

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 450 945**

51 Int. Cl.:

C07C 17/38 (2006.01)

C07C 17/383 (2006.01)

C07C 17/386 (2006.01)

C07C 17/25 (2006.01)

C01B 7/19 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.08.2007 E 11174764 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.01.2014 EP 2433921**

54 Título: **Procedimientos para la separación de fluoroolefinas a partir de fluoruro de hidrógeno por destilación azeotrópica**

30 Prioridad:

24.08.2006 US 839737 P

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

25.03.2014

73 Titular/es:

**E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
(100.0%)
1007 Market Street
Wilmington, DE 19898, US**

72 Inventor/es:

**KNAPP, JEFFREY P;
MAHLER, BARRY ASHER y
TOTON, DONALD J.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 450 945 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

Procedimientos para la separación de fluoroolefinas a partir de fluoruro de hidrógeno por destilación azeotrópica

Referencia o referencias cruzadas a la solicitud o solicitudes relacionadas.

5 Esta solicitud reivindica el beneficio de la prioridad de la Solicitud de Patente Provisional de EE.UU. N° 60/839.737, presentada el 24 de agosto de 2.006.

Antecedentes

Campo de la descripción

Esta descripción se refiere en general a procedimientos para separar HF de fluoroolefinas.

Descripción de la técnica relacionada.

10 La fabricación química de fluoroolefinas puede producir mezclas de las fluoroolefinas deseadas y fluoruro de hidrógeno (HF). La separación de fluoroolefinas y HF no siempre se lleva a cabo fácilmente. Los métodos existentes de destilación y decantación con mucha frecuencia son ineficaces para la separación de estos compuestos. Puede ser eficaz lavar con agua, pero requiere el uso de grandes cantidades de disoluciones de lavado y produce excesivos residuos así como producto húmedo que debe secarse después. Por lo tanto, hay una necesidad de nuevos métodos de separación de HF de fluoroolefinas.

Sumario

20 La presente descripción proporciona un procedimiento para separar una mezcla que comprende HF y fluoroolefina, comprendiendo dicho procedimiento: a) alimentar la composición que comprende HF y fluoroolefina a una primera columna de destilación; b) retirar una composición azeotrópica que comprende HF y fluoroolefina como un primer destilado y o i) HF o ii) fluoroolefina como una primera composición de cola de la columna; c) condensar el primer destilado para formar dos fases líquidas, siendo i) una fase rica en HF y ii) una fase rica en fluoroolefina y d) reciclar una primera fase líquida enriquecida en el mismo compuesto que se retira como la cola de la primera columna, siendo dicha primera fase líquida o i) fase rica en HF o ii) fase rica en fluoroolefina, de vuelta a la primera columna de destilación.

25 También se desvela un procedimiento para separar una fluoroolefina de una mezcla que comprende fluoruro de hidrógeno y dicha fluoroolefina, en la que dicha fluoroolefina está presente en una concentración mayor que la concentración azeotrópica para fluoruro de hidrógeno y dicha fluoroolefina, comprendiendo dicho procedimiento: a) alimentar dicha mezcla que comprende fluoruro de hidrógeno y dicha fluoroolefina a una primera columna de destilación; b) retirar una composición azeotrópica que comprende fluoruro de hidrógeno y fluoroolefina como un primer destilado de la primera columna de destilación; c) recuperar fluoroolefina esencialmente exenta de fluoruro de hidrógeno como una primera composición de cola de la primera columna de destilación; d) condensar el primer destilado para formar dos fases líquidas, siendo i) una fase rica en fluoruro de hidrógeno y ii) una fase rica en fluoroolefina y e) reciclar la fase rica en fluoroolefina a la primera columna de destilación.

35 También se proporciona un procedimiento para separar fluoruro de hidrógeno de una mezcla que comprende fluoruro de hidrógeno y una fluoroolefina, en la que está presente fluoruro de hidrógeno en una concentración mayor que la concentración azeotrópica para fluoruro de hidrógeno y dicha fluoroolefina, comprendiendo dicho procedimiento: a) alimentar dicha mezcla que comprende fluoruro de hidrógeno y fluoroolefina a una primera columna de destilación; b) retirar un azeótropo o composición de tipo azeótropo que comprende fluoroolefina y HF como un primer destilado de la primera columna de destilación; c) recuperar fluoruro de hidrógeno esencialmente exento de fluoroolefina como una primera composición de cola de la primera columna de destilación; d) condensar el primer destilado para formar dos fases líquidas, siendo una fase rica en fluoroolefina y una fase rica en fluoruro de hidrógeno y e) reciclar la fase rica en HF a la primera columna de destilación.

45 También se proporciona un procedimiento para la purificación de una fluoroolefina de una mezcla que comprende fluoroolefina y HF, en la que dicha fluoroolefina está presente en dicha mezcla en una concentración mayor que la concentración azeotrópica para dicha fluoroolefina y HF, comprendiendo dicho procedimiento: a) añadir un agente separador a la mezcla que comprende fluoroolefina y HF formando así una segunda mezcla; b) destilar dicha segunda mezcla en una primera etapa de destilación para formar una primera composición de destilado que comprende HF, fluoroolefina y agente separador y una primera composición de cola que comprende fluoroolefina; c) condensar dicha primera composición de destilado para formar dos fases líquidas, siendo i) una fase rica en HF y ii) una fase rica en agente separador y d) opcionalmente reciclar la fase rica en fluoroolefina de vuelta a la primera etapa de destilación.

50 También se proporciona un procedimiento para la purificación de HF de una mezcla que comprende una fluoroolefina y HF, en la que HF está presente en una concentración mayor que la concentración azeotrópica para HF y dicha fluoroolefina, comprendiendo dicho procedimiento: a) añadir un agente separador a la mezcla que

comprende fluoroolefina y HF formando así una segunda mezcla;

- b) destilar dicha segunda mezcla en una primera etapa de destilación para formar una primera composición de destilado que comprende HF, agente separador y fluoroolefina y una primera composición de cola que comprende HF; c) condensar dicha primera composición de destilado para formar dos fases líquidas, siendo i) una fase rica en agente separador y ii) una fase rica en HF y d) opcionalmente reciclar la fase rica en HF de vuelta a la primera etapa de destilación.

La descripción general anterior y la siguiente descripción detallada son ejemplares y aclaratorias sólo y no son restrictivas de la invención, como se definió en las reivindicaciones adjuntas.

Breve descripción de los dibujos

- 10 Las realizaciones se ilustran en las figuras adjuntas para mejorar el entendimiento de los conceptos como se presentan en la presente memoria.

La FIG. 1 es una ilustración de una realización de una destilación azeotrópica para la separación de HF y una fluoroolefina sin agente separador añadido.

- 15 La FIG. 2 es una ilustración de una realización de una destilación azeotrópica para la separación de HF y una fluoroolefina con un agente separador añadido.

- 20 La FIG. 3 es una ilustración de una realización de un procedimiento para separar al menos uno de HFC-236ea y HFC-236cb de una mezcla que comprende HFC-1225ye, HF y dicho al menos uno de HFC-236ea y HFC-236cb vía destilación azeotrópica en la que HFC-1225ye actúa como un agente separador seguido por un procedimiento en el que HFC-1225ye y HF se separan de una mezcla que comprende HFC-1225ye y HF, pero ahora sustancialmente exenta de HFC-236ea y/o HFC-236cb, por destilación azeotrópica sin la adición de otro compuesto químico para que actúe como un agente separador.

La FIG. 4 es una ilustración de una realización de un procedimiento para separar HFC-1225ye y al menos uno de HFC-236ea y HFC-236cb de una mezcla que comprende HFC-1225ye, HF y dicho al menos uno de HFC-236ea y HFC-236cb vía destilación azeotrópica en la que se alimenta un agente separador complementario a la destilación.

- 25 La FIG 5 es una ilustración de una realización de un procedimiento para separar al menos uno de HFC-236ea y HFC-236cb de una mezcla que comprende HFC-1225ye, HF y dicho al menos uno de HFC-236ea y HFC-236cb vía destilación azeotrópica en la que HFC-1225ye actúa como un agente separador seguido por un procedimiento en el que HFC-1225ye y HF se separan de una mezcla que comprende HFC-1225ye y HF, pero ahora sustancialmente exenta de HFC-236ea y/o HFC-236cb, por destilación azeotrópica con un agente separador añadido.

- 30 La FIG 6 ilustra otra realización del procedimiento mostrada en la Figura 3, en la que la mezcla de dos fases que sale del condensador de la primera columna se decanta y se separa en corrientes ricas en HFC-1225ye y ricas en HF que se alimentan a las columnas de HFC-1225ye y HF, respectivamente.

- 35 La FIG 7 ilustra otra realización del procedimiento mostrada en la Figura 5 en la que la mezcla de dos fases que sale del condensador de la primera columna se decanta y se separa en corrientes ricas en HFC-1225ye y ricas en HF que se alimentan a las columnas de HFC-1225ye y HF, respectivamente.

La FIG 8 ilustra otra realización del procedimiento mostrada en la FIG 6, en la que las tres columnas, 20, 110 y 220, comparten un decantador.

- 40 Los expertos apreciarán que se ilustran los objetos en las figuras por simplicidad y claridad y no se han dibujado a escala necesariamente. Por ejemplo, las dimensiones de algunos de los objetos en las figuras pueden ser exageradas en relación a otros objetos para ayudar a mejorar el entendimiento de las realizaciones.

Descripción detallada

Se han descrito anteriormente muchos aspectos y realizaciones y son simplemente ejemplares y no limitantes. Después de leer esta memoria descriptiva, los expertos aprecian que son posibles otros aspectos y realizaciones sin apartarse del alcance de la invención.

- 45 Serán evidentes otras características y beneficios de una o más cualesquiera de las realizaciones a partir de la siguiente descripción detallada y de las reivindicaciones.

1. Definiciones y clarificación de términos.

Antes de estudiar los detalles de realizaciones descritas a continuación, se definen o aclaran algunos términos.

- 50 Por azeotrópico o composición azeotrópica se quiere decir una mezcla de punto de ebullición constante de dos o más sustancias que hierven a una composición constante y se comporta así como una sola sustancia. Las

5 composiciones de punto de ebullición constante se caracterizan como azeotrópicas debido a que presentan o un punto de ebullición máximo o mínimo, cuando se compara con los puntos de ebullición de los componentes individuales. Las composiciones azeotrópicas también se caracterizan por un mínimo o un máximo en las mediciones de la presión de vapor con respecto a la presión de vapor de los componentes netos en una célula PTx como una función de la composición a una temperatura constante. Para azeótropos homogéneos, en el caso de que la fase de vapor esté en equilibrio con una sola fase líquida, las composiciones de las fases vapor y líquida son idénticas. Sin embargo, para azeótropos heterogéneos, en el caso de que la fase de vapor esté en equilibrio con dos fases líquidas, las tres fases de equilibrio pueden tener composiciones diferentes, pero constantes.

10 Como se usa en la presente memoria, el término "composición de tipo azeótropo" (también referida comúnmente como una "composición próxima a la azeótropa") significa un punto de ebullición constante o mezcla líquida de punto de ebullición sustancialmente constante de dos o más sustancias que se comportan como una sola sustancia. Una manera de caracterizar una composición de tipo azeótropo es que la composición del vapor producido por evaporación o destilación parcial del líquido no cambie sustancialmente durante toda la evaporación o destilación parcial.

15 De manera similar, la composición de la fase o las fases líquidas presentes no cambia sustancialmente durante la evaporación o destilación parcial. Esto es, la mezcla hierve/se destila/hierve a reflujo sin cambio sustancial de la composición. Esto se tiene que contrastar con composiciones de tipo no azeotrópicas en que la composición líquida cambia a un grado sustancial durante la ebullición o evaporación. Otra manera de caracterizar una composición de tipo azeótropo es que la presión de vapor del punto de burbuja de la composición y la presión de vapor del punto de rocío de la composición a una temperatura particular son sustancialmente las mismas. En la presente memoria, se considera que una composición es de tipo azeótropo si la diferencia en presión del punto de rocío y presión del punto de burbuja es menor que o igual a 3 por ciento (basada en la presión del punto de burbuja).

25 Por azeótropo de alto punto de ebullición se quiere decir que un azeótropo o composición de tipo azeótropo hierve a una temperatura mayor a cualquier presión proporcionada que a la que uno cualquiera de los compuestos que lo comprenden herviría por separado a esa presión. Alternativamente, por azeótropo de alto punto de ebullición se quiere decir cualquier azeótropo o composición de tipo azeótropo que presente una presión de vapor inferior a cualquier temperatura proporcionada a la que tendría uno cualquiera de los compuestos que lo comprenden por separado a esa temperatura.

30 Por azeótropo de bajo punto de ebullición se quiere decir que un azeótropo o composición de tipo azeótropo hierve a una temperatura inferior a cualquier presión proporcionada que a la que herviría uno cualquiera de los compuestos que lo comprenden por separado a esa presión. Alternativamente, por azeótropo de bajo punto de ebullición se quiere decir cualquier azeótropo o composición de tipo azeótropo que presente una presión de vapor mayor a cualquier temperatura proporcionada que la presión de vapor que tendría uno cualquiera de los compuestos que comprende el azeótropo por separado a esa temperatura.

35 Es posible caracterizar un azeótropo o composición de tipo azeótropo como una mezcla de punto de ebullición sustancialmente constante que puede aparecer de muchas maneras, dependiendo de las condiciones elegidas, por diversos criterios:

40 * La composición se puede definir como un azeótropo de dos compuestos debido a que el término "azeótropo" es al mismo tiempo tanto definitivo como limitativo y requiere cantidades eficaces de esos dos o más compuestos para esta única composición de materia que puede ser una composición de punto de ebullición constante.

45 * Es conocido por los expertos en la materia, que, a diferentes presiones, la composición de un azeótropo o composición de tipo azeótropo determinada variará al menos hasta cierto punto, como lo hará la temperatura del punto de ebullición. Así, un azeótropo o composición de tipo azeótropo de dos compuestos representa un tipo único de relación pero con una composición variable que depende de la temperatura y/o la presión. Por lo tanto, con frecuencia se usan intervalos de composición, más bien que composiciones fijas, para definir azeótropos y composiciones de tipo azeótropo.

50 * Un azeótropo o composición de tipo azeótropo de dos compuestos se puede caracterizar definiendo composiciones caracterizadas por un punto de ebullición a una presión determinada, proporcionando así características de identificación sin limitar excesivamente el alcance de la invención por una composición numérica específica, que está limitada por y es sólo precisa como el equipo analítico disponible.

55 Se reconoce en la técnica que tanto el punto de ebullición como los porcentajes en peso (o moles) de cada componente de la composición azeotrópica puede cambiar cuando se deja hervir el azeótropo o composición líquida de tipo azeótropo a diferentes presiones. Así, un azeótropo o una composición de tipo azeótropo se puede definir en términos de la única relación que existe entre componentes o en términos de los porcentajes exactos en peso (o moles) de cada componente de la composición caracterizada por un punto de ebullición fijado a una presión específica.

Como se usa en la presente memoria, el término "azeótropo" significa que se refiere a composiciones azeotrópicas y/o composiciones de tipo azeótropo.

Por agentes separadores se quiere decir cualquier compuesto que, cuando se añade a una primera mezcla, forma uno o más azeótropos con los componentes de la mezcla para facilitar la separación de los componentes de la mezcla. Como se usa en la presente memoria, los términos "agente separador" y "agente de separación" se usan indistintamente y se tiene que interpretar que tienen idéntico significado.

5 El equipo del procedimiento para todos los procedimientos desvelados en la presente memoria y los conductos de alimentación asociados, conductos de efluentes y unidades asociadas se puede construir de materiales resistentes a fluoruro de hidrógeno. Los materiales de construcción típicos, conocidos en la técnica, incluyen aceros inoxidable, en particular del tipo austenítico y las aleaciones de alto contenido en níquel conocidas, tales como aleaciones de níquel-cobre Monel®, aleaciones a base de níquel Hastelloy® y aleaciones de níquel-cromo Inconel®.

10 Por destilación azeotrópica se quiere decir un procedimiento en que se hace funcionar una columna de destilación en condiciones que causen que se forme uno o más azeótropos o composición de tipo azeótropo y facilite de ese modo la separación de los componentes de la mezcla. Pueden tener lugar destilaciones azeotrópicas en el caso de que sólo se destilen los componentes de la mezcla que se tienen que separar, o en el caso de que se añada un agente separador que forme un azeótropo con uno o más de los componentes de la mezcla inicial. Los agentes separadores que actúan de esta manera, es decir, que forman un azeótropo con uno o más de los componentes de la mezcla que se tienen que separar facilitando así la separación de esos componentes por destilación, se denominan más comúnmente agentes azeotrópicos o agentes separadores azeotrópicos.

En destilaciones convencionales o azeotrópicas, el destilado de cabeza o la corriente destilada que sale de la columna se puede condensar usando condensadores de reflujo convencionales. Al menos una porción de esta corriente condensada se puede devolver a la parte de arriba de la columna como reflujo y recuperar el resto como producto o para tratamiento opcional. La proporción del material condensado que se devuelve a la parte de arriba de la columna como reflujo para el material retirado como destilado se refiere comúnmente como la relación de reflujo. Los compuestos y el agente separador que salen de la columna como destilado o corriente de la cola de destilación se pueden hacer pasar después a una torre de rectificación o segunda columna de destilación para la separación usando destilación convencional o se pueden separar por otros métodos, tales como decantación. Si se desea, el agente separador se puede reciclar después de vuelta a la primera columna de destilación para reutilización.

Las condiciones específicas que se pueden usar para poner en práctica la invención dependen de una serie de parámetros, tales como el diámetro de la columna de destilación, puntos de alimentación, número de fases de separación en la columna, entre otros. En una realización, la presión de funcionamiento del sistema de destilación puede oscilar de aproximadamente 34 a 3.435 kPa (5 a 500 psia), en otra realización, aproximadamente 137 a 2.748 kPa (20 a 400 psia). Normalmente, aumentar la relación de reflujo da como resultado pureza de corriente de destilado aumentada, pero en general la relación de reflujo oscila entre 1/1 y 200/1. La temperatura del condensador, que está situado adyacente a la parte de arriba de la columna, es normalmente suficiente para condensar sustancialmente completamente el destilado que está saliendo de la parte de arriba de la columna o es la temperatura requerida para conseguir la relación de reflujo deseada por condensación parcial.

Los problemas asociados a la destilación convencional se pueden resolver por un procedimiento de destilación usando agentes separadores. La dificultad en aplicar este método es que no hay una manera conocida, falto de experimentación, de prever cual será, si algún compuesto, un agente separador eficaz.

40 Como se usa en la presente memoria, por "esencialmente exenta de" se quiere decir que una composición contiene menos de aproximadamente 100 ppm (base en moles), menos de aproximadamente 10 ppm o menos de aproximadamente 1 ppm, del componente especificado. Si una composición está esencialmente exenta de más de un componente, entonces la concentración total de esos componentes es menor que aproximadamente 100 ppm, menor que aproximadamente 10 ppm o menor que aproximadamente 1 ppm.

45 Como se usa en la presente memoria, los términos "comprende," "que comprende," "incluye," "incluyendo," "tiene," "que tiene" o cualquier otra variación de los mismos, se destinan a cubrir una inclusión no exclusiva. Por ejemplo, un procedimiento, método, artículo o aparato que comprende una lista de elementos no está necesariamente limitado a sólo esos elementos sino que puede incluir otros elementos no enumerados expresamente o inherentes a dicho procedimiento, método, artículo o aparato. Además, a menos que se indique expresamente lo contrario, "o" se refiere a un inclusive o y no a un exclusive o. Por ejemplo, una condición A o B se satisface por uno cualquiera de lo siguiente: A es verdad (o está presente) y B es también (o no está presente), A es también (o no está presente) y B es verdad (o está presente) y tanto A como B son verdad (o están presentes).

También, se emplea el uso de "un" o "uno" para describir elementos y componentes descritos en la presente memoria. Esto se hace simplemente por conveniencia y para proporcionar un sentido general del alcance de la invención. Se debería leer que esta descripción incluye uno o al menos uno y el singular también incluye el plural a menos que sea evidente que se quiere decir de otro modo.

Los números de grupo que corresponden a columnas dentro de la Tabla Periódica de los elementos usan el convenio "Nueva Notación" como se ve en el *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 81ª Edición (2.000-2.001).

Fluoruro de hidrógeno (HF, anhidro) es un producto químico comercialmente disponible o puede ser producido por

métodos conocidos en la técnica.

El término "fluoroolefina" se desea que signifique un compuesto que comprende carbono y flúor y opcionalmente hidrógeno que adicionalmente comprende al menos un doble enlace.

5 En una realización, las fluoroolefinas comprenden compuestos con 2 a 12 átomos de carbono, en otra realización las fluoroolefinas comprenden compuestos con 3 a 10 átomos de carbono y en otra realización más las fluoroolefinas comprenden compuestos con 3 a 7 átomos de carbono. Las fluoroolefinas representativas incluyen pero no se limitan a todos los compuestos que se enumeran en la Tabla 1, Tabla 2 y Tabla 3.

10 La presente invención proporciona fluoroolefinas que tienen la fórmula *E*- o *Z*-R¹CH=CHR² (Fórmula I), en la que R¹ y R² son, independientemente, grupos perfluoroalquilo C₁ a C₆. Ejemplos de grupos R¹ y R² incluyen, pero no se limitan a, CF₃, C₂F₅, CF₂CF₂CF₃, CF(CF₃)₂, CF₂CF₂CF₂CF₃, CF(CF₃)CF₂CF₃, CF₂CF(CF₃)₂, C(CF₃)₃, CF₂CF₂CF₂CF₂CF₃, CF₂CF₂CF(CF₃)₂, C(CF₃)₂C₂F₅, CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂CF₃, CF(CF₃)CF₂CF₂C₂F₅ y C(CF₃)₂CF₂C₂F₅. En una realización las fluoroolefinas de Fórmula I, tienen al menos aproximadamente 4 átomos de carbono en la molécula. En otra realización, las fluoroolefinas de Fórmula I tienen al menos aproximadamente 5 átomos de carbono en la molécula. Se presentan compuestos de Fórmula I no limitantes, ejemplares, en la Tabla 1.

15

TABLA 1

Código	Estructura	Nombre Químico
F11E	CF ₃ CH=CHCF ₃	1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno
F12E	CF ₃ CH=CHC ₂ F ₅	1,1,1,4,4,5,5,5-octafluoropent-2-eno
F13E	CF ₃ CH=CHCF ₂ C ₂ F ₅	1,1,1,4,4,5,5,6,6,6-decafluorohex-eno
F13iE	CF ₃ CH=CHCF(CF ₃) ₂	1,1,1,4,5,5,5-heptafluoro-4-(trifluorometil)pent-2-eno
F22E	C ₂ F ₅ CH=CHC ₂ F ₅	1,1,1,2,2,5,5,6,6,6-decafluorohex-3-eno
F14E	CF ₃ CH=CH(CF ₂) ₃ CF ₃	1,1,1,4,4,5,5,6,6,7,7,7-dodecafluorohept-2-eno
F14iE	CF ₃ CH=CHCF ₂ CF-(CF ₃) ₂	1,1,1,4,4,5,6,6,6-nonafluoro-5-(trifluorometil)hex-2-eno
F14sE	CF ₃ CH=CHCF(CF ₃)-C ₂ F ₅	1,1,1,4,5,5,6,6,6- nonfluoro-4-(trifluorometil)hex-2-eno
F14tE	CF ₃ CH=CHC(CF ₃) ₃	1,1,1,5,5,5-hexafluoro-4,4-bis(trifluorometil)pent-2-eno
F23E	C ₂ F ₅ CH=CHCF ₂ C ₂ F ₅	1,1,1,2,2,5,5,6,6,7,7,7-dodecafluorohept-3-eno
F23iE	C ₂ F ₅ CH=CHCF(CF ₃) ₂	1,1,1,2,2,5,6,6,6- nonafluoro-5-(trifluorometil)hex-3-eno
F15E	CF ₃ CH=CH(CF ₂) ₄ CF ₃	1,1,1,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tetradecafluorooct-2-eno
F15iE	CF ₃ CH=CH-CF ₂ CF ₂ CF(CF ₃) ₂	1,1,1,4,4,5,5,6,6,7,7,7-undecafluoro-6-(trifluorometil)hept-2-eno
F15tE	CF ₃ CH=CH-C(CF ₃) ₂ C ₂ F ₅	1,1,1,5,5,6,6,6-octafluoro-4,4-bis(trifluorometil)hex-2-eno
F24E	C ₂ F ₅ CH=CH(CF ₂) ₃ CF ₃	1,1,1,2,2,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tetradecafluorooct-3-eno
F24iE	C ₂ F ₆ CH=CHCF ₂ CF-(CF ₃) ₂	1,1,1,2,2,5,5,6,6,7,7,7-undecafluoro-6-(trifluorometil)hept-3-eno
F24sE	C ₂ F ₅ CH=CHCF(CF ₃)-C ₂ F ₅	1,1,1,2,2,5,6,6,7,7,7-undecafluoro-5-(trifluorometil)hept-3-eno
F24tE	C ₂ F ₅ CH=CHC(CF ₃) ₃	1,1,1,2,2,6,6,6-octafluoro-5,5-bis(trifluorometil)hex-3-eno

ES 2 450 945 T3

Código	Estructura	Nombre Químico
F33E	$C_2F_5CF_2CH=CH-CF_2C_2F_5$	1,1,1,2,2,3,3,6,6,7,7,8,8,8- tetradecafluorooct-4-eno
F3i3iE	$(CF_3)_2CFCH=CH-CF(CF_3)_2$	1,1,1,2,5,6,6,6-octafluoro-2,5-bis(trifluorometil)hex-3-eno
F33iE	$C_2F_5CF_2CH=CH-CF(CF_3)_2$	1,1,1,2,5,5,6,6,7,7,7-undecafluoro-2-(trifluorometil)hept-3-eno
F16E	$CF_3CH=CH(CF_2)_5CF_3$	1,1,1,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-hexadecafluoronon-2-eno
F16sE	$CF_3CH=CHCF(CF_3)(CF_2)_2C_2F_5$	1,1,1,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluoro-4-(trifluorometil)hept-2-eno
F16tE	$CF_3CH=CHC(CF_3)_2CF_2C_2F_5$	1,1,1,6,6,6-octafluoro-4,4-bis(trifluorometil)hept-2-eno
F25E	$C_2F_5CH=CH(CF_2)_4CF_3$	1,1,1,2,2,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-hexadecafluoronon-3-eno
F25iE	$C_2F_5CH=CH-CF_2CF_2CF(CF_3)_2$	1,1,1,2,2,5,5,6,6,7,8,8,8-tridecafluoro-7-(trifluorometil)oct-3-eno
F25tE	$C_2F_5CH=CH-C(CF_3)_2C_2F_5$	1,1,1,2,2,6,6,7,7,7-decafluoro-5,5-bis(trifluorometil)hept-3-eno
F34E	$C_2F_5CF_2CH=CH-(CF_2)_3CF_3$	1,1,1,2,2,3,3,6,6,7,7,8,8,9,9,9-hexadecafluoronon-4-eno
F34iE	$C_2F_5CF_2CH=CH-CF_2CF(CF_3)_2$	1,1,1,2,2,3,3,6,6,7,8,8,8-tridecafluoro-7-(trifluorometil)oct-4-eno
F34sE	$C_2F_5CF_2CH=CH-CF(CF_3)C_2F_5$	1,1,1,2,2,3,3,6,7,7,8,8,8-tridecafluoro-6-(trifluorometil)oct-4-eno
F34tE	$C_2F_5CF_2CH=CH-C(CF_3)_3$	1,1,1,5,5,6,6,7,7,7-decafluoro-2,2-bis(trifluorometil)hept-3-eno
F3i4E	$(CF_3)_2CFCH=CH-(CF_2)_3CF_3$	1,1,1,2,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluoro-2(trifluorometil)oct-3-eno
F3i4iE	$(CF_3)_2CFCH=CH-CF_2CF(CF_3)_2$	1,1,1,2,5,5,6,7,7,7-decafluoro-2,6-bis(trifluorometil)hept-3-eno
F3i4sE	$(CF_3)_2CFCH=CH-CF(CF_3)C_2F_5$	1,1,1,2,5,6,6,7,7,7-decafluoro-2,5-bis(trifluorometil)hept-3-eno
F3i4tE	$(CF_3)_2CFCH=CH-C(CF_3)_3$	1,1,1,2,6,6,6-heptafluoro-2,5,5-tris(trifluorometil)hex-3-eno
F26E	$C_2F_5CH=CH(CF_2)_5CF_3$	1,1,1,2,2,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-octadecafluorodec-3-eno
F26sE	$C_2F_5CH=CHCF(CF_3)(CF_2)_2C_2F_5$	1,1,1,,2,2,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-pentadecafluoro-5-(trifluorometil)non-3-eno
F26tE	$C_2F_5CH=CHC(CF_3)_2CF_2C_2F_5$	1,1,1,2,2,6,6,7,7,8,8,8-dodecafluoro-5,5-bis(trifluorometil)oct-3-eno
F35E	$C_2F_5CF_2CH=CH-(CF_2)_4CF_3$	1,1,1,2,2,3,3,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-octadecafluorodec-4-eno
F35iE	$C_2F_5CF_2CH=CH-CF_2CF_2CF(CF_3)_2$	1,1,1,2,2,3,3,6,6,7,7,8,8,9,9,9-pentadecafluoro-8-(trifluorometil)non-4-eno
F35tE	$C_2F_5CF_2CH=CH-C(CF_3)_2C_2F_5$	1,1,1,2,2,3,3,7,7,8,8,8-dodecafluoro-6,6-bis(trifluorometil)oct-4-eno
F3i5E	$(CF_3)_2CFCH=CH-(CF_2)_4CF_3$	1,1,1,2,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-pentadecafluoro-2-(trifluorometil)non-3-eno
F3i5iE	$(CF_3)_2CFCH=CH-CF_2CF_2CF(CF_3)_2$	1,1,1,2,5,5,6,6,7,8,8,8-dodecafluoro-2,7-bis(trifluorometil)oct-3-eno

Código	Estructura	Nombre Químico
F3i5tE	$(CF_3)_2CFCH=CH-C(CF_3)_2C_2F_5$	1,1,1,2,6,6,7,7,7- nonafluoro-2,5,5-tris(trifluorometil)hept-3-eno
F44E	$CF_3(CF_2)_3CH=CH-(CF_2)_3CF_3$	1,1,1,2,2,3,3,4,4,7,7,8,8,9,9,10,10,10-octadecafluorodec-5-eno
F44iE	$CF_3(CF_2)_3CH=CH-CF_2CF(CF_3)_2$	1,1,1,2,3,3,6,6,7,7,8,8,9,9,9-pentadecafluoro-2-(trifluorometil)non-4-eno
F44sE	$CF_3(CF_2)_3CH=CH-CF(CF_3)C_2F_5$	1,1,1,2,2,3,6,6,7,7,8,8,9,9,9-pentadecafluoro-3-(trifluorometil)non-4-eno
F44tE	$CF_3(CF_2)_3CH=CH-C(CF_3)_3$	1,1,1,5,5,6,6,7,7,8,8,8- dodecafluoro-2,2-bis(trifluorometil)oct-3-eno
F4i4iE	$(CF_3)_2CFCF_2CH=CH-CF_2CF(CF_3)_2$	1,1,1,2,3,3,6,6,7,8,8,8-dodecafluoro-2,7-bis(trifluorometil)oct-4-eno
F4i4sE	$(CF_3)_2CFCF_2CH=CH-CF(CF_3)C_2F_5$	1,1,1,2,3,3,6,7,7,8,8,8-dodecafluoro-2,6-bis(trifluorometil)oct-4-eno
F4i4tE	$(CF_3)_2CFCF_2CH=CH- C(CF_3)_3$	1,1,1,5,5,6,7,7,7-nonafluoro-2,2,6-tris(trifluorometil)hept-3-eno
F4s4sE	$C_2F_5CF(CF_3)CH=CH-CF(CF_3)C_2F_5$	1,1,1,2,2,3,6,7,7,8,8,8-dodecafluoro-3,6-bis(trifluorometil)oct-4-eno
F4s4tE	$C_2F_5CF(CF_3)CH=CH- C(CF_3)_3$	1,1,1,5,6,6,7,7,7-nonafluoro-2,2,5-tris(trifluorometil)hept-3-eno
F4t4tE	$(CF_3)_3CCH=CH-C(CF_3)_3$	1,1,1,6,6,6-hexafluoro-2,2,5,5-tetrakis(trifluorometil)hex-3-eno

Los compuestos de Fórmula I se pueden preparar poniendo en contacto un yoduro de perfluoroalquilo de la fórmula R^1I con una perfluoroalquiltrihidroolefina de la fórmula $R^2CH=CH_2$ para formar un trihidroyodoperfluoroalcano de la fórmula $R^1CH_2CHIR^2$. Este trihidroyodoperfluoroalcano se puede deshidroyodar para formar $R^1CH=CHR^2$. Alternativamente, la olefina $R^1CH=CHR^2$ se puede preparar por deshidroyodación de un trihidroyodoperfluoroalcano de la fórmula $R^1CHICH_2R^2$ formado a su vez haciendo reaccionar un yoduro de perfluoroalquilo de la fórmula R^2I con una perfluoroalquiltrihidroolefina de la fórmula $R^1CH=CH_2$.

