

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 463 670**

51 Int. Cl.:

**C07C 17/383** (2006.01)

**C07C 17/386** (2006.01)

**C07C 21/18** (2006.01)

**C07C 17/38** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.02.2009 E 09713183 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.03.2014 EP 2247561**

54 Título: **Procesos para la separación de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno del fluoruro de hidrógeno por destilación azeotrópica**

30 Prioridad:

**21.02.2008 US 30359**

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

**28.05.2014**

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.**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 463 670 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

Procesos para la separación de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno del fluoruro de hidrógeno por destilación azeotrópica

**Información de los antecedentes**

Campo de la descripción

- 5 Esta descripción se refiere en general a procesos para separar HF de olefinas fluoradas. En particular, la descripción se refiere a procesos para separar HF de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno por destilación azeotrópica.

Descripción de la técnica relacionada

- 10 La fabricación química de olefinas fluoradas puede producir mezclas de las olefinas fluoradas deseadas y de fluoruro de hidrógeno (HF). La separación de las olefinas fluoradas y del HF no siempre es fácil de lograr. Los métodos existentes de destilación y decantación son a menudo muy ineficaces para la separación de estos compuestos. El lavado acuoso puede ser eficaz, pero requiere del uso de grandes cantidades de disoluciones de lavado y produce excesivo residuo, así como un producto húmedo que luego se debe secar. Por lo tanto, existe una necesidad de nuevos métodos de separación del HF de olefinas fluoradas.

**Resumen**

- 15 En una realización se proporciona un proceso para separar una mezcla que comprende HF y HFC-1234yf, comprendiendo dicho proceso: a) alimentar la composición que comprende HF y HFC-1234yf a una primera columna de destilación; b) eliminar una composición de azeótropo que comprende HF y HFC-1234yf como un primer destilado y, i) HF o ii) HFC-1234yf como una composición de cola de la primera columna; c) condensar el primer destilado para formar 2 fases líquidas, siendo i) una fase rica en HF y ii) una fase rica en HFC-1234yf; y d) reciclar una primera fase líquida enriquecida en el mismo compuesto que se elimina como la cola de la primera columna, siendo dicha primera fase líquida i) la fase rica en HF o ii) la fase rica en HFC-1234yf, devuelta a la primera columna de destilación.

- 25 En otra realización, se proporciona un proceso para separar HFC-1234yf de una mezcla que comprende fluoruro de hidrógeno y dicho HFC-1234yf, en donde dicho HFC-1234yf está presente en una concentración mayor que la concentración del azeótropo para el fluoruro de hidrógeno y dicho HFC-1234yf, comprendiendo dicho proceso a) alimentar dicha mezcla que comprende fluoruro de hidrógeno y dicho HFC-1234yf a una primera columna de destilación; b) eliminar una composición de azeótropo que comprende fluoruro de hidrógeno y HFC-1234yf como un primer destilado de la primera columna de destilación; c) recuperar HFC-1234yf esencialmente libre de fluoruro de hidrógeno de la parte inferior de la primera columna de destilación; d) condensar la composición de azeótropo para formar dos fases líquidas, siendo i) una fase rica en fluoruro de hidrógeno y ii) una fase rica en HFC-1234yf; y e) reciclar la fase rica en HFC-1234yf a la primera columna de destilación.

- 35 En otra realización, se proporciona un proceso para separar fluoruro de hidrógeno de una mezcla que comprende fluoruro de hidrógeno y HFC-1234yf, en donde el fluoruro de hidrógeno está presente en una concentración mayor que la concentración del azeótropo para el fluoruro de hidrógeno y dicho HFC-1234yf, comprendiendo dicho proceso a) alimentar dicha mezcla que comprende fluoruro de hidrógeno y HFC-1234yf a una primera columna de destilación; b) eliminar una composición de azeótropo o similar a la del azeótropo que comprende HFC-1234yf y HF como un destilado de la primera columna de destilación; c) recuperar fluoruro de hidrógeno esencialmente libre de HFC-1234yf de la parte inferior de la primera columna de destilación; d) condensar la composición de azeótropo para formar dos fases líquidas, siendo una fase rica en HFC-1234yf y una fase rica en fluoruro de hidrógeno; y e) reciclar la fase rica en HF a la primera columna de destilación.

- 40 En otra realización, se proporciona un proceso para la purificación de HFC-1234yf procedente de una mezcla que comprende HFC-1234yf y HF, en donde dicho HFC-1234yf está presente en dicha mezcla en una concentración mayor que la concentración del azeótropo para dicho HFC-1234yf y HF, comprendiendo dicho proceso a) añadir un agente adicional a la mezcla que comprende HFC-1234yf y HF formando de este modo una segunda mezcla; b) destilar dicha segunda mezcla en una primera etapa de destilación para formar una primera composición de destilado que comprende HF, HFC-1234yf, y agente adicional, y una primera composición de cola que comprende HFC-1234yf; 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 adicional; y d) opcionalmente reciclar la fase rica en agente adicional de nuevo a la primera etapa de destilación.

- 50 En otra realización se proporciona un proceso para la purificación de HF de una mezcla que comprende HFC-1234yf y HF, en donde HF está presente en una concentración mayor que la concentración del azeótropo para el HF y dicho HFC-1234yf, comprendiendo dicho proceso a) añadir un agente adicional a la mezcla que comprende HFC-1234yf y HF formando de este modo 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 adicional, y HFC-1234yf, 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 adicional y ii) una fase rica en HF, y d) opcionalmente reciclar la fase rica en HF de nuevo a la primera etapa de destilación.

5 En otra realización, se proporciona un proceso 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 proceso a) someter dicha mezcla a una primera etapa de destilación, en donde se alimenta HFC-1234yf adicional desde 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 libre de HF; c) condensar dicho segundo  
10 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 nuevo a la primera etapa de destilación.

15 En otra realización se proporciona un proceso para separar HF de una mezcla que comprende HFC-1234yf, HF, y al menos uno de HFC-245cb o HFC-245eb, comprendiendo dicho proceso a) añadir un agente adicional a la mezcla que comprende HFC-1234yf, HF, y al menos uno de HFC-245cb o HFC-245eb formando de este modo 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 adicional 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  
20 fases líquidas, siendo (i) una fase rica en agente adicional y (ii) una fase rica en HF; y d) reciclar la fase rica en agente adicional de nuevo a la primera etapa de destilación.

20 La descripción general anterior y la descripción detallada siguiente son sólo ejemplares y explicativas, y no son restrictivas de la invención, tal como se define en las reivindicaciones adjuntas.

#### Breve descripción de los dibujos

Las realizaciones se ilustran en las figuras que se acompañan para mejorar la comprensión de los conceptos tal como se presentan en la presente memoria.

25 La Figura 1 es una ilustración de una realización de una destilación azeotrópica para la separación de HF y HFC-1234yf sin agente adicional añadido.

La Figura 2 es una ilustración de una realización de una destilación azeotrópica para la separación de HF y HFC-1234yf con un agente adicional añadido.

30 La Figura 3 es una ilustración de una realización de un proceso para separar al menos uno de HFC-245eb o HFC-245cb de una mezcla que comprende HFC-1234yf, HF y dicho al menos uno de HFC-245eb o HFC-245cb a través de destilación azeotrópica en donde HFC-1234yf actúa como un agente adicional, seguido por un proceso en donde HFC-1234yf y HF se separan de una mezcla que comprende HFC-1234yf y HF, pero ahora sustancialmente libres de HFC-245eb y/o HFC-245cb, por destilación azeotrópica sin la adición de otro compuesto químico para que actúe como agente adicional.

35 La Figura 4 es una ilustración de una realización de un proceso para separar HFC-1234yf y al menos uno de HFC-245eb o HFC-245cb de una mezcla que comprende HFC-1234yf, HF y dicho al menos uno de HFC-245eb o HFC-245cb a través de destilación azeotrópica en donde se alimenta un agente adicional suplementario a la destilación.

40 La Figura 5 es una ilustración de una realización de un proceso para separar al menos uno de HFC-245eb o HFC-245cb de una mezcla que comprende HFC-1234yf, HF y dicho al menos uno de HFC-245eb o HFC-245cb a través de destilación azeotrópica en donde HFC-1234yf actúa como un agente adicional, seguido por un proceso en donde HFC-1234yf y HF se separan de una mezcla que comprende HFC-1234yf y HF, pero ahora sustancialmente libres de HFC-245eb y/o HFC-245cb, por destilación azeotrópica con un agente adicional añadido.

45 La Figura 6 ilustra otra realización del proceso mostrado en la Figura 3 en donde la mezcla de dos fases que sale del condensador de la primera columna se decanta y se separa en corrientes ricas en HFC-1234yf y ricas en HF que se alimentan a las columnas de HFC-1234yf y de HF, respectivamente.

La Figura 7 ilustra otra realización del proceso mostrado en la Figura 5 en donde la mezcla de dos fases que sale del condensador de la primera columna se decanta y se separa en corrientes ricas en HFC-1234yf y ricas en HF que se alimentan a las columnas de HFC-1234yf y de HF, respectivamente.

50 La Figura 8 ilustra otra realización del proceso mostrado en la Figura 6, en donde las tres columnas, 20, 110, y 220, comparten un decantador.

Los expertos en la materia apreciarán que los objetos en las figuras se ilustran por sencillez y claridad y no necesariamente se han dibujado a escala. Por ejemplo, las dimensiones de algunos de los objetos en las figuras pueden estar exageradas con relación a otros objetos para ayudar a mejorar la comprensión de las realizaciones.

## Descripción detallada

Muchos de los aspectos y realizaciones se han descrito anteriormente y son meramente ejemplares y no limitantes. Después de leer esta memoria descriptiva, los expertos en la técnica apreciarán que son posibles otros aspectos y realizaciones sin apartarse del alcance de la invención.

- 5 Otras características y ventajas de una cualquiera o más de las realizaciones serán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada, y a partir de las reivindicaciones.

### 1. Definiciones y aclaración de términos

Antes de abordar los detalles de las realizaciones que se describen a continuación, se definen o aclaran algunos términos.

- 10 Por composición de azeótropo o azeotrópica se entiende una mezcla de punto de ebullición constante de dos o más sustancias que hierve a composición constante y de este modo se comporta como una única sustancia. Las composiciones de punto de ebullición constante se caracterizan como azeotrópicas porque presentan un punto de ebullición mínimo o máximo, cuando se comparan 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 relación a la presión de vapor de los componentes puros en una célula PTx como una función de la composición a una temperatura constante. Para los azeótropos homogéneos, donde la fase de vapor está en equilibrio con una única fase líquida, las composiciones de las fases del vapor y del líquido son idénticas. Sin embargo, para los azeótropos heterogéneos, donde la fase de vapor está en equilibrio con dos fases líquidas, la totalidad de las tres fases en equilibrio pueden tener composiciones diferentes, pero constantes.

- 20 Como se usa en la presente memoria, el término "composición similar a la del azeótropo" (también conocida comúnmente como una "composición cercana a la azeotrópica") significa una mezcla líquida de punto de ebullición constante, o sustancialmente constante de dos o más sustancias que se comporta como una única sustancia. Una manera de caracterizar una composición similar a la del azeótropo es que la composición del vapor producido por la evaporación o destilación parcial del líquido no cambia sustancialmente a lo largo de la evaporación o destilación parcial. Del mismo modo, la composición de la fase o de las fases líquidas presentes no cambian sustancialmente durante la evaporación o destilación parcial. Es decir, la mezcla hierve/destila/refluye sin cambio sustancial en la composición. Esto contrasta con las composiciones no similares a las del azeótropo en las que la composición del líquido cambia en un grado sustancial durante la ebullición o evaporación. Otra manera de caracterizar una composición similar a la del azeótropo es que la presión de vapor en el punto de burbuja de la composición y la presión de vapor en el punto de rocío de la composición a una temperatura en particular son sustancialmente las mismas. En la presente memoria, se considera que una composición es similar a la del azeótropo si la diferencia entre la presión en el punto de rocío y la presión en el punto de burbuja es menor que o igual al 3 por ciento (basado en la presión en el punto de burbuja).

- 35 Por azeótropo de alto punto de ebullición se entiende una composición similar a la del azeótropo o azeotrópica que hierve a una temperatura más alta a cualquier presión dada que a uno cualquiera de los compuestos que la componen y que herviría por separado a esa presión. Alternativamente, por azeótropo de alto punto de ebullición se entiende cualquier composición similar a la del azeótropo o azeotrópica que tiene una presión de vapor inferior a cualquier temperatura dada que a una cualquiera de los compuestos que la comprenden y que tendría por separado a esa temperatura.

- 40 Por azeótropo de bajo punto de ebullición se entiende una composición similar a la del azeótropo o azeotrópica que hierve a una temperatura más baja a cualquier presión dada que uno cualquiera de los compuestos que la componen y que herviría por separado a esa presión. Alternativamente, por azeótropo de bajo punto de ebullición se entiende cualquier composición similar a la del azeótropo o azeotrópica que tiene una presión de vapor más alta a cualquier temperatura dada que la presión de vapor de uno cualquiera de los compuestos que comprenden el azeótropo y que tendría por separado a esa temperatura.

Es posible caracterizar una composición similar a la del azeótropo o azeotrópica como una mezcla de punto de ebullición sustancialmente constante que puede aparecer bajo muchas formas, dependiendo de las condiciones elegidas, por diferentes criterios:

- 50 \* La composición se puede definir como un azeótropo de dos compuestos debido a que el término "azeótropo" es a la vez definitivo y limitativo, y requiere de cantidades eficaces de esos dos o más compuestos para que esta composición única de materia pueda ser una composición de punto de ebullición constante.

- 55 \* Es bien conocido por los expertos en la técnica, que, a diferentes presiones, la composición de un azeótropo dado o la composición similar a la del azeótropo variará al menos en cierto grado, al igual que la temperatura del punto de ebullición. De este modo, una composición similar a la del azeótropo o azeotrópica de dos compuestos representa un tipo único de relación pero con una composición variable que depende de la temperatura y/o presión. De este modo, para definir azeótropos y composiciones similares a la del azeótropo, a menudo se usan rangos de composiciones en lugar de composiciones fijas.

\* Una composición de azeótropo o similar a la del azeótropo de dos compuestos se puede caracterizar definiendo las composiciones caracterizadas por un punto de ebullición a una presión dada, dando de este modo las características identificativas sin limitar indebidamente el alcance de la invención por una composición numérica específica, que está limitada por y es sólo precisada por el equipo analítico disponible.

- 5 Se reconoce en la técnica que el punto de ebullición y los porcentajes en peso (o en moles) de cada componente de la composición azeotrópica pueden cambiar cuando se deja que la composición líquida del azeótropo o la composición líquida similar a la del azeótropo hierva a diferentes presiones. De este modo, una composición similar a la del azeótropo o azeotrópica se puede definir en términos de la singular relación que existe entre los componentes o en términos de los porcentajes en peso (o en moles) exactos para cada componente de la  
10 composición caracterizada por un punto de ebullición fijo a una presión específica.

Como se usa en la presente memoria, el término "azeótropo" se entiende que se refiere a composiciones de azeótropo y/o composiciones similares a las del azeótropo.

- 15 Por agente adicional se entiende 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 adicional" y "agente para adición" se usan indistintamente y se han de interpretar como que tienen significados idénticos.

- 20 Mediante destilación azeotrópica se entiende un proceso en donde una columna de destilación se hace funcionar en condiciones para hacer que se formen una o más composiciones azeotrópicas o similares a las del azeótropo, y por lo tanto facilita la separación de los componentes de la mezcla. Las destilaciones azeotrópicas pueden ocurrir cuando se destilan sólo los componentes de la mezcla a separar, o cuando se añade un agente adicional que forma un azeótropo con uno o más de los componentes de la mezcla inicial. Los agentes adicionales que actúan de este modo, es decir, que forman un azeótropo con uno o más de los componentes de la mezcla a separar facilitando así la separación de los componentes mediante destilación, se denominan más comúnmente agentes azeotrópicos o agentes que forman azeótropos.

- 25 En las destilaciones convencionales o azeotrópicas, la corriente de cabeza o de destilado que sale de la columna se puede condensar usando condensadores de reflujo convencionales. Al menos una parte de esta corriente condensada se puede devolver a la parte superior de la columna como reflujo, y el resto se recupera como producto o para su procesamiento opcional. La relación del material condensado que se devuelve a la parte superior de la columna como reflujo al material eliminado como destilado se conoce comúnmente como la relación de reflujo. Los  
30 compuestos y el agente adicional que salen de la columna como corriente de destilado o corriente de cola de la destilación a continuación se pueden pasar a un separador o a una segunda columna de destilación para su separación usando destilación convencional, o se pueden separar por otros métodos, tales como decantación. Si se desea, el agente adicional a continuación se puede reciclar de nuevo a la primera columna de destilación para su reutilización.

- 35 Las condiciones específicas que se pueden usar para la práctica de la invención dependen de un número de parámetros, tales como el diámetro de la columna de destilación, los puntos de alimentación, el número de etapas de separación en la columna, entre otros. En una realización, la presión de funcionamiento del sistema de destilación puede variar de 34,5 kPa a 3,5 MPa (5 a 500 psia), en otra realización, de 138 kPa a 2,75 MPa (20 a 400 psia). Normalmente, el aumento de la relación de reflujo tiene como resultado una pureza aumentada de la corriente de destilado, pero en general la relación de reflujo varía entre 1/1 a 200/1. La temperatura del condensador, que se encuentra adyacente a la parte superior de la columna, es normalmente suficiente para condensar de forma sustancial y por completo al destilado que sale de la parte superior de la columna, o es la temperatura requerida para lograr la relación de reflujo deseada por condensación parcial.

- 45 Los problemas asociados con la destilación convencional se pueden resolver por un proceso de destilación usando un agente adicional. La dificultad en la aplicación de este método es que no existe una forma conocida, a parte de la experimentación, para predecir si cualquier compuesto será un eficaz agente adicional.

El fluoruro de hidrógeno (HF, anhidro) es un producto químico comercialmente disponible o se puede producir por métodos conocidos en la técnica.

- 50 El 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFC-1234yf,  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ ) se puede preparar por métodos conocidos, tales como la deshidrofluoración del 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (HFC-245cb,  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ ) o del 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (HFC-245eb,  $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ ). El HFC-245cb se puede preparar por procesos descritos en la técnica tales como, por ejemplo, en la Patente de los EE.UU. de Número US 6.184.426. El HFC-245eb se puede preparar por los procesos descritos en la técnica tales como, por ejemplo, en la Patente de los EE.UU. de Número US. 5.396.000.

