(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 763 360**

(51) Int. CI.:

C09K 3/00 (2006.01)
C09K 5/04 (2006.01)
C07C 19/10 (2006.01)
C01B 7/19 (2006.01)
C09K 3/30 (2006.01)
C11D 7/50 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.02.2013 PCT/US2013/025854**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **29.08.2013 WO13126253**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.02.2013 E 13752004 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.11.2019 EP 2817380**

(54) Título: **Composiciones azeótropas de 1,1,3,3-tetracloro-1-fluoropropano y fluoruro de hidrógeno**

(30) Prioridad:

23.02.2012 US 201213403011

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.05.2020

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

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

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

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 azeótropas de 1,1,3,3-tetracloro-1-fluoropropano y fluoruro de hidrógeno

Campo de la invención

La presente invención se refiere a composiciones azeótropas o de tipo azeótropo de 1,1,3,3-tetracloro-1-fluoropropano (HCFC-241fa o 241fa) y fluoruro de hidrógeno (HF).

Antecedentes de la invención

Los agentes químicos basados en clorofluorocarbono (CFC) se han usado ampliamente en la industria en una diversidad de diferentes aplicaciones incluyendo como refrigerantes, impulsores de aerosol, agentes espumantes y disolventes, entre otros. Sin embargo, se sospecha que determinados CFC reducen la capa de ozono de la tierra. Por consiguiente, se han introducido sustitutos más respetuosos con el medio ambiente como sustitutos de CFC. Por ejemplo, 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa) está reconocido por tener propiedades físicas favorables para determinadas aplicaciones industriales, tales como agentes de espumación y disolventes y, por lo tanto, se considera un buen sustituto para los CFC previamente usados para estas aplicaciones. Desafortunadamente el uso de determinados hidrofluorocarbonos, incluyendo HFC-245fa, en aplicaciones industriales se cree ahora que contribuye al calentamiento global. Por consiguiente, ahora se están buscando sustitutos más respetuosos con el medio ambiente para los hidrofluorocarbonos.

El compuesto 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, también conocido como HCFO-1233zd o simplemente 1233zd, es un candidato para remplazar HFC-245fa en algunas aplicaciones, incluyendo usos como agentes espumantes y disolventes. 1233zd tiene un isómero Z y un isómero E. Debido a diferencias en las propiedades físicas entre estos dos isómeros 1233zd (E) puro, 1233zd (Z) puro o determinadas mezclas de los dos isómeros pueden ser adecuados para aplicaciones particulares como refrigerantes, impulsores, agentes espumantes, disolventes o para otros usos.

1,1,3,3-tetracloro-1-fluoropropano (HCFC-241fa) es un reactivo usado en la producción tanto de 245fa como de 1233zd. Véanse, por ejemplo, las patentes de Estados Unidos n.º 5763706 y 6844475. Véase también la publicación de patente de Estados Unidos n.º 2011-0201853 que se refiere a un proceso integrado y métodos de producción de 1233zd (E).

Ahora se ha descubierto que un intermedio importante en la producción tanto de 245fa como de 1233zd es un azeótropo o mezcla de tipo azeótropo de 1,1,3,3-tetracloro-1-fluoropropano (HCFC-241fa) y fluoruro de hidrógeno (HF). Este intermedio, una vez formado, después de ello puede separarse en sus partes componentes, por ejemplo, por técnicas de extracción o destilación. HCFC-241fa tiene un punto de ebullición de aproximadamente 140,2 °C y HF tiene un punto de ebullición de aproximadamente 20 °C a presión atmosférica normal. Estas composiciones azeótropas o de tipo azeótropo encuentran uso no solamente como suministros en el reactor en la producción de 245fa y 1233zd, sino que también son útiles adicionalmente como composiciones de disolvente para eliminar la oxidación superficial de los metales.

El documento US 2006/058560 A1 describe un proceso para la preparación de 1,1-dicloro-3,3,3-trifluoropropano (HCFC-243) mediante la reacción de 1,1,1,3,3-pentacloropropano (HCC-240) con fluoruro de hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrofluoración activado.

El documento JP H10 101593, "Preparation of 1,1,1,3,3-pentafluoropropane from 1,1,1,3,3-pentachloropropane", describe un proceso para la preparación de $F_3CCH_2CHF_2$ a partir de $Cl_3CCH_2CHCl_2$ con HF en ausencia de catalizadores, después fluoración sucesiva con HF en presencia de catalizadores.