Dicha puesta en contacto de un yoduro de perfluoroalquilo con una perfluoroalquiltrihidroolefina puede tener lugar en modo discontinuo por combinación de los agentes reaccionantes en un recipiente de reacción adecuado capaz de operar bajo la presión autógena de los agentes reaccionantes y los productos a la temperatura de la reacción. Los recipientes de reacción adecuados incluyen fabricados de aceros inoxidables, en particular del tipo austenítico y las aleaciones conocidas de alto contenido en níquel tales como aleaciones de níquel-cobre Monel®, aleaciones a base de níquel Hastelloy® y aleaciones de níquel-cromo Inconel®.

Alternativamente, la reacción puede llevarse a cabo en modo semi-discontinuo en que el agente reaccionante perfluoroalquiltrihidroolefina se añade al yoduro de perfluoroalquilo por medio de un aparato de adición adecuado tal como una bomba a la temperatura de la reacción.

La proporción de yoduro de perfluoroalquilo a perfluoroalquiltrihidroolefina debería estar entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 4:1, preferiblemente de aproximadamente 1,5:1 a 2,5:1. Las proporciones menores que 1,5:1 tienden a dar como resultado grandes cantidades del aducto 2:1 como se indica por Jeanneaux, et. al. en Journal of Fluorine Chemistry. Vol. 4, paginas 261-270 (1.974).

Las temperaturas preferidas para poner en contacto dicho yoduro de perfluoroalquilo con dicha perfluoroalquiltrihidroolefina están preferiblemente dentro del intervalo de aproximadamente 150°C a 300°C, preferiblemente de aproximadamente 170°C a aproximadamente 250°C y lo más preferiblemente de aproximadamente 180°C a aproximadamente 230°C.

Los tiempos de contacto adecuados para la reacción del yoduro de perfluoroalquilo con la perfluoroalquiltrihidroolefina son de aproximadamente 0,5 horas a 18 horas, preferiblemente de aproximadamente 4 a aproximadamente 12 horas.

El trihidroyodoperfluoroalcano preparado por reacción del yoduro de perfluoroalquilo con la perfluoroalquiltrihidroolefina se puede usar directamente en la etapa de deshidroyodación o se puede recuperar preferiblemente y purificar por destilación previamente a la etapa de deshidroyodación.

- La etapa de deshidroyodación se realiza poniendo en contacto el trihidroyodoperfluoroalcano con una sustancia básica. Sustancias básicas adecuadas incluyen hidróxidos de metal alcalino (por ej., hidróxido de sodio o hidróxido de potasio), óxido de metal alcalino (por ejemplo, óxido de sodio), hidróxidos de metal alcalino-térreo (por ej., hidróxido de calcio), óxidos de metal alcalino-térreo (por ej., óxido de calcio), alcóxidos de metal alcalino (por ej., metóxido de sodio o etóxido de sodio), amoníaco acuoso, amida de sodio o mezclas de sustancias básicas tales como cal sodada. Son sustancias básicas preferidas hidróxido de sodio e hidróxido de potasio.
- Dicha puesta en contacto del trihidroyodoperfluoroalcano con una sustancia básica puede tener lugar en la fase líquida preferiblemente en presencia de un disolvente capaz de disolver al menos una porción de los dos agentes reaccionantes. Disolventes adecuados para la etapa de deshidroyodación incluyen uno o más disolventes orgánicos polares tales como alcoholes (por ej., metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol y butanol terciario), nitrilos (por ej., acetonitrilo, propionitrilo, butironitrilo, benzonitrilo o adiponitrilo), dimetilsulfóxido, N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida o sulfolano. La elección de disolvente puede depender del producto del punto de ebullición y la facilidad de la separación de trazas del disolvente a partir del producto durante la purificación. Típicamente, etanol o isopropanol son buenos disolventes para la reacción.
- Típicamente, la reacción de deshidroyodación se puede realizar por adición de uno de los agentes reaccionantes (o la sustancia básica o el trihidroyodoperfluoroalcano) al otro agente reaccionante en un recipiente de reacción adecuado. Dicha reacción se puede fabricar de vidrio, cerámica o metal y se agita preferiblemente con un impulsor o mecanismo de agitación.
- Las temperaturas adecuadas para la reacción de deshidroyodación son de aproximadamente 10°C a aproximadamente 100°C, preferiblemente de aproximadamente 20°C a aproximadamente 70°C. La reacción de deshidroyodación se puede realizar a presión atmosférica o a presión reducida o elevada. Cabe destacar las reacciones de deshidroyodación en que se separa por destilación el compuesto de Fórmula I del recipiente de reacción a medida que se forma.
- Alternativamente, la reacción de deshidroyodación se puede llevar a cabo poniendo en contacto una disolución acuosa de dicha sustancia básica con una disolución del trihidroyodoperfluoroalcano en uno o más disolventes orgánicos de menor polaridad tal como un alcano (por ej., hexano, heptano u octano), hidrocarburo aromático (por ej., tolueno), hidrocarburo halogenado (por ej., cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono o percloroetileno) o éter (por ej., dietil éter, metil terc-butil éter, tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, dioxano, dimetoxietano, diglime o tetraglime) en presencia de un catalizador de transferencia de fase. Catalizadores de transferencia de fase adecuados incluyen haluros de amonio cuaternario (por ej., bromuro de tetrabutilamonio, hidrosulfato de tetrabutilamonio, cloruro de trietil bencilamonio, cloruro de dodecil trimetilamonio y cloruro de tricaprill metilamonio), haluros de fosfonio cuaternarios (por ej., bromuro de trifenilmetilfosfonio y cloruro de tetrafenilfosfonio) o compuestos de poliéter cíclicos conocidos en la técnica como éteres de corona (por ej., 18-corona-6 y 15-corona-5).
- Alternativamente, la reacción de deshidroyodación se puede llevar a cabo en ausencia de disolvente por adición del trihidroyodoperfluoroalcano a una sustancia básica sólida o líquida.
- Los tiempos de reacción adecuados para las reacciones de deshidroyodación son de aproximadamente 15 minutos a aproximadamente seis horas o más dependiendo de la solubilidad de los agentes reaccionantes. Típicamente la reacción de deshidroyodación es rápida y requiere aproximadamente 30 minutos a aproximadamente tres horas para terminación. El compuesto de fórmula I se puede recuperar de la mezcla de reacción de deshidroyodación por separación de fases después de adición de agua, por destilación o por una combinación de los mismos.
- En otra realización de la presente invención, las fluoroolefinas comprenden fluorocarbonos insaturados cíclicos (ciclo-[CX=CY(CZW)_n]-) (Fórmula II), en la que X y, Z y W se seleccionan independientemente de H y F y n es un número entero de 2 a 5). En una realización, las fluoroolefinas de Fórmula II, tienen al menos aproximadamente 3 átomos de carbono en la molécula. En otra realización, las fluoroolefinas de Fórmula II tienen al menos aproximadamente 4 átomos de carbono en la molécula. En otra realización más, las fluoroolefinas de Fórmula II tienen al menos aproximadamente 5 átomos de carbono en la molécula. Las fluoroolefinas cíclicas representativas de Fórmula II se enumeran en la Tabla 2.

TABLA 2

Fluorocarbonos insaturados cíclicos	Estructura	Nombre químico
FC-C1316cc	ciclo-CF ₂ CF ₂ CF=CF-	1,2,3,3,4,4-hexafluorociclobuteno
HFC-C1334cc	ciclo-CF ₂ CF ₂ CH=CH-	3,3,4,4-tetrafluorociclobuteno
HFC-C1436	ciclo-CF ₂ CF ₂ CF ₂ CH=CH-	3,3,4,4,5,5,-hexafluorociclopenteno
FC-C1418y	ciclo-CF ₂ CF=CFCF ₂ CF ₂ -	1,2,3,3,4,4,5,5-octafluorociclopenteno

ES 2 450 945 T3

Fluorocarbonos insaturados cíclicos	Estructura	Nombre químico
FC-C151-10y	ciclo-CF ₂ CF=CF ₂ CF ₂ CF ₂ -	1,2,3,3,4,4,5,5,6,6-decafluorociclohexeno

Las composiciones de la presente invención pueden comprender un solo compuesto de Fórmula I o fórmula II, por ejemplo, uno de los compuestos en la Tabla 1 o Tabla 2 o pueden comprender una combinación de compuestos de Fórmula I o Fórmula II.

En otra realización, las fluoroolefinas pueden comprender los compuestos enumerados en la Tabla 3.

5

TABLA 3

Nombre	Estructura	Nombre químico
HFC-1114(TFE)	CF ₂ =CF ₂	tetrafluoroetileno
HFC-1216 (HFP)	CF ₃ CF=CF ₂	hexafluoropropeno
HFC-1225ye	CF ₃ CF=CHF	1,2,3,3,3-pentafluoro-1-propeno
HFC-1225zc	CF ₃ CH=CF ₂	1,1,3,3,3-pentafluoro-1-propeno
HFC-1225yc	CHF ₂ CF=CF ₂	1,1,2,3,3-pentafluoro-1-propeno
HFC-1234ye	CHF ₂ CF=CHF	1,2,3,3-tetrafluoro-1-propeno
HFC-1234yf	CF ₃ CF=CH ₂	2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno
HFC-1234ze	CF ₃ CH=CHF	1,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno
HFC-1234yc	CH ₂ FCF=CF ₂	1,1,2,3-tetrafluoro-1-propeno
HFC-1234zc	CHF ₂ CH=CF ₂	1,1,3,3-tetrafluoro-1-propeno
HFC-1243yf	CHF ₂ CF=CH ₂	2,3,3-trifluoro-1-propeno
HFC-1243zf	CF ₃ CH=CH ₂	3,3,3-trifluoro-1-propeno
HFC-1243yc	CH ₃ CF=CF ₂	1,1,2-trifluoro-1-propeno
HFC-1243zc	CH ₂ FCH=CF ₂	1,1,3-trifluoro-1-propeno
HFC-1243ye	CH ₂ FCF=CHF	1,2,3-trifluoro-1-propeno
HFC-1243ze	CHF ₂ CH=CHF	1,3,3-trifluoro-1-propeno
FC-1318my	CF ₃ CF=CF ₂ CF ₃	1,1,1,2,3,4,4,4-octafluoro-2-buteno
FC-1318cy	CF ₃ CF ₂ CF=CF ₂	1,1,2,3,3,4,4,4-octafluoro-1-buteno
HFC-1327my	CF ₃ CF=CHCF ₃	1,1,1,2,4,4,4-heptafluoro-2-buteno
HFC-1327ye	CHF=CF ₂ CF ₂ CF ₃	1,2,3,3,4,4,4-heptafluoro-1-buteno
HFC-1327py	CHF ₂ CF=CF ₂ CF ₃	1,1,1,2,3,4,4-heptafluoro-2-buteno
HFC-1327et	(CF ₃) ₂ C=CHF	1,3,3,3-tetrafluoro-2-(trifluorometil)-1-propeno
HFC-1327cz	CF ₂ =CHCF ₂ CF ₃	1,1,3,3,4,4,4-heptafluoro-1-buteno
HFC-1327cye	CF ₂ =CFCH ₂ CF ₃	1,1,2,3,4,4,4-heptafluoro-1-buteno
HFC-1327cyc	CF ₂ =CF ₂ CF ₂ CHF ₂	1,1,2,3,3,4,4-heptafluoro-1-buteno
HFC-1336yf	CF ₃ CF ₂ CF=CH ₂	2,3,3,4,4,4-hexafluoro-1-buteno
HFC-1336ze	CHF=CHCF ₂ CF ₃	1,3,3,4,4,4-hexafluoro-1-buteno
HFC-1336eye	CHF=CFCH ₂ CF ₃	1,2,3,4,4,4-hexafluoro-1-buteno
HFC-1336eyc	CHF=CF ₂ CF ₂ CHF ₂	1,2,3,3,4,4-hexafluoro-1-buteno
HFC-1336pyy	CHF ₂ CF=CF ₂ CHF ₂	1,1,2,3,4,4-hexafluoro-2-buteno
HFC-1336qy	CH ₂ FCF=CF ₂ CF ₃	1,1,1,2,3,4-hexafluoro-2-buteno

ES 2 450 945 T3

Nombre	Estructura	Nombre químico
HFC-1336pz	$\text{CHF}_2\text{CH}=\text{CFCF}_3$	1,1,1,2,4,4-hexafluoro-2-buteno
HFC-1336mzy	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCHF}_2$	1,1,1,3,4,4-hexafluoro-2-buteno
HFC-1336qc	$\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CH}_2\text{F}$	1,1,2,3,3,4-hexafluoro-1-buteno
HFC-1336pe	$\text{CF}_2=\text{CFCHFCHF}_2$	1,1,2,3,4,4-hexafluoro-1-buteno
HFC-1336ft	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)_2$	3,3,3-trifluoro-2-(trifluorometil)-1-propeno
HFC-1345qz	$\text{CH}_2\text{FCH}=\text{CFCF}_3$	1,1,1,2,4-pentafluoro-2-buteno
HFC-1345mzy	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCH}_2\text{F}$	1,1,1,3,4-pentafluoro-2-buteno
HFC-1345fz	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	3,3,4,4,4-pentafluoro-1-buteno
HFC-1345mzz	$\text{CHF}_2\text{CH}=\text{CHCF}_3$	1,1,1,4,4-pentafluoro-2-buteno
HFC-1345sy	$\text{CH}_3\text{CF}=\text{CFCF}_3$	1,1,1,2,3-pentafluoro-2-buteno
HFC-1345fyc	$\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CHF}_2$	2,3,3,4,4-pentafluoro-1-buteno
HFC-1345pyz	$\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CHCHF}_2$	1,1,2,4,4-pentafluoro-2-buteno
HFC-1345cyc	$\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$	1,1,2,3,3-pentafluoro-1-buteno
HFC-1345pyy	$\text{CH}_2\text{FCF}=\text{CFCHF}_2$	1,1,2,3,4-pentafluoro-2-buteno
HFC-1345eyc	$\text{CH}_2\text{FCF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$	1,2,3,3,4-pentafluoro-1-buteno
HFC-1345ctm	$\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)$	1,1,3,3,3-pentafluoro-2-metil-1-propeno
HFC-1345ftp	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CHF}_2)(\text{CF}_3)$	2-(difluorometil)-3,3,3-trifluoro-1-propeno
HFC1345fye	$\text{CH}_2=\text{CFCHF}_2\text{CF}_3$	2,3,4,4,4-pentafluoro-1-buteno
HFC-1345eyf	$\text{CHF}=\text{CFCH}_2\text{CF}_3$	1,2,4,4,4-pentafluoro-1-buteno
HFC-1345eze	$\text{CHF}=\text{CHCHF}_2\text{CF}_3$	1,3,4,4,4-pentafluoro-1-buteno
HFC-1345ezc	$\text{CHF}=\text{CHCF}_2\text{CHF}_2$	1,3,3,4,4-pentafluoro-1-buteno
HFC-1345eye	$\text{CHF}=\text{CFCHFCHF}_2$	1,2,3,4,4-pentafluoro-1-buteno
HFC-1354fzc	$\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CHF}_2$	3,3,4,4-tetrafluoro-1-buteno
HFC-1354ctp	$\text{CF}_2=\text{C}(\text{CHF}_2)(\text{CH}_3)$	1,1,3,3-tetrafluoro-2-metil-1-propeno
HFC-1354etm	$\text{CHF}=\text{C}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)$	1,3,3,3-tetrafluoro-2-metil-1-propeno
HFC-1354tfp	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CHF}_2)_2$	2-(difluorometil)-3,3-difluoro-1-propeno
HFC-1354my	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCH}_3$	1,1,1,2-tetrafluoro-2-buteno
HFC-1354mzy	$\text{CH}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$	1,1,1,3-tetrafluoro-2-buteno
FC-141-10myy	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$	1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-decafluoro-2-penteno
FC-141-10cy	$\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	1,1,2,3,3,4,4,5,5,5-decafluoro-1-penteno
HFC-1429mzt	$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CHCF}_3$	1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-(trifluorometil)-2-buteno
HFC-1429myz	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_2\text{CF}_3$	1,1,1,2,4,4,5,5,5-nonafluoro-2-penteno
HFC-1429mzy	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$	1,1,1,3,4,4,5,5,5-nonafluoro-2-penteno
HFC-1429eyc	$\text{CHF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	1,2,3,3,4,4,5,5,5-nonafluoro-1-penteno
HFC-1429czc	$\text{CF}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	1,1,3,3,4,4,5,5,5-nonafluoro-1-penteno
HFC-1429cycc	$\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$	1,1,2,3,3,4,4,5,5-nonafluoro-1-penteno
HFC-1429pyy	$\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$	1,1,2,3,4,4,5,5,5-nonafluoro-2-penteno
HFC-1429myyc	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}_2\text{CHF}_2$	1,1,1,2,3,4,4,5,5-nonafluoro-2-penteno

ES 2 450 945 T3

Nombre	Estructura	Nombre químico
HFC-1429myye	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCHFCF}_3$	1,1,1,2,3,4,5,5,5-nonafluoro-2-penteno
HFC-1429eyym	$\text{CHF}=\text{CFCF}(\text{CF}_3)_2$	1,2,3,4,4,4-hexafluoro-3-(trifluorometil)-1-buteno
HFC-1429cyzm	$\text{CF}_2=\text{CFCH}(\text{CF}_3)_2$	1,1,2,4,4,4-hexafluoro-3-(trifluorometil)-1-buteno
HFC-1429mzt	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$	1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-(trifluorometil)-2-buteno
HFC-1429czym	$\text{CF}_2=\text{CHCF}(\text{CF}_3)_2$	1,1,3,4,4,4-hexafluoro-3-(trifluorometil)-1-buteno
HFC-1438fy	$\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	2,3,3,4,4,5,5,5-octafluoro-1-penteno
HFC-1438eycc	$\text{CHF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$	1,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-1-penteno
HFC-1438ftmc	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_3$	3,3,4,4,4-pentafluoro-2-(trifluorometil)-1-buteno
HFC-1438czzm	$\text{CF}_2=\text{CHCH}(\text{CF}_3)_2$	1,1,4,4,4-pentafluoro-3-(trifluorometil)-1-buteno
HFC-1438ezym	$\text{CHF}=\text{CHCF}(\text{CF}_3)_2$	1,3,4,4,4-pentafluoro-3-(trifluorometil)-1-buteno
HFC-1438ctmf	$\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CF}_3$	1,1,4,4,4-pentafluoro-2-(trifluorometil)-1-buteno
HFC-1447fzy	$(\text{CF}_3)_2\text{CFCH}=\text{CH}_2$	3,4,4,4-tetrafluoro-3-(trifluorometil)-1-buteno
HFC-1447fz	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	3,3,4,4,5,5,5-heptafluoro-1-penteno
HFC-1447fycc	$\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$	2,3,3,4,4,5,5-heptafluoro-1-penteno
HFC-1447czcf	$\text{CF}_2=\text{CHCF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$	1,1,3,3,5,5,5-heptafluoro-1-penteno
HFC-1447mytm	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{C}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)$	1,1,1,2,4,4,4-heptafluoro-3-metil-2-buteno
HFC-1447fyz	$\text{CH}_2=\text{CFCH}(\text{CF}_3)_2$	2,4,4,4-tetrafluoro-3-(trifluorometil)-1-buteno
HFC-1447ezz	$\text{CHF}=\text{CHCH}(\text{CF}_3)_2$	1,4,4,4-tetrafluoro-3-(trifluorometil)-1-buteno
HFC-1447qzt	$\text{CH}_2\text{FCH}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$	1,4,4,4-tetrafluoro-2-(trifluorometil)-2-buteno
HFC-1447syt	$\text{CH}_3\text{CF}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$	2,4,4,4-tetrafluoro-2-(trifluorometil)-2-buteno
HFC-1456szt	$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_3$	3-(trifluorometil)-4,4,4-trifluoro-2-buteno
HFC-1456szy	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CHCH}_3$	3,4,4,5,5,5-hexafluoro-2-penteno
HFC-1456mstz	$\text{CF}_3\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCF}_3$	1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-metil-2-buteno
HFC-1456fzce	$\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CHFCF}_3$	3,3,4,5,5,5-hexafluoro-1-penteno
HFC-1456ftmf	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CF}_3$	4,4,4-trifluoro-2-(trifluorometil)-1-buteno
FC-151-12c	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CF}=\text{CF}_2$	1,1,2,3,3,4,4,5,5,6,6,6-dodecafluoro-1-hexeno (o perfluoro-1-hexeno)
FC-151-12mcy	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$	1,1,1,2,2,3,4,5,5,6,6,6-dodecafluoro-3-hexeno (o perfluoro-3-hexeno)
FC-151-12mmtt	$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$	1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2,3-bis(trifluorometil)-2-buteno
FC-151-12mmzz	$(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}=\text{CFCF}_3$	1,1,1,2,3,4,5,5,5-nonafluoro-4-(trifluorometil)-2-penteno
HFC-152-11mmtz	$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CHC}_2\text{F}_5$	1,1,1,4,4,5,5,5-octafluoro-2-(trifluorometil)-2-penteno
HFC-152-11mmyyz	$(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}=\text{CHCF}_3$	1,1,1,3,4,5,5,5-octafluoro-4-(trifluorometil)-2-penteno
PFBE (o HFC-1549fz)	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluoro-1-hexeno (o perfluorobutiletileno)
HFC-1549fzmm	$\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{CF}_3)_3$	4,4,4-trifluoro-3,3-bis(trifluorometil)-1-buteno
HFC-1549mmtts	$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CF}_3)$	1,1,1,4,4,4-hexafluoro-3-metil-2-(trifluorometil)-2-buteno
HFC-1549fycz	$\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CH}(\text{CF}_3)_2$	2,3,3,5,5,5-hexafluoro-4-(trifluorometil)-1-penteno

Nombre	Estructura	Nombre químico
HFC-1549myts	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CF}_2\text{CF}_3$	1,1,1,2,4,4,5,5,5-nonafluoro-3-metil-2-penteno
HFC-1549mzzz	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CF}_3)_2$	1,1,1,5,5,5-hexafluoro-4-(trifluorometil)-2-penteno
HFC-1558szy	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CHCH}_3$	3,4,4,5,5,6,6,6-octafluoro-2-hexeno
HFC-1558fzccc	$\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$	3,3,4,4,5,5,6,6-octafluoro-2-hexeno
HFC-1558mmtzc	$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CHCF}_2\text{CH}_3$	1,1,1,4,4-pentafluoro-2-(trifluorometil)-2-penteno
HFC-1558ftmf	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{C}_2\text{F}_5$	4,4,5,5,5-pentafluoro-2-(trifluorometil)-1-penteno
HFC-1567fts	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	3,3,4,4,5,5,5-heptafluoro-2-metil-1-penteno
HFC-1567szz	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$	4,4,5,5,6,6,6-heptafluoro-2-hexeno
HFC-1567zfzc	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$	4,4,5,5,6,6,6-heptafluoro-1-hexeno
HFC-1567sfyy	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CFC}_2\text{H}_5$	1,1,1,2,2,3,4-heptafluoro-3-hexeno
HFC-1567zfzy	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$	4,5,5,5-tetrafluoro-4-(trifluorometil)-1-penteno
HFC-1567myzzm	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCH}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)$	1,1,1,2,5,5,5-heptafluoro-4-metil-2-penteno
HFC-1567mmtfy	$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CFC}_2\text{H}_5$	1,1,1,3-tetrafluoro-2-(trifluorometil)-2-penteno
FC-161-14myy	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$	1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-tetradecafluoro-2-hepteno
FC-161-14mcy	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CFCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$	1,1,1,2,2,3,4,5,5,6,6,7,7,7-tetradecafluoro-2-hepteno
HFC-162-13mzy	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$	1,1,1,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-tridecafluoro-2-hepteno
HFC162-13myz	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$	1,1,1,2,4,4,5,5,6,6,7,7,7-tridecafluoro-2-hepteno
HFC-162-13mcyz	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}=\text{CFCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$	1,1,1,2,2,4,5,5,6,6,7,7,7-tridecafluoro-3-hepteno
HFC-162-13mcyz	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CHCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$	1,1,1,2,2,3,5,5,6,6,7,7,7-tridecafluoro-3-hepteno

Los compuestos enumerados en la Tabla 2 y Tabla 3 están disponibles comercialmente o se pueden preparar por procedimientos conocidos en la técnica o como se describe en la presente memoria.

El 1,1,1,4,4-pentafluoro-2-buteno se puede preparar a partir de 1,1,1,2,4,4-hexafluorobutano ($\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CHFCF}_3$) por deshidrofluoración sobre KOH sólido en la fase de vapor a temperatura ambiente. La síntesis de 1,1,1,2,4,4-hexafluorobutano se describe en la patente de EE.UU. 6.066.768.

El 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno se puede preparar a partir de 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-yodobutano ($\text{CF}_3\text{CHICH}_2\text{CF}_3$) por reacción con KOH usando un catalizador de transferencia de fase a aproximadamente 60°C. La síntesis de 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-yodobutano se puede realizar por reacción de yoduro de perfluorometilo (CF_3I) y 3,3,3-trifluoropropeno ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$) a aproximadamente 200°C bajo presión autógena durante aproximadamente 8 horas.

El 3,4,4,5,5,5-hexafluoro-2-penteno se puede preparar por deshidrofluoración de 1,1,1,2,2,3,3-heptafluoropentano ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) usando KOH sólido o sobre un catalizador de carbono a 200-300°C. El 1,1,1,2,2,3,3-heptafluoropentano se puede preparar por hidrogenación de 3,3,4,4,5,5,5-heptafluoro-1-penteno ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$).

El 1,1,1,2,3,4-hexafluoro-2-buteno se puede preparar por deshidrofluoración de 1,1,1,2,3,3,4-heptafluorobutano ($\text{CH}_2\text{FCF}_2\text{CHFCF}_3$) usando KOH sólido.

El 1,1,1,2,4,4-hexafluoro-2-buteno se puede preparar por deshidrofluoración de 1,1,1,2,2,4,4-heptafluorobutano ($\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$) usando KOH sólido.

El 1,1,1,3,4,4-hexafluoro-2-buteno se puede preparar por deshidrofluoración de 1,1,1,3,3,4,4-heptafluorobutano ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$) usando KOH sólido.

El 1,1,1,2,4-pentafluoro-2-buteno se puede preparar por deshidrofluoración de 1,1,1,2,2,3-hexafluorobutano ($\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$) usando KOH sólido.

El 1,1,1,3,4-pentafluoro-2-buteno se puede preparar por deshidrofluoración de 1,1,1,3,3,4-hexafluorobutano ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{F}$) usando KOH sólido.

- El 1,1,1,3-tetrafluoro-2-buteno se puede preparar haciendo reaccionar 1,1,1,3,3-pentafluorobutano ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$) con KOH acuoso a 120°C .
- El 1,1,1,4,4,5,5,5-octafluoro-2-penteno se puede preparar a partir de ($\text{CF}_3\text{CHICH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$) por reacción con KOH usando un catalizador de transferencia de fase a aproximadamente 60°C . La síntesis de 4-yodo-1,1,1,2,2,5,5,5-octafluoropentano se puede realizar por reacción de yoduro de perfluoroetilo ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{I}$) y 3,3,3-trifluoropropeno a aproximadamente 200°C bajo presión autógena durante aproximadamente 8 horas.
- El 1,1,1,2,2,5,5,6,6,6-decafluoro-3-hexeno se puede preparar a partir de 1,1,1,2,2,5,5,6,6,6-decafluoro-3-yodohexano ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHICH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$) por reacción con KOH usando un catalizador de transferencia de fase a aproximadamente 60°C . La síntesis de 1,1,1,2,2,5,5,6,6,6-decafluoro-3-yodohexano se puede realizar por reacción de yoduro de perfluoroetilo ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{I}$) y 3,3,4,4,4-pentafluoro-1-buteno ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) a aproximadamente 200°C bajo presión autógena durante aproximadamente 8 horas.
- El 1,1,1,4,5,5,5-heptafluoro-4-(trifluorometil)-2-penteno se puede preparar por la deshidrofluoración de 1,1,1,2,5,5,5-heptafluoro-4-yodo-2-(trifluorometil)-pentano ($\text{CF}_3\text{CHICH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$) con KOH en isopropanol. Se prepara $\text{CF}_3\text{CHICH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ a partir de la reacción de $(\text{CF}_3)_2\text{CFI}$ con $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ a alta temperatura, tal como aproximadamente 200°C .
- El 1,1,1,4,4,5,5,6,6,6-decafluoro-2-hexeno se puede preparar por la reacción de 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$) con tetrafluoroetileno ($\text{CF}_2=\text{CF}_2$) y pentafluoruro de antimonio (SbF_5).
- El 2,3,3,4,4-pentafluoro-1-buteno se puede preparar por deshidrofluoración de 1,1,2,2,3,3-hexafluorobutano sobre alúmina fluorada a temperatura elevada.
- El 2,3,3,4,4,5,5,5-octafluoro-1-penteno se puede preparar por deshidrofluoración de 2,2,3,3,4,4,5,5,5-nonafluoropentano sobre KOH sólido.
- El 1,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-1-penteno se puede preparar por deshidrofluoración de 2,2,3,3,4,4,5,5,5-nonafluoropentano sobre alúmina fluorada a temperatura elevada.
- Muchos de los compuestos de Fórmula I, Fórmula II, Tabla 1, Tabla 2 y Tabla 3 existen como diferentes isómeros o estereoisómeros configuracionales. Cuando no se designa el isómero específico, la presente invención se destina a incluir todos los isómeros configuracionales solos, estereoisómeros solos o cualquier combinación de los mismos. Por ejemplo, F11E quiere decir que represente al isómero E, el isómero Z o cualquier combinación o mezcla de los dos isómeros en cualquier proporción. Como otro ejemplo, HFC-1225ye quiere decir que represente al isómero E, el isómero Z o cualquier combinación o mezcla de los dos isómeros en cualquier proporción.
- El término "agente separador" se usa en la presente memoria para describir cualquier compuesto que sería eficaz en la separación de fluoroolefinas de mezclas que comprenden HF y fluoroolefina en un procedimiento de destilación azeotrópica. Se incluyen como agentes separadores útiles los compuestos que forman azeótropos con uno o más de los componentes de una mezcla, incluyendo fluoroolefinas, HF y posibles hidrofluorocarburos para los que el punto de ebullición de al menos uno de dichos azeótropos es menor que el punto de ebullición del azeótropo fluoroolefina/HF.
- Los agentes separadores se pueden seleccionar del grupo que consiste en: hidrocarburos, clorocarbonos, clorofluorocarbonos, hidroclorefluorocarbonos, hidrofluorocarbonos, perfluorocarbonos, fluoroéteres, HFPO, SF_6 , cloro, hexafluoroacetona y mezclas de los mismos.
- Los agentes separadores hidrocarbonados comprenden compuestos que contienen 1 a 5 átomos de carbono e hidrógeno. Los agentes separadores hidrocarbonados pueden ser compuestos lineales, ramificados, cíclicos, saturados o insaturados. Los agentes separadores hidrocarbonados representativos incluyen pero no se limitan a metano, etano, etileno, acetileno, vinilacetileno, n-propano, propileno, propino, ciclopropano, ciclopropeno, propadieno, n-butano, isobutano, 1-buteno, isobuteno, 1,3-butadieno, 2,2-dimetilpropano, cis-2-buteno, trans-2-buteno, 1-butino, n-pentano, isopentano, neopentano, ciclopentano, 1-penteno, 2-penteno y mezclas de los mismos.
- Los agentes separadores clorocarbonos comprenden compuestos que contienen carbono, cloro y opcionalmente hidrógeno, incluyendo pero no limitándose a cloruro de metileno (CH_2Cl_2) y cloruro de metilo (CH_3Cl).
- Los agentes separadores Clorofluorocarbonados (CFC) comprenden compuestos con carbono, cloro y flúor. Los CFC representativos incluyen pero no se limitan a: diclorodifluorometano (CFC-12), 2-cloro-1,1,2-trifluoroetileno, cloropentafluoroetano (CFC-115), 1,2-dicloro-1,1,2,2-tetrafluoroetano (CFC-114), 1,1-dicloro-1,2,2,2-tetrafluoroetano (CFC-114a), 1,1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetano (CFC-113), 1,1,1-tricloro-2,2,2-trifluoroetano (CFC-113a), 1,1,2-tricloro-1,2,3,3,3-pentafluoropropano (CFC-215bb), 2,2-dicloro-1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano (CFC-216aa), 1,2-dicloro-1,1,2,3,3,3-hexafluoropropano (CFC-216ba), 2-cloro-1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano (CFC-217ba), 2-cloro-1,1,3,3,3-pentafluoropropeno (CFC-1215xc) y mezclas de los mismos.
- Los agentes separadores hidroclorofluorocarbonados (HCFC) comprenden compuestos con carbono, cloro, flúor e

hidrógeno. Los HCFC representativos incluyen pero no se limitan a: diclorofluorometano (HCFC-21), 1,1-dicloro-3,3,3-trifluoroetano (HCFC-123), 1,1-dicloro-1-fluoroetano (HCFC-141b), 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoroetano (HCFC-124), 1-cloro-1,1,2,2-tetrafluoroetano (HCFC-124a), 2-cloro-1,1,1-trifluoroetano (HCFC-133a), 1-cloro-1,1-difluoroetano (HCFC-142b), 2-cloro-1,1-difluoroetileno (HCFC-1122) y mezclas de los mismos.

