

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 508 616**

51 Int. Cl.:

C07C 17/38 (2006.01)

C07C 17/383 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

C01B 7/19 (2006.01)

C07C 17/386 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.07.2011 E 11746678 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.08.2014 EP 2550247**

54 Título: **Procedimiento de purificación de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno**

30 Prioridad:

23.07.2010 US 367050 P

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

16.10.2014

73 Titular/es:

**DAIKIN INDUSTRIES, LTD. (100.0%)
Umeda Center Building 4-12, Nakazaki-Nishi 2-
chome Kita-ku
Osaka-shi Osaka 530-8323, JP**

72 Inventor/es:

**CHAKI, TAKEHIRO y
TAKAHASHI, KAZUHIRO**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 508 616 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

Procedimiento de purificación de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un procedimiento para la purificación de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$, HFO-1234yf; en adelante, también denominado "HFO-1234yf"). Más específicamente, la presente invención se refiere a un procedimiento para la purificación de HFO-1234yf mediante la eliminación de HF en una mezcla que
10 contiene HFO-1234yf y fluoruro de hidrógeno (HF).

Antecedentes de la técnica

Existen diversos métodos para producir HFO-1234yf, un compuesto muy prometedor como refrigerante para aires
15 acondicionados de automóvil, etc., debido a su bajo potencial de calentamiento global (GWP). Por ejemplo, en el documento PTL 1 se da a conocer un proceso de producción en el que se suministra HF en una cantidad superior a la cantidad estequiométrica necesaria a una materia prima de reacción ($\text{CCl}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$). Además, el documento PTL 2 da a conocer un proceso de producción en el que se somete un fluorocarburo ($\text{CF}_3\text{CFHCFH}_2$) a deshidrofluoración. En estos procesos, la salida del reactor es una mezcla del producto deseado, HFO-1234yf, y HF
20 presente en una cantidad por lo menos equimolar a la de HFO-1234yf.

Para eliminar el HF de una mezcla de HFO-1234yf y HF a fin de obtener un producto purificado de HFO-1234yf, la
25 mezcla de HFO-1234yf y HF se trata de modo que el HF se absorbe mediante agua o un álcali, un método general conocido para eliminar el HF de una mezcla compuesta por una sustancia orgánica y HF. Sin embargo, este método requiere una gran cantidad de agua o álcali, lo que genera una gran cantidad de residuos industriales. Por consiguiente, este método no es ventajoso en términos de conservación del medio ambiente y costes de producción. En otro método conocido generalmente para eliminar el HF se utiliza H_2SO_4 para recoger el HF en forma de ácido fluorosulfúrico. Sin embargo, en este método el ácido fluorosulfúrico que se genera es muy corrosivo, por lo que los
30 materiales de los equipos utilizados se limitan a materiales altamente resistentes a la corrosión, lo que provoca un aumento del coste de producción. Además, en este método de eliminación de HF, la reutilización del HF eliminado en la reacción (uso reciclado) requiere un alto nivel de tecnología, lo que provoca un aumento del coste de producción cuando el HF recogido se recicla o se desecha.

Los procedimientos descritos a continuación resuelven estos problemas. Por ejemplo, el documento PTL 3 da a
35 conocer un procedimiento en el que se destila una mezcla de HFO-1234yf y HF y se extrae una mezcla azeotrópica de HFO-1234yf y HF en la parte superior de una columna de destilación, mientras que se obtiene HFO-1234yf en la parte inferior de dicha columna. Este procedimiento requiere una columna de destilación mayor porque se hace necesario extraer una gran cantidad de HFO-1234yf junto con HF en la parte superior de la columna. Además, incluso si se aplica un proceso en el que se recicla la mezcla azeotrópica, la circulación de una gran cantidad de
40 mezcla de HFO-1234yf y HF requiere la utilización de equipos de gran tamaño en el proceso, lo que hace aumentar los costes de equipo y operación. Además, por ejemplo, el documento PTL 4 da a conocer un procedimiento en el que se somete a destilación azeotrópica una mezcla de HF y HFO-1234yf, se licua el flujo de salida por enfriamiento y se lleva a cabo una separación líquido-líquido, destilándose cada líquido, con lo que se separan el HFO-1234yf y el
45 HF. En este procedimiento es necesario repetir el calentamiento de una gran cantidad de producto separado, seguido de su enfriamiento y de nuevo su calentamiento en la etapa de separación, lo que provoca un elevado consumo de energía y hace aumentar el coste de operación. El documento PTL 5 da a conocer un procedimiento para la separación de una fluorolefina de HF por extracción líquido-líquido, pero no por destilación extractiva.