Sumario de la invención

La presente invención se refiere a mezclas azeótropas o de tipo azeótropo de 1,1,3,3-tetracloro-1-fluoropropano (HCFC-241fa) y fluoruro de hidrógeno. Dichas composiciones son útiles como intermedio en la producción de HFC-245fa y HCFO-1233zd.

En un primer aspecto de la invención, se proporciona una composición azeótropa que comprende 1,1,3,3-tetracloro-1-fluoropropano (HCFC-241fa) y fluoruro de hidrógeno (HF), en la que la composición comprende de un 70 por ciento en peso a un 1 por ciento en peso de HCFC-241fa.

En determinadas realizaciones de esta mezcla, la composición comprende de un 70 por ciento en peso a un 1 por ciento en peso de HCFC-241fa y cantidades eficaces de fluoruro de hidrógeno.

En determinadas realizaciones de esta mezcla, la composición comprende de un 70 por ciento en peso a un 99 por ciento en peso de HF.

En determinadas realizaciones de esa mezcla, la composición comprende de un 30 por ciento en peso a un 1 por ciento en peso de HCFC-241fa.

En determinadas realizaciones de esta mezcla, la composición tiene un punto de ebullición de 21 °C a 60 °C a una presión de 113,76 kPa (16,5 psia) a 376,45 kPa (54,6 psia).

En otro aspecto de la invención, se proporciona una composición azeótropa heterogénea que consiste esencialmente en 1,1,3,3-tetracloro-1-fluoropropano (HCFC-241fa) y fluoruro de hidrógeno (HF).

En determinadas realizaciones de esta mezcla, la composición consiste esencialmente en un 90 a un 99 por ciento en peso de fluoruro de hidrógeno y de un 10 a un 1 por ciento en peso de 1,1,3,3-tetracloro-1-fluoropropano (HCFC-241fa), que es una composición que tiene un punto de ebullición de 30 °C a 60 °C a una presión de 147,55 kPa (21,4 psia) a presión de 371,63 kPa (53,9 psia).

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un método de formación de una composición azeótropa o de tipo azeótropo heterogénea que comprende la etapa de mezclar componentes que consisten esencialmente en un 1 a un 99 por ciento en peso de fluoruro de hidrógeno y de un 99 a un 1 por ciento en peso de 1,1,3,3-tetracloro-1-fluoropropano (HCFC-241fa), que es una composición que tiene un punto de ebullición de 21 °C a 60 °C a una presión de 113,76 kPa (16,5 psia) a 376,45 kPa (54,6 psia).

En determinadas realizaciones de este método, la composición consiste en fluoruro de hidrógeno y 1,1,3,3-tetracloro-1-fluoropropano (HCFC-241fa).

En determinadas realizaciones de este método, la composición comprende de un 99 a un 1 por ciento en peso de HF.

En determinadas realizaciones de este método, la composición comprende de un 70 por ciento en peso a un 99 por ciento en peso de HF.

En determinadas realizaciones de este método, la composición comprende de un 1 a un 99 por ciento en peso de HCFC-241fa.

En determinadas realizaciones de este método, la composición comprende de un 70 por ciento en peso a un 1 por ciento en peso de HCFC-241fa.

En determinadas realizaciones de este método, la composición comprende de un 30 por ciento en peso a un 1 por ciento en peso de HCFC-241fa.

En determinadas realizaciones de este método, la composición tiene un punto de ebullición de 21 °C a 60 °C a una presión de 113,76 kPa (16,5 psia) a 376,45 kPa (54,6 psia).

En determinadas realizaciones de este método, la composición consiste en aproximadamente un 98 ± 2 por ciento en peso de HF y aproximadamente un 2 ± 2 por ciento en peso de HCFC-241fa, y tiene un punto de ebullición de 21 °C a 113,76 kPa (16,5 psia).

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un método de separación de 241fa de la mezcla de tipo azeótropo de 241fa y HF, que comprende la etapa de extraer el HF de la mezcla.

En determinadas realizaciones de este método, la extracción de HF se consigue usando agua u otra solución acuosa.

En determinadas realizaciones de este método, la extracción de HF se consigue usando ácido sulfúrico.

En determinadas realizaciones de este método, la extracción de HF se consigue por destilación.

En determinadas realizaciones de este método, la destilación comprende destilación extractiva.

En determinadas realizaciones de este método, la destilación comprende destilación por variación de presión.