- 5 Los agentes separadores hidrofluorocarbonados (HFC) comprenden compuestos que contienen: carbono, hidrógeno y flúor. Los HFC representativos incluyen pero no se limitan a: 1,1,2-trifluoroetileno (HFC-1123), 1,1-difluoroetileno (HFC-1132a), 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (HFC-1225ye o los isómeros Z o E o una mezcla de los mismos), 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFC-1234yf), 3,3,3-trifluoropropeno (HFC-1243zf), 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFC-1234ze o de los isómeros Z o E o una mezcla de los mismos), 1,1,1,3,4,4,5,5,5-nonafluoro-2-penteno (HFC-1429mzy), 1,1,1,2,2,4,5,5,6,6,7,7,7-tridecafluoro-3-hepteno (HFC-162-13mcyz), 1,1,1,2,2,3,5,5,6,6,7,7,7-tridecafluoro-3-hepteno (HFC-162-13mcyz) y mezclas de los mismos.

- 15 Los agentes separadores perfluorocarbonados (PFC) comprenden compuestos con carbono y flúor sólo. Los PFC representativos incluyen pero no se limitan a: hexafluoroetano (PFC-116), octafluoropropano (PFC-218), 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butino (PFBY-2), hexafluoropropileno (HFP, PFC-1216), hexafluorociclopropano (PFC-C216), octafluorociclobutano (PFC-C318), decafluorobutano (PFC-31-10, cualquier isómero(s)), 2,3-dicloro-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno (PFC-1316mxx), octafluoro-2-buteno (PFC-1318my, cis y trans), hexafluorobutadieno (PFC-2316) y mezclas de los mismos.

- 20 Los agentes separadores de fluoroéter comprenden compuestos con carbono, flúor, opcionalmente hidrógeno y al menos un oxígeno del grupo éter. Los fluoroéteres representativos incluyen pero no se limitan a: trifluorometil difluorometil éter (CF₃OCHF₂, HFOC-125E), 1,1-difluorodimetil éter, tetrafluorodimetil éter (HFOC-134E), difluorometil metil éter (CHF₂OCH₃, HFOC-152aE), pentafluoroetil metil éter y mezclas de los mismos.

Otros diversos compuestos que pueden ser útiles como agentes separadores incluyen HFPO, cloro (Cl₂), hexafluoroacetona, PMVE (perfluorometil vinil éter), PEVE (perfluoroetil vinil éter) y mezclas de los mismos.

- 25 Los agentes separadores como se describió anteriormente están disponibles comercialmente o se pueden producir por métodos conocidos en la técnica.

- 30 A menos que se defina de otro modo, todos los términos técnicos y científicos usados en la presente memoria tienen el mismo significado que se entiende comúnmente por un experto en la materia a que pertenece esta invención. Aunque se pueden usar métodos y materiales similares o equivalentes a los descritos en la presente memoria en la práctica o ensayo de realizaciones de la presente invención, se describen a continuación métodos y materiales adecuados. En caso de conflicto, controlará la presente memoria descriptiva, incluyendo definiciones. Además, los materiales, métodos y ejemplos son sólo ilustrativos y no se destinan a ser limitantes.

2. Procedimiento de separación - Destilación azeotrópica sin agente separador.

- 35 Se ha descubierto que algunas fluoroolefinas forman composiciones azeotrópicas con HF. En general, la composición azeotrópica fluoroolefina/HF hervirá a una temperatura inferior que la de cualquiera de los compuestos puros correspondientes. Se desvelan diversos ejemplos de dichos azeótropos fluoroolefina/HF en las publicaciones de Patente de EE.UU. números 2007-0100173 A1, 2007-0100174 A1, 2007-0099811 A1, 2007-0100175 A1, 2007-0100176 A1 y 2006-0116538 A1.

- 40 Se ha calculado inesperadamente que en algunos casos las composiciones azeotrópicas que comprenden fluoroolefinas y HF pueden formar dos fases líquidas cuando se condensan y/o se enfrían. Las dos fases comprenden una fase rica en fluoroolefina y una fase rica en HF. Este comportamiento de la fase permite esquemas de separación únicos utilizando separación líquido - líquido (tal como decantación) de las dos fases que no son posibles con muchos hidrofluorocarbonos saturados, que en general no se separan en fases de la misma manera.

- 45 En una realización, la presente descripción proporciona un procedimiento para separar una mezcla que comprende HF y fluoroolefina, comprendiendo dicho procedimiento: a) alimentar la composición que comprende HF y fluoroolefina a una primera columna de destilación; b) retirar una composición azeotrópica que comprende HF y fluoroolefina como un primer destilado y o i) HF o ii) fluoroolefina como una primera composición de la cola de la columna; c) condensar el primer destilado para formar dos fases líquidas, siendo i) una fase rica en HF y ii) una fase rica en fluoroolefina y d) reciclar una primera fase líquida enriquecida en el mismo compuesto que se retira como la primera cola de la columna, siendo dicha primera fase líquida o i) fase rica en HF o ii) fase rica en fluoroolefina, de vuelta a la primera columna de destilación.

- 55 Adicionalmente, en otra realización, el procedimiento como se describe en el párrafo anterior puede comprender además alimentar una segunda fase líquida no reciclada en la etapa (d), siendo dicha segunda fase líquida o i) fase rica en HF o ii) fase rica en fluoroolefina, a una segunda zona de destilación y recuperar el compuesto no recuperado en la etapa (b) como la primera composición de la cola de la columna como la segunda composición de la cola de la columna.

En otra realización, se proporciona un procedimiento para separar una fluoroolefina de una mezcla que comprende

- 5 fluoruro de hidrógeno y dicha fluoroolefina, en la que dicha fluoroolefina está presente en una concentración mayor que la concentración azeotrópica para fluoruro de hidrógeno y dicha fluoroolefina, comprendiendo dicho procedimiento: a) alimentar dicha mezcla que comprende fluoruro de hidrógeno y dicha fluoroolefina a una primera columna de destilación; b) retirar una composición azeotrópica que comprende fluoruro de hidrógeno y fluoroolefina como un primer destilado de la primera columna de destilación; c) recuperar fluoroolefina esencialmente exenta de fluoruro de hidrógeno como una primera composición de cola de la primera columna de destilación y d) condensar el primer destilado para formar dos fases líquidas, siendo i) una fase rica en fluoruro de hidrógeno y ii) una fase rica en fluoroolefina y e) reciclar la fase rica en fluoroolefina a la primera columna de destilación.
- 10 En otra realización, el procedimiento puede comprender además: a) alimentar la fase rica en fluoruro de hidrógeno a una segunda columna de destilación y b) recuperar fluoruro de hidrógeno esencialmente exento de fluoroolefina de la cola de la segunda columna de destilación.
- En otra realización, el segundo destilado que comprende HF y fluoroolefina se puede reciclar a las dos fases líquidas.
- 15 En una realización, en la que la composición que comprende HF y fluoroolefina tiene una concentración de fluoroolefina que es mayor que la concentración azeotrópica para fluoroolefina y HF, la primera columna de destilación retira la fluoroolefina en exceso de la cola de la columna y la composición azeotrópica sale de la parte de arriba de la columna como el destilado. En otra realización, la composición azeotrópica que comprende HF y fluoroolefina se puede condensar y enfriar formándose de ese modo dos fases líquidas, una fase rica en HF y una fase rica en fluoroolefina.
- 20 En una realización, la fase rica en fluoroolefina se recicla de vuelta a la primera columna de destilación y la fase rica en HF se alimenta a una segunda columna de destilación. Como la fase rica en HF puede tener HF en exceso de la composición azeotrópica para HF/fluoroolefina, se retirará el HF en exceso de la cola de la segunda columna de destilación.
- 25 Con referencia ahora a la FIG. 1, se ilustra una realización de este procedimiento. Una composición que comprende HF y fluoroolefina se alimenta a una primera columna 110 por la corriente 100. Esta primera columna se hace funcionar en condiciones apropiadas para aproximarse al azeótropo HF/fluoroolefina de ebullición baja. Debido a que la fluoroolefina se está alimentando a esta primera columna en exceso de la necesaria para formar el azeótropo con el HF, se recupera fluoroolefina como la cola de la columna por la corriente 120, mientras se recupera una composición cercana al azeótropo HF/fluoroolefina como destilado por la corriente 130. La corriente 130 se condensa en 140, mezclada con una composición casi azeotrópica reciclada de una segunda columna 210 por la corriente 250 y la corriente combinada se sub-enfría en refrigerador 160 y se envía a un decantador 180 donde la corriente 170 combinada se separa en las corrientes rica en fluoroolefina (190) y rica en HF (200). La corriente 190 se recicla a la primera columna como reflujo. La corriente 200 se alimenta a la fase superior de la segunda columna 210 de destilación, que se hace funcionar en condiciones para aproximarse al azeótropo HF/fluoroolefina. Debido a que el HF está siendo alimentado a esta segunda columna en exceso del necesario para formar el azeótropo HF/fluoroolefina de ebullición baja, se recupera HF como la cola de la columna por la corriente 220 mientras se recupera una composición cercana al azeótropo HF/fluoroolefina como destilado por la corriente 230. La corriente 230 se condensa en 240, mezclada con la composición casi azeotrópica de la primera columna por la corriente 150 y se alimenta al refrigerador 160 y después al decantador 180.
- 30
- 35
- 40 En otra realización, se proporciona un procedimiento para separar fluoruro de hidrógeno de una mezcla que comprende fluoruro de hidrógeno y una fluoroolefina, en la que está presente fluoruro de hidrógeno en una concentración mayor que la concentración azeotrópica para fluoruro de hidrógeno y dicha fluoroolefina, comprendiendo dicho procedimiento: a) alimentar dicha mezcla que comprende fluoruro de hidrógeno y fluoroolefina a una primera columna de destilación; b) retirar una composición azeotrópica que comprende fluoroolefina y HF como un primer destilado de la primera columna de destilación; c) recuperar fluoruro de hidrógeno esencialmente exento de fluoroolefina de la cola de la primera columna de destilación; d) condensar el primer destilado para formar dos fases líquidas, siendo una fase rica en fluoroolefina y una fase rica en fluoruro de hidrógeno y e) reciclar la fase rica en HF a la primera columna de destilación.
- 45
- 50 En otra realización, el procedimiento puede comprender además: a) alimentar la fase rica en fluoroolefina a una segunda columna de destilación y b) recuperar fluoroolefina esencialmente exenta de fluoruro de hidrógeno de la cola de la segunda columna de destilación.
- En otra realización, el procedimiento puede comprender además: reciclar la fase rica en fluoruro de hidrógeno a la primera columna de destilación.
- 55 En otra realización, la composición que comprende HF y fluoroolefina tiene una mayor concentración de HF que la composición azeotrópica para HF y fluoroolefina. El HF en exceso se puede retirar de la cola de la primera columna de destilación y la composición azeotrópica sale como el destilado. En otra realización, la composición azeotrópica que comprende HF y fluoroolefina se puede condensar y enfriar formándose de ese modo dos fases líquidas, una fase rica en HF y una fase rica en fluoroolefina. Para esta realización, la fase rica en HF se recicla de vuelta a la

primera columna de destilación y la fase rica en fluoroolefina se alimenta a una segunda columna de destilación. Como la fase rica en fluoroolefina puede tener fluoroolefina en exceso de la composición azeotrópica para HF/fluoroolefina, la fluoroolefina en exceso se puede retirar de la cola de la segunda columna de destilación como fluoroolefina esencialmente exenta de HF.

- 5 Haciendo referencia de nuevo a la FIG 1, se ilustra otra realización de este procedimiento. Se alimenta una composición que comprende HF y fluoroolefina a una primera columna 110 por la corriente 100. Esta primera columna se hace funcionar en condiciones apropiadas para aproximarse al azeótropo HF/fluoroolefina de ebullición baja. Debido a que se está alimentando HF a esta primera columna en exceso del necesario para formar el azeótropo con la fluoroolefina, se recupera HF como la cola de la columna por la corriente 120, mientras se recupera una composición cercana al azeótropo HF/fluoroolefina como destilado por la corriente 130. La corriente 130 se condensa en 140, mezclada con una composición casi azeotrópica reciclada de una segunda columna por la corriente 250 y la corriente combinada se sub-enfría en el refrigerador 160 y se envía a un decantador 180 donde la corriente 170 combinada se separa en las corrientes rica en HF (190) y rica en fluoroolefina (200). La corriente 190 se recicla a la primera columna como reflujo. La corriente 200 se alimenta a la fase superior de la segunda columna 210 de destilación, que se hace funcionar en condiciones para aproximarse al azeótropo HF/fluoroolefina. Debido a que la fluoroolefina se está alimentando a esta segunda columna en exceso de la necesaria para formar el azeótropo HF/fluoroolefina de ebullición baja, se recupera Fluoroolefina como la cola de la columna por la corriente 220, mientras se recupera una composición cercana al azeótropo HF/fluoroolefina como destilado por la corriente 230. La corriente 230 se condensa en 240, se mezcla con la composición casi azeotrópica de la primera columna por la corriente 150 y se alimenta al refrigerador 160 y después al decantador 180.

En una realización las condiciones de operación para la primera y segunda columnas de destilación dependerá de la fluoroolefina que se purifica y las cantidades relativas de HF y fluoroolefina en la composición que se tiene que separar.

- 25 En una realización, la primera y segunda columna de destilación puede operar a de aproximadamente 14,7 psia (101 kPa) a aproximadamente 300 psia (2.068 kPa), con una temperatura superior de desde aproximadamente -50°C a aproximadamente 200°C y una temperatura de cola de aproximadamente -30°C a aproximadamente 220°C. En otra realización, la presión oscilará de aproximadamente 50 psia (345 kPa) a aproximadamente 250 psia (1.724 kPa), con una temperatura superior de desde aproximadamente -25°C a aproximadamente 100°C y una temperatura de cola de aproximadamente 0°C a aproximadamente 150°C.

30 3. Procedimiento de separación - Destilación azeotrópica con un agente separador.

La destilación azeotrópica para separar fluoroolefina de mezclas de HF y fluoroolefina, en otra realización, se puede llevar a cabo usando un compuesto agente separador. Para el procedimiento incluyendo un agente separador, la composición azeotrópica no requiere separación de fases en la condensación y enfriamiento como se describió anteriormente.

- 35 En una realización, el agente separador sirve para proporcionar una separación de fases líquida - líquida mejorada para un sistema en el que esa separación no sería eficaz de otro modo.

En una realización, la fluoroolefina está presente en la mezcla HF/fluoroolefina en una concentración mayor que la concentración azeotrópica para dicha fluoroolefina y HF. Así, en una realización se proporciona un procedimiento para la purificación de una fluoroolefina de una mezcla que comprende fluoroolefina y HF, en la que dicha fluoroolefina está presente en dicha mezcla en una concentración mayor que la concentración azeotrópica para dicha fluoroolefina y HF, comprendiendo dicho procedimiento:

- a. añadir un agente separador a la mezcla que comprende fluoroolefina y HF formándose así una segunda mezcla;
- b. destilar dicha segunda mezcla en una primera etapa de destilación para formar una primera composición de destilado que comprende HF, fluoroolefina y agente separador y una primera composición de cola que comprende fluoroolefina esencialmente exenta de HF y agente separador;
- 45 c. condensar dicha primera composición de destilado para formar dos fases líquidas, siendo i) una fase rica en HF y ii) una fase rica en agente separador y
- d. opcionalmente reciclar la fase rica en agente separador de vuelta a la primera etapa de destilación. En otra realización, el procedimiento comprende además alimentar la fase rica en HF a una segunda etapa de destilación y formar una segunda composición de destilado que comprende agente separador, fluoroolefina y HF y una composición de cola que comprende HF esencialmente exento de fluoroolefina y agente separador. En otra realización, el procedimiento puede comprender además reciclar dicha segunda composición de destilado de vuelta a las dos fases líquidas.

55 El procedimiento para separar una fluoroolefina de una primera composición que comprende HF y fluoroolefina comprende poner en contacto dicha primera composición con un agente separador para formar una segunda composición. La puesta en contacto puede tener lugar en una primera columna de destilación o la segunda

composición se puede formar por la mezcla de los componentes previamente a la alimentación a una columna de destilación en una etapa de pre-mezcla.

5 La relación en peso del HF y fluoroolefina en la primera composición dependerá de los medios para producir la composición. En una realización, el HF puede ser de aproximadamente 3 por ciento en peso a aproximadamente 85 por ciento en peso de la composición; la fluoroolefina puede ser de aproximadamente 97 por ciento en peso a aproximadamente 15 por ciento en peso.

En otra realización, el HF puede ser de aproximadamente 5 por ciento en peso a aproximadamente 50 por ciento en peso y la fluoroolefina puede ser de aproximadamente 95 por ciento en peso a aproximadamente 50 por ciento en peso.

10 En otra realización más, la composición que comprende HF y fluoroolefina puede ser producida en un reactor de deshidrofluoración dando como resultado una relación 50/50 en moles de HF a la fluoroolefina.

15 En una realización, las composiciones que comprenden HF y fluoroolefina se pueden preparar por cualquier método conveniente para combinar las cantidades deseadas de los componentes individuales. Un método preferido es pesar las cantidades de componentes deseadas y después de eso combinar los componentes en un recipiente apropiado. Se puede usar agitación, si se desea.

20 Alternativamente, las composiciones que comprenden HF y fluoroolefina se pueden preparar por alimentación del efluente a un reactor, incluyendo un reactor de deshidrofluoración que contiene HF y fluoroolefina, a la primera columna de destilación. El agente separador se puede añadir en un punto de alimentación separado de manera que la segunda composición se forme directamente en la columna de destilación. Alternativamente, el agente separador se puede mezclar con la primera composición que comprende HF y fluoroolefina formándose así la segunda composición previamente a la columna de destilación en una etapa de pre-mezcla.

25 En una realización del procedimiento de separación, una composición que comprende fluoroolefina y HF se alimenta directamente a una primera columna de destilación. En otra realización, la fluoroolefina y HF se pueden pre-mezclar con un agente separador previamente a la columna de destilación. La etapa de pre-mezcla puede tener lugar en un refrigerador (160 en la FIG 2). Después la mezcla enfriada se alimenta a un decantador (180 en la FIG 2) previamente a la alimentación a la columna de destilación.

30 En una realización, la primera composición de destilado comprende un azeótropo de baja ebullición de HF y agente separador que contiene opcionalmente cantidades minoritarias de fluoroolefina. Además, en otra realización, la fluoroolefina esencialmente exenta de HF y opcionalmente cantidades minoritarias de agente separador se pueden recuperar de la cola de la primera columna de destilación.

35 Las variables de operación para la primera columna de destilación dependerán mucho del agente separador que se use en el procedimiento de separación. En general, la primera columna de destilación puede operar a presiones de aproximadamente 14,7 psia (101 kPa) a aproximadamente 500 psia (3.448 kPa) con una temperatura superior de desde aproximadamente -50°C a aproximadamente 100°C y una temperatura de cola de desde aproximadamente -30°C a aproximadamente 200°C. En otra realización, la primera columna de destilación operará a presiones de aproximadamente 100 psia (690 kPa) a aproximadamente 400 psia (2.758 kPa) con una temperatura superior de desde aproximadamente -50°C a aproximadamente 50°C y una temperatura de cola de aproximadamente 10°C a aproximadamente 150°C.

40 Se calculó sorprendentemente que en algunos casos, los azeótropos de HF y compuestos usados como agentes separadores se separarán en fracciones líquidas rica en HF y rica en agente separador en la condensación y enfriándose. En una realización, la primera composición de destilado se puede alimentar a una zona de separación líquida (por ej., decantador). La primera composición de destilado que comprende un azeótropo de HF y agente separador se puede separar en fases formándose dos fases líquidas, siendo una rica en HF y siendo la otra rica en agente separador. La fase de menor densidad se puede recuperar de la parte de arriba de la zona de separación líquida y la fase de mayor densidad se puede recuperar de la cola de la zona de separación líquida. La fase rica en agente separador (tenga mayor o menor densidad) se puede alimentar de vuelta a la primera columna de destilación. En una realización, la fase rica en HF se puede alimentar a una segunda columna de destilación o en otra realización, la fase rica en HF se puede dividir para enviar alguna porción de vuelta a la primera columna de destilación (para proporcionar más reflujo y permitir que la primera columna de destilación opere adecuadamente) y el resto se puede alimentar a la segunda columna de destilación. La segunda columna de destilación permite la recuperación de HF esencialmente exento de fluoroolefina y agente separador como una composición de cola. La composición superior que comprende fluoroolefina, HF y agente separador se puede reciclar a la zona de separación líquida, utilizada de alguna otra manera, o dispuesta. Las variables de operación para la segunda columna de destilación dependerán mucho del agente separador que se esté usando en el procedimiento de separación. En general, la segunda columna de destilación puede operar a presiones de aproximadamente 14,7 psia (101 kPa) a aproximadamente 500 psia (3.448 kPa) con una temperatura superior de desde aproximadamente -50°C a aproximadamente 100°C y una temperatura de cola de desde aproximadamente -30°C a aproximadamente 200°C. En otra realización, la primera columna de destilación operará a presiones de aproximadamente 100 psia (690 kPa)

a aproximadamente 400 psia (2.758 kPa) con una temperatura superior de desde aproximadamente -25°C a aproximadamente 50°C y una temperatura de cola de aproximadamente cero °C a aproximadamente 150°C.

Con referencia ahora a la FIG 2, una composición que comprende HF y fluoroolefina se alimenta a una primera columna 110 de destilación por la corriente 100. También se alimenta una composición rica en agente separador a la fase superior de la columna 110 por la corriente 190. Si la cantidad combinada de fluoroolefina en las corrientes 100 y 190 está en exceso de la necesaria para formar el azeótropo HF/fluoroolefina de ebullición baja, se recupera fluoroolefina esencialmente exenta de tanto HF como agente separador de la cola de la columna 110 por la corriente 120. Una composición ternaria que comprende HF, fluoroolefina y agente separador, pero enriquecida en fluoroolefina relativa a la corriente 190, sale de la parte de arriba de la primera columna como la primera corriente 130 de destilado. La corriente 130 se condensa por el condensador 140 formándose la corriente 150 y se mezcla con una segunda corriente 250 de destilado condensada de una segunda columna de destilación. En una realización, el agente separador adicional se puede añadir por la corriente 260, si es necesario. Las corrientes 150, 250 y 260 combinadas se alimentan al refrigerador 160 y después al decantador 180 donde la corriente 170 líquida sub-enfriada se separa en las composiciones de fase líquida rica en agente separador y rica en HF que salen del decantador por las corrientes 190 y 200, respectivamente. La fluoroolefina presente se distribuye entre las dos fases líquidas con la mayoría terminando en la fase rica en agente separador. La corriente 200 de composición rica en HF se alimenta a la fase superior de la segunda columna 210 de destilación. Debido a que la cantidad de HF en la corriente 200 está en exceso de la necesaria para formar un azeótropo HF/fluoroolefina de baja ebullición, se recupera HF como una corriente de producto esencialmente exenta de tanto fluoroolefina como agente separador de la cola de la columna 210 por la corriente 220. Una composición ternaria que comprende HF, fluoroolefina y agente separador, pero enriquecida en agente separador relativa a la corriente 200, sale de la parte de arriba de la segunda columna como la segunda corriente 230 de destilado. La corriente 230 se condensa en el condensador 240, formando la corriente 250 y se combina con las corrientes 150 y 260 previamente descritas.

Alternativamente, en otra realización, más bien que alimentar la mezcla HF/fluoroolefina directamente a la columna 110 de destilación, la mezcla se puede alimentar al refrigerador 160 y después al decantador 180 donde la mezcla se separa en fases. Después la corriente 190 soporta la mezcla de HF, fluoroolefina y agente separador a la primera columna 110 de destilación.

En otra realización, la concentración de HF en la mezcla HF/fluoroolefina es mayor que la concentración en el azeótropo de fluoroolefina y HF. Así, en otra realización se proporciona un procedimiento para la purificación de HF de una mezcla que comprende una fluoroolefina y HF, en la que HF está presente en una concentración mayor que la concentración de azeótropo para HF y dicha fluoroolefina, comprendiendo dicho procedimiento:

- a. añadir un agente separador a la mezcla que comprende fluoroolefina y HF formándose así una segunda mezcla;
- b. destilar dicha segunda mezcla en una primera etapa de destilación para formar una primera composición de destilado que comprende HF, agente separador y una fluoroolefina y una primera composición de cola que comprende HF esencialmente exento de fluoroolefina y agente separador;
- c. condensar dicha primera composición de destilado para formar dos fases líquidas, siendo i) una fase rica en agente separador y ii) una fase rica en HF y
- d. opcionalmente reciclar la fase rica en HF de vuelta a la primera etapa de destilación. En otra realización, el procedimiento puede comprender además alimentar la fase rica en HF a una segunda etapa de destilación y formar una segunda composición de destilado que comprende agente separador, HF y fluoroolefina y una composición de cola que comprende fluoroolefina esencialmente exenta de agente separador. En otra realización, el procedimiento puede comprender además reciclar dicha segunda composición de destilado de vuelta a las dos fases líquidas.

Haciendo referencia de nuevo a la FIG 2, se alimenta una composición que comprende HF y fluoroolefina a una primera columna 110 de destilación por la corriente 100. También se alimenta una composición rica en HF a la fase superior de la columna 110 por la corriente 190. Si la cantidad combinada de HF en las corrientes 100 y 190 está en exceso de la necesaria para formar el azeótropo HF/fluoroolefina de ebullición baja, se recupera HF esencialmente exenta de tanto fluoroolefina como agente separador de la cola de la columna 110 por la corriente 120. Una composición próxima a la del azeótropo HF/fluoroolefina con una cantidad minoritaria de agente separador se recupera como el primer destilado por la corriente 130. La corriente 130 se condensa por el condensador 140 formando la corriente 150 y se mezcla con una segunda corriente 250 de destilado condensada a partir de una segunda columna de destilación. En una realización, se puede añadir agente separador adicional por la corriente 260, si es necesario. Las corrientes 150, 250 y 260 combinadas se alimentan al refrigerador 160 y después al decantador 180 donde la corriente 170 líquida sub-enfriada se separa en las composiciones de las fases líquidas rica en HF y rica en agente separador que salen del decantador por las corrientes 190 y 200, respectivamente. La fluoroolefina presente se distribuye entre las dos fases líquidas con la mayoría terminando en la fase rica en agente separador. La corriente 200 de composición rica en agente separador se alimenta a la fase superior de la segunda columna 210 de destilación. Debido a que la cantidad de fluoroolefina en la corriente 200 está en exceso de la necesaria para formar un azeótropo de agente separador /fluoroolefina de baja ebullición, se recupera fluoroolefina como una corriente de producto esencialmente exenta de tanto HF como agente separador de la cola de la columna

210 por la corriente 220. Una composición ternaria que comprende agente separador, fluoroolefina y HF, pero enriquecida en agente separador relativa a la corriente 200 sale de la parte de arriba de la segunda columna como la segunda corriente 230 de destilado. La corriente 230 se condensa en el condensador 240, formando la corriente 250 y se combina con las corrientes 150 y 260 previamente descritas.

- 5 Alternativamente, en otra realización, más bien que alimentar la mezcla HF/fluoroolefina directamente a la columna 110 de destilación, la mezcla se puede alimentar al refrigerador 160 y después al decantador 180 donde la mezcla se separa en fases. Después la corriente 190 soporta la mezcla de HF, fluoroolefina y agente separador como la fase rica en HF a la primera columna 110 de destilación.

4. Separación de HFC-236 de HFC-1225ye y HF.

- 10 HFC-1225ye es un fluorocarbono valioso útil como refrigerante, agente de soplado, propelente en aerosol y agente esterilizante entre otros usos. HFC-1225ye existe como cualquiera de dos isómeros, HFC-Z-1225ye y HFC-E-1225ye. A partir de ahora, por HFC-1225ye se quiere decir cualquiera de los dos isómeros y/o mezclas de los dos isómeros.

- 15 HFC-1225ye puede ser producido por deshidrofluoración de algunos isómeros HFC-236 (hexafluoropropano). Por HFC-236 se quiere decir cualquier isómero de hexafluoropropano y cualquier combinación de cualquier isómero de hexafluoropropano que pueda proporcionar HFC-1225ye en la deshidrofluoración. Los isómeros de hexafluoropropano incluyen HFC-236ea (1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano) y HFC-236cb (1,1,1,2,2,3-hexafluoropropano).

- 20 Se puede preparar HFC-1225ye por la deshidrofluoración en fase de vapor de HFC-236ea o HFC-236cb por procedimientos conocidos en la técnica, tales como los descritos en las Patentes de EE.UU. N° 5.396.000, 5.679.875, 6.031.141 y 6.369.284. Por ejemplo, se puede preparar HFC-1225ye haciendo pasar HFC-236ea, HFC-236cb o mezclas de HFC-236ea y HFC-236cb por un catalizador de óxido de cromo a temperaturas elevadas, por ejemplo, a por encima de 300 grados C. La corriente de producto de esta reacción contiene HFC-1225ye, HF y cualquier HFC-236ea y/o HFC-236cb no reaccionado.

- 25 En una realización, se proporciona un procedimiento para la separación de HFC-1225ye de una mezcla de HFC-1225ye, HF y al menos uno de HFC-236ea o HFC-236cb, comprendiendo dicho procedimiento:

a) someter dicha mezcla a una primera etapa de destilación, en la que se alimenta HFC-1225ye adicional de una segunda etapa de destilación, para formar un primer destilado que comprende un azeótropo de HFC-1225ye y HF y una primera composición de cola que comprende al menos uno de HFC-236ea o HFC-236cb;

- 30 b) alimentar dicho primer destilado a una segunda etapa de destilación para formar un segundo destilado que comprende un azeótropo de HFC-1225ye y HF y una segunda composición de cola que comprende HFC-1225ye esencialmente exento de HF;

c) condensar dicho segundo destilado para formar dos fases líquidas, siendo i) una fase rica en HF y ii) una fase rica en HFC-1225ye y

- 35 d) reciclar la fase rica en HFC-1225ye de (c) de vuelta a la segunda etapa de destilación. En otra realización, el procedimiento puede comprender además alimentar la fase rica en HF a una tercera etapa de destilación para formar un tercer destilado que comprende un azeótropo de HFC-1225ye y HF y una tercera composición de cola que comprende HF esencialmente exenta de HFC-1225ye.

- 40 En esta realización, la destilación azeotrópica implica proporcionar un exceso de HFC-1225ye a la columna de destilación además del producido a partir de la reacción de deshidrofluoración de HFC-236ea y/o HFC-236cb. En esta realización, HFC-1225ye sirve como agente separador en el procedimiento de destilación. Si se alimenta la cantidad total apropiada de HFC-1225ye a la columna, entonces se puede tomar todo el HF destilado de cabeza como una composición de azeótropo que contiene HFC-1225ye y HF. Se puede proporcionar suficiente HFC-1225ye, por ejemplo, por alimentación de HFC-1225ye suplementario a la columna de destilación sobre el que sale
- 45 en la corriente de producto de la reacción de deshidrofluoración. Así, el HFC-236ea y/o HFC-236cb retirado de la cola de la columna puede estar esencialmente exento de HF.

