica o de tipo azeótropo ternaria de la reivindicación 1, en la que el tercer componente es
15 1,1,2,3-tetracloropropeno.
3. La composición azeotrópica o de tipo azeótropo ternaria de la reivindicación 2 que tiene un punto de ebullición de aproximadamente 0 °C a una presión de aproximadamente 111,7 kPa (16,2 psia), un punto de ebullición de aproximadamente 24,9 °C a una presión de aproximadamente 275,1 kPa (39,9 psia), o un punto de ebullición de
20 aproximadamente 59,8 °C a una presión de aproximadamente 756,4 kPa (109,7 psia).
4. La composición azeotrópica o de tipo azeótropo ternaria de la reivindicación 1, en la que el tercer componente es 1,1,1,2,2-pentafluoropropano.
5. La composición azeotrópica o de tipo azeótropo ternaria de la reivindicación 4 que tiene un punto de ebullición de aproximadamente 0 °C a una presión de aproximadamente 124 kPa (18,0 psia), un punto de ebullición de aproximadamente 24,9 °C a una presión de aproximadamente 309 kPa (44,8 psia), o un punto de ebullición de aproximadamente 59,7 °C a una presión de aproximadamente 827 kPa (120,0 psia).
6. Un método para producir 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno que comprende:
30 a. hacer reaccionar un material de partida que comprende al menos un hidroclorocarbono y/o un hidroclorofluorocarbono con un agente de fluoración para producir un producto de reacción que comprende 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, fluoruro de hidrógeno, y un tercer componente seleccionado del grupo que consiste
35 en 1, 1,2,3-tetracloropropeno y 1,1,1,2,2-pentafluoropropano;
b. destilar dicho producto de reacción para producir un destilado que comprende una composición ternaria de tipo azeótropo de acuerdo con la reivindicación 1; y
c. poner en contacto dicho destilado con ácido sulfúrico, una solución cáustica o una solución acuosa y eliminar
40 al menos una porción de dicho fluoruro de hidrógeno de dicho destilado para producir un destilado purificado que comprende dicho 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y un tercer componente seleccionado del grupo que consiste en 1,1,2,3-tetracloropropeno y 1,1,1,2,2-pentafluoropropano.
7. Una composición azeotrópica o de tipo azeótropo que consiste en 2,3,3,3-tetracloropropeno y fluoruro de hidrógeno en la que el 2,3,3,3-tetracloropropeno está presente en un intervalo entre el 3,0 y el 7,0 % en peso y el HF
45 está presente en un intervalo entre el 90,0 y el 97,0 % en peso
8. La composición azeotrópica o de tipo azeótropo de la reivindicación 7 que tiene un punto de ebullición de aproximadamente 25 °C a una presión de aproximadamente 124 kPa (18 psia).
9. Un método para eliminar 1,1,2,3-tetracloropropeno, 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, 1,1,1,2,2-pentafluoropropano y/o 2,3,3,3-tetracloropropeno de una mezcla que comprende 1,1,2,3-tetracloropropeno, 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, 1,1,1,2,2-pentafluoropropano y/o 2,3,3,3-tetracloropropeno que comprende añadir fluoruro de hidrógeno a la mezcla en una cantidad suficiente para formar una composición azeotrópica o de tipo azeótropo
50 seleccionada del grupo que consiste en una composición azeotrópica o de tipo azeótropo ternaria a fluoruro de hidrógeno, 1,1,2,3-tetracloropropeno y 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, o una composición azeotrópica o de tipo azeótropo ternaria de fluoruro de hidrógeno, 1,1,1,2,2-pentafluoropropano y 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno de acuerdo con la reivindicación 1 o composición azeotrópica o de tipo azeótropo binaria de 2,3,3,3-tetracloropropeno y fluoruro de hidrógeno de acuerdo con la reivindicación 7, y a continuación la separación de la composición
55 azeotrópica ternaria o binaria de dicha mezcla.