

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 727 016**

51 Int. Cl.:

C07C 21/18 (2006.01)

C07C 19/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.03.2009 E 09156088 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.03.2019 EP 2108638**

54 Título: **Composiciones azeotrópicas de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFC-1233xf), 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb) y fluoruro de hidrógeno (HF)**

30 Prioridad:

09.04.2008 US 43451 P

18.03.2009 US 406653

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

11.10.2019

73 Titular/es:

**HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)
101 Columbia Road
Morristown, NJ 07962, US**

72 Inventor/es:

**MERKEL, DANIEL, C.;
POKROVSKI, KONSTANTIN, A.;
TUNG, HSUEHSUNG;
PHAM, HANG, T. y
SINGH, RAJIV, R.**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 727 016 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 de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFC-1233xf), 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb) y fluoruro de hidrógeno (HF)

5

Antecedentes de la invención

Campo de la invención

10 La presente invención se refiere a composiciones azeotrópicas y de tipo azeótropo ternarias de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf), 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb) y fluoruro de hidrógeno (HF). Más en particular, la invención se refiere a dichas composiciones azeotrópicas y de tipo azeótropo ternarias que son útiles como intermedios en la producción de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf).

15 *Descripción de la técnica relacionada*

Tradicionalmente se han utilizado clorofluorocarbonos (CFC) tales como triclorofluorometano y diclorodifluorometano como refrigerantes, agentes expansores y diluyentes para la esterilización gaseosa. En los últimos años ha existido universalmente la preocupación de que los clorofluorocarbonos completamente halogenados podrían ser perjudiciales para la capa de ozono de la Tierra. Por lo tanto, son deseables alternativas a estos materiales más seguras para la estratosfera. En consecuencia, existe un esfuerzo mundial para que se usen hidrocarburos sustituidos con flúor que contengan menos sustituyentes de cloro o ninguno. A este respecto, el 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf) y el 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb), que poseen un potencial de eliminación de ozono reducido, se consideran sustitutos para clorofluorocarbonos tales como el diclorodifluorometano en sistemas de refrigeración y el triclorofluorometano como agente expansor. La producción de HFC, es decir, compuestos que contienen solo carbono, hidrógeno y flúor, ha sido objeto de interés para proporcionar productos ambientalmente deseables para su uso como disolventes, agentes expansores, refrigerantes, agentes de limpieza, propulsores de aerosoles, medios de transferencia de calor, dieléctricos, composiciones para la extinción de incendios y fluidos de operación de ciclo de encendido. En la técnica se conoce la producción de fluorocarburos tales como HFC haciendo reaccionar fluoruro de hidrógeno con varios compuestos hidroclorocarbonados. Dichos HFC no solo se consideran mucho más ventajosos para el medio ambiente que los hidroclorofluorocarbonos (HCFC) o clorofluorocarbonos (CFC), dado que no eliminan la capa de ozono, sino que además son no inflamables y no tóxicos en comparación con los compuestos que contienen cloro.

35 El HCFO-1233xf y el HCFC-244bb son intermedios en la producción de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf), que es bien conocido en la técnica, como se describe en los documentos U.S. 20070007488 A1 y U.S. 20070197842 A1. Se ha divulgado que el HFO-1234yf es un refrigerante, medio de transferencia de calor, propulsor, agente espumante, agente expansor, dieléctrico gaseoso, vehículo esterilizante, medio de polimerización, fluido de eliminación de partículas, fluido transportador, agente abrasivo de pulido, agente de secado por desplazamiento y fluido de operación de ciclo de encendido eficaz.

Se ha encontrado ahora que un intermedio importante en la producción de HFO-1234yf sustancialmente puro es una composición azeotrópica o de tipo azeótropo ternaria de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf), 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb) y fluoruro de hidrógeno. Este intermedio, una vez formado, puede separarse posteriormente en sus partes componentes mediante técnicas de extracción conocidas. Las composiciones azeotrópicas y de tipo azeótropo ternarias se utilizan no solo como intermedios en la producción de HFO-1234yf, sino que también son útiles como mezclas de agentes de grabado no acuosas para el grabado de semiconductores en la industria electrónica, así como composiciones para eliminar la oxidación de la superficie de metales. Además, la formación de una composición azeotrópica o de tipo azeótropo ternaria de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf), 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb) y fluoruro de hidrógeno es útil para separar una mezcla de HCFO-1233xf y HCFC-244bb de otro componente tal como un halocarbono, por ejemplo, 1,1,1,2,3-pentacloropropano; 1,1,2,3-tetracloropropano; 2,3,3,3-tetrafluoropropeno; 2,3-dicloro-3,3,3-difluoropropeno; 1,1,1,2,2-pentafluoropropano o 1,2-dicloro-3,3,3-trifluoropropeno. Cuando se desea separar una mezcla de HCFO-1233xf y HCFC-244bb de otro componente, se añade HF para formar una mezcla azeotrópica ternaria de HCFO-1233xf, HCFC-244bb y fluoruro de hidrógeno, y después el otro componente se retira de la mezcla azeotrópica ternaria, por destilación o utilizando otros medios conocidos. Este azeótropo o composición de tipo azeótropo está entonces disponible para su separación en sus partes componentes.

60 Sumario de la invención

La invención proporciona una composición azeotrópica o de tipo azeótropo que consiste en del 10 al 35 por ciento en peso de fluoruro de hidrógeno, del 65 al 90 por ciento en peso de una porción orgánica que consiste en una mezcla de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano, en la que el 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno está presente en la porción orgánica de la mezcla en una cantidad del 50 al 90 por ciento en peso de la porción orgánica y el 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano está presente en la porción orgánica de la mezcla en

65

una cantidad del 10 al 50 por ciento en peso de la porción orgánica, y la composición azeotrópica o de tipo azeótropo tiene un punto de ebullición del 0 °C al 61 °C a una presión de 103 kPa (15 psia) a 752 kPa (108 psia).

5 La invención proporciona además un procedimiento para formar una composición azeotrópica o de tipo azeótropo que comprende formar una mezcla que consiste en del 10 al 35 por ciento en peso de fluoruro de hidrógeno y del 65 al 90 por ciento en peso de una porción orgánica que consiste esencialmente en una mezcla de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano, en la que el 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno está presente en la porción orgánica de la mezcla en la cantidad del 50 al 90 por ciento en peso de la porción orgánica y el 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano está presente en la porción orgánica de la mezcla en la cantidad del 10 al 50 por ciento en peso de la porción orgánica, y la composición azeotrópica tiene un punto de ebullición de 0 °C a 61 °C a una presión de 103 kPa (15 psia) a 752 kPa (108 psia).

15 La invención también proporciona un procedimiento para retirar 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano de una mezcla que contiene 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano y al menos otro componente, que comprende añadir fluoruro de hidrógeno a la mezcla en una cantidad suficiente como para formar una composición azeotrópica o de tipo azeótropo de fluoruro de hidrógeno, 2-cloro 3,3,3-trifluoropropeno y 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano de la presente invención, y posteriormente separar la composición azeotrópica o de tipo azeotrópico del, al menos uno, otro componente.

20 Descripción detallada de la invención

25 En un procedimiento para preparar un precursor de HCFC-244bb, los reactivos se fluoran con fluoruro de hidrógeno. Esto se puede realizar, por ejemplo, mediante la fluoración catalítica en fase líquida o en fase gaseosa de $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ (HCFO-1233xf) con HF para producir HCFC-244bb. Dichos procedimientos se divulgan en los documentos U.S. 20070007488 A1 y U.S. 20070197842 A1. Los productos de reacción de dichos precursores incluyen HCFC-244bb, HCFO-1233xf sin reaccionar y HF, y otros subproductos. Después de la eliminación de los subproductos, se forma una composición azeotrópica o de tipo azeótropo ternaria de HCFO-1233xf, HCFC-244bb y HF. Esta composición azeotrópica o de tipo azeótropo ternaria está entonces disponible para su separación en sus partes componentes. Las composiciones azeotrópicas o de tipo azeótropo de HCFO-1233xf, HCFC-244bb y HF también son útiles como reciclado para el reactor de fluoración. Así, por ejemplo, en un proceso para producir HCFC-244bb, se puede recuperar una porción de HCFO-1233xf y HCFC-244bb como una composición azeotrópica o de tipo azeótropo de HCFO-1233xf, HCFC-244bb y HF y después reciclar la composición al reactor.

35 En un procedimiento para preparar un precursor de HCFO-1233xf, los reactivos se fluoran con fluoruro de hidrógeno. Esto se puede realizar, por ejemplo, mediante la fluoración catalítica en fase gaseosa de $\text{CCl}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$ con HF para proporcionar HCFO-1233xf. Dichos procedimientos se divulgan en el documento U.S. 20070197842 A1. Los productos de reacción de dichos precursores incluyen HCFO-1233xf, especies sobrefluoradas tales como HCFC-244bb, HF sin reaccionar y otros subproductos. Después de la eliminación de los subproductos, se forma una composición azeotrópica o de tipo azeótropo ternaria de HCFO-1233xf, HCFC-244bb y HF. Esta composición azeotrópica o de tipo azeótropo está entonces disponible para la separación en sus partes componentes. Las composiciones azeotrópicas o de tipo azeótropo de HCFO-1233xf, HCFC-244bb y HF también son útiles como alimentación al reactor de fluoración de HCFO-1233xf tal como se divulga en los documentos U.S. 20070007488 A1 y U.S. 20070197842 A1. Así, por ejemplo, en un proceso para producir HCFO-1233xf, se puede recuperar una porción de HCFO-1233xf y HCFC-244bb como una composición azeotrópica o de tipo azeótropo de HCFO-1233xf, HCFC-244bb y HF y a continuación realimentarla al reactor de fluoración de HCFO-1233xf.

50 Una mezcla de HCFC-244bb y HCFO-1233xf forma 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 verdadera composición azeotrópica, la composición líquida y la fase vapor son esencialmente iguales en un intervalo dado de temperatura y presión. En términos prácticos, esto significa que los componentes no pueden separarse durante un cambio de fase. Para los fines de la presente 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 circundante. Un azeótropo o una composición de tipo azeótropo es una mezcla de dos o más componentes diferentes que, cuando se encuentran en forma líquida bajo una presión dada, ebullicen a una temperatura sustancialmente constante, temperatura que puede ser más alta o más baja que las temperaturas de ebullición de los componentes y que proporcionará una composición de vapor esencialmente idéntica a la composición líquida que está experimentando la ebullición. Para los fines de la presente invención, las composiciones azeotrópicas se definen de forma que incluyan composiciones de tipo azeótropo, lo que significa una composición que se comporta como un azeótropo, es decir, que tiene características de ebullición constante o una tendencia a no fraccionarse durante la ebullición o la evaporación. Por lo tanto, la composición del vapor formado durante la ebullición o la evaporación es la misma o sustancialmente la misma que la composición líquida original. Por lo tanto, durante la ebullición o la evaporación, la composición líquida, si cambia, cambia solo en una medida mínima o despreciable. Esto contrasta con las composiciones de tipo no azeótropo, en las que, durante la ebullición o la evaporación, la composición líquida cambia en un grado sustancial. En consecuencia, 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 presente por encima de la composición en ebullición

es esencialmente la de la composición líquida en ebullición, es decir, no se produce esencialmente un 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 la composición líquida de tipo azeótropo se somete a ebullición a diferentes presiones. Así, 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 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 a una presión especificada.

La presente invención proporciona una composición que comprende cantidades eficaces de HCFO-1233xf y HCFC-244bb y fluoruro de hidrógeno para formar una composición azeotrópica o de tipo azeótropo. Por cantidad eficaz se entiende una cantidad de cada componente que, cuando se combina con el otro componente, da como resultado la formación de un azeótropo o una mezcla de tipo azeótropo. Las composiciones de la invención son azeótropos ternarios que consisten en combinaciones de únicamente HCFO-1233xf y HCFC-244bb y fluoruro de hidrógeno.

La composición de la invención contiene del 10 por ciento en peso al 35 por ciento en peso de HF con respecto al peso de la composición azeotrópica o de tipo azeótropo.

La composición azeotrópica o de tipo azeótropo de la invención contiene entonces del 65 por ciento en peso al 90 por ciento en peso de una porción orgánica que consiste en una combinación de HCFC-244bb y HCFO-1233xf con respecto al peso de la composición azeotrópica o de tipo azeótropo.