- 55 La Patente de los EE.UU. de Número de Publicación 2007-0.100.175 A1 describe las composiciones de azeótropo y similares a las del azeótropo (también conocidas como cercanas a las del azeótropo) para HFC-1234yf y HF. Estas composiciones de azeótropo y similares a las del azeótropo se pueden ser usar en procesos para separar HFC-1234yf de una mezcla que comprende HF y HFC-1234yf. Además, las composiciones azeotrópicas como las

descritas en la presente memoria 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.

5 El término "agente adicional" se usa en la presente memoria para describir cualquier compuesto que sería eficaz en la separación de olefinas fluoradas de mezclas que comprenden HF y olefina fluorada en un proceso de destilación azeotrópica. Se incluyen como agentes adicionales útiles aquellos compuestos que forman azeótropos con uno o más de los componentes de una mezcla, que incluye olefinas fluoradas, HF, y posibles hidrofluorocarburos para los que el punto de ebullición de al menos uno de tales azeótropos es menor que el punto de ebullición del azeótropo de olefina fluorada/HF.

10 Los agentes adicionales se pueden seleccionar entre el grupo que consiste en hidrocarburos, clorocarburos, clorofluorocarburos, hidrocloreofluorocarburos, hidrofluorocarburos, perfluorocarburos, fluoroéteres, HFPO, SF<sub>6</sub>, cloro, hexafluoroacetona, y mezclas de los mismos.

15 Los agentes adicionales del tipo hidrocarburos comprenden compuestos que contienen de 1 a 5 átomos de carbono e hidrógeno. Los agentes adicionales del tipo hidrocarburos pueden ser compuestos lineales, ramificados, cíclicos, saturados o insaturados. Agentes adicionales del tipo hidrocarburos representativos incluyen pero no se limitan a metano, etano, etileno, acetileno, vinilacetileno, n-propano, propileno, propino, ciclopropano, ciclopropano, propadieno, n-butano, isobutano, 1-buteno, isobuteno, 1,3-butadieno, 2,2-dimetil-propano, cis-2-buteno, trans-2-buteno, 1-butino, n-pentano, isopentano, neopentano, ciclopentano, 1-penteno, 2-penteno, y mezclas de los mismos.

Los agentes adicionales del tipo clorocarburos comprenden compuestos que contienen carbono, cloro y opcionalmente hidrógeno, que incluyen, pero no limitan a cloruro de metileno (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), y cloruro de metilo (CH<sub>3</sub>Cl).

20 Los agentes adicionales del tipo clorofluorocarburos (CFC) comprenden compuestos con carbono, cloro y flúor. CFCs 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), 1,1,2-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-pentafluoropropano (CFC-1215xc), y mezclas de los mismos.

25 Los agentes adicionales del tipo hidrocloreofluorocarburos (HCFC) comprenden compuestos con carbono, cloro, flúor e hidrógeno. HCFCs 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.

Los agentes adicionales del tipo hidrofluorocarburos (HFC) comprenden compuestos que contienen carbono, hidrógeno y flúor. HFCs representativos incluyen pero no se limitan a 1,1,2-trifluoroetileno (HFC-1123), 1,1-difluoroetileno (HFC-1132a), 2,3,3,3-tetrafluoropropano (HFC-1234yf), y mezclas de los mismos.

35 Los agentes adicionales del tipo perfluorocarburos (PFC) comprenden compuestos sólo con carbono y flúor. PFCs 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.

40 Los agentes adicionales del tipo fluoroéter comprenden compuestos con carbono, flúor, opcionalmente hidrógeno y al menos un oxígeno de grupo éter. Fluoroéteres representativos incluyen pero no se limitan a trifluorometil-difluorometil-éter (CF<sub>3</sub>OCHF<sub>2</sub>, HFOC-125E), 1,1-difluorodimetil-éter, tetrafluorodimetil-éter (HFOC-134E), difluorometil-metil-éter (CHF<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, HFOC-152aE), pentafluoroetil-metil-éter, y mezclas de los mismos.

45 Otros compuestos varios que pueden ser útiles como agentes adicionales incluyen HFPO, cloro (Cl<sub>2</sub>), hexafluoroacetona, PMVE (perfluorometil-vinil-éter), PEVE (perfluoroetil-vinil-éter), y mezclas de los mismos.

Agentes adicionales como los descritos anteriormente están disponibles comercialmente o se pueden producir por métodos conocidos en la técnica.

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

55 El equipo de proceso para todos los procesos descritos en la presente memoria y las líneas de alimentación asociadas, las líneas de efluentes y las unidades asociadas se pueden construir con materiales resistentes al fluoruro de hidrógeno. Los materiales típicos de construcción, bien conocidos en la técnica, incluyen aceros

inoxidables, en particular del tipo austenítico, y las bien conocidas aleaciones ricas en níquel, tales como las aleaciones Monel<sup>®</sup> de níquel-cobre, las aleaciones Hastelloy<sup>®</sup> a base de níquel, y las aleaciones Inconel<sup>®</sup> de níquel-cromo.

5 Como se usa en la presente memoria, los términos "comprende", "que comprende", "incluye", "que incluye", "tiene", "que tiene" o cualquier otra variación de los mismos, se pretende que cubran una inclusión no exclusiva. Por ejemplo, un proceso, método, artículo, o aparato que comprende una lista de elementos no se limita necesariamente sólo a esos elementos, sino que puede incluir otros elementos no enumerados expresamente o inherentes a tal proceso, método, artículo, o aparato. Además, a menos que se indique expresamente lo contrario, "o" se refiere a un o inclusivo y no a un o exclusivo. Por ejemplo, una condición A o B se satisface por cualquiera de los siguientes casos: A es verdadero (o está presente) y B es falso (o no está presente), A es falso (o no está presente) y B es verdadero (o está presente), y A y B son verdaderos (o están presentes).

10 También, el uso de "un" o "uno" se emplea para describir elementos y componentes descritos en la presente memoria. Esto se hace meramente por conveniencia y para dar un sentido general del alcance de la invención. Esta descripción se debería leer para incluir uno o al menos uno, y el singular incluye también al plural a menos que sea obvio que se entiende lo contrario.

15 A menos que se defina lo contrario, todos los términos técnicos y científicos usados en la presente memoria tienen el mismo significado que se entiende comúnmente por un experto en la técnica a la 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 prueba de las realizaciones de la presente invención, a continuación se describen los métodos y materiales adecuados. Todas las publicaciones, solicitudes de patente, patentes, y otras referencias mencionadas en la presente memoria se incorporan por referencia en su totalidad, a menos que se cite un pasaje en particular. En caso de conflicto, prevalecerá la presente memoria, incluyendo las definiciones. Además, los materiales, métodos, y ejemplos son sólo ilustrativos.

## 2. Proceso de separación - Destilación azeotrópica sin agente adicional

25 Se ha descubierto que algunas olefinas fluoradas forman composiciones de azeótropo con HF. Generalmente, la composición de azeótropo de olefina fluorada/HF hervirá a una temperatura más baja que cualquiera de los compuestos puros correspondientes. Varios ejemplos de tales azeótropos de olefina fluorada/HF se describen en las Patentes de los Estados Unidos de Números de Publicación 2007-0.100.173 A1, 2007-0.100.174 A1, 2007-0.099.811 A1, 2007-0.100.175 A1, 2007-0.100.176 A1, y 2006-0.116.538 A1.

30 Se ha determinado de forma inesperada que en unos pocos casos de composiciones de azeótropo que comprenden olefinas fluoradas y HF se pueden formar dos fases líquidas cuando se condensan y/o enfrían. Para el HFC-1234yf, las dos fases comprenden una fase rica en HFC-1234yf y una fase rica en HF. Este comportamiento de fases permite esquemas únicos de separación que usan una separación líquido-líquido (tal como la decantación) de las dos fases que no son posibles con muchos hidrofluorocarburos saturados, que en general no se separan en fases de la misma manera.

35 En una realización, la presente descripción proporciona un proceso para separar una mezcla que comprende HF y HFC-1234yf, comprendiendo dicho proceso a) alimentar la composición que comprende HF y HFC-1234yf a una primera columna de destilación; b) eliminar una composición de azeótropo que comprende HF y HFC-1234yf como un primer destilado y, i) HF o ii) HFC-1234yf como una composición de cola de la primera columna; c) condensar el primer destilado para formar dos fases líquidas, siendo i) una fase rica en HF y ii) una fase rica en HFC-1234yf; y d) reciclar una primera fase líquida enriquecida en el mismo compuesto que se elimina como la cola de la primera columna, siendo dicha primera fase líquida i) la fase rica en HF o ii) la fase rica en HFC-1234yf-rica, de vuelta a la primera columna de destilación.

40 Adicionalmente, en otra realización, el proceso como se describe en el párrafo anterior puede comprender, además, alimentar una segunda fase líquida no reciclada en la etapa (d), siendo la segunda fase líquida i) la fase rica en HF o ii) la fase rica en HFC-1234yf-HCH, a una segunda zona de destilación, y recuperar el compuesto no recuperado en la etapa (b) como la composición de cola de la primera columna como la composición de cola de la segunda columna.

45 En otra realización, se proporciona un proceso para separar HFC-1234yf de una mezcla que comprende fluoruro de hidrógeno y dicho HFC-1234yf, en donde dicho HFC-1234yf está presente en una concentración mayor que la concentración del azeótropo para el fluoruro de hidrógeno y dicho HFC-1234yf, comprendiendo dicho proceso: a) alimentar dicha mezcla que comprende fluoruro de hidrógeno y dicho HFC-1234yf a una primera columna de destilación; b) eliminar una composición de azeótropo que comprende fluoruro de hidrógeno y HFC-1234yf como un primer destilado procedente de la primera columna de destilación; c) recuperar HFC-1234yf esencialmente libre 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 HFC-1234yf; y e) reciclar la fase rica en HFC-1234yf a la primera columna de destilación.

55 En otra realización, el proceso 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 libre de HFC-1234yf de la parte inferior de la segunda columna de destilación.

En otra realización, el segundo destilado que comprende HF y HFC-1234yf se puede reciclar a las dos fases líquidas.

5 En una realización, en donde la composición que comprende HF y HFC-1234yf tiene una concentración de HFC-1234yf que es mayor que la concentración del azeótropo para HFC-1234yf y HF, la primera columna de destilación elimina el exceso de HFC-1234yf de la parte inferior de la columna y la composición del azeótropo sale de la parte superior de la columna como el destilado. En otra realización, la composición del azeótropo que comprende HF y HFC-1234yf se puede condensar y enfriar formando de este modo dos fases líquidas, una fase rica en HF y una fase  
10 rica en HFC-1234yf.

En una realización, la fase rica en HFC-1234yf se recicla de nuevo 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 del azeótropo para HF/HFC-1234yf, el exceso de HF se eliminará del fondo de la segunda columna de destilación.

15 Haciendo referencia ahora a la Figura 1, se ilustra una realización de este proceso. Una composición que comprende HF y HFC-1234yf se alimenta a una primera columna 110 a través de la corriente 100. Esta primera columna se hace funcionar en condiciones apropiadas para acercarse al azeótropo de HF/HFC-1234yf de bajo punto de ebullición. Debido a que el HFC-1234yf se alimenta a esta primera columna en exceso con respecto a la cantidad necesaria para formar el azeótropo con el HF, el HFC-1234yf se recupera como la cola de la columna a través de la corriente 120, mientras que una composición cercana al azeótropo del HF/HFC-1234yf se recupera como destilado  
20 través de la corriente 130. La corriente 130 se condensa en 140, se mezcla con una composición cercana a la azeotrópica reciclada procedente de una segunda columna 210 a través de la corriente 250, y la corriente combinada se sub-enfría en el enfriador 160, y se envía al decantador 180 donde la corriente combinada 170 se separa en una corriente 190 rica en HFC-1234yf y en una corriente 200 rica en HF. La corriente 190 se recicla a la primera columna como reflujo. La corriente 200 se alimenta a la etapa de la parte superior de la segunda columna de destilación 210, que funciona bajo condiciones para acercarse al azeótropo de HF/HFC-1234yf. Debido a que el HF se alimenta a esta segunda columna en exceso con respecto a la cantidad necesaria para formar el azeótropo de HF/HFC-1234yf de bajo punto de ebullición, el HF se recupera como la cola de la columna a través de la corriente  
25 220, mientras se recupera una composición cercana a la del azeótropo de HF/HFC-1234yf como destilado a través de la corriente 230. La corriente 230 se condensa en 240, se mezcla con la composición cercana a la azeotrópica procedente de la primera columna a través de la corriente 150 y se alimenta al enfriador 160, y a continuación al decantador 180.

En otra realización, se proporciona un proceso para separar fluoruro de hidrógeno de una mezcla que comprende fluoruro de hidrógeno y HFC-1234yf, en donde el fluoruro de hidrógeno está presente en una concentración mayor que la concentración del azeótropo para el fluoruro de hidrógeno y dicho HFC-1234yf, comprendiendo dicho  
35 proceso: a) alimentar dicha mezcla que comprende fluoruro de hidrógeno y HFC-1234yf a una primera columna de destilación; b) eliminar una composición de azeótropo que comprende HFC-1234yf y HF como un primer destilado procedente de la primera columna de destilación; c) recuperar fluoruro de hidrógeno esencialmente libre de HFC-1234yf procedente de la parte inferior de la primera columna de destilación; d) condensar el primer destilado para formar dos fases líquidas, siendo una fase rica en HFC-1234yf-HCH y una fase rica en fluoruro de hidrógeno; y e) reciclar la fase rica en HF a la primera columna de destilación.

En otra realización, el proceso puede comprender además: a) alimentar la fase rica en HFC-1234yf a una segunda columna de destilación; y b) recuperar el HFC-1234yf esencialmente libre de fluoruro de hidrógeno de la parte inferior de la segunda columna de destilación.

45 En otra realización, el proceso puede comprender además: reciclar la fase rica en fluoruro de hidrógeno a la primera columna de destilación.

En otra realización, la composición que comprende HF y HFC-1234yf tiene una mayor concentración de HF que la composición del azeótropo de HF y HFC-1234yf. El exceso de HF se puede eliminar de la parte inferior de la primera columna de destilación y la composición de azeótropo sale como el destilado. En otra realización, la composición del azeótropo que comprende HF y HFC-1234yf se puede condensar y enfriar formando de este modo dos fases líquidas, una fase rica en HF y una fase rica en HFC-1234yf. Para esta realización, la fase rica en HF se recicla de nuevo a la primera columna de destilación y la fase rica en HFC-1234yf se alimenta a una segunda columna de destilación. Como la fase rica en HFC-1234yf puede tener HFC-1234yf en exceso con respecto a la composición del azeótropo para HF/HFC-1234yf, el exceso de HFC-1234yf se puede eliminar de la parte inferior de la segunda  
50 columna de destilación como HFC-1234yf esencialmente libre de HF.

Haciendo referencia de nuevo a la Figura 1, una composición que comprende HF y HFC-1234yf se alimenta a una primera columna 110 a través de la corriente 100. Esta primera columna se hace funcionar bajo condiciones apropiadas para acercarse al azeótropo de HF/HFC-1234yf de bajo punto de ebullición. Debido a que el HF se

5 alimenta a esta primera columna en exceso con respecto a la cantidad necesaria para formar el azeótropo con el HFC-1234yf, el HF se recupera como la cola de la columna a través de la corriente 120, mientras que una composición cercana a la del azeótropo de HF/HFC-1234yf se recupera como destilado a través de la corriente 130. La corriente 130 se condensa en 140, se mezcla con una composición cercana a la azeotrópica reciclada  
 10 procedente de una segunda columna a través de la corriente 250 y la corriente combinada se sub-enfría en el enfriador 160 y se envía al decantador 180 donde la corriente combinada 170 se separa en una corriente 190 rica en HF 190 y una corriente 200 rica en HFC-1234yf. La corriente 190 se recicla a la primera columna como reflujo. La corriente 200 se alimenta a la etapa de la parte superior de la segunda columna de destilación 210, que funciona bajo condiciones para acercarse a la del azeótropo de HF/HFC-1234yf. Debido a que el HFC-1234yf se está  
 15 alimentado a esta segunda columna en exceso con respecto a la cantidad necesaria para formar el azeótropo de HF/HFC-1234yf de bajo punto de ebullición, el HFC-1234yf se recupera como la cola de la columna a través de la corriente 220, mientras se recupera una composición próxima a la del azeótropo HF/HFC-1234yf como destilado a través de la corriente 230. La corriente 230 se condensa en 240, se mezcla con la composición casi azeotrópica procedente de la primera columna a través de la corriente 150 y se alimenta al enfriador 160, y a continuación al decantador 180.

En una realización, las condiciones de funcionamiento para la primera y segunda columna de destilación dependerán del HFC-1234yf a purificar y de las cantidades relativas de HF y de HFC-1234yf en la composición a separar.

20 En una realización, la primera y segunda columna de destilación pueden funcionar a desde 101 kPa (14,7 psia) a 2.068 kPa (300 psia), con una temperatura en la parte superior de desde -50°C a 200°C y una temperatura en la parte inferior de -30°C a 220°C. En otra realización, la presión variará de 345 kPa (50 psia) a 1.724 kPa (250 psia), con una temperatura en la parte superior de desde -25°C a 100°C y una temperatura de la parte inferior de 0°C a 150°C.

### 3. Proceso de separación - Destilación azeotrópica con un agente adicional

25 La destilación azeotrópica para separar HFC-1234yf de mezclas de HF y HFC-1234yf puede, en otra realización, llevarse a cabo usando un compuesto de agente adicional. Para el proceso que incluye un agente adicional, la composición del azeótropo no necesita separación de fases bajo condensación y enfriamiento tal como se describe anteriormente.

30 En una realización, el agente adicional sirve para proporcionar una separación mejorada de fases líquido-líquido para un sistema en donde la separación por otro modo no sería eficaz.

35 En una realización, el HFC-1234yf está presente en la mezcla HF/HFC-1234yf en una concentración mayor que la concentración del azeótropo para dichos HFC-1234yf y HF. De este modo, en una realización se proporciona un proceso para la purificación del HFC-1234yf de una mezcla que comprende HFC-1234yf y HF, en donde dicho HFC-1234yf está presente en dicha mezcla en una concentración mayor que la concentración del azeótropo para dichos HFC-1234yf y HF, comprendiendo dicho proceso:

- a. añadir un agente adicional a la mezcla que comprende HFC-1234yf y HF, formando de este modo una segunda mezcla;
- b. destilar dicha segunda mezcla en una primera etapa de destilación para formar una primera composición de destilado que comprende HF, HFC-1234yf, y agente adicional, y una primera composición de cola que comprende HFC-1234yf esencialmente libre de HF y agente adicional;
- 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 adicional; y
- d. opcionalmente reciclar la fase rica en agente adicional de nuevo a la primera etapa de destilación. En otra  
 45 realización, el proceso comprende además alimentar la fase rica en HF a una segunda etapa de destilación y formar una segunda composición de destilado que comprende agente adicional, HFC-1234yf y HF y una composición de cola que comprende HF esencialmente libre de HFC-1234yf y agente adicional. En otra realización, el proceso puede comprender además reciclar dicha segunda composición de destilado de nuevo a las dos fases líquidas.