Listado de citas

50 Bibliografía de patentes

PTL 1: U.S. 2996555
PTL 2: WO 2008/002499 A1
55 PTL 3: WO 2009/105512 A1
PTL 4: WO 2008/024508 A1
PTL 5: WO 2008/008519 A2

Características de la invención

60 Problema técnico

Un objetivo de la presente invención consiste en dar a conocer un procedimiento para la purificación de HFO-1234yf
65 mediante la eliminación de HF de una mezcla de HFO-1234yf y HF en condiciones sencillas y económicamente ventajosas.

Solución al problema

Se ha realizado una exhaustiva investigación sobre un procedimiento para la purificación de HFO-1234yf mediante la eliminación de HF en una mezcla que contiene HFO-1234yf y HF. Así, se ha descubierto que el HFO-1234yf y el HF se pueden purificar y separar mediante la adición de un agente de extracción específico a una mezcla de HFO-1234yf y HF, y la realización de una destilación extractiva, concentrándose de este modo el HF en la parte de la fase de agente de extracción, mientras que el HFO-1234yf se concentra en la parte de la fase gaseosa.

Específicamente, se utiliza un agente de extracción con una mayor compatibilidad con el HF que con el HFO-1234yf a fin de llevar a cabo la destilación extractiva en condiciones en las que la volatilidad relativa α del HFO-1234yf con respecto al HF es mayor de 1. De este modo se puede distribuir una mayor proporción de HFO-1234yf hacia la parte de la fase gaseosa y una mayor proporción de HF hacia la parte de la fase de agente de extracción.

La volatilidad relativa α se define mediante la siguiente fórmula:

$$\alpha = (y_A/x_A)/(y_B/x_B)$$

con la condición de que una solución compuesta por lo menos esencialmente por un componente clave A y un componente clave B (punto de ebullición del componente A < punto de ebullición del componente B), esté en equilibrio vapor-líquido, y donde

x_A es la fracción molar del componente de bajo punto de ebullición A en la fase líquida,

x_B es la fracción molar del componente de punto de ebullición elevado B,

y_A es la fracción molar del componente de bajo punto de ebullición A en la fase gaseosa cuando dicha fase se encuentra en equilibrio con la fase líquida, y

y_B es la fracción molar del componente de punto de ebullición elevado B.

La volatilidad relativa α del HFO-1234yf con respecto al HF es la volatilidad relativa de la fórmula anterior, siendo HFO-1234yf el componente A y siendo HF el componente B. Aunque la volatilidad relativa α puede depender de la temperatura, las condiciones se determinan de tal modo que la volatilidad relativa del HFO-1234yf con respecto al HF es mayor de 1 en la presente invención en el intervalo de temperatura en el que se lleva a cabo la destilación extractiva.

Además, aunque la volatilidad relativa α puede depender de la composición del líquido, las condiciones se determinan de tal modo que la volatilidad relativa del HFO-1234yf con respecto al HF es mayor de 1 en el intervalo de proporciones de composición de HF, HFO-1234yf y agente de extracción en el que se lleva a cabo la destilación extractiva. Es decir, cuando se lleva a cabo una destilación extractiva utilizando un agente de extracción específico en condiciones en las que la volatilidad relativa es mayor de 1, se puede distribuir una proporción mayor de HF hacia la parte de agente de extracción y se puede distribuir una mayor proporción de HFO-1234yf hacia la parte de la fase gaseosa. El agente de extracción se puede utilizar para llevar a cabo la presente invención en el intervalo de condiciones en el que la destilación extractiva se lleva a cabo a una volatilidad relativa mayor de 1, preferentemente de 30 o mayor, y más preferentemente de 50 o mayor.