- Por ejemplo, se puede alimentar una mezcla de productos del reactor que comprende HF, HFC-1225ye y HFC-236ea a una primera columna de destilación que se hace funcionar en condiciones para formar el azeótropo de HF/HFC-1225ye con el azeótropo de HF/HFC-1225ye que se está retirando de la columna de destilación como el
- 50 destilado de cabeza. El HF en este destilado se puede separar y retirar después del HFC-1225ye por otros medios, por ej., usando destilación por cambios de presión o los métodos como se desvela en la presente memoria. Se puede reciclar alguna porción del HFC-1225ye así obtenido de vuelta a la primera columna de destilación en cantidades suficientes a fin de que todo el HF alimentado a la primera columna de destilación se retire de esa columna como el azeótropo de HF/ HFC-1225ye, produciéndose así una corriente de la cola de HFC-236ea
- 55 esencialmente exenta de HF.

En el caso de que se forme la composición que se tiene que separar por deshidrohalogenación o de HFC-236ea o HFC-236cb, es deseable reciclar todo HFC-236ea o HFC-236cb no reaccionado de vuelta al reactor a fin de que se puedan convertir en HFC-1225ye. Sin embargo, es necesario que se retire HF y HFC-1225ye de dichos HFC-236ea o HFC-236cb no reaccionado previamente a que sea reciclado de manera que no se inhiba la reacción de equilibrio.

5 También es necesario que se retire el HF del HFC-1225ye para permitir su uso como refrigerante o en otras aplicaciones.

Con referencia ahora a la FIG 3, se alimenta una corriente que comprende HF, HFC-1225ye y al menos uno de HFC-236ea y HFC-236cb a una primera columna de destilación por la corriente 10, con la columna que se hace funcionar en condiciones para aproximarse al azeótropo HF/HFC-1225ye de baja ebullición, que es retirado como destilado por las corrientes 50, 70 y 90. Se recicla HFC-1225ye suplementario suficiente de la cola de la segunda columna a esta primera columna por la corriente 20 para permitir que todo el HF se retire del HFC-236cb y/o HFC-236ea. El HFC-236cb y/o HFC-236ea se obtienen esencialmente exentos de HFC-1225ye y HF como el producto de cola de esta columna por la corriente 40.

15 La composición azeotrópica de HF/HFC-1225ye próxima en la corriente 50 se condensa y se divide en las corrientes de reflujo 80 y destilado 90. La corriente 90 de destilado se puede alimentar a una segunda columna 110 de destilación por la corriente 100 como se muestra e indica, mezclada con las corrientes 150 y 250 de destilado de la segunda y tercera columnas, respectivamente y se envía al refrigerador 160 y decantador 180 o se divide entre estos dos destinos. Debido al deseo de retirar todo el destilado de cabeza de HF en la columna 30, se reciclaría todo el HFC 1225ye en exceso a la columna 30, haciendo que la composición de las corrientes 50, 70, 80, 90 y 100 se encuentre en el lado rico en HFC-1225ye del azeótropo. Por lo tanto, si la corriente 90 de destilado se envía por la corriente 100 a una segunda columna de destilación, se debería enviar a la columna que produce HFC-1225ye purificado como el producto de cola.

25 En una realización, la corriente 90 de destilado por la corriente 260 se mezcla con las corrientes 150 y 250 de destilado de la segunda y tercera columnas, respectivamente y se envía al refrigerador 160, formándose la corriente 170 sub-enfriada, que se alimenta al decantador 180. En el decantador, la corriente 170 se separa en las fracciones líquidas rica en HFC-1225ye y rica en HF, que se retiran como las corrientes 190 y 200. La corriente rica en HFC-1225ye del decantador se alimenta por la corriente 190 a una segunda columna 110 de destilación que contiene 19 fases teóricas y que se hace funcionar en condiciones para aproximarse al azeótropo HFC-1225ye/ HF, que es destilado de cabeza destilado como corriente 130 de destilado, condensado en el condensador 140 y mezclado con los destilados de la primera y tercera columnas por la corriente 150. La columna 110 produce una corriente de cola de HFC-1225ye esencialmente exenta de HF por la corriente 120. Parte de la corriente 120 de cola de HFC-1225ye se recicla a la primera columna por la corriente 20, como se describió previamente y el resto llega a ser el producto HFC-1225ye purificado retirado por la corriente 125. La corriente rica en HF del decantador se alimenta por la corriente 200 a una tercera columna 210 de destilación que se hace funcionar en condiciones para aproximarse al azeótropo HFC-1225ye/HF, que es destilado de cabeza destilado como destilado como corriente 230 que es condensada en el condensador 250 y mezclada con los destilados de la primera y segunda columna por la corriente 250. La columna 210 produce una corriente de cola de HF esencialmente exenta de HFC-1225ye por la corriente 220.

40 En otro aspecto de esta invención, se puede añadir un agente separador para permitir la separación del HF del HFC-1225ye o del HF del HFC-1225ye y HFC-236ea y/o HFC-236cb.

45 Por ejemplo, la mezcla de HF, HFC-1225ye, HFC-236ea y/o HFC-236cb se puede formar por cualquier medio práctico, tal como por alimentación de al menos uno de HFC-236cb o HFC-236ea sobre un catalizador de óxido de cromo a temperatura elevada. La mezcla de HF, HFC-1225ye, HFC-236ea y/o HFC-236cb se puede alimentar a una columna de destilación. También se alimenta después un agente separador adecuado a la columna de destilación o como una corriente separada o siendo mezclado con la mezcla de HF/HFC-1225ye/HFC-236cb y/o HFC-236ea previamente a alimentarlo a la columna de destilación. La columna de destilación se hace funcionar después en condiciones suficientes para formar una composición azeotrópica de baja ebullición entre el agente separador y HF, con el HF y agente separador retirado como el destilado de la columna y el HFC-1225ye, HFC-236ea y/o HFC-236cb recuperados de las colas de las columnas esencialmente exentos de HF. El HFC-1225ye se puede separar después del HFC-236ea y/o HFC-236cb por cualquier medio habitual incluyendo destilación convencional, recuperándose el HFC-1225ye como producto y reciclándose opcionalmente el HFC-236ea y/o HFC-236cb de vuelta a la etapa de reacción para producir HFC-1225ye.

Así, en otra realización se proporciona un procedimiento para separar HF de una mezcla que comprende HFC-1225ye, HF y al menos uno de HFC-236ea o HFC-236cb. El procedimiento comprende:

55 a. añadir un agente separador a la mezcla que comprende HFC-1225ye, HF y al menos uno de HFC-236ea o HFC-236cb formándose así una segunda mezcla;

b. destilar dicha segunda mezcla en una primera etapa de destilación para formar una primera composición de destilado que comprende HF y agente separador y una primera composición de cola que comprende HFC-1225ye y al menos uno de HFC-236ea o HFC-236cb;

c. condensar dicha primera composición de destilado para formar dos fases líquidas, siendo (i) una fase rica en agente separador y (ii) una fase rica en HF y

d. reciclar la fase rica en agente separador de vuelta a la primera etapa de destilación.

5 En otra realización, el procedimiento puede comprender además alimentar la fase rica en HF a una segunda etapa de destilación y formar una segunda composición de destilado que comprende un azeótropo de agente separador y HF y una segunda composición de cola que comprende HF esencialmente exento de agente separador. En otra realización, el procedimiento puede comprender además reciclar dicha segunda composición de destilado de vuelta a las dos fases líquidas.

10 Con referencia ahora a la FIG 4, se alimenta una corriente que comprende HF, HFC-1225ye y al menos uno de HFC-236ea o HFC-236cb a una primera columna 110 de destilación por la corriente 100. También se alimenta una corriente rica en agente separador a esta columna por la corriente 190. La columna 110 se hace funcionar en condiciones que causen HF para destilar destilado de cabeza con el agente separador debido a la influencia del azeótropo de HF/agente separador de baja ebullición. Se alimenta suficiente agente separador a esta primera columna por la corriente 190 de manera que se puede obtener HFC-1225ye y HFC-236ea o HFC-236cb esencialmente exentos de agente separador y HF como la cola de la columna 110 por la corriente 120. El HFC-1225ye y HFC-236ea o HFC-236cb en la corriente 120 se pueden separar después opcionalmente entre sí por destilación convencional y el HFC-236ea o HFC-236cb es reciclado opcionalmente de vuelta a un reactor de deshidrofluoración para formar HFC-1225ye. El destilado de la columna 110, retirado por la corriente 130, contiene esencialmente todo el agente separador y HF en las alimentaciones 100 y 190 de la columna y, opcionalmente, algo de HFC-236ea o HFC-236cb y/o HFC-1225ye. Esta primera corriente 130 de destilado se condensa por el condensador 140 para formar la corriente 150, que se mezcla después con corriente 250 de destilado condensado de la segunda columna de destilación y, cuando se requiera, se añade agente separador fresco adicional por la corriente 260. Esta corriente combinada es sub-enfriada por el refrigerador 160 y enviada por la corriente 170 al decantador 180 donde se separa en fracciones líquidas rica en agente separador y rica en HF, separadas, que se retiran por las corrientes 190 y 200, respectivamente. La mayoría del HFC-236ea o HFC-236cb y HFC-1225ye presente en la división del decantador en la fracción de la fase rica en agente separador. La fracción rica en agente separador se alimenta a la primera columna 110 de destilación por la corriente 190. La fracción rica en HF del decantador se alimenta por la corriente 200 a una segunda columna 210 de destilación que contiene 8 fases teóricas y que se hace funcionar en condiciones de manera que se produzca una corriente de cola de HF esencialmente exenta de HFC-236ea o HFC-236cb, HFC-1225ye y agente separador y se retira por la corriente 220. El destilado de la columna 210, retirado por la corriente 230 y que contiene esencialmente todo del HFC-236ea o HFC-236cb, HFC-1225ye y agente separador presente en la alimentación de la columna (corriente 200) más el HF no recuperado en la corriente 220 de producto, se condensa por el condensador 240 y se retira por la corriente 250. La corriente 250 de destilado condensado se combina con tanto la corriente 150 de destilado condensado de la primera columna como, cuando se requiera, agente separador fresco, añadido por la corriente 260, después se enfría y se alimenta al decantador para separación adicional.

40 En otra realización, un hidrofluorocarbono (HFC), que forma un azeótropo homogéneo con HF, se puede separar de una mezcla que comprende HF, el HFC y una fluoroolefina por destilación azeotrópica usando la fluoroolefina como un agente separador, seguido por la separación de la fluoroolefina y HF por destilación azeotrópica usando un compuesto añadido como el agente separador. No se requiere que HF y la fluoroolefina sean parcialmente miscibles a temperaturas reducidas para que dicho procedimiento de separación funcione siempre que el azeótropo HF-fluoroolefina tenga un punto de ebullición menor que el azeótropo HF-HFC. Para fines de ilustración, la fluoroolefina es HFC-1225ye y el HFC es HFC-236ea y/o HFC-236cb.

45 Con referencia ahora a la FIG 5, se alimenta una corriente que comprende HF, HFC-1225ye y al menos uno de HFC-236ea y HFC-236cb a una primera columna 30 de destilación por la corriente 10, operando la columna en condiciones para aproximarse al azeótropo HF/HFC-1225ye de baja ebullición, que se retira como destilado por las corrientes 50, 70 y 100. Esta primera columna se puede diseñar y hacer funcionar de tal manera que el destilado azeotrópico próximo esté esencialmente exento de HFC-236ea y/o HFC-236cb. Por reciclado de suficiente HFC-1225ye suplementario de la cola de la segunda columna a la primera columna por la corriente 20, esencialmente todo el HF puede ser destilado de cabeza destilado como el azeótropo de HF/HFC-1225ye de manera que HFC-236cb y/o HFC-236ea se obtengan esencialmente exentos de HFC-1225ye y HF como el producto de cola de la columna 30 por la corriente 40. El HFC-236ea y/o HFC-236cb se puede reciclar después opcionalmente de vuelta a un reactor para la producción de HFC-1225ye o se puede purificar además y reciclar después. Esto demuestra el uso de la fluoroolefina como un agente separador para retirar HF de un HFC.

55 Como se describe para la FIG 3, el destilado de la primera columna se puede alimentar a una segunda columna de destilación, mezclado con las corrientes de destilado de una segunda y tercera columna, se enfría y después se envía a un decantador o se reparte entre estos dos destinos. En esta realización, el destilado de la primera columna 30 se alimenta por la corriente 100 a una segunda columna 110. También se alimenta una corriente rica en agente separador a esta segunda columna por la corriente 190. La columna 110 de destilación se hace funcionar en condiciones de manera que el destilado, retirado por la corriente 130, contenga esencialmente todo el agente separador y HF en las alimentaciones 100 y 190 de la columna y produce un producto de cola de HFC-1225ye

esencialmente exento de HF y agente separador que se retira por la corriente 120. Parte de la corriente 120 de cola de HFC-1225ye se recicla a la primera columna por la corriente 20, como se describió previamente y el resto se convierte en el producto de HFC-1225ye purificado retirado por la corriente 125. La corriente 130 de destilado se condensa por el condensador 140 para formar la corriente 150, que se mezcla después con la corriente 250 de destilado condensado de la segunda columna de destilación y, cuando se requiera, agente separador fresco añadido por la corriente 260. Esta corriente combinada se enfría por el refrigerador 160 y se envía por la corriente 170 al decantador 180 donde se separa en fracciones líquidas rica en agente separador y rica en HF, separadas, que se retiran por las corrientes 190 y 200, respectivamente. La mayoría del HFC-1225ye presente en el decantador se reparte en la fracción de la fase rica en agente separador. La fracción rica en agente separador del decantador se alimenta a la columna 110 por la corriente 190. La fracción rica en HF del decantador se alimenta, por la corriente 200, a una tercera columna 210 de destilación que se hace funcionar en condiciones que producen un producto de cola que consiste en HF esencialmente exento de HFC-1225zc y el agente separador, que se retira por la corriente 220. El destilado de la columna 210, que se retira por la corriente 230 y contiene esencialmente todo el HFC-1225ye y agente separador presente en la alimentación de la columna (corriente 200) y todo HF no recuperado en la corriente 220 de producto, se condensa por el condensador 240, formando la corriente 250. La corriente 250 de destilado condensado se combina con tanto la corriente 150 de destilado condensado de la segunda columna como, cuando se requiera, agente separador fresco, añadido por la corriente 260, después se enfría y se alimenta al decantador por la corriente 170 para separación adicional.

En una realización, los agentes separadores para separación de HF de HFC-1225ye y opcionalmente HFC-236ea y/o HFC-236cb incluyen: CFC-115 (cloropentafluoroetano), CFC-114 (1,2-dicloro-1,1,2,2-tetrafluoroetano), CFC-114a (1,1-dicloro-1,2,2,2-tetrafluoroetano), HCFC-21 (diclorofluorometano), HCFC-124 (1-cloro-1,2,2,2-tetrafluoroetano), HCFC-124a (1-cloro-1,1,2,2-tetrafluoroetano), HCFC-133a (1-cloro-2,2,2-trifluoroetano), HCFC-142b (1-cloro-1,1-difluoroetano), HCFC-1122 (1-cloro-2,2-difluoroetileno), HFC-1234ze (1,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno), HFC-1123 (trifluoroetileno), HFC-1234yf (2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno), PFC-218 (octafluoroetano), PFC-C216 (trifluorociclopropano), cis- y trans-PFC-1318 (octafluoro-2-buteno), PFC-1216 (hexafluoropropeno, HFP), PFC-C318 (octafluorociclobutano), PFC-31-10my (decafluorobutano), PFC-2316 (hexafluorobutadieno), PEVE (perfluoroetil vinil éter), PMVE (perfluorometil vinil éter), SF₆ (hexafluoruro de azufre), Cl₂ (Cloro), Ciclopropano, C₂H₆ (Etano), propano, n-butano, isobutano, 2,2-dimetilpropano, 1-buteno, isobuteno, 1,3-butadieno, cis- y trans-2-buteno, 1-butino, vinilacetileno, hexafluoroacetona, 1,1-difluorodimetil éter, pentafluoroetil metil éter, tetrafluorodimetil éter y mezclas de los mismos. En otra realización, los agentes separadores que son eficaces para la separación de HF de HFC-1225ye incluyen n-propano y etano.

5. Otras fluoroolefinas y procedimientos de separación que utilizan azeótropos con HF.

Se ha desvelado que otros azeótropos de fluoroolefina/HF se pueden usar en procedimientos de separación como se describe en la presente memoria para HFC-1225ye y HFC-236.

La Publicación de Patente de EE.UU. n° 2007-0100173 A1 desvela el azeótropo y composiciones de tipo azeótropo (también conocidas como próximas al azeótropo) para HFC-1234ze (1,3,3,3-tetrafluoropropeno) y HF. Este azeótropo y estas composiciones de tipo azeótropo se pueden usar en procedimientos para separar una fluoroolefina de una mezcla que comprende HF y fluoroolefina. Adicionalmente, como el HFC-1234ze se puede preparar por deshidrofluoración de HFC-245fa (1,1,1,3,3-pentafluoropropano) o HFC-245eb (1,1,1,2,3-pentafluoropropano) las composiciones como se describe en la misma se pueden usar en métodos similares para la separación o purificación de HFC-1234ze de mezclas que comprenden HFC-1234ze, HF y al menos uno de HFC-245fa o HFC-245eb.

En otra realización, se proporciona un procedimiento para la separación de HFC-1234ze de una mezcla de HFC-1234ze, HF y al menos uno de HFC-245fa o HFC-245eb, comprendiendo dicho procedimiento:

a) someter dicha mezcla a una primera etapa de destilación, en la que se alimenta HFC-1234ze adicional de una segunda etapa de destilación, para formar un primer destilado que comprende un azeótropo de HFC-1234ze y HF y una primera composición de cola que comprende al menos uno de HFC-245fa o HFC-245eb;

b) alimentar dicho primer destilado a una segunda etapa de destilación para formar un segundo destilado que comprende un azeótropo de HFC-1234ze y HF y una segunda composición de cola que comprende HFC-1234ze esencialmente exento de HF;

c) condensar dicho segundo destilado para formar dos fases líquidas, siendo i) una fase rica en HF y ii) una fase rica en HFC-1234ze y

d) reciclar la fase rica en HFC-1234ze de (c) de vuelta a la primera etapa de destilación. En otra realización, el procedimiento puede comprender además alimentar la fase rica en HF a una tercera etapa de destilación para formar un tercer destilado que comprende un azeótropo de HFC-1234ze y HF y una tercera composición de cola que comprende HF esencialmente exento de HFC-1234ze.

En otra realización se proporciona un procedimiento para separar HF de una mezcla que comprende HFC-1234ze, HF y al menos uno de HFC-245fa o HFC-245eb. El procedimiento comprende:

a. añadir un agente separador a la mezcla que comprende HFC-1234ze, HF y al menos uno de HFC-245fa o HFC-245eb formándose así una segunda mezcla;

5 b. destilar dicha segunda mezcla en una primera etapa de destilación para formar una primera composición de destilado que comprende HF y agente separador y una primera composición de cola que comprende HFC-1234ze y al menos uno de HFC-245fa o HFC-245eb;

c. condensar dicha primera composición de destilado para formar dos fases líquidas, siendo (i) una fase rica en agente separador y (ii) una fase rica en HF y

d. reciclar la fase rica en agente separador de vuelta a la primera etapa de destilación.

10 En otra realización, el procedimiento puede comprender además alimentar la fase rica en HF a una segunda etapa de destilación y formar una segunda composición de destilado que comprende un azeótropo de agente separador y HF y una segunda composición de cola que comprende HF esencialmente exento de agente separador. En otra realización, el procedimiento puede comprender además reciclar dicha segunda composición de destilado de vuelta a las dos fases líquidas.

15 La Publicación de Patente de EE.UU. nº 2007-0100175 A1 desvela el azeótropo y las composiciones de tipo azeótropo (también conocidas como cercanas al azeótropo) para HFC-1234yf (2,3,3,3-tetrafluoropropano) y HF. Este azeótropo y estas composiciones de tipo azeótropo se pueden usar en procedimientos para separar una fluoroolefina de una mezcla que comprende HF y fluoroolefina. Adicionalmente, como HFC-1234yf se puede preparar por deshidrofluoración de HFC-245cb (1,1,1,2,2-pentafluoropropano) o HFC-245eb (1,1,1,2,3-pentafluoropropano) las composiciones como se describe en la misma se pueden usar en métodos similares para la separación o purificación de HFC-1234yf de mezclas que comprenden HFC-1234yf, HF y al menos uno de HFC-245cb o HFC-245eb.

20 En otra realización, se proporciona un procedimiento para la separación de HFC-1234yf de una mezcla de HFC-1234yf, HF y al menos uno de HFC-245cb o HFC-245eb, comprendiendo dicho procedimiento:

25 a) someter dicha mezcla a una primera etapa de destilación, en la que se alimenta HFC-1234yf adicional de una segunda etapa de destilación, para formar un primer destilado que comprende un azeótropo de HFC-1234yf y HF y una primera composición de cola que comprende al menos uno de HFC-245cb o HFC-245eb;

b) alimentar dicho primer destilado a una segunda etapa de destilación para formar un segundo destilado que comprende un azeótropo de HFC-1234yf y HF y una segunda composición de cola que comprende HFC-1234yf esencialmente exenta de HF;

30 c) condensar dicho segundo destilado para formar dos fases líquidas, siendo i) una fase rica en HF y ii) una fase rica en HFC-1234yf y

35 d) reciclar la fase rica en HFC-1234yf de (c) de vuelta a la primera etapa de destilación. En otra realización, el procedimiento puede comprender además alimentar la fase rica en HF a una tercera etapa de destilación para formar un tercer destilado que comprende un azeótropo de HFC-1234yf y HF y una tercera composición de cola que comprende HF esencialmente exento de HFC-1234yf.

En otra realización, se proporciona un procedimiento para separar HF de una mezcla que comprende HFC-1234yf, HF y al menos uno de HFC-245cb o HFC-245eb. El procedimiento comprende:

a. añadir un agente separador a la mezcla que comprende HFC-1234yf, HF y al menos uno de HFC-245cb o HFC-245eb formándose así una segunda mezcla;

40 b. destilar dicha segunda mezcla en una primera etapa de destilación para formar una primera composición de destilado que comprende HF y agente separador y una primera composición de cola que comprende HFC-1234yf y al menos uno de HFC-245cb o HFC-245eb;

c. condensar dicha primera composición de destilado para formar dos fases líquidas, siendo (i) una fase rica en agente separador y (ii) una fase rica en HF y

45 d. reciclar la fase rica en agente separador de vuelta a la primera etapa de destilación.

50 En otra realización, el procedimiento puede comprender además alimentar la fase rica en HF a una segunda etapa de destilación y formar una segunda composición de destilado que comprende un azeótropo de agente separador y HF y una segunda composición de cola que comprende HF esencialmente exento de agente separador. En otra realización, el procedimiento puede comprender además reciclar dicha segunda composición de destilado de vuelta a las dos fases líquidas.

La Publicación de Patente de EE.UU. nº 2007-0099811 A1 desvela el azeótropo y composiciones de tipo azeótropo (también conocidas como cercanas al azeótropo) para HFC-1429 (nonafluoropenteno) y HF. Este azeótropo y estas

- composiciones de tipo azeótropo se pueden usar en procedimientos para separar una fluoroolefina de una mezcla que comprende HF y fluoroolefina. Adicionalmente, como se puede preparar HFC-1429 por deshidrofluoración de HFC-43-10mee (1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-decafluoropentano) las composiciones como se describe en la misma se pueden usar en métodos similares para la separación o purificación de HFC-1429 de mezclas que comprenden HFC-1429, HF y HFC-43-10mee.
- 5
- En una realización, se proporciona un procedimiento para la separación de HFC-1429 de una mezcla de HFC-1429, HF y HFC-43-10mee, comprendiendo dicho procedimiento:
- a) someter dicha mezcla a una primera etapa de destilación, en la que se alimenta HFC-1429 adicional de una segunda etapa de destilación, para formar un primer destilado que comprende un azeótropo de HFC-1429 y HF y una primera composición de cola que comprende HFC-43-10mee;
- 10
- b) alimentar dicho primer destilado a una segunda etapa de destilación para formar un segundo destilado que comprende un azeótropo de HFC-1429 y HF y una segunda composición de cola que comprende HFC-1429 esencialmente exento de HF;
- c) condensar dicho segundo destilado para formar dos fases líquidas, siendo i) una fase rica en HF y ii) una fase rica en HFC-1429 y
- 15
- d) reciclar la fase rica en HFC-1429 de (c) de vuelta a la primera etapa de destilación. En otra realización, el procedimiento puede comprender además alimentar la fase rica en HF a una tercera etapa de destilación para formar un tercer destilado que comprende un azeótropo de HFC-1429 y HF y una tercera composición de cola que comprende HF esencialmente exento de HFC-1429.
- 20
- En una realización, se proporciona un procedimiento para separar HF de una mezcla que comprende HFC-1429, HF y HFC-43-10mee. El procedimiento comprende:
- a. añadir un agente separador a la mezcla que comprende HFC-1429, HF y HFC-43-10mee formándose así una segunda mezcla;
- b. destilar dicha segunda mezcla en una primera etapa de destilación para formar una primera composición de destilado que comprende HF y agente separador y una primera composición de cola que comprende HFC-1429 y HFC-43-10mee;
- 25
- c. condensar dicha primera composición de destilado para formar dos fases líquidas, siendo (i) una fase rica en agente separador y (ii) una fase rica en HF y
- d. reciclar la fase rica en agente separador de vuelta a la primera etapa de destilación.
- 30
- En otra realización, el procedimiento puede comprender además alimentar la fase rica en HF a una segunda etapa de destilación y formar una segunda composición de destilado que comprende un azeótropo de agente separador y HF y una segunda composición de cola que comprende HF esencialmente exento de agente separador. En otra realización, el procedimiento puede comprender además reciclar dicha segunda composición de destilado de vuelta a las dos fases líquidas.
- 35
- La Publicación de Patente de EE.UU. nº 2006-0116538 A1 desvela el azeótropo y las composiciones de tipo azeótropo (también conocidas como cercanas al azeótropo) para HFC-1225zc (1,1,3,3,3-pentafluoropropeno) y HF. Este azeótropo y estas composiciones de tipo azeótropo se pueden usar en procedimientos para separar una fluoroolefina de una mezcla que comprende HF y fluoroolefina. Adicionalmente, como HFC-1225zc se puede preparar por deshidrofluoración de HFC-236fa (1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano) o HFC-236ea (1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano) las composiciones como se describe en la misma se pueden usar en métodos similares para la separación o purificación de HFC-1225zc de mezclas que comprenden HFC-1225zc, HF y al menos uno de HFC-236fa o HFC-236ea.
- 40
- En una realización, se proporciona un procedimiento para la separación de HFC-1225zc de una mezcla de HFC-1225zc, HF y al menos uno de HFC-236fa o HFC-236ea, comprendiendo dicho procedimiento:
- 45
- a) someter dicha mezcla a una primera etapa de destilación, en la que se alimenta HFC-1225zc adicional de una segunda etapa de destilación, para formar un primer destilado que comprende un azeótropo de HFC-1225zc y HF y una primera composición de cola que comprende al menos uno de HFC-236fa o HFC-236ea;
- b) alimentar dicho primer destilado a una segunda etapa de destilación para formar un segundo destilado que comprende un azeótropo de HFC-1225zc y HF y una segunda composición de cola que comprende HFC-1225zc esencialmente exento de HF;
- 50
- c) condensar dicho segundo destilado para formar dos fases líquidas, siendo i) una fase rica en HF y ii) una fase rica en HFC-1225zc y

d) reciclar la fase rica en HFC-1225zc de (c) de vuelta a la primera etapa de destilación. En otra realización, el procedimiento puede comprender además alimentar la fase rica en HF a una tercera etapa de destilación para formar un tercer destilado que comprende un azeótropo de HFC-1225zc y HF y una tercera composición de cola que comprende HF esencialmente exento de HFC-1225zc.

5 En una realización, se proporciona un procedimiento para separar HF de una mezcla que comprende HFC-1225zc, HF y al menos uno de HFC-236fa o HFC-236ea. El procedimiento comprende:

a. añadir un agente separador a la mezcla que comprende HFC-1225zc, HF y al menos uno de HFC-236fa o HFC-236ea formándose así una segunda mezcla;

10 b. destilar dicha segunda mezcla en una primera etapa de destilación para formar una primera composición de destilado que comprende HF y agente separador y una primera composición de cola que comprende HFC-1225zc y al menos uno de HFC-236fa o HFC-236ea;

c. condensar dicha primera composición de destilado para formar dos fases líquidas, siendo (i) una fase rica en agente separador y (ii) una fase rica en HF y

d. reciclar la fase rica en agente separador de vuelta a la primera etapa de destilación.

15 En otra realización, el procedimiento puede comprender además alimentar la fase rica en HF a una segunda etapa de destilación y formar una segunda composición de destilado que comprende un azeótropo de agente separador y HF y una segunda composición de cola que comprende HF esencialmente exento de agente separador. En otra realización, el procedimiento puede comprender además reciclar dicha segunda composición de destilado de vuelta a las dos fases líquidas.

20 Ejemplos

Los conceptos descritos en la presente memoria se describirán además en los siguientes ejemplos, que no limitan el alcance de la invención descrito en las reivindicaciones.

Ejemplo 1

Deshidrofluoración de HFC-236ea a HFC-1225ye (isómeros *E* y *Z*) sobre catalizador carbonoso.

25 A un reactor de aleación de níquel Hastelloy (2,54 cm (1,0") de DO X 2,17 cm (0,854") de DI X 24,13 cm (9,5" L)) se cargaron 14,32 g (25 ml) de material carbonoso poroso de matriz tridimensional esférico (malla 8) preparado sustancialmente como se describe en la Patente de EE.UU. Nº 4.978.649. La porción empaquetada del reactor se calentó mediante un calentador de banda de cerámica de 12,70 cm x 2,54 cm (5" X 1") afianzado al exterior del reactor. Un termopar, colocado entre la pared del reactor y el calentador midió la temperatura del reactor. Después de cargar el reactor con el material carbonoso, se hizo pasar el nitrógeno (10 ml/min) por el reactor y se elevó la temperatura a 200°C durante un periodo de una hora y se mantuvo a esta temperatura durante unas 4 horas adicionales. La temperatura del reactor se elevó después a la temperatura de operación deseada y se inició un flujo de HFC-236ea y nitrógeno por el reactor.

35 Se tomó de muestra una porción del efluente total del reactor on line para análisis de producto orgánico usando un cromatógrafo de gases provisto de un detector selectivo de masas (GC-MS). El volumen del efluente del reactor que contiene productos orgánicos y también ácido inorgánico, tal como HF, se trató con cáustica acuosa para neutralización.

Los resultados obtenidos en porcentaje en moles de GC se resumen en la Tabla 3.

TABLA 4

Temp. Reactor (°C)	Alimentación 236ea (ml/min)	Alimentación N ₂ (ml/min)	Porcentaje en Moles			
			Z-1225ye	E-1225ye	236ea	Desconocidos
200	10	20	0,03	ND	99,97	ND
250	10	20	0,2	0,03	99,8	ND
300	10	20	1,4	0,22	98,4	0,01
350	10	20	5,4	0,96	93,1	0,5
400	10	20	38,1	9,0	51,7	1,1
400	10	10	37,9	8,7	51,6	1,8

ES 2 450 945 T3

Temp. Reactor (°C)	Alimentación 236ea (ml/min)	Alimentación N ₂ (ml/min)	Porcentaje en Moles			
			Z-1225ye	E-1225ye	236ea	Desconocidos
400	10	5	42,6	9,5	46,7	1,2
400	10	40	13,2	2,5	71,6	12,7
ND = no detectado						

Ejemplo 2

Destilación azeotrópica para la separación de HFC-1225ye de HF sin un agente separador.

