

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 667 528**

51 Int. Cl.:

C09K 5/04 (2006.01)

C07C 19/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.05.2011 PCT/US2011/034746**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.11.2011 WO11139945**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.05.2011 E 11778088 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.03.2018 EP 2566928**

54 Título: **Composiciones similares a azeótropos de pentafluoropropeno y agua**

30 Prioridad:

08.04.2011 US 201113083230
06.05.2010 US 331971 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.05.2018

73 Titular/es:

THE CHEMOURS COMPANY FC, LLC (100.0%)
1007 Market Street
Wilmington DE 19801, US

72 Inventor/es:

HULSE, RYAN;
KOPKALLI, HALUK y
PHAM, HANG T.

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 667 528 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 azeótropos de pentafluoropropeno y agua

Referencia cruzada con las solicitudes relacionadas

5 Esta aplicación está relacionada y reivindica el beneficio de prioridad de la solicitud provisional de los Estados Unidos número de serie 61/331.971, presentada el 6 de mayo de 2010.

Campo de la invención

La presente invención se refiere a composiciones azeotrópicas y similares a azeótropos de 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (HFO-1225ye) y agua.

Antecedentes de la invención

10 Tradicionalmente, los clorofluorocarbonos (CFCs) como el triclorofluorometano y el diclorodifluorometano se han usado como refrigerantes, agentes de soplado y diluyentes para la esterilización gaseosa. En los últimos años, ha existido una preocupación universal de que los clorofluorocarbonos completamente halogenados podrían ser perjudiciales para la capa de ozono de la Tierra. Por lo tanto, son deseables alternativas estratosféricamente más seguras a estos materiales.

15 En la actualidad existe un esfuerzo mundial para usar hidrocarburos sustituidos con flúor que contienen menos o ningún sustituyente de cloro. La producción de HFCs, es decir, compuestos que contienen solo carbono, hidrógeno y flúor, ha sido objeto de interés para proporcionar productos ambientalmente deseables que podrían proporcionar un sustituto a los CFCs. Dichos compuestos son conocidos en la técnica por producirse haciendo reaccionar fluoruro de hidrógeno con diversos compuestos hidroclicorocarbonados. Si bien se considera que los HFCs son mucho más
20 beneficiosos para el medio ambiente que los hidroclicorofluorocarbonos (HCFCs) o los clorofluorocarbonos (CFCs) porque no agotan la capa de ozono, los datos recientes indican que también pueden contribuir al calentamiento global de los gases de efecto invernadero. Por consiguiente, también se están explorando alternativas a los HFCs, HCFCs y CFCs.

25 Las hidrofluoro-olefinas ("HFOs") han sido propuestas como posibles reemplazos. Dos de tales HFOs son 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (HFO-1225ye) y 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf). Como se revela en el documento US 20090234165, se sabe que HFO-1225ye se produce como intermedio en la producción de HFO-1234yf. Cada uno de estos HFOs ha sido bien caracterizado como refrigerante efectivo, medio de transferencia de calor, propelente, agente espumante, agente de expansión, dieléctrico gaseoso, vehículo esterilizante, medio de polimerización, fluido de eliminación de partículas, fluido vehículo, agente abrasivo de pulido, agente de secado de desplazamiento y
30 fluido de trabajo de ciclos de energía.

35 Sin embargo, en general se sabe que los HFOs se usan mejor como fluido de un solo componente o mezcla azeotrópica, ninguno de los cuales se fracciona después de la ebullición y la evaporación. Por ejemplo, el documento US 2009151365 describe composiciones similares a los azeótropos de HFO-1225ye con 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (HFC-245fa). La identificación de tales composiciones es difícil debido, al menos en parte, a la relativa imprevisibilidad de la formación de azeótropos. Por lo tanto, la industria está continuamente buscando nuevas mezclas basadas en HFOs que sean sustitutos aceptables y ambientalmente más seguros de los CFCs, HCFCs y HFCs. Esta invención satisface, entre otras, estas necesidades.

Sumario de la invención

40 La invención proporciona una composición azeotrópica o similar a un azeótropo de 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (HFO-1225ye) y agua. Las composiciones de la presente invención proporcionan reemplazos ambientalmente deseables de los CFCs, HFCs y HCFCs usados actualmente, ya que el HFO-1225ye y el agua tienen poco o ningún potencial de agotamiento del ozono. Adicionalmente, una composición que contiene dicho azeótropo exhibe características que lo hacen mejor que los CFCs, HFCs y los sustitutos de HCFCs, así como también HFO-1225ye o agua sola.

45 La invención proporciona además una composición y un método para formar una composición azeotrópica o similar a un azeótropo que comprende una mezcla de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 50 por ciento en peso de agua y aproximadamente 50 a 99,9 por ciento en peso de HFO-1225ye. En realizaciones adicionales, la composición azeotrópica o similar a un azeotrópico comprende una mezcla de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 25 por ciento en peso de agua y aproximadamente 75 a 99,9 por ciento en peso de HFO-1225ye, y en incluso otras realizaciones comprende una mezcla de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 11 por ciento
50 en peso de agua y aproximadamente 89 a 99,75 por ciento en peso de HFO-1225ye. El azeótropo resultante tiene un punto de ebullición de aproximadamente $-20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ a una presión de aproximadamente $98,6 \pm 14\text{ kPa}$ ($14,3\text{ psia} \pm 2\text{ psia}$). En realizaciones adicionales, el azeótropo tiene un punto de ebullición de aproximadamente $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ a una presión de aproximadamente $98,6\text{ kPa}$ ($14,3\text{ psia}$), y en incluso otras realizaciones, el azeótropo tiene un punto de ebullición de aproximadamente $-20,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ a una presión de aproximadamente $99,22\text{ kPa}$ (14.39 psia).

La presente invención también se refiere a un método para eliminar 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno a partir de una mezcla que contiene 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno y al menos una impureza añadiendo agua a la mezcla de una manera efectiva para formar una composición azeotrópica o similar a un azeótropo de acuerdo con lo anterior. Este azeótropo se separa después de las impurezas usando métodos estándar conocidos en la técnica, tales como, pero sin limitados a, destilación. Las impurezas pueden incluir un halocarbono o fluoruro de hidrógeno, que pueden ser o no miscibles con 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno. Ejemplos de halocarbonos incluyen, pero no se limitan a, 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano (HFC-236ea); 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (HFC-245eb); hexafluoropropileno (HFP); 1,1,1,2-tetrafluoropropano (HFO-1234yf); y combinaciones de los mismos. En realizaciones adicionales, las impurezas pueden o no formar también una mezcla azeotrópica de 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno, agua o una mezcla de 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno y agua.

La presente invención también se refiere a un método para aislar 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno a partir de una mezcla azeotrópica de 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno y agua, separando 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno del agua. Los métodos de separación pueden incluir uno cualquiera o una combinación de métodos conocidos en la técnica o por lo demás tratados en este documento. Por ejemplo, el 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno se puede separar utilizando una separación de fases líquido-líquido. En realizaciones alternativas, el 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno se puede separar usando destilación y/o uno o más medios de secado (por ejemplo, un tamiz molecular, sílice alúmina o similares). En realizaciones adicionales, los métodos de separación pueden incluir una combinación de separación de fases líquido-líquido y un segundo método seleccionado de destilación y/o uno o más medios de secado.

Las realizaciones y ventajas adicionales de la presente invención serán evidentes para un experto en la técnica, en base a la descripción proporcionada en este documento.

Descripción detallada de la invención

En un aspecto de la presente invención, se proporciona una composición azeotrópica o similar a un azeótropo de 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (HFO-1225ye) y agua. Esta composición proporciona reemplazos ambientalmente deseables de los CFCs, HFCs y HCFCs utilizados actualmente, ya que HFO-1225ye y el agua tienen poco o ningún potencial de agotamiento del ozono. Adicionalmente, una composición que contiene dicho azeótropo exhibe características que la hacen mejor que los CFCs, HFCs y sustitutos de HCFCs, así como también HFO-1225ye o agua sola. En otro aspecto de la presente invención, la composición azeotrópica o similar a un azeótropo de HFO-1225ye y agua se usa para aislar una forma purificada de HFO-1225ye. Como se usa en esta invención, "HFO-1225ye" se refiere a los isómeros "E" o "Z" individualmente o a una mezcla de los mismos.

Para los fines de esta invención, las mezclas azeotrópicas o similares a azeótropos de HFO-1225ye y agua, incluyen aquellas 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 composición azeotrópica verdadera, la composición del líquido y la fase de vapor son esencialmente iguales a un intervalo de temperatura y presión dados. En términos prácticos, esto significa que los componentes no se pueden separar durante un cambio de fase. Para el propósito de esta invención, un azeótropo es una mezcla de líquidos que exhibe un punto de ebullición máximo o mínimo con relación a los puntos de ebullición de las composiciones de las mezclas circundantes. Un azeótropo o una composición similar a un azeótropo es una mezcla de dos o más componentes diferentes que, cuando están en forma líquida bajo una presión dada, entrarán en ebullición a una temperatura sustancialmente constante, temperatura que puede ser mayor o menor que las temperaturas de ebullición de los componentes y que proporcionará una composición de vapor esencialmente idéntica a la composición del líquido sometido a ebullición. Para el propósito de esta invención, las composiciones azeotrópicas se definen para que incluyan composiciones similares a azeótropos, lo que significa una composición que se comporta como un azeótropo, es decir, tiene características de punto de ebullición constante o una tendencia a no fraccionarse por ebullición o evaporación. Por lo tanto, 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 la evaporación, la composición del líquido, si cambia en absoluto, cambia solo en un grado mínimo o insignificante. Esto está en contraste con las composiciones de tipo no azeótropo en las que, durante la ebullición o evaporación, la composición del líquido cambia en un grado sustancial. Por consiguiente, las características esenciales de un azeótropo o una composición similar a un azeótropo son que a una presión dada el punto de ebullición de la composición del líquido es fijo y la composición del vapor por encima de la composición en ebullición es esencialmente la de la composición del líquido en ebullición, es decir, esencialmente no tiene lugar el fraccionamiento de los componentes de la composición del líquido. Tanto el punto de ebullición como los porcentajes en peso de cada componente de la composición azeotrópica pueden cambiar cuando la composición del líquido azeotrópico o similar a un azeótropo se somete a ebullición a diferentes presiones. Así, un azeótropo o una composición similar a un 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 caracterizada por un punto de ebullición fijo a una presión especificada.

Por consiguiente, la invención proporciona composiciones similares a azeótropos que tienen cantidades efectivas de HFO-1225ye y agua. Como se usa en el presente documento, "cantidades efectivas" significa una cantidad de cada componente que, en combinación con el otro componente, da como resultado la formación de una composición similar a un azeótropo. En ciertas realizaciones, la composición azeotrópica o similar a un azeótropo comprende una

mezcla de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 50 por ciento en peso de agua y aproximadamente 50 a 99,9 por ciento en peso de HFO-1225ye. En realizaciones adicionales, la composición azeotrópica o similar a un azeótropo comprende una mezcla de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 25 por ciento en peso de agua y aproximadamente 75 a 99,9 por ciento en peso de HFO-1225ye, y en incluso otras realizaciones la composición azeotrópica o similar a un azeótropo comprende una mezcla de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 11 por ciento en peso de agua y aproximadamente 89 a 99,75 por ciento en peso de HFO-1225ye. La mezcla azeotrópica de la presente invención tiene un punto de ebullición de aproximadamente $-20^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ a una presión de aproximadamente $98,6 \pm 14$ kPa ($14,3 \pm 2$ psia). En realizaciones adicionales, la mezcla azeotrópica de la presente invención tiene un punto de ebullición de aproximadamente -20°C a una presión de aproximadamente 98,6 kPa (14,3 psia). En una realización adicional, el azeótropo tiene un punto de ebullición de aproximadamente $-20,3^{\circ}\text{C}$ a una presión de aproximadamente 99,22 kPa (14,39 psia).

En una realización, los métodos de la presente invención incluyen las etapas de generar el azeótropo HFO-1225ye y HFO-1225ye/agua y de aislar el azeótropo de las impurezas. Los presentes métodos también incluyen etapas para purificar HFO-1225ye de la mezcla azeotrópica, que se analizan con mayor detalle a continuación. HFO-1225ye se puede producir usando uno o más métodos que son conocidos en la técnica. En un ejemplo no limitante, se produce 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (HFO-1225ye) como un intermedio en la producción de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) lo cual es bien conocido en la técnica como se describe en la Solicitud de EE.UU. No. 20090234165. Más específicamente, HFO-1225ye puede producirse por la hidrogenación inicial de un hexafluoropropileno (HFP) para producir 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano (HFC-236ea). Este se usa luego como un reaccionante en una reacción de deshidrohalogenación para producir HFO-1225ye.

El primer paso para eliminar HFO-1225ye de esta mezcla, o cualquier otra mezcla que contenga HFO-1225ye y una impureza, es mediante la adición de agua en una cantidad efectiva, como se define en la presente memoria, para formar una composición azeotrópica del HFO-1225ye y agua. A continuación, la composición azeotrópica se separa de la impureza usando técnicas de separación estándar, tales como, pero no limitadas a, destilación, depuración u otros medios de separación reconocidos en la técnica. En una realización, la propia impureza no forma una mezcla azeotrópica con HFO-1225ye, agua o una mezcla de HFO-1225ye y agua. En otra realización, la impureza forma una mezcla azeotrópica con HFO-1225ye, agua o una mezcla de HFO-1225ye y agua. Las impurezas típicas de HFO-1225ye incluyen, pero no se limitan a, otros compuestos halocarbonados que pueden ser miscibles con HFO-1225ye tales como, pero no limitados a, 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano (HFC-236ea); 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (HFC-245eb); hexafluoropropileno (HFP); 1,1,1,2-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf); y combinaciones de los mismos. En realizaciones adicionales, la impureza es fluoruro de hidrógeno.

Este azeótropo purificado satisface la necesidad en la técnica de mezclas de HFO que no tienen potencial de agotamiento del ozono y son contribuyentes insignificantes al calentamiento global de los gases de efecto invernadero y no son inflamables. Dicha mezcla se puede utilizar en una amplia gama de usos tales como, pero sin limitarse a, refrigerantes, agentes de soplado, propelentes y diluyentes para la esterilización gaseosa. El azeótropo puede proporcionarse en combinación con otros aditivos o ingredientes útiles para tales fines.

Después de la purificación, también puede ser deseable separar las partes componentes del azeótropo de HFO-1225ye y agua en una forma purificada HFO-1225ye. Los métodos de separación pueden incluir cualquier método generalmente conocido en la técnica. En una realización, por ejemplo, el exceso de agua puede eliminarse del HFO-1225ye por separación de fases líquido-líquido. El agua restante puede luego eliminarse del HFO-1225ye mediante destilación y/o uno o más medios de secado (por ej., tamices moleculares, sílice alúmina y similares). El HFO-1225ye purificado se puede usar como un producto final (es decir, como refrigerante, agente de soplado, propelente, diluyentes para la esterilización gaseosa o similares), o puede procesarse adicionalmente para la producción de HFOs alternativos o compuestos similares.

Los siguientes ejemplos no limitantes sirven para ilustrar la invención.

Ejemplos

Ejemplo 1

Un recipiente aislado al vacío de vidrio equipado con un condensador enfriado con hielo seco se carga inicialmente con HFO-(Z)-1225ye. A continuación, el agua se añade incrementalmente y se registra la temperatura de la mezcla. La temperatura de la mezcla alcanza valores mínimos y luego se aplanando indicando la formación de un azeótropo heterogéneo. La presión ambiental durante las mediciones fue de 99,22 kPa (14,39 psia). Las temperaturas medidas se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1: Mediciones con un ebulómetro de HFO-(Z)-1225ye y agua a 99,22 kPa (14,39 psia)

Agua,% en peso	Temp, °C
0,00	-20,19
0,25	-20,31

ES 2 667 528 T3

Agua,% en peso	Temp, °C
0,75	-20,32
1,74	-20,31
3,65	-20,31
7,26	-20,31
10,61	-20,31
13,73	-20,32
16,64	-20,32

REIVINDICACIONES

1. Una composición azeotrópica o similar a un azeótropo, que consiste esencialmente en 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (HFO-1225ye) y agua.
- 5 2. La composición según la reivindicación 1, en la que se proporciona agua en una cantidad de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 50 por ciento en peso y se proporciona 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno en una cantidad de aproximadamente 50 a aproximadamente 99,9 por ciento en peso.
- 10 3. La composición según la reivindicación 1, en la que se proporciona agua en una cantidad de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 25 por ciento en peso y se proporciona 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno en una cantidad de aproximadamente 75 a aproximadamente 99,9 por ciento en peso.
4. La composición según la reivindicación 1, en la que se proporciona agua en una cantidad de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 11 por ciento en peso y se proporciona 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno en una cantidad de aproximadamente 89 a aproximadamente 99,75 por ciento en peso.
- 15 5. La composición según la reivindicación 1, que tiene un punto de ebullición de aproximadamente $-20^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ a una presión de aproximadamente $98,6 \pm 14$ kPa ($14,3$ psia ± 2 psia).
6. Un método para formar una composición azeotrópica o similar a un azeótropo, que comprende formar una mezcla que consiste esencialmente en cantidades efectivas de agua y 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno.
7. El método según la reivindicación 6, que además comprende: producir 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno a partir del 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno.
- 20 8. El método según la reivindicación 7, en el que el agua está presente en una cantidad de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 11 por ciento en peso y el 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno está presente en una cantidad de aproximadamente 89 a aproximadamente 99,75 por ciento en peso en la composición azeotrópica o similar a un azeótropo.
- 25 9. Un método para eliminar 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno de una mezcla que contiene 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno y al menos una impureza, que comprende añadir agua a la mezcla en una cantidad efectiva para formar una composición azeotrópica o similar a un azeótropo del 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno y el agua, y separar la composición azeotrópica de la impureza.
- 30 10. El método según la reivindicación 9, en el que la impureza se selecciona del grupo que consiste en fluoruro de hidrógeno; 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano (HFC-236ea); 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (HFC-245eb); hexafluoropropileno (HFP); 1,1,1,2-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf); y combinaciones de los mismos.
11. El método según la reivindicación 9 o la reivindicación 10, que además comprende: producir 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno a partir del 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno.
- 35 12. El método según la reivindicación 11, en el que el agua está presente en una cantidad de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 11 por ciento en peso y el 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno está presente en una cantidad de aproximadamente 89 a aproximadamente 99,75 por ciento en peso en la composición azeotrópica o similar a un azeótropo.
13. Un método para aislar 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno a partir de una composición azeotrópica o similar a un azeótropo que contiene 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno y agua, que comprende separar 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno del agua.
- 40 14. El método según la reivindicación 13, en el que el 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno se separa del agua usando un método seleccionado del grupo que consiste en una separación de fases líquido-líquido, destilación, al menos un medio de secado y combinaciones de los mismos.
15. El método según la reivindicación 13 o la reivindicación 14, que además comprende: producir 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno a partir del 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno.
- 45 16. El método según la reivindicación 15, en el que el agua está presente en una cantidad de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 11 por ciento en peso y el 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno está presente en una cantidad de aproximadamente 89 a aproximadamente 99,75 por ciento en peso en la composición azeotrópica o similar a un azeótropo.