50 El proceso para separar HFC-1234yf de una primera composición que comprende HF y HFC-1234yf comprende poner en contacto dicha primera composición con un agente adicional para formar una segunda composición. La puesta en contacto puede ocurrir en una primera columna de destilación, o la segunda composición se puede formar por mezcla de los componentes antes de la alimentación a una columna de destilación en una etapa de pre-mezcla.

55 La relación en peso del HF y HFC-1234yf en la primera composición dependerá de los medios de producción de 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; el HFC-1234yf 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 el HFC-1234yf puede ser de aproximadamente 95 por ciento en peso a aproximadamente 50 por ciento en peso.

5 En otra realización adicional, la composición que comprende HF y HFC-1234yf se puede producir en un reactor de deshidrofluoración resultando una relación molar de HF a HFC-1234yf de 50/50.

En una realización, las composiciones que comprenden HF y HFC-1234yf se pueden preparar por cualquier método conveniente para combinar las cantidades deseadas de los componentes individuales. Un método preferido es pesar las cantidades deseadas de los componentes y, posteriormente, combinar los componentes en un recipiente apropiado. Si se desea, se puede usar agitación.

10 Alternativamente, las composiciones que comprenden HF y HFC-1234yf se pueden preparar alimentando el efluente procedente de un reactor, incluyendo a un reactor de deshidrofluoración que contiene HF y HFC-1234yf, a la primera columna de destilación. El agente adicional se puede añadir a un punto de alimentación separado de tal manera que la segunda composición se forme directamente en la columna de destilación. Alternativamente, el agente adicional se puede mezclar con la primera composición que comprende HF y HFC-1234yf formando de este modo la segunda  
15 composición antes de la columna de destilación en una etapa de pre-mezcla.

En una realización del proceso de separación, una composición que comprende HFC-1234yf y HF se alimenta directamente a una primera columna de destilación. En otra realización, el HFC-1234yf y HF se pueden pre-mezclar con un agente adicional antes de la columna de destilación. La etapa de pre-mezclado se puede producir en un enfriador (160 en la Figura 2). A continuación, la mezcla enfriada se alimenta a un decantador (180 en la Figura 2)  
20 antes de la alimentación a la columna de destilación.

En una realización, la primera composición de destilado comprende un azeótropo de bajo punto de ebullición de HF y agente adicional que contiene opcionalmente pequeñas cantidades de HFC-1234yf. Además, en otra realización, el HFC-1234yf esencialmente libre de HF y opcionalmente cantidades menores de agente adicional se pueden recuperar de la parte inferior de la primera columna de destilación.

25 Las variables de funcionamiento para la primera columna de destilación dependerán en gran medida del agente adicional que se use en el proceso de separación. En general la primera columna de destilación puede funcionar a presiones de aproximadamente 101 kPa (14,7 psia) a aproximadamente 3.448 kPa (500 psia) con una temperatura de la parte superior de desde aproximadamente -50°C a aproximadamente 100°C y una temperatura de la parte inferior de desde aproximadamente -30°C a aproximadamente 200°C. En otra realización, la primera columna de  
30 destilación funcionará a presiones de aproximadamente 690 kPa (100 psia) a aproximadamente 2.758 kPa (400 psia) con una temperatura en la parte superior de desde aproximadamente -50°C a aproximadamente 50°C y una temperatura de la parte inferior de aproximadamente 10°C a aproximadamente 150°C.

Se calculó sorprendentemente que en algunos pocos casos, los azeótropos de HF y los compuestos usados como agentes adicionales se separarán en fracciones líquidas ricas en HF y ricas en agente adicional por condensación y enfriamiento. En una realización, la primera composición de destilado se puede alimentar a una zona de separación de líquidos (por ejemplo un decantador). La primera composición de destilado que comprende un azeótropo de HF y de agente adicional se puede separar en fases formando dos fases líquidas, una es rica en HF y la otra es rica en agente adicional. La fase de menor densidad se puede recuperar de la parte superior de la zona de separación de líquidos y la fase de mayor densidad se puede recuperar de la parte inferior de la zona de separación de líquidos. La  
40 fase rica en agente adicional (ya sea la de mayor o la de menor densidad) se puede alimentar de nuevo 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 una parte de nuevo a la primera columna de destilación (con el fin de proporcionar más flujo y permitir que la primera columna de destilación funcione correctamente) y el resto se puede alimentar a la segunda columna de destilación. La segunda columna de  
45 destilación permite la recuperación del HF esencialmente libre de HFC-1234yf y del agente adicional como una composición de cola. La composición de la parte superior que comprende HFC-1234yf, HF y agente adicional se puede reciclar a la zona de separación de líquidos, se puede usar de alguna otra manera, o se puede deshacer de la misma. Las variables de funcionamiento para la segunda columna de destilación dependerán en gran medida del agente adicional que se use en el proceso de separación. En general la segunda columna de destilación puede  
50 funcionar a presiones de aproximadamente 101 kPa (14,7 psia) a aproximadamente 3.448 kPa (500 psia) con una temperatura de la parte superior de desde aproximadamente -50°C a aproximadamente 100°C y una temperatura de la parte inferior de desde aproximadamente -30°C a aproximadamente 200°C. En otra realización, la primera columna de destilación funcionará a presiones de aproximadamente 690 kPa (100 psia) a aproximadamente 2.758 kPa (400 psia) con una temperatura de la parte superior de desde aproximadamente -25°C a aproximadamente  
55 50°C y una temperatura de la parte inferior de aproximadamente cero °C a aproximadamente 150°C.

Haciendo referencia ahora a la Figura 2, una composición que comprende HF y HFC-1234yf se alimenta a una primera columna de destilación 110 a través de la corriente 100. Una composición rica en agente adicional también se alimenta a la etapa de la parte superior de la columna 110 a través de la corriente 190. Si la cantidad combinada de HFC-1234yf en las corrientes 100 y 190 está en exceso con respecto a la cantidad necesaria para formar el

azeótropo de HF/HFC-1234yf de bajo punto de ebullición, el HFC-1234yf se recupera esencialmente libre de HF y de agente adicional de la parte inferior de la columna 110 a través de la corriente 120. Una composición ternaria que comprende HF, HFC-1234yf, y agente adicional, pero enriquecida con HFC-1234yf en relación a la corriente 190, sale de la parte superior de la primera columna como la primera corriente de destilado 130. La corriente 130 se condensa por el condensador 140 formando la corriente 150 y se mezcla con una segunda corriente de destilado condensado 250 procedente de una segunda columna de destilación. En una realización, el agente adicional extra se puede añadir a través de la corriente 260, si es necesario. Las corrientes combinadas 150, 250, y 260 se alimentan al enfriador 160 y a continuación al decantador 180 donde la corriente líquida sub-enfriada 170 se separa en composiciones de fase líquida ricas en agente adicional y ricas en HF que salen del decantador a través de las corrientes 190 y 200, respectivamente. El HFC-1234yf presente se distribuye entre las dos fases líquidas acabando la mayoría en la fase rica en agente adicional. La corriente 200 de la composición rica en HF se alimenta a la etapa de la parte superior de la segunda columna de destilación 210. Debido a que la cantidad de HF en la corriente 200 está en exceso con respecto a la cantidad necesaria para formar un azeótropo de HF/HFC-1234yf de bajo punto de ebullición, el HF se recupera como una corriente de producto esencialmente libre de HFC-1234yf y de agente adicional procedente de la parte inferior de la columna 210 a través de la corriente 220. Una composición ternaria que comprende HF, HFC-1234yf y agente adicional, pero enriquecida en agente adicional en relación con la corriente 200, sale de la parte superior de la segunda columna como la segunda corriente de destilado 230. 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, en lugar de alimentar la mezcla de HF/HFC-1234yf directamente a la columna de destilación 110, se puede alimentar la mezcla al enfriador 160 y a continuación al decantador 180 donde la mezcla se separa en fases. Entonces, la corriente 190 lleva la mezcla de HF, HFC-1234yf y agente adicional a la primera columna de destilación 110.

En otra realización, la concentración de HF en la mezcla de HF/HFC-1234yf es mayor que la concentración en el azeótropo de HFC-1234yf y HF. De este modo, en otra realización se proporciona un proceso para la purificación del HF procedente de una mezcla que comprende HFC-1234yf y HF, en donde el HF está presente en una concentración mayor que la concentración del azeótropo para el HF y dicho HFC-1234yf, comprendiendo dicho proceso:

a. añadir un agente adicional a la mezcla que comprende HFC-1234yf y HF formando de este modo 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 adicional, y un HFC-1234yf, y una primera composición de cola que comprende HF esencialmente libre de HFC-1234yf y agente adicional;

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

d. opcionalmente reciclar la fase rica en HF de nuevo a la primera etapa de destilación. En otra realización, el proceso puede además comprender alimentar la fase rica en HF a una segunda etapa de destilación y formar una segunda composición de destilado que comprende agente adicional, HF, y HFC-1234yf, y una composición de cola que comprende HFC-1234yf esencialmente libre de agente adicional. En otra realización, el proceso puede comprender además reciclar dicha segunda composición de destilado de nuevo a las dos fases líquidas.

Haciendo referencia de nuevo a la Figura 2, una composición que comprende HF y HFC-1234yf se alimenta a la primera columna de destilación 110 a través de la corriente 100. Una composición rica en HF también se alimenta a la etapa de la parte superior de la columna 110 a través de la corriente 190. Si la cantidad combinada de HF en las corrientes 100 y 190 está en exceso con respecto a la cantidad necesaria para formar el azeótropo de HF/HFC-1234yf de bajo punto de ebullición, el HF se recupera esencialmente libre de HFC-1234yf y de agente adicional de la parte inferior de la columna 110 a través de la corriente 120. Una composición cercana a la del azeótropo de HF/HFC-1234yf con una cantidad menor de agente adicional se recupera como el primer destilado a través de la corriente 130. La corriente 130 se condensa por el condensador 140 formando la corriente 150 y se mezcla con una segunda corriente de destilado condensado 250 procedente de una segunda columna de destilación. En una realización, el agente adicional extra se puede añadir a través de la corriente 260, si es necesario. Las corrientes combinadas 150, 250, y 260 se alimentan al enfriador 160 y a continuación al decantador 180 donde la corriente de líquido sub-enfriado 170 se separa en composiciones de fase líquida ricas en HF y ricas en agente adicional que salen del decantador a través de las corrientes 190 y 200, respectivamente. El HFC-1234yf presente se distribuye entre las dos fases líquidas acabando la mayoría en la fase rica en agente adicional. La corriente de la composición rica en agente adicional 200 se alimenta a la etapa de la parte superior de la segunda columna de destilación 210. Debido a que la cantidad de HFC-1234yf en la corriente 200 está en exceso con respecto a la cantidad necesaria para formar un azeótropo de agente adicional/HFC-1234yf de bajo punto de ebullición, el HFC-1234yf se recupera como una corriente de producto esencialmente libre de HF y de agente adicional de la parte inferior de la columna 210 a través de la corriente 220. Una composición ternaria que comprende agente adicional, HFC-1234yf, y HF, pero enriquecida en agente adicional con relación a la corriente 200 sale de la parte superior de la segunda columna

como la segunda corriente de destilado 230. 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, en lugar de alimentar la mezcla HF/HFC-1234yf directamente a la columna de destilación 110, la mezcla se puede alimentar al enfriador 160 y a continuación al decantador 180 donde la mezcla se separa en fases. Entonces la corriente 190 lleva la mezcla de HF, HFC-1234yf y agente adicional como la fase rica en HF a la primera columna de destilación 110.

#### 4. Separación del HFC-245 de HFC-1234yf y HF

El HFC-1234yf es un valioso fluorocarburo útil como refrigerante, agente de soplado, propelente de aerosoles, y esterilizante entre otros usos.

10 El HFC-1234yf se puede producir por deshidrofluoración de ciertos isómeros del HFC-245 (pentafluoropropano). Por HFC-245 se quiere decir cualquier isómero del pentafluoropropano y cualquiera de sus combinaciones de cualquiera de los isómeros del pentafluoropropano que pueda producir HFC-1234yf mediante deshidrofluoración. Los isómeros del pentafluoropropano incluyen HFC-245eb (1,1,1,2,3-pentafluoropropano) y HFC-245cb (1,1,1,2,2-pentafluoropropano).

15 El HFC-1234yf se puede preparar por la deshidrofluoración en fase de vapor del HFC-245eb o del HFC-245cb por procesos tales como los descritos en las Patentes de los EE.UU. de Números. US 2.931.840, US 2.996.555, o US 7.189.884. Por ejemplo, el HFC-1234yf se puede preparar haciendo pasar HFC-245eb, HFC-245cb o mezclas de HFC-245eb y HFC-245cb sobre un catalizador de óxido de cromo a temperaturas elevadas, por ejemplo, por encima de 300°C. La corriente de producto procedente de esta reacción contiene HFC-1234yf, HF y cualquiera de HFC-245eb y/o HFC-245cb sin reaccionar.

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

25 a) someter dicha mezcla a una primera etapa de destilación, en donde el HFC-1234yf adicional se alimenta desde 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-245eb o HFC-245cb;

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 libre 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 procedente de (c) de nuevo a la segunda etapa de destilación. En otra realización, el proceso puede comprender además alimentar la fase rica en HF a 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 libre de HFC-1234yf.

35 En esta realización, la destilación azeotrópica implica proporcionar un exceso de HFC-1234yf a la columna de destilación, además del producido a partir de la reacción de deshidrofluoración del HFC-245eb y/o del HFC-245cb. En esta realización, el HFC-1234yf sirve como un agente adicional en el proceso de destilación. Si se alimenta la cantidad total adecuada del HFC-1234yf a la columna, entonces, todo el HF se puede extraer por la cabeza como una composición de azeótropo que contiene HFC-1234yf y HF. Se puede proporcionar suficiente HFC-1234yf, por ejemplo, alimentando HFC-1234yf suplementario a la columna de destilación sobre el que sale en la corriente de producto de la reacción de deshidrofluoración. De este modo, el HFC-245eb y/o el HFC-245cb eliminados de la cola de la columna pueden estar esencialmente libres de HF.

45 Por ejemplo, una mezcla de productos de reactor que comprende HF, HFC-1234yf y HFC-245eb se puede alimentar a una primera columna de destilación que funciona bajo condiciones para formar el azeótropo de HF/HFC-1234yf, eliminándose el azeótropo de HF/HFC-1234yf de la columna de destilación como el destilado de cabeza. El HF en este destilado se puede separar entonces y eliminar el HFC-1234yf por otros medios, por ejemplo usando la destilación de presión oscilante o por los métodos como los descritos en la presente memoria. Alguna parte del HFC-1234yf así obtenido se puede reciclar de nuevo a la primera columna de destilación en cantidades suficientes para que todo el HF alimentado a la primera columna de destilación se elimine de la columna como el azeótropo de HF/HFC-1234yf, produciendo de este modo una corriente de cola de HFC-245eb esencialmente libre de HF.

50 Cuando la composición a separar está formada por la deshidrohalogenación de cualquiera de HFC-245eb o de HFC-245cb, es deseable reciclar cualquier HFC-245eb o HFC-245cb sin reaccionar de nuevo al reactor de modo que estos se puedan convertir a HFC-1234yf. Sin embargo, es necesario que el HF y el HFC-1234yf se eliminen de dichos HFC-245eb o HFC-245cb sin reaccionar antes de ser reciclados con el fin de no inhibir la reacción de

equilibrio. También es necesario que se elimine el HF del HFC-1234yf para permitir su uso como refrigerante o en otras aplicaciones.

Haciendo referencia ahora a la Figura 3, una corriente que comprende HF, HFC-1234yf, y al menos uno de HFC-245eb o HFC-245cb se alimenta a una primera columna de destilación a través de la corriente 10, funcionando la columna bajo condiciones para acercarse al azeótropo de HF/HFC-1234yf de bajo punto de ebullición, que se elimina como destilado a través de las corrientes 50, 70, y 90. Se recicla suficiente HFC-1234yf suplementario procedente de la cola de la segunda columna a esta primera columna a través de la corriente 20 para permitir que todo el HF se elimine del HFC-245cb y/o del HFC-245eb. El HFC-245cb y/o HFC-245eb se obtienen esencialmente libres de HFC-1234yf y HF como el producto de cola procedente de esta columna a través de la corriente 40.

La composición cercana a la azeotrópica de HF/HFC-1234yf en la corriente 50 se condensa y se divide en las corrientes de reflujo 80 y de destilado 90. La corriente de destilado 90 se puede alimentar a una segunda columna de destilación 110 a través de la corriente 100 tal como se muestra y se indica, mezclada con las corrientes de destilado 150 y 250 procedentes de las segunda y tercera columnas, respectivamente, y se envía al enfriador 160 y al decantador 180, o se puede dividir entre estos dos destinos. Debido al deseo de eliminar toda la sobrecarga del HF en la columna 30, el exceso de HFC-1234yf se recicla a la columna 30, haciendo que la composición de las corrientes 50, 70, 80, 90, y 100 se encuentren en el lado rico en HFC-1234yf del azeótropo. De este modo, si corriente de destilado 90 se envía a través de la corriente 100 a una segunda columna de destilación, ésta se debería enviar a la columna que produce HFC-1234yf purificado como el producto de cola.

En una realización, la corriente de destilado 90 a través de la corriente 260 se mezcla con las corrientes de destilado 150 y 250 procedentes de la segunda y tercera columnas, respectivamente, y se envían al enfriador 160, formando una corriente sub-enfriada 170, que se alimenta al decantador 180. En el decantador, la corriente 170 se separa en fracciones líquidas ricas en HFC-1234yf y ricas en HF, que se eliminan como corrientes 190 y 200. La corriente rica en HFC-1234yf procedente del decantador se alimenta a través de la corriente 190 a una segunda columna de destilación 110 que contiene 19 etapas teóricas y que se hace funcionar bajo condiciones para acercarse al azeótropo de HFC-1234yf/HF, que se destila por cabeza como la corriente de destilado 130, se condensa en el condensador 140, y se mezcla con los destilados procedentes de la primera y tercera columna a través de la corriente 150. La columna 110 produce una corriente de cola de HFC-1234yf esencialmente libre de HF a través de la corriente 120. Parte de la corriente 120 de cola de HFC-1234yf se recicla a la primera columna a través de la corriente 20, como se describe previamente, y el resto se convierte en el producto HFC-1234yf purificado eliminado a través de la corriente 125. La corriente rica en HF procedente del decantador se alimenta a través de la corriente 200 a una tercera columna de destilación 210 que se hace funcionar bajo condiciones para acercarse al azeótropo de HFC-1234yf/HF, que se destila por cabeza como destilado como la corriente 230 que se condensa en el condensador 250 y se mezcla con los destilados procedentes de la primera y segunda columnas a través de la corriente 250. La columna 210 produce una corriente de cola de HF esencialmente libre de HFC-1234yf a través de la corriente 220.