El Ejemplo 2 demuestra que se puede separar HF de HFC-1225ye por destilación azeotrópica sin agente separador. Con referencia ahora a la FIG 1, se alimenta una composición que comprende HF y HFC-1225ye a una primera columna 110 por la corriente 100. Esta primera columna contiene 8 fases teóricas y se hace funcionar en condiciones apropiadas para aproximarse al azeótropo HF/HFC-1225ye de baja ebullición. Debido a que se está alimentando HF a esta primera columna en exceso del necesario para formar el azeótropo con el HFC-1225ye, se recupera HF como una corriente de producto fuera de la cola de la columna por la corriente 120, mientras una composición próxima al azeótropo HF/HFC-1225ye se recupera como destilado por la corriente 130. La corriente 130 se condensa en 140, mezclada con la composición casi azeotrópica reciclada de la segunda columna por la corriente 250 y la corriente combinada es sub-enfriada en el refrigerador 160 y se envía al decantador 180 donde la corriente 170 combinada se separa en las corrientes rica en HF (190) y rica en HFC-1225ye (200) separadas. La corriente 190 se recicla a la primera columna como reflujo. La corriente 200 se alimenta a la fase superior de una segunda columna 210 de destilación, que contiene 19 fases teóricas y que se hace funcionar en condiciones para aproximarse al azeótropo HF/HFC-1225ye. Debido a que se está alimentando HFC-1225ye a esta segunda columna en exceso del necesario para formar el azeótropo HF/HFC-1225ye de baja ebullición, se recupera HFC-1225ye como una corriente de producto fuera de la cola de la columna por la corriente 220 mientras se recupera una composición próxima al azeótropo HF/HFC-1225ye como destilado por la corriente 230. La corriente 230 se condensa en 240, mezclada con la composición casi azeotrópica de la primera columna por la corriente 150 y se alimenta al refrigerador 160 y después al decantador 180.

Los datos en la Tabla 5 se calcularon usando propiedades termodinámicas medidas y calculadas.

TABLA 5

Componente o variable	Alimentación primera colum. dest.	Destilado primera columna	Cola primera colum. dest. (Producto de HF)	Fase rica en HF (de decantador)	Fase rica en HFC-1225ye (de decantador)	Segundo destilado	Cola segunda colum. dest. (producto HFC-1225ye)
Corriente N°	100	130	120	190	200	230	220
HF, % en peso	13,2	8,1	100	40,8	1,3	7,5	1 ppm
HFC-1225ye, % en peso	86,8	91,9	10 ppm	59,2	98,7	92,5	100
Temp, °C	30,0	46,8	102,2	-40,0	-40,0	46,6	53,2
Pres, psia (kPa)	165 (1.134)	160 (1.099)	160 (1.099)	159 (1.092)	159 (1.092)	160 (1.099)	160 (1.099)

Ejemplo 3

Destilación azeotrópica para la separación de HFC-1225ye de HF usando propano como el agente separador.

El Ejemplo 3 demuestra que se puede separar HF de HFC-1225ye por destilación azeotrópica usando propano como el agente separador. Esta mezcla ternaria forma tres azeótropos binarios de ebullición mínima y un azeótropo ternario de ebullición mínima.

Con referencia ahora a la FIG 2, se alimenta una composición que consiste en HF y HFC-1225ye a una primera columna 110 que contiene 8 fases teóricas por la corriente 100. También se alimenta una composición rica en HF y pobre en propano a la fase superior de la columna 110 por la corriente 190. Debido a que la cantidad combinada de HF en las corrientes 100 y 190 está en exceso de la necesaria para formar el azeótropo HF/ HFC-1225ye de baja ebullición, se recupera HF como una corriente de producto esencialmente exenta de tanto HFC-1225ye como propano de la cola de la columna 110 por la corriente 120. Una composición próxima al azeótropo HF/ HFC-1225ye

ES 2 450 945 T3

se recupera como el destilado por la corriente 130. La corriente 130 se condensa por el condensador 140 formando la corriente 150 y se mezcla con tanto la corriente 250 de destilado condensado de una segunda columna de destilación como, cuando se requiera, propano adicional añadido por la corriente 260. Las corrientes 150, 250 y 260 combinadas se envían al refrigerador 160 y después al decantador 180 donde la corriente 170 líquida sub-enfriada se separa en fracciones líquidas rica en HF y rica en propano que se retiran por las corrientes 190 y 200, respectivamente. El HFC-1225ye presente en el decantador se distribuye principalmente en la fracción de fase líquida rica en propano. La corriente 190 se recicla a la primera columna. La fracción de fase líquida pobre en HF en el decantador se alimenta a la fase superior de una segunda columna 210 de destilación por la corriente 200. Debido a que la cantidad de HFC-1225ye en la corriente 200 está en exceso de la necesaria para formar los azeótropos propano/ HFC-1225ye, HFC-1225ye/HF y propano/HFC-1225ye/HF de baja ebullición, es decir, la composición de la corriente 200 se encuentra en la región de destilación limitada por estas tres composiciones azeotrópicas y HFC-1225ye puro, se recupera HFC-1225ye como una corriente de producto esencialmente exenta de tanto HF como propano de la cola de la columna 210 por la corriente 220. Una composición ternaria enriquecida en propano relativa a la corriente 200 y en la misma región de destilación sale de la parte de arriba de la segunda columna como el destilado por la corriente 230. La corriente 230 se condensa por el condensador 240, formando la corriente 250 y se combina con las corrientes 150 y 260 como se describió previamente.

Los datos en la Tabla 6 se calcularon usando propiedades termodinámicas medidas y calculadas.

TABLA 6

Componente o variable	Aliment. primera colum. dest.	Destilado primero	Cola primera colum. dest. (Producto de HF)	Fase rica en HF (de decantador)	Fase rica en propano (de decantador)	Segundo destilado	Cola segunda colum. dest. (producto HFC-1225ye)
Corriente N°	100	130	120	190	200	230	220
HF, % en peso	13,2	8,1	100	39,2	0,6	0,9	< 1 ppm
HFC-1225ye, % en peso	86,8	91,7	1 ppm	59,5	84,7	77,4	100
Propano, % en peso	0	0,2	<1 ppm	1,3	14,7	21,7	10 ppm
Temp, °C	25,0	16,4	66,6	-20,0	-20,0	11,6	20,8
Pres. psia (kPa)	115 (790)	65 (447)	65 (447)	65 (447)	65 (447)	65 (447)	65 (447)

Ejemplo 4

20 Destilación azeotrópica para separar HFC-1225ye y HF de HFC-236ea.

Una mezcla de HF, HFC-1225ye y HFC-236ea se alimenta a una columna de destilación para el fin de purificación del HFC-236ea. HFC-236ea y HF forman un azeótropo de bajo punto de ebullición que no se separa en dos fases líquidas y que evita que todo el HF se retire de mezclas que comprenden HFC-236ea por destilación fraccionada ordinaria. La temperatura de ebullición del azeótropo HF/HFC-236ea es mayor que la del azeótropo HF/HFC-1225ye. La columna de destilación en este ejemplo se hace funcionar en condiciones para formar una composición que se aproxime a la del azeótropo HF/HFC-1225ye de baja ebullición en la parte de arriba de la columna. Sin embargo, en este ejemplo, hay insuficiente HFC-1225ye presente para retirar todo el HF en el destilado en la composición próxima al azeótropo HF/HFC-1225ye. Por consiguiente, algo de HF queda con el HFC-236ea que sale de la cola de la columna.

30 Los datos en la Tabla 7 se obtuvieron por cálculo usando propiedades termodinámicas medidas y calculadas.

TABLA 7

Componente o variable	Alimentación columna	Destilado de cabeza de la columna (destilado)	Colas de la columna
HFC-236ea, % en moles	33,4	1 ppm	66,0
HFC-1225ye, % en moles	33,3	67,4	180 ppm
HF, % en moles	33,3	32,6	34,0

ES 2 450 945 T3

Componente o variable	Alimentación columna	Destilado de cabeza de la columna (destilado)	Colas de la columna
Temp, °C	—	-10,0	13,8
Presión, psi (kPa)		24,7(170)	26,7(184)

Ejemplo 5

Destilación azeotrópica para separar HFC-1225ye y HF de HFC-236ea.

Una mezcla de HF, HFC-1225ye y HFC-236ea se alimenta a una columna de destilación para el fin de purificación del HFC-236ea.

- 5 La columna de destilación en este ejemplo se hace funcionar en condiciones para formar una composición que se aproxime a la del azeótropo HF/HFC-1225ye de baja ebullición en la parte de arriba de la columna. Por el contrario al Ejemplo 4, hay suficiente HFC-1225ye presente en la mezcla de alimentación de manera que todo el HF sale en el destilado a una composición próxima al azeótropo HF/HFC-1225ye, saliendo el HFC-236ea obtenido como colas de la columna esencialmente exentas de HF.
- 10 Los datos en la Tabla 8 se obtuvieron por cálculo usando propiedades termodinámicas medidas y calculadas.

TABLA 8

Componente o variable	Alimentación columna	Destilado de cabeza de la columna (destilado)	Colas de la columna
HFC-236ea, % en moles	24,4	1 ppm	99,99
HFC-1225ye, % en moles	51,2	67,7	68 ppm
HF, % en moles	24,4	32,3	traza
Temp, °C	--	-8,3	21,8
Presión, psi (kPa)	--	24,7(170)	26,7 (184)

Ejemplo 6

- 15 Este Ejemplo muestra como se pueden separar HF, HFC-1225ye, HFC-236ea y/o HFC-236cb usando HFC-1225ye como un agente separador. Una posible fuente para tal mezcla está en un procedimiento de deshidrofluoración de HFC-236ea y/o HFC-236cb que se hace funcionar con conversión parcial. Como HFC-236ea, HFC-236cb forma un azeótropo con HF que no se separa en dos fases líquidas y que presenta un punto de ebullición mayor que el azeótropo de HF/HFC-1225ye.

- 20 Con referencia ahora a la FIG 3, se alimenta una corriente que comprende HF, HFC-1225ye y al menos uno de HFC-236ea y HFC-236cb a la 33ª fase de la parte de arriba de una primera columna de destilación que contiene 40 fases teóricas por la corriente 10, haciendo funcionar la columna en condiciones para aproximarse al azeótropo HF/HFC-1225ye de baja ebullición, que se retira como destilado por las corrientes 50, 70 y 90. Se recicla HFC-1225ye suplementario suficiente de las colas de la segunda columna a la 12ª fase de la parte de arriba de esta primera columna por la corriente 20 para permitir que todo el HF se retire del HFC-236cb y/o HFC-236ea. El HFC-236cb y/o HFC-236ea se obtienen esencialmente exentos de HFC-1225ye y HF como el producto de cola de esta
- 25 columna por la corriente 40.

- La composición próxima a la azeotrópica de HF/HFC-1225ye en la corriente 50 se condensa y se divide en corrientes de reflujo (80) y de destilado (90). La columna 30 se hace funcionar con una relación de reflujo de 9,0. La corriente 90 de destilado se puede alimentar a una segunda columna 110 de destilación por la corriente 100 como se muestra e indica, mezclada con las corrientes 150 y 250 de destilado de la segunda y tercera columnas, respectivamente y se envía al refrigerador 160 y decantador 180 o se divide entre estos dos destinos. Debido al
- 30 deseo de retirar todo el HF destilado de cabeza en la columna 30, se debería reciclar el HFC-1225ye en exceso a la columna 30, haciendo que la composición de las corrientes 50, 70, 80, 90 y 100 se encuentre en el lado rico en HFC-1225ye del azeótropo. Por lo tanto, si la corriente 90 de destilado es enviada por la corriente 100 a una segunda columna de destilación, se debería enviar a la columna que produce HFC-1225ye purificado como el producto de
- 35 cola.

Para este ejemplo, se mezcla corriente 90 de destilado por la corriente 260 con las corrientes 150 y 250 de destilado de la segunda y tercera columnas, respectivamente y se envía al refrigerador 160, formándose la corriente 170 sub-

- 5 enfriada, que se alimenta al decantador 180. En el decantador, la corriente 170 se separa en las fracciones líquidas rica en HFC-1225ye y rica en HF, que se retiran como las corrientes 190 y 200. La corriente rica en HFC-1225ye del decantador se alimenta por la corriente 190 a una segunda columna 110 de destilación que contiene 19 fases teóricas y que se hace funcionar en condiciones para aproximarse al azeótropo HFC-1225ye/ HF, que es destilado de cabeza destilado como corriente 130 de destilado, condensado en el condensador 140 y mezclado con los destilados de la primera y tercera columnas por la corriente 150. La columna 110 produce una corriente de cola de HFC-1225ye esencialmente exenta de HF por la corriente 120. Parte de la corriente 120 de cola de HFC-1225ye se recicla a la primera columna vía la corriente 20, como se describió previamente y el resto se convierte en el producto purificado de HFC-1225ye retirado por la corriente 125. La corriente rica en HF del decantador se alimenta por la corriente 200 a una tercera columna 210 de destilación que contiene 9 fases teóricas y que se hace funcionar en condiciones para aproximarse al azeótropo HFC-1225ye/HF, que es destilado de cabeza destilado como destilado como la corriente 230 que se condensa en el condensador 250 y se mezcla con los destilados de la primera y segunda columnas por la corriente 250. La columna 210 produce una corriente de cola de HF esencialmente exenta de HFC-1225ye por la corriente 220.
- 10
- 15 Los datos en la Tabla 9 se obtuvieron por cálculo usando propiedades termodinámicas medidas y calculadas.

TABLA 9

Componente o variable	Alimentación (10)	Primeras colas (40)	Primer Dest (50)	Segundas colas (120)	Segundo Dest (130)	Fase rica en 1225 (190)	fase rica en HF (200)	Terceras colas (220)	Tercer Dest (230)
HF, % en peso	4,03	4 ppm	5,73	1 ppm	7,36	1,32	40,76	100	8,52
HFC-236cb, % en peso	71,33	99,71	1 ppm	1 ppm	<1 ppm	1 ppm	<1 ppm	<1 ppm	<1 ppm
HFC-1225ye, % en peso	24,64	0,29	94,27	100	92,64	98,68	59,24	1 ppm	91,48
Temp, °C	27,7	35,8	11,8	37,1	31,6	-40,0	-40,0	84,9	32,2
Presión, psia (kPa)	60,6 (416)	54,8 (376)	54,8 (376)	104,8 (720)	104,7 (719)	104,7 (719)	104,7 (719)	104,8 (720)	104,7 (719)

Ejemplo 7

- 20 Este Ejemplo muestra una manera en que HF se puede separar de una fluoroolefina y su precursor de deshidrofluoración, por ejemplo HFC-1225ye y HFC-236ea y/o HFC-236cb o HFC-1225zc y HFC-236fa, por destilación azeotrópica usando un agente separador añadido. Como tanto HFC-236cb como HFC-236ea, HFC-236fa forma un azeótropo con HF que no se separa en dos fases líquidas y que presenta una temperatura de ebullición más alta que el azeótropo de HF/HFC-1225zc. La composición de mezcla de alimentación en este ejemplo es tal que se podría obtener de un reactor de deshidrofluoración que se hace funcionar con conversión parcial, es decir, contiene cantidades equimolares de HF y fluoroolefina.
- 25 Con referencia ahora a la FIG 4, se alimenta una corriente que comprende HF, HFC-1225zc y HFC-236fa a una primera columna 110 de destilación por la corriente 100. También se alimenta una corriente rica en agente separador a esta columna por la corriente 190. En este ejemplo, se usa CFC-115 como el agente separador. CFC-115 forma un azeótropo de ebullición baja con HF que se separa en dos fases líquidas en la condensación y cuya temperatura de ebullición es menor que los otros azeótropos en la mezcla.
- 30 La columna 110 contiene 34 fases teóricas y se hace funcionar en condiciones que causen que HF destile destilado de cabeza con el agente separador debido a la influencia del azeótropo de HF/CFC-115 de baja ebullición. Se alimenta suficiente CFC-115 a esta primera columna por la corriente 190 de manera que HFC-1225zc y HFC-236fa se pueden obtener esencialmente exentos de CFC-115 y HF como las colas de la columna 110 por la corriente 120. El HFC-1225zc y HFC-236fa en la corriente 120 se pueden separar después opcionalmente entre sí por destilación convencional y el HFC-236fa se recicla opcionalmente de vuelta a un reactor de deshidrofluoración para formar HFC-1225zc. El destilado de la columna 110, retirado por la corriente 130, contiene esencialmente todo el CFC-115 y HF en las alimentaciones 100 y 190 de la columna y, opcionalmente, algo de HFC-236fa y/o HFC-1225zc. Esta primera corriente 130 de destilado se condensa por el condensador 140 para formar la corriente 150, que se mezcla después con corriente 250 destilada condensada de la segunda columna de destilación y, cuando se requiera, CFC-115 fresco adicional añadido por la corriente 260. Esta corriente combinada es sub-enfriada por el refrigerador 160 y enviada por la corriente 170 al decantador 180 donde se separa en fracciones líquidas rica en agente separador y rica en HF separadas que se retiran por las corrientes 190 y 200, respectivamente. La mayoría del HFC-236fa y
- 35
- 40

HFC-1225zc presentes en el reparto del decantador en la fracción de fase rica en CFC-115. La fracción rica en agente separador se alimenta a la primera columna 110 de destilación por la corriente 190. La fracción rica en HF del decantador se alimenta por la corriente 200 a una segunda columna 210 de destilación que contiene 8 fases teóricas y que se hace funcionar en condiciones de manera que una corriente de cola de HF esencialmente exenta de HFC-236fa, HFC-1225zc y CFC-115 es producida y retirada por la corriente 220. El destilado de la columna 210, retirado por la corriente 230 y que contiene esencialmente todo el HFC-236fa, HFC-1225zc y CFC-115 presentes en la alimentación de la columna (corriente 200) más el HF no recuperado en la corriente 220 de producto, se condensa por el condensador 240 y se retira por la corriente 250. La corriente 250 de destilado condensada se combina con tanto la corriente 150 de destilado condensada de la primera columna como, cuando se requiera, agente separador fresco, añadido por la corriente 260, después se enfría y se alimenta al decantador para separación adicional.

Los datos en la Tabla 10 se obtuvieron por cálculo usando propiedades termodinámicas medidas y calculadas.

TABLA 10

Componente o variable	Alimentación (100)	Cola primera col (120)	Primer Dest (130)	Fase rica en agente separador (190)	Fase rica en HF (200)	Cola segunda col (220)	Segundo Dest (230)
HFC-236fa, % en peso	57,14	60,56	11,81	12,19	6,51	<1 ppm	8,05
HFC-1225zc, % en peso	37,22	39,44	20,30	20,95	8,63	<1 ppm	10,67
HF, % en peso	5,64	<1 ppm	4,05	0,94	66,30	100,0	58,33
CFC-115, % en peso	0	1 ppm	63,84	65,91	18,52	<1 ppm	22,95
Temp, °C	30,0	29,2	7,1	-25,0	-25,0	66,7	58,2
Pres., psia (kPa)	114,7 (788)	64,8 (445)	64,7 (444)	64,7 (444)	64,7 (444)	64,7 (444)	64,7 (444)

Ejemplo 8

Este Ejemplo muestra como se puede separar un HFC que forma un azeótropo homogéneo con HF de una mezcla que comprende HF, el HFC y una fluoroolefina por destilación azeotrópica usando la fluoroolefina como un agente separador, seguido por la separación de la fluoroolefina y HF por destilación azeotrópica usando un compuesto añadido como el agente separador. No se requiere que HF y la fluoroolefina sean parcialmente miscibles a temperaturas reducidas para que funcione dicho procedimiento de separación siempre que el azeótropo HF-fluoroolefina presente un punto de ebullición menor que el azeótropo HF-HFC. Para fines de ilustración, la fluoroolefina es HFC-1225ye y el HFC es HFC-236ea y/o HFC-236cb.

Con referencia ahora a la FIG 5, se alimenta una corriente que comprende HF, HFC-1225ye y al menos uno de HFC-236ea y HFC-236cb a una primera columna 30 de destilación por la corriente 10, funcionando la columna en condiciones para aproximarse al azeótropo HF/HFC-1225ye de baja ebullición, que se retira como destilado por las corrientes 50, 70 y 100. Esta primera columna se puede diseñar y hacer funcionar de tal manera que el destilado próximo a azeotrópico esté esencialmente exento de HFC-236ea y/o HFC-236cb. Reciclando suficiente HFC-1225ye suplementario de las colas de la segunda columna a la primera columna por la corriente 20, esencialmente todo del HF puede ser destilado de cabeza destilado como el azeótropo de HF/HFC-1225ye de manera que HFC-236cb y/o HFC-236ea se obtienen esencialmente exentos de HFC-1225ye y HF como el producto de cola de la columna 30 por la corriente 40. El HFC-236ea y/o HFC-236cb se pueden reciclar después opcionalmente de vuelta a un reactor para producción de HFC-1225ye o se pueden purificar además y reciclar después. Esto demuestra el uso de la fluoroolefina como un agente separador para retirar HF de un HFC.

Como se describe en el Ejemplo 6, el destilado de la primera columna se puede alimentar a una segunda columna de destilación, mezclar con las corrientes de destilado de una segunda y tercera columna, enfriar y después enviar a un decantador o dividir entre estos dos destinos. Para este ejemplo, el destilado de la primera columna 30 se alimenta por la corriente 100 a una segunda columna 110. También se alimenta una corriente rica en agente separador a esta segunda columna por la corriente 190. La columna 110 de destilación se hace funcionar en condiciones de manera que el destilado, retirado por la corriente 130, contiene esencialmente todo del agente separador y HF en las alimentaciones 100 y 190 de la columna y produce un producto de cola de HFC-1225ye esencialmente exento de HF y agente separador que se retira por la corriente 120. Parte de la corriente 120 de cola de HFC-1225ye se recicla a la primera columna por la corriente 20, como se describió previamente y el resto se convierte en el producto purificado de HFC-1225ye retirado por la corriente 125. La corriente 130 de destilado se

condensa por el condensador 140 para formar la corriente 150, que se mezcla después con la corriente 250 de destilado condensado de la segunda columna de destilación y, cuando se requiera, agente separador fresco añadido por la corriente 260. Esta corriente combinada se enfría por el refrigerador 160 y es enviada por la corriente 170 al decantador 180 donde se separa en fracciones líquidas rica en agente separador y rica en HF, separadas, que se retiran por las corrientes 190 y 200, respectivamente. La mayoría del HFC-1225ye presente en el decantador se reparte en la fracción de la fase rica en agente separador. La fracción rica en agente separador del decantador se alimenta a la columna 110 por la corriente 190. La fracción rica en HF del decantador se alimenta, por la corriente 200, a una tercera columna (210) de destilación que se hace funcionar en condiciones que producen un producto de cola que consiste en HF esencialmente exento de HFC-1225zc y el agente separador, que se retira por la corriente 220. El destilado de la columna 210, que se retira por la corriente 230 y contiene esencialmente todo del HFC-1225zc y agente separador presentes en la alimentación de la columna (corriente 200) y todo HF no recuperado en la corriente 220 de producto, se condensa por el condensador 240, formando la corriente 250. La corriente 250 de destilado condensada se combina con tanto la corriente 150 de destilado condensada de la segunda columna como, cuando se requiera, agente separador fresco, añadido por la corriente 260, después se enfría y se alimenta al decantador por la corriente 170 para separación adicional.

Ejemplo 9

Este ejemplo muestra como se pueden separar tanto un HFC que forma un azeótropo homogéneo con HF como una fluoroolefina que forma un azeótropo con HF y es parcialmente miscible con HF de una mezcla que comprende HF, el HFC y la fluoroolefina por destilación azeotrópica usando la fluoroolefina como un agente separador siempre que el azeótropo HF-fluoroolefina presente un punto de ebullición menor que el azeótropo HF-HFC. Para fines de ilustración, en este ejemplo la fluoroolefina es HFC-1225ye, el HFC es HFC-236ea y/o HFC-236cb y la mezcla de alimentación presenta una composición tal como se podría obtener de un reactor de deshidrofluoración que se hace funcionar con conversión parcial, esto es, la mezcla contiene cantidades equimolares de HF y la fluoroolefina.

Como en los Ejemplos 6 y 8, el HFC-236ea y/o HFC-236cb presentes se separan de HF y HFC-1225ye por destilación azeotrópica en una primera columna (20) de destilación usando el HFC-1225ye en la mezcla de alimentación como el agente separador. Como anteriormente, se requiere HFC-1225ye adicional para destilar todo el HF lejos del HFC-236ea y/o HFC-236cb. Con referencia ahora a la FIG 6, la diferencia en este ejemplo es que se añaden un primer refrigerador (60) y un primer decantador (70) después del condensador (50) de la primera columna de destilación de manera que el destilado se separe en fracciones de fase líquida rica en HF y rica en HFC-1225ye en el decantador, que se retiran por las corrientes 80 y 90, respectivamente. Parte de la corriente (90) rica en HFC-1225ye se devuelve a la primera columna como reflujo por la corriente 95 y la porción restante se alimenta a una segunda columna (110) de destilación por la corriente 100 donde se separa en un producto de cola de HFC-1225ye, retirado por la corriente 120, esto es esencialmente exento de HF y una composición de destilado próxima al azeótropo HF/HFC-1225ye, retirado por la corriente 130, como se describe en el Ejemplo 8. Debido a que la corriente (95) de reflujo está enriquecida en HFC-1225ye relativo a la composición de azeótropo HFC-1225ye/HF, la corriente (95) de reflujo suministra el HFC-1225ye adicional necesario para hacer el producto de cola de HFC-236ea y/o HFC-236cb de la primera columna, retirado por la corriente 30, esencialmente exento de HF, reduciéndose de ese modo la cantidad de HFC-1225ye purificado que se debe reciclar de la segunda columna a la primera columna. Como se muestra en la FIG 6, a flujos de reflujo suficientemente altos, la necesidad de reciclar cualquier HFC-1225ye purificado de la cola de la segunda columna a la primera columna se puede eliminar completamente. La primera fracción de fase rica en HF del decantador se alimenta a una tercera columna (210) de destilación por la corriente 80. Los dos alimentaciones (corrientes 80 y 200) a la tercera columna tienen composiciones que contienen HF en exceso relativo al azeótropo HF/HFC-1225ye a fin de que se pueda obtener un producto de cola de HF esencialmente exento de HFC-1225ye en la columna 210 y retirar por la corriente 220. El destilado de la tercera columna tiene una composición próxima al azeótropo HF/HFC-1225ye y se retira por la corriente 230. Como en ejemplos anteriores, los destilados (corrientes 130 y 230) de las columnas 110 y 210 se condensan en los condensadores 140 y 240, formando las corrientes 150 y 250, respectivamente, se mezclan juntas y se envían primero a un segundo refrigerador (160) y después a un segundo decantador (180) donde se forman fracciones de fase líquida rica en HFC-1225ye y rica en HF, separadas. La fracción rica en HFC-1225ye se retira del decantador 180 por la corriente 190 y se alimenta a la segunda columna 110 para separación adicional. La fracción rica en HF se retira del decantador 180 por la corriente 200 y se alimenta a la tercera columna 210 para separación adicional.

Los datos en la Tabla 11 se obtuvieron por cálculo usando propiedades termodinámicas medidas y calculadas.

TABLA 11

Componente o variable	Alimentación (10)	Primera cola (30)	Primer Dest (40)	Primera fase rica en HF (80)	Primera fase rica en 1225ye (90)	Seg. Cola (120)	Segundo Dest (130)	Tercera cola (220)	Tercer dest (230)
HF, % en peso	6,41	<1 ppm	1,84	40,76	1,32	1 ppm	4,93	100,0	8,70
HFC-236cb, % en peso	51,33	99,95	1 ppm	<1 ppm	1 ppm	1 ppm	<1 ppm	<1 ppm	<1 ppm
HFC-1225ye, % en peso	42,26	0,05	98,16	59,24	98,68	100,0	95,07	1 ppm	91,30
Temp, °C	37,0	36,2	13,4	-40,0	-40,0	15,5	12,1	60,7	12,1
Pres, psia (kPa)	55,2 (379)	55,4 (381)	54,7 (376)	54,8 (376)	54,5 (374)	54,8 (376)	54,7 (376)	54,8 (376)	54,7 (376)

Ejemplo 10

Este ejemplo muestra como se pueden separar tanto un HFC que forma un azeótropo con HF como una fluoroolefina que es parcialmente miscible con y forma un azeótropo con HF de una mezcla que comprende HF, el HFC y la fluoroolefina por destilación azeotrópica. Si el azeótropo HF-fluoroolefina presenta un punto de ebullición menor que el azeótropo HF-HFC, la fluoroolefina se puede usar como el agente separador para retirar el HFC de la mezcla. La fluoroolefina y HF se pueden separar o usando la fluoroolefina como el agente separador, como se muestra en la FIG 6 y se demuestra en el Ejemplo 8 o usando un compuesto añadido como el agente separador. El último caso se cubre por este ejemplo. Con referencia ahora a la FIG 7, la primera columna (20) de destilación, el condensador (50), el refrigerador (60) y el decantador (70) en esta realización operan de manera idéntica al equipo numerado de manera similar en el Ejemplo 10 como se ha descrito. Las fracciones de destilado líquidas rica en HF y rica en fluoroolefina del decantador (70) de la primera columna se alimentan por las corrientes 80 y 100 a las columnas 210 y 110 de destilación que recuperan HF y fluoroolefina purificados, respectivamente. La porción restante del procedimiento mostrado en la FIG 7, es decir, las columnas de destilación 110 y 210, los condensadores 140 y 240, el refrigerador 160, el decantador 180 y todas sus corrientes asociadas, tienen la misma función y funcionan de manera similar al mismo equipo numerado mostrado en la FIG 5 y descrito en el Ejemplo 8.

En otras realizaciones de la invención, (a) los condensadores 140 y 240 se pueden combinar en una sola unidad, (b) los refrigeradores 60 y 160 se pueden combinar en una sola unidad y los decantadores 70 y 180 se pueden combinar en una unidad, como se muestra en la FIG 8 y (c) los tres condensadores 50, 140 y 240 se pueden combinar en una sola unidad, los refrigeradores 60 y 160 se pueden combinar en una sola unidad y los decantadores 70 y 180 se pueden combinar en una unidad.

Ejemplo 11

Destilación azeotrópica para la separación de HFC-1429mzy de HF sin un agente separador.

El Ejemplo 11 demuestra que HF se puede separar de HFC-1429mzy (1,1,1,3,4,4,5,5,5-nonafluoro-2-penteno) por destilación azeotrópica sin un agente separador añadido. HFC-1429mzy y HF forman un azeótropo de ebullición mínima que evita su completa separación por destilación fraccionada ordinaria. Con referencia ahora a la FIG 1, una composición que comprende HF y HFC-1429mzy se alimenta a una primera columna 110 por la corriente 100. Esta primera columna contiene 7 fases teóricas y se hace funcionar en condiciones apropiadas para aproximarse al azeótropo HF/ HFC-1429mzy de baja ebullición. Debido a que HFC-1429mzy se está alimentando a esta primera columna en exceso del necesario para formar el azeótropo con el HF, HFC-1429mzy se recupera como una corriente de producto, fuera de la cola de la columna por la corriente 120, mientras una composición próxima al azeótropo HF/ HFC-1429mzy se recupera como destilado por la corriente 130. La corriente 130 se condensa en 140, mezclada con la composición casi azeotrópica reciclada de la segunda columna por la corriente 250 y la corriente combinada se sub-enfría en el refrigerador 160 y se envía al decantador 180 donde la corriente 170 combinada se separa en una corriente rica en HFC-1429mzy (190) y una rica en HF (200). La corriente 190 se recicla a la fase superior de la primera columna. La corriente 200 se alimenta a la fase superior de una segunda columna 210 de destilación, que contiene 12 fases teóricas y que se hace funcionar en condiciones para aproximarse al azeótropo HF/ HFC-1429mzy. Debido a que HF se está alimentando a esta segunda columna en exceso del necesario para formar el azeótropo HF/ HFC-1429mzy de baja ebullición, se recupera HF como una corriente de producto fuera de la cola de la columna por la corriente 220 mientras una composición próxima al azeótropo HF/ HFC-1429mzy se recupera como destilado por la corriente 230. La corriente 230 se condensa en 240, se mezcla con la composición

ES 2 450 945 T3

próxima al azeótropo de la primera columna por la corriente 150 y se alimenta al refrigerador 160 y después al decantador 180.

Los datos en la Tabla 12 se calcularon usando propiedades termodinámicas medidas y calculadas.

TABLA 12

Componente o variable	Alimentación primera col. dest.	Destilado primera columna	Cola primera col. dest. (producto HFC-1429mzy)	Fase rica en HFC-1429mzy (de decantador)	Fase rica en HF (de decantador)	Segundo destilado	Cola segunda col. dest. (producto HF)
Corriente N°	100	130	120	190	200	230	220
HF, % en peso	3,6	20,8	1 ppm	4,4	65,7	23,2	100
HFC-1429mzy. % en peso	96,4	79,2	100	95,6	34,3	76,8	1 ppm
Temp, °C	30,0	49,1	75,7	40,0	40,0	48,8	66,7
Pres., psia (KPa)	95 (653)	65 (447)	65 (447)	65 (447)	65 (447)	65 (447)	65 (447)

5 Ejemplo 12

Destilación azeotrópica para la separación de PFC-1216 de HF sin un agente separador.