El agente de extracción que se utiliza en la presente invención es por lo menos un miembro que se selecciona dentro del grupo compuesto por:

- (i) alcoholes representados por ROH, donde R es un grupo alquilo C₁₋₅;
- (ii) éteres representados por ROR', donde R y R' son iguales o diferentes, y cada uno es un grupo alquilo C₁₋₄;
- (iii) alcoholes fluorados representados por RfOH, donde Rf es un grupo fluoroalquilo C₁₋₃;
- (iv) cetonas representadas por RCOR', donde R y R' son iguales o diferentes, y cada uno es un grupo alquilo C₁₋₄;
- (v) ésteres representados por RCOOR', donde R y R' son iguales o diferentes, y cada uno es un grupo alquilo C₁₋₄;
- (vi) polioles representados por R(OH)_n, donde R es un grupo alquilo C₁₋₄ y n es un número entero comprendido entre 2 y 3; y
- (vii) etilenglicoles representados por R¹O(CH₂CH₂O)_nR², donde R¹ y R² son iguales o diferentes, y cada uno es hidrógeno o un grupo alquilo C₁₋₄, y n es un número entero comprendido entre 1 y 3.

5 Resulta particularmente preferido un agente de extracción que comprende por lo menos un miembro del grupo constituido por metanol, etanol, propanol, butanol, isopropanol, 2-metoxietanol, éter dimetílico, éter dietílico, éter diisopropílico, trifluoroetanol, pentafluoropropanol, tetrafluoropropanol, acetona, acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo, acetato de butilo, 1,4-dioxano, 1,3,5-trioxano, éter diisopropílico y éter bis (2-metoximetílico). Entre los mismos, particularmente, resulta significativamente preferido uno de entre metanol, etanol, 2-metoxietanol, pentafluoropropanol y 1,4-dioxano, debido a que presentan una gran capacidad como agentes de extracción.

10 La figura 1 muestra una forma de realización para llevar a cabo la presente invención.

15 (1) Se suministran a una columna de destilación A una mezcla que comprende HF y HFO-1234yf, y un agente de extracción. La mezcla se somete a destilación extractiva en la columna de destilación A, obteniéndose una fracción F101 (fracción I), que contiene HFO-1234yf y el agente de extracción, y que tiene una menor proporción de HF con respecto a HFO-1234yf que la mezcla, en la parte superior de la columna de destilación A, y obteniéndose una fracción F102 (fracción II), que presenta una mayor proporción de HF con respecto a HFO 1234yf que la mezcla, en la parte inferior de la columna de destilación A.

(2) La fracción F102 se suministra a una columna de destilación B y se destila en la columna de destilación B.

20 (2-1) Si el punto de ebullición del agente de extracción utilizado es más alto que el del HF, se obtiene una fracción F103 (fracción III), que contiene HF y tiene una concentración de HF más elevada que la fracción F102, en la parte superior de la columna de destilación B, y se obtiene una fracción F104 (fracción IV), que contiene el agente de extracción, en la parte inferior de la columna de destilación.

25 (2-2) Si el punto de ebullición del agente de extracción utilizado es más bajo que el del HF, se obtiene una fracción F104 (fracción III), que contiene HF y presenta una concentración de HF más elevada que la fracción F102, en la parte inferior de la columna de destilación B, y se obtiene una fracción F103 (fracción IV), que contiene el agente de extracción, en la parte superior de la columna de destilación.

30 En este caso, si el punto de ebullición del agente de extracción utilizado es más alto que el del HF, la fracción F104 (fracción IV) que se obtiene en el procedimiento (2-1) se puede suministrar a la columna de destilación A, como por lo menos una parte del agente de extracción, tal como se muestra en la figura 2. De este modo, el agente de extracción se puede utilizar en modo de reciclaje.

35 Además, si el punto de ebullición del agente de extracción utilizado es más bajo que el del HF, la fracción F103 (fracción IV) que se obtiene en el procedimiento (2-2) se puede suministrar a la columna de destilación A, como por lo menos una parte del agente de extracción, tal como se muestra en la figura 3. De este modo, el agente de extracción se puede utilizar en modo de reciclaje.

40 Además, si la destilación se lleva a cabo del modo que se muestra en la figura 1, la figura 2 o la figura 3, se puede obtener el HFO-1234yf como fracción F101 (fracción I) que no contiene sustancialmente HF y un agente de extracción, y se puede obtener el HF como fracción F103 o F104 que no contiene sustancialmente HFO-1234yf y un agente de extracción, controlando la cantidad de agente de extracción utilizado y las condiciones de operación de cada columna de destilación.