En otro aspecto de esta invención, se puede añadir un agente adicional para permitir la separación del HF del HFC-1234yf, o para permitir la separación del HF del HFC-1234yf y del HFC-245eb y/o del HFC-245cb.

Por ejemplo, la mezcla de HF, HFC-1234yf, HFC-245eb y/o HFC-245cb se puede formar por cualquier medio práctico, tal como por la alimentación de al menos uno de HFC-245cb o HFC-245eb sobre un catalizador de óxido de cromo a temperatura elevada. La mezcla de HF, HFC-1234yf, HFC-245eb y/o HFC-245cb se puede alimentar a una columna de destilación. Entonces un agente adicional adecuado también se alimenta a la columna de destilación, como una corriente separada o mezclado con la mezcla de HF/HFC-1234yf/HFC-245cb y/o HFC-245eb antes de su alimentación a la columna de destilación. La columna de destilación se hace funcionar entonces bajo condiciones suficientes para formar una composición de azeótropo de bajo punto de ebullición entre el agente adicional y HF, con el HF y el agente adicional eliminados como el destilado de la columna, y el HFC-1234yf, HFC-245eb y/o HFC-245cb recuperados de la cola de la columna esencialmente libres de HF. El HFC-1234yf se puede separar entonces del HFC-245eb y/o del HFC-245cb por cualquier medio habitual incluyendo la destilación convencional, recuperándose el HFC-1234yf como producto y opcionalmente reciclándose el HFC-245eb y/o HFC-245cb de nuevo a la etapa de reacción para producir HFC-1234yf.

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

a. añadir un agente adicional a la mezcla que comprende HFC-1234yf, HF, y al menos uno de HFC-245eb o HFC-245cb formando de este modo 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 adicional y una primera composición de cola que comprende HFC-1234yf y al menos uno de HFC-245eb o HFC-245cb;

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

d. reciclar de la fase rica en agente adicional de nuevo a la primera etapa de destilación.

En otra realización, el proceso 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 adicional y HF y una segunda composición de cola que comprende HF esencialmente libre de agente adicional. En otra realización, el proceso puede comprender además reciclar dicha segunda composición de destilado de nuevo a las dos fases líquidas.

Haciendo referencia ahora a la Figura 4, una corriente que comprende HF, HFC-1234yf, y al menos uno de HFC-245eb o HFC-245cb se alimenta a una primera columna de destilación 110 a través de la corriente 100. Una corriente rica en agente adicional también se alimenta a esta columna a través de la corriente 190. La columna 110 se hace funcionar bajo condiciones para causar que el HF destile por cabeza con el agente adicional debido a la influencia del azeótropo de HF/agente adicional de bajo punto de ebullición. Se alimenta suficiente agente adicional a esta primera columna a través de la corriente 190 de tal manera que HFC-1234yf y HFC-245eb o HFC-245cb se puedan obtener esencialmente libres de agente adicional y HF como la cola de la columna 110 a través de la corriente 120. El HFC-1234yf y HFC-245eb o HFC-245cb en la corriente 120 se pueden entonces opcionalmente separar uno del otro mediante destilación convencional y el HFC-245eb o HFC-245cb opcionalmente reciclarse de nuevo a un reactor de deshidrofluoración para formar HFC-1234yf. El destilado procedente de la columna 110, eliminado a través de la corriente 130, contiene esencialmente todo el agente adicional y el HF en las alimentaciones de las columna 100 y 190 y, opcionalmente, algo de HFC-245eb o HFC-245cb y/o HFC-1234yf. Esta primera corriente de destilado 130 se condensa por el condensador 140 para formar la corriente 150, que se mezcla después con la corriente de destilado condensado 250 procedente de la segunda columna de destilación y, según sea necesario, con agente adicional fresco adicional añadido a través de la corriente 260. Esta corriente combinada se sub-enfría por el enfriador 160 y se envía a través de la corriente 170 al decantador 180 donde se separa en fracciones líquidas separadas ricas en agente adicional y ricas en HF que se eliminan a través de corrientes 190 y 200, respectivamente. La mayoría del HFC-245eb o HFC-245cb y del HFC-1234yf presentes en el decantador se dividen en la fracción rica en agente adicional. La fracción rica en agente adicional se alimenta a la primera columna de destilación 110 a través de la corriente 190. La fracción rica en HF procedente del decantador se alimenta a través de la corriente 200 a una segunda columna de destilación 210 que contiene 8 etapas teóricas y que se hace funcionar en condiciones tales que se produce una corriente de cola de HF esencialmente libre de HFC-245eb o HFC-245cb, HFC-1234yf, y agente adicional y se elimina a través de la corriente 220. El destilado procedente de la columna 210, eliminado a través de la corriente 230 y que contiene esencialmente la totalidad del HFC-245eb o HFC-245cb, HFC-1234yf, y agente adicional presente en la alimentación de la columna (corriente 200) más el HF no recuperado en la corriente de producto 220, se condensa por el condensador 240 y se elimina a través de la corriente 250. La corriente de destilado condensado 250 se combina con la corriente de destilado condensado 150 procedente de la primera columna y, según sea necesario, con agente adicional fresco, añadido a través de la corriente 260, a continuación se enfría y se alimenta al decantador para una separación adicional.

En otra realización, HFC-245eb y/o HFC-245cb, que forman azeótropos homogéneos con HF, se pueden separar de una mezcla que comprende HF, HFC-245eb y/o HFC-245cb, y HFC-1234yf mediante destilación azeotrópica usando el HFC-1234yf como un agente adicional, seguido por separación del HFC-1234yf y del HF mediante destilación azeotrópica usando un compuesto añadido como el agente adicional. No se requiere que el HF y el HFC-1234yf sean parcialmente miscibles a temperaturas reducidas para tal proceso de separación trabaje, siempre y cuando el azeótropo de HF-HFC-1234yf tenga un punto de ebullición menor que el del azeótropo de HF-HFC-245eb y/o que el del azeótropo de HF-HFC-245cb.

Haciendo referencia ahora a la Figura 5, una corriente que comprende HF, HFC-1234yf, y al menos uno de HFC-245eb o HFC-245cb se alimenta a una primera columna de destilación 30 a través de la corriente 10, haciendo funcionar la columna bajo condiciones que se acercan al azeótropo de HF/HFC-1234yf de bajo punto de ebullición, que se elimina como destilado a través de las corrientes 50, 70, y 100. Esta primera columna se puede diseñar y hacer que funcione de tal manera que el destilado próximo al azeotrópico esté esencialmente libre de HFC-245eb y/o HFC-245cb. Al reciclar suficiente HFC-1234yf suplementario procedente de la cola de la segunda columna a la primera columna a través de la corriente 20, esencialmente la totalidad del HF se puede destilar por cabeza como el azeótropo de HF/HFC-1234yf mientras que HFC-245cb y/o HFC-245eb se obtienen esencialmente libres de HFC-1234yf y HF como el producto de cola de la columna 30 a través de la corriente 40. El HFC-245eb y/o HFC-245cb se pueden reciclar opcionalmente a continuación, de nuevo a un reactor para la producción del HFC-1234yf, o se pueden purificar adicionalmente y a continuación reciclar. Esto demuestra el uso del HFC-1234yf como un agente adicional para eliminar el HF del HFC-245cb y/o del HFC-245eb.

Como se ha descrito para la Figura 3, el destilado procedente de la primera columna se puede alimentar a una segunda columna de destilación, mezclarse con las corrientes de destilado procedentes de una segunda y tercera columna, enfriarse, y a continuación se envía a un decantador, o se divide entre estos dos destinos. En esta realización (Figura 5), el destilado procedente de la primera columna 30 se alimenta a través de la corriente 100 a una segunda columna 110. Una corriente rica en agente adicional se alimenta también a esta segunda columna a través de la corriente 190. La columna de destilación 110 se hace funcionar bajo condiciones tales que el destilado, eliminado a través de la corriente 130, contiene esencialmente todo el agente adicional y HF en las alimentaciones de las columnas 100 y 190 y produce un producto de cola de HFC-1234yf esencialmente libre de HF y de agente adicional que se elimina a través de la corriente 120. Parte de la corriente de cola 120 de HFC-1234yf se recicla a la primera columna a través de la corriente 20, tal como se describe previamente, y el resto se convierte en el producto

HFC-1234yf purificado eliminado a través de la corriente 125. La corriente de destilado 130 se condensa por el condensador 140 para formar la corriente 150, que se mezcla a continuación con la corriente de destilado condensado 250 procedente de la segunda columna de destilación y, según sea necesario, con agente adicional fresco añadido a través de la corriente 260. Esta corriente combinada se enfría por el enfriador 160 y se envía a través de la corriente 170 al decantador 180 donde se separa en fracciones líquidas separadas ricas en agente adicional y ricas en HF, que se eliminan a través de las corrientes 190 y 200, respectivamente. La mayoría del HFC-1234yf presente en el decantador se divide en la fracción de fase rica en agente adicional. La fracción rica en agente adicional del decantador se alimenta a la columna 110 a través de la corriente 190. La fracción rica en HF del decantador se alimenta, a través de la corriente 200, a una tercera columna de destilación 210 que se hace funcionar bajo condiciones que producen un producto de cola que consiste en HF esencialmente libre de HFC-1234yf y el agente adicional, que se elimina a través de la corriente 220. El destilado procedente de la columna 210, que se elimina a través de la corriente 230 y que contiene esencialmente todo el HFC-1234yf y agente adicional presente en la alimentación de la columna (corriente 200) y cualquier HF no recuperado en la corriente de producto 220, se condensa por el condensador 240, formando la corriente 250. La corriente de destilado condensado 250 se combina con la corriente de destilado condensado 150 procedente de la segunda columna y, según sea necesario, con agente adicional fresco, añadido a través de la corriente 260, a continuación se enfría y se alimenta al decantador a través de la corriente 170 para su posterior separación.

En una realización, los agentes adicionales para la separación del HF del HFC-1234yf y, opcionalmente, del HFC-245eb y/o del HFC-245cb incluyen: metano, etano, etileno, acetileno, vinil-acetileno, n-propano, propileno, propino, ciclopropano, ciclopropeno, propadieno, cloruro de metilo (CH<sub>3</sub>Cl), diclorodifluorometano (CFC-12), 2-cloro-1,1,2-trifluoroetileno, cloropentafluoroetano (CFC-115), 2-cloro-1,1,3,3,3-pentafluoropropeno (CFC-1215xc), 2-cloro-1,1-difluoroetileno (HCFC-1122), 1,1,2-trifluoroetileno (HFC-1123), 1,1-difluoroetileno (HFC-1132a), 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFC-1234yf), hexafluoroetano (PFC-116), octafluoropropano (PFC-218), 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butino (PFBY-2), hexafluoropropileno (HFP, PFC-1216), hexafluorociclopropano (PFC-C216), trifluorometil-difluorometil-éter (CF<sub>3</sub>OCHF<sub>2</sub>, HFOC-125E), 1,1-difluorodimetil-éter, tetrafluorodimetil-éter (HFOC-134E), difluorometil-metil-éter (CHF<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, HFOC-152aE), pentafluoroetil-metil-éter, HFPO, cloro (Cl<sub>2</sub>), hexafluoroacetona, PMVE (perfluorometil-vinil-éter), PEVE (perfluoroetil-vinil-éter), y mezclas de los mismos.

En otra realización, los agentes adicionales que son eficaces para la separación de HF del HFC-1234yf y, opcionalmente, del HFC-245eb y/o del HFC-245cb incluyen n-propano y CFC-115.

En otra realización, se pueden añadir un condensador 50, un enfriador 60, y un decantador 70 a la corriente de destilado procedente de la primera columna de destilación. Esta realización se ilustra en la Figura 6. Haciendo referencia ahora a la Figura 6, se añaden un primer enfriador 60 y un primer decantador 70 después del condensador de la primera columna de destilación 50 de tal manera que el destilado se separa en fracciones de fase líquida ricas en HF y ricas en HFC-1234yf en el decantador, que se eliminan a través de las corrientes 80 y 90, respectivamente. Parte de la corriente 90 rica en HFC-1234yf se devuelve a la primera columna como reflujo a través de la corriente 95 y la parte restante se alimenta a una segunda columna de destilación 110 a través de la corriente 100 donde se separa en un producto de cola de HFC-1234yf, eliminado a través de la corriente 120, que es esencialmente libre de HF y una composición de destilado cercana a la del azeótropo HF/HFC-1234yf, eliminada a través de la corriente 130. Debido a que la corriente de reflujo 95 está enriquecida con HFC-1234yf en relación a la composición azeotrópica de HFC-1234yf/HF, la corriente de reflujo 95 suministra el HFC-1234yf adicional necesario para hacer el producto de cola HFC-245eb y/o HFC-245cb procedente de la primera columna, eliminado a través de la corriente 30, esencialmente libre de HF, reduciendo de este modo la cantidad de HFC-1234yf purificado que se debe reciclar procedente de la segunda columna a la primera columna. Como se muestra en la Figura 6, para esta realización, a caudales de reflujo suficientemente altos, se puede eliminar la necesidad de reciclar algo del HFC-1234yf purificado procedente de la parte inferior de la segunda columna a la primera columna. La fracción de la fase rica en HF procedente del primer decantador se alimenta a una tercera columna de destilación 210 a través de la corriente 80. Las alimentaciones (corrientes 80 y 200) a la tercera columna tienen composiciones que contienen un exceso de HF en relación con el azeótropo de HF/HFC-1234yf de manera que se puede obtener un producto de cola de HF esencialmente libre de HFC-1234yf en la columna 210, y eliminarse a través de la corriente 220. El destilado procedente de la tercera columna tiene una composición cercana a la del azeótropo de HF/HFC-1234yf y se elimina a través de la corriente 230. Los destilados (corrientes 130 y 230) procedentes de las columnas 110 y 210 se condensan en los condensadores 140 y 240, formando las corrientes 150 y 250, respectivamente, se mezclan entre sí, y se envían primero a un segundo enfriador 160 y a continuación a un segundo decantador 180 donde se forman fracciones separadas de fase líquida ricas en HFC-1234yf y ricas en HF. La fracción rica en HFC-1234yf se elimina del decantador 180 a través de la corriente 190 y se alimenta a la segunda columna 110 para una separación adicional. La fracción rica en HF se elimina del decantador 180 a través de la corriente 200 y se alimenta a la tercera columna 210 para una separación adicional. Esto demuestra cómo el HFC-1234yf puede permitir las separaciones sin la necesidad de un agente adicional añadido.

En otra realización, si el azeótropo de HFC-1234yf/HF tiene un punto de ebullición menor que el del azeótropo de HFC-245eb/HF (es decir, ya sea uno o ambos azeótropos de HFC-245eb/HF y HFC-245cb/HF), a continuación, se puede usar HFC-1234yf como el agente adicional para eliminar el HFC-245 de la mezcla. El HFC-1234yf y el HF se pueden separar mediante el uso de la olefina fluorada como el agente adicional, como se muestra y se describe en

la Figura 6, o mediante el uso de un compuesto añadido como el agente adicional. En la Figura 7 se muestra el caso en donde se usa un agente adicional añadido.

Haciendo referencia ahora a la Figura 7, la primera columna de destilación 20, el condensador 50, el enfriador 60, y el decantador 70 en esta realización se hacen funcionar de forma idéntica a los equipos enumerados de manera similar en la Figura 6 tal como se acaba de describir. Las fracciones de destilado líquido ricas en HF y ricas en HFC-1234yf procedentes del decantador de la primera columna 70 se alimentan a través de las corrientes 80 y 100 a las columnas de destilación 210 y 110 las cuales recuperan HF purificado y HFC-1234yf, respectivamente. La parte restante del proceso mostrado en la Figura 7, es decir, las columnas de destilación 110 y 210, los condensadores 140 y 240, el enfriador 160, el decantador 180, y la totalidad de sus corrientes asociadas, tienen la misma función y funcionan de manera similar al mismo equipo numerado, mostrado y descrito para la Figura 5.

En otras formas de realización de la invención, ciertas piezas del equipamiento pueden servir a varias columnas de destilación. Por ejemplo, en una realización, los condensadores 140 y 240 se pueden combinar en una sola unidad, de este modo las corrientes 130 y 230 de la Figura 7 se alimentarían ambas al único condensador. En otra realización, los enfriadores 60 y 160 de la Figura 7 se pueden combinar en una sola unidad, mostrado como enfriador 160 en la Figura 8. En otra realización, los decantadores 70 y 180 de la Figura 7 se pueden combinar en una sola unidad, como se muestra por el decantador 180 en la Figura 8. En otra realización adicional, los tres condensadores 50, 140 y 240 de la Figura 7 se pueden combinar en una sola unidad, de este modo las corrientes 40, 130 y 230 de la Figura 7 se alimentarían todas al único condensador.

#### 5. Separación de los productos procedentes de la co-producción de HFC-1234yf y HFC-1225ye

Se ha encontrado que el azeótropo de HFC-1234yf/HF también se puede usar para beneficiar la co-producción de HFC-1225ye y HFC-1234yf. El HFC-1225ye se puede producir a partir de la deshidrofluoración del HFC-236ea ( $\text{CF}_3\text{CHFCHF}_2$ , 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano) y/o del HFC-236cb ( $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{F}$ , 1,1,1,2,2,3-hexafluoropropano). Si el HFC-236ea y/o el HFC-236cb y el HFC-245cb y/o el HFC-245eb se co-alimentan a un reactor que contiene un catalizador de deshidrofluoración adecuado y que funciona a una temperatura adecuada, se producirá una mezcla que comprende HFC-1225ye, HFC-1234yf, HF, HFC-236ea y/o HFC-236cb sin reaccionar, y HFC-245cb y/o HFC-245eb sin reaccionar. La separación del HFC-1234yf del HFC-1225ye será difícil por procesos de destilación convencionales.

Cada uno de HFC-1234yf, HFC-1225ye, HFC-245eb, HFC-245cb, HFC-236ea y HFC-236cb forma una composición del azeótropo con HF. El azeótropo de HFC-1234yf/HF tiene el punto de ebullición normal más bajo de todos estos azeótropos, seguido por el azeótropo de HFC-1225ye/HF, y el azeótropo de HFC-245cb/HF.

