

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 483 995**

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 09712619 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.06.2014 EP 2247560**

54 Título: **Procesos para la separación de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno del fluoruro de hidrógeno por medio de destilación azeotrópica**

30 Prioridad:

21.02.2008 US 30371

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

08.08.2014

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 2 483 995 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 1,3,3,3-tetrafluoropropeno del fluoruro de hidrógeno por medio de destilación azeotrópica

Información de antecedentes

5 Campo de la divulgación

La presente divulgación se refiere en general a procesos para separar HF de fluoroolefinas.

Descripción de la técnica relacionada

10 La fabricación química de fluoroolefinas puede producir mezclas de fluoroolefinas deseadas y ácido fluorhídrico (HF). La separación de fluoroolefinas y HF no siempre se logra de forma sencilla. Con frecuencia los métodos existentes de destilación y decantación son muy ineficaces para la separación de estos compuestos. El lavado acuoso puede resultar eficaz, pero requiere el uso de grandes cantidades de disoluciones de lavado y produce residuos excesivos así como un producto húmedo que posteriormente se debe secar. Por tanto, son necesarios nuevos métodos de separación de HF a partir de fluoroolefinas.

Sumario

15 En una realización, la presente divulgación proporciona un proceso para separar una mezcla que comprende HF y E-HFC-1234ze, comprendiendo dicho proceso a) alimentar la composición que comprende HF y E-HFC-1234ze a una primera columna de destilación; b) retirar una composición azeotrópica que comprende HF y E-HFC-1234ze como primer destilado y éter i) HF o ii) E-HFC-1234ze como primera composición de parte inferior de columna; c) condensar el primer destilado para formar 2 fases líquidas, siendo i) una fase rica en HF y ii) una fase rica en E-HFC-1234ze; y d) reciclar una primera fase enriquecida en el mismo compuesto que se retira en forma de parte inferior de la primera columna, enviándose dicha primera fase líquida bien i) una fase rica en HF o ii) una fase rica en E-HFC-1234ze, de nuevo a la primera columna de destilación.

25 En otra realización, la presente divulgación proporciona un proceso para separar una E-HFC-1234ze de una mezcla que comprende ácido fluorhídrico y dicha E-HFC-1234ze, en el que dicha E-HFC-1234ze está presente en una concentración mayor que la concentración de azeótropo en cuanto a ácido fluorhídrico y dicha E-HFC-1234ze, comprendiendo dicho proceso a) alimentar dicha mezcla que comprende ácido fluorhídrico y dicha E-HFC-1234ze en una primera columna de destilación; b) retirar una composición de azeótropo que comprende ácido fluorhídrico y E-HFC-1234ze en forma de primer destilado de la primera columna de destilación; c) recuperar E-HFC-1234ze esencialmente libre de ácido fluorhídrico 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 ácido fluorhídrico y ii) una fase rica en E-HFC-1234ze; y e) reciclar la fase rica en E-HFC-1234ze a la primera columna de destilación.

35 En otra realización, la presente divulgación proporciona un proceso para separar ácido fluorhídrico de una mezcla que comprende ácido fluorhídrico y E-HFC-1234ze, en el que el ácido fluorhídrico está presente en una concentración mayor que la concentración de azeótropo para ácido fluorhídrico y dicha E-HFC-1234ze, comprendiendo dicho proceso a) alimentar dicha mezcla que comprende ácido fluorhídrico y E-HFC-1234ze a una primera columna de destilación; b) retirar una composición de azeótropo o de tipo azeótropo que comprende E-HFC-1234ze y HF en forma de destilado de la primera columna de destilación; c) recuperar ácido fluorhídrico esencialmente libre de E-HFC-1234ze 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 E-HFC-1234ze y una fase rica en ácido fluorhídrico; y e) reciclar la fase rica en HF a la primera columna de destilación.

45 En otra realización, la presente divulgación proporciona un proceso para la purificación de una E-HFC-1234ze a partir de una mezcla que comprende E-HFC-1234ze y HF, en la que E-HFC-1234ze está presente en dicha mezcla en una concentración mayor que la concentración de azeótropo para dicha E-HFC-1234ze y HF, comprendiendo dicho proceso a) añadir un agente de separación a la mezcla que comprende E-HFC-1234ze y HF y, de este modo, formar una segunda mezcla; b) destilar dicha segunda mezcla en una primera etapa de destilación para formar una primera composición de destilado que comprende HF, E-HFC-1234ze y un agente de separación, y una primera composición de parte inferior que comprende E-HFC-1234ze; 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 el agente de separación; y d) opcionalmente reciclar la fase rica en el agente de separación de nuevo a la primera etapa de destilación.

50 En otra realización, la presente divulgación proporciona un proceso para la purificación de HF a partir de una mezcla que comprende E-HFC-1234ze y HF, en la que HF está presente en una concentración mayor que la concentración de azeótropo para HF y dicha E-HFC-1234ze, comprendiendo dicho proceso i) añadir un agente de separación a la mezcla que comprende E-HFC-1234ze 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 destilación que comprende HF, un agente de separación, y E-HFC-1234ze, y una primera composición de parte inferior que comprende HF; c) condensar dicha primera composición de destilado para formar dos fases líquidas, siendo i) una

fase rica en el agente de separación y ii) una fase rica en HF; y d) opcionalmente reciclar la fase rica en HF de nuevo hasta la primera etapa de destilación.

En otra realización, la presente divulgación proporciona un proceso para la separación de E-HFC-1234ze a partir de una mezcla de E-HFC-1234ze, HF y al menos uno de HFC-245fa o HFC-245eb, comprendiendo dicho proceso: a) someter dicha mezcla a una primera etapa de destilación, en la que se alimenta E-HFC-1234ze adicional a partir de una segunda etapa de destilación, para formar un primer destilado que comprende un azeótropo de E-HFC-1234ze y HF y una primera composición de parte inferior que comprende al menos uno de HFC-245fa o HFC-245eb; b) alimentar dicho primer destilado a una segunda etapa de destilación para formar un segundo destilado que comprende un azeótropo de E-HFC-1234ze y HF y una segunda composición de parte inferior que comprende E-HFC-1234ze esencialmente libre de HF; c) condensar dicho destilado para formar dos fases líquidas, siendo i) una fase rica en HF y ii) una fase rica en E-HFC-1234ze; y d) reciclar la fase rica en E-HFC-1234ze de (c) de nuevo a la primera etapa de destilación. En otra realización, la presente divulgación proporciona un proceso para separar HF de una mezcla que comprende E-HFC-1234ze, HF, y al menos uno de HFC-245fa o HFC-245eb, comprendiendo dicho proceso a) añadir un agente de separación a la mezcla que comprende E-HFC-1234ze, HF y al menos uno de HFC-245fa 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 un agente de separación y una primera composición de parte inferior que comprende E-HFC-1234ze y al menos uno de HFC-245fa o HFC-245eb; c) condensar dicha primera composición de destilado para formar dos fases líquidas, siendo (i) una fase rica en agente de separación y (ii) una fase rica en HF; y d) reciclar la fase rica en agente de separación de nuevo a la primera etapa de destilación.

La anterior descripción general y la siguiente descripción detallada son únicamente ejemplares y explicativas, y no restringen la invención, como se define en las reivindicaciones adjuntas.

Breve descripción de los dibujos

Se ilustran las realizaciones en las figuras adjuntas para mejorar la comprensión de los conceptos tal y como se presentan en la presente memoria.

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

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

La Figura 3 es una ilustración de una realización de un proceso para separar al menos uno de HFC-245fa o HFC-245eb de una mezcla que comprende HFC-1234ze, HF y al menos uno de HFC-245fa y HFC-245eb por medio de destilación azeotrópica en la que HFC-1234ze actúa como un agente de separación seguido de un proceso en el que HFC-1234ze y HF se separan de una mezcla que comprende HFC-1234ze y HF, pero ahora sustancialmente libre de HFC-245fa y/o HFC-245eb, por medio de destilación azeotrópica sin la adición de otro compuesto químico para que funcione como un agente de separación.

La Figura 4 es una ilustración de una realización de un proceso para separar HFC-1234ze y al menos uno de HFC-245fa o HFC-245eb de una mezcla que comprende HFC-1234ze, HF y dicho al menos uno de HFC-245fa o HFC-245eb por medio de destilación azeotrópica en la que se alimenta un agente de separación complementario a la destilación.

La Figura 5 es una ilustración de una realización de un proceso para separar al menos uno de HFC-245fa o HFC-245eb de una mezcla que comprende HFC-1234ze, HF y dicho al menos uno de HFC-245fa o HFC-245eb por medio de destilación azeotrópica en la que HFC-1234ze actúa como agente de separación seguido de un proceso en el que se separan HFC-1234ze y HF de una mezcla que comprende HFC-1234ze y HF, pero ahora sustancialmente libre de HFC-245fa y/o HFC-245eb, por medio de destilación azeotrópica con un agente de separación añadido.

La Figura 6 ilustra otra realización del proceso mostrado en la Figura 3 en el que se decanta la mezcla de dos fases que abandona el condensador de la primera columna y se separa para dar lugar a corrientes ricas en HFC-1234ze y HF que se alimentan en las columnas de HFC-1234ze y HF, respectivamente.

La Figura 7 ilustra otra realización del proceso que se muestra en la Figura 5 en el que se decanta la mezcla de dos fases que abandona el condensador de la primera columna y se separa para dar lugar a corrientes ricas en HFC-1234ze y HF que se alimentan en las columnas de HFC-1234ze y HF, respectivamente.

La Figura 8 ilustra otra realización del proceso que se muestra en la Figura 6, en la que tres columnas 20, 110 y 220 comparten un decantador.

Los artesanos expertos aprecian que los objetivos de las figuras se ilustran por motivos de simplicidad y claridad y no necesariamente se muestran a escala. Por ejemplos, las dimensiones de algunos objetos de las figuras pueden estar exageradas con respecto a otros objetos para contribuir a mejorar la comprensión de las realizaciones.

Descripción detallada

Se han descrito muchos aspectos y realizaciones anteriores y son ejemplares.

Otras características y beneficios de una cualquiera de las realizaciones serán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada, y de las reivindicaciones.

5 1. Definiciones y Aclaración de los Términos

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

Por composición azeotrópica o de azeótropo se entiende una mezcla de ebullición constante de dos o más sustancias que ebulle a una composición constante y, de este modo, se comporta como una sustancia individual. Las composiciones de ebullición constante se caracterizan como azeotrópicas ya que exhiben un punto de ebullición bien máximo o bien mínimo, cuando se comparan con los puntos de ebullición de los componentes individuales. Las composiciones azeotrópicas también se caracterizan por un mínimo o máximo de las mediciones de presión de vapor con respecto a la presión de vapor de los componentes puros en una célula PTx como función de la composición a una temperatura constante. Para los azeótropos homogéneos, en los cuales la fase de vapor está en equilibrio con una fase líquida individual, las composiciones de las fases de vapor y líquido son idénticas. No obstante, para los azeótropos heterogéneos, en los cuales la fase de vapor está en equilibrio con las dos fases líquidas, las tres fases de equilibrio pueden tener composiciones diferentes pero constantes.

Según se usa en la presente memoria, la expresión "composición de tipo azeótropo" (también denominada como "composición casi azeotrópica") significa una mezcla líquida de ebullición constante o sustancialmente constante de dos o más sustancias que se comporta como una sustancia individual. Una manera de caracterizar una composición de tipo azeótropo es que la composición del vapor producido por medio de evaporación parcial o destilación del líquido no cambie sustancialmente durante la evaporación o destilación parcial. Similarmente, la composición de la fase o fases líquidas presentes no se modifica sustancialmente durante la evaporación o destilación parcial. Es decir, la mezcla ebulle/destila/experimenta reflujo sin que se modifique la composición sustancial. Esto contrasta con las composiciones que no son de tipo azeótropo en las cuales la composición líquida varía hasta cierto modo sustancial durante la ebullición o la evaporación. Otro modo de caracterizar una composición de tipo azeótropo es que la presión de vapor del punto de burbujeo de la composición y la presión de vapor del punto de rocío de la composición, a una temperatura particular, son sustancialmente la misma. En la presente memoria, se considera una composición como de tipo azeótropo si la diferencia entre la presión del punto de rocío y la presión del punto de burbujeo es menor o igual que un 3 por ciento (basado en la presión del punto de burbujeo).

Por azeótropo de alta ebullición se entiende que la composición azeotrópica o de tipo azeótropo ebulle, a una presión concreta cualquiera, a una temperatura más elevada que la que corresponde a la ebullición de uno cualquiera de los compuestos que forman parte de ella. Alternativamente, por azeótropo de alta ebullición se entiende cualquier composición azeotrópica o de tipo azeótropo que tiene, a una temperatura concreta, una presión de vapor menor que la tendría uno cualquiera de los compuestos que forman parte de la misma a esta temperatura.

Por azeótropo de baja ebullición se entiende que una composición azeotrópica o de tipo azeótropo ebulle, a cualquier presión concreta, a una temperatura menor a la que ebulle uno cualquiera de los compuestos que forman parte de la misma a esa presión. Alternativamente, por azeótropo de baja ebullición se entiende cualquier composición azeotrópica o de tipo azeotrópico que tiene, a cualquier temperatura concreta, una presión vapor más elevada que la presión de vapor que tendría uno cualquiera de los compuestos que comprenden el azeótropo por separado a esta temperatura.

Es posible caracterizar una composición de azeótropo o de tipo azeótropo como mezcla de ebullición sustancialmente constante que aparece de muchas formas, dependiendo de las condiciones escogidas, por medio de varios criterios:

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

* Es bien sabido por parte de los expertos en la materia que, a diferentes presiones, la composición de un azeótropo dado o composición de tipo azeótropo dado varía al menos en cierto modo según lo hace la temperatura del punto de ebullición. De este modo, una composición azeotrópica o de tipo azeótropo de dos compuestos representa un único tipo de relación pero con una composición variable que depende de la temperatura y/o presión. Por tanto, con frecuencia se usan los cambios composicionales, en lugar de las composiciones fijas, para definir composiciones de azeótropo y de tipo azeótropo.

* Una composición de azeótropo o de tipo azeótropo de dos compuestos se puede caracterizar por medio de la definición de composiciones que se caracterizan por un punto de ebullición a una presión dada, proporcionando de este modo características de identificación sin limitar de manera no deseada el alcance de la invención por medio de una composición numérica específica, que se encuentra limitado por, y es únicamente preciso como el equipamiento

analítico disponible.

5 Se reconoce en la técnica que tanto el punto de ebullición como los porcentajes en peso (o en moles) de cada componente de la composición azeotrópica pueden variar cuando se permite que la composición de azeótropo o de tipo azeótropo ebulle a diferentes presiones. De este modo, se puede definir una composición de azeótropo de tipo azeótropo en términos de la relación única que existe entre los componentes o en términos de los porcentajes en peso exacto (o en moles) de cada componente de la composición caracterizada por un punto de ebullición fijo a una presión específica.

Según se usa en la presente memoria, el término "azeótropo" se entiende que hace referencia a composiciones de azeótropo y/o composiciones de tipo azeótropo.

10 Por agente de separación 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 misma. Según se usa en la presente memoria, las expresiones "agente de separación" y "agente de separación" se usan de manera intercambiable y se tienen que interpretar como que tienen idéntico significado.

15 Por destilación azeotrópica se entiende un proceso en el que se opera una columna de destilación en condiciones para provocar la formación de una o más composiciones azeotrópicas o de tipo azeotrópico, y de este modo facilita la separación de los componentes de la mezcla. Las destilaciones azeotrópicas pueden tener lugar cuando únicamente se destilan los componentes de la mezcla objeto de separación, o cuando se añade un agente de separación que forma un azeótropo con uno o más componentes de la mezcla inicial. Los agentes de separación que actúan de esta forma, es decir, que forman un azeótropo con uno o más de los componentes de la mezcla objeto de separación, facilitando de este modo la separación de esos componentes por medio de destilación, se denominan comúnmente, agentes azeotrópicos o agentes de separación azeotrópicos.

25 En las destilaciones convencionales o azeotrópicas, la corriente de cabecera o destilado que abandona la columna se puede condensar usando condensadores de reflujo convencionales. Al menos una parte de esta corriente de condensado se puede devolver a la parte superior de la columna en forma de reflujo, y el resto se puede recuperar en forma de producto o para el procesado óptico. La proporción de material condensado que se devuelve a la parte superior de la columna en forma de reflujo con respecto al material retirado en forma de destilado se denomina comúnmente la proporción de reflujo. Los compuestos y el agente de separación que abandonan la columna en forma de destilado o corrientes de la parte inferior de destilación se pueden hacer pasar posteriormente a un separador o segunda columna de destilación para la separación por medio del uso de destilación convencional, o se pueden separar por medio de otros métodos, tales como decantación. Si se desea, a continuación se puede reciclar el agente de separación de nuevo a la primera columna de destilación para la reutilización.

30 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 operación del sistema de destilación puede variar de aproximadamente 5 a 500 psia (de 34,5 kPa a 3,5 MPa), en otra realización de aproximadamente 20 a 400 psia (de 138 kPa a 2,75 MPa). Normalmente, el aumento de la proporción de reflujo tiene como resultado una mayor pureza de la corriente de destilado, pero generalmente la proporción de reflujo varía entre 1/1 y 200/1. La temperatura del condensador, que se ubica en posición adyacente a la parte superior de la columna, normalmente es suficiente para condensar de manera sustancialmente completa el destilado que sale de la parte superior de la columna, o es esa temperatura necesaria para lograr la proporción de reflujo deseada por medio de condensación parcial.

Los problemas asociados a la destilación convencional se pueden solucionar por medio de un proceso de destilación usando un agente de separación. La dificultad de aplicar este método es que no existe forma conocida, basada en la experimentación, de predecir si algún compuesto es un agente de separación eficaz.

45 Ácido fluorhídrico (HF, anhidro) es una sustancia química disponible comercialmente o se puede producir por medio de métodos conocidos en la técnica.