Breve descripción del dibujo

La figura 1 muestra un diagrama de las presiones de vapor de las mezclas formadas en el ejemplo 1 medidas a 30 °C y 60 °C.

Descripción detallada de la invención

Cuando se suministra 1,1,3,3-tetracloro-1-fluoropropano (HCFC-241fa) y HF a un reactor, se encuentra que el HCFC-241fa forma una mezcla azeótropa o de tipo azeótropo con HF. El intermedio de HCFC-241fa/HF sin reaccionar se encontró en la corriente de producto.

El estado termodinámico de un fluido se define por su presión, temperatura, composición líquida y composición en vapor. Para una verdadera composición azeótropa, la composición líquida y la fase de vapor son esencialmente iguales a una temperatura y presión dadas. En términos prácticos, esto significa que los componentes no pueden separarse durante un cambio de fase. Para los fines de esta invención, un azeótropo es una mezcla líquida que muestra un punto de ebullición máximo o mínimo con respecto a los puntos de ebullición de las composiciones de mezcla 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, hervirán a una temperatura sustancialmente constante, que es una temperatura que puede ser mayor o inferior a las temperaturas de ebullición de los componentes y que proporcionará una composición de vapor esencialmente idéntica a la composición líquida que experimenta ebullición.

Para los fines de esta invención, las composiciones azeótropas se definen incluyendo composiciones de tipo azeótropo, lo que significa una composición que se comporta como un azeótropo, es decir, tiene características de ebullición constante y una tendencia a no fraccionarse tras la ebullición o evaporación. Por tanto, la composición del vapor formado durante la ebullición o la evaporación es igual a o sustancialmente igual que la composición líquida original. Por tanto, durante la ebullición o evaporación, la composición líquida, si cambia en algo, cambia únicamente a un grado mínimo o insignificante. Esto es contrario a las composiciones que no son de tipo azeótropo en que durante la ebullición o evaporación la composición líquida cambia a un grado sustancial.

Por consiguiente, 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 en ebullición es esencialmente la de la composición líquida en ebullición, es decir, esencialmente no tiene lugar fraccionamiento de los componentes de la composición líquida. Tanto el punto de ebullición como los porcentajes ponderales de cada componente de la composición azeótropa pueden cambiar cuando el azeótropo o la composición líquida de tipo azeótropo se somete a ebullición a diferentes presiones. Por tanto, un azeótropo o una composición de tipo azeótropo puede definirse en términos de la relación que existe entre sus componentes o en términos de los intervalos en la composición de los componentes o en términos de porcentajes ponderales exactos de cada componente de la composición caracterizados por un punto de ebullición fijo a una presión especificada.

La presente invención proporciona una composición que comprende cantidad eficaces de fluoruro de hidrógeno y HCFC-241fa para formar una composición azeótropa o de tipo azeótropo. En particular, la composición comprende de un 70 por ciento en peso a un 1 por ciento en peso de HCFC-241fa. Mediante cantidad eficaz se entiende una cantidad de cada componente que, cuando se combina con el otro componente, provoca la formación de un azeótropo o mezcla de tipo azeótropo. Las composiciones de la invención preferiblemente son azeótropos binarios que consisten esencialmente en combinaciones de únicamente fluoruro de hidrógeno con HCFC-241fa.

En la realización preferida, la composición de la invención contiene de un 70 por ciento en peso a un 99 por ciento en peso de HF. En la realización preferida, la composición de la invención contiene de un 70 por ciento en peso a un 1 por ciento en peso y preferiblemente de un 30 por ciento en peso a un 1 por ciento en peso de HCFC-241fa. La composición de la presente invención tiene un punto de ebullición de 21 °C a 60 °C a una presión de 113,76 kPa (16,5 psia) a 376,45 kPa (54,6 psia). Se ha descubierto que una composición azeótropa o de tipo azeótropo que tiene aproximadamente un 98 ± 2 por ciento en peso de HF y aproximadamente un 2 ± 2 por ciento en peso de HCFC-241fa hierve a aproximadamente 21 °C y 113,76 kPa (16,5 psia).

Los siguientes ejemplos no limitantes sirven para ilustrar la invención.

Ejemplo 1

Se disolvieron 15,4 g de 1,1,3,3-tetracloro-1-fluoropropano (HCFC-241fa) en 12,9 g de HF para formar una mezcla azeótropa heterogénea. Este experimento se hizo a 21 °C y 113,76 kPa (16,5 psia).