45 En este caso, las condiciones de operación de cada columna de destilación incluyen la temperatura de un condensador situado en la parte superior de la columna de destilación, la temperatura de la parte inferior de la columna de destilación, la presión de la columna de destilación, la relación de reflujo, etc.

50 Además, el HF obtenido en este caso se puede reutilizar en diversos materiales de partida de reacción.

55 El procedimiento de purificación según la presente invención se puede considerar no sólo un procedimiento de purificación de HFO-1234yf, sino también un procedimiento para producir HFO-1234yf que comprende la etapa de obtener, a partir de una mezcla que comprende HFO-1234yf y HF, un producto purificado que contiene HFO-1234yf y presenta una menor proporción de HF con respecto a HFO-1234yf que la mezcla.

60 En la presente invención, la mezcla de HFO-1234yf y HF que se somete a purificación puede ser el flujo de salida de cualquier tipo de dispositivo, tal como el flujo de salida de un reactor en el que se lleva a cabo la eliminación del HF de fluorocarburos, el flujo de salida de un reactor en el que se lleva a cabo la fluoración de clorofluorohidrocarburos, o el flujo de salida de un reactor que combina dichas reacciones; sin embargo, la mezcla no se limita a estos casos. Además, la destilación extractiva se puede llevar a cabo mediante la introducción de un flujo de salida obtenido por la destilación del flujo de salida de un reactor de este tipo, o un flujo de salida obtenido por separación líquido-líquido del flujo de salida de un reactor de este tipo, en la columna de destilación A.

Efectos ventajosos de la invención

La presente invención da a conocer un procedimiento nuevo y eficaz para purificar HFO-1234yf mediante la eliminación del HF de una mezcla de HFO-1234yf y HF.

Según el procedimiento de la presente invención, la utilización de destilación extractiva permite la eliminación de HF en una mezcla de HFO-1234yf y HF sin utilizar ácido sulfúrico, álcali, agua, etc. De este modo, el HFO-1234yf se puede purificar de forma más económica y segura, y la cantidad de residuos se puede reducir en comparación con los métodos en los que se elimina el HF utilizando ácido sulfúrico, álcali, agua, etc.

Breve descripción de las figuras

La figura 1 es un diagrama esquemático que ilustra el procedimiento de purificación de HFO-1234yf en una forma de realización de la presente invención.

La figura 2 es un diagrama esquemático que ilustra el procedimiento de purificación de HFO-1234yf en otra forma de realización de la presente invención, en el que se utiliza un agente de extracción con un punto de ebullición más alto que el del HF en modo de reciclaje.

La figura 3 es un diagrama esquemático que ilustra el procedimiento de purificación de HFO-1234yf en otra forma de realización de la presente invención, en el que se utiliza un agente de extracción con un punto de ebullición más bajo que el del HF en modo de reciclaje.

Descripción de las formas de realización

A continuación se describe una forma de realización de la presente invención haciendo referencia a los dibujos.

Tal como se muestra en la figura 1, se suministra una mezcla que comprende HFO-1234yf y HF a la sección media de una columna de destilación A. Un ejemplo de la mezcla es un producto obtenido por un proceso de reacción en el que se sintetiza HFO-1234yf poniendo en contacto un material de partida, es decir, un compuesto de cloro, tal como el 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFC-1233xf), representado por el $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$, o el 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropeno (HCFC-244bb), representado por el $\text{CF}_3\text{CClFCH}_3$, con HF en presencia de un catalizador en el proceso de producción de HFO-1234yf. Otro ejemplo es el flujo de salida obtenido al someter el producto anterior a una operación de separación, tal como destilación, separación líquido-líquido o separación por membrana. Además, la mezcla que comprende HFO-1234yf y HF y que se suministra a la columna de destilación A es, por ejemplo, un producto obtenido por un proceso de reacción en el que se sintetiza HFO-1234yf por eliminación de HF en un material de partida, es decir, un compuesto de flúor, tal como el 1,1,1,2,2-pentafluoropropeno (HFC-245cb), representado por $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$, o el 1,1,1,2,3-pentafluoropropeno (HFC-245eb), representado por el $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$, en presencia de un catalizador o un álcali, en el proceso de producción de HFO-1234yf. Otro ejemplo es el flujo de salida obtenido al someter el producto anterior a una operación de separación, tal como destilación, separación líquido-líquido o separación por membrana. La mezcla que comprende HFO-1234yf y HF puede contener, además, HCFC-1233xf, HCFC-244bb, HFC-245cb, HFC-245eb, E,Z-1,3,3,3-pentafluoropropeno (HFO-1234ze), representado por el $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$, 3,3,3-trifluoropropeno (HFO-1243zf), representado por el $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$, 3,3,3-trifluoropropino, representado por el $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CH}$, etc., que son productos que no han reaccionado, productos intermedios o subproductos de los procesos mencionados anteriormente. Aunque la proporción de HF con respecto a HFO-1234yf no está limitada, en un producto que se obtiene en el proceso de reacción de síntesis de HFO-1234yf (es decir, una solución antes de la purificación), la cantidad de HF está comprendida entre aproximadamente 0,01 y 100 moles por mol de HFO-1234yf. Además, en un flujo de salida relativamente purificado por destilación, la cantidad de HF está comprendida aproximadamente entre 0,01 y 10 moles por mol de HFO-1234yf. Además, en un flujo de salida altamente purificado por separación líquido-líquido, separación por membrana o similar, la cantidad de HF está comprendida aproximadamente entre 0,01 y 1 mol por mol de HFO-1234yf.