50 Según se usa en la presente memoria, una fluoroolefina es un compuesto que contiene carbono, flúor y ópticamente hidrógeno y también al menos un doble enlace. Las fluoroolefinas incluyen pero no se limitan a 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFC-1234ze, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$), 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFC-1234yf, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$), 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (HFC-1225ye, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$) y 3,3,3-trifluoropropeno (HFC-1234zf, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$) entre otros. Adicionalmente, cuando se hace referencia a una fase rica en fluoroolefina, esto puede significar una fluoroolefina individual o una mezcla de dos o más fluoroolefinas.

55 Se puede preparar 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFC-1234ze, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$) por medio de métodos conocidos, tales como desfluoración de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$) o 1,1,2,3-pentafluoropropano (HFC-245eb, $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$). Se puede preparar HFC-245fa por medio de procesos descritos en la técnica tales como por ejemplo en la patente de Estados Unidos N°. US 5.945.573 o US 6.376.727. Se puede preparar HFC-245eb por medio de procesos descritos en la técnica tal como por ejemplo en la patente de Estados Unidos N°. 5.396.000.

HFC-1241ze es un fluorocarbono útil como refrigerante, agente de soplado, propelente de aerosol y esterilizante entre otros usos. HFC-1234ze sale en forma de dos isómeros, Z-HFC-1234ze y E-HFC-1234ze. Posteriormente, por HFC-1234ze se entiende cualquiera de los dos isómeros y/o mezclas de los dos isómeros.

5 HFC-1234ze se puede preparar por medio de deshidrofluoración en fase de vapor de HFC-245fa o HFC-245eb por medio de procesos conocidos en la técnica, tales como los descritos en las patentes de Estados Unidos Nos. US 5.396.000, US 5.679.875, US 6.031.141 y US 6.389.284. Por ejemplo, HFC-1234ze se puede preparar haciendo pasar HFC-245fa, HFC-245eb o mezclas de HFC-245fa y HFC-245fe 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-1234ze, HF y cualquier HFC-245fa y/o HFC-245eb que no haya reaccionado.

10 La publicación de patente de Estados Unidos N°. 2007-0100173 A1 divulga composiciones de azeótropo o de tipo azeótropo (también conocidas como casi azeotrópicas) para E-HFC-1234ze y HF. Estas composiciones de azeótropo o de tipo azeótropo se pueden usar en procesos para la separación de HFC-1234ze a partir de una mezcla que contiene HF y HFC-1234ze. De manera adicional, debido a que se puede preparar HFC-1234ze por medio de deshidrofluoración de HFC-245fa y HFC-245eb, las composiciones que se describen en la presente memoria se pueden usar en métodos similares para la separación y purificación de HFC-1234ze a partir de mezclas que comprenden HFC-1234ze, HF y al menos uno de HFC-245fa o HFC-245eb.

15 La expresión "agente de separación" se usa en la presente memoria para describir cualquier compuesto que sea eficaz en la separación de fluoroolefinas a partir de mezclas que comprenden HF y una fluoroolefina en un proceso de destilación azeotrópica. Se incluyen como agentes de separación útiles los compuestos que forman azeotrópos con uno o más de los componentes de una mezcla, incluyendo fluoroolefinas, HF, y posibles hidrofluorocarburos para los cuales el punto de ebullición de al menos uno de dichos azeotrópos es menor que el punto de ebullición del azeótropo fluoroolefina/HF.

20 Se pueden escoger los agentes de separación a partir del grupo que consiste en hidrocarburos, clorocarburos, clorofluorocarburos, hidrocloreofluorocarburos, hidrofluorocarburos, perfluorocarburos, fluoroéteres, HFPO, SF₆, cloro, hexafluoroacetona y sus mezclas.

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

30 Los agentes de separación de clorocarburo comprenden compuestos que contienen carbono, cloro y opcionalmente hidrógeno, incluyendo pero sin limitarse a, cloruro de metileno (CH₂Cl₂) y cloruro de metilo (CH₃Cl).

35 Los agentes de separación de clorofluorocarburo (CFC) comprenden compuestos con carbono, cloro y flúor. CFCs representativos incluyen, pero sin limitarse 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-pentafluoropropeno (CFC-1215xc) y sus mezclas.

40 Los agentes de separación de hidrocloreofluorocarburo (HCFC) comprenden compuestos con carbono, cloro, flúor e hidrógeno. HCFCs representativos incluyen, pero sin limitarse 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 (HFC-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 sus mezclas.

45 Los agentes de separación de hidrofluorocarburo (HFC) comprenden compuestos que contienen carbono, hidrógeno y flúor. HFCs representativos incluyen, pero sin limitarse a, 1,1,2-trifluoroetileno (HFC-1123), 1,1-difluoroetileno (HFC-1132a), 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (HFC-1225ye, cualquiera de los isómeros Z o E o una de sus mezclas), 1,1,3,3,3-pentafluoropropeno (HFC-1225zc), 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFC-1234yf), 3,3,3-trifluoropropeno (HFC-1243zf), 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFC-1234ze, cualquiera de los isómeros Z o E o una de sus mezclas) y sus mezclas.

50 Los agentes de separación de perfluorocarburo (PFC) comprenden compuestos únicamente con carbono y flúor. PFCs representativos incluyen, pero sin limitarse 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-C316), decafluorobutano (PFC-31-10, cualquier isómero(s)), 2,3-cloro-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno (PFC-1316mxx), octafluoro-2-buteno (PFC-1318my, cis y trans), hexafluorobutadieno (PFC-2316) y sus mezclas.

Los agentes de separación de fluoroéter comprenden compuestos con carbono, flúor, opcionalmente hidrógeno y al menos un oxígeno de grupo éter. Fluoroéteres representativos incluyen éter trifluorometil-difluorometílico (CF₃OCHF₂, HFOC-125E), éter 1,1-difluorodimetílico, éter tetrafluorodimetílico (HFOC-134E), éter difluorometil metílico (CHF₂OCH₃, HFOC-152aE), éter pentafluorometil metílico y sus mezclas.

- 5 Otros compuestos varios que pueden resultar útiles como agentes de separación incluyen HFPO, cloro (Cl₂), hexafluoroacetona, PMVE (perfluorometilviniléter), PEVE (perfluoroetilviniléter) y sus mezclas.

Los agentes de separación descritos anteriormente se encuentran disponibles comercialmente o se pueden producir por medio de métodos conocidos en la técnica.

- 10 Según se usa en la presente memoria, por "esencialmente libre de" se entiende que la composición contiene menos que 100 ppm (base en moles), menos que 10 ppm o menos que 1 ppm, del componente especificado. Si la composición está esencialmente libre de más que un componente, entonces la concentración total de esos componentes es menor que 100 ppm, menor que 10 ppm, o menor que 1 ppm.

- 15 El equipo de proceso para todos los procesos divulgados en la presente memoria y las líneas de alimentación asociadas, líneas de efluente y unidades asociadas pueden estar contruidos de materiales resistentes a ácido fluorhídrico. Los materiales típicos de construcción, bien conocidos en la técnica, incluyen aceros inoxidable, en particular de tipo austenítico, y aleaciones de alto contenido en níquel bien conocidas tales como aleaciones de níquel-cobre Monel®, aleaciones basadas en níquel Hastelloy® y aleaciones de níquel-cromo Inonel®.

- 20 Según se usa en la presente memoria, se pretende que los términos "comprende", "comprender", "incluye", "incluir", "tiene", "tener" o cualquier otra de sus variaciones, cubran una inclusión no exclusiva. Por ejemplo, un proceso, método, artículo o aparato que comprenda una lista de elementos no necesariamente está limitado únicamente a esos elementos, sino que puede incluir otros elementos no listados de forma expresa o inherentes a dicho proceso, método, artículo o aparato. Además, a menos que se afirme expresamente lo contrario, "o" hace referencia a un o inclusivo y no a un o exclusivo. Por ejemplo, una condición A o B se satisface por uno de los siguientes: A es verdadero (o se encuentra presente) y B es falso (o no está presente), A es falso (o no está presente) y B es verdadero (o está presente) y tanto A como B son verdaderos (o están presentes).

También, el uso de "un" o "uno" se emplean para describir elementos y componentes descritos en la presente memoria. Esto se hace simplemente por motivos de conveniencia y para proporcionar un sentido general del alcance de la invención. Esta descripción se debe leer para que incluya uno o al menos uno y el singular también incluye el plural, a menos que resulta obvio que se entiende lo contrario.

- 30 Los números de grupo que corresponden a las columnas de la Tabla Periódica de los elementos usan la convención de la "Nueva Notación" como se puede ver en CRC Handbook of Chemistry and Physics, 81ª edición (2000-2001).

- 35 A menos que se defina lo contrario, todos los términos científicos y técnicos usados en la presente memoria tienen el mismo significado que el que se comprende comúnmente por parte del experto ordinario en la técnica a la cual pertenece la presente invención. Aunque se pueden usar métodos y materiales similares o equivalentes a los descritos en la presente memoria en la práctica o en el ensayo de las realizaciones de la presente invención, a continuación se describen métodos y materiales apropiados.

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

- 40 Se ha descubierto que algunas fluoroolefinas forman composiciones azeotrópicas con HF. Generalmente, la composición de azeótropo fluoroolefina/HF ebulle a una temperatura más baja que cualquiera de los correspondientes compuestos puros. Se divulgan varios ejemplos de azeótropos de fluoroolefina/HF en la solicitudes de patente de Estados Unidos números 2007-0100173 A1, 2007-0100174 A1, 2007-0099811 A1, 2007-0100175 A1, 2007-0100176 A y 2006-0116538 A1.

- 45 De manera inesperada se ha calculado que en algunos casos las composiciones de azeótropo que comprenden fluorocarburos y HF pueden formar dos fases líquidas cuando se condensan y/o enfrían. Las dos fases comprenden una fase de fluoroolefina y una fase rica en HF. El comportamiento de esta fase permite esquemas de separación únicos que utilizan una separación líquido-líquido (tal como decantación) de las dos fases que no es posible con muchos hidrofurocarburos saturados, que en general no separan las fases la misma manera.

- 50 En una realización, la presente divulgación proporciona un proceso para separar una mezcla que comprende HF y HFC-1234ze, comprendiendo dicho proceso a) alimentar la composición que comprende HF y HFC-1234ze a una primera columna de destilación; b) retirar una composición de azeótropo que comprende HF y HFC-1234ze como primer destilado y bien i) HF o ii) HFC-1234ze como primera composición de parte inferior de columna; c) condensar el primer destilado para formar dos fases líquidas, que son i) una fase rica en HF y ii) una fase rica en HFC-1234ze; y d) reciclar una primera fase enriquecida en el mismo compuesto que se retira en forma de primeras fracciones inferiores de columna, siendo dicha primera fase líquida bien i) una fase rica en HF o ii) una fase rica en HFC-1234ze de nuevo hasta la primera columna de destilación.

De manera adicional, en otra realización, el proceso que se describe en el párrafo anterior puede además comprender alimentar una segunda fase líquida no reciclada en la etapa d), siendo dicha segunda fase líquida bien i) una fase rica en HF o ii) una fase rica en HFC-1234ze, a una segunda zona de destilación, y recuperar el compuesto no recuperado en la etapa (b) como primera composición de la parte inferior de la columna y segunda composición de la parte inferior de la columna.

5

En otra realización, se proporciona un proceso para separar HFC-1234ze a partir de una mezcla de ácido fluorhídrico y dicha HFC-123ze, en el que dicha HFC-1234ze está presente en una concentración mayor que la concentración de azeótropo para ácido fluorhídrico y dicha HFC-1234ze, comprendiendo dicho proceso: a) alimentar dicha mezcla que comprende ácido fluorhídrico y dicha HFC-1234ze a una primera columna de destilación; b) retirar una composición de azeótropo que comprende ácido fluorhídrico y HFC-1234ze como primer destilado de la primera columna de destilación; c) recuperar HFC-1234ze esencialmente libre de ácido fluorhídrico como primera composición de la parte inferior de la primera columna de destilación; y d) condensar el primer destilado para formar dos fases líquidas, siendo i) una fase rica en ácido fluorhídrico y ii) una fase rica en HFC-1234ze; y e) reciclar la fase rica en HFC-1234ze a la primera columna de destilación.

10

15

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

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

20

En una realización, en la que la composición que comprende HF y HFC-1234ze tiene una concentración de HFC-1234ze que es mayor que la concentración de azeótropo para HFC-1234ze y HF, la primera columna de destilación retira el exceso de HFC-1234ze procedente de la parte inferior de la columna y la composición de azeótropo abandona la parte superior en forma de destilado. En otra realización, la composición de azeótropo que comprende HF HFC-1234ze se puede condensar y enfriar, formando de este modo dos fases líquidas, una fase rica en HF y una fase rica en HFC-1234ze.

25

En una realización, la fase rica en HFC-1234ze se recicla de nuevo a la primera columna de destilación y la fase rica en HF se alimenta en una segunda columna de destilación. Como la fase rica en HF puede tener HF en exceso de la composición de azeótropo para HF/HFC-1234ze, el exceso de HF se retira de la parte inferior de la segunda columna de destilación.

30

Ahora en referencia a la Figura 1, se ilustra una realización de este proceso. Se alimenta una composición que comprende HF y HFC-1234ze en una primera columna de destilación 110 por medio de la corriente 100. La primera columna se opera en condiciones apropiadas para alcanzar el azeótropo de HF/HFC-1234ze de baja ebullición. Debido a que el HF se alimenta a la primera columna de destilación en exceso del que se necesita para formar el azeótropo con HF, se recupera HFC-1234ze en la partes inferior de la columna por medio de la corriente 120, mientras se recupera una composición cerca del azeótropo de HF/HFC-1234ze en forma de destilación por medio de la corriente 130. Se condensa la corriente 130 en 140, se mezcla con una composición casi azeotrópica rebajada procedente de la segunda columna 210 por medio de la corriente 250 y se sub-enfría la corriente combinada en el enfriador 160 y se envía al decantador 180 en la que la corriente separada 170 se separa para dar lugar a la corriente 190 rica en HFC-1234ze y la corriente 200 rica en HF. La corriente 190 se recicla a la primera columna en forma de reflujo. La corriente 200 se alimenta en la etapa superior de la segunda columna de destilación 210 operada en condiciones para alcanzar el azeótropo de HFC-1234ze. Debido a que se alimenta HF en esta segunda columna en exceso del que se necesita para formar el azeótropo de HF/HFC-1234ze de baja ebullición, se recupera HF en la parte inferior de la columna por medio de la corriente 220 mientras se recupera una composición próxima al azeótropo HF/HFC-1234ze en forma de destilado por medio de la corriente 230. Se condensa la corriente 230 en 240, se mezcla con la composición casi azeotrópica procedente de la primera columna por medio de la corriente 150 y se alimenta en un enfriador 160 y posteriormente en un decantador 180.

35

40

45

En otra realización, se proporciona un proceso para separar ácido fluorhídrico a partir de una mezcla que comprende ácido fluorhídrico y HFC-1234ze, en la que el ácido fluorhídrico se encuentra presente en una concentración mayor que la concentración de azeótropo para ácido fluorhídrico y dicho HFC-1234ze, comprendiendo dicho proceso: a) alimentar dicha mezcla que comprende ácido fluorhídrico y HFC-1234ze en una primera columna de destilación; b) retirar la composición de azeótropo que comprende HFC-1234ze y HF en forma de primer destilado procedente de la primera columna de destilación; c) recuperar ácido fluorhídrico esencialmente libre de HFC-1234ze 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-1234ze y una fase rica en ácido fluorhídrico; y e) reciclar la fase rica en HF en la primera columna de destilación.

50

55

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

En otra realización, el proceso puede comprender: reciclar la fase rica en ácido fluorhídrico a la primera columna de destilación.

En otra realización, la composición que comprende HF y HFC-1234ze tiene una concentración más elevada de HF que la composición de azeótropo de HF y HFC-1234ze. Se puede retirar el exceso de HF de la parte inferior de la primera columna de destilación y la composición de azeótropo abandona en forma del destilado. En otra realización, la composición de azeótropo que comprende HF y HFC-1234ze se puede condensar y enfriar, formando de este modo dos fases líquidas, una fase rica en HF y una fase rica en HFC-1234ze. Para esta primera realización, se recicla la fase rica en HF de nuevo a la primera columna de destilación y se alimenta la fase rica en HFC-1234ze en la segunda columna de destilación. Debido a que la fase rica en HFC-1234ze puede tener HFC-1234ze en exceso de la composición de azeótropo para HF/HFC-1234ze, se puede retirar el exceso de HFC-1234ze a partir de la parte inferior de la segunda columna de destilación en forma de HFC-1234ze esencialmente libre de HF.

Haciendo referencia a la Figura 1, se ilustra otra realización de este proceso. Se alimenta una composición que comprende HF y HFC-1234ze en una primera columna 110 por medio de la corriente 100. Esta primera columna se opera en condiciones apropiadas para alcanzar el azeótropo de HF/HFC-1234ze de baja ebullición. Debido a que se alimenta HF en esta primera columna en exceso del que se requiere para formar el azeótropo con HFC-1234ze, se recupera HF en forma de corriente desde la parte inferior de la columna por medio de la corriente 120, al tiempo que se recupera una composición próxima al azeótropo de HF/HFC-1234ze en forma de destilado por medio de la corriente 130. Se condensa la corriente 130 en el condensador 140, se mezcla con una composición casi azeotrópica reciclada a partir de una segunda columna por medio de la corriente 250 y se sub-enfría la corriente combinada en el enfriador 160 y se envía al decantador 180 donde la corriente 170 se separa para dar lugar a una corriente 190 rica en HF y una corriente 200 rica en HFC-1234ze. Se recicla la corriente 190 en la primera columna en forma de reflujo. Se alimenta la corriente 200 en la etapa superior de la segunda columna de destilación 210, se opera en condiciones para alcanzar el azeótropo HF/ HFC-1234ze. Debido a que HFC-1234ze se alimenta a esta segunda columna en exceso del que se requiere para formar el azeótropo de HF/ HFC-1234ze, se recupera el HFC-1234ze de la parte inferior de la columna por medio de la corriente 220, al tiempo que se recupera una composición próxima al azeótropo de HF/ HFC-1234ze en forma de destilado por medio de la corriente 230. Se condensa la corriente 230 en el condensador 240, se mezcla con la composición casi azeotrópica procedente de la primera columna por medio de la corriente 150 y se alimenta en el enfriador 160 y posteriormente el decantador 180.