La porción orgánica de la composición azeotrópica o de tipo azeótropo, que es una mezcla de HCFC-244bb/HCFO-1233xf, contiene del 50 al 90 por ciento en peso de HCFO-1233xf, preferentemente del 51,5 por ciento en peso al 86,5 por ciento en peso y de forma más preferida del 53 por ciento en peso al 83 por ciento en peso con respecto al peso de la porción orgánica de la composición azeotrópica o de tipo azeótropo.

La porción orgánica de la composición azeotrópica o de tipo azeótropo, que es una mezcla de HCFC-244bb/HCFO-1233xf, contiene del 10 al 50 por ciento en peso de HCFC-244bb, preferentemente del 13,5 por ciento en peso al 48,5 por ciento en peso y de forma más preferida del 17 por ciento en peso al 47 por ciento en peso con respecto al peso de la porción orgánica de la composición azeotrópica o de tipo azeótropo.

La composición de la presente invención tiene un punto de ebullición de 0 °C a 61 °C a una presión de 103 kPa (15 psia) a 752 kPa (108 psia). En una forma de realización, tiene un punto de ebullición de 23 °C a una presión de 260 kPa (37 psia). En otra forma de realización, tiene un punto de ebullición de 0 °C a una presión de 103 kPa (15 psia). En otra forma de realización, tiene un punto de ebullición de 61 °C a una presión de 752 kPa (108 psia).

En otra forma de realización de la invención, el 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf) y el 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb) pueden retirarse de una mezcla que contiene 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf), 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb) y otro componente que puede producirse, por ejemplo, en las etapas de fabricación durante la preparación de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb) y/o 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf). Esto se realiza añadiendo fluoruro de hidrógeno a la mezcla de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb), 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf) y otro componente. El fluoruro de hidrógeno se añade a la mezcla en una cantidad suficiente para formar una composición azeotrópica o de tipo azeótropo del 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb), el 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf) y el fluoruro de hidrógeno de la presente invención, y posteriormente la composición azeotrópica o de tipo azeótropo se separa del otro componente, por ejemplo mediante destilación u otro medio de separación reconocido en la técnica. En una forma de realización, el otro componente no forma una mezcla azeotrópica con 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb), 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf) o fluoruro de hidrógeno individualmente, o una mezcla de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb), 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf) y fluoruro de hidrógeno. En otra forma de realización, el otro componente forma una mezcla azeotrópica con 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb), 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf) o fluoruro de hidrógeno individualmente o una mezcla de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb), 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf) y fluoruro de hidrógeno. Las impurezas típicas incluyen otros halocarburos que pueden ser miscibles con HCFC-244bb o HCFO-1233xf, tales como 1,1,1,2,3-pentacloropropano; 1,1,2,3-tetracloropropano; 2,3,3,3-tetrafluoropropano; 2,3-dicloro-3,3-difluoropropano (HCFO-1232xf); 1,1,1,2,2-pentafluoropropano o 1,2-dicloro-3,3,3-trifluoropropano.

Los ejemplos no limitantes siguientes sirven para ilustrar la invención.

Ejemplo 1

Se cargaron en la columna de destilación 17,0 kg (37,4 libras) del material que contenía el 3 por ciento en peso de HF, siendo el resto una mezcla de compuestos orgánicos que consistía en el 44,4 por ciento en peso de HCFC-244bb y el 55,6 por ciento en peso de HCFO-1233xf. La mezcla era homogénea. La columna de destilación consistía en un calderín de 38 l (10 galones), una columna de Propack de 5 cm (2 pulgadas) de diámetro interno (DI) por 2,5 m (8 pies) y un condensador de carcasa y tubo. La columna tenía aproximadamente 30 platos teóricos. La columna

de destilación estaba equipada con transmisores de temperatura, presión y presión diferencial. La destilación se llevó a cabo a una presión de aproximadamente 260 - 275 kPa (23 - 25 psig). Se tomaron muestras del destilado, se valoraron para determinar la concentración de HF y se analizaron por CG a intervalos regulares. El análisis mostró un azeótropo ternario de HF/HCFC-244bb/HCFO-1233xf. El análisis de la concentración de HF del azeótropo proporcionó aproximadamente el 25 - 33% en peso de HF utilizando valoración con KOH 0,1 N. La concentración orgánica basada en el % en área de CG fue de aproximadamente del 17 al 21% en área de CG de HCFC-244bb y aproximadamente del 79 al 83% en área de CG de HCFO-1233xf. A una presión de 260 - 275 kPa (23 - 25 psig), la temperatura de la parte superior de la columna fue de aproximadamente 23 °C para esta composición.

10 **Ejemplo 2**

El ejemplo siguiente utilizó una columna de destilación Monel que consistía en un calderín de 2 litros, 2,5 cm (1 pulgada) de DI x 1,2 m (4 pies) de longitud de columna empaquetada con helicoil, y un condensador de tubo y carcasa. La columna estaba equipada con transmisores de temperatura, presión y presión diferencial. Se cargaron 1000 gramos de material que contenía aproximadamente el 3,2% en peso de HF, siendo el resto una mezcla de compuestos orgánicos que consistía en aproximadamente el 51 por ciento en peso de HCFC-244bb y el 49 por ciento en peso de HCFO-1233xf en el sistema de destilación. La mezcla era homogénea. La destilación se realizó a una presión de 150 - 300 kPa (7 - 29 psig). El análisis de las muestras de destilados mostró resultados coherentes a una presión superior a 225 kPa (18 psig). Se determinó que la composición orgánica por CG era de aproximadamente el 21 - 23% en área de CG de HCFC-244bb y aproximadamente el 79 - 77% en área de CG de HCFO-1233xf y se encontró que la concentración de HF en el destilado era de aproximadamente el 25 - 29% en peso de HF utilizando valoración con NaOH 0,1 N. La disminución en la cantidad de HF presente en la muestra se produjo bruscamente, lo que indica un azeótropo ternario de HCFC-244bb/HCFO-1233xf/HF.

25 **Ejemplo 3**

Se mezclaron composiciones ternarias que contenían una mezcla de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf) y 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb) (50/50%) y HF para formar mezclas azeotrópicas heterogéneas ternarias de diferentes composiciones. Las presiones de vapor de las mezclas se midieron a aproximadamente 0, 25 y 61 °C y se observaron los resultados siguientes. La tabla 1 muestra las mediciones de presión de vapor de HCFO-1233xf, HCFC-244bb y HF en función de la composición con porcentaje de peso variable de HF a temperaturas constantes de aproximadamente 0 °C, 25 °C y 61 °C. Los datos también mostraron que en este intervalo de concentración de fluoruro de hidrógeno, la mezcla de HCFO-1233xf/HCFC-244bb/HF es heterogénea.

35 Tabla 1

P-T-X de [HCFO-1233xf/HCFC-244bb (50/50%)]/HF

% en peso de HF	Presión kPa (Psia)		
	T = 0 °C	T = 25 °C	T = 61 °C
0	64,8 (9,4)	164 (23,8)	448 (65,0)
7,29	105 (15,2)	265 (38,4)	717,0 (104,0)
14,59	105 (15,2)	266 (38,5)	742,6 (107,7)
22,13	104 (15,1)	265 (38,4)	739,1 (107,2)
31,60	104 (15,1)	264 (38,3)	739,1 (107,2)
37,32	104 (15,1)	266 (38,5)	739,1 (107,2)
100,0	47,4 (6,87)	123 (17,8)	361 (52,4)

Los datos también muestran que la mezcla es azeotrópica o de tipo azeótropo, dado que la presión de vapor de las mezclas ternarias de HCFO-1233xf/HCFC-244bb (50/50%) y HF es mayor, en todas las proporciones de mezcla indicadas, que las presiones de vapor de HCFO-1233xf/HCFC-244bb (50/50%) y HF solos, es decir, tal como se indica en la primera y la última fila de la tabla 1, cuando HF constituye el 0,0% en peso y HCFO-1233xf/HCFC-244bb constituye el 100,0% en peso y cuando HCFO-1233xf/HCFC-244bb (50/50%) constituye el 0,0% en peso y HF constituye el 100,0% en peso.

45 **Ejemplo 4**

La composición azeotrópica o de tipo azeótropo de la mezcla ternaria (HCFO-1233xf/HCFC-244bb) (50/50%)/HF también se verificó mediante el experimento de equilibrio vapor-líquido-líquido (VLE). Se mezclaron 13 g de HCFO-1233xf/HCFC-244bb (50/50%) con 7,8 g de HF para formar una mezcla heterogénea (observación visual) a 23 °C.