Simultáneamente se suministra un agente de extracción por la parte superior de la columna de destilación A. El agente de extracción utilizado tiene mayor compatibilidad con el HF que con el HFO-1234yf. Un agente de extracción que se puede utilizar en la presente invención es por lo menos un miembro que se selecciona de entre el grupo constituido por:

- (i) alcoholes representados por ROH, donde R es un grupo alquilo C_{1-5} ,
- (ii) éteres representados por ROR', donde R y R' son iguales o diferentes, y cada uno es un grupo alquilo C_{1-4} ,
- (iii) alcoholes fluorados representados por RfOH, donde Rf es un grupo fluoroalquilo C_{1-3} ,
- (iv) cetonas representadas por RCOR', donde R y R' son iguales o diferentes, y cada uno es un grupo alquilo C_{1-4} ,

- (v) ésteres representados por RCOOR' , donde R y R' son iguales o diferentes, y cada uno es un grupo alquilo C_{1-4} ;
- (vi) polioles representados por R(OH)_n , donde R es un grupo alquilo C_{1-4} y n es un número entero comprendido entre 2 y 3, y
- (vii) etilenglicoles representados por $\text{R}^1\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{R}^2$, donde R^1 y R^2 son iguales o diferentes, y cada uno es hidrógeno o un grupo alquilo C_{1-4} , y n es un número entero comprendido entre 1 y 3.

Más preferentemente se utiliza un agente de extracción con una solubilidad baja para el HFO-1234yf. Entre los ejemplos específicos de agentes de extracción se incluyen metanol, etanol, propanol, butanol, isopropanol, 2-metoxietanol, trifluoroetanol, pentafluoropropanol, tetrafluoropropanol, etc. Estos agentes de extracción pueden utilizarse solos o en forma de mezcla; sin embargo, el agente de extracción no se limita a los precedentes.

Además, se utiliza preferentemente un agente de extracción con una solubilidad elevada para el HF. En cuanto a las propiedades químicas, resulta más preferida una polaridad mayor debido a que la solubilidad para el HF aumenta. Entre los ejemplos específicos de los mismos se incluyen metanol, etanol, propanol, butanol, isopropanol, 2-metoxietanol, trifluoroetanol, pentafluoropropanol, tetrafluoropropanol, etc. Estos agentes de extracción pueden utilizarse solos o en forma de mezcla; sin embargo, el agente de extracción no se limita a los precedentes.

Además, se utiliza preferentemente un agente de extracción con un punto de ebullición más elevado, ya que cuanto mayor es el punto de ebullición, más sencilla resulta la separación del producto deseado, el HFO-1234yf (punto de ebullición: -29°C). Más preferentemente, se utiliza un agente de extracción con un punto de ebullición mayor de 17°C , que es el punto de ebullición del HF, ya que cuanto mayor es la diferencia con respecto al punto de ebullición del HF, más sencilla resulta la separación entre el HF y el agente de extracción. El funcionamiento del agente de extracción depende en gran medida de la estructura del compuesto contenido en el mismo. Es de esperar que los compuestos con estructuras parecidas tengan funciones extractantes parecidas.