En una realización, se proporciona un proceso para separar HFC-1225ye de HFC-1234yf, comprendiendo dicho proceso a) alimentar una mezcla de HFC-236ea y/o HFC-236cb, HFC-245eb y/o HFC-245cb, HFC-1234yf, HFC-1225ye, y HF a una primera columna de destilación; b) eliminar una composición de azeótropo que comprende HFC-1234yf y HF como una primera composición de destilado; y c) eliminar una composición que comprende HFC-236ea y/o HFC-236cb, HFC-245eb y/o HFC-245cb, y HFC-1225ye como una primera composición de cola.

En otra realización, la primera composición de cola puede comprender HFC-236ea y/o HFC-236cb, HFC-245eb y/o HFC-245cb, y HFC-1225ye esencialmente libre de HF. Para esta realización, debe haber suficiente HFC-1234yf presente para destilar de forma azeotrópica todo el HF en la mezcla. En una realización, el HFC-1234yf purificado se puede alimentar a la columna de destilación junto con la mezcla. En otra realización, la primera composición de destilado se puede condensar para formar dos fases líquidas y se alimentan a un decantador tal como se describió anteriormente en la presente memoria. Entonces la fase rica en HFC-1234yf procedente del decantador se puede alimentar de nuevo a la primera columna de destilación.

En otra realización, la primera composición de cola que comprende HFC-236ea y/o HFC-236cb, HFC-245eb y/o HFC-245cb, y HFC-1225ye se puede separar por cualquier medio conocido, tal como por ejemplo destilación fraccionada convencional.

En una realización, la primera composición de destilado se puede tratar para separar el HFC-1234yf y el HF por procesos tales como los descritos en la presente memoria, y de este modo producir HFC-1234yf esencialmente libre de HF.

En otra realización, en donde el HFC-245cb no está presente en la mezcla, los azeótropos de HFC-1234yf y de HFC-1225ye se pueden usar para producir una mezcla esencialmente libre de HF que contiene HFC-236ea y/o HFC-236cb y HFC-245eb. En esta realización, el proceso comprende a) alimentar una primera mezcla que comprende HFC-236ea y/o HFC-236cb, HFC-245eb, HFC-1234yf, HFC-1225ye, y HF a una primera columna de destilación; b) eliminar una segunda mezcla que comprende composiciones de azeótropo de HFC-1234yf y HF y de HFC-1225ye y HF como una primera composición de destilación; y c) eliminar una tercera mezcla que comprende HFC-236ea y/o HFC-236cb y HFC-245eb esencialmente libre de HF. En otra realización, la mezcla libre de HF de HFC-236ea y/o HFC-236cb y HFC-245eb se puede reciclar al reactor de deshidrofluoración para una reacción adicional a HFC-1225ye y/o HFC-1234yf.

El destilado procedente de esta primera columna consistiría en todo el HF y HFC-1225ye y HFC-1234yf producto formado en el reactor. El HF se puede separar de las olefinas fluoradas mediante destilación azeotrópica con o sin un agente adicional añadido tal como se describió anteriormente en la presente memoria, dejando HFC-1225ye y HFC-1234yf esencialmente libres de HF, que posteriormente se pueden separar mediante destilación fraccionada ordinaria.

En cualquiera de las realizaciones como las descritas e ilustradas, por las Figuras 3, 5, 6, y 7, se puede añadir un agente adicional a la primera etapa de destilación para ayudar en la eliminación del fluoruro de hidrógeno a partir de al menos uno de HFC-245eb o HFC-245cb.

### Ejemplos

Los conceptos descritos en la presente memoria se describirán con más detalle en los siguientes ejemplos.

#### Ejemplo 1

Síntesis de HFC-1234vf por deshidrofluoración con catalizador de alúmina fluorada

Se llenó un reactor tubular de Hastelloy® (0,0254 m de Diámetro Exterior X 0,0217 cm de Diámetro Interior X 0,2413 cm de Longitud) (1,0" OD X 0,854" ID x 9,5" L) se llenó con 25 cc de polvo de gamma-alúmina de malla 12-20. La parte llena del reactor se calentó por un calentador de banda cerámico de (0,127 m X 0,0254 m) (5" X 1") sujeta a la parte exterior del reactor. Un termopar, situado entre la pared del reactor y el calentador medía la temperatura del reactor. El catalizador se secó por calentamiento a 200°C durante 15 minutos bajo una purga de nitrógeno y a continuación se hizo reaccionar con una mezcla de HF/N<sub>2</sub> calentada hasta 425°C para producir 16,7 g de alúmina fluorada activada.

A una temperatura de 350°C, se mezclaron 10 centímetros cúbicos estándar por minuto (sccm del inglés standard cubic centimeter per minute) de nitrógeno ( $1,7 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ ) y 15 centímetros cúbicos estándar por minuto ( $2,5 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ ) de HFC-245cb (CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) y se hicieron fluir a través del reactor. A continuación, se elevó la temperatura a 400°C, los caudales se mantuvieron constantes. Se tomaron muestras del efluente para ambas temperaturas y se analizaron mediante RMN F<sup>19</sup>. Además, el efluente se analizó mediante Cromatografía de Gases con Detector de Ionización de Llama (GC/FID, del inglés Gas Chromatography / Flame Ionization Detector) para determinar las concentraciones que se enumeran en la Tabla 1.

Tabla 1

Temperatura, °C	Flujo de N <sub>2</sub> (cc estándar por minuto)	Flujo de HF-245cb (cc estándar por minuto)	Concentraciones (% de área del GC/FID)		
			HFC-1234yf	HFC-245cd	Desconocidos
350	10	15	84,2	12,8	3,0
400	10	15	91,3	1,9	6,8

#### Ejemplo 2

Síntesis de HFC-1234vf con catalizador de carbono

Se cargó un reactor de aleación Hastelloy® de níquel (0,0254 m de Diámetro Exterior X 0,0217 cm de Diámetro Interior X 0,2413 cm de Longitud) (1,0" OD X 0,854" ID x 9,5" L) con 14,5 g (25 mL) de un material carbonoso poroso de matriz tridimensional esférico (8 de malla) preparado sustancialmente tal como se describe en la Patente de los EE.UU. de Número 4.978.649. La parte llena del reactor se calentó mediante un calentador de banda cerámica (0,127 m X 0,0254 m) (5" X 1") sujeto al exterior del reactor. Un termopar, situado entre la pared del reactor y el calentador midió la temperatura del reactor.

A una temperatura de 400°C, se mezclaron 10 centímetros cúbicos estándar por minuto ( $1,7 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ ) de nitrógeno y 15 centímetros cúbicos estándar por minuto ( $2,5 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ ) de HFC-245cb (CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) y se hicieron fluir a través del reactor dando un tiempo de contacto de 60 segundos. A continuación se redujeron los flujos a 5 centímetros cúbicos estándar por minuto de nitrógeno ( $8,3 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$ ) y 7,5 centímetros cúbicos estándar por minuto ( $1,3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ ) de HFC-245cb (CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) dando un tiempo de contacto de 120 segundos. Se tomaron muestras del efluente bajo ambos conjuntos de condiciones y se analizaron mediante RMN F<sup>19</sup>. Además, el efluente se analizó mediante Cromatografía de Gases con Detector de Ionización de Llama para determinar las concentraciones que se enumeran en la Tabla 2.

Tabla 2

Temperatura, °C	Flujo de N <sub>2</sub> (cc estándar por minuto)	Flujo de HF-245cb (cc estándar por minuto)	Concentraciones (% de área del GC)		
			HFC-1234yf	HFC-245cd	Desconocidos
400	10	15	6,0	93,9	0,1
400	5	7,5	22,8	76,4	0,8

## Ejemplo 3

Destilación azeotrópica para la separación de HFC-1234yf del HF sin un agente adicional

El Ejemplo 3 demuestra que el HF se puede separar del HFC-1234yf mediante destilación azeotrópica sin agente adicional. Haciendo referencia ahora a la Figura 1, se alimenta una composición que comprende HF y HFC-1234yf a una primera columna 110 a través de la corriente 100. Esta primera columna contiene 8 etapas teóricas y se hace funcionar bajo condiciones apropiadas para acercarse al azeótropo de HF/HFC-1234yf de bajo punto de ebullición. Debido a que el HF se alimenta a esta primera columna en exceso con respecto a la cantidad necesaria para formar el azeótropo con el HFC-1234yf, el HF se recupera como una corriente de producto que sale por la cola de la columna a través de la corriente 120, mientras se recupera una composición cercana a la del azeótropo de HF/HFC-1234yf como destilado a través de la corriente 130. La corriente 130 se condensa en 140, se mezcla con la composición casi azeotrópica reciclada procedente de la segunda columna a través de la corriente 250 y la corriente combinada se sub-enfría en el enfriador 160 y se envía al decantador 180 donde la corriente combinada 170 se separa en las corrientes separadas 190 rica en HF y 200 rica en HFC-1234yf. La corriente 190 se recicla a la primera columna como reflujo. La corriente 200 se alimenta a la etapa de la parte superior de una segunda columna de destilación 210, que contiene 19 etapas teóricas y funciona en condiciones para acercarse al azeótropo de HF/HFC-1234yf. Debido a que el HFC-1234yf se está alimentado a esta segunda columna en exceso con respecto a la cantidad necesaria para formar el azeótropo de HF/HFC-1234yf de bajo punto de ebullición, el HFC-1234yf se recupera como una corriente de producto que sale por la cola de la columna a través de la corriente 220, mientras que una composición cercana a la del azeótropo de HF/HFC-1234yf se recupera como destilado a través de la corriente 230. La corriente 230 se condensa en 240, se mezcla con la composición casi azeotrópica procedente de la primera columna a través de la corriente 150 y se alimenta al enfriador 160 y a continuación al decantador 180.

Los datos de la Tabla 3 se calcularon usando las propiedades termodinámicas medidas y calculadas.

Tabla 3

Componente o variable	Alimentación de la primera columna de destilación	Destilado de la primera columna	Colas de la primera columna de destilación (producto de HF)	Fase rica en HF (del decantador)	Fase rica en HF1234yf (del decantador)	Segundo destilado	Colas de la segunda columna de destilación (producto de HFC-1234yf)
Nº corriente	<b>100</b>	<b>130</b>	<b>120</b>	<b>190</b>	<b>200</b>	<b>230</b>	<b>220</b>
HF, % en peso	14,9	12,3	100	45,8	2,5	4,3	1 ppm
HFC-1234yf, % en peso	85,1	87,7	10 ppm	54,2	97,5	95,7	100
Temperatura, °C	30,0	47,5	102	-40,0	-40,0	39,7	43,2
Presión, Psia	165	160	160	159	159	160	160
MPa	1-14	1-10	1-10	1-09	1-09	1-10	1-10

## Ejemplo 4

Destilación azeotrópica para la separación de HFC-1234yf del HF usando propano como el agente adicional

El Ejemplo 4 demuestra que el HF se puede separar del HFC-1234yf mediante destilación azeotrópica usando propano como agente adicional. Esta mezcla ternaria forma tres azeótropos binarios de mínimo punto de ebullición y un azeótropo ternario de mínimo punto de ebullición.

Haciendo referencia ahora a la Figura 2, se alimenta una composición que consiste en HF y HFC-1234yf a una primera columna 110 que contiene 9 etapas teóricas través de la corriente 100. Una composición rica en HF y pobre en propano también se alimenta a la etapa de la parte superior de la columna 110 a través de la corriente 190. Debido a que la cantidad combinada de HF en las corrientes 100 y 190 está en exceso con respecto a la cantidad necesaria para formar el azeótropo de HF/HFC-1234yf de bajo punto de ebullición, el HF se recupera como una corriente de producto esencialmente libre de ambos HFC-1234yf y propano procedente de la parte inferior de la columna 110 a través de la corriente 120. Una composición enriquecida en HFC-1234yf en relación con las corrientes combinadas 100 y 190 y preferentemente cerca del azeótropo HF/HFC-1234yf se recupera como el destilado a través de la corriente 130. La corriente 130 se condensa por el condensador 140 formando la corriente 150 y a continuación se mezcla con la corriente de destilado condensado 250 procedente de una segunda columna de destilación y, según sea necesario, con propano adicional añadido través de la corriente 260. Las corrientes combinadas 150, 250, y 260 se envían al enfriador 160 y a continuación al decantador 180 donde la corriente de líquido sub-enfriado 170 se separa en fracciones de fase líquida ricas en HF y pobres en HF o ricas en materia orgánica que se eliminan a través de las corrientes 190 y 200, respectivamente. El HFC-1234yf presente en el decantador se distribuye principalmente en la fracción de fase líquida rica en propano. La corriente 190 se recicla a la parte superior de la primera columna. La fracción de la fase líquida pobre en HF en el decantador se alimenta a la etapa de la parte superior de una segunda columna de destilación 210, que contiene 25 etapas teóricas, a través de la corriente 200. Debido a que la cantidad de HFC-1234yf en la corriente 200 está en exceso con respecto a la cantidad necesaria para formar los azeótropos de propano/HFC-1234yf, HFC-1234yf/HF, y propano/HFC-1234yf/HF de bajo punto de ebullición, es decir, la composición de la corriente 200 se encuentra en la región de destilación limitada por estas tres composiciones de azeótropos y puro HFC-1234yf, se recupera HFC-1234yf como una corriente de producto esencialmente libre de HF y propano por de la parte inferior de la columna 210 a través de la corriente 220. Una composición ternaria enriquecida en propano en relación con la corriente 200 y en la misma región de destilación sale de la parte superior de la segunda columna como el destilado a través de 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 tal como se describió anteriormente.

Los datos de la Tabla 4 se calcularon usando las propiedades termodinámicas medidas y calculadas

Tabla 4

Componente o variable	Alimentación de la primera columna de destilación	Colas del primer destilado	Colas de la primera columna de destilación (producto de HF)	Fase rica en HF (del decantador)	Fase rica en propano (del decantador)	Segundo destilado	Colas de la segunda columna de destilación (producto de HFC-1234yf)
Nº corriente	<b>100</b>	<b>130</b>	<b>120</b>	<b>190</b>	<b>200</b>	<b>230</b>	<b>220</b>
HF, % en peso	14,9	7,8	100	46,0	1,0	1,5	< 1 ppm
HFC-1234yf, % en peso	85,1	91,9	1 ppm	52,3	79,2	68,6	100
Propano, % en peso	0	0,3	< 1 ppm	1,7	19,8	29,9	1 ppm
Temperatura, °C	25,0	26,3	88,6	-20,0	-20,0	15,3	15,3
Presión, Psia	165	115	115	115	115	115	115
MPa	1,14	0,79	0,79	0,79	0,79	0,79	0,79

Ejemplo 5

30 Destilación azeotrópica para la separación del HFC-1234yf de HF usando CFC-115 como el agente adicional

El Ejemplo 5 demuestra que el HF se puede separar del HFC-1234yf mediante destilación azeotrópica usando CFC-115 como un agente adicional.

Haciendo referencia ahora a la Figura 2, una composición que consiste en HF y HFC-1234yf se alimenta a una primera columna 110 que contiene 9 etapas teóricas a través de la corriente 100. Una composición rica en HF y

5 pobre en CFC-115 también se alimenta a la etapa de la parte superior de la columna 110 a través de la corriente 190. Debido a que la cantidad combinada de HF en las corrientes 100 y 190 está en exceso con respecto a la cantidad necesaria para formar el azeótropo de HF/HFC-1234yf de bajo punto de ebullición, el HF se recupera como una corriente de producto esencialmente libre de HFC-1234yf y CFC-115 de la parte inferior de la columna 110 a través de la corriente 120. Una composición enriquecida en HFC-1234yf en relación con las corrientes combinadas 100 y 190 y preferentemente cerca del azeótropo de HF/HFC-1234yf se recupera como el destilado a través de la corriente 130. La corriente 130 se condensa por el condensador 140 formando la corriente 150 y a continuación se mezcla con la corriente de destilado condensado 250 procedente de una segunda columna de destilación y, según sea necesario, con CFC-115 adicional añadido a través de la corriente 260. Las corrientes combinadas 150, 250, y 260 se envían al enfriador 160 y a continuación al decantador 180 donde la corriente de líquido sub-enfriado 170 se separa en fracciones de fase líquida ricas en HF y pobres en HF o ricas en materia orgánica que se eliminan a través de las corrientes 190 y 200, respectivamente. El HFC-1234yf presente en el decantador se distribuye principalmente en la fracción de fase líquida rica en CFC-115. La corriente 190 se recicla a la parte superior de la primera columna. La fracción de fase líquida pobre en HF en el decantador se alimenta a la etapa de la parte superior de una segunda columna de destilación 210, que contiene 25 etapas teóricas, a través de la corriente 200. Debido a que la cantidad de HFC-1234yf en la corriente 200 está en exceso con respecto a la cantidad necesaria para formar los azeótropos de HFC-1234yf/HF, CFC-115/HFC-1234yf, y CFC-115/HFC-1234yf/HF de bajo punto de ebullición, es decir, la composición de la corriente de 200 se encuentra en la región de destilación delimitada por estas tres composiciones de azeótropo y por HFC-1234yf puro, el HFC-1234yf se recupera como una corriente de producto esencialmente libre de HF y CFC-115 procedente de la parte inferior de la columna 210 a través de la corriente 220. Una composición ternaria enriquecida en CFC-115 en relación con la corriente 200 y en la misma región de destilación sale de la parte superior de la segunda columna como el destilado a través de 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 tal como se describió previamente.

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

Tabla 5

Componente o variable	Alimentación de la primera columna de destilación	Primer destilado	Colas de la primera columna de destilación (producto de HF)	Fase rica en HF (del decantador)	Fase rica en CFC-115 (del decantador)	Segundo destilado	Colas de la segunda columna de destilación (producto de HFC-1234yf)
Nº corriente	<b>100</b>	<b>130</b>	<b>120</b>	<b>190</b>	<b>200</b>	<b>230</b>	<b>220</b>
HF, % en peso	14,9	7,7	100	29,7	3,3	3,5	< 1 ppm
HFC-1234yf, % en peso	85,1	90,3	1 ppm	62,5	78,6	76,9	100
CFC-115, % en peso	0	2,0	< 1 ppm	7,8	18,1	19,6	10 ppm
Temperatura, °C	25,0	26,3	88,6	-20,0	-20,0	25,0	30,5
Presión, Psia	165	115	115	115	115	115	115
MPa	1,14	0,79	0,79	0,79	0,79	0,79	0,79

Ejemplo 6

Este ejemplo muestra cómo se pueden separar HF, HFC-1234yf, HFC-245eb y/o HFC-245cb usando HFC-1234yf como un agente adicional. Una fuente posible para una mezcla de este tipo es un proceso de deshidrofluoración de HFC-245eb y/o HFC-245cb que se hace funcionar con conversión parcial, es decir, la mezcla contiene cantidades equimolares de HF y HFC-1234yf.

Haciendo referencia ahora a la Figura 6, una corriente que comprende HF, HFC-1234yf, y al menos uno de HFC-245cb y HFC-245eb se alimenta a la etapa 25 de la parte superior de una primera columna de destilación 20 que contiene 40 etapas teóricas a través de la corriente 10. El HFC-245eb y/o HFC-245cb presentes se separan del HF y

del HFC-1234yf mediante destilación azeotrópica en esta primera columna de destilación 20 usando el HFC-1234yf en la mezcla de la alimentación como el agente adicional. Sin embargo, la mezcla equimolar de HF/HFC-1234yf procedente de un proceso de deshidrofluoración no contiene suficiente HFC-1234yf para hacer que todo el HF destile por cabeza. En consecuencia, el HFC-1234yf suplementario se añade a través de una segunda corriente en una cantidad suficiente para provocar que todo el HF destile separado del HFC-245eb y/o HFC-245cb, la corriente 95 enriquecida de HFC-1234yf que se añade como reflujo a la parte superior de la primera columna 20. La columna 20 se hace funcionar bajo condiciones para acercarse al azeótropo de HF/HFC-1234yf de bajo punto de ebullición, que se elimina como destilado a través de la corriente 40. Una mezcla esencialmente libre de HF que comprende HFC-245eb y/o HFC-245cb se elimina de la parte inferior de la columna a través de la corriente 30 y puede, si se desea, devolver a la etapa de reacción de deshidrofluoración. La corriente de destilado 40 se condensa y se enfría en un primer condensador 50 y en un primer enfriador 60, y a continuación se envía al primer decantador 70 que funciona de tal modo que el destilado se separa en fracciones de fase líquida ricas en HF y ricas en HFC-1234yf en el decantador, que se eliminan a través de las corrientes 80 y 90, respectivamente. Parte de la corriente 90 rica en HFC-1234yf se devuelve a la primera columna como reflujo y como la fuente de HFC-1234yf suplementario descrita anteriormente a través de la corriente 95 y la parte restante se alimenta a una segunda columna de destilación 110 a través de la corriente 100 donde se separa en un producto de cola de HFC-1234yf, eliminado a través de la corriente 120, que está esencialmente libre de HF y una composición de destilado cerca del azeótropo de HF/HFC-1234yf, eliminado a través de la corriente 130. Debido a que la corriente de reflujo 95 está enriquecida en HFC-1234yf con relación a la composición del azeótropo de HFC-1234yf/HF, la corriente de reflujo 95 suministra el HFC-1234yf adicional necesario para hacer el HFC-245eb y/o el producto de cola de HFC-245cb de la primera columna, eliminado a través de la corriente 30, esencialmente libre de HF, reduciendo de este modo la cantidad de HFC-1234yf purificado que se debe reciclar procedente de la segunda columna a la primera columna. Como se muestra en la Figura 6, a caudales de reflujo suficientemente altos, la necesidad para reciclar algo del HFC-1234yf purificado procedente de la parte inferior de la segunda columna a la primera columna se puede eliminar completamente. La fracción de fase rica en HF del primer decantador se alimenta a una tercera columna de destilación 210 a través de la corriente 80. Ambas alimentaciones (corrientes 80 y 200) a la tercera columna tienen composiciones que contienen un exceso de HF en relación con el azeótropo de HF/HFC-1234yf de manera que se puede obtener un producto de cola de HF esencialmente libre de HFC-1234yf en la columna 210 y eliminarse a través de la corriente 220. El destilado procedente de la tercera columna tiene una composición cercana a la del azeótropo de HF/HFC-1234yf y se elimina a través de la corriente 230. Como en los ejemplos anteriores, los destilados (corrientes 130 y 230) procedentes de las columnas 110 y 210 se condensan en los condensadores 140 y 240, formando las corrientes 150 y 250, respectivamente, se mezclan entre sí, y se envían primero a un segundo enfriador 160 y a continuación a un segundo decantador 180 donde se forman fracciones separadas de fase líquida ricas en HFC-1234yf y ricas en HF. La fracción rica en HFC-1234yf se elimina del decantador 180 a través de la corriente 190 y se alimenta a la segunda columna 110 para una separación adicional. La fracción rica en HF se elimina del decantador 180 a través de la corriente 200 y se alimenta a la tercera columna 210 para una separación adicional.

Los datos en la Tabla 6 se obtuvieron mediante cálculo usando las propiedades termodinámicas medidas y calculadas.

Tabla 6

Componente o variable	Alimentación	Primera Cola	Primer destilado	Primera fase rica en HF	Primera fase rica en 1234yf	Segundas colas	Segundo destilado	Terceras colas	Tercer destilado
Nº corriente	10	30	40	80	90	120	130	220	230
HF, % en peso	5,0	< 1 ppm	2,9	45,8	2,5	1 ppm	5,7	100	7,6
HFC-245eb, % en peso	66,7	100	1 ppm	< 1 ppm	1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm
HFC-1234yf, % en peso	28,3	< 1 ppm	97,1	54,2	97,5	100	94,3	1 ppm	92,4
Temperatura, °C	37,0	61,4	3,7	-40,0	-40,0	5,6	2,8	60,7	3,3
Presión, Psia	55,2	55,4	54,7	54,7	54,7	54,8	54,7	54,8	54,7
MPa	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38

Ejemplo 7

Este ejemplo muestra cómo el HFC-245eb que forma un azeótropo con HF y HFC-1234yf que es parcialmente miscible con y forma un azeótropo con HF se puede separar de una mezcla que comprende HF, HFC-245eb y HFC-1234yf mediante destilación azeotrópica usando n-propano como un agente adicional añadido.

- 5 Haciendo referencia ahora a la Figura 7, la primera columna de destilación 20, el condensador 50, el enfriador 60, y el decantador 70 en esta realización funcionan de forma idéntica a los equipos enumerados de manera similar en el Ejemplo 6 tal como se acaba de describir. Las fracciones del destilado líquido ricas en HF y parte de las fracciones del destilado líquido ricas en HFC-1234yf procedentes del decantador de la primera columna 70 se alimentan a través de las corrientes 80 y 100 a las columnas de destilación 210 y 110 la cuales recuperan HF purificado y HFC-1234yf, respectivamente.

Los datos de la Tabla 7 se obtuvieron mediante cálculo usando las propiedades termodinámicas medidas y calculadas.

Tabla 7

Componente o variable	Alimentación (10)	Primera Cola (30)	Primer Destilado (40)	Primera fase rica en HF (80)	Primera fase rica en 1234yf (90)	Segundas colas (120)	Segundo destilado (130)	Terceras colas (220)	Tercer destilado (230)
HF, % en peso	4,9	< 1 ppm	2,9	45,8	2,5	1 ppm	1,3	100	7,6
HFC-245eb, % en peso	66,7	100	1 ppm	< 1 ppm	1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm
HFC-1234yf, % en peso	28,4	< 1 ppm	97,1	54,2	97,5	8,1	17,0	<1 ppm	92,1
Propano, % en peso	0	0	0	0	0	91,9	81,7	<1 ppm	0,3
Temperatura, °C	37,0	61,4	3,7	-40,0	-40,0	-8,1	-9,1	60,7	3,2
Presión, Psia	55,2	55,4	54,7	54,7	54,7	54,8	54,7	54,8	54,7
MPa	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38

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

Ejemplo 8

- 20 Este Ejemplo muestra una manera en donde se puede separar el HF del HFC-1234yf y HFC-245eb y/o HFC-245cb. La composición de la mezcla de alimentación en este ejemplo es tal como una que se podría obtener a partir de un reactor de deshidrofluoración que se hace funcionar con conversión parcial, es decir, contiene cantidades equimolares de HF y HFC-1234yf.

- 25 Haciendo referencia ahora a la Figura 4, una corriente que comprende HF, HFC-1234yf, y HFC-245cb se alimenta a una primera columna de destilación 110 a través de la corriente 100. Una corriente rica en agente adicional también se alimenta a esta columna a través de la corriente 190. En este ejemplo, el CFC-115 se usa como el agente adicional.

- 30 La columna 110 contiene 34 etapas teóricas y se hace funcionar bajo condiciones para hacer que el HF destile por cabeza con el agente adicional debido a la influencia del azeótropo de HF/CFC-115 de bajo punto de ebullición. Se alimenta suficiente CFC-115 a esta primera columna a través de la corriente 190 de tal manera que HFC-1234yf y HFC-245cb se pueden obtener esencialmente libres de CFC-115 y HF como colas de la columna 110 a través de la corriente 120. El HFC-1234yf y HFC-245cb en la corriente 120 se pueden entonces opcionalmente separar uno del otro mediante destilación convencional y el HFC-245cb opcionalmente reciclarse de nuevo a un reactor de

- deshidrofluoración para formar el HFC-1234yf. El destilado procedente de la columna 110, eliminado a través de la corriente 130, contiene esencialmente todo el CFC-115 y HF en las alimentaciones de la columna 100 y 190 y, opcionalmente, algo de HFC-245cb y/o HFC-1234yf. Esta primera corriente de destilado 130 se condensa por el condensador 140 para formar la corriente 150, que se mezcla después con la corriente de destilado condensado 250 procedente de la segunda columna de destilación y, según sea necesario, con el CFC-115 fresco adicional añadido a través de la corriente 260. Esta corriente combinada se sub-enfría por el enfriador 160 y se envía a través de la corriente 170 al decantador 180, donde se separa en fracciones líquidas ricas en agente adicional y ricas en HF que se eliminan a través de las corrientes 190 y 200, respectivamente. La mayoría del HFC-245cb y HFC-1234yf presentes en la decantador se dividen en la fracción de fase rica en CFC-115 que se alimenta a la primera columna de destilación 110 a través de la corriente 190. La fracción rica en HF procedente del decantador se alimenta a través de la corriente 200 a una segunda columna de destilación 210 que contiene 8 etapas teóricas y que se hace funcionar bajo condiciones tales que se produce una corriente de cola de HF esencialmente libre de HFC-245cb, HFC-1234yf, y CFC-115 y se elimina a través de la corriente 220. El destilado procedente de la columna 210, eliminado a través de la corriente 230 y que contiene esencialmente la totalidad del HFC-245cb, HFC-1234yf, y CFC-115 presente en la alimentación de la columna (corriente 200) más el HF recuperado en la corriente de producto 220, se condensa por el condensador 240 y se elimina a través corriente 250. La corriente de destilado condensado 250 se combina con la corriente de destilado condensado 150 procedente de la primera columna y, según sea necesario, con agente adicional fresco, añadido a través de la corriente 260, a continuación se enfría y se alimenta al decantador para una separación adicional.
- Los datos de la Tabla 8 se obtuvieron por cálculo usando las propiedades termodinámicas medidas y calculadas.

Tabla 8

Componente o variable	Alimentación	Colas Primera Columna	Primer Destilado	Fase rica en agente adicional	Fase rica en HF	Colas segunda columna	Segundo destilado
Nº Corriente	100	120	130	190	200	220	230
HF, % en peso	6,4	< 1 ppm	4,1	0,9	58,9	100	50,1
CFC-115, % en peso	0	1 ppm	56,7	58,5	16,4	< 1 ppm	19,9
HFC-245cb, % en peso	57,1	61,0	23,5	0,2	12,3	< 1 ppm	15,0
HFC-1234yf, % en peso	36,5	39,0	15,7	16,2	12,4	< 1 ppm	15,0
Temperatura, °C	30,0	38,3	19,0	-35,0	-35,0	88,9	76,1
Presión, Psia	165	116	115	115	115	116	115
MPa	1,14	0,80	0,79	0,79	0,79	0,80	0,79

## Ejemplo 9

Destilación azeotrópica para la separación de HFC-1234yf del HF usando PFC-218 como el agente adicional

- El Ejemplo 9 demuestra que el HF se puede separar del HFC-1234yf mediante destilación azeotrópica usando PFC-218 como un agente adicional. Haciendo referencia ahora a la Figura 2, una composición que consiste en HF y HFC-1234yf se alimenta a una primera columna 110 que contiene 9 etapas teóricas a través de la corriente 100. Una composición rica en HF y pobre en PFC-218 también se alimenta a la etapa de la parte superior de la columna 110 a través de la corriente 190. Debido a que la cantidad combinada de HF en las corrientes 100 y 190 está en exceso con respecto a la cantidad necesaria para formar el azeótropo de HF/HFC-1234yf de bajo punto de ebullición, el HF se recupera como una corriente de producto esencialmente libre de HFC-1234yf y PFC-218 procedente de la parte inferior de la columna 110 a través de la corriente 120. Una composición enriquecida en HFC-1234yf en relación con las corrientes combinadas 100 y 190 y preferentemente cerca del azeótropo HF/HFC-1234yf se recupera como el destilado a través de la corriente 130. La corriente 130 se condensa por el condensador 140 formando la corriente 150 y a continuación se mezcla con la corriente de destilado condensado 250 procedente de una segunda columna de destilación y, según sea necesario, con PFC-218 adicional añadido a través de la corriente 260. Las corrientes combinadas 150, 250, y 260 se envían al enfriador 160 y a continuación al decantador 180 donde la corriente de

- 5 líquido sub-enfriado 170 se separa en fracciones de fase líquida ricas en HF y pobres en HF o ricas en materia orgánica que se eliminan a través de las corrientes 190 y 200, respectivamente. El HFC-1234yf presente en el decantador se distribuye principalmente en la fracción de fase líquida rica en PFC-218. La corriente 190 se recicla a la parte superior de la primera columna. La fracción de fase líquida pobre en HF en el decantador se alimenta a la etapa de la parte superior de una segunda columna de destilación 210, que contiene 25 etapas teóricas, a través de la corriente 200. El HFC-1234yf se recupera como una corriente de producto esencialmente libre de HF y PFC-218 procedente de la parte inferior de la columna 210 a través de la corriente 220. Una composición ternaria enriquecida en PFC-218 en relación con la corriente 200 sale de la parte superior de la segunda columna como el destilado a través de la corriente 230.
- 10 Una composición ternaria enriquecida en PFC-218 en relación con la corriente 200 y en la misma región de destilación sale de la parte superior de la segunda columna como el destilado a través de 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 tal como se describió anteriormente.

Los datos de la Tabla 9 se calcularon usando las propiedades termodinámicas medidas y calculadas

15 Tabla 9

Componente o variable	Alimentación de la primera columna de destilación	Primer destilado	Colas de la primera columna de destilación (producto de HF)	Fase rica en HF (del decantador)	Fase rica en PFC-218 (del decantador)	Segundo destilado	Colas de la segunda columna de destilación (producto de HFC-1234yf)
Nº corriente	<b>100</b>	<b>130</b>	<b>120</b>	<b>190</b>	<b>200</b>	<b>230</b>	<b>220</b>
HF, % en peso	14,9	7,6	100	23,7	3,5	3,6	< 1 ppm
HFC-1234yf, % en peso	85,1	89,7	1 ppm	68,1	77,1	76,4	100,0 %
CFC-218, % en peso	0,0	2,7	< 1 ppm	8,2	19,3	20,0	10 ppm
Temperatura, °C	25,0	26,2	88,6	-10,0	-10,0	25,2	30,5
Presión, Psia	164,7	114,7	114,7	114,7	114,7	114,7	114,8
MPa	1,14	0,79	0,79	0,79	0,79	0,79	0,79

En la memoria descriptiva anterior, los conceptos se han descrito con referencia a realizaciones específicas. Sin embargo, un experto habituado con la técnica apreciará que se pueden hacer diversas modificaciones y cambios sin apartarse del alcance de la invención tal como se expone en las reivindicaciones siguientes.

**REIVINDICACIONES**

1. Un proceso para separar una mezcla que comprende HF y HFC-1234yf, comprendiendo dicho proceso:
  - a. alimentar la composición que comprende HF y HFC-1234yf a una primera columna de destilación;
  - 5 b. eliminar una composición de azeótropo que comprende HF y HFC-1234yf como un primer destilado y, i) HF o ii) HFC-1234yf como una composición de cola de la primera columna;
  - c. condensar el primer destilado para formar 2 fases líquidas, siendo i) una fase rica en HF y ii) una fase rica en HFC-1234yf; y
  - 10 d. reciclar una primera fase líquida enriquecida en el mismo compuesto que se elimina como las colas de la primera columna, siendo dicha primera fase líquida i) la fase rica en HF o ii) la fase rica en HFC-1234yf-rica, de vuelta a la primera columna de destilación.
2. El proceso de la reivindicación 1, que comprende además alimentar una segunda fase líquida no reciclada en la etapa (d), siendo dicha segunda fase líquida i) la fase rica en HF o ii) la fase rica en HFC-1234yf, a una segunda columna de destilación, y recuperar el compuesto que no se ha recuperado en la etapa (b) como la composición de cola de la primera columna como la composición de cola de la segunda columna.
- 15 3. Un proceso como se reivindica en la reivindicación 1 para separar HFC-1234yf de una mezcla que comprende fluoruro de hidrógeno y dicho HFC-1234yf, en donde dicho HFC-1234yf está presente en una concentración mayor que la concentración del azeótropo para el fluoruro de hidrógeno y dicho HFC-1234yf, comprendiendo dicho proceso:
  - 20 a. alimentar dicha mezcla que comprende fluoruro de hidrógeno y dicho HFC-1234yf a una primera columna de destilación;
  - b. eliminar una composición de azeótropo que comprende fluoruro de hidrógeno y HFC-1234yf como un primer destilado procedente de la primera columna de destilación;
  - c. recuperar HFC-1234yf conteniendo menos de 100 ppm de fluoruro de hidrógeno de la parte inferior de la primera columna de destilación;
  - 25 d. condensar la composición de azeótropo para formar dos fases líquidas, siendo i) una fase rica en fluoruro de hidrógeno y ii) una fase rica en HFC-1234yf; y
  - e. reciclar la fase rica en HFC-1234yf a la primera columna de destilación.
4. El proceso de la reivindicación 3 que comprende además:
  - a. alimentar la fase rica en fluoruro de hidrógeno a una segunda columna de destilación, y
  - 30 b. recuperar fluoruro de hidrógeno que contiene menos de 100 ppm de HFC-1234yf de la parte inferior de la segunda columna de destilación.
5. Un proceso como se reivindica en la reivindicación 1 para separar fluoruro de hidrógeno de una mezcla que comprende fluoruro de hidrógeno y un HFC-1234yf, en donde el fluoruro de hidrógeno está presente en una concentración mayor que la concentración del azeótropo para el fluoruro de hidrógeno y dicho HFC-1234yf, comprendiendo dicho proceso:
  - 35 a. alimentar dicha mezcla que comprende fluoruro de hidrógeno y HFC-1234yf a una primera columna de destilación;
  - b. eliminar un azeótropo o una composición similar a la del azeótropo que comprende HFC-1234yf y HF como un destilado de la primera columna de destilación;
  - 40 c. recuperar fluoruro de hidrógeno que contiene menos de 100 ppm de HFC-1234yf de la parte inferior de la primera columna de destilación;
  - d. condensar la composición de azeótropo para formar dos fases líquidas, siendo una fase rica en HFC-1234yf y una fase rica en fluoruro de hidrógeno; y
  - e. reciclar la fase rica en HF a la primera columna de destilación.
- 45 6. El proceso de la reivindicación 5, que comprende además:
  - a. alimentar la fase rica en HFC-1234yf a una segunda columna de destilación; y