Ejemplo 2

Se mezclaron composiciones binarias que contenían únicamente 1,1,3,3-tetracloro-1-fluoropropano (HCFC-241fa) y HF para formar mezclas azeótropas heterogéneas en diferentes composiciones. Las presiones de vapor de las mezclas se miden a aproximadamente 29,9 °C y 60 °C y se observan los siguientes resultados.

La tabla 1 muestra la medición de presión de vapor de HCFC-241fa y HF como una función de la composición del porcentaje ponderal de HF a temperaturas constantes de aproximadamente 29,9 °C y 60 °C, 1 psia es igual a 6,89 kPa.

Tabla 1: P-T-X del sistema de HCFC-241fa/HF

% en peso de HF	T=29,9 °C	T=60 °C
0,0	0,23	0,72
9,2	21,00	53,44
15,8	21,64	54,29
22,5	21,67	54,32
31,3	21,69	54,50
37,5	21,68	54,50
54,3	21,62	54,50
55,9	21,58	54,55
71,7	21,35	54,56
91,5	21,36	53,87
100,0	21,34	53,58

Estos datos también muestran que la mezcla es un azeótropo ya que las presiones de vapor de las mezclas de HCFC-241fa y HF son mayores, a todas las proporciones de mezcla indicadas, que HCFC-241fa y HF en solitario, es decir, como se indica en la primera y última fila cuando HF está a un 0,0 % en peso y HCFC-241fa está a un 100,0 % en peso, así como cuando HCFC-241fa está a un 0,0 % en peso y HF está a un 100,0 % en peso. Los datos de la tabla 1 se muestran en forma gráfica en la figura 1.

Ejemplo 3

La composición azeótropa de la mezcla de HCFC-241fa/HF también se verifica por experimento de equilibrio de vapor-líquido-líquido (VLLE). Se disuelven 57,5 g de 1,1,3,3-tetracloro-1-fluoropropano (HCFC-241fa) en 32,5 g de HF para formar una mezcla heterogénea (observación visual) a 21 °C. Las composiciones de vapor de la mezcla se muestrearon a temperatura ambiente de 21 °C. El resultado muestra que la composición azeótropa es de aproximadamente un 98 ± 2 % en peso de HF a 21 °C.

REIVINDICACIONES

1. Una composición azeótropa que comprende 1,1,3,3-tetracloro-1-fluoropropano (HCFC-241fa) y fluoruro de hidrógeno (HF), en la que la composición comprende de un 70 por ciento en peso a un 1 por ciento en peso de HCFC-241fa.

2. La composición de la reivindicación 1, en la que la composición comprende de un 70 por ciento en peso a un 99 por ciento en peso de HF.

3. La composición de la reivindicación 1, en la que la composición comprende de un 30 por ciento en peso a un 1 por ciento en peso de HCFC-241fa.

4. La composición de la reivindicación 1, en la que la composición tiene un punto de ebullición de 21 °C a 60 °C a una presión de 114 kPa (16,5 psia) a 376 kPa (54,6 psia).

5. Una composición azeótropa que consiste esencialmente en un 90 a un 99 por ciento en peso de fluoruro de hidrógeno y un 10 a un 1 por ciento en peso de 1,1,3,3-tetracloro-1-fluoropropano (HCFC-241fa), que es una composición que tiene un punto de ebullición de 30 °C a 60 °C a presión de 148 kPa (21,4 psia) a presión de 372 kPa (53,9 psia).

6. Una composición azeótropa o de tipo azeótropo que consiste en un 98 ± 2 por ciento en peso de HF y un 2 ± 2 por ciento en peso de HCFC-241fa y tiene un punto de ebullición de aproximadamente 21 °C a 114 kPa (16,5 psia).

7. Un método de formación de una composición azeótropa heterogénea que comprende 1,1,3,3-tetracloro-1-fluoropropano (HCFC-241fa) y fluoruro de hidrógeno (HF), en el que la composición comprende de un 70 por ciento en peso a un 1 por ciento en peso de HCFC-241fa, en el que el método comprende formar una mezcla que consiste esencialmente en HF y HCFC-241fa, que es una composición que tiene un punto de ebullición de 21 °C a 60 °C a una presión de 114 kPa (16,5 psia) a 376 kPa (54,6 psia).