En una realización, las condiciones de operación para las columnas de destilación primera y segunda dependen de HFC-1234ze que se purifica y las cantidades relativas de HF y HFC-1234ze en la composición objeto de separación.

En una realización, la primera y segunda columna de destilación pueden operar a aproximadamente 14,7 psia (101 kPa) hasta aproximadamente 300 psia (2068 kPa), con una temperatura superior de aproximadamente -50 °C a aproximadamente 200 °C y una temperatura inferior de aproximadamente -30 °C a aproximadamente 220 °C. En otra realización, la presión varía de aproximadamente 50 psia (345 kPa) a aproximadamente 250 psia (1724 kPa), con una temperatura superior de aproximadamente -25 °C a aproximadamente 100 °C y una temperatura inferior de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 150 °C.

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

En otra realización, la destilación azeotrópica para separar HFC-1234ze a partir de las mezclas de Hand HFC-1234ze se puede llevar a cabo usando un compuesto de agente de separación. Para el proceso que incluye el agente de separación, no es necesario que la composición de azeótropo se separe tras condensar y enfriar como se ha descrito anteriormente.

En una realización, el agente de separación sirve para proporcionar una separación mejorada de la fase líquido-líquido para un sistema en el que la separación, de otro modo, no resultaría eficaz.

En una realización, HFC-1234ze está presente en la mezcla de HF/ HFC-1234ze en una concentración mayor que la concentración de azeótropo para dicha HFC-1234ze y HF. De este modo, en una realización se proporciona un proceso para la purificación de HFC-1234ze a partir de una mezcla que comprende HFC-1234ze y HF, en la que dicha HFC-1234ze está presente en dicha mezcla en una concentración mayor que la concentración de azeótropo para dicha HFC-1234ze y HF, comprendiendo dicho proceso:

a. añadir un agente de separación a la mezcla que comprende HFC-1234ze 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-1234ze, y un agente de separación, y la primera composición de la parte inferior que comprende HFC-1234ze esencialmente libre de HF y un agente de separación;

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

d. opcionalmente reciclar la fase rica en el agente de separación de nuevo a la primera etapa de destilación.

- 5 En otra realización, el proceso además comprende alimentar la fase rica en HF en una segunda etapa de destilación y formar una segunda composición de destilado que comprende el agente de separación, HFC-1234ze y HF y una composición de parte inferior que comprende HF esencialmente libre de HFC-1234ze y un agente de separación. En otra realizaciones, el proceso puede además comprender reciclar dicha segunda composición de destilado de nuevo a las dos fase líquidas.
- 10 El proceso de separación de una HFC-1234ze a partir de la primera composición que comprende HF y HFC-1234ze comprende poner en contacto dicha primera composición con un agente de separación para formar una segunda composición. La puesta en contacto puede ocurrir en una primera columna de destilación, o se puede formar la segunda composición por medio de mezcla de los componentes antes de alimentar a una columna de destilación en una etapa de pre-mezcla.
- 15 La proporción en peso de HF y HFC-1234ze de la primera composición depende del medio de producción de la composición. En una realización, el HF puede ser de aproximadamente un 3% en peso a aproximadamente un 85% en peso de la composición; HFC-1234ze puede ser de aproximadamente un 97% en peso a aproximadamente un 15% en peso.
- En otra realización, el HF puede ser de aproximadamente un 5% en peso a aproximadamente un 50% en peso y HFC-1234ze puede ser de aproximadamente un 95% en peso a aproximadamente un 50% en peso.
- En otra realización la composición que comprende HF y HFC-1234ze se puede producir en un reactor de deshidrofluoración dando como resultado una proporción en moles de 50/50 de HF con respecto a HFC-1234ze.
- 20 En una realización, las composiciones que comprenden HF y HFC-1234ze se pueden preparar por medio de cualquier método apropiado para combinar las cantidades deseadas de los componentes individuales. Un método preferido consiste en pesar las cantidades deseadas de componente y posteriormente combinar los componentes en un recipiente apropiado. Se puede usar agitación, si se desea.
- 25 Alternativamente, las composiciones que comprenden HF y HFC-1234ze se pueden preparar por medio de alimentación del efluente a partir de un reactor, incluyendo un reactor de deshidrofluoración que contiene HF y HFC-1234ze, a la primera columna de destilación. Se puede añadir el agente de separación en un punto de velocidad separado de manera que se forme la segunda composición directamente en la columna de destilación. Alternativamente, se puede mezclar el agente de separación con la primera composición que comprende HF y HFC-1234ze formando de este modo la composición antes de la columna de destilación en una etapa de pre-mezcla.
- 30 En una realización del proceso de separación, se alimenta directamente una composición que comprende HFC-1234ze y HF en una primera columna de destilación. En otra realización, se puede pre-mezclar HFC-1234ze y HF con un agente de separación antes de la columna de destilación. Puede tener la pre-mezcla en un enfriador (160 en la Figura 2). Posteriormente, se alimenta la mezcla enfriada en un decantador (180 en la Figura 2) antes de la alimentación en la columna de destilación.
- 35 En una realización, la primera columna de destilación comprende un azeótropo de baja ebullición de HF y un agente de separación que opcionalmente contiene cantidades menores de HFC-1234ze. Además, en otra realización se pueden recuperar el HFC-1234ze esencialmente libre de HF y opcionalmente cantidades menores de agente de separación a partir de la parte inferior de la primera columna de destilación.
- 40 Las variables de operación para la primera columna de destilación dependen en gran medida del agente de separación que se use en el proceso de separación. En general, la primera columna de destilación puede operar a presiones de aproximadamente 14,7 psia (101 kPa) a aproximadamente 500 psia (3448 kPa) con una temperatura superior de aproximadamente -50 °C a aproximadamente 100 °C y una temperatura inferior de aproximadamente -30 °C a aproximadamente 200 °C. En otra realización, la primera columna de destilación opera a presiones de aproximadamente 100 psia (690 kPa) a aproximadamente 400 psia (2758 kPa) con una temperatura superior de aproximadamente -50 °C a aproximadamente 50 °C y una temperatura inferior de aproximadamente 10 °C a
- 45 aproximadamente 150 °C.
- Sorprendentemente, se calculó que en algunos pocos casos, se separan los azeótropos de HF y compuestos usados como agentes de separación para dar lugar a fracciones líquidas ricas en HF y ricas en agente de separación tras la condensación y el enfriamiento. En una realización, se puede alimentar la primera composición de destilado en una zona de separación de líquidos (por ejemplo, un decantador). La primera composición de destilado que comprende un azeótropo de HF y agente de separación se puede separar en sus fases formando dos fases líquidas, una rica en HF y la otra rica en agente de separación. Se puede recuperar la fase de baja densidad a partir de la parte superior de la zona de separación de líquidos y se puede recuperar la fase de alta densidad a partir de la parte inferior de la zona de separación de líquidos. Se puede alimentar de nuevo la fase rica en el agente de separación (ya sea de baja o alta densidad) en la primera columna de destilación. En una realización, la fase rica en HF se puede alimentar en una segunda columna de destilación o en otra realización, la fase rica en HF se puede separar para enviar de nuevo una parte a la primera columna de destilación (con el fin de proporcionar más reflujo y permitir que la primera columna de destilación opere de forma apropiada) y se puede alimentar el resto en la segunda columna de destilación. La segunda columna de destilación permite la recuperación de HF esencialmente
- 50
- 55

libre de HFC-1234ze y el agente de separación en forma de composición de la parte inferior. La composición de la parte superior que comprende HFC-1234ze, HF y el agente de separación se puede reciclar en la zona de separación de líquidos, se puede utilizar de alguna otra manera, o se puede eliminar. Las variables de operación para la segunda columna de destilación dependen en gran medida del agente de separación que se use en el proceso de separación.

En general, la segunda columna de destilación puede operar a presiones de aproximadamente 14,7 psia (101 kPa) a aproximadamente 500 psia (3448 kPa) con una temperatura superior de aproximadamente -50 °C a aproximadamente 100 °C y una temperatura inferior de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 200 °C. En otra realización, la primera columna de destilación opera a presiones de aproximadamente 100 psia (690 kPa) a aproximadamente 400 psia (2758 kPa) con una temperatura superior de aproximadamente -25 °C a aproximadamente 50 °C y una temperatura inferior de aproximadamente cero °C a aproximadamente 150 °C.

Ahora haciendo referencia a la Figura 2, se alimenta una composición que comprende un HFC-1234ex en una primera columna de destilación 110 por medio de una corriente 100. También se alimenta una composición rica en agente de separación en la etapa superior de la columna 110 por medio de la corriente 190. Si la cantidad combinada de HFC-1234ze en las corrientes 100 y 190 está en exceso de la que se necesita para formar el azeótropo de HF/ HFC-1234ze de baja ebullición, se recupera HFC-1234ze esencialmente libre tanto de HF como del agente de separación a partir de la parte inferior de la columna 110 por medio de la corriente 120. Una composición ternaria que comprende HF, HFC-1234ze y el agente de separación, pero enriquecida en HFC-1234ze con respecto a la corriente 190, abandona la parte superior de la primera columna en forma de primera corriente de destilado 130. Se condensa la corriente 130 por medio del condensador 140 que forma la corriente 150 y se mezcla con una segunda corriente 250 de destilada condensado procedente de una segunda columna de destilación. En una realización, se puede añadir un agente de separación adicional por medio de la corriente 260, si fuese necesario. Se alimentan las corrientes combinadas 150, 250 y 260 en el enfriador 160 y posteriormente en el decantador 180, donde la corriente 170 líquida sub-enfriada se separa para dar lugar a composiciones de fase líquida rica en el agente de separación y rica en HF que abandonan el decantador por medio de las corrientes 190 y 200, respectivamente. La HFC-1234ze presente se distribuye entre las dos fases líquidas, terminando la mayoría en la fase rica en el agente de separación. La corriente 200 de composición rica en HF se alimenta en la parte superior de la segunda columna de destilación 210. Debido a que la cantidad de HF en la corriente 200 está en exceso de la que se necesita para formar un azeótropo HF/ HFC-1234ze de baja ebullición, se recupera HF en forma de corriente de producto esencialmente libre tanto de HFC-1234ze como de agente de separación a partir de la parte inferior de la columna 210 por medio de la corriente 220. Una composición ternaria que comprende HF, HFC-1234ze y agentes de separación, pero enriquecida en el agente de separación con respecto a la corriente 200, abandona la parte superior de la segunda columna en forma de 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 la alimentación de la mezcla de HF/ HFC-1234ze directamente a la columna de destilación 110, se puede alimentar la mezcla al enfriador 160 y posteriormente al decantador 180, donde se separan las fases de la mezcla. A continuación, la corriente 190 transporta la mezcla de HF, HFC-1234ze y el agente de separación a la primera columna de destilación 110.

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

a. añadir un agente de separación a la mezcla que comprende HFC-1234ze 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, un agente de separación, y una HFC-1234ze, y una primera composición de parte inferior que comprende HF esencialmente libre de HFC-1234ze y agente de separación;

c. condensar dicha primera composición de destilado para formar dos fases líquidas, siendo i) una fase rica en el agente de separación 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 en una segunda etapa de destilación y formar una segunda composición de destilado que comprende un agente de separación, HF y HFC-1234ze, y la composición de la parte inferior que comprende HFC-1234ze esencialmente libre de agente de separación. En otra realización, el proceso puede además comprender reciclar dicha segunda composición de destilado de nuevo a las dos fases líquidas.

Haciendo referencia de nuevo a la Figura 2, se alimenta una composición que comprende HF y HFC-1234ze en una primera columna de destilación 110 por medio de una corriente 100. También se alimenta una composición rica en

HF en la etapa superior de la columna 110 por medio de una corriente 190. Si la cantidad de HF en las corrientes 100 y 190 está en exceso con respecto a la que se necesita para formar los azeótropos de HF/ HFC-1234ze de baja ebullición y HF/agente de separación, se recupera HF esencialmente libre tanto de HFC-1234ze como de agente de separación a partir de la parte inferior de la columna 110 por medio de la corriente 120. Se recupera una composición enriquecida en HFC-1234ze y agente de separación en forma de primer destilado por medio de la corriente 130. Se condensa la corriente 130 por medio del condensador 140 que forma la corriente 150 y se mezcla con una segunda corriente 250 de destilado condensada procedente de la segunda columna de destilación. En una realización, se puede añadir un agente de separación adicional por medio de una corriente 260, si fuese necesario. Se alimentan las corrientes combinadas 150, 250 y 260 en un enfriador 160 y posteriormente en un decantador 180 donde la corriente 170 líquida sub-enfriada se separa en composiciones de fase rica en HF y fase rica en agente de separación que abandona el decantador por medio de las corrientes 190 y 200, respectivamente. La HFC-1234ze presente se distribuye entre las dos fases líquidas terminando la mayoría en la fase rica en el agente de separación. Se alimenta la corriente 200 de composición rica en el agente de separación en la etapa superior de la segunda columna de destilación 210. Debido a que la cantidad de HFC-1234ze en la corriente 200 está en exceso con respecto a la que es necesaria para formar el azeótropo de agente de separación/ HFC-1234ze de baja ebullición, se recupera HFC-1234ze en forma de corriente de producto esencialmente libre de HF y agente de separación procedente de la parte inferior de la columna 210 por medio de la corriente 220. Una composición ternaria que comprende el agente de separación, HFC-1234ze y HF, pero enriquecida en el agente de separación con respecto a la corriente 200 abandona la parte superior de la segunda columna en forma de 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 directamente la mezcla de HF/ HFC-1234ze a la columna de destilación 110, se puede alimentar la mezcla al enfriador 160 y posteriormente al decantador 180 donde se separan las fases de la mezcla. Posteriormente, la corriente 190 transporta la mezcla de HF, HFC-1234ze y agente de separación como fase rica en HF hasta la primera columna de destilación 110.

4. Separación de HFC-245fa y/o HFC-245eb de HFC-1234ze y HF

Se puede producir HFC-1234ze por medio de deshidrofluoración de determinados isómeros de HFC-245 (pentafluoropropano). Por HFC-245 se entiende cualquier isómero de pentafluoropropano y cualesquiera combinación de cualesquiera isómeros de pentafluoropropano que pueda dar lugar a HFC-1234ze tras deshidrofluoración. Los isómeros de hexafluoropropano incluyen HFC-245fa (1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano) y HFC-245eb (1,1,1,2,2,3-hexafluoropropano).

Se puede preparar HFC-1234ze por medio de deshidrofluoración en fase de vapor de HFC-245fa o HFC-245eb por medio de procesos conocidos en la técnica, tales como los descritos en las patentes de EE.UU. Nos. 5.895.825, US 5.986.151, US 6.031.141 y US 6.548.719, y también por medio de los métodos divulgados en el documento WO 2004/018093, WO 2004/018095 y JP 1999/14002. Por ejemplo, se puede preparar HFC-1234ze haciendo pasar HFC-245fa, HFC-245eb o mezclas de HFC-245fa y HFC-245eb sobre un catalizador de óxido de cromo a temperaturas elevadas, por ejemplo, por encima de 300 °C. La corriente de producto de esta reacción contiene HFC-1234ze, HF y cualquier HFC-245fa y/o HFC-245eb que no haya reaccionado.

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

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

b) alimentar dicho primer destilado en una segunda etapa de destilación para formar un segundo destilado que comprende un azeótropo de HFC-1234ze y HF y una segunda composición de parte inferior que comprende HFC-1234ze esencialmente libre de HF;

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

d) reciclar la fase rica en HFC-1234ze a partir de (c) de nuevo hasta la segunda etapa de destilación. En otra realización, el proceso puede comprender además alimentar la fase rica en HF a una tercera etapa de destilación para formar un tercer destilado que comprende un azeótropo de HFC-1234ze y HF y una tercera composición de parte inferior que comprende HF esencialmente libre de HFC-1234ze.

En esta realización, la destilación azeotrópica implica proporcionar un exceso de HFC-1234ze a la columna de destilación además del que se produce a partir de la reacción de deshidrofluoración de HFC-245fa y/o HFC-245eb. En estas realizaciones, HFC-1234ze sirve como agente de separación en el proceso de destilación. Si se alimenta la cantidad total apropiada de HFC-1234ze a la columna, entonces todo el HF se puede recoger en cabecera en forma de composición de azeótropo que contiene HFC-1234ze y HF. Se puede proporcionar HFC-1234ze suficiente, por ejemplo, por medio de alimentación de HFC-1234ze complementario a la columna de destilación con respecto al que

sale en la corriente producto de reacción de deshidrofluoración. De este modo, HFC-245fa y/o HFC-245eb retirados de las parte inferiores de las columnas pueden estar esencialmente libres de HF.

Por ejemplo, se puede alimentar una mezcla de producto de reactor que comprende HF, HFC-1234ze y HFC-245fa a una primera columna de destilación operada en condiciones para formar un azeótropo de HF/ HFC-1234ze, retirándose el azeótropo de HF/ HFC-1234ze de la columna de destilación en forma de destilado de cabecera. El HF de este destilado se puede separar posteriormente y retirar de HFC-1234ze por otros medios, por ejemplo, destilación con oscilación de presión o los métodos descritos en la presente memoria. Se puede reciclar una parte de HFC-1234ze obtenido de este modo hasta la primera columna de destilación en cantidades suficientes para que todo el HF alimentado a la primera columna de destilación sea retirado de esa columna en forma de azeótropo de HF/ HFC-1234ze, produciendo de este modo una corriente de parte inferior de HFC-245fa esencialmente libre de HF.

Cuando se forma la composición objeto de separación por medio de deshidrohalogenación de HFC-245fa o HFC-245eb, resulta deseable reciclar cualquiera HFC-fa o HFC-245eb que no haya reaccionado de nuevo al reactor, para que se puedan convertir en HFC-1234ze. No obstante, es necesario retirar HF y HFC-1234ze de dicho HFC-245fa o HFC-245eb antes del reciclaje y no para inhibir la reacción de equilibrio. También es necesario retirar HF de HFC-1234ze para permitir su uso como refrigerante en otras aplicaciones.

Haciendo referencia a la Figura 3, se alimenta una corriente que comprende HF, HFC-1234ze y al menos uno de HFC-245fa o HFC-245eb en una primera columna de destilación por medio de la corriente 10, operando la columna en condiciones para alcanzar el azeótropo de HF/ HFC-1234ze de baja ebullición, que se retira por medio de las corrientes 50, 70 y 90. Se recicla suficiente HFC-1234ze complementario desde la parte inferior de la segunda columna en la primera columna por medio de la corriente 20 para permitir que todo el HF sea retirado de HFC-245eb y/o HFC-245fa. El HFC-245eb y/o HFC-245fa se obtienen esencialmente libres de HFC-1234ze y HF en forma de producto de la parte inferior de esta columna por medio de la corriente 40.

La composición casi azeotrópica de HF/ HFC-1234ze de la corriente 50 se condensa en el condensador 60 y se divide la corriente resultante 70 en corrientes de reflujo 80 y destilado 90. Se puede alimentar la corriente de destilado 90 en una segunda columna 110 por medio de la corriente 100 como se muestra y viene indicado, se mezcla con las corrientes de destilado 150 y 250 a partir de las columnas segunda y tercera, respectivamente, y se envía a un enfriador 160 y un decantador 180, o se puede dividir la corriente 90 entre estos dos destinos. Debido al deseo de retirar todo el HF en cabecera de la columna 30, se debería reciclar el HFC-1234ze en exceso a la columna 30, haciendo que la composición de las corrientes 50, 70, 80, 90 y 100 recaiga sobre el lado rico en HFC-1234ze del azeótropo. Por tanto, si se envía la corriente de destilado 90 por medio de la corriente 100 a una segunda columna de destilación, se debería enviar a la columna que produce HFC-1234ze purificado en forma de producto de parte inferior.

En una realización, se mezcla la corriente de destilado 90 por medio de la corriente 260 con las corrientes de destilado 150 y 250 procedentes de las columnas segunda y tercera, respectivamente y se envían al enfriador 160, formando la corriente sub-enfriada 170, que se alimenta al decantador 180. En el decantador, la corriente 170 se separa en fracciones líquidas rica en HFC-1234ze y rica en HF, que se retiran en forma de corrientes 190 y 200. La corriente rica en HFC-1234ze procedente del decantador se alimenta por medio de la corriente 190 en una segunda columna de destilación 110 que contiene 19 etapas teóricas y opera en condiciones para alcanzar el azeótropo de HFC-1234ze que se destila en cabecera en forma de corriente de destilado 130, se condensa en el condensador 140 y se mezcla con los destilados procedentes de las columnas primera y tercera por medio de la corriente 150. La columna 110 produce una corriente de parte inferior de HFC-1234ze esencialmente libre de HF por medio de la corriente 120. Se recicla parte de la corriente 120 de parte inferior de HFC-1234ze en la primera columna por medio de la corriente 20, como se ha descrito previamente, y el resto se convierte en el producto de HFC-1234ze purificado que se retira por medio de la corriente 125. La corriente rica en HF procedente del decantador se alimenta por medio de la corriente 200 en una tercera columna de destilación 210 que opera en condiciones para alcanzar el azeótropo HFC-1234ze/HF que se destila en cabecera en forma de destilado como corriente 230 que se condensa en el condensador 240 y se mezcla con los destilados procedentes de las columnas primera y segunda por medio de la corriente 250. La columna produce una corriente de parte inferior de HF esencialmente libre de HFC-1234z por medio de la corriente 220.

En otro aspecto de la presente invención, se puede añadir un agente de separación para permitir la separación de HF de HFC-1234ze, o de HF de HFC-1234ze y HFC-245fa y/o HFC-245eb.

Por ejemplo, la mezcla de HF, HFC-1234ze, HFC-245fa y/o HFC-245eb se puede formar por medio de cualquier medio práctico, tal como por medio de alimentación de al menos uno de HFC-245eb o HFC-245fa sobre un catalizador de óxido de cromo a temperatura elevada. La mezcla de HF, HFC-1234ze, HFC-245fa y/o HFC-245eb se puede alimentar a una columna de destilación. Posteriormente, también se alimenta un agente de separación apropiado a la columna de destilación, bien en forma de corriente separada o bien en forma de mezcla con la mezcla de Hf/ HFC-1234ze/HFC-245eb y/o HFC-245fa antes de la alimentación a la columna de destilación. A continuación, se opera la columna de destilación en condiciones suficientes para formar una composición de azeótropo de baja ebullición entre el agente de separación y HF, retirándose el HF y el agente de separación en forma de destilado de

columna, y recuperándose HFC-1234ze, HFC-245fa y/o HFC-245eb de las partes inferiores de la columna esencialmente libre de HF. Posteriormente, se puede separar HFC-1234ze de HFC-245fa y/o HFC-245eb por cualquier medio común que incluye destilación convencional, recuperándose HFC-1234ze en forma de producto y reciclándose HFC-245fa y/o HFC-245eb de nuevo hasta la etapa de reacción para producir HFC-1234ze.

- 5 De este modo, en otra realización, se proporciona un proceso para separar HF de una mezcla que comprende HFC-1234ze, HF y al menos uno de HFC-245fa o HFC-245eb. El proceso comprende:
- a. añadir un agente de separación a la mezcla que comprende HFC-1234ze, HF y al menos uno de HFC-245fa o HFC-245eb, formando de este modo una segunda mezcla;
 - 10 b. destilar dicha segunda mezcla en una primera etapa de destilación para formar una primera composición de destilado que comprende HF y un agente de separación y una primera composición de parte inferior que comprende HFC-1234ze y al menos uno de HFC-245fa y HFC-245eb;
 - c. condensar dicha primera composición de destilado para formar dos fases líquidas, siendo (i) una fase rica en el agente de separación y (ii) un fase rica en HF; y
 - d. reciclar la fase rica en el agente de separación de nuevo a la primera etapa de destilación.
- 15 En otra realización, el proceso puede comprender además alimentar la fase rica en HF en una segunda columna de destilación y formar una segunda composición de destilado que comprende un azeótropo de un agente de separación y HF y una segunda composición de parte inferior que comprende HF esencialmente libre de agente de separación. En otra realización, el proceso puede además comprender reciclar dicha segunda composición de destilado de nuevo a las dos fases líquidas.
- 20 Haciendo referencia ahora a la Figura 4, se alimenta una corriente que comprende HF, HFC-1234ze y al menos uno de HFC-245fa o HFC-245eb a una primera columna de destilación 110 por medio de la corriente 100. También se alimenta una corriente rica en agente de separación a esta columna por medio de la corriente 190. Se opera la columna 110 en condiciones para provocar que HF destile en cabecera con el agente de separación, debido a la influencia del azeótropo de HF/agente de separación de baja ebullición. Se alimenta suficiente agente de separación
- 25 a esta primera columna por medio de la corriente 190 de manera que se pueda obtener HFC-1234ze y HFC-245fa o HFC-245eb esencialmente libre de agente de separación y HF en las partes inferiores de la columna 110 por medio de la corriente 120. Posteriormente, se pueden separar opcionalmente HFC-1234ze y HFC-245fa o HFC-245eb de la corriente 120 por medio de destilación convencional y se puede reciclar opcionalmente HFC-245fa o HFC-245eb de nuevo hasta un reactor de deshidrofluoración para formar HFC-1234ze. El destilado procedente de la columna 110, retirado por medio de la corriente 130, contiene esencialmente todo el agente de separación y HF en las corrientes
- 30 100 y 190 de alimentación de columna y, opcionalmente, parte de HFC-245fa o HFC-245eb y/o HFC-1234ze. Se condensa la primera corriente de destilado 130 por medio del condensador 140 para formar una corriente 150, que posteriormente se mezcla con la corriente 250 destilada condensada a partir de la segunda columna de destilación y, según sea necesario, agente de separación nuevo adicional añadido por medio de la corriente 260. Se sub-enfría la corriente combinada por medio del enfriador 160 y se envía por medio de la corriente 170 al decantador 180 donde se separa en fracciones líquidas separadas, rica en agente de separación y rica en HF, que se retiran por medio de las corrientes 190 y 200, respectivamente. La mayoría de HFC-245fa o HFC-245eb y HFC-1234ze presentes en el decantador se separan para dar lugar una fracción rica en el agente de separación. Se alimenta la fracción rica en el agente de separación en la primera columna de destilación 110 por medio de la corriente 190. La fracción rica en HF procedente del decantador se alimenta por medio de la corriente 200 en una segunda columna de destilación 210 que contiene 8 etapas teóricas y que opera en condiciones tales que se produce una corriente de parte inferior de HF esencialmente libre de HFC-245fa o HFC-245eb, HFC-1234ze y agente de separación y se retira por medio de la corriente 220. El destilado procedente de la columna 210, retirado por medio de la corriente 230 y que contiene esencialmente todo el HFC-245fa o HFC-245eb, HFC-1234ze y el agente de separación presente en la
- 40 corriente de alimentación de columna (corriente 200) más el HF no recuperado en la corriente de producto 220, se condensa por medio del condensador 240 y se retira por medio de la corriente 250. Se combina la corriente 250 destilada condensada por un lado con la corriente 150 destilada condensada procedente de la primera columna y por otro, según sea necesario, con agente de separación nuevo, añadido por medio de la corriente 260, posteriormente se enfría y se alimenta al decantador para su separación posterior.
- 50 En otra realización, se puede separar un hidrofluorocarburo (HFC), que forma un azeótropo homogéneo con HF, a partir de la mezcla que comprende HF, HFC y HFC-1234ze por medio de destilación azeotrópica usando HFC-1234ze como agente de separación, seguido de separación de HFC-1234ze y HF por medio de destilación azeotrópica usando un compuesto añadido como agente de separación. No es necesario que HF y HFC-1234ze sean parcialmente miscibles a temperaturas reducidas para que dicho proceso de separación funcione con tal de
- 55 que el azeótropo de HF- HFC-1234ze tenga un punto de ebullición más bajo que el del azeótropo de HF-HFC. Con fines de ilustración, HFC-1234ze es HFC-1234ze y HFC es HFC-245fa y/o HFC-245eb.

Haciendo ahora referencia a la Figura 5, se alimenta una corriente que comprende HF, HFC-1234ze y al menos uno de HFC-245fa o HFC-245eb en una primera columna de destilación 30 por medio de la corriente 10, operando la

columna en condiciones para alcanzar el azeótropo de HF/ HFC-1234ze de baja ebullición, que se retira en forma de destilado por medio de las corrientes 50, 70 y 100. Se puede diseñar la primera columna y puede operar de tal forma que el destilado casi azeotrópico esté esencialmente libre de HFC-245fa y/o HFC-245eb. Por medio de reciclaje de suficiente HFC-1234ze complementario a partir de las partes inferiores de la segunda columna en la primera columna por medio de la corriente 20, se puede destilar esencialmente todo el HF en cabecera en forma de azeótropo de HF/ HFC-1234ze de manera que HFC-245eb y/o HFC-245fa se obtengan esencialmente libres de HFC-1234ze y HF en forma de producto de la parte inferior de la columna 30 por medio de la corriente 40. Posteriormente, se puede opcionalmente reciclar HFC-245fa y/o HFC-245eb de nuevo hasta un reactor para la producción de HFC-1234ze, o se puede purificar más y posteriormente reciclar. Esto demuestra el uso de HFC-1234ze como agente de separación para retirar HF de HFC.

Como se ha descrito para la Figura 3, se puede alimentar el destilado procedente de la primera columna en una segunda columna de destilación, se mezcla con las corrientes de destilado procedentes de una segunda y tercera columna, se enfría y posteriormente se envía a un decantador, o se separa entre estos destinos. En esta realización, se alimenta el destilado procedente de la primera columna 30 por medio de la corriente 100 en una segunda columna 110. También se alimenta una corriente rica en agente de separación en esta segunda columna por medio de la corriente 190. Se opera la columna de destilación 110 en condiciones tales que el destilado, retirado por medio de la corriente 130, contenga esencialmente todo el agente de separación y HF en las corrientes de alimentación 100 y 190 y produzca un producto de parte inferior de HFC-1234ze esencialmente libre de HF y el agente de separación que se retira por medio de la corriente 120. Una parte de la corriente de parte inferior de HFC-1234ze se recicla hasta la primera columna por medio de la corriente 20, como se ha descrito previamente, y el resto se convierte en el producto de HFC-1234ze purificado retirado por medio de la corriente 125. Se condensa la corriente destilada 130 por medio del condensador 140 para formar una corriente 150, que posteriormente se mezcla con la corriente 250 destilada condensada procedente de la segunda columna de destilación y, según sea necesario, agente de separación nuevo añadido por medio de la corriente 260. Se enfría esta corriente combinada por medio del enfriador 160 y se envía por medio de la corriente 170 al decantador 180, donde se separa en fracciones líquidas separadas rica en agente de separación y rica en HF, que se retiran por medio de las corrientes 190 y 200, respectivamente. La mayoría de HFC-1234ze presente en el decantador se separa para dar lugar a una fracción de fase rica en agente de separación. Se alimenta la fracción rica en agente de separación del decantador en la columna 110 por medio de la corriente 190. Se alimenta la fracción rica en HF del decantador, por medio de la corriente 200, en una tercera columna de destilación 210 operada en condiciones que generan un producto de parte inferior que consiste en HF esencialmente libre de HFC-245zc y el agente de separación, que se retira por medio de la corriente 220. El destilado procedente de la columna 210, que se retira por medio de la corriente 230 y contiene esencialmente todo el HFC-1234ze y el agente de separación presente en la corriente de alimentación de columna (corriente 200) y cualquier HF no recuperado en la corriente de producto 220, se condensa por medio del condensador 240, formando la corriente 250. Se combina la corriente 250 destilada condensada por un lado con la corriente 150 destilada condensada procedente de la segunda columna y por otro, según sea necesario, con agente de separación nuevo, añadido por medio de la corriente 260, posteriormente se enfría y se alimenta al decantador por medio de la corriente 170 para su separación posterior.

En una realización, los agentes de separación para la separación de HF de HFC-1234ze y opcionalmente HFC-245fa y/o HFC-245eb incluyen: CFC115 (cloropentafluoroetano), CFC-114 (1,2-dicloro-1,1,2,2-tetrafluoroetano), CFC-114a (1,1-dicloro-1,2,2,2-tetrafluoroetano), HCFC-21 (diclorofluorometano), HCFC-124 (1-cloro-1,2,2,2-tetrafluoroetano), HCFC-124a (1-cloro-1,1,2,2-tetrafluoroetano), HCFC-133a (1-cloro-2,2,2-trifluoroetano), HCFC-142b (1-cloro-1,1-difluoroetano), HCFC-1122 (1-cloro-2-2-difluoroetano), HFC-1123 (trifluoroetileno), 1,1-difluoroetileno (HFC-1132a), 1,1,3,3,3-pentafluoropropeno (HFC-1225zc), 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (HFC-1255ye), 3,3,3-trifluoropropeno (HFC-1234zf), 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFC-1234yf), PFC-218 (octafluoropropeno), PFC-C216 (hexafluoropropeno), cis- y trans-PFC-1318 (octafluoro-2-buteno), PFC-216 (hexafluoropropeno, HFP), PFC-C318 (octafluorociclobutano), PFC-31-10my (decafluorobutano), PFC-2316 (hexafluorobutadieno), PEVE (perfluoroetilviniléter), PMVE (éter perfluorometilvinílico), SF₆ (hexafluoruro de azufre), Cl₂ (cloro), ciclopropano, C₂H₆ (etano), propano, n-butano, isobutano, 2,2-dimetilpropano, 1-buteno, isobuteno, 1,3-butadieno, cis- y trans-2-buteno, 1-butino, vinilacetileno, hexafluoroacetona, éter 1,1-difluorometílico, éter pentafluoroetilmetílico, éter tetrafluorodimetílico y sus mezclas.

En otra realización, los agentes de separación que son eficaces para la separación de HF de HFC-1234ze y opcionalmente HFC-245fa y/o HFC-245eb incluyen n-propano y etano.

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

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

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

5 d) reciclar la fase rica en HFC-1234ze a partir de (c) de nuevo hasta la segunda etapa de destilación. En otra realización, el proceso puede comprender además alimentar la fase rica en HF a una tercera etapa de destilación para formar un tercer destilado que comprende un azeótropo de HFC-1234ze y HF y una tercera composición de parte inferior que comprende HF esencialmente libre de HFC-1234ze.

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

10 a. añadir un agente de separación a la mezcla que comprende HFC-1234ze, HF y al menos uno de HFC-245fa 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 un agente de separación y una primera composición de parte inferior que comprende HFC-1234ze y al menos uno de HFC-245fa y HFC-245eb;

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

20 d. reciclar la fase rica en el agente de separación de nuevo a la primera etapa de destilación. En otra realización, el proceso puede además comprender alimentar la fase rica en HF en una segunda etapa de destilación y formar una segunda composición de destilado que comprende un azeótropo de agente de separación y HF y una segunda composición de parte inferior que comprende HF esencialmente libre de agentes de separación. En otra realización, el proceso puede además comprender reciclar dicha segunda composición de destilado de nuevo hasta las dos fases líquidas.

25 En cualquiera de las realizaciones que se han descrito e ilustrado para las Figuras 3, 5, 6 y 7, se puede añadir un agente de separación a la primera etapa de destilación para contribuir a retirar el ácido fluorhídrico a partir de al menos uno de HFC-245eb o HFC-245cb. Se pretende que esta variación se encuentre dentro del alcance de las reivindicaciones.