- b. recuperar HFC-1234yf que contiene menos de 100 ppm de fluoruro de hidrógeno de la parte inferior de la segunda columna de destilación.
7. Un proceso para la purificación de HFC-1234yf de una mezcla que comprende HFC-1234yf y HF, en donde dicho HFC-1234yf está presente en dicha mezcla en una concentración mayor que la concentración del azeótropo para dicho HFC-1234yf y HF, comprendiendo dicho proceso:
- 5 a. añadir un agente adicional a la mezcla que comprende HFC-1234yf y HF formando de este modo una segunda mezcla;
- b. destilar dicha segunda mezcla en una primera etapa de destilación para formar una primera composición de destilado que comprende HF, HFC-1234yf, y agente adicional, y una primera composición de cola que comprende HFC-1234yf;
- 10 c. condensar dicha primera composición de destilado para formar dos fases líquidas, siendo i) una fase rica en HF y ii) una fase de agente adicional; y
- d. opcionalmente reciclar la fase rica en agente adicional de nuevo a la primera etapa de destilación.
8. Un proceso para la purificación de HF procedente de una mezcla que comprende un HFC-1234yf y HF, en donde el HF está presente en una concentración mayor que la concentración del azeótropo de HF y dicho HFC-1234yf, comprendiendo dicho proceso:
- 15 a. añadir un agente adicional a la mezcla que comprende HFC-1234yf y HF formando de este modo 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 adicional, y HFC-1234yf, y una primera composición de cola que comprende HF;
- 20 c. condensar dicha primera composición de destilado para formar dos fases líquidas, siendo i) una fase rica en agente adicional y ii) una fase rica en HF; y
- d. opcionalmente reciclar la fase rica en HF de nuevo a la primera etapa de destilación.
9. El proceso de la reivindicación 8 que comprende además alimentar la fase rica en agente adicional de la etapa (c) a una segunda etapa de destilación y formar una segunda composición de destilado que comprende un azeótropo de agente adicional y HF y una segunda composición de cola que comprende HF que contiene menos de 100 ppm de agente adicional.
- 25 10. Un proceso para la separación de HFC-1234yf procedente de una mezcla de HFC-1234yf, HF, y al menos uno de HFC-245cb o HFC-245eb, comprendiendo dicho proceso:
- 30 a. someter dicha mezcla a una primera etapa de destilación, en donde el HFC-1234yf adicional se alimenta desde 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 que contiene menos de 100 ppm de HF;
- 35 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 procedente de (c) de nuevo a la primera etapa de destilación.
- 40 11. Un proceso para separar HF de una mezcla que comprende HFC-1234yf, HF, y al menos uno de HFC-245cb o HFC-245eb, comprendiendo dicho proceso:
- a. añadir un agente adicional a la mezcla que comprende HFC-1234yf, HF, y al menos uno de HFC-245cb o HFC-245eb, para de este modo formar una segunda mezcla;
- 45 b. destilar dicha segunda mezcla en una primera etapa de destilación para formar una primera composición de destilado que comprende HF y agente adicional 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 adicional y (ii) una fase rica en HF;
- d. reciclar la fase rica en agente adicional de nuevo a la primera etapa de destilación; y

e. opcionalmente 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 adicional y HF y una segunda composición de cola que comprende HF que contiene menos de 100 ppm de agente adicional.

5 12. El proceso de la reivindicación 11 que comprende además reciclar dicha segunda composición de destilado de nuevo a las dos fases líquidas.

13. El proceso de la reivindicación 7, 8, u 11, en donde dicho agente adicional se selecciona del grupo que consiste en:

10 a. agentes adicionales del tipo hidrocarburos 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 adicionales de tipo clorocarburos seleccionados del grupo que consiste en cloruro de metileno, cloruro de metilo, y mezclas de los mismos;

15 c. agentes adicionales de tipo clorofluorocarburos (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 adicionales del tipo hidroc fluorocarburos (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 adicionales del tipo hidrof fluorocarburos (HFC) que comprenden al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en: 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFC-1234yf), 1,1,2-trifluoroetileno (HFC-1123), 1,1-difluoroetileno (HFC-1132a), y mezclas de los mismos;

30 f. agentes adicionales de tipo perfluorocarburos (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 adicionales de tipo fluoroéter que comprenden al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en: trifluorometil-difluorometil éter ( $\text{CF}_3\text{OCHF}_2$ , HFOC-125E), 1,1-difluorodimetil-éter, tetrafluorodimetil-éter (HFOC-134E), difluorometil-metil-éter ( $\text{CHF}_2\text{OCH}_3$ , HFOC-152aE), pentafluoroetil-metil-éter, y mezclas de los mismos; y

40 h. otros compuestos varios seleccionados del grupo que consiste en HFPO,  $\text{SF}_6$ , cloro, hexafluoroacetona, PMVE (perfluorometil-vinil-éter), PEVE (perfluoroetil-vinil-éter), y mezclas de los mismos.

45 14. El proceso de la reivindicación 7, 8, u 11, en donde el agente adicional se elige del grupo que consiste en metano, etano, etileno, acetileno, vinilacetileno, n-propano, propileno, propino, ciclopropano, ciclopropeno, propadieno, cloruro de metilo ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ), diclorodifluorometano (CFC-12), 2-cloro-1,1,2-trifluoroetileno, cloropentafluoroetano (CFC-115), 2-cloro-1,1,3,3,3-pentafluoropropeno (CFC-1215xc), 2-cloro-1,1-difluoroetileno (HCFC-1122), 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFC-1234yf), 1,1,2-trifluoroetileno (HFC-1123), 1,1-difluoroetileno (HFC-1132a), hexafluoroetano (PFC-116), octafluoropropano (PFC-218), 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butino (PFBY-2), hexafluoropropileno (HFP, PFC-1216), hexafluorociclopropano (PFC-C216), trifluorometil-difluorometil-éter ( $\text{CF}_3\text{OCHF}_2$ , HFOC-125E), 1,1-difluorodimetil-éter, tetrafluorodimetil-éter (HFOC-134E), difluorometil-metil-éter ( $\text{CHF}_2\text{OCH}_3$ , HFOC-152aE), pentafluoroetil-metil-éter, HFPO, cloro ( $\text{Cl}_2$ ), hexafluoroacetona, PMVE (perfluorometil-vinil-éter), PEVE (perfluoroetil-vinil-éter), y cualquiera de sus mezclas.

50

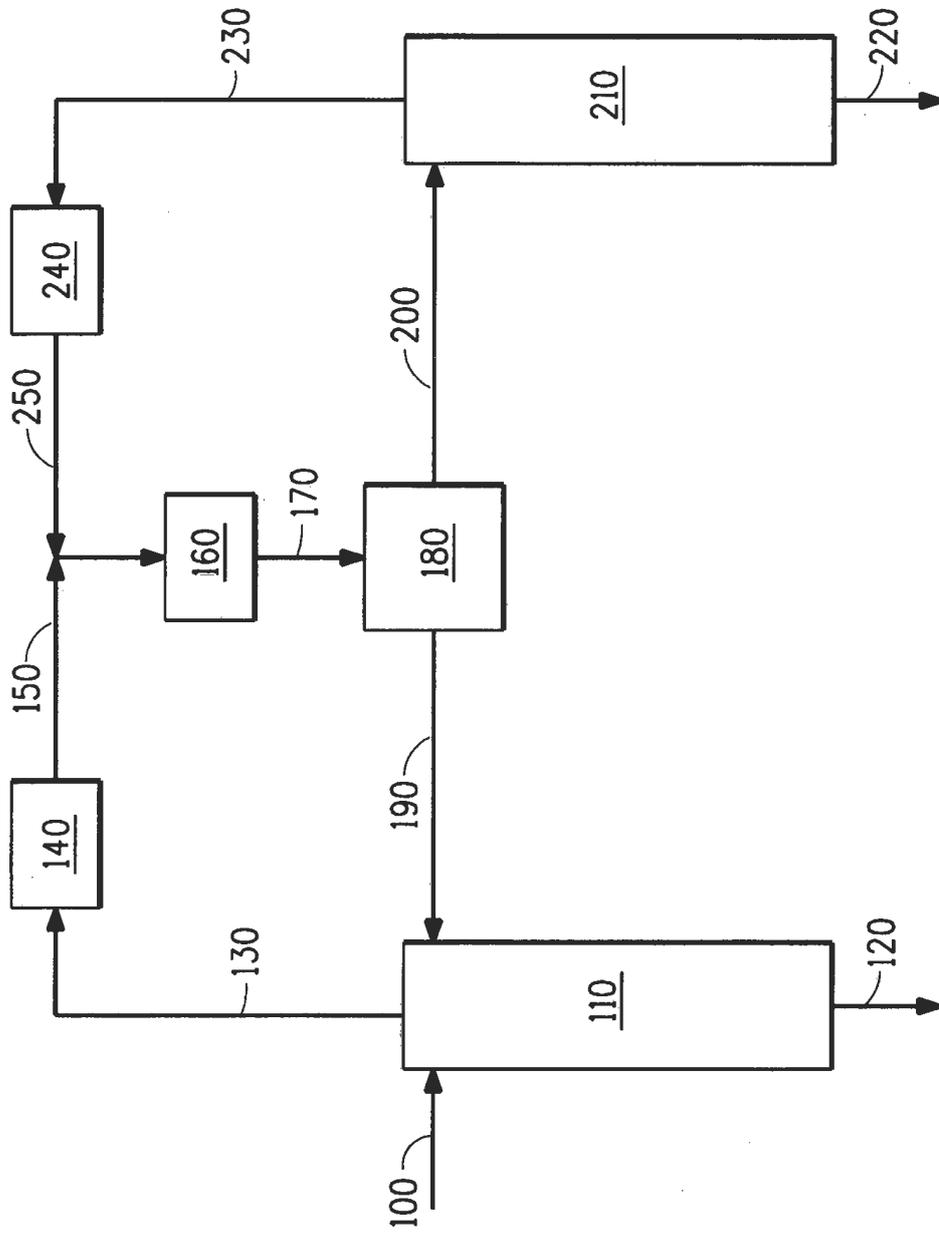


FIG. 1

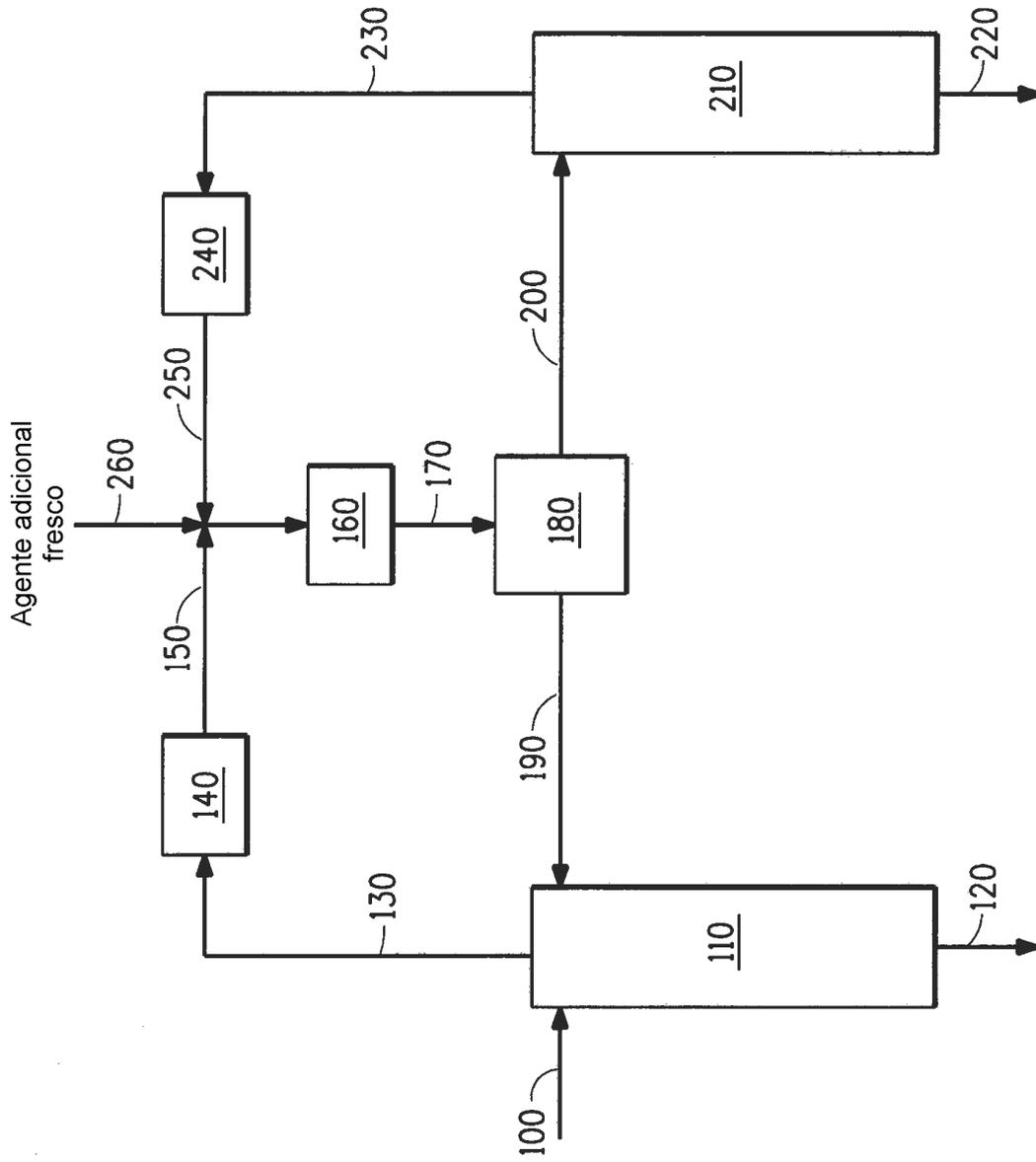


FIG. 2

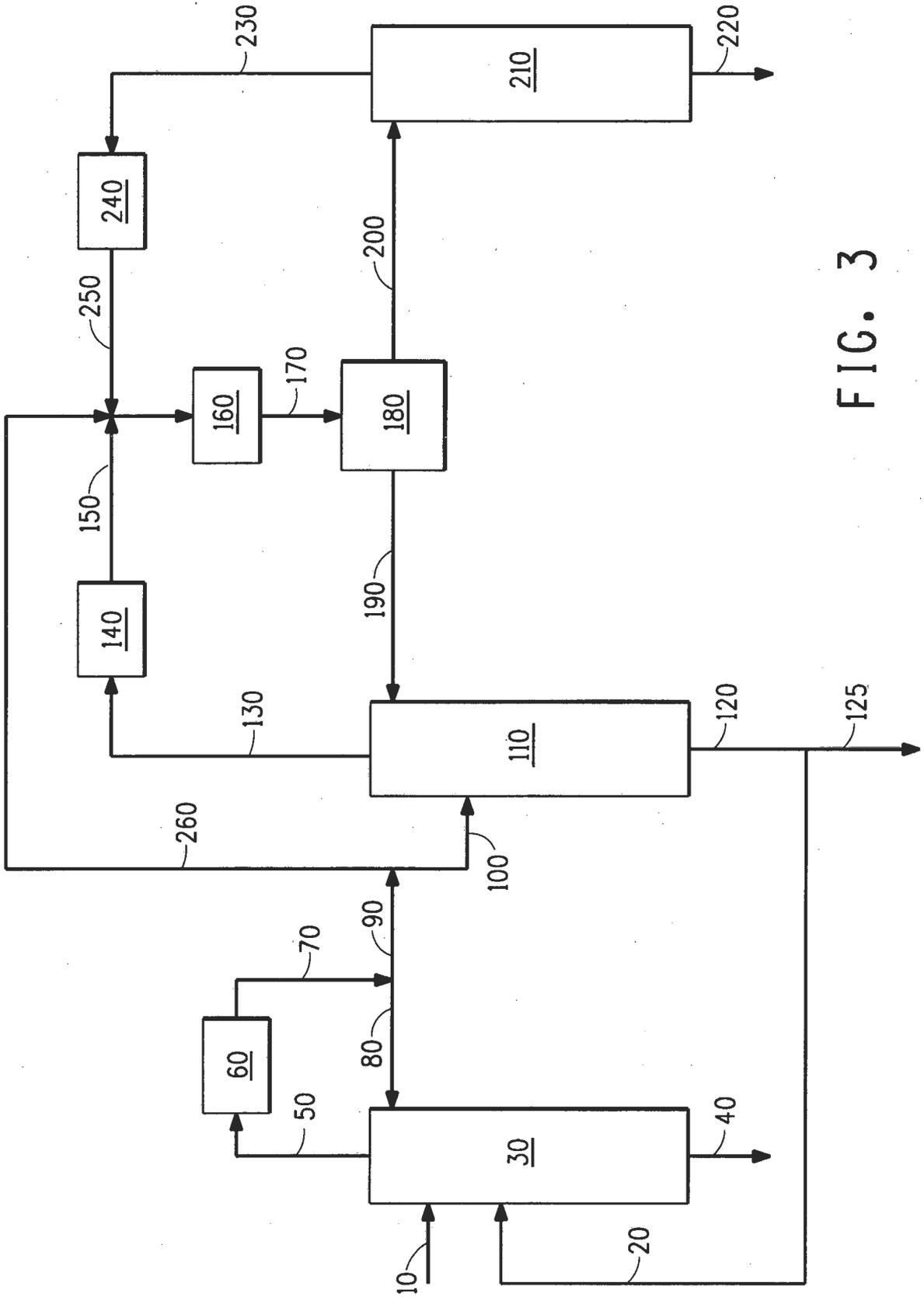


FIG. 3

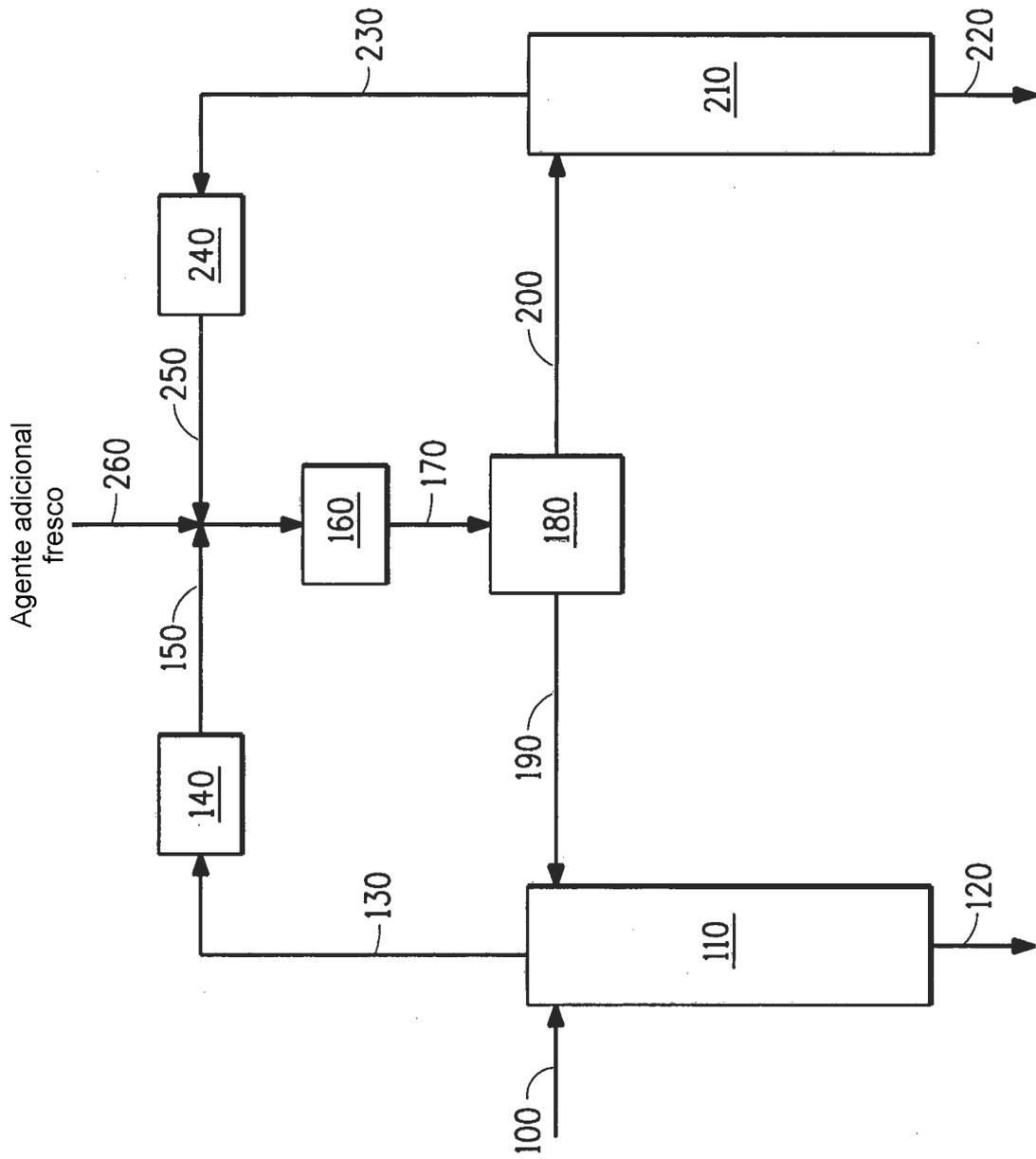


FIG. 4

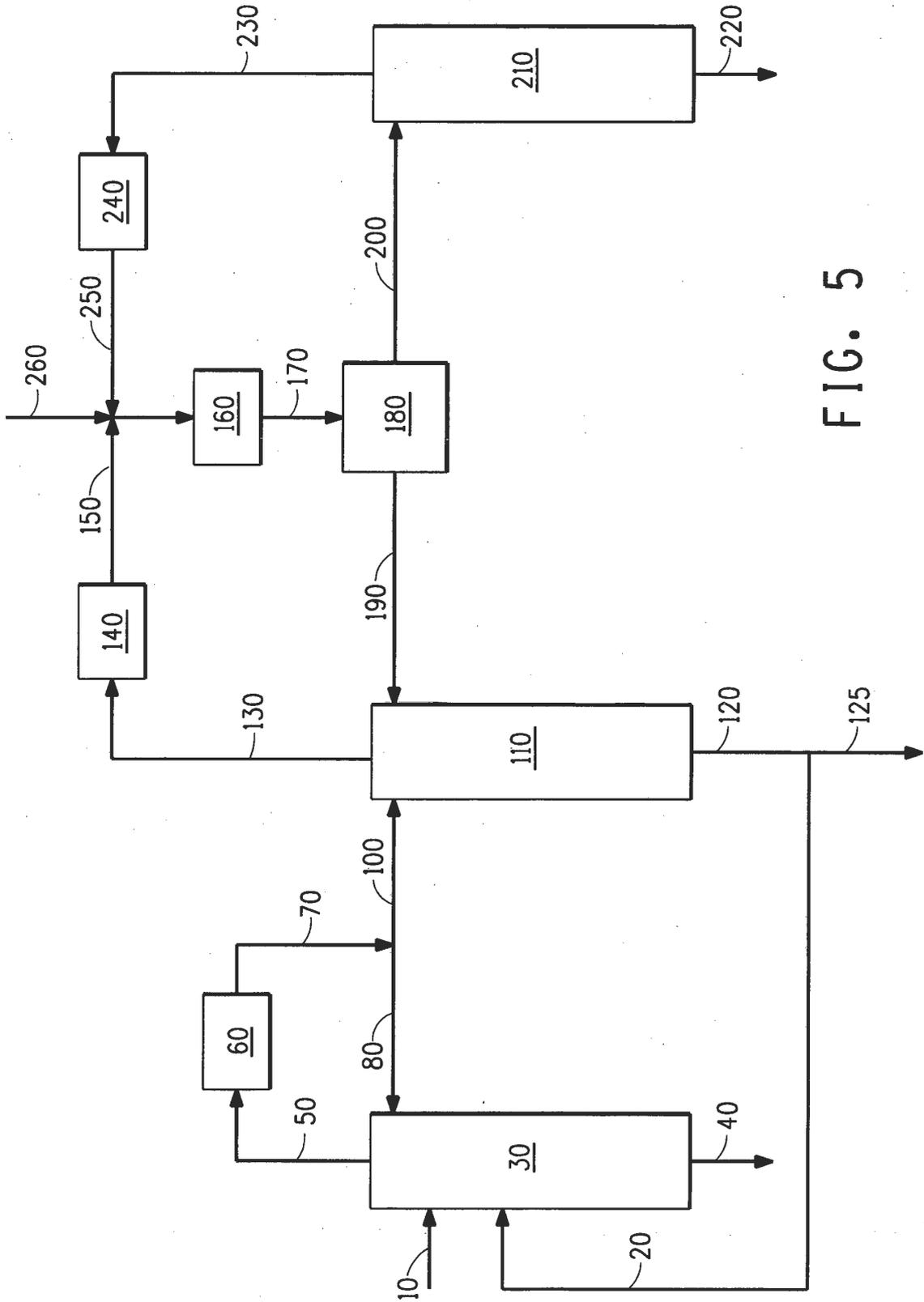


FIG. 5

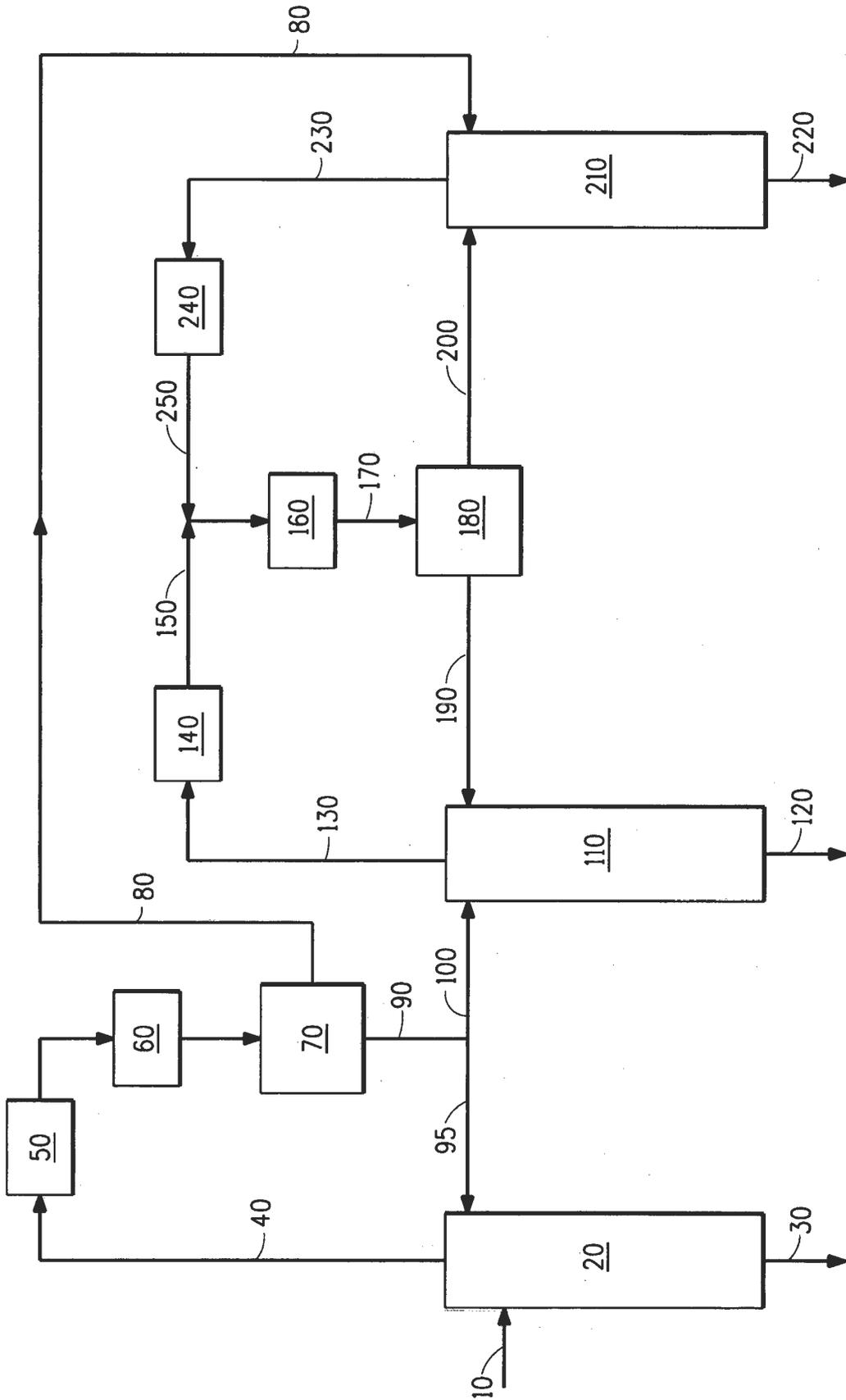


FIG. 6

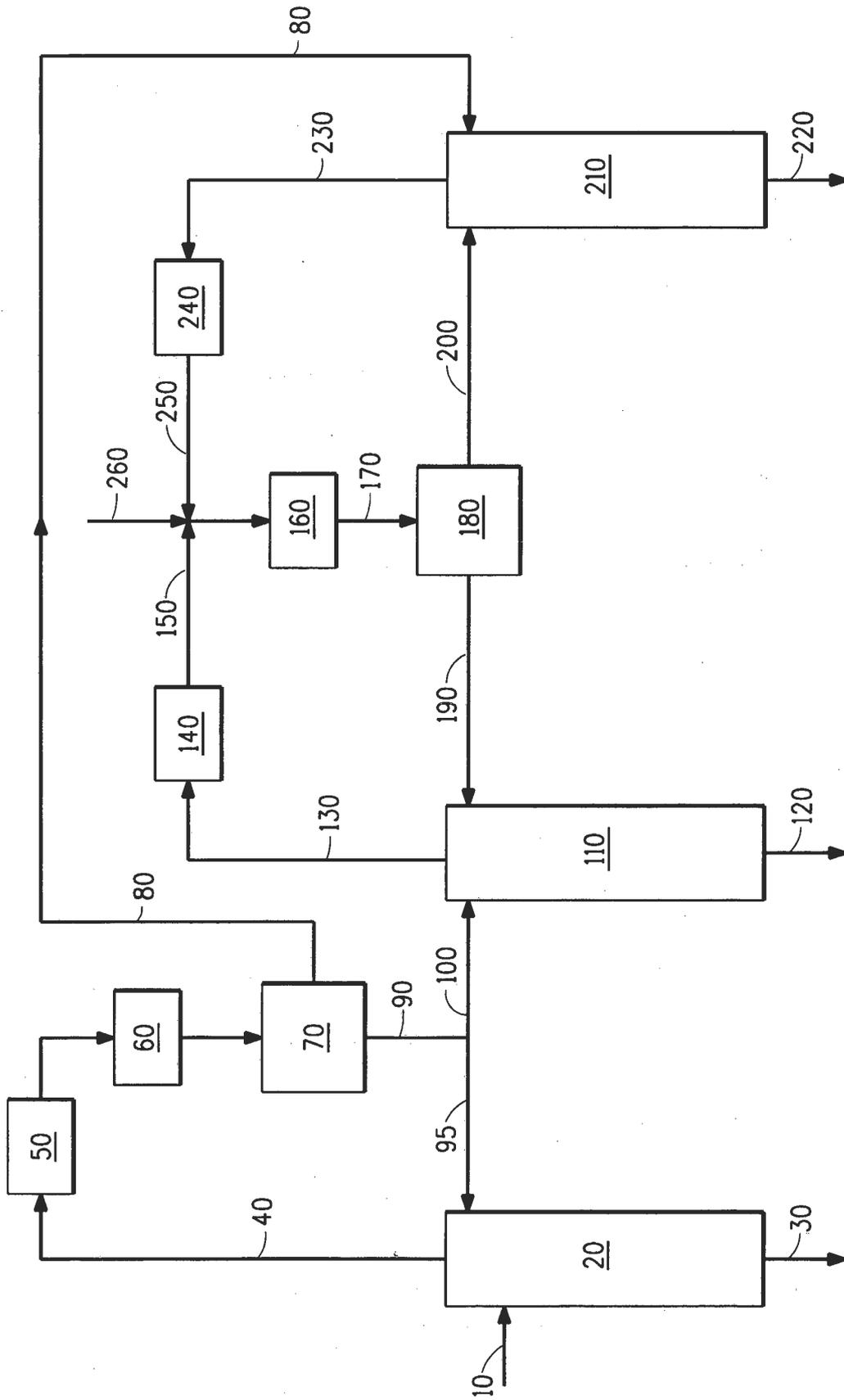


FIG. 7

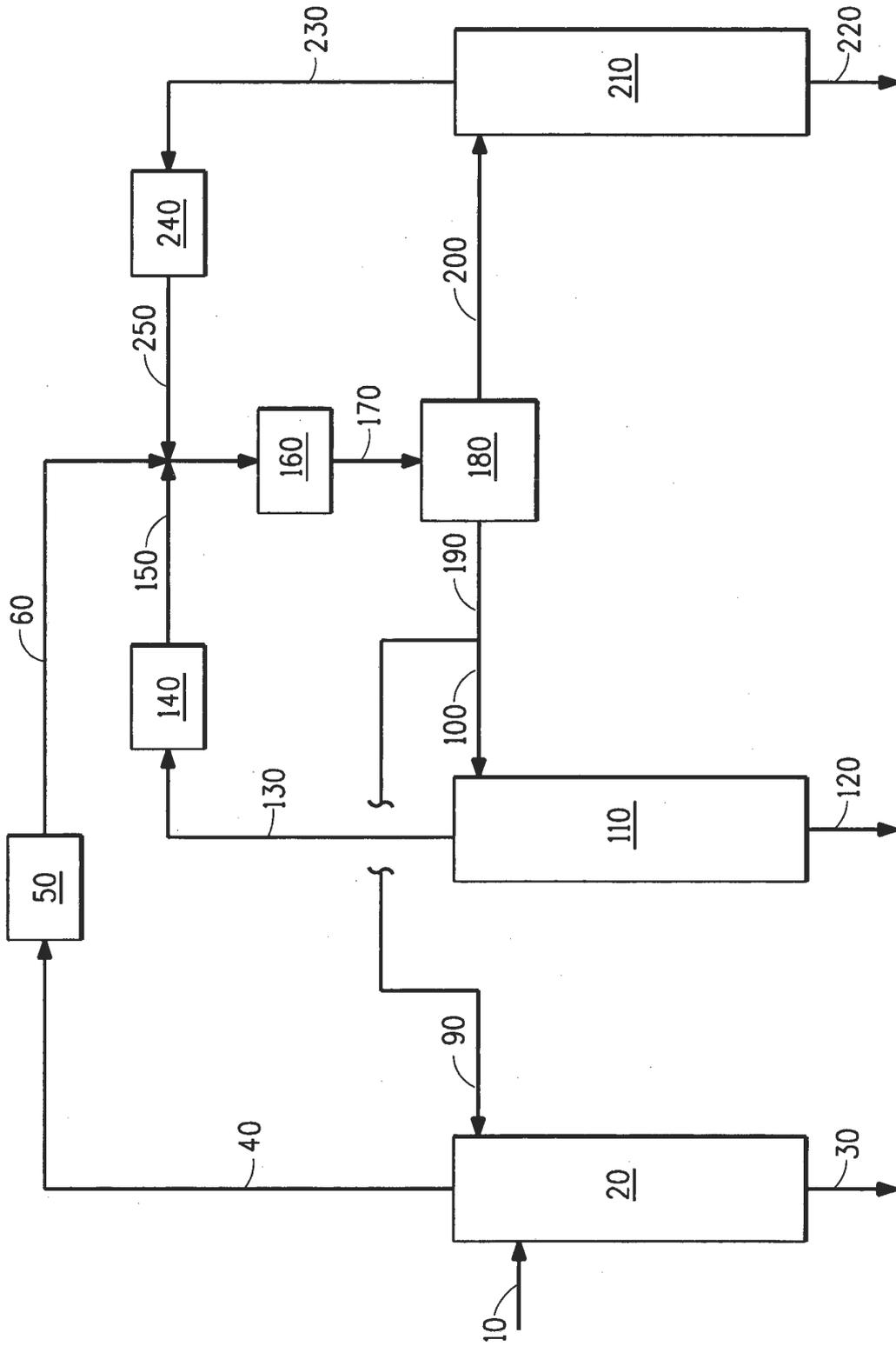


FIG. 8