El Ejemplo 12 demuestra que HF se puede separar de PFC-1216 (hexafluoropropileno o HFP) por destilación azeotrópica sin un agente separador añadido. HF y HFP forman un azeótropo de ebullición mínima que evita su completa separación por destilación fraccionada ordinaria. Con referencia ahora a la FIG 1, una composición que comprende HF y HFP se alimenta a una primera columna 110 por la corriente 100. Esta primera columna contiene 8 fases teóricas y se hace funcionar en condiciones apropiadas para aproximarse al azeótropo HF/HFP de baja ebullición. Debido a que se está alimentando HF a esta primera columna en exceso del necesario para formar el azeótropo con el HFP, HF es recuperado como una corriente de producto fuera de la columna por la corriente 120, mientras una composición próxima al azeótropo HF/HFP se recupera como destilado por la corriente 130. La corriente 130 se condensa en 140, se mezcla con la composición casi azeotrópica reciclada de la segunda columna por la corriente 250 y la corriente combinada se sub-enfría en el refrigerador 160 y se envía al decantador 180 donde la corriente 170 combinada se separa en corrientes rica en HF 190 y rica en HFP 200 separadas. La corriente 190 se recicla a la fase superior de la primera columna. La corriente 200 se alimenta a la fase superior de una segunda columna 210 de destilación, que contiene 26 fases teóricas y que se hace funcionar en condiciones para aproximarse al azeótropo HF/HFP. Debido a que HFP se está alimentando a esta segunda columna en exceso del necesario para formar el azeótropo HF/HFP de baja ebullición, HFP se recupera como una corriente de producto fuera de la cola de la columna por la corriente 220 mientras una composición próxima al azeótropo HF/HFP se recupera como destilado por la corriente 230. La corriente 230 se condensa en 240, se mezcla con la composición casi azeotrópica de la primera columna por la corriente 150 y se alimenta al refrigerador 160 y después al decantador 180.

Los datos en la Tabla 13 se calcularon usando propiedades termodinámicas medidas y calculadas.

TABLA 13

Componente o variable	Alimentación primera col. dest.	Destilado primera columna	Cola primera col. dest. (producto HF)	Fase rica en HF (de decantador)	Fase rica en HFP (de decantador)	Segundo destilado	Cola segunda col. dest. (producto HFP)
Corriente N°	100	130	120	190	200	230	220
HF, % en peso	8,2	7,1	100	52,7	1,3	7,0	1 ppm
HFP. % en peso	91,8	92,9	10 ppm	47,3	98,7	93,0	100

ES 2 450 945 T3

Componente variable	Alimentación primera col. dest.	Destilado primera columna	Cola primera col. dest. (producto HF)	Fase rica en HF (de decantador)	Fase rica en HFP (de decantador)	Segundo destilado	Cola segunda col. dest. (producto HFP)
Temp, °C	30,0	27,4	88,6	-25	-25,0	27,2	32,7
Pres., psia (kPa)	165 (1.134)	115 (790)	115 (790)	115 (790)	115 (790)	115 (790)	115 (790)

Ejemplo 13

Destilación azeotrópica para la separación de HFC-1225zc y HF usando CFC-115 como el agente separador.

El Ejemplo 13 demuestra que HF y una fluoroolefina que forman un azeótropo se pueden separar en esencialmente componentes puros por destilación azeotrópica sin que se requiera que el HF y la fluoroolefina sean parcialmente miscibles. Para fines de ilustración, HFC-1225zc se usa como la fluoroolefina en este ejemplo y CFC-115 se usa como el agente separador de la destilación azeotrópica. La mezcla ternaria de CFC-115, HFC-1225zc, HF contiene dos azeótropos binarios de ebullición mínima entre HF y HFC-1225zc y entre HF y CFC-115 con el azeótropo HF/CFC-115 que tiene el punto de ebullición más bajo. Además, HF y CFC-115 son sólo parcialmente miscibles.

Con referencia ahora a la FIG 2, una composición que consiste en HF y HFC-1225zc se alimenta a una primera columna 110 que contiene 8 fases teóricas por la corriente 100. Una mezcla rica en HF y pobre en CFC-115 también se alimenta a la fase superior de la columna 110 por la corriente 190. Debido a que la cantidad combinada de HF en las corrientes 100 y 190 está en exceso de la necesaria para formar el azeótropo HF/ HFC-1225zc de baja ebullición, la columna 110 se hace funcionar en condiciones para recuperar el HF de "exceso" como un producto de cola esencialmente exento de los dos HFC-1225zc y CFC-115, que se retira por la corriente 120, y para producir un destilado con una composición próxima al azeótropo HF/ HFC-1225zc, que se retira por la corriente 130. La corriente 130 se condensa en el condensador 140, formando la corriente 150 y se mezcla con tanto la corriente 250 de destilado condensada de una segunda columna de destilación como, cuando se requiera, CFC-115 fresco añadido por la corriente 260. Las corrientes 150, 250 y 260 combinadas se envían primero al refrigerador 160 y después al decantador 180 donde la corriente 170 líquida sub-enfriada se separa en fracciones de fase líquida rica en HF y rica en CFC-115 que se retiran por las corrientes 190 y 200, respectivamente. El HFC-1225zc presente en el decantador se distribuye principalmente en la fracción de fase líquida rica en CFC-115. La corriente 190 rica en HF es reciclada a la primera columna como se describió previamente. La fracción de fase líquida pobre en HF en el decantador se alimenta a la fase superior de una segunda columna 210 de destilación que contiene 34 fases teóricas por la corriente 200. Debido a que la concentración de HF en la corriente 200 es suficientemente pequeña para que la composición de la corriente 200 se encuentre en el lado orgánico de los azeótropos HF/HFC-1225zc y HF/CFC-115 y operando el límite de la destilación entre los dos azeótropos, HFC-1225zc esencialmente exento de tanto HF como CFC-115 se puede recuperar como el producto de cola de la columna 210 por la corriente 220. Una composición ternaria enriquecida en CFC-115 y agotada en HFC-1225zc relativo a la corriente 200 se retira de la parte de arriba de la columna 210 como el destilado por la corriente 230. En el extremo, la composición de destilado 230 puede aproximarse a la composición del azeótropo HF/CFC-115. La corriente 230 se condensa en el condensador 240, formando la corriente 250 y después se combina con las corrientes 150 y 260 como se describió previamente.

Los datos en la Tabla 14 se calcularon usando propiedades termodinámicas medidas y calculadas.

TABLA 14

Componente variable	Alimentación (100)	Primeras colas (120)	Primer dest (130)	Fase rica en HF (190)	Fase rica en agente separador (200)	Segundas colas (220)	Segundo dest (230)
HFC-1225zc, % en peso	86,84	10 ppm	90,51	26,37	60,86	100,0	45,72
HF, % en peso	13,16	100,0	7,96	61,75	1,09	<1 ppm	1,52
CFC-115, % en peso	0,0	< 1 ppm	1,53	11,89	38,05	1 ppm	52,76
Temp. °C	30,0	66,6	14,9	-25,0	-25,0	18,2	7,1

Componente variable	Alimentación (100)	Primeras colas (120)	Primer dest (130)	Fase rica en HF (190)	Fase rica en agente separador (200)	Segundas colas (220)	Segundo dest (230)
Pres., psia (kPa)	114,7 (788)	64,7 (444)	64,7 (444)	64,7 (444)	64,7 (444)	64,8 (445)	64,7 (444)

Obsérvese que no se requieren todas las actividades descritas anteriormente en la descripción general o los ejemplos, que una porción de una actividad específica puede no ser requerida y que una o más actividades adicionales se pueden realizar además de las descritas. Incluso además, el orden en que se enumeran las actividades no es necesariamente el orden en que se realizan.

5 En la memoria descriptiva anterior, se han descrito los conceptos con referencia a realizaciones específicas. Sin embargo, un experto en la materia aprecia que se pueden hacer diversas modificaciones y cambios sin apartarse del alcance de la invención como se expone en las reivindicaciones a continuación. De acuerdo con esto, la memoria descriptiva y las figuras se tienen que considerar en un sentido ilustrativo más bien que en un sentido restrictivo y todas esas modificaciones se destinan a estar incluidas dentro del alcance de la invención.

10 Los beneficios, otras ventajas y soluciones a los problemas han sido descritos anteriormente con respecto a realizaciones específicas. Sin embargo, los beneficios, ventajas y soluciones a los problemas y cualquier elemento o elementos que puedan causar que tenga lugar o se haga más pronunciado cualquier beneficio, ventaja o solución no se tienen que interpretar como elemento crítico, requerido o esencial según cualquiera o todas las reivindicaciones.

15 Se tiene que apreciar que ciertos elementos se describen, por claridad, en la presente memoria en el contexto de realizaciones separadas, también se pueden proporcionar combinados en una única realización. A la inversa, diversos elementos que se describen, por brevedad, en el contexto de una sola realización, también se pueden proporcionar por separado o en cualquier subcombinación. Además, las referencias a valores indicados en intervalos incluyen cada valor y todos los valores dentro de ese intervalo.

La presente invención proporciona diversos aspectos de la invención incluyendo:

20 En un primer aspecto, un procedimiento para separar una mezcla que comprende HF y fluoroolefina, comprendiendo dicho procedimiento:

- a. alimentar la composición que comprende HF y fluoroolefina a una primera columna de destilación;
- b. retirar una composición azeotrópica que comprende HF y fluoroolefina como un primer destilado y o i) HF o ii) fluoroolefina como una primera composición de la cola de la columna;

25 c. condensar el primer destilado para formar 2 fases líquidas, siendo i) una fase rica en HF y ii) una fase rica en fluoroolefina y

d. reciclar una primera fase líquida enriquecida en el mismo compuesto que se retira como la primera cola de la columna, siendo dicha primera fase líquida 5 o i) fase rica en HF o ii) fase rica en fluoroolefina, de vuelta a la primera columna de destilación.

30 En un segundo aspecto, el procedimiento del primer aspecto que comprende además alimentar una segunda fase líquida no reciclada en la etapa (d), siendo dicha segunda fase líquida o i) fase rica en HF o ii) fase rica en fluoroolefina, a una segunda columna de destilación y recuperar el compuesto no recuperado en la etapa (b) como la primera composición de la cola de la columna como la segunda composición de la cola de la columna.

35 En un tercer aspecto, un procedimiento para separar una fluoroolefina de una mezcla que comprende fluoruro de hidrógeno y dicha fluoroolefina, en el que dicha fluoroolefina está presente en una concentración mayor que la concentración azeotrópica para fluoruro de hidrógeno y dicha fluoroolefina, comprendiendo dicho procedimiento:

a. alimentar dicha mezcla que comprende fluoruro de hidrógeno y dicha fluoroolefina a una primera columna de destilación;

40 b. retirar una composición azeotrópica que comprende fluoruro de hidrógeno y fluoroolefina como un primer destilado de la primera columna de destilación;

c. recuperar fluoroolefina esencialmente exenta de fluoruro de hidrógeno de la cola de la primera columna de destilación;

d. condensar la composición azeotrópica para formar dos fases líquidas, siendo i) una fase rica en fluoruro de hidrógeno y ii) una fase rica en fluoroolefina y

e. reciclar la fase rica en fluoroolefina a la primera columna de destilación.

En un cuarto aspecto, el procedimiento del tercer aspecto que comprende además:

a. alimentar la fase rica en fluoruro de hidrógeno a una segunda columna de destilación, y

5 b. recuperar fluoruro de hidrógeno esencialmente exento de fluoroolefina de la cola de la segunda columna de destilación.

En un quinto aspecto, el procedimiento del cuarto aspecto que comprende además reciclar una segunda composición de destilado a las dos fases líquidas.

10 En un sexto aspecto, un procedimiento para separar fluoruro de hidrógeno de una mezcla que comprende fluoruro de hidrógeno y una fluoroolefina, en el que está presente fluoruro de hidrógeno en una concentración mayor que la concentración azeotrópica para fluoruro de hidrógeno y dicha fluoroolefina, comprendiendo dicho procedimiento:

a. alimentar dicha mezcla que comprende fluoruro de hidrógeno y fluoroolefina a una primera columna de destilación;

b. retirar un azeótropo o composición de tipo azeótropo que comprende fluoroolefina y HF como un destilado de la primera columna de destilación;

15 c. recuperar fluoruro de hidrógeno esencialmente exento de fluoroolefina de la cola de la primera columna de destilación;

d. condensar la composición azeotrópica para formar dos fases líquidas, siendo una fase rica en fluoroolefina y una fase rica en fluoruro de hidrógeno y

e. reciclar la fase rica en HF a la primera columna de destilación.

20 En un séptimo aspecto, el procedimiento del sexto aspecto que comprende además:

a. alimentar la fase rica en fluoroolefina a una segunda columna de destilación y

b. recuperar fluoroolefina esencialmente exenta de fluoruro de hidrógeno de la cola de la segunda columna de destilación.

25 En un octavo aspecto, el procedimiento del séptimo aspecto que comprende además: reciclar un segundo destilado a las dos fases líquidas.

En un noveno aspecto, un procedimiento para la purificación de una fluoroolefina de una mezcla que comprende fluoroolefina y HF, en el que dicha fluoroolefina está presente en dicha mezcla en una concentración mayor que la concentración azeotrópica para dicha fluoroolefina y HF, comprendiendo dicho procedimiento:

a. añadir un agente separador a la mezcla que comprende fluoroolefina y HF formándose así una segunda mezcla;

30 b. destilar dicha segunda mezcla en una primera etapa de destilación para formar una primera composición de destilado que comprende HF, fluoroolefina y agente separador y una primera composición de cola que comprende fluoroolefina;

c. condensar dicha primera composición de destilado para formar dos fases líquidas, siendo i) una fase rica en HF y ii) una fase rica en agente separador y

35 d. opcionalmente reciclar la fase rica en agente separador de vuelta a la primera etapa de destilación.

En un décimo aspecto, el procedimiento del noveno aspecto que comprende además alimentar la fase rica en agente separador a una segunda etapa de destilación y formar una segunda composición de destilado que comprende agente separador, fluoroolefina y HF y una composición de cola que comprende HF esencialmente exento de agente separador.

40 En un décimo primer aspecto, el procedimiento del décimo aspecto que comprende además reciclar dicha segunda composición de destilado de vuelta a las dos fases líquidas.

45 En un décimo segundo aspecto, un procedimiento para la purificación de HF de una mezcla que comprende una fluoroolefina y HF, en el que HF está presente en una concentración mayor que la concentración azeotrópica para HF y dicha fluoroolefina, comprendiendo dicho procedimiento: a. añadir un agente separador a la mezcla que comprende fluoroolefina y HF formándose así una segunda mezcla; b. destilar dicha segunda mezcla en una primera etapa de destilación para formar una primera composición de destilado que comprende un HF, agente separador y fluoroolefina y una primera composición de cola que comprende HF; c. condensar dicha primera composición de destilado para formar dos fases líquidas, siendo i) una fase rica en agente separador y ii) una fase rica en HF y d,

opcionalmente reciclar la fase rica en HF de vuelta a la primera etapa de destilación.

En un décimo tercer aspecto, el procedimiento del décimo segundo aspecto que comprende además alimentar la fase rica en agente separador de la etapa (c) a una segunda etapa de destilación y formar una segunda composición de destilado que comprende un azeótropo de agente separador y HF y una segunda composición de cola que comprende HF esencialmente exento de agente separador.

En un décimo cuarto aspecto, el procedimiento del décimo tercer aspecto que comprende además reciclar dicha segunda composición de destilado de vuelta a las dos fases líquidas.

En un décimo quinto aspecto, el procedimiento de los aspectos 1, 3, 6, 9 ó 12, en el que dicha fluoroolefina se selecciona del grupo que consiste en:

10 (i) fluoroolefinas de la fórmula E- o Z-R¹CH=CHR², en la que R¹ y R² son, independientemente, grupos perfluoroalquilo C₁ a C₆;

(ii) fluoroolefinas cíclicas de la fórmula ciclo-[CX=CY(CZW)_n], en la que X, Y, Z y W, independientemente, son H o F y n es un número entero de 2 a 5;

y (iii) fluoroolefinas seleccionadas del grupo que consiste en: tetrafluoroetileno (CF₂=CF₂); hexafluoropropeno (CF₃CF=CF₂); 1,2,3,3,3-pentafluoro-1-propeno (CHF=CFCF₃), 1,1,3,3,3-pentafluoro-1-propeno (CF₂=CHCF₃), 1,1,2,3,3-pentafluoro-1-propeno (CF₂=CFCHF₂), 1,2,3,3-tetrafluoro-1-propeno (CHF=CFCHF₂), 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (CH₂=CFCF₃), 1,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno CHF=CHCF₃, 1,1,2,3-tetrafluoro-1-propeno (CF₂=CFCHF₂), 1,1,3,3-tetrafluoro-1-propeno (CF₂=CHCHF₂), 1,2,3,3-tetrafluoro-1-propeno (CHF=CFCHF₂), 3,3,3-trifluoro-1-propeno (CH₂=CHCF₃), 2,3,3-trifluoro-1-propeno (CHF₂CF=CH₂); 1,1,2-trifluoro-1-propeno (CH₃CF=CF₂); 1,2,3-trifluoro-1-propeno (CH₂FCF=CF₂); 1,1,3-trifluoro-1-propeno (CH₂FCH=CF₂); 1,3,3-trifluoro-1-propeno (CHF₂CH=CHF); 1,1,1,2,3,4,4,4-octafluoro-2-buteno (CF₃CF=CFCF₃); 1,1,2,3,3,4,4,4-octafluoro-1-buteno (CF₃CF₂CF=CF₂); 1,1,1,2,4,4,4-heptafluoro-2-buteno (CF₃CF=CHCF₃); 1,2,3,3,4,4,4-heptafluoro-1-buteno (CHF=CFCF₂CF₃); 1,1,1,2,3,4,4-heptafluoro-2-buteno (CHF₂CF=CFCF₃); 1,3,3,3-tetrafluoro-2-(trifluorometil)-1-propeno ((CF₃)₂C=CHF); 1,1,3,3,4,4,4-heptafluoro-1-buteno (CF₂=CHCF₂CF₃); 1,1,2,3,4,4,4-heptafluoro-1-buteno (CF₂=CFCHF₂CF₃); 1,1,2,3,3,4,4-heptafluoro-1-buteno (CF₂=CFCF₂CHF₂); 2,3,3,4,4,4-hexafluoro-1-buteno (CF₃CF₂CF=CH₂); 1,3,3,4,4,4-hexafluoro-1-buteno (CHF=CHCF₂CF₃); 1,2,3,4,4,4-hexafluoro-1-buteno (CHF=CFCHF₂CF₃); 1,2,3,3,4,4-hexafluoro-1-buteno (CHF=CFCF₂CHF₂); 1,1,2,3,4,4-hexafluoro-2-buteno (CHF₂CF=CFCHF₂); 1,1,1,2,3,4-hexafluoro-2-buteno (CH₂FCF=CFCF₃); 1,1,1,2,4,4-hexafluoro-2-buteno (CHF₂CH=CFCF₃); 1,1,1,3,4,4-hexafluoro-2-buteno (CF₃CH=CFCHF₂); 1,1,2,3,3,4-hexafluoro-1-buteno (CF₂=CFCF₂CH₂F); 1,1,2,3,4,4-hexafluoro-1-buteno (CF₂=CFCHF₂CF₃); 3,3,3-trifluoro-2-(trifluorometil)-1-propeno (CH₂=C(CF₃)₂); 1,1,1,2,4-pentafluoro-2-buteno (CH₂FCH=CFCF₃); 1,1,1,3,4-pentafluoro-2-buteno (CF₃CH=CFCHF₂); 3,3,4,4,4-pentafluoro-1-buteno (CF₃CF₂CH=CH₂); 1,1,1,4,4-pentafluoro-2-buteno (CHF₂CH=CHCF₃); 1,1,1,2,3-pentafluoro-2-buteno (CH₃CF=CFCF₃); 2,3,3,4,4-pentafluoro-1-buteno (CH₂=CFCF₂CHF₂); 1,1,2,4,4-pentafluoro-2-buteno (CHF₂CF=CHCHF₂); 1,1,2,3,3-pentafluoro-1-buteno (CH₃CF₂CF=CF₂); 1,1,2,3,4-pentafluoro-2-buteno (CH₂FCF=CFCHF₂); 1,1,3,3,3-pentafluoro-2-metil-1-propeno (CF₂=C(CF₃)(CH₃)); 2-(difluorometil)-3,3,3-trifluoro-1-propeno (CH₂=C(CHF₂)(CF₃)); 2,3,4,4,4-pentafluoro-1-buteno (CH₂=CFCHF₂CF₃); 1,2,4,4,4-pentafluoro-1-buteno (CHF=CFCH₂CF₃); 1,3,4,4,4-pentafluoro-1-buteno (CHF=CHCHF₂CF₃); 1,3,3,4,4-pentafluoro-1-buteno (CHF=CHCF₂CHF₂); 1,2,3,4,4-pentafluoro-1-buteno (CHF=CFCHF₂CHF₂); 3,3,4,4-tetrafluoro-1-buteno (CH₂=CHCF₂CHF₂); 1,1-difluoro-2-(difluorometil)-1-propeno (CF₂=C(CHF₂)(CH₃)); 1,3,3,3-tetrafluoro-2-metil-1-propeno (CHF=C(CF₃)(CH₃)); 3,3-difluoro-2-(difluorometil)-1-propeno (CH₂=C(CHF₂)₂); 1,1,1,2-tetrafluoro-2-buteno (CF₃CF=CHCH₃); 1,1,1,3-tetrafluoro-2-buteno (CH₃CF=CHCF₃); 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-decafluoro-2-penteno (CF₃CF=CFCF₂CF₃); 1,1,2,3,3,4,4,5,5,5-decafluoro-1-penteno (CF₂=CFCF₂CF₂CF₃); 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-(trifluorometil)-2-buteno ((CF₃)₂C=CHCF₃); 1,1,1,2,4,4,5,5,5-nonafluoro-2-penteno (CF₃CF=CHCF₂CF₃); 1,1,1,3,4,4,5,5,5-nonafluoro-2-penteno (CF₃CH=CFCF₂CF₃); 1,2,3,3,4,4,5,5,5-nonafluoro-1-penteno (CHF=CFCF₂CF₂CF₃); 1,1,3,3,4,4,5,5,5-nonafluoro-1-penteno (CF₂=CHCF₂CF₂CF₃); 1,1,2,3,3,4,4,5,5,5-nonafluoro-1-penteno (CF₂=CFCF₂CF₂CHF₂); 1,1,2,3,4,4,5,5,5-nonafluoro-2-penteno (CHF₂CF=CFCF₂CF₃); 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-nonafluoro-2-penteno (CF₃CF=CFCF₂CHF₂); 1,1,1,2,3,4,5,5,5-nonafluoro-2-penteno (CF₃CF=CFCHF₂CF₃); 1,2,3,4,4,4-hexafluoro-3-(trifluorometil)-1-buteno (CHF=CFCF(CF₃)₂); 1,1,2,4,4,4-hexafluoro-3-(trifluorometil)-1-buteno (CF₂=CFCH(CF₃)₂); 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-(trifluorometil)-2-buteno (CF₃CH=C(CF₃)₂); 1,1,3,4,4,4-hexafluoro-3-(trifluorometil)-1-buteno (CF₂=CHCF(CF₃)₂); 2,3,3,4,4,5,5,5-octafluoro-1-penteno (CH₂=CFCF₂CF₂CF₃); 1,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-1-penteno (CHF=CFCF₂CF₂CHF₂); 3,3,4,4,4-pentafluoro-2-(trifluorometil)-1-buteno (CH₂=C(CF₃)CF₂CF₃); 1,1,4,4,4-pentafluoro-3-(trifluorometil)-1-buteno (CF₂=CHCH(CF₃)₂); 1,3,4,4,4-pentafluoro-3-(trifluorometil)-1-buteno (CHF=CHCF(CF₃)₂); 1,1,1,4,4,4-pentafluoro-2-(trifluorometil)-1-buteno (CF₂=C(CF₃)CH₂CF₃); 3,4,4,4-tetrafluoro-3-(trifluorometil)-1-buteno ((CF₃)₂CFCH=CH₂); 3,3,4,4,5,5,5-heptafluoro-1-penteno (CF₃CF₂CF₂CH=CH₂); 2,3,3,4,4,5,5-heptafluoro-1-penteno (CH₂=CFCF₂CF₂CHF₂); 1,1,3,3,5,5,5-heptafluoro-1-buteno (CF₂=CHCF₂CH₂CF₃); 1,1,1,2,4,4,4-heptafluoro-3-metil-2-buteno (CF₃CF=C(CF₃)(CH₃)); 2,4,4,4-tetrafluoro-3-(trifluorometil)-1-buteno (CH₂=CFCH(CF₃)₂); 1,4,4,4-tetrafluoro-3-(trifluorometil)-1-buteno (CHF=CHCH(CF₃)₂); 1,1,1,4-tetrafluoro-2-(trifluorometil)-2-buteno (CH₂FCH=C(CF₃)₂); 1,1,1,3-tetrafluoro-2-(trifluorometil)-2-buteno (CH₃CF=C(CF₃)₂); 1,1,1-trifluoro-2-(trifluorometil)-2-buteno ((CF₃)₂C=CHCH₃); 3,4,4,5,5,5-hexafluoro-2-penteno (CF₃CF₂CF=CHCH₃); 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-metil-2-buteno (CF₃C(CH₃)=CHCF₃); 3,3,4,5,5,5-hexafluoro-1-penteno (CH₂=CHCF₂CHF₂CF₃); 4,4,4-trifluoro-2-(trifluorometil)-1-buteno (CH₂=C(CF₃)CH₂CF₃); 1,1,2,3,3,4,4,5,5,6,6,6-

dodecafluoro-1-hexeno ($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CF}=\text{CF}_2$); 1,1,1,2,2,3,4,5,5,6,6,6-dodecafluoro-3-hexeno ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$); 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2,3-bis(trifluorometil)-2-buteno ($(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$); 1,1,1,2,3,4,5,5,5-nonafluoro-4-(trifluorometil)-2-penteno ($(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}=\text{CFCF}_3$); 1,1,1,4,4,5,5,5-octafluoro-2-(trifluorometil)-2-penteno ($(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CHC}_2\text{F}_5$); 1,1,1,3,4,5,5,5-octafluoro-4-(trifluorometil)-2-penteno ($(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}=\text{CHCF}_3$); 3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluoro-1-hexeno ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); 4,4,4-trifluoro-3,3-bis(trifluorometil)-1-buteno ($\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{CF}_3)_3$); 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-3-metil-2-(trifluorometil)-2-buteno ($(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CF}_3)$); 2,3,3,5,5,5-hexafluoro-4-(trifluorometil)-1-penteno ($\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CH}(\text{CF}_3)_2$); 1,1,1,2,4,4,5,5,5-nonafluoro-3-metil-2-penteno ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CF}_2\text{CF}_3$); 1,1,1,5,5,5-hexafluoro-4-(trifluorometil)-2-penteno ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CF}_3)_2$); 3,4,4,5,5,6,6,6-octafluoro-2-hexeno ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CHCH}_3$); 3,3,4,4,5,5,6,6,6-octafluoro-1-hexeno ($\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$); 1,1,1,4,4-pentafluoro-2-(trifluorometil)-2-penteno ($(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CHCF}_2\text{CH}_3$); 4,4,5,5,5-pentafluoro-2-(trifluorometil)-1-penteno ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{C}_2\text{F}_5$); 3,3,4,4,5,5,5-heptafluoro-2-metil-1-penteno ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$); 4,4,5,5,6,6,6-heptafluoro-2-hexeno ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$); 4,4,5,5,6,6,6-heptafluoro-1-hexeno ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$); 1,1,1,2,2,3,4-heptafluoro-3-hexeno ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CFC}_2\text{H}_5$); 4,5,5,5-tetrafluoro-4-(trifluorometil)-1-penteno ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$); 1,1,1,2,5,5,5-heptafluoro-4-metil-2-penteno ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCH}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)$); 1,1,1,3-tetrafluoro-2-(trifluorometil)-2-penteno ($(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CFC}_2\text{H}_5$); 1,1,1,2,2,3,4,5,5,6,6,7,7,7-tetradecafluoro-3-hepteno ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$); 1,1,1,2,2,3,4,6,5,6,6,7,7,7-tetradecafluoro-3-hepteno ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CFCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$); 1,1,1,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-tridecafluoro-2-hepteno ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$); 1,1,1,2,4,4,5,5,6,6,7,7,7-tridecafluoro-2-hepteno ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$); 1,1,1,2,2,4,6,6,6,7,7,7-tridecafluoro-3-hepteno ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}=\text{CFCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$) y 1,1,1,2,2,3,5,5,6,6,7,7,7-tridecafluoro-3-hepteno ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CHCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$).

20 En un décimo sexto aspecto, el procedimiento del décimo quinto aspecto en el que dicha fluoroolefina comprende al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en: HFC-1225ye, HFC-1234ze, HFC-1234yf y HFC-1243zf.

En un décimo séptimo aspecto, un procedimiento para la separación de HFC-1225ye de una mezcla de HFC-1225ye, HF y al menos uno de HFC-236ea o HFC-236cb, comprendiendo dicho procedimiento:

25 a. someter dicha mezcla a una primera etapa de destilación, en la que se alimenta HFC-1225ye adicional de una segunda etapa de destilación, para formar un primer destilado que comprende un azeótropo de HFC-1225ye y HF y una primera composición de cola que comprende al menos uno de HFC-236ea o HFC-236cb;

30 b. alimentar dicho primer destilado a una segunda etapa de destilación para formar un segundo destilado que comprende un azeótropo de HFC-1225ye y HF y una segunda composición de cola que comprende HFC-1225ye esencialmente exento de HF;

c. condensar dicho segundo destilado para formar dos fases líquidas, siendo i) una fase rica en HF y ii) una fase rica en HFC-1225ye y

d. reciclar la fase rica en HFC-1225ye de (c) de vuelta a la segunda etapa de destilación.

35 En un décimo octavo aspecto, el procedimiento del décimo séptimo aspecto, que comprende además alimentar la fase rica en HF a una tercera etapa de destilación para formar un tercer destilado que comprende un azeótropo de HFC-1225ye y HF y una tercera composición de cola que comprende HF esencialmente exento de HFC-1225ye.

En un décimo noveno aspecto, un procedimiento para separar HF de una mezcla que comprende HFC-1225ye, HF1 y al menos uno de HFC-236ea o HFC-236cb, comprendiendo dicho procedimiento:

40 a. añadir un agente separador a la mezcla que comprende HFC-1225ye, HF y al menos uno de HFC-236ea o HFC-236cb formándose así una segunda mezcla;

b. destilar dicha segunda mezcla en una primera etapa de destilación para formar una primera composición de destilado que comprende HF y agente separador y una primera composición de cola que comprende HFC-1225ye y al menos uno de HFC-236ea o HFC-236cb;

45 c. condensar dicha primera composición de destilado para formar dos fases líquidas, siendo (i) una fase rica en agente separador y (ii) una fase rica en HF y

d. reciclar la fase rica en agente separador de vuelta a la primera etapa de destilación.

50 En un vigésimo aspecto, el procedimiento del décimo noveno aspecto que comprende además alimentar la fase rica en HF a una segunda etapa de destilación y formar una segunda composición de destilado que comprende un azeótropo de agente separador y HF y una segunda composición de cola que comprende HF esencialmente exento de agente separador.

En un vigésimo primer aspecto, el procedimiento del vigésimo aspecto que comprende además reciclar dicha segunda composición de destilado de vuelta a las dos fases líquidas.