La proporción de agente de extracción (S) con respecto a HF (F) (S/F), que depende del agente de extracción que se utiliza, está comprendida, por ejemplo, preferentemente, entre aproximadamente 1 y 20, y más preferentemente entre aproximadamente 5 y 10 (razón molar); sin embargo, dicha relación no se limita a este intervalo.

A continuación se lleva a cabo una destilación extractiva en la columna de destilación A. En este instante, la presión puede estar comprendida aproximadamente entre 0,1 y 1,3 MPa, la temperatura de la parte superior puede estar comprendida aproximadamente entre -30°C y 30°C , y la temperatura de la parte inferior puede estar comprendida aproximadamente entre 10°C y 100°C ; sin embargo, estas condiciones no se limitan a estos intervalos.

Según la presente invención, una mezcla que contiene HFO-1234yf y HF se puede someter a destilación extractiva para que el HF se concentre en la parte de la fase de agente de extracción y el HFO-1234yf se concentre en la parte de la fase gaseosa, obteniéndose un destilado de HFO-1234yf en el que la relación de concentraciones entre HFO-1234yf y HF es mayor que la de la mezcla, y un destilado de HF en el que la relación de concentraciones entre HF y HFO-1234yf es mayor que la de la mezcla. Resulta preferido controlar las condiciones de operación de la destilación extractiva a fin de eliminar el HF de la mezcla, obteniéndose un HFO-1234yf que no contiene sustancialmente HF.

45 Ejemplos

A continuación se describe con detalle la presente invención a partir de ejemplos que se refieren a la separación de HFO-1234yf y HF mediante la presente invención.

50 Ejemplo 1

Se mezclaron cada una de las mezclas de HFO-1234yf y HF que se indican en la siguiente tabla 1 con un agente de extracción (metanol, éter diisopropílico o acetona), y las mezclas resultantes se mantuvieron a $25,5^\circ\text{C}$. El HFO-1234yf y el HF de las fases líquida y gaseosa se cuantificaron antes y después de introducir el agente de extracción, y se comparó la volatilidad relativa α del HFO-1234yf con respecto al HF antes de la introducción del agente de extracción y tras la misma.

[Tabla 1]

Ciclo nº	Tipo de agente de extracción	Cantidad			Relación (razón molar)			Volatilidad relativa α	
		HFO-1234yf (g)	HF (g)	Agente de extracción (g)	HF/HFO-1234yf	Agente de extracción/HFO-1234yf	Agente de extracción/HF	Antes de la introducción del agente de extracción	Después de la introducción del agente de extracción
1	Metanol	54,29	1,95	45,6	0,205	2,99	14,6	0,61	189,2
2	Éter diisopropílico	48,56	1,69	128,4	0,199	2,96	14,9	0,59	37,5
3	Acetona	47,83	1,52	73,6	0,181	3,02	16,7	0,57	32,4

ES 2 508 616 T3

Los ciclos 1 a 3 tenían prácticamente las mismas razones molares de agente de extracción con respecto a HFO-1234yf y prácticamente las mismas razones molares de agente de extracción con respecto a HF, y se comparó la volatilidad relativa α . Los resultados pusieron de manifiesto que el metanol tiene un mayor efecto de aumento de la volatilidad relativa α de HFO-1234yf con respecto a HF que los demás agentes de extracción. Por consiguiente, el metanol resulta muy preferido como agente de extracción para llevar a cabo la presente invención.

En este caso, la volatilidad relativa del HFO-1234yf con respecto al HF se define mediante la siguiente fórmula:

$$\alpha = (y_A/x_A)/(y_B/x_B)$$

- 10 donde x_A es la fracción molar del componente de bajo punto de ebullición HFO-1234yf en la fase líquida,
 x_B es la fracción molar del componente de punto de ebullición elevado HF,
- 15 y_A es la fracción molar del componente de bajo punto de ebullición HFO-1234yf en la fase gaseosa, que se encuentra en equilibrio con la fase líquida, y
 y_B es la fracción molar del componente de punto de ebullición elevado HF.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para purificar 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf), que comprende

5 someter una mezcla que comprende HFO-1234yf y HF a destilación extractiva en una columna de destilación A utilizando un agente de extracción, obteniéndose

(i) una fracción I que contiene HFO-1234yf y que presenta una proporción de HF con respecto a HFO-1234yf menor que la de la mezcla, y

10 (ii) una fracción II que contiene HