

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 655 702**

51 Int. Cl.:

**C07C 21/18** (2006.01)

**C07C 17/25** (2006.01)

**C07C 17/38** (2006.01)

**C01B 7/19** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.08.2011 PCT/US2011/049110**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.03.2012 WO12030613**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.08.2011 E 11822378 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.11.2017 EP 2611762**

54 Título: **Azeótropos con HF para el procedimiento de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno**

30 Prioridad:

**03.09.2010 US 875181**

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

**21.02.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 655 702 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**

Azeótropos con HF para el procedimiento de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno

**CAMPO DE LA INVENCIÓN**

La presente invención se refiere a composiciones azeotrópicas y de tipo azeótropo de las siguientes mezclas:

- 5 1. HFO-1234ze(E), 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa) y HF; y
2. HFO-1234ze(Z), HFC-245fa y HF.

Más particularmente, la invención se refiere a tales composiciones azeotrópicas y de tipo azeótropo que son útiles como intermedios en la producción de HFO-1234ze(E).

**ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN**

- 10 Tradicionalmente, los clorofluorocarbonos (CFC) como triclorofluorometano y diclorodifluorometano se han usado como refrigerantes, agentes de soplado y diluyentes para la esterilización gaseosa. En años recientes, ha habido una preocupación universal de que los clorofluorocarbonos completamente halogenados pueden ser perjudiciales para la capa de ozono de la tierra. Por lo tanto, son deseables alternativas estratosféricamente más seguras a estos materiales. En consecuencia, hay un esfuerzo a nivel mundial para usar hidrocarburos sustituidos con flúor que contengan menor número de sustituyentes de cloro o ninguno. La producción de los HFC, es decir, compuestos que solamente contienen carbono, hidrógeno y flúor, ha sido el objeto de interés para proporcionar productos medioambientalmente deseables para uso como disolventes, agentes de soplado, refrigerantes, agentes de limpieza, propelentes de aerosoles, medios de transferencia térmica, dieléctricos, composiciones para extinguir fuegos, y fluidos de trabajo para ciclos de energía. Se sabe en la técnica cómo producir fluorocarbonos tales como HFC haciendo reaccionar fluoruro de hidrógeno con diversos compuestos hidroclicorocarbonados. Tales HFC no solo se consideran mucho más ventajosos medioambientalmente que los hidroclicorofluorocarbonos (HCFC) o clorofluorocarbonos (CFC), debido a que no son agotadores del ozono, sino que también no son inflamables y no tóxicos en comparación con los compuestos que contienen cloro.

- 25 HFO-1234ze(E) es también conocido como trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, que es un nuevo agente de soplado y propelente de cuarta generación, con bajo potencial de calentamiento global (GWP), de Honeywell. Esta molécula de bajo GWP es la primera hidrofluoroolefina (HFO) a comercializar en estas industrias. Esta molécula tiene un bajo impacto medioambiental, según se mide por su potencial de calentamiento global ultra bajo y su nulo potencial de agotamiento del ozono (ODP). El agente de soplado HFO-1234ze(E) cumple totalmente con la normativa F-Gas de la Unión Europea. Como material gaseoso a temperatura ambiente, esta molécula tiene diversas aplicaciones, incluyendo como agente de soplado para poliuretanos, poliestireno y otros polímeros, así como propelente de aerosoles.

- 30 La publicación de patente US nº 20080051611 proporciona un procedimiento en el que 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa) se convierte en trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze(E)). El HFC-245fa se deshidrofluora para producir una mezcla de HFO-1234ze(E), cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze(Z)), HFC-245fa y fluoruro de hidrógeno (HF). HFO-1234ze(E) se ha descrito como un agente de soplado útil en espumas de un solo componente. El documento US 2007/0100173 se refiere a mezclas azeotrópicas de HFO-1234ze(E), HFO-1234ze(Z) y HF.

- 40 Ahora se ha encontrado que un intermedio importante en la producción de HFO-1234ze(E) sustancialmente puro son las composiciones azeotrópicas o de tipo azeótropo de HFO-1234ze(E)/HFC-245fa/HF y HFO-1234ze(Z)/HFC-245fa/HF. Estos intermedios, una vez formados, se pueden separar después en sus partes componentes mediante técnicas de extracción conocidas. Las composiciones azeotrópicas y de tipo azeótropo encuentran uso no solo como intermedios en la producción de HFO-1234ze(E), sino que son útiles adicionalmente como mezclas mordientes no acuosas para mordor semiconductores en la industria electrónica, así como composiciones para eliminar la oxidación superficial de metales. Estas composiciones azeotrópicas o de tipo azeótropo ternarias están disponibles entonces para la separación en sus partes componentes.

**SUMARIO DE LA INVENCIÓN**

La invención proporciona composiciones azeotrópicas o de tipo azeótropo que consisten esencialmente en una de las siguientes mezclas:

1. HFO-1234ze(E), HFC-245fa, HF; y
2. HFO-1234ze(Z), HFC-245fa y HF.

- 50 La invención también proporciona un método para formar una composición azeotrópica o de tipo azeótropo, que comprende formar una mezcla que consiste esencialmente en de 1 a 30 por ciento en peso de fluoruro de hidrógeno, 10 a 70 por ciento en peso de HFO-1234ze(E) y de 10 a 60 por ciento en peso de HFC-245fa, para formar de ese modo una composición azeotrópica o de tipo azeótropo que tiene un punto de ebullición de 0°C a

60°C a una presión de 165 kPa (24 psia) a 1207 kPa (175 psia).

La invención también proporciona un método para formar una composición azeotrópica o de tipo azeótropo, que comprende formar una mezcla que consiste esencialmente en de 1 a 30 por ciento en peso de fluoruro de hidrógeno, 20 a 80 por ciento en peso de HFO-1234ze(Z) y de 10 a 60 por ciento en peso de HFC-245fa, para formar de ese modo una composición azeotrópica o de tipo azeótropo que tiene un punto de ebullición de 0°C a 60°C a una presión de 62 kPa (9 psia) a alrededor de 724 kPa (105 psia).

La invención también proporciona un método para eliminar para purificar HFO-1234ze(E), HFO-1234ze(Z) y/o HFC-245fa, o una mezcla de los mismos, de los azeótropos mencionados previamente extrayendo en primer lugar HF del azeótropo usando ácido sulfúrico, agua y/o una disolución básica, tal como una disolución cáustica acuosa, para extraer o hacerla reaccionar con el HF. Las mezclas binarias o ternarias que quedan de HFO-1234ze(E), HFO-1234ze(Z) y HFC-245fa se pueden separar entonces en los componentes puros mediante destilación u otras técnicas de separación usadas normalmente.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

HFO-1234ze(E)/HFC-245fa y HFO-1234ze(Z)/HFC-245fa forman mezclas azeotrópicas y de tipo azeótropo con HF. El estado termodinámico de un fluido se define por su presión, temperatura, composición líquida y composición de vapor. Para una composición azeotrópica verdadera, la composición líquida y la fase de vapor son esencialmente iguales a un intervalo de temperaturas y presiones dado. En términos prácticos, esto significa que los componentes no se pueden separar durante un cambio de fase. Para los fines de esta invención, un azeótropo es una mezcla líquida que exhibe un punto de ebullición máximo o mínimo con respecto a los puntos de ebullición de las composiciones de mezclas circundantes.

Un azeótropo o una composición de tipo azeótropo es una mezcla de dos o más componentes diferentes que, cuando están en forma líquida a una presión dada, hervirá a una temperatura sustancialmente constante, temperatura la cual puede ser mayor o menor que las temperaturas de ebullición de los componentes, y que proporcionará una composición de vapor esencialmente idéntica a la composición líquida que sufre la ebullición.

Para los fines de esta invención, las composiciones azeotrópicas se definen para incluir composiciones de tipo azeótropo, a saber, una composición que se comporta como un azeótropo, es decir, tiene características de ebullición constante, o una tendencia a no fraccionarse al hervirla o evaporarla. De este modo, la composición del vapor formado durante la ebullición o evaporación es la misma que, o sustancialmente la misma que, la composición líquida original. Por lo tanto, durante la ebullición o evaporación, la composición líquida, si cambia en absoluto, solamente cambia en un grado mínimo o despreciable. Esto contrasta con las composiciones no de tipo azeótropo, en las que, durante la ebullición o evaporación, la composición líquida cambia en un grado sustancial.

Las características esenciales de un azeótropo o una composición de tipo azeótropo son que, a una presión dada, el punto de ebullición de la composición líquida es fijo, y que la composición del vapor por encima de la composición que hierve es esencialmente la de la composición líquida que hierve, es decir, esencialmente no tiene lugar el 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 el azeótropo o composición líquida de tipo azeótropo se somete a ebullición a presiones diferentes. De este modo, un azeótropo o una composición de tipo azeótropo se puede definir en términos de la relación que existe entre sus componentes, o en términos de los intervalos composicionales de los componentes, o en términos de los porcentajes en peso exactos de cada componente de la composición caracterizados por un punto de ebullición fijo a una presión específica.

La presente invención proporciona una composición que comprende cantidades eficaces de HFO-1234ze(E)/HFC-245fa, HFO-1234ze(Z)/HFC-245fa y HF para formar una composición azeotrópica o de tipo azeótropo. Por cantidad eficaz se quiere decir una cantidad de cada componente que, cuando se combina con el otro componente, da como resultado la formación de un azeótropo o mezcla de tipo azeótropo. Las composiciones de la invención son preferiblemente azeótropos ternarios que consisten esencialmente en combinaciones de HFO-1234ze(E)/HFC-245fa, HFO-1234ze(Z)/HFC-245fa y HF.

La invención también proporciona un método para formar una composición azeotrópica o de tipo azeótropo, que comprende formar una mezcla que consiste esencialmente en de 1 a 30 por ciento en peso de fluoruro de hidrógeno, 10 a 70 por ciento en peso de HFO-1234ze(E) y de 10 a 60 por ciento en peso de HFC-245fa, para formar de ese modo una composición azeotrópica o de tipo azeótropo que tiene un punto de ebullición de 0°C a 60°C a una presión de 165 kPa (25 psia) a 1207 kPa (180 psia).

La invención también proporciona un método para formar una composición azeotrópica o de tipo azeótropo, que comprende formar una mezcla que consiste esencialmente en de 1 a 30 por ciento en peso de fluoruro de hidrógeno, 20 a 80 por ciento en peso de HFO-1234ze(Z) y de 10 a 60 por ciento en peso de HFC-245fa, para formar de ese modo una composición azeotrópica o de tipo azeótropo que tiene un punto de ebullición de 0°C a 60°C a una presión de 62 kPa (9 psia) a 724 kPa (105 psia).

En una realización preferida, la composición de la invención contiene de 1 a 30 por ciento en peso de HF y de 10 a

70 por ciento en peso de HFO-1234ze(E) y 10 a 60% en peso de HFC-245fa, basado en el peso de la composición azeotrópica o de tipo azeótropo. En el que la composición de la presente invención tiene preferiblemente un punto de ebullición de 0°C a 60°C a una presión de 165 kPa (24 psia) a 1207 kPa (175 psia).

- 5 En una realización preferida, la composición de la invención contiene de 1 a 30 por ciento en peso de HF y de 20 a 80 por ciento en peso de HFO-1234ze(Z) y 10 a 60% en peso de HFC-245fa, basado en el peso de la composición azeotrópica o de tipo azeótropo. En el que la composición de la presente invención tiene preferiblemente un punto de ebullición de 0°C a 60°C a una presión de 62 kPa (9 psia) a 724 kPa (105 psia).

Los siguientes ejemplos no limitantes sirven para ilustrar la invención.

**Ejemplo 1 de Referencia**

- 10 Se preparó una mezcla de 98,4% en peso de HFO-1234ze(E) y 1,6% en peso de HFO-1234ze(Z). La presión de la mezcla se midió a temperaturas cercanas a 0°C, 25°C y 60°C. Se añadió HF en incrementos, y las presiones a las temperaturas de 0°C, 25°C y 60°C de las mezclas ternarias se midieron y se muestran en la Tabla 1. Los datos en la Tabla 1 muestran que, a medida que se incrementa la concentración de HF, la presión se eleva y después se nivela, lo que indicó la formación de una mezcla de tipo azeótropo heterogénea. Se analizó una muestra de vapor procedente de la concentración final del azeótropo heterogéneo para mostrar que la concentración azeotrópica fue 3,3% en peso de HF.

Tabla 1: Medidas de PTx de HFO-1234ze(E), HFO-1234ze(Z) y HF

HF, % en peso	Temp, °C	Presión, kPa (psia)
0,00	0,0	214 (31,0)
0,00	24,9	492 (71,3)
0,00	59,8	1236 (179,2)
5,98	0,0	241 (35,0)
5,98	24,9	559 (81,1)
5,98	59,8	1429 (207,2)
10,6	0,0	241 (35,0)
10,6	24,9	559 (81,1)
10,6	59,8	1422 (206,2)
21,89	0,0	241 (34,9)
21,89	24,9	554 (80,4)
21,89	59,8	1409 (204,3)

**Ejemplo 2**

- 20 Se preparó una mezcla de 65,33% en peso de HFO-1234ze(E) y 34,67% en peso de HFC-245fa. La presión de la mezcla se midió a temperaturas cercanas a 0°C, 25°C y 60°C. Se añadió HF en incrementos, y las presiones a las temperaturas de 0°C, 25°C y 60°C de las mezclas ternarias se midieron y se muestran en la Tabla 2. Los datos en la Tabla 2 muestran que, a medida que se incrementa la concentración de HF, la presión se eleva y después se nivela, lo que indicó la formación de una mezcla de tipo azeótropo heterogénea. Se analizó una muestra de vapor procedente de la concentración final del azeótropo heterogéneo para mostrar que la concentración azeotrópica fue 4,97% en peso de HF.

Tabla 2. HFO-1234ze(E), 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa), HF

HF, % en peso	Temp, °C	Presión, kPa (psia)
0	0,0	168 (24,3)
0	24,9	387 (56,1)
0	59,8	987,3 (143,2)
5,8	0,0	194 (28,2)
5,8	24,9	456 (66,1)
5,8	59,8	1187 (172,1)
18,1	0,0	194 (28,2)
18,1	24,9	455 (66,0)
18,1	59,8	1178 (170,8)

**Ejemplo 3**

- 30 Se preparó una mezcla de 60,9% en peso de HFO-1234ze(Z) y 39,1% en peso de HFC-245fa. La presión de la mezcla se midió a temperaturas cercanas a 0°C, 25°C y 60°C. Se añadió HF en incrementos, y las presiones a las temperaturas de 0°C, 25°C y 60°C de las mezclas ternarias se midieron y se muestran en la Tabla 3. Los datos en la

## ES 2 655 702 T3

Tabla 3 muestran que, a medida que se incrementa la concentración de HF, la presión se eleva y después se nivela, lo que indicó la formación de una mezcla de tipo azeótropo heterogénea. Se analizó una muestra de vapor procedente de la concentración final del azeótropo heterogéneo para mostrar que la concentración azeotrópica fue 12,45% en peso de HF.

5

Tabla 3. HFO-1234ze(Z), HFC-245fa y HF

HF, % en peso	Temp, °C	Presión, kPa (psia)
0	0,0	64 (9,3)
0	24,9	169 (24,5)
0	59,8	492 (71,4)
7,16	0,0	93,1 (13,5)
7,16	24,9	239 (34,6)
7,16	59,8	695,7 (100,9)
13,41	0,0	94,5 (13,7)
13,41	24,9	243 (35,2)
13,41	59,8	692,9 (100,5)
17,33	0,0	94,5 (13,7)
17,33	24,9	243 (35,3)
17,33	59,8	695,0 (100,8)

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Una composición azeotrópica o de tipo azeótropo que consiste esencialmente en de 1 a 30 por ciento en peso de fluoruro de hidrógeno, 10 a 70 por ciento en peso de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze(E)) y de 10 a 60 por ciento en peso de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa), y que tiene un punto de ebullición de 0°C a 60°C a una presión de 165 kPa (24 psia) a 1207 kPa (175 psia).
2. Una composición azeotrópica o de tipo azeótropo que consiste esencialmente en de 1 a 30 por ciento en peso de fluoruro de hidrógeno, 20 a 80 por ciento en peso de cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze(Z)) y de 10 a 60 por ciento en peso de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa), y que tiene un punto de ebullición de 0°C a 60°C a una presión de 62 kPa (9 psia) a 724 kPa (105 psia).
- 10 3. Un método para formar una composición azeotrópica o de tipo azeótropo, que comprende formar una mezcla que consiste esencialmente en de 1 a 30 por ciento en peso de fluoruro de hidrógeno, 10 a 70 por ciento en peso de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze(E)) y de 10 a 60 por ciento en peso de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa), para formar de ese modo una composición azeotrópica o de tipo azeótropo que tiene un punto de ebullición de 0°C a 60°C a una presión de 165 kPa (24 psia) a 1207 kPa (175 psia).
- 15 4. Un método para formar una composición azeotrópica o de tipo azeótropo, que comprende formar una mezcla que consiste esencialmente en de 1 a 30 por ciento en peso de fluoruro de hidrógeno, 20 a 80 por ciento en peso de cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze(Z)) y de 10 a 60 por ciento en peso de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa), para formar de ese modo una composición azeotrópica o de tipo azeótropo que tiene un punto de ebullición de 0°C a 60°C a una presión de 62 kPa (9 psia) a 724 kPa (105 psia).
- 20 5. Un método para purificar trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze(E)), cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze(Z)) y/o 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa), o una mezcla de los mismos, que comprende una etapa inicial de eliminar el HF de la composición azeotrópica o de tipo azeótropo como se define en la reivindicación 1 o reivindicación 2; y  
 opcionalmente, separar la composición en sus componentes puros mediante destilación.
- 25 6. El método de la reivindicación 5, en el que la eliminación del HF se logra lavando con ácido sulfúrico, agua y/o una disolución básica.