En un vigésimo segundo aspecto, el procedimiento de los aspectos 9 ó 12, en el que dicho agente separador se selecciona del grupo que consiste en:

- 5 a. agentes separadores hidrocarbonados que comprenden al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en: metano, etano, etileno, acetileno, vinilacetileno, n-propano, propileno, propino, ciclopropano, ciclopropeno, propadieno, n-butano, isobutano, 1-buteno, isobuteno, 1,3-butadieno, 2,2-dimetilpropano, cis-2-buteno, trans-2-buteno, 1-butino, n-pentano, isopentano, neopentano, ciclopentano, 1-penteno, 2-penteno y mezclas de los mismos;
- 10 b. agentes separadores clorocarbonados seleccionados del grupo que consiste en cloruro de metileno, cloruro de metilo y mezclas de los mismos;
- 15 c. agentes separadores clorofluorocarbonados (CFC) que comprenden al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en: diclorodifluorometano (CFC-12), 2-cloro-1,1,2-trifluoroetileno, cloropentafluoroetano (CFC-115), 1,2-dicloro-1,1,2,2-tetrafluoroetano (CFC-114), 1,1-dicloro-1,2,2,2-tetrafluoroetano (CFC-114a), 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetano (CFC-113), 1,1,1-tricloro-2,2,2-trifluoroetano (CFC-113a), 1,1,2-tricloro-1,2,3,3,3-pentafluoropropano (CFC-215bb), 2,2-dicloro-1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano (CFC-216aa), 1,2-dicloro-1,1,2,3,3,3-hexafluoropropano (CFC-216ba), 2-cloro-1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano (CFC-217ba), 2-cloro-1,1,3,3,3-pentafluoropropeno (CFC-1215xc) y mezclas de los mismos;
- 20 d. agentes separadores hidroc fluorocarbonados (HCFC) que comprenden al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en: diclorofluorometano (HCFC-21), 1,1-dicloro-3,3,3-trifluoroetano (HCFC-123), 1,1-dicloro-1-fluoroetano (HCFC-141b), 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoroetano (HCFC-124), 1-cloro-1,1,2,2-tetrafluoroetano (HCFC-124a), 2-cloro-1,1,1-trifluoroetano (HCFC-133a), 1-cloro-1,1-difluoroetano (HCFC-142b), 2-cloro-1,1-difluoroetileno (HCFC-1122) y mezclas de los mismos;
- 25 e. agentes separadores hidrof luorocarbonados (HFC) que comprenden al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en: 1,1,2-trifluoroetileno (HFC-1123), 1,1-difluoroetileno (HFC-1132a), 1,1,3,3,3-pentafluoropropeno (HFC-1225zc), 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFC-1234yf), 3,3,3-trifluoropropeno (HFC-1243zf), 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFC-1234ze), 1,1,1,3,4,4,5,5,5-nonafluoro-2-penteno (HFC-1429mzy), 1,1,1,2,2,4,5,5,6,6,7,7,7-tridecafluoro-3-hepteno (HFC-162-13mcy), 1,1,1,2,2,3,5,5,6,6,7,7,7-tridecafluoro-3-hepteno (HFC-162-13mcyz) y mezclas de los mismos;
- 30 f. agentes separadores perfluorocarbonados (PFC) que comprenden al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en: hexafluoroetano (PFC-116), octafluoropropano (PFC-218), 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butino (PFBY - 2), hexafluoropropileno (HFP, PFC-1216), hexafluorociclopropano (PFC-C216), octafluorociclobutano (PFC-C318), decafluorobutano (PFC-31-10, todos los isómeros), 2,3-dicloro-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno (PFC-1316mxx), octafluoro-2-buteno (PFC-1318my, cis y trans), hexafluorobutadieno (PFC-2316) y mezclas de los mismos;
- 35 g. agentes separadores de fluoroéter que comprenden al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en: trifluorometil difluorometil éter (CF₃OCHF₂, HFOC-125E), 1,1-difluorodimetil éter, tetrafluorodimetil éter (HFOC-134E), difluorometil metil éter (CHF₂OCH₃, HFOC-152aE), pentafluoroetil metil éter y mezclas de los mismos y
- h. otros diversos compuestos seleccionados del grupo que consiste en: HFPO1 SF₆, cloro, hexafluoroacetona, PMVE (perfluorometil vinil éter), PEVE (perfluoroetil vinil éter) y mezclas de los mismos.
- 40 En un vigésimo tercer aspecto, el procedimiento del décimo noveno aspecto, en el que el agente separador se elige del grupo que consiste en: CFC-115 (cloropentafluoroetano), CFC-114 (1,2- dicloro-1,1,2,2-tetrafluoroetano), CFC-114a (1,1-dicloro-1,2,2,2-tetrafluoroetano), HCFC-21 (diclorofluorometano), HCFC-124 (1-cloro-1,2,2,2-tetrafluoroetano) f HCFC-124a (1-cloro-1,1,2,2-tetrafluoroetano), HCFC-133a (1-cloro-2,2,2-trifluoroetano), HCFC-142b (1-cloro-1, 1-difluoroetano), HCFC-1122 (1-cloro-2,2-difluoroetileno), HFC-1234ze (1,3,3,3-tetrafluoro-i-propeno), HFC-1123 (trifluoroetileno), HFC-1234yf (2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno), PFC-218 (octafluoroetano), PFC-C216 (trifluorociclopropano), cis- y trans-PFC-1318 (octafluoro-2-buteno), PFC-1216 (hexafluoropropeno, HFP), PFC-C318 (octafluorociclobutano), PFC-31-10my (decafluorobutano), PFC-2316 (hexafluorobutadieno), PEVE (perfluoroetil vinil éter), PMVE (perfluorometil vinil éter), SF₆ (hexafluoruro de azufre), Cl₂ (Cloro), ciclopropano, C₂H₆ (Etano), propano, n-butano, isobutano, 2,2-dimetilpropano, 1-buteno, isobuteno, 1,3-butadieno, cis- y trans-2-buteno, 1-butino, vinilacetileno, hexafluoroacetona, 1,1-difluorodimetil éter, pentafluoroetil metil éter, tetrafluorodimetil éter y cualquier mezcla de los mismos.
- 45 En un vigésimo cuarto aspecto, un procedimiento para la separación de HFC-1234ze de una mezcla de HFC-1234ze, HF y al menos uno de HFC-245fa o HFC-245eb, comprendiendo dicho procedimiento:
- 50 a) someter dicha mezcla a una primera etapa de destilación, en la que se alimenta HFC-1234ze adicional de una segunda etapa de destilación, para formar un primer destilado que comprende un azeótropo de HFC-1234ze y HF y una primera composición de cola que comprende al menos uno de HFC-245fa o HFC-245eb;
- 55 b) alimentar dicho primer destilado a una segunda etapa de destilación para formar un segundo destilado que comprende un azeótropo de HFC-1234ze y HF y una segunda composición de cola que comprende HFC-1234ze esencialmente exento de HF;
- c) condensar dicho segundo destilado para formar dos fases líquidas, siendo i) una fase rica en HF y ii) una fase rica

en HFC-1234ze y

d) reciclar la fase rica en HFC-1234ze de (c) de vuelta a la primera etapa de destilación.

5 En un vigésimo quinto aspecto, el procedimiento del vigésimo cuarto aspecto que comprende además alimentar la fase rica en HF a una tercera etapa de destilación para formar un tercer destilado que comprende un azeótropo de HFC-1234ze y HF y una tercera composición de cola que comprende HF esencialmente exento de HFC-1234ze.

En un vigésimo sexto aspecto, un procedimiento para separar HF de una mezcla que comprende HFC- 1234ze, HF1 y al menos uno de HFC-245fa o HFC-245eb, comprendiendo dicho procedimiento:

a. añadir un agente separador a la mezcla que comprende HFC-1234ze, HF y al menos uno de HFC-245fa o HFC-245eb formándose así una segunda mezcla;

10 b. destilar dicha segunda mezcla en una primera etapa de destilación para formar una primera composición de destilado que comprende HF y agente separador y una primera composición de cola que comprende HFC-1234ze y al menos uno de HFC-245fa o HFC-245eb;

15 c. condensar dicha primera composición de destilado para formar dos fases líquidas, siendo (i) una fase rica en agente separador y (ii) una fase rica en HF y d. reciclar la fase rica en agente separador de vuelta a la primera etapa de destilación.

En un vigésimo séptimo aspecto, el procedimiento del vigésimo sexto aspecto que comprende además alimentar la fase rica en HF a una segunda etapa de destilación y formar una segunda composición de destilado que comprende un azeótropo de agente separador y HF y una segunda composición de cola que comprende HF esencialmente exento de agente separador.

20 En un vigésimo octavo aspecto, el procedimiento del vigésimo sexto aspecto que comprende además reciclar dicha segunda composición de destilado de vuelta a las dos fases líquidas.

En un vigésimo noveno aspecto, el procedimiento para la separación de HFC-1234yf de una mezcla de HFC-1234yf, HF y al menos uno de HFC-245cb o HFC-245eb, comprendiendo dicho procedimiento:

25 a. someter dicha mezcla a una primera etapa de destilación, en la que se alimenta HFC-1234yf adicional de una segunda etapa de destilación, para formar un primer destilado que comprende un azeótropo de HFC-1234yf y HF y una primera composición de cola que comprende al menos uno de HFC-245cb o HFC-245eb;

b. alimentar dicho primer destilado a una segunda etapa de destilación para formar un segundo destilado que comprende un azeótropo de HFC-1234yf y HF y una segunda composición de cola que comprende HFC-1234yf esencialmente exento de HF;

30 c. condensar dicho segundo destilado para formar dos fases líquidas, siendo i) una fase rica en HF y ii) una fase rica en HFC-1234yf y

d. reciclar la fase rica en HFC-1234yf de (c) de vuelta a la primera etapa de destilación.

35 En un trigésimo aspecto, el procedimiento del vigésimo noveno aspecto que comprende además alimentar la fase rica en HF a una tercera etapa de destilación para formar un tercer destilado que comprende un azeótropo de HFC-1234yf y HF y una tercera composición de cola que comprende HF esencialmente exento de HFC-1234yf.

En un trigésimo primer aspecto, el procedimiento para la separación de HF de una mezcla que comprende HFC-1234yf, HF y al menos uno de HFC-245cb o HFC-245eb, comprendiendo dicho procedimiento:

a. añadir un agente separador a la mezcla que comprende HFC-1234yf, HF y al menos uno de HFC-245cb o HFC-245eb formándose así una segunda mezcla;

40 b. destilar dicha segunda mezcla en una primera etapa de destilación para formar una primera composición de destilado que comprende HF y agente separador y una primera composición de cola que comprende HFC-1234yf y al menos uno de HFC-245cb o HFC-245eb;

c. condensar dicha primera composición de destilado para formar dos fases líquidas, siendo (i) una fase rica en agente separador y (ii) una fase rica en HF y

45 d. reciclar la fase rica en agente separador de vuelta a la primera etapa de destilación.

En un trigésimo segundo aspecto, el procedimiento del trigésimo primer aspecto que comprende además alimentar la fase rica en HF a una segunda etapa de destilación y formar una segunda composición de destilado que comprende un azeótropo de agente separador y HF y una segunda composición de cola que comprende HF esencialmente exento de agente separador.

En un trigésimo tercer aspecto, el procedimiento del trigésimo segundo aspecto que comprende además reciclar dicha segunda composición de destilado de vuelta a las dos fases líquidas.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la purificación de un HF o una fluoroolefina de una mezcla que comprende fluoroolefina y HF, en el que:
- 5 (i) cuando dicha fluoroolefina está presente en dicha mezcla en una concentración mayor que la concentración azeotrópica para dicha fluoroolefina y HF, dicho procedimiento comprende:
- a. añadir un agente separador a la mezcla que comprende fluoroolefina y HF formándose así una segunda mezcla;
- b. destilar dicha segunda mezcla en una primera etapa de destilación para formar una primera composición de destilado que comprende HF, fluoroolefina y agente separador, y una primera composición de cola que comprende fluoroolefina;
- 10 c. condensar dicha primera composición de destilado para formar dos fases líquidas, siendo i) una fase rica en HF y ii) una fase rica en agente separador y
- d. opcionalmente reciclar la fase rica en agente separador de vuelta a la primera etapa de destilación o
- (ii) cuando HF está presente en una concentración mayor que la concentración azeotrópica para HF y dicha fluoroolefina, dicho procedimiento comprende:
- 15 a. añadir un agente separador a la mezcla que comprende fluoroolefina y HF formándose así una segunda mezcla;
- b. destilar dicha segunda mezcla en una primera etapa de destilación para formar una primera composición de destilado que comprende un HF, agente separador y fluoroolefina y una primera composición de cola que comprende HF;
- c. condensar dicha primera composición de destilado para formar dos fases líquidas, siendo i) una fase rica en agente separador y ii) una fase rica en HF y
- 20 d. opcionalmente reciclar la fase rica en HF de vuelta a la primera etapa de destilación.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, que comprende además alimentar la fase rica en agente separador de la etapa (i)(c) a una segunda etapa de destilación y formar una segunda composición de destilado que comprende agente separador, fluoroolefina y HF y una composición de cola que comprende HF que contiene menos de 100 ppm (base en moles) de agente separador.
- 25 3. El procedimiento según la reivindicación 1, que comprende además reciclar dicha segunda composición de destilado de vuelta a las dos fases líquidas.
4. El procedimiento según la reivindicación 1, que comprende además alimentar la fase rica en agente separador de la etapa (ii) (c) a una segunda etapa de destilación y formar una segunda composición de destilado que comprende un azeótropo de agente separador y HF y una segunda composición de cola que comprende HF que contiene menos de 100 ppm (base en moles) de agente separador.
- 30 5. El procedimiento según la reivindicación 4, que comprende además reciclar dicha segunda composición de destilado de vuelta a las dos fases líquidas.
6. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicha fluoroolefina se selecciona del grupo que consiste en:
- 35 (i) fluoroolefinas de la fórmula E- o Z-R¹CH=CHR², en la que R¹ y R² son, independientemente, grupos perfluoroalquilo C₁ a C₆;
- (ii) fluoroolefinas cíclicas de la fórmula ciclo-[CX=CY(CZW)_n-], en la que X, Y, Z y W, independientemente, son H o F y n es un número entero de 2 a 5 y
- (iii) fluoroolefinas seleccionadas del grupo que consiste en: tetrafluoroetileno (CF₂=CF₂); hexafluoropropeno (CF₃CF=CF₂); 1,2,3,3,3-pentafluoro-1-propeno (CHF=CFCF₃), 1,1,3,3,3-pentafluoro-1-propeno (CF₂=CHCF₃), 1,1,2,3,3-pentafluoro-1-propeno (CF₂=CFCHF₂), 1,2,3,3-tetrafluoro-1-propeno (CHF=CFCHF₂), 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (CH₂=CFCF₃), 1,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno CHF=CHCF₃), 1,1,2,3-tetrafluoro-1-propeno (CF₂=CFCHF₂), 1,1,3,3-tetrafluoro-1-propeno (CF₂=CHCHF₂), 1,2,3,3-tetrafluoro-1-propeno (CHF=CFCHF₂), 3,3,3-trifluoro-1-propeno (CH₂=CHCF₃), 2,3,3-trifluoro-1-propeno (CHF₂CF=CH₂); 1,1,2-trifluoro-1-propeno (CH₃CF=CF₂); 1,2,3-trifluoro-1-propeno (CH₂FCH=CF₂); 1,1,3-trifluoro-1-propeno (CH₂FCH=CF₂); 1,3,3-trifluoro-1-propeno (CHF₂CH=CHF); 1,1,1,2,3,4,4,4-octafluoro-2-buteno (CF₃CF=CFCF₃); 1,1,2,3,3,4,4,4-octafluoro-1-buteno (CF₃CF₂CF=CF₂); 1,1,1,2,4,4,4-heptafluoro-2-buteno (CF₃CF=CHCF₃); 1,2,3,3,4,4,4-heptafluoro-1-buteno (CHF=CFCF₂CF₃); 1,1,1,2,3,4,4-heptafluoro-2-buteno (CHF₂CF=CFCF₃); 1,3,3,3-tetrafluoro-2-(trifluorometil)-1-propeno ((CF₃)₂C=CHF); 1,1,3,3,4,4,4-heptafluoro-1-buteno (CF₂=CHCF₂CF₃); 1,1,2,3,4,4,4-heptafluoro-1-buteno (CF₂=CFCHFCF₃); 50 1,1,2,3,3,4,4-heptafluoro-1-buteno (CF₂=CFCF₂CHF₂); 2,3,3,4,4,4-hexafluoro-1-buteno (CF₃CF₂CF=CH₂);

- 1,3,3,4,4,4-hexafluoro-1-buteno ($\text{CHF}=\text{CHCF}_2\text{CF}_3$); 1,2,3,4,4,4-hexafluoro-1-buteno ($\text{CHF}=\text{CFCHFCF}_3$); 1,2,3,3,4,4-hexafluoro-1-buteno ($\text{CHF}=\text{CFCF}_2\text{CHF}_2$); 1,1,2,3,4,4-hexafluoro-2-buteno ($\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CFCHF}_2$); 1,1,1,2,3,4-hexafluoro-2-buteno ($\text{CH}_2\text{FCF}=\text{CFCF}_3$); 1,1,1,2,4,4-hexafluoro-2-buteno ($\text{CHF}_2\text{CH}=\text{CFCF}_3$); 1,1,1,3,4,4-hexafluoro-2-buteno ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCHF}_2$); 1,1,2,3,3,4-hexafluoro-1-buteno ($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CH}_2\text{F}$); 1,1,2,3,4,4-hexafluoro-1-buteno ($\text{CF}_2=\text{CFCHFCF}_2$); 3,3,3-trifluoro-2-(trifluorometil)-1-propeno ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)_2$); 1,1,1,2,4-pentafluoro-2-buteno ($\text{CH}_2\text{FCH}=\text{CFCF}_3$); 1,1,1,3,4-pentafluoro-2-buteno ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCH}_2\text{F}$); 3,3,4,4,4-pentafluoro-1-buteno ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); 1,1,1,4,4-pentafluoro-2-buteno ($\text{CHF}_2\text{CH}=\text{CHCF}_3$); 1,1,1,2,3-pentafluoro-2-buteno ($\text{CH}_3\text{CF}=\text{CFCF}_3$); 2,3,3,4,4-pentafluoro-1-buteno ($\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CHF}_2$); 1,1,2,4,4-pentafluoro-2-buteno ($\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CHCHF}_2$); 1,1,2,3,3-pentafluoro-1-buteno ($\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$); 1,1,2,3,4-pentafluoro-2-buteno ($\text{CH}_2\text{FCF}=\text{CFCHF}_2$); 1,1,3,3,3-pentafluoro-2-metil-1-propeno ($\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)$); 2-(difluorometil)-3,3,3-trifluoro-1-propeno ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CHF}_2)(\text{CF}_3)$); 2,3,4,4,4-pentafluoro-1-buteno ($\text{CH}_2=\text{CFCHFCF}_3$); 1,2,4,4,4-pentafluoro-1-buteno ($\text{CHF}=\text{CFCH}_2\text{CF}_3$); 1,3,4,4,4-pentafluoro-1-buteno ($\text{CHF}=\text{CHCHF}_2$); 1,2,3,4,4-pentafluoro-1-buteno ($\text{CHF}=\text{CFCHFCF}_2$); 3,3,4,4-tetrafluoro-1-buteno ($\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2$); 1,1-difluoro-2-(difluorometil)-1-propeno ($\text{CF}_2=\text{C}(\text{CHF}_2)(\text{CH}_3)$); 1,3,3,3-tetrafluoro-2-metil-1-propeno ($\text{CHF}=\text{C}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)$); 3,3-difluoro-2-(difluorometil)-1-propeno ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CHF}_2)_2$); 1,1,1,2-tetrafluoro-2-buteno ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCH}_3$); 1,1,1,3-tetrafluoro-2-buteno ($\text{CH}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$); 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-decafluoro-2-penteno ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$); 1,1,2,3,3,4,4,5,5,5-decafluoro-1-penteno ($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$); 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-(trifluorometil)-2-buteno ($(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CHCF}_3$); 1,1,1,2,4,4,5,5,5-nonafluoro-2-penteno ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_2\text{CF}_3$); 1,1,1,3,4,4,5,5,5-nonafluoro-2-penteno ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$); 1,2,3,3,4,4,5,5,5-nonafluoro-1-penteno ($\text{CHF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$); 1,1,3,3,4,4,5,5,5-nonafluoro-1-penteno ($\text{CF}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$); 1,1,2,3,3,4,4,5,5-nonafluoro-1-penteno ($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$); 1,1,2,3,4,4,5,5,5-nonafluoro-2-penteno ($\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$); 1,1,1,2,3,4,4,5,5-nonafluoro-2-penteno ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}_2\text{CHF}_2$); 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-nonafluoro-2-penteno ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCHFCF}_3$); 1,2,3,4,4,4-hexafluoro-3-(trifluorometil)-1-buteno ($\text{CHF}=\text{CFCF}(\text{CF}_3)_2$); 1,1,2,4,4,4-hexafluoro-3-(trifluorometil)-1-buteno ($\text{CF}_2=\text{CFCH}(\text{CF}_3)_2$); 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-(trifluorometil)-2-buteno ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$); 1,1,3,4,4,4-hexafluoro-3-(trifluorometil)-1-buteno ($\text{CF}_2=\text{CHCF}(\text{CF}_3)_2$); 2,3,3,4,4,5,5,5-octafluoro-1-penteno ($\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$); 1,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-1-penteno ($\text{CHF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$); 3,3,4,4,4-pentafluoro-2-(trifluorometil)-1-buteno ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_3$); 1,1,4,4,4-pentafluoro-3-(trifluorometil)-1-buteno ($\text{CF}_2=\text{CHCH}(\text{CF}_3)_2$); 1,3,4,4,4-pentafluoro-3-(trifluorometil)-1-buteno ($\text{CHF}=\text{CHCF}(\text{CF}_3)_2$); 1,1,1,4,4,4-pentafluoro-2-(trifluorometil)-1-buteno ($\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CF}_3$); 3,4,4,4-tetrafluoro-3-(trifluorometil)-1-buteno ($(\text{CF}_3)_2\text{CFCH}=\text{CH}_2$); 3,3,4,4,5,5,5-heptafluoro-1-penteno ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); 2,3,3,4,4,5,5-heptafluoro-1-penteno ($\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$); 1,1,3,3,5,5,5-heptafluoro-1-buteno ($\text{CF}_2=\text{CHCF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$); 1,1,1,2,4,4,4-heptafluoro-3-metil-2-buteno ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{C}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)$); 2,4,4,4-tetrafluoro-3-(trifluorometil)-1-buteno ($\text{CH}_2=\text{CFCH}(\text{CF}_3)_2$); 1,4,4,4-tetrafluoro-3-(trifluorometil)-1-buteno ($\text{CHF}=\text{CHCH}(\text{CF}_3)_2$); 1,1,1,4-tetrafluoro-2-(trifluorometil)-2-buteno ($\text{CH}_2\text{FCH}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$); 1,1,1,3-tetrafluoro-2-(trifluorometil)-2-buteno ($\text{CH}_3\text{CF}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$); 1,1,1-trifluoro-2-(trifluorometil)-2-buteno ($(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_3$); 3,4,4,5,5,5-hexafluoro-2-penteno ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CHCH}_3$); 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-metil-2-buteno ($\text{CF}_3\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCF}_3$); 3,3,4,5,5,5-hexafluoro-1-penteno ($\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CHFCF}_3$); 4,4,4-trifluoro-2-(trifluorometil)-1-buteno ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CF}_3$); 1,1,2,3,3,4,4,5,5,6,6,6-dodecafluoro-1-hexeno ($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CF}=\text{CF}_2$); 1,1,1,2,2,3,4,5,5,6,6,6-dodecafluoro-3-hexeno ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$); 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2,3-bis(trifluorometil)-2-buteno ($(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$); 1,1,1,2,3,4,5,5,5-nonafluoro-4-(trifluorometil)-2-penteno ($(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}=\text{CFCF}_3$); 1,1,1,4,4,5,5,5-octafluoro-2-(trifluorometil)-2-penteno ($(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CHC}_2\text{F}_5$); 1,1,1,3,4,5,5,5-octafluoro-4-(trifluorometil)-2-penteno ($(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}=\text{CHCF}_3$); 3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluoro-1-hexeno ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); 4,4,4-trifluoro-3,3-bis(trifluorometil)-1-buteno ($\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{CF}_3)_3$); 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-3-metil-2-(trifluorometil)-2-buteno ($(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CF}_3)$); 2,3,3,5,5,5-hexafluoro-4-(trifluorometil)-1-penteno ($\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CH}(\text{CF}_3)_2$); 1,1,1,2,4,4,5,5,5-nonafluoro-3-metil-2-penteno ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CF}_2\text{CF}_3$); 1,1,1,5,5,5-hexafluoro-4-(trifluorometil)-2-penteno ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CF}_3)_2$); 3,4,4,5,5,6,6,6-octafluoro-2-hexeno ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CHCH}_3$); 3,3,4,4,5,5,6,6-octafluoro-1-hexeno ($\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$); 1,1,1,4,4-pentafluoro-2-(trifluorometil)-2-penteno ($(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CHCF}_2\text{CH}_3$); 4,4,5,5,5-pentafluoro-2-(trifluorometil)-1-penteno ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{C}_2\text{F}_5$); 3,3,4,4,5,5,5-heptafluoro-2-metil-1-penteno ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$); 4,4,5,5,6,6,6-heptafluoro-2-hexeno ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$); 4,4,5,5,6,6,6-heptafluoro-1-hexeno ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$); 1,1,1,2,2,3,4-heptafluoro-3-hexeno ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CFC}_2\text{H}_5$); 4,5,5,5-tetrafluoro-4-(trifluorometil)-1-penteno ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$); 1,1,1,2,5,5,5-heptafluoro-4-metil-2-penteno ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCH}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)$); 1,1,1,3-tetrafluoro-2-(trifluorometil)-2-penteno ($(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CFC}_2\text{H}_5$); 1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-tetradecafluoro-2-hepteno ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$); 1,1,1,2,2,3,4,5,5,6,6,7,7,7-tetradecafluoro-3-hepteno ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CFCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$); 1,1,1,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-tridecafluoro-2-hepteno ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$); 1,1,1,2,4,4,5,5,6,6,7,7,7-tridecafluoro-2-hepteno ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$); 1,1,1,2,2,4,5,5,6,6,7,7,7-tridecafluoro-3-hepteno ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}=\text{CFCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$) y 1,1,1,2,2,3,5,5,6,6,7,7,7-tridecafluoro-3-hepteno ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CHCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$).

7. El procedimiento según la reivindicación 6, en el que dicha fluorolefina comprende al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en: HFC-1225ye, HFC-1234ze, HFC-1234yf y HFC-1243zf.

8. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho agente separador es seleccionado del grupo que consiste en:

- 60 a. agentes separadores hidrocarbonados que comprenden al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en: metano, etano, etileno, acetileno, vinilacetileno, n-propano, propileno, propino, ciclopropano, ciclopropeno, propadieno, n-butano, isobutano, 1-buteno, isobuteno, 1,3-butadieno, 2,2-dimetilpropano, cis-2-buteno, trans-2-buteno, 1-butino, n-pentano, isopentano, neopentano, ciclopentano, 1-penteno, 2-penteno y mezclas de los

mismos;

b. agentes separadores clorocarbonados seleccionados del grupo que consiste en cloruro de metileno, cloruro de metilo y mezclas de los mismos;

5 c. agentes separadores clorofluorocarbonados (CFC) que comprenden al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en: diclorodifluorometano (CFC-12), 2-cloro-1,1,2-trifluoroetileno, cloropentafluoroetano (CFC-115), 1,2-dicloro-1,1,2,2-tetrafluoroetano (CFC-114), 1,1-dicloro-1,2,2,2-tetrafluoroetano (CFC-114a), 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetano (CFC-113), 1,1,1-tricloro-2,2,2-trifluoroetano (CFC-113a), 1,1,2-tricloro-1,2,3,3,3-pentafluoropropano (CFC-215bb), 2,2-dicloro-1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano (CFC-216aa), 1,2-dicloro-1,1,2,3,3,3-hexafluoropropano (CFC-216ba), 2-cloro-1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano (CFC-217ba), 2-cloro-1,1,3,3,3-pentafluoropropeno (CFC-1215xc) y mezclas de los mismos;

10 d. agentes separadores hidroc fluorocarbonados (HCFC) que comprenden al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en: diclorofluorometano (HCFC-21), 1,1-dicloro-3,3,3-trifluoroetano (HCFC-123), 1,1-dicloro-1-fluoroetano (HCFC-141b), 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoroetano (HCFC-124), 1-cloro-1,1,2,2-tetrafluoroetano (HCFC-124a), 2-cloro-1,1,1-trifluoroetano (HCFC-133a), 1-cloro-1,1-difluoroetano (HCFC-142b), 2-cloro-1,1-difluoroetileno (HCFC-1122) y mezclas de los mismos;

15 e. agentes separadores hidro fluorocarbonados (HFC) que comprenden al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en: 1,1,2-trifluoroetileno (HFC-1123), 1,1-difluoroetileno (HFC-1132a), 1,1,3,3,3-pentafluoropropeno (HFC-1225zc), 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFC-1234yf), 3,3,3-trifluoropropeno (HFC-1243zf), 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFC-1234ze), 1,1,1,3,4,4,5,5,5-nonfluoro-2-penteno (HFC-1429mzy), 1,1,1,2,2,4,5,5,6,6,7,7,7-tridecafluoro-3-hepteno (HFC-162-13mcyz), 1,1,1,2,2,3,5,5,6,6,7,7,7-tridecafluoro-3-hepteno (HFC-162-13mcyz) y mezclas de los mismos;

20 f. agentes separadores perfluorocarbonados (PFC) que comprenden al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en: hexafluoroetano (PFC-116), octafluoropropano (PFC-218), 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butino (PFBY - 2), hexafluoropropileno (HFP, PFC-1216), hexafluorociclopropano (PFC-C216), octafluorociclobutano (PFC-C318), decafluorobutano (PFC-31-10, todos los isómeros), 2,3-dicloro-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno (PFC-1316mxx), octafluoro-2-buteno (PFC-1318my, cis y trans), hexafluorobutadieno (PFC-2316) y mezclas de los mismos;

25 g. agentes separadores de fluoroéter que comprenden al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en: trifluorometil difluorometil éter (CF₃OCHF₂, HFOC-125E), 1,1-difluorodimetil éter, tetrafluorodimetil éter (HFOC-134E), difluorometil metil éter (CHF₂OCH₃, HFOC-152aE), pentafluoroetil metil éter y mezclas de los mismos y

30 h. otros diversos compuestos seleccionados del grupo que consiste en: HFPO, SF₆, cloro, hexafluoroacetona, PMVE (perfluorometil vinil éter), PEVE (perfluoroetil vinil éter) y mezclas de los mismos.

9. Un procedimiento según la reivindicación 1, para separar HF de una mezcla que comprende HFC-1225ye, HF y al menos uno de HFC-236ea o HFC-236cb, comprendiendo dicho procedimiento:

35 a. añadir un agente separador a la mezcla que comprende HFC-1225ye, HF y al menos uno de HFC-236ea o HFC-236cb, formándose así una segunda mezcla;

b. destilar dicha segunda mezcla en una primera etapa de destilación para formar una primera composición de destilado que comprende HF y agente separador y una primera composición de cola que comprende HFC-1225ye y al menos uno de HFC-236ea o HFC-236cb;

40 c. condensar dicha primera composición de destilado para formar dos fases líquidas, siendo (i) una fase rica en agente separador y (ii) una fase rica en HF y

d. reciclar la fase rica en agente separador de vuelta a la primera etapa de destilación.

45 10. El procedimiento según la reivindicación 9, que comprende además alimentar la fase rica en HF a una segunda etapa de destilación y formar una segunda composición de destilado que comprende un azeótropo de agente separador y HF y una segunda composición de cola que comprende HF que contiene menos de 100 ppm (base en moles) de agente separador.

11. El procedimiento según la reivindicación 10, que comprende además reciclar dicha segunda composición de destilado de vuelta a las dos fases líquidas.

50 12. El procedimiento según la reivindicación 9, en el que el agente separador se elige del grupo que consiste en: CFC-115 (cloropentafluoroetano), CFC-114 (1,2-dicloro-1,1,2,2-tetrafluoroetano), CFC-114a (1,1-dicloro-1,2,2,2-tetrafluoroetano), HCFC-21 (diclorofluorometano), HCFC-124 (1-cloro-1,2,2,2-tetrafluoroetano), HCFC-124a (1-cloro-1,1,2,2-tetrafluoroetano), HCFC-133a (1-cloro-2,2,2-trifluoroetano), HCFC-142b (1-cloro-1,1-difluoroetano), HCFC-1122 (1-cloro-2,2-difluoroetileno), HFC-1234ze (1,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno), HFC-1123 (trifluoroetileno), HFC-1234yf (2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno), PFC-218 (octafluoroetano), PFC-C216 (trifluorociclopropano), cis- y trans-PFC-1318 (octafluoro-2-buteno), PFC-1216 (hexafluoropropeno, HFP), PFC-C318 (octafluorociclobutano), PFC-31-

10my (decafluorobutano), PFC-2316 (hexafluorobutadieno), PEVE (perfluoroetil vinil éter), PMVE (perfluorometil vinil éter), SF₆ (hexafluoruro de azufre), Cl₂ (Cloro), ciclopropano, C₂H₆ (Etano), propano, n-butano, isobutano, 2,2-dimetilpropano, 1-buteno, isobuteno, 1,3-butadieno, cis- y trans-2-buteno, 1-butino, vinilacetileno, hexafluoroacetona, 1,1-difluorodimetil éter, pentafluoroetil metil éter, tetrafluorodimetil éter y cualquier mezcla de los mismos.

- 5 13. Un procedimiento según la reivindicación 1, para separar HF de una mezcla que comprende HFC-1234ze, HF y al menos uno de HFC-245fa o HFC-245eb, comprendiendo dicho procedimiento:
- a. añadir un agente separador a la mezcla que comprende HFC-1234ze, HF y al menos uno de HFC-245fa o HFC-245eb, formándose así una segunda mezcla;
- 10 b. destilar dicha segunda mezcla en una primera etapa de destilación para formar una primera composición de destilado que comprende HF y agente separador y una primera composición de cola que comprende HFC-1234ze y al menos uno de HFC-245fa o HFC-245eb;
- c. condensar dicha primera composición de destilado para formar dos fases líquidas, siendo (i) una fase rica en agente separador y (ii) una fase rica en HF y
- d. reciclar la fase rica en agente separador de vuelta a la primera etapa de destilación.
- 15 14. El procedimiento según la reivindicación 13, que comprende además alimentar la fase rica en HF a una segunda etapa de destilación y formar una segunda composición de destilado que comprende un azeótropo de agente separador y HF y una segunda composición de cola que comprende HF que contiene menos de 100 ppm (base en moles) de agente separador.
- 20 15. El procedimiento según la reivindicación 13, que comprende además reciclar dicha segunda composición de destilado de vuelta a las dos fases líquidas.
16. Un procedimiento según la reivindicación 1, para separar HF de una mezcla que comprende HFC-1234yf, HF y al menos uno de HFC-245cb o HFC-245eb, comprendiendo dicho procedimiento:
- a. añadir un agente separador a la mezcla que comprende HFC-1234yf, HF y al menos uno de HFC-245cb o HFC-245eb, formándose así una segunda mezcla;
- 25 b. destilar dicha segunda mezcla en una primera etapa de destilación para formar una primera composición de destilado que comprende HF y agente separador y una primera composición de cola que comprende HFC-1234yf y al menos uno de HFC-245cb o HFC-245eb;
- c. condensar dicha primera composición de destilado para formar dos fases líquidas, siendo (i) una fase rica en agente separador y (ii) una fase rica en HF y
- 30 d. reciclar la fase rica en agente separador de vuelta a la primera etapa de destilación.
17. El procedimiento según la reivindicación 16, que comprende además alimentar la fase rica en HF a una segunda etapa de destilación y formar una segunda composición de destilado que comprende un azeótropo de agente separador y HF y una segunda composición de cola que comprende HF que contiene menos de 100 ppm (base en moles) de agente separador.
- 35 18. El procedimiento según la reivindicación 16, que comprende además reciclar dicha segunda composición de destilado de vuelta a las dos fases líquidas.

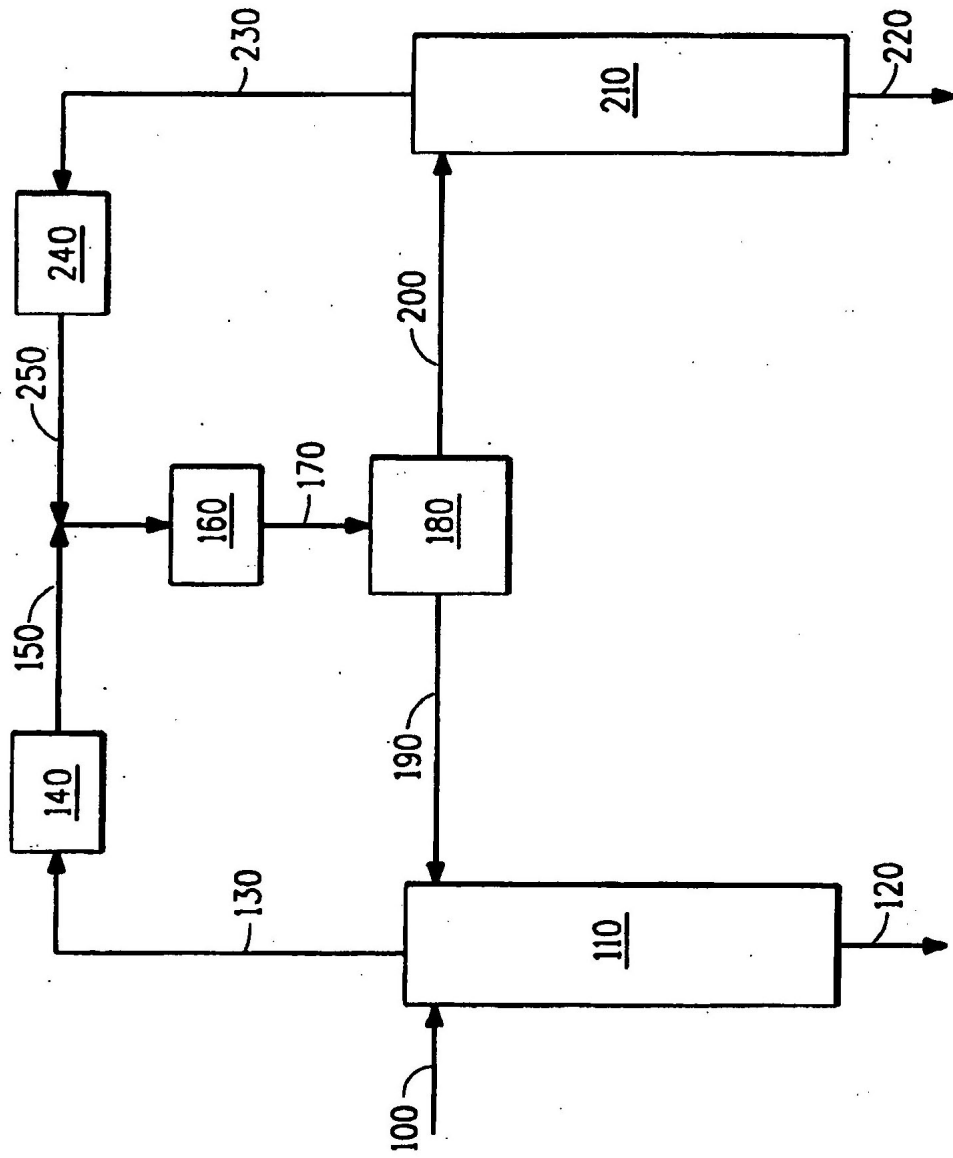


FIG. 1

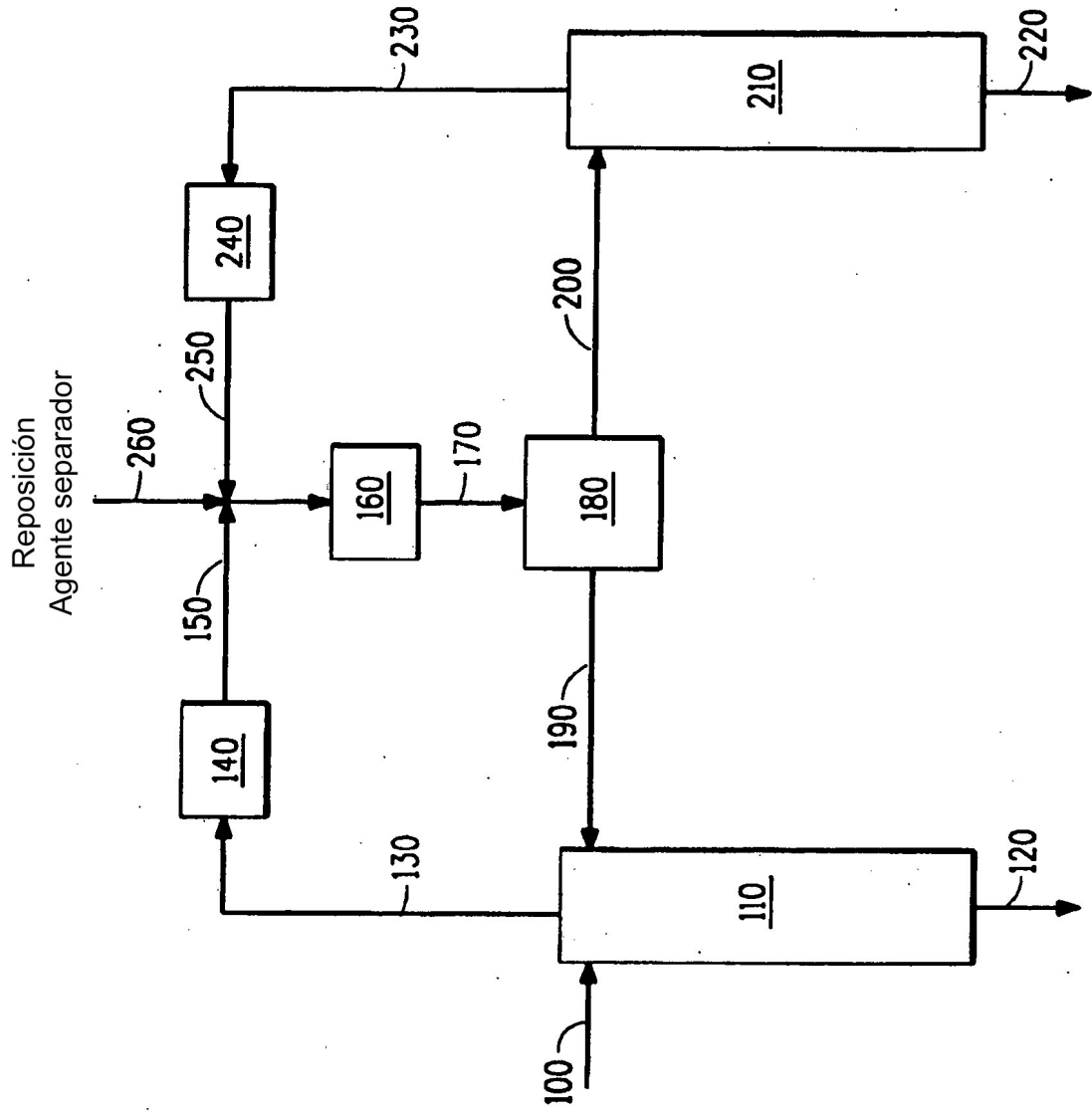


FIG. 2

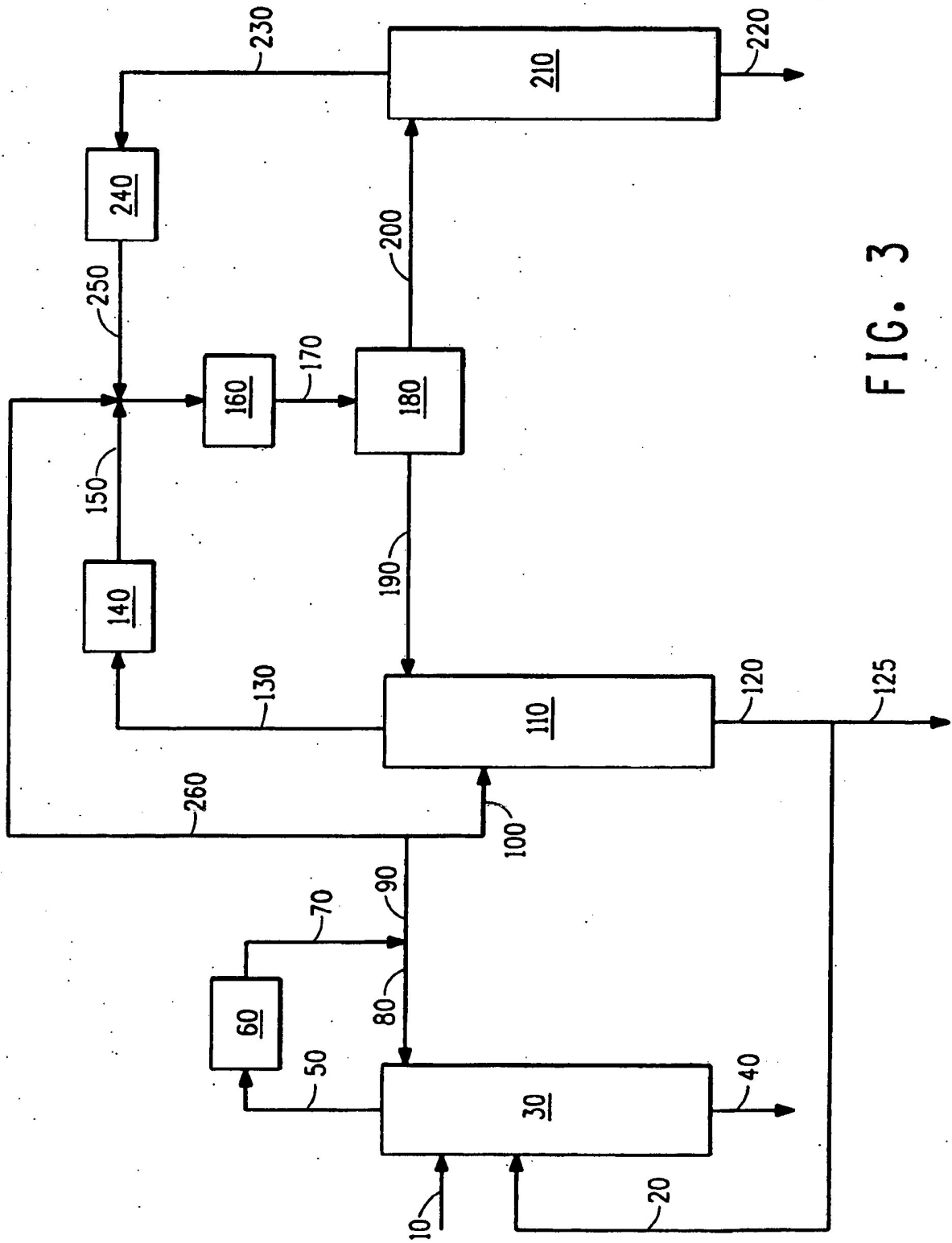


FIG. 3

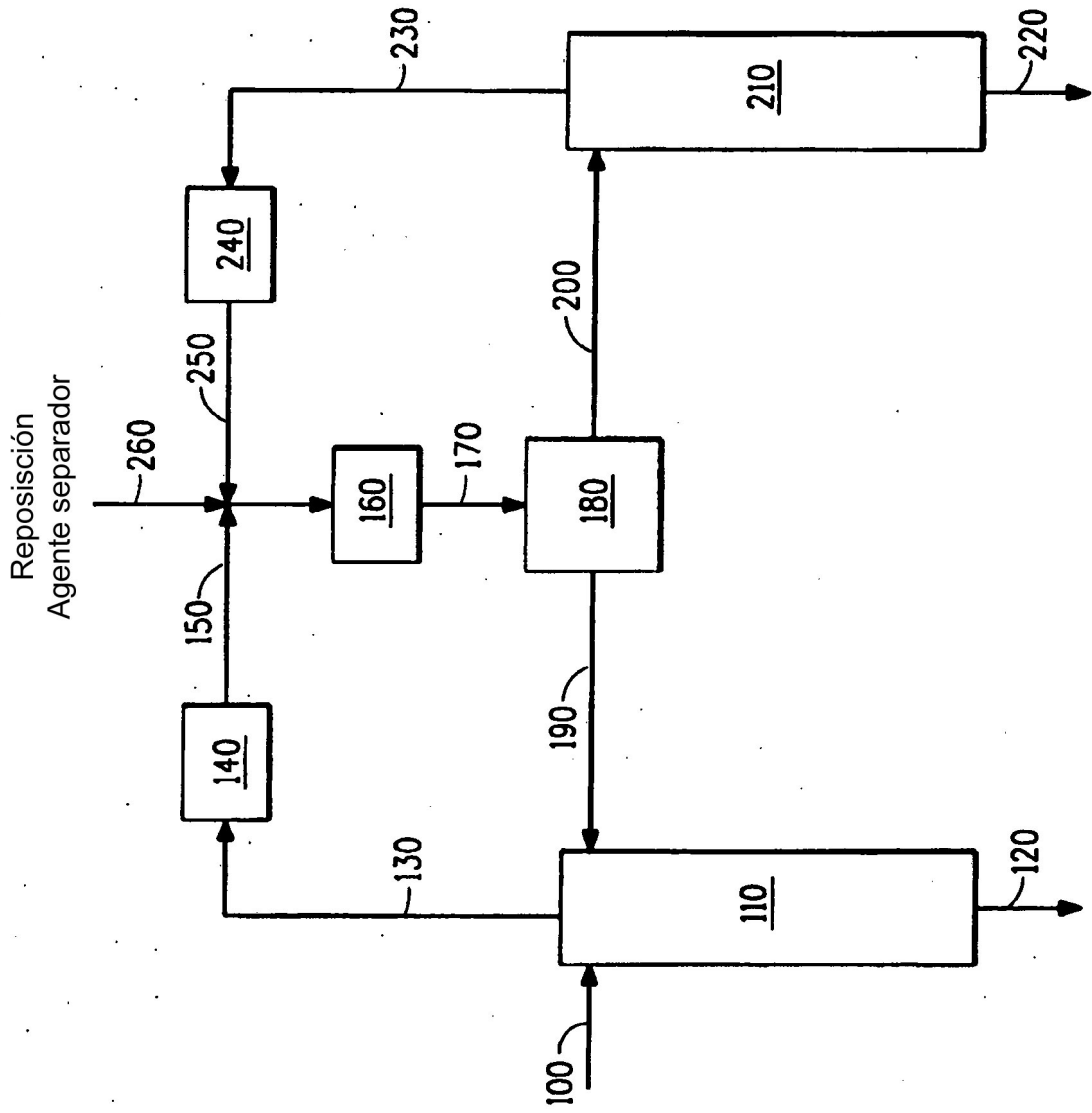


FIG. 4

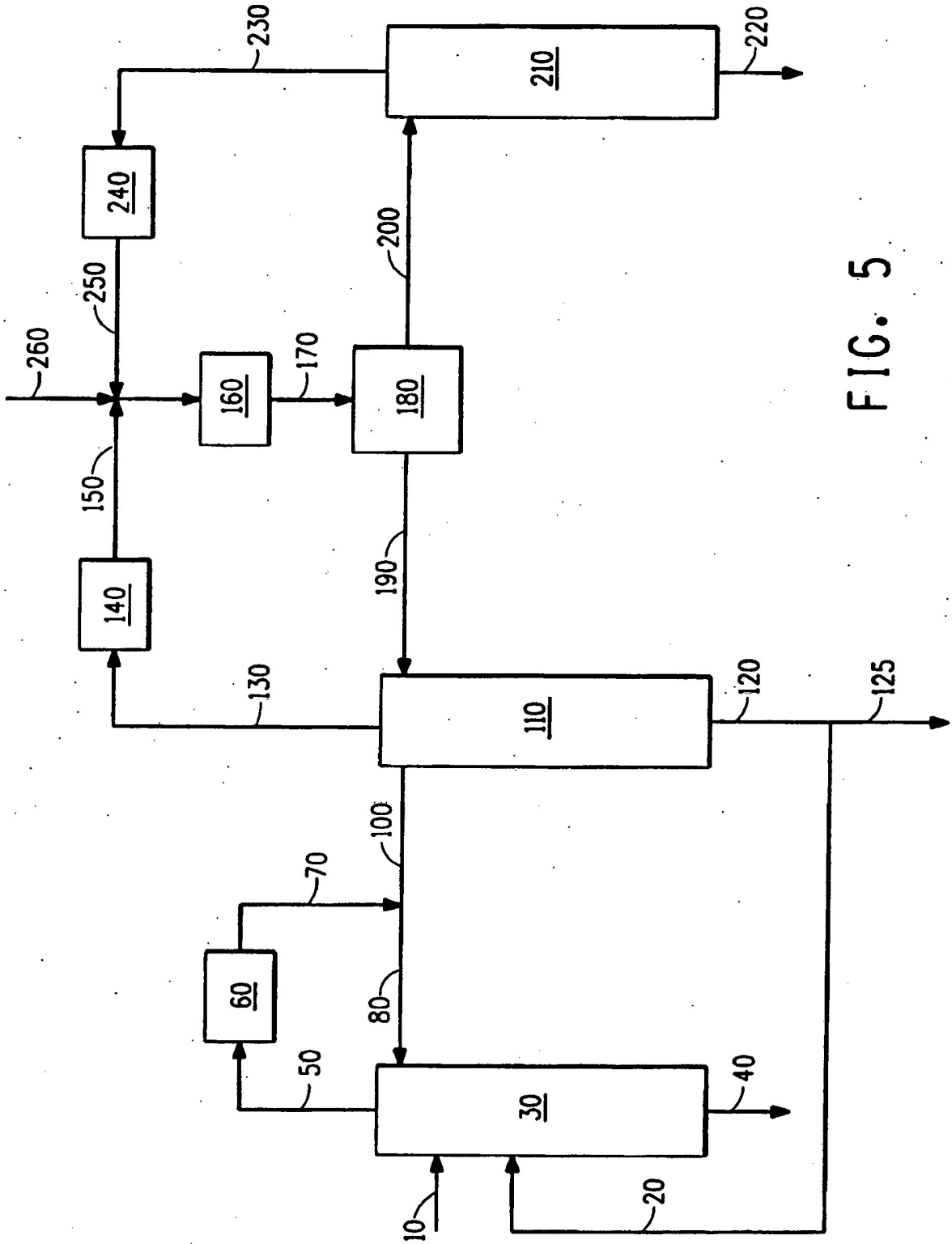


FIG. 5

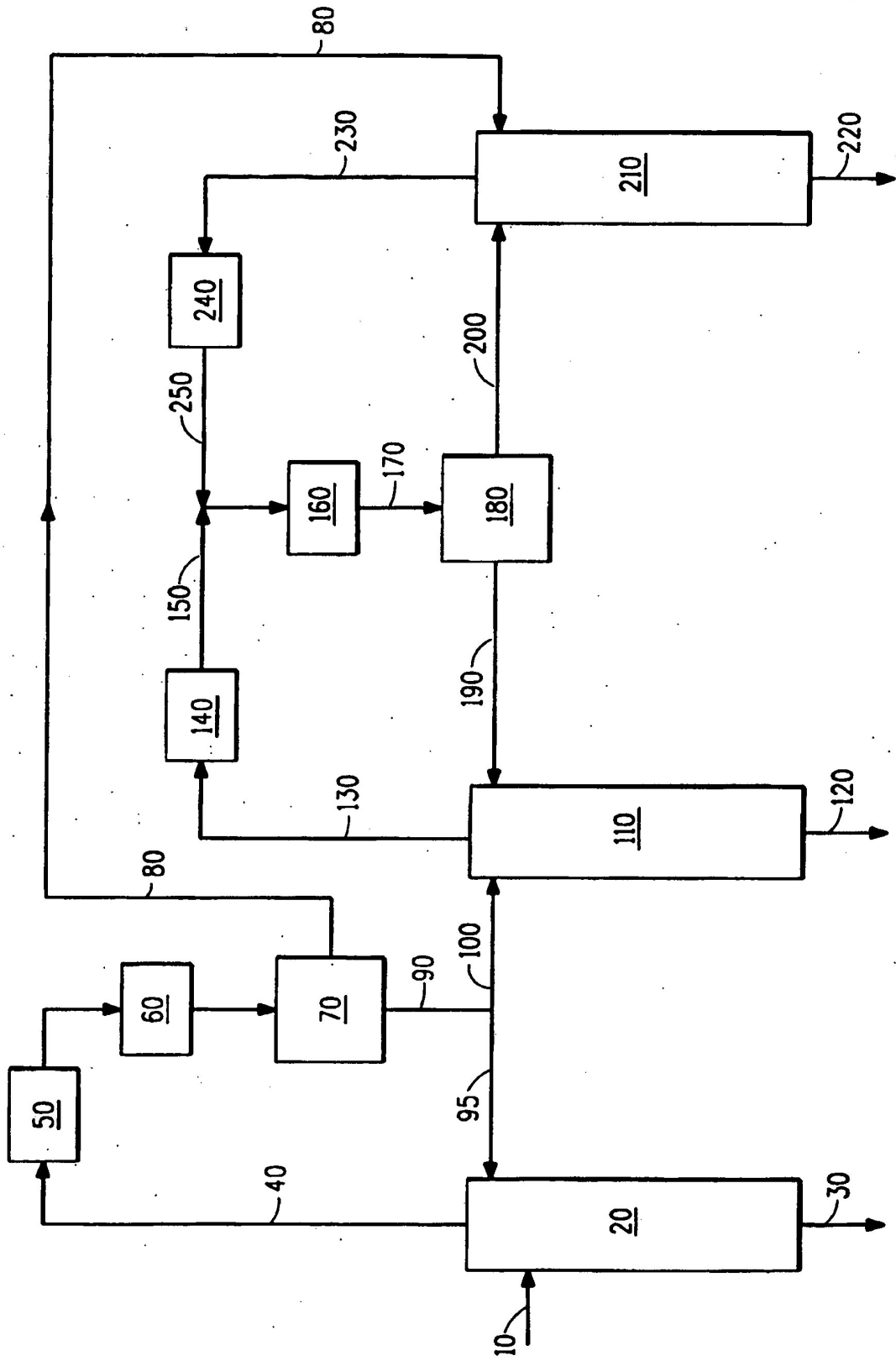


FIG. 6

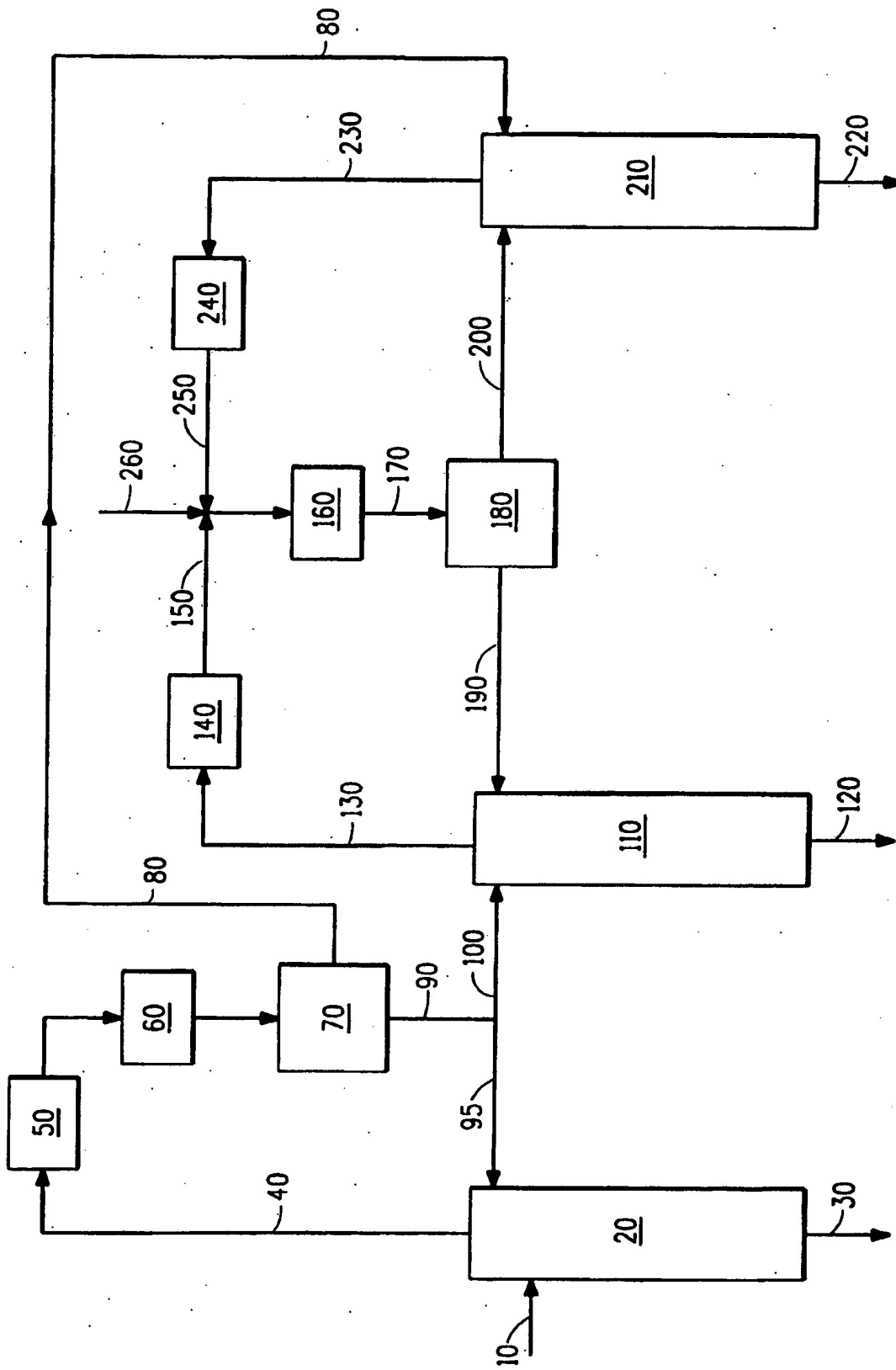


FIG. 7

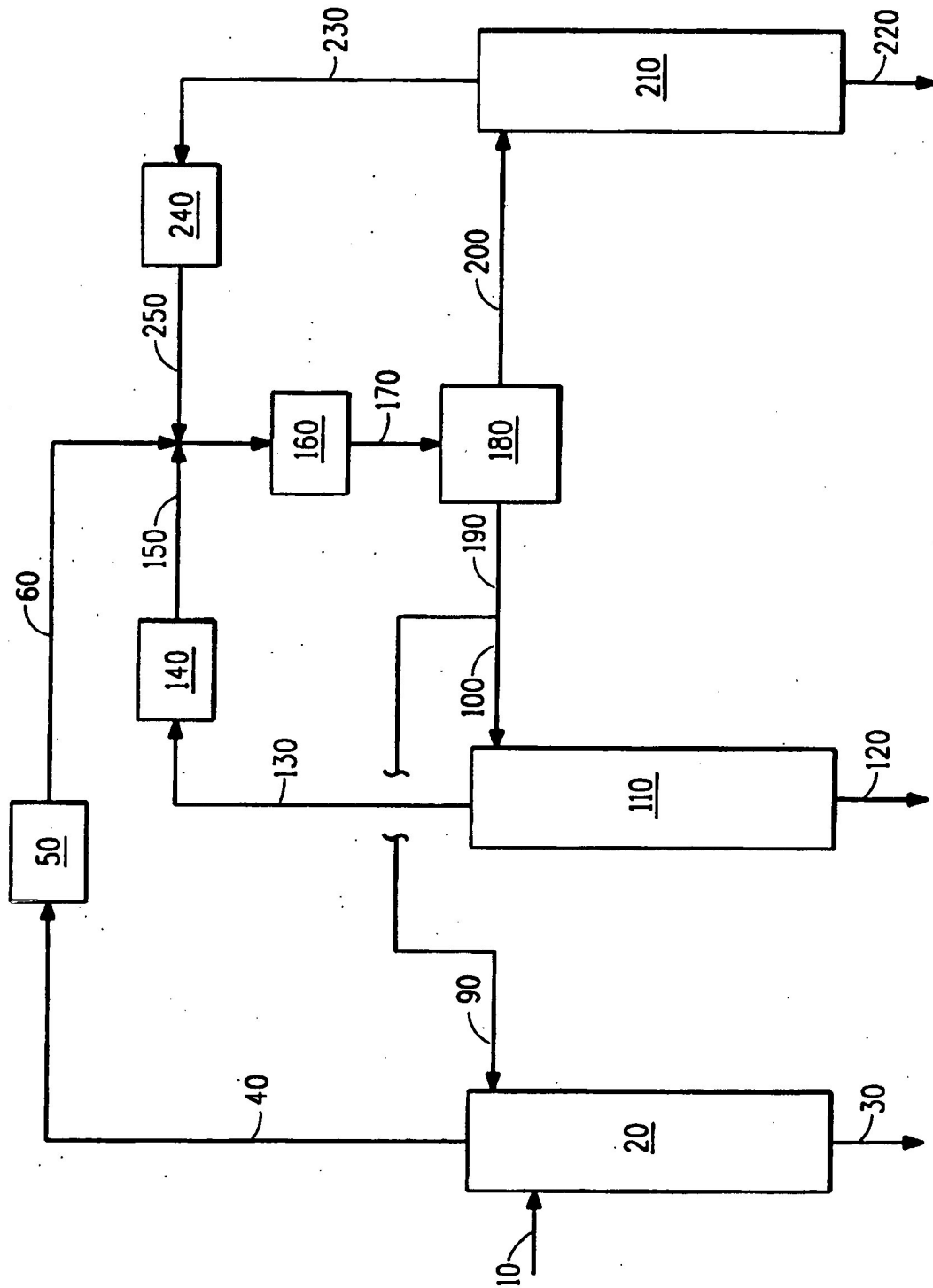


FIG. 8