Se tomaron muestras de la composición de vapor. El resultado muestra que la composición del vapor es de aproximadamente el $18 \pm 2\%$ en peso de HF a $23\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Ejemplo 5

5 La composición azeotrópica o de tipo azeótropo de la mezcla ternaria (HCFO-1233xf/HCFC-244bb) (50/50%)/HF también se verificó mediante el experimento de equilibrio vapor-líquido-líquido (VLLE). Se mezclaron 38,9 g de HCFO-1233xf/HCFC-244bb (50/50%) con 37,3 g de HF para formar una mezcla heterogénea (observación visual) a $23\text{ }^{\circ}\text{C}$. Se tomaron muestras de la composición de vapor y la capa rica orgánica. El resultado muestra que la
10 composición del vapor es de aproximadamente el $14 \pm 2\%$ en peso de HF a $23\text{ }^{\circ}\text{C}$, coherente con los resultados obtenidos en el otro experimento de la región bifásica descrito en el ejemplo 4.

Ejemplo 6

15 La composición azeotrópica o de tipo azeótropo de la mezcla ternaria (HCFO-1233xf/HCFC-244bb) (50/50%)/HF se verificó también mediante el experimento de equilibrio vapor-líquido-líquido (VLLE). Se mezclaron 9 g de HCFO-1233xf/HCFC-244bb (50/50%) con 15 g de HF para formar una mezcla homogénea (observación visual) a $23\text{ }^{\circ}\text{C}$. Se tomaron muestras de la composición de vapor. El resultado muestra que la composición del vapor es de aproximadamente el $31 \pm 2\%$ en peso de HF a $23\text{ }^{\circ}\text{C}$. Esta observación está de acuerdo con los ejemplos 1 y 2 para
20 la región monofásica (homogénea).

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición azeotrópica o de tipo azeótropo que consiste en del 10 al 35 por ciento en peso de fluoruro de hidrógeno, del 65 al 90 por ciento en peso de una porción orgánica que consiste en 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano, en la que el 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno está presente en la porción orgánica de la mezcla en una cantidad del 50 al 90 por ciento en peso de la porción orgánica y el 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano está presente en la porción orgánica de la mezcla en una cantidad del 10 al 50 por ciento en peso de la porción orgánica, y la composición azeotrópica o de tipo azeótropo tiene un punto de ebullición de 0 °C a 61 °C a una presión de 105 kPa (15 psia) a 752 kPa (108 psia).
- 10 2. La composición de la reivindicación 1, en la que el 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano está presente en la porción orgánica del azeótropo en una cantidad del 13,5 al 48,5 por ciento en peso de la porción orgánica.
- 15 3. La composición de la reivindicación 2, en la que el 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano está presente en la porción orgánica en una cantidad del 17 al 47 por ciento en peso de la porción orgánica.
- 20 4. Un procedimiento para formar una composición azeotrópica o de tipo azeótropo que comprende formar una mezcla que consiste en del 10 al 35 por ciento en peso de fluoruro de hidrógeno y del 65 al 90 por ciento en peso de una porción orgánica que consiste en 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano, en la que el 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno está presente en la porción orgánica de la mezcla en una cantidad del 50 al 90 por ciento en peso de la porción orgánica y el 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano está presente en la porción orgánica de la mezcla en una cantidad del 10 al 50 por ciento en peso de la porción orgánica, y la composición azeotrópica o de tipo azeótropo tiene un punto de ebullición de 0 °C a 61 °C a una presión de 103 kPa (15 psia) a 752 kPa (108 psia).
- 25 5. El procedimiento de la reivindicación 4, que además comprende la etapa de alimentar la composición azeotrópica o de tipo azeótropo a un reactor de fluoración.
- 30 6. El procedimiento de la reivindicación 4, que además comprende la etapa de separar 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano de la composición azeotrópica o de tipo azeotrópico mediante destilación por cambio de presión.
- 35 7. Un procedimiento para retirar 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano de una mezcla que contiene 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano y al menos otro componente, que comprende añadir fluoruro de hidrógeno a la mezcla en una cantidad suficiente para formar una composición azeotrópica o de tipo azeótropo de fluoruro de hidrógeno, 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano tal como se define en la reivindicación 1, y después separar la composición azeotrópica o de tipo azeótropo del, al menos uno, otro componente.