5. Separación de productos a partir de la co-producción de HFC-1234ze y HFC-123yf

30 Se ha comprobado que también se puede usar un azeótropo de HFC-1234yf/HF para obtener beneficio en la producción de HFC-1234yf y HFC-1234ze, se puede producir HFC-1234yf a partir de la deshidrofluoración de HFC-245eb ($\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$, 1,1,1,2,3-pentafluoropropano) y/o HFC-245cb ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$, 1,1,1,2,2-pentafluoropropano). Si se co-alimentan HFC-245eb y/o HFC-245cb y HFC-245fa y/o HFC-245eb a un reactor que contiene un catalizador de deshidrofluoración apropiado y que opera a una temperatura apropiada, se produce una mezcla que comprende HFC-1234yf, HFC-1234ze, HF, HFC-245eb y/o HFC-245cb que no ha reaccionado y HFC-245fa que no ha reaccionado. La reacción de deshidrofluoración se describe con detalle en la publicación PCT número WO2008/002500 (número de solicitud PCT/US07114645). La separación de HFC-1234ze a partir de HFC-1234ve es difícil por medio de procesos convencionales.

35 Haciendo referencia ahora a la Figura 6, se alimenta la corriente de alimentación 10 que abandona el reactor de deshidrofluoración, que comprende HFC-245eb que no ha reaccionado, HFC-123yf y E-HFC-1234ze, en una primera columna de destilación 20. Se opera la columna 20 de tal modo que se retira esencialmente todo el HFC-245eb de la corriente de alimentación, la mayoría de E-HFC-1234ze y una cantidad relativamente pequeña de HFC-1234yf de la corriente de alimentación, esencialmente libre de HF, a partir de la parte inferior de la columna por medio de la corriente 30. De manera opcional, la corriente 30 experimenta purificación adicional o se puede reciclar al reactor de deshidrofluoración. Esencialmente todo el HF, la mayoría de HFC-1234yf y, opcionalmente, cantidades variables de HFC-245eb y/o E-HFC-1234ze se retiran de la parte superior de la columna por medio de la corriente 40, se condensan en el condensador 50, se enfrían en el enfriador 60, y se alimentan en un primer decantador 70, en el que se forman una primera rica en HF y unas primeras fracciones de fase ricas en fluoroolefina. Se retira la primera fracción de fase rica en fluoroolefina por medio de la corriente 90 y se divide en dos partes. Se devuelve la primera parte a la primera columna 20 en forma de reflujo por medio de la corriente 95 y se envía la parte restante a una segunda columna de destilación 110 por medio de la corriente 100. Se ajusta el caudal de la corriente 95 de manera que la corriente 95 contenga suficiente HFC-1234yf adicional para permitir que esencialmente todo el HF presente en la corriente 10 se destile a partir de la parte superior de la columna 20 debido a la existencia del azeótropo de HF/HFC-1234yf de baja ebullición.

45 Se alimenta la corriente 100 (una parte de la primera fase rica en fluoroolefina procedente del decantador 70) en la segunda columna de destilación 110 donde se separa en una parte inferior de fluoroolefina que está esencialmente libre de HF, retirada por medio de la corriente 120, y una composición de destilado próxima al azeótropo HF/HFC-1234yf, retirada por medio de la corriente 130.

55 Se alimenta la primera fase rica en HF (a partir del primer decantador 70) en una tercera columna de destilación 210

5 por medio de la corriente 80 junto con la segunda fracción de fase rica en HF a partir del segundo decantador 180 por medio de la corriente 200. Ambas corrientes (corrientes 80 y 200) hasta la tercera columna de destilación 200 tienen composiciones que contienen HF en exceso con respecto al azeótropo de HF/HFC-1234yf, de manera que se puede obtener un producto de fracción inferior de HF esencialmente libre de HFC-1234yf en la columna 210 y se puede retirar por medio de la corriente 220. El destilado procedente de la tercera columna tiene una composición próxima a la del azeótropo HF/HFC-1234yf y se retira por medio de la corriente 230. Los destilados (corrientes 130 y 230) procedentes de la columnas 110 y 210 se condensan en los condensadores 140 y 240, formando corrientes 150 y 250, respectivamente, se mezclan juntos y se envían en primer lugar a un segundo enfriador 160 y posteriormente al segundo enfriador 180, donde se forman las segundas fracciones de fase líquida rica en fluoroolefina y rica en HF. Se retira la segunda fracción rica en fluoroolefina del decantador 180 por medio de la corriente 190 hasta la segunda columna 110 para su separación posterior. Se retira la segunda fracción rica en HF a partir del decantador 180 por medio de la corriente 200 y se alimenta en la tercera columna 210 para su separación posterior.

15 En otra realización, se puede operar la columna 20 en condiciones que provoquen que esencialmente toda E-HFC-1234ze de la corriente de alimentación 10 destile con HF y HFC-1234yf, permitiendo de este modo la retirada de una corriente de HFC-244eb, esencialmente libre de HF, HFC-1234yf y E-HFC-1234ze a partir de la parte inferior de la columna por medio de la corriente 30.

20 En otra realización, se puede operar la columna 20 en condiciones que provoquen que esencialmente toda E-HFC-1234ze de la corriente de alimentación 10 se extraiga fuera de la columna 20 en la parte inferior. El resultado de esta realización sería la producción de HFC-1234yf esencialmente libre de E-HFC-1234ze.

Ejemplos

Los conceptos descritos en la presente memoria se ilustran más en los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

Deshidrofluoración de HFC-245fa hasta HFC-1234ze (isómeros E y Z) sobre catalizador carbonáceo

25 Se introdujeron 14,32 g (25 ml) de material carbonáceo poroso de matriz tridimensional esférica (de tamaño de malla 8) en un reactor de aleación de níquel Hastelloy (1,0" de diámetro externo x 0,854" de diámetro interno x 9,5 " de longitud) preparado sustancialmente como se describe en la patente de Estados Unidos N°. 4.978.649. Se calentó la parte envasada del reactor por medio de un calentador de banda cerámica de 5"x1" fijado al exterior del reactor. Un termopar, ubicado entre la pared del reactor y el calentador midió la temperatura del reactor. Tras la carga del reactor con el material carbonáceo se hizo pasar nitrógeno (10 ml/min) a través del mismo y se elevó la temperatura hasta 200 °C durante un período de una hora y se mantuvo a esta temperatura durante 4 horas adicionales. Posteriormente, se elevó la temperatura del reactor hasta la temperatura de operación deseada y se comenzó un flujo de HFC-245fa y nitrógeno a través del reactor.

35 Se tomó una muestra de una parte del efluente del reactor para el análisis de producto orgánico usando un cromatógrafo de gases equipado con un detector selectivo de masas (GC-MS). Se trató el volumen del efluente del reactor que contenía productos orgánicos y también ácido inorgánico, tal como HF, con una disolución cáustica acuosa para la neutralización.

Los resultados de % de área de CG se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

Temp. Reactor (°C)	Alimentación de HFC-245fa (ml/min)	Alimentación de N ₂ (ml/min)	Porcentaje en moles			
			E-HFC-1234ze	Z-HFC-1234ze	HFC-245fa	Desconocidos
200	10	20	0,1	ND	99,6	0,3
250	10	20	0,8	ND	99,0	0,2
300	10	20	8,9	ND	90,9	0,2
350	10	10	31,6	5,7	62,3	0,4
350	10	5	42,4	8,7	48,3	0,6
ND = no detectado						

40 **Ejemplo 2**

Deshidrofluoración de HFC-245fa hasta HFC-1234ze (isómeros E y Z) sobre catalizador de alúmina fluorado

Se llenó un tubo de Hastelloy de 15 pulgadas x 3/8 con 7,96 gramos (13 cc) de gamma-alúmina molida hasta un

5 tamaño de malla metálica de 12-20. Se activó el catalizador por medio de calentamiento a 200 °C durante 15 minutos con purga de nitrógeno (50 sccm, $8,3 \times 10^{-7}$ m³/s). Se elevó la temperatura hasta 325 °C durante 10 minutos, hasta 400 °C durante 20 minutos, y posteriormente se rebajó hasta 300 °C durante 60 minutos. Se rebajó el nitrógeno hasta 35 sccm ($5,8 \times 10^{-7}$ m³/s) y se alimentó vapor de HF anhidro a 12 sccm ($2,0 \times 10^{-7}$ m³/s) durante 35 minutos. Posteriormente, se elevó la temperatura hasta 325 °C durante 60 minutos, hasta 350 °C durante 60 minutos, hasta 375 °C durante 90 minutos, hasta 400 °C durante 30 minutos y hasta 425 °C durante 40 minutos. A continuación, se rebajó el nitrógeno hasta 25 sccm ($4,2 \times 10^{-7}$ m³/s) y se elevó HF hasta 20 sccm ($3,3 \times 10^{-7}$ m³/s) durante 20 minutos. Posteriormente, se rebajó el nitrógeno hasta 15 sccm ($2,5 \times 10^{-7}$ m³/s) y se elevó el HF hasta 28 sccm ($4,7 \times 10^{-7}$ m³/s) durante 20 minutos. A continuación, se rebajó el nitrógeno hasta 5 sccm ($8,3 \times 10^{-8}$ m³/s) y se elevó HF hasta 36 sccm ($6,0 \times 10^{-7}$ m³/s) durante 20 minutos. Posteriormente, se apagó el nitrógeno, y se elevó HF hasta 40 sccm ($6,7 \times 10^{-7}$ m³/s) durante 121 minutos.

10 Se ajustó la temperatura del reactor en 375 °C, y se alimentó HFC-245fa a un caudal de 5,46 ml/h (20,80 sccm, $3,5 \times 10^{-7}$ m³/s) y un caudal de nitrógeno de 5,2 sccm ($8,7 \times 10^{-8}$ m³/s). Se analizó el efluente por medio de GC y los resultados se muestran en la Tabla 2.

15 Tabla 2

Componente	Área CG %
E-HFC-1234ze	71,4
HFC-245fa	15,2
Z-HFC-1234ze	12-1
desconocido	1,3

Ejemplo 3

Destilación azeotrópica para la separación de E-HFC-1234ze a partir de HF sin un agente de separación

20 El Ejemplo 3 demuestra que se puede separar HF a partir de E-HFC-1234ze por medio de destilación azeotrópica sin agente de separación. Haciendo referencia ahora a la Figura 1, se alimenta una composición que comprende HF y E-HFC-1234ze a una primera columna 110 por medio de una corriente 100. Esta primera columna contiene 8 etapas teóricas y se opera en condiciones apropiadas para alcanzar el azeótropo de HF/E-HFC-1234ze de baja ebullición. Debido que HF se alimenta en esta primera columna en exceso del necesario para formar el azeótropo con E-HFC-1234ze, se recupera HF en forma de corriente de producto a partir de la parte inferior de la columna por medio de la corriente 120, mientras que se recupera una composición próxima al azeótropo de HF/E-HFC-1234ze en forma de destilado por medio de la corriente 130. Se condensa la corriente 130 en el condensador 140, se mezcla con la composición casi azeotrópica reciclada a partir de la segunda columna por medio de la corriente 250, se sub-enfría la corriente combinada en el enfriador 160 y se envía al decantador 180 donde la corriente combinada 170 se separa para dar lugar a una corriente 190 rica en HF y una corriente 200 rica en E-HFC-1234ze, por separado. La corriente 190 se recicla hasta la primera columna en forma de reflujo. La corriente 200 se alimenta en una etapa superior de una segunda columna de destilación 210, que contiene 19 etapas teóricas y que opera en condiciones para alcanzar el azeótropo HF/EHFC-1234ze. Debido a que E-HFC-1234ze se alimenta en esta segunda en exceso del necesario para formar el azeótropo de HF/E-HFC-123ze de baja ebullición, se recupera E-HFC-1234ze en forma de corriente producto a partir de la parte inferior de la columna por medio de la corriente 220 al tiempo que se recupera la composición próxima al azeótropo HF/E-HFC-1234ze en forma de destilado por medio de la corriente 230. Se condensa la corriente 230 en el condensador 240, se mezcla con la composición casi azeotrópica procedente de la primera columna por medio de la corriente 150 y se alimenta en el enfriador 160 y posteriormente en el decantador 180.

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

Tabla 3

Componente o variable	Corriente de alimentación de primera columna de destilación	Primer destilado de columna	Parte inf. de primera columna de destilación (producto HF)	Fase rica en HF (del decantador)	Fase rica en E-HFC-1234ze (del decantador)	Segundo destilado	Parte inf. de segunda columna de destilación (producto E-HFC-1234ze)
Corriente N°.	100	130	120	190	200	230	220
% en peso de HF	14,9	8,0	100	15,5	1,7	5,5	1 ppm

Componente o variable	Corriente de alimentación de primera columna de destilación	Primer destilado de columna	Parte inf. de primera columna de destilación (producto HF)	Fase rica en HF (del decantador)	Fase rica en E-HFC-1234ze (del decantador)	Segundo destilado	Parte inf. de segunda columna de destilación (producto E-HFC-1234ze)
% en peso de E-HFC-1234ze	85,1	92,0	10 ppm	84,5	98,3	94,5	100
Temp. °C	30,0	48,9	102	-40,0	-40,0	49,2	54,0
Pres, 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 E-HFC-1234ze a partir de HF usando propano como agente de separación

5 El Ejemplo 4 demuestra que se puede separar HF a partir de E-HFC-1234ze por medio de destilación azeotrópica usando propano como agente de separación.

Haciendo ahora referencia a la Figura 2, se alimenta una composición que comprende HF y E-HFC-1234ze a una primera columna 110 que contiene 9 etapas teóricas por medio de la corriente 100. También se alimenta una composición pobre en propano y rica en HF en la etapa superior de la columna 110 por medio de la corriente 190. Debido a que la cantidad combinada de HF en las corrientes 100 y 190 está en exceso del que se necesita para formar los azeotrópos HF/propano de baja ebullición y HF/E-HFC-1234ze, se recupera HF con forma de corriente de producto esencialmente libre tanto de E-HFC-1234ze como de propano, a partir de la parte inferior de la columna 110 por medio de la corriente 120. Se recupera una composición ternaria enriquecida en E-HFC-1234ze y propano con respecto a las corrientes combinadas 100 y 190 en forma de destilado por medio de la corriente 130. Se condensa la corriente 130 por medio del condensador 140 que forma la corriente 150 y se mezcla por un lado con la corriente 250 destilada condensada procedente de la segunda columna de destilación y por otro, según sea necesario, con propano adicional añadido por medio de la corriente 260. Se envían las corrientes combinadas 150, 250 y 260 al enfriador 160 y posteriormente al decantador 180 donde la corriente 170 líquido sub-enfriada se separa para dar lugar a fracciones líquidas rica en HF y rica en propano que se retiran por medio de las corrientes 190 y 200, respectivamente. La E-HFC-1234ze presente en el decantador principalmente se distribuye en la fracción de fase líquida rica en propano. Se recicla la corriente 190 a la primera columna. Se alimenta la fracción de fase líquida pobre en HF del decantador en la etapa superior de una segunda columna de destilación 210 por medio de la corriente 200. La columna 210 contiene 25 etapas teóricas. Debido a que la cantidad de E-HFC-1234ze de la corriente 200 está en exceso con respecto a la necesaria para formar los azeotrópos de propano/E-HFC-1234ze, E-HFC-1234ze/HF y propano/E-HFC-1234ze/HF de baja ebullición, es decir, la composición de la corriente 200 se encuentra dentro de la región de destilación unida por estas tres composiciones de azeótropo y E-HFC-1234ze, se recupera E-HFC-1234ze en forma de corriente de producto esencialmente libre tanto de HF como de propano a partir de la parte inferior de la columna 210 por medio de la corriente 220. Una composición ternaria enriquecida en propano y HF con respecto la corriente 200 y en la misma región de destilación abandona la parte superior de la segunda columna en forma de destilado por medio de la corriente 230. Se condensa la corriente 230 en el condensador 240, formando la corriente 250, y se combina con las corrientes 150 y 260 como se ha descrito previamente.

Se calcularon los datos de la Tabla 4 usando las propiedades termodinámicas calculadas y medidas.

Tabla 4

Componente o variable	Corriente de alimentación de primera columna de destilación	Primer destilado	Parte inf. de primera columna de destilación (producto HF)	Fase rica en HF (del decantador)	Fase rica en propano (del decantador)	Segundo destilado	Parte inf. de segunda columna de destilación (producto E-HFC-1234ze)
Corriente N°.	100	130	120	190	200	230	220
% en peso de HF	14,9	8,0	100	15,6	0,79	1,3	< 1 ppm

Componente o variable	Corriente de alimentación de primera columna de destilación	Primer destilado	Parte inf. de primera columna de destilación (producto HF)	Fase rica en HF (del decantador)	Fase rica en propano (del decantador)	Segundo destilado	Parte inf. de segunda columna de destilación (producto E-HFC-1234ze)
% en peso de E-HFC-1234ze	85,1	90,4	1 ppm	81,2	76,2	59,3	100
Propano, % en peso	0	1,6	< 1 ppm	3,2	23,0	39,3	1 ppm
Temp. °C	25,0	35,4	88,6	-20,0	-20,0	18,4	41,2
Pres, psia	115	115	115	115	115	115	115
MPa	0,79	0,79	0,79	0,79	0,79	0,79	0,79

Ejemplo 5

Este ejemplo muestra una forma para separar HF de E-HFC-1234ze y HFC-245fa. En este ejemplo, la composición de la mezcla de alimentación es tal que se puede obtener a partir de un reactor de operación operado con conversión parcial, es decir, contiene cantidades equimolares de HF y E-HFC-1234ze.

- 5 Haciendo referencia ahora a la Figura 4, se alimenta una corriente que comprende HF, E-HFC-1234ze y HFC-245fa en una primera columna de destilación 110 por medio de la corriente 100. También se alimenta una corriente rica en agente de separación a esta columna por medio de la corriente 190. En este ejemplo, se usa propano como agente de separación.

10 La columna 110 contiene 34 etapas teóricas y se opera en condiciones que provocan que HF destile en cabecera con el agente de separación, debido a la influencia del azeótropo de HF/propano de baja ebullición. Se alimenta suficiente propano a la primera columna por medio de la corriente 190 de manera que sea posible obtener E-HFC-1234ze y HFC-245fa esencialmente libre de propano y HF en la parte inferior de la columna 110 por medio de la corriente 120. Posteriormente, de manera opcional, se pueden separar E-HFC-1234ze y HFC-245fa en la corriente 120, unas de otras, por medio de destilación convencional y se puede reciclar HFC-245fa de manera opcional de nuevo hasta al reactor de deshidrofluoración para formar HFC-1234ze. El destilado de la columna 110, retirado por medio de la corriente 130, contiene esencialmente todo el propano y HF en las corrientes 100 y 190 de alimentación de columna y, opcionalmente, parte de HFC-245fa y/o E-HFC-1234ze. Esta primera corriente de destilado 130 se condensa por medio del condensador 140 para formar la corriente 150, que posteriormente se mezcla con la corriente 250 de destilado condensado a partir de la segunda columna de destilación y, según sea necesario, con propano adicional añadido por medio de la corriente 260. Se sub-enfría esta corriente combinada por medio del enfriador 160 y se envía por medio de la corriente 170 hasta el decantador 180, donde se separa para dar lugar a fracciones líquidas separadas, rica en agente de separación y rica en HF, que se retiran por medio de las corrientes 190 y 200, respectivamente. La mayoría de HFC-245fa y E-HFC-1234ze presentes en el decantador se separan para dar lugar a la fracción de fase rica en propano. Se alimenta la fracción rica en propano en la primera columna de destilación 110 por medio de la corriente 190. Se alimenta la fracción rica en HF a partir del decantador por medio de la corriente 200 en una segunda columna de destilación 200 que contiene 8 etapas teóricas y opera en condiciones tales que se produce una corriente de parte inferior de HF esencialmente libre de HFC-245fa, E-HFC-1234ze y propano, y se retira en forma de corriente 220. El destilado procedente de la columna 210, retirado por medio de la corriente 230 y que contiene esencialmente todo el HFC-245fa, E-HFC-1234ze, y propano presentes en la corriente de alimentación de la columna (corriente 200) más el HF no recuperado en la corriente de producto 220, se condensa por medio del condensador 240 y se retiran por medio de la corriente 250. Se combina la corriente 250 destilada condensada por un lado con la corriente 150 destilada condensada procedente de la primera columna y por otro, según sea necesario, con agente de separación nuevo añadido por medio de la corriente 260, posteriormente se enfría y se alimenta al decantador para su posterior separación.

- 35 Se obtuvieron los datos de la Tabla 5 por medio de cálculo usando las propiedades termodinámicas calculada y medidas.

Tabla 5

Componente o variable	Corriente de alimentación	Parte inferior de primera columna	Primer destilado	Fase rica en propano	Fase rica en HF	Parte inferior segunda columna	Segundo destilado
Corriente N°.	100	120	130	190	200	220	230
% en peso de HF	6,4	< 1 ppm	3,2	0,2	43,7	100	34,1
% en peso de HFC-245fa	57,1	61,0	11,5	11,9	11,1	2 ppm	13,0
% en peso de E-HFC-1234ze	36,5	39,0	29,1	30,0	43,6	< 1 ppm	51,0
% en peso de propano	0	1 ppm	56,2	57,9	1,6	< 1 ppm	1,9
Temp. °C	30,0	59,5	17,2	-35,0	-35,0	88,9	66,5
Pres, psia	165	116	115	115	115	116	115
MPa	1,14	0,80	0,79	0,79	0,79	0,80	0,79

Ejemplo 6

Este ejemplo muestra como se puede separar HF, E-HFC-1234ze y HFC-245eb usando E-HFC-1234ze como agente de separación. Una fuente posible para dicha mezcla es un proceso de deshidrofluoración de HFC-245eb con conversión parcial.

5

Haciendo ahora referencia a la Figura 3, se alimenta una corriente que comprende HF, E-HFC-1234ze y HFC-245eb en la tercera etapa de una primera columna de destilación 30 que contiene 40 etapas teóricas por medio de la corriente 10, operando la columna en condiciones para alcanzar el azeótropo de HF/E-HFC-1234ze de baja ebullición en la parte superior de la columna, que se retira en forma de vapor a partir de la parte superior de la columna por medio de la corriente 50. Se recicla suficiente E-HFC-1234ze complementario a partir de la parte inferior de la segunda columna hasta la 12ª etapa de la primera columna 30 por medio de la corriente 20 para permitir que todo HF sea retirado de HFC-245eb. HFC-245eb obtenida como producto de la parte inferior de la primera columna 30 por medio de la corriente 40 está esencialmente libre de E-HFC-1234ze y HF y como tal se puede reciclar al proceso de reacción de deshidrofluoración.

10

Se condensa la composición casi azeotrópica de HF/E-HFC-1234ze de la corriente de vapor 50 y se divide en corrientes de reflujo 80 y destilada 90. En la Figura 3, la corriente destilada 90 se puede alimentar a una segunda columna de destilación 110 por medio de la corriente 100 o se puede mezclar con las corrientes destiladas 150 y 250 y se envía al enfriador 160, o se puede dividir entre estos dos destinos.

15

Para este ejemplo, no se alimenta ninguna corriente destilada 90 directamente a la columna 110 por medio de la corriente 100. En lugar de ello, se mezcla la corriente 90 por medio de la corriente 260 con las corrientes destiladas 150 y 250 procedentes de las columnas segunda y tercera, respectivamente, y se envía al enfriador 160, formando la corriente sub-enfriada 170, que se alimenta al decantador 180. En el decantador, la corriente 170 se separa en fracciones líquidas, rica en E-HFC-1234ze y rica en HF, que se retiran en forma de corrientes 190 y 200, respectivamente. La corriente rica en E-HFC-1234ze procedente del decantador se alimenta por medio de la corriente 190 en una segunda columna de destilación 110 que contiene 19 etapas teóricas y se opera en condiciones para alcanzar el azeótropo Se condensa E-HFC-1234ze/HF, que se destila en cabecera en forma de corriente destilada 130, en el condensador 140 y se mezcla con los destilados a partir de las columnas primera y tercera por medio de la corriente 150. La columna 110 produce una corriente de parte inferior de E-HFC-1234ze esencialmente libre de HF por medio de la corriente 120. Se recicla una parte de la corriente 120 de las partes inferiores de E-HFC-1234ze a la primera columna por medio de la corriente 20, como se ha descrito previamente, y el resto se convierte en producto de E-HFC-1234ze purificado retirado por medio de la corriente 125. Se alimenta la corriente rica en HF procedente del decantador por medio de la corriente 200 en una tercera columna de destilación 210 que contiene 9 etapas teóricas y se opera en condiciones para alcanzar el azeótropo E-HFC-1234ze/HF, que se destila en cabecera en forma de destilado como corriente 230 que se condensa en el condensador 40 y se mezcla con los destilados de las columnas primera y segunda por medio de la corriente 250. La columna 210 produce una corriente de HF de parte inferior esencialmente libre de E-HFC-1234ze y HFC-245eb por medio de la corriente 220.

25

30

35

Se obtuvieron los datos de la Tabla 6 por medio de cálculo usando las propiedades termodinámicas calculadas y

medidas.

Tabla 6

Componente o variable	Corriente de alimentación	Primeras fracciones inferiores	Primer destilado	Segundas fracciones inferiores	Segundo destilado	Fase rica en E-HFC-1234ze	Fase rica en HF	Terceras partes inferiores	Tercer destilado
Corriente N°.	10	40	90	120	130	190	200	220	230
% en peso de HF	4,0	< 1 ppm	4,7	1 ppm	5,9	1,7	15,5	100	7,8
% en peso de HFC-245eb	71,3	100	1 ppm	1 ppm	< 1ppm	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm
% en peso de E-HFC-1234ze	24,7	3 ppm	95,3	100	94,1	98,3	84,5	1 ppm	92,2
Temp. °C	27,7	61,1	12,6	37,9	33,7	-40,0	-40,0	84,9	33,5
Pres. psia	61	55	55	105	105	105	105	105	105
MPa	0,42	0,38	0,38	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73

Ejemplo 7

5 Este ejemplo muestra como se puede separar HFC-245fa que forma un azeótropo con HF y E-HFC-1234ze que es parcialmente miscible y forma un azeótropo con HF a partir de una mezcla que comprende HF, HFC-245fa y E-HFC-1234ze por medio de destilación azeotrópica usando n-propano como agente de separación añadido.

10 Haciendo ahora referencia a la Figura 7, se alimenta una mezcla que comprende HF, E-HFC-1234ze y HFC-245fa en la etapa 25^a a partir de la parte superior de una primera columna de destilación 20 que contiene 40 etapas teóricas por medio de la corriente 10. Se separa la corriente HFC-245fa presente en la corriente 10 a partir de HF y E-HFC-1234ze por medio de destilación azeotrópica en esta primera columna de destilación 20 usando E-HFC-1234ze en la mezcla de alimentación como agente de separación. No obstante, la mezcla equimolar de HF/ E-HFC-1234ze procedente del proceso de deshidrofluoración no contiene suficiente E-HFC-1234ze para provocar que todo el HF destile en cabecera. Por consiguiente, se añade E-HFC-1234ze complementario en cantidad suficiente para provocar que todo HF destile a partir de HFC-245fa, por medio de una segunda corriente 95 enriquecida en E-HFC-1234ze que se añade como reflujo a la parte superior de la primera columna 20. Se opera la columna 20 en 15 condiciones para alcanzar el azeótropo de HF/ E-HFC-1234ze de baja ebullición, que se retira en forma de destilado por medio de la corriente 40. Se retira una mezcla esencialmente libre HF que comprende HFC-245fa a partir de la parte inferior de la columna por medio de la corriente 30 y se puede, si se desea, devolver a una etapa de reacción de deshidrofluoración.

20 Se condensa la corriente de vapor 40 y se enfría en un primer condensador 50 y un primer enfriador 60, y posteriormente se envía a un primer decantador 70 en el que se forman las fracciones de fase líquida rica en HF y rica en E-HFC-1234ze y se retiran por medio de las corrientes 80 y 90, respectivamente. Parte de la fracción de fase líquida del decantador rica en E-HFC-1234ze retirada por medio de la corriente 90 se devuelve a la primera columna como reflujo y la fuente de E-HFC-1234ze complementario previamente descrita por medio de la corriente 95 y la parte restante se alimenta en la etapa superior de una segunda columna de destilación 110 (que contiene 19 25 estados teóricos) por medio de la corriente 100, donde se separa en un producto de partes inferiores de E-HFC-1234ze, se retira por medio de la corriente 120, que está esencialmente libre de HF y una composición de destilado retirada por medio de la corriente 130. Se alimenta la fracción de fase rica en HF del primer decantador en una 30 tercera columna de destilación 210 por medio de la corriente 80. Ambas corrientes de alimentación (corrientes 80 y 200) hasta la tercera columna tienen composiciones que contienen HF en exceso con respecto a los azeótropos de manera que se pueda obtener el producto de las partes inferiores de HF esencialmente libre de E-HFC-1234ze y propano en la columna 210 y se retira por medio de la corriente 220. El destilado procedente de la tercera columna está enriquecido en E-HFC-1234ze y propano con respecto a las corrientes combinadas 80 y 200, y se retira por 35 medio de la corriente 230. Como en los ejemplos anteriores, se condensan los destilados (corrientes 130 y 230) de las columnas 110 y 210 en los condensadores 140 y 240, formando corrientes las 150 y 250, respectivamente, se mezclan juntas, junto con, según sea necesario, propano adicional añadido por medio de la corriente 260a y se envía primero a un segundo enfriador 160 y posteriormente a un segundo decantador 180, donde se forman 40 fracciones separadas, rica en HF y rica en propano. Se retira la fracción rica en propano del decantador 180 por medio de la corriente 190 y se alimenta a la segunda columna 110 para su separación posterior. Se retira la fracción rica en HF del decantador 180 por medio de la corriente 200 y se alimenta en la tercera columna 210 para su posterior separación.

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

Tabla 7

Componente o variable	Corriente de alimentación	Primera parte inferior	Primera fase rica en HF	Fase rica en E-HFC-1234ze	Segunda parte inferior	Segundo destilado	Fase rica en propano	Segunda fase rica en HF	Tercera parte inferior	Tercer destilado
Corriente N°.	10	30	80	90	120	130	190	200	200	230
% en peso de HF	5,0	< 1 ppm	15,5	1,7	< 1 ppm	0,25	0,2	41,4	100	8,3
% en peso de HFC-245fa	66,7	100	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm
% en peso de E-HFC-1234ze	28,3	< 1 ppm	84,5	98,3	100	41,3	48,4	57,0	1 ppm	91,4
% en peso de propano	0	0	0	0	10 ppm	58,4	51,4	1,6	< 1 ppm	0,32
Temp. °C	37,0	53,6	-40,0	-40,0	16,2	-8,4	-40,0	-40,0	60,7	12,7
Pres, psia	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55
MPa	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38

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

REIVINDICACIONES

- 1.- Un proceso para separar una mezcla que comprende HF y E-HFC-1234ze, comprendiendo el proceso:
- a. alimentar la composición que comprende HF y E-HFC-1234ze en una primera columna de destilación;
 - 5 b. retirar una composición de azeótropo que comprende HF y E-HFC-1234ze en forma de primer destilado y bien i) HF o ii) E-HFC-1234ze como composición de parte inferior 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 E-HFC-1234ze; y
 - 10 d. reciclar una primera fase líquida enriquecida en el mismo compuesto que se retira como parte inferior de la primera columna, siendo dicha primera fase líquida bien i) una fase rica en HF o bien ii) una fase rica en E-HFC-1234ze, de nuevo a la primera columna de destilación.
- 2.- El proceso de la reivindicación 1, que además comprende alimentar una segunda fase líquida no reciclada en la etapa (d), siendo dicha segunda fase líquida bien i) una fase rica en HF o bien ii) una fase rica en E-HFC-1234ze, a una segunda columna de destilación, y recuperar el compuesto no recuperado en la etapa (b) en forma de composición de parte inferior de la primera columna como composición de la parte inferior de la segunda columna.
- 15 3.- Un proceso como el de la reivindicación 1, para separar E-HFC-1234ze de una mezcla que comprende ácido fluorhídrico y dicha E-HFC-1234ze, en el que dicha E-HFC-1234ze está presente en una concentración mayor que la concentración de azeótropo para ácido fluorhídrico y dicha E-HFC-1234ze, comprendiendo dicho proceso:
- a. alimentar dicha composición que comprende ácido fluorhídrico y dicha E-HFC-1234ze a una primera columna de destilación;
 - 20 b. retirar una composición de azeótropo que comprende ácido fluorhídrico y E-HFC-1234ze en forma de primer destilado a partir de la primera columna de destilación;
 - c. recuperar E-HFC-1234ze esencialmente libre de ácido fluorhídrico a partir de la parte inferior de la primera columna de destilación;
 - 25 d. condensar la composición de azeótropo para formar dos fases líquidas, que son i) una fase rica en ácido fluorhídrico y ii) una fase rica en E-HFC-1234ze; y
 - e. reciclar la fase rica en E-HFC-1234ze a la primera columna de destilación.
- 4.- El proceso de la reivindicación 3 que además comprende:
- a. alimentar la fase rica en ácido fluorhídrico a una segunda columna de destilación, y
 - 30 b. recuperar de ácido fluorhídrico que contiene menos que 100 ppm de E-HFC-1234ze a partir de la parte inferior de la segunda columna de destilación.
5. Un proceso como el de la reivindicación 1 para separar ácido fluorhídrico a partir de una mezcla de ácido fluorhídrico y E-HFC-1234ze, en el que el ácido fluorhídrico está presente en una concentración mayor que la concentración de azeótropo para ácido fluorhídrico y dicha E-HFC-1234ze, comprendiendo el proceso:
- 35 a. alimentar dicha mezcla que comprende ácido fluorhídrico y dicha E-HFC-1234ze en una primera columna de destilación;
 - b. retirar una composición de azeótropo o de tipo azeótropo que comprende E-HFC-1234ze y HF en forma de destilado a partir de la primera columna de destilación;
 - c. recuperar ácido fluorhídrico que contiene menos que 100 ppm de E-HFC-1234ze a partir de la parte inferior de la primera columna de destilación;
 - 40 d. condensar la composición de azeótropo para formar dos fases líquidas, que son una fase rica en E-HFC-1234ze y una fase rica en ácido fluorhídrico; y
 - e. reciclar la fase rica en HF a la primera columna de destilación.
6. El proceso de la reivindicación 5, que además comprende:
- a. alimentar la fase rica en E-HFC-1234ze en una segunda columna de destilación; y
 - 45 b. recuperar E-HFC-1234ze que contiene menos que 100 ppm de ácido fluorhídrico a partir de la parte inferior de la segunda columna de destilación.