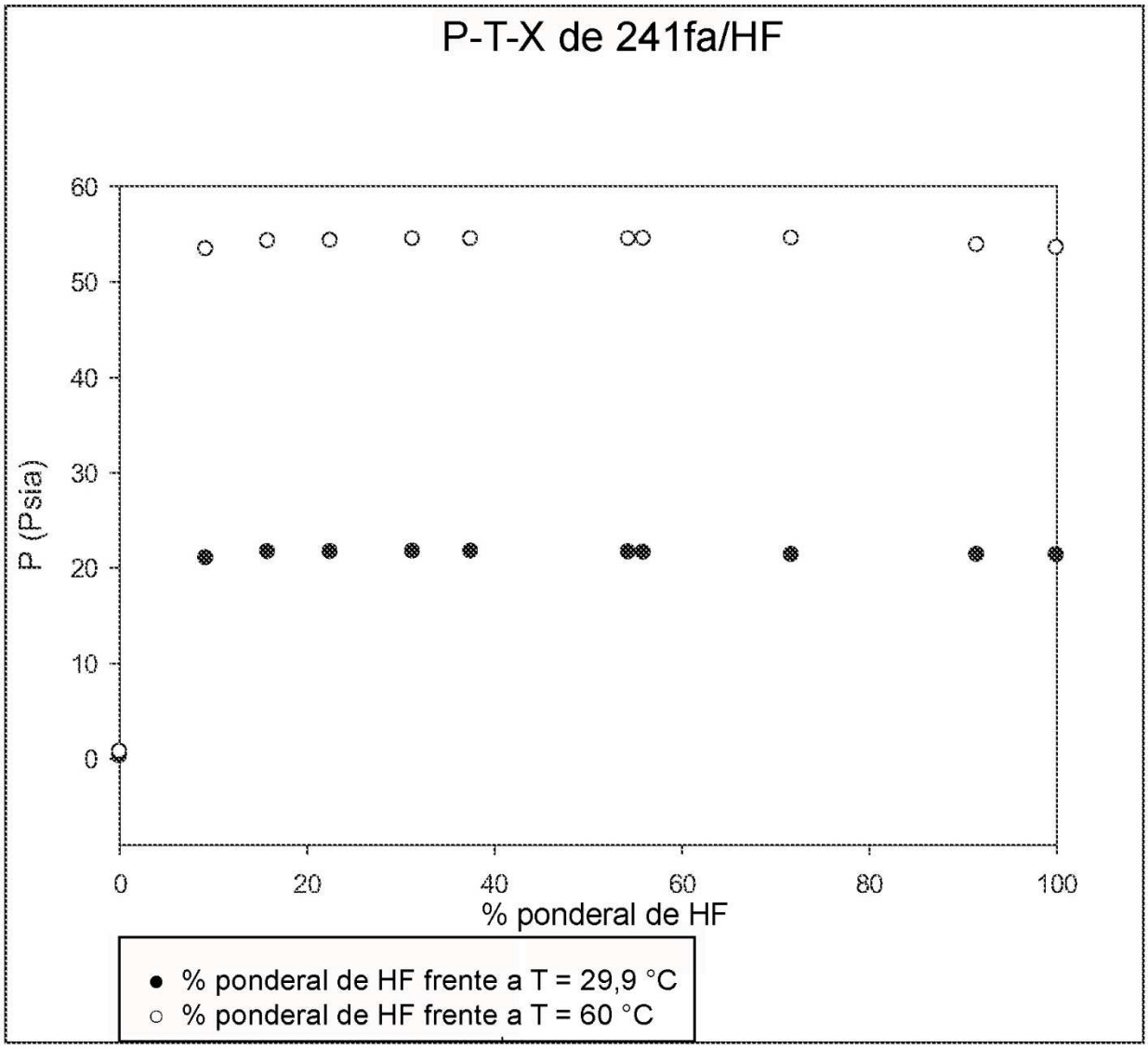
8. Un método para separar HCFC-241fa de una mezcla azeótropa que contiene HCFC-241fa y HF que comprende extraer HF de la mezcla.

9. El método de la reivindicación 8, en el que HCFC-241fa se extrae usando agua u otra solución acuosa.

10. El método de la reivindicación 8, en el que HCFC-241fa se extrae usando destilación.

11. El método de cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, en el que la composición azeótropa es como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

Figura 1:


P-T-X de 241fa/HF
P (Psia)
60
50
40
30
20
10
0
0
20
40
60
80
100
% ponderal de HF
% ponderal de HF frente a T = 29,9 °C
% ponderal de HF frente a T = 60 °C