7. Un proceso para la purificación de E-HFC-1234ze a partir de una mezcla que comprende E-HFC-1234ze y HF, en el que dicha E-HFC-1234ze está presente en dicha mezcla en una concentración mayor que la concentración de azeótropo para dicha E-HFC-1234ze y HF, comprendiendo dicho proceso:
- 5 a. añadir un agente de separación a la mezcla que comprende E-HFC-1234ze 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, E-HFC-1234ze, un agente de separación, y una composición de parte inferior que comprende E-HFC-1234ze;
- 10 c. condensar dicha primera composición de destilado para formar dos fases líquidas, siendo i) una fase rica en HF y ii) una fase rica en agente de separación; y
- d. opcionalmente reciclar la fase rica en agente de separación de nuevo a la primera etapa de destilación.
8. Un proceso para la purificación de HF a partir de una mezcla que comprende E-HFC-1234ze y HF, en la que HF está presente en una concentración mayor que la concentración de azeótropo para HF y E-HFC-1234ze, comprendiendo dicho proceso:
- 15 a. añadir un agente de separación a la mezcla que comprende E-HFC-1234ze 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, un agente de separación y E-HFC-1234ze y una composición de parte inferior que comprende HF;
- 20 c. condensar dicha primera composición de destilado para formar dos fases líquidas, siendo i) una fase rica en agente de separación 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 además comprende alimentar la fase rica en agente de separación de la etapa (c) a la segunda etapa de destilación y formar una segunda composición de destilado que comprende un azeótropo de agente de separación y HF y una segunda composición de parte inferior que comprende HF que contiene menos que 100 ppm de agente de separación.
- 25 10. Un proceso para la preparación de E-HFC-1234ze a partir de una mezcla de E-HFC-1234ze y al menos uno de HFC-245fa o HFC-245eb, comprendiendo dicho proceso:
- 30 a) someter dicha mezcla a una primera etapa de destilación, en la que se alimenta HFC-1234ze adicional desde una segunda etapa de destilación, para formar un primer destilado que comprende un azeótropo de E-HFC-1234ze y HF y una primera composición de parte inferior que comprende al menos uno de HFC-245fa y HFC-245eb;
- b) alimentar dicho primer destilado en una segunda etapa de destilación para formar un segundo destilado que comprende un azeótropo de E-HFC-1234ze y HF y una segunda composición de parte inferior que comprende E-HFC-1234ze que contiene menos que 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 E-HFC-1234ze; y
- d) reciclar dicha fase rica en E-HFC-1234ze a partir de (c) de nuevo en la primera etapa de destilación.
11. Un proceso para separar HF de una mezcla que comprende E-HFC-1234ze, HF y al menos uno de HFC-245fa o HFC-245eb, comprendiendo dicho proceso:
- 40 a. añadir un agente de separación a la mezcla que comprende E-HFC-1234ze, HF y al menos uno de HFC-245fa 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 un agente de separación y una primera composición de parte inferior que comprende E-HFC-1234ze y al menos uno de HFC-245fa o HFC-245eb;
- 45 c. condensar dicha primera composición de destilado para formar dos fases líquidas, siendo i) una fase rica en agente de separación y ii) una fase rica en HF; y
- d. reciclar la fase rica en agente de separación de nuevo a la primera etapa de destilación.
12. El proceso de la reivindicación 11, que además comprende reciclar dicha segunda composición de destilado de nuevo a las dos fases líquidas.

13. El proceso de acuerdo con la reivindicación 7, 8 ó 11, en el que dicho agente de separación está seleccionado entre el grupo que consiste en:

- 5 a. agentes de separación de hidrocarburos que comprenden al menos un compuesto seleccionado entre el 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 sus mezclas;
- b. agentes de separación de clorocarburos seleccionados entre el grupo que consiste en cloruro de metileno, cloruro de metilo y sus mezclas;
- 10 c. agentes de separación de clorofluorocarburos (CFC) que comprenden al menos un compuesto seleccionado entre el 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-121xc) y sus mezclas;
- 15 d. agentes de separación de hidroclofluorocarburos (HCFC) que comprenden al menos un compuesto seleccionado entre el 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 (HFC-124), 1-cloro-1,1,2,1-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 sus mezclas;
- e. agentes de separación de hidrofurocarburos (HFC) que comprenden al menos un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en: 1,1,2-trifluoroetileno (HFC-1123), 1,1-difluoroetileno (HFC-1132a), 1,1,3,3,3-pentafluoropropeno (HFC-1225zc), 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (HFC-1224ye), 3,3,3-trifluoropropeno (HFC-1234zf), 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFC-1234yf) y sus mezclas;
- 25 f. agentes de separación de perfluorocarburo (PFC) que comprenden al menos un compuesto seleccionado entre el 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-cloro-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno (PFC-1316mxx), octafluoro-2-buteno (PFC-1318my, cis y trans), hexafluorobutadieno (PFC-2316) y sus mezclas.
- 30 g. agentes de separación de fluoroéter que comprenden al menos un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en: éter trifluorometil-difluorometílico (CF_3OCHF_2 , HFOC-125E), éter 1,1-difluorodimetílico, éter tetrafluorodimetílico (HFOC-134E), éter difluorometil metílico (CHF_2OCH_3 , HFOC-152aE), éter pentafluorometil metílico y sus mezclas; y
- 35 h. otros compuestos diferentes seleccionados entre el grupo que consiste en HFPO, SF_6 , cloro, hexafluoroacetona, PMVE (éter pentafluorometilvinílico), PEVE (éter perfluoroetilvinílico) y sus mezclas.

14. El proceso de la reivindicación 13, en el que el agente de separación se escoge entre el grupo que consiste en CFC-115 (cloropentafluoroetano), CFC-114 (1,2-dicloro-1,1,2,2-tetrafluoroetano), CFC-114a (1,1-dicloro-1,2,2,2-tetrafluoroetano), HCFC-21 (diclorofluorometano), HCFC-124 (1-cloro-1,2,2,2-tetrafluoroetano), HCFC-124a (1-cloro-1,1,2,2-tetrafluoroetano), HCFC-133a (1-cloro-2,2,2-trifluoroetano), HCFC-142b (1-cloro-1,1-difluoroetano), HCFC-1122 (1-cloro-2,2-difluoroetileno), 1,1,3,3,3-pentafluoropropeno (HFC-1255zc), 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (HFC-1225ye), 3,3,3-trifluoropropeno (HFC-1243zf), 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFC-1234yf), HFC-1123 (trifluoroetileno), PFC-218 (octafluoropropano), PFC-C216 (hexafluorociclopropano), cis- y trans-PFC-1318 (octafluoro-2-buteno), PFC-1216 (hexafluoropropeno, HFP), PFC-C318 (octafluorociclobutano), PFC-31-10my (decafluorobutano), PFC-2316 (hexafluorobutadieno), PEVE (éter perfluoroetilvinílico), PMVE (éter perfluorometilvinílico), SF_6 (hexafluoruro de azufre), Cl_2 (cloro), ciclopropano, C_2H_6 (etano), propano, n-butano, isobutano, 2,2-dimetilpropano, 1-buteno, isobuteno, 1,3-butadieno, cis- y trans-2-buteno, 1-butino, vinilacetileno, hexafluoroacetona, éter 1,1-difluorometílico, éter pentafluoroetilmetílico, éter tetrafluorodimetílico, y cualesquiera de sus mezclas.

40

45

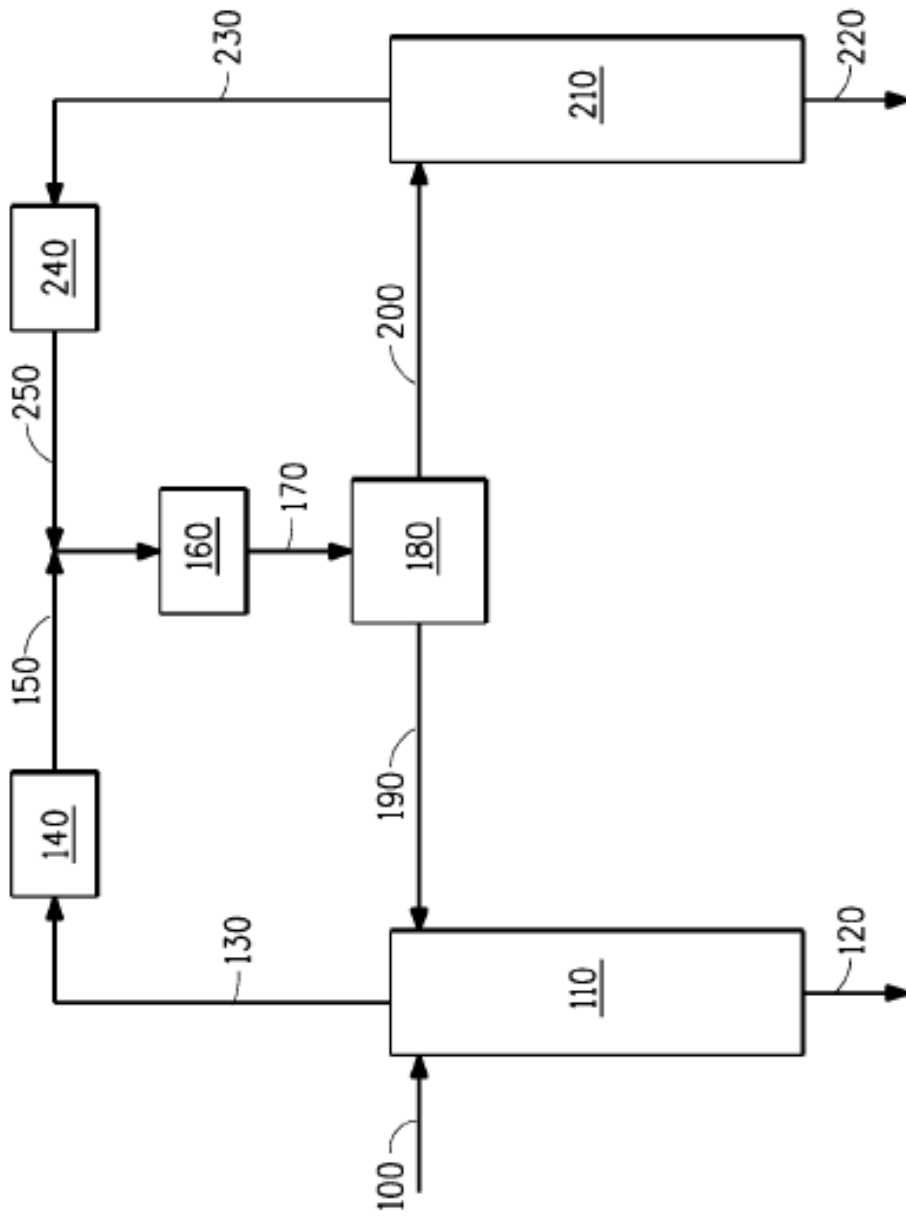


FIG. 1

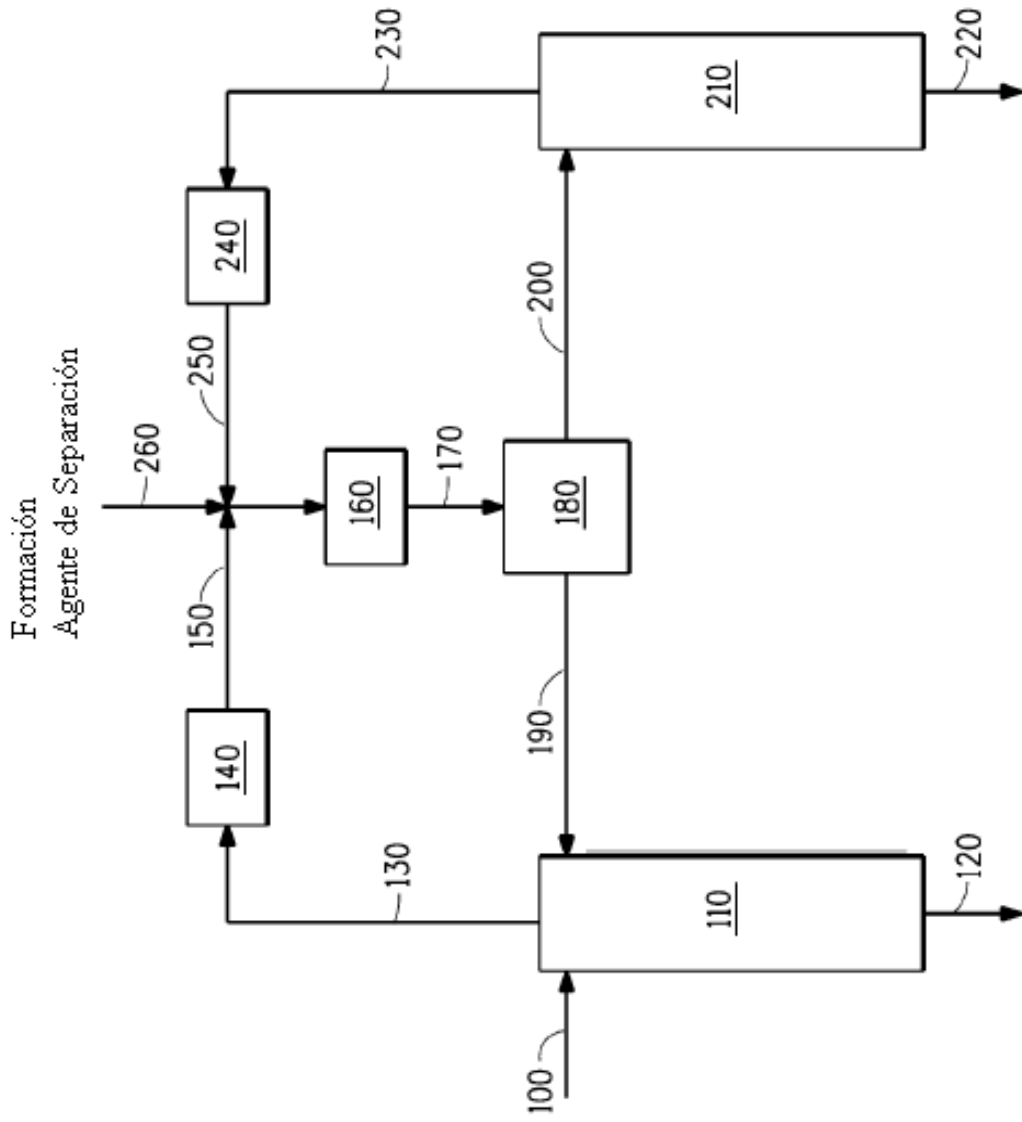


FIG. 2

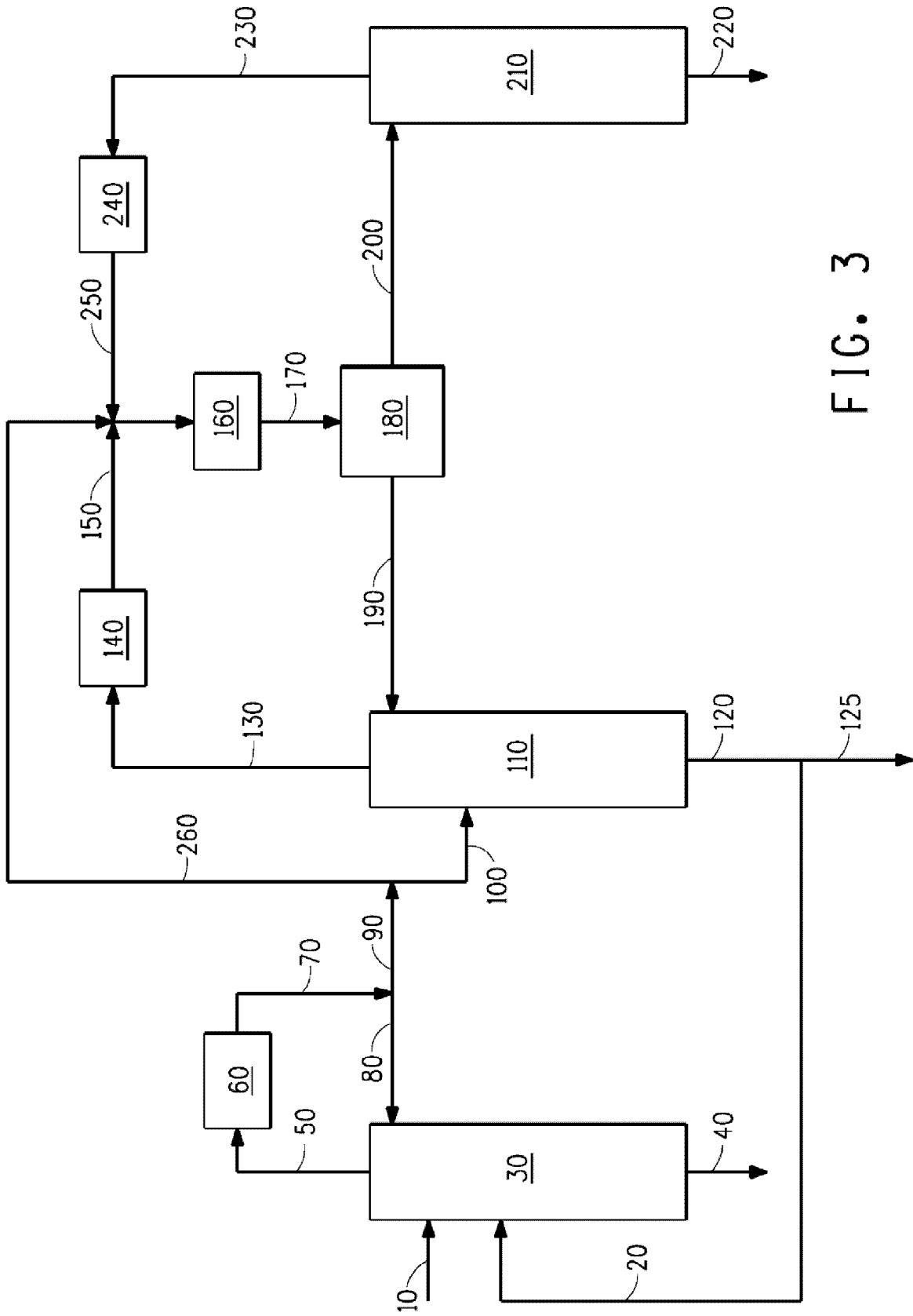


FIG. 3

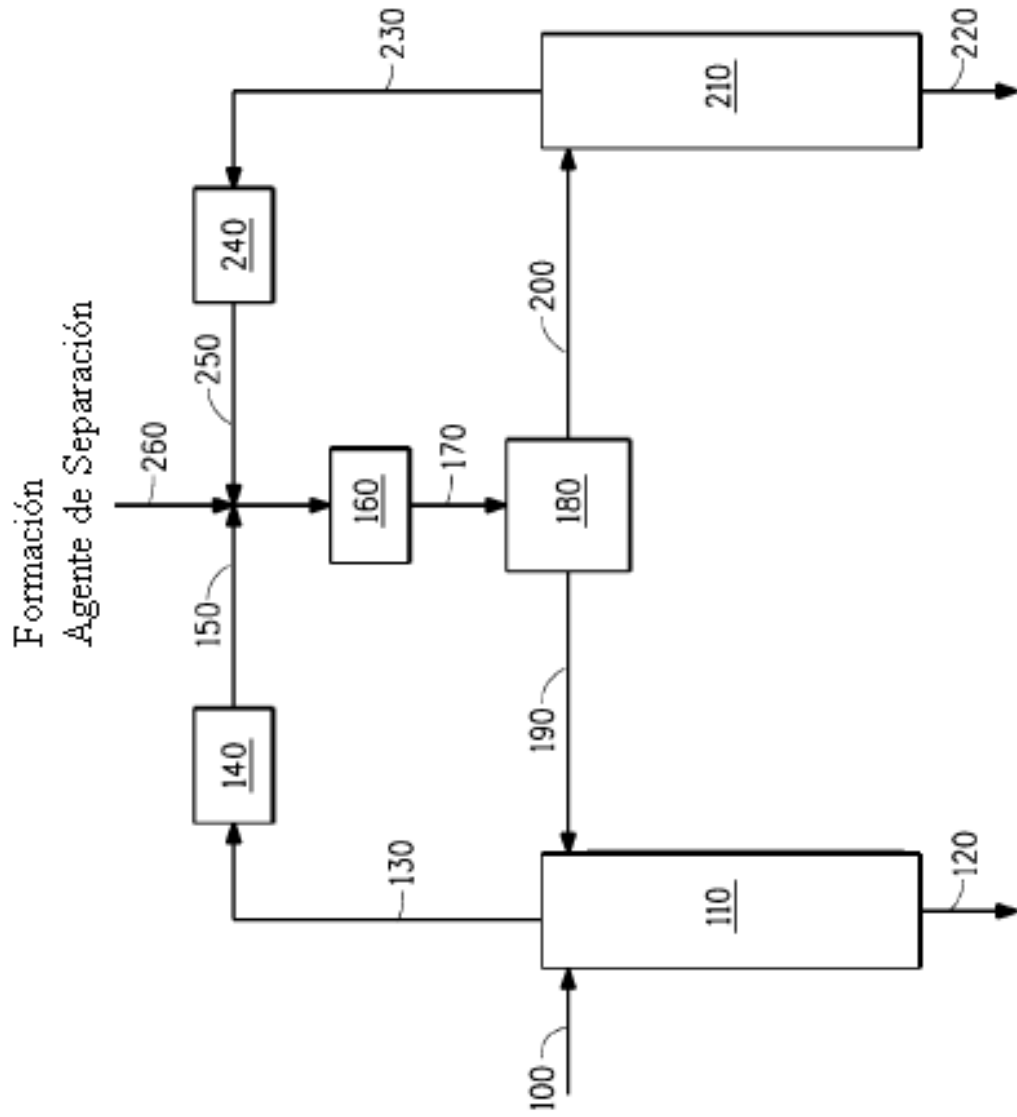


FIG. 4

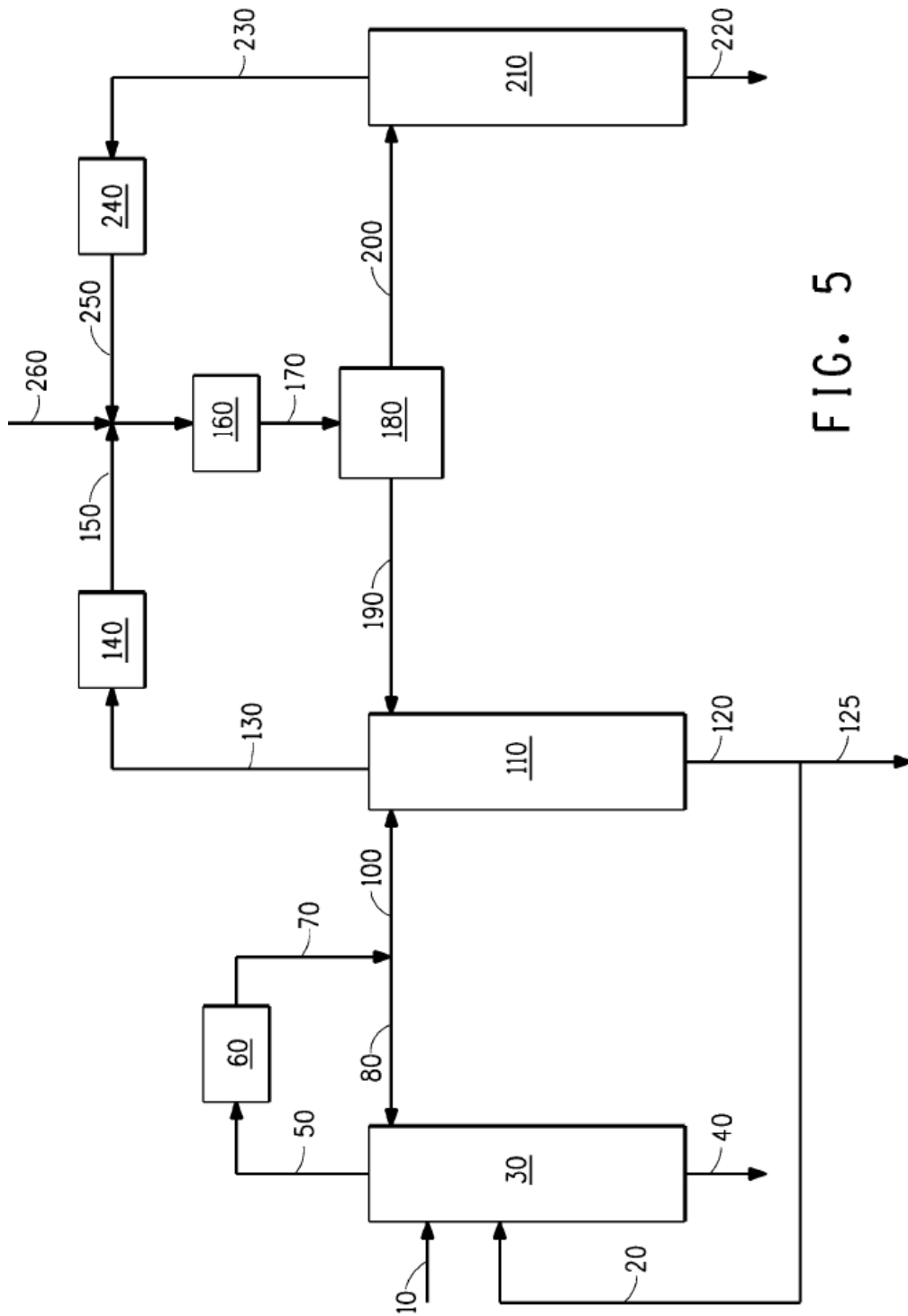


FIG. 5

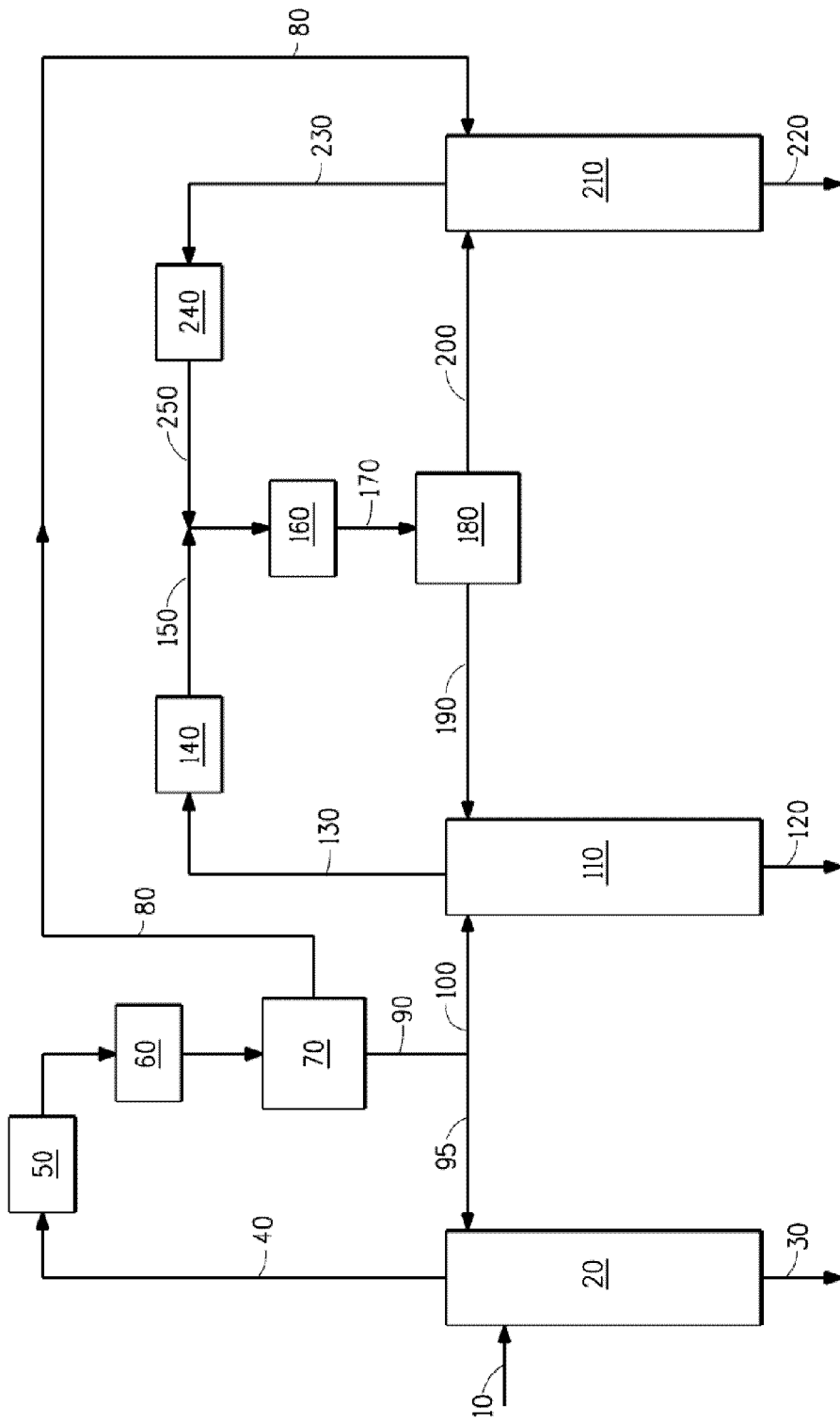


FIG. 6

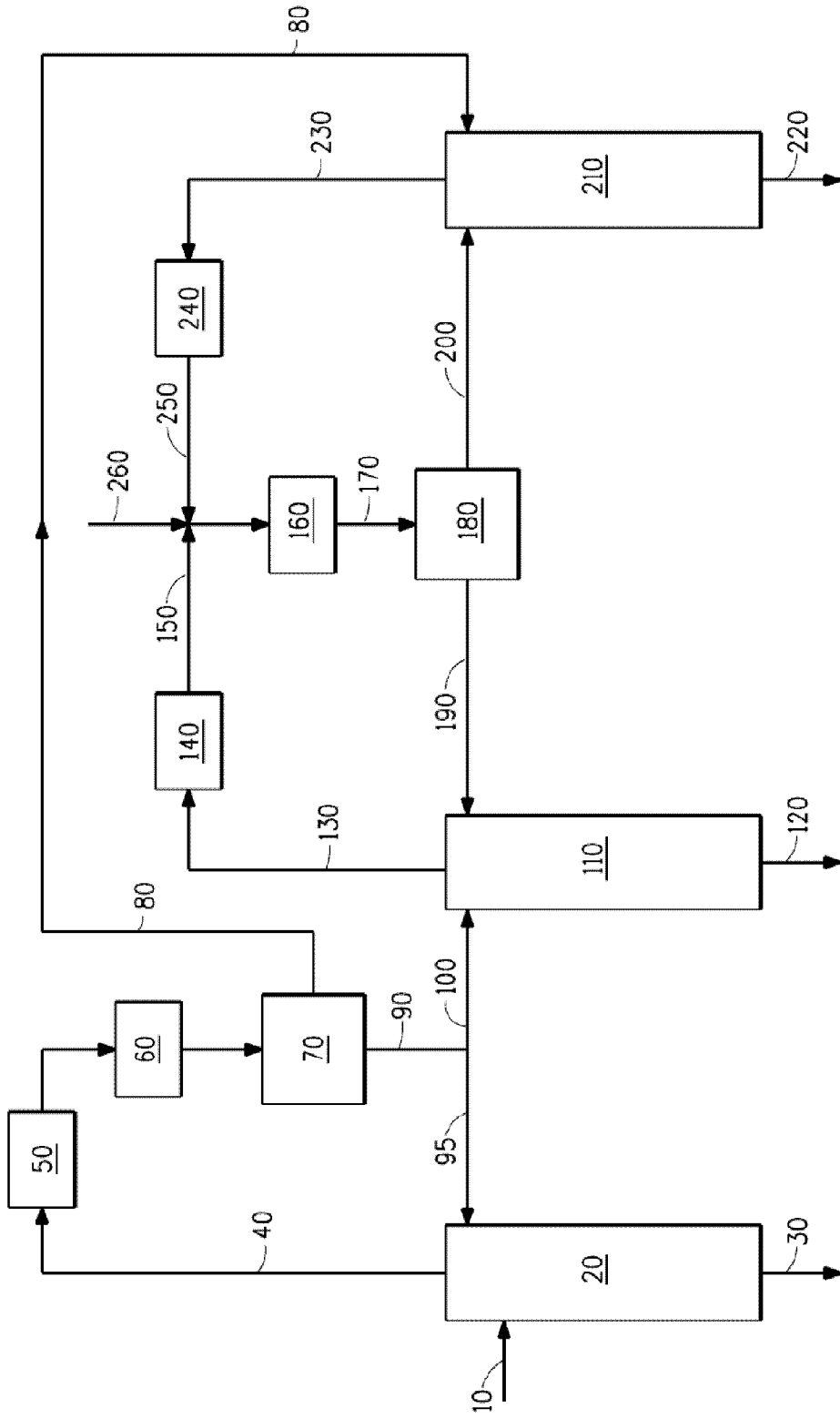


FIG. 7

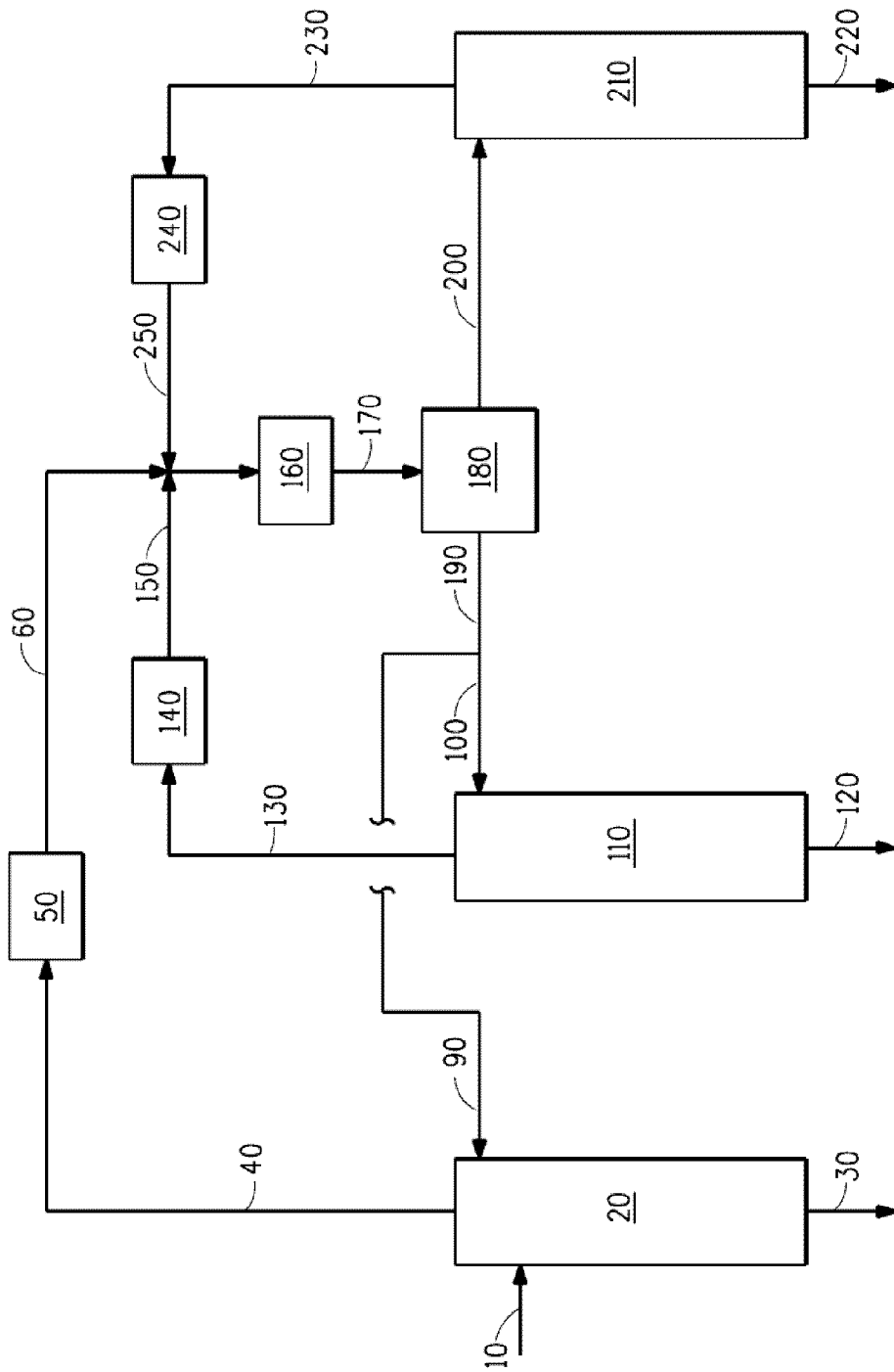


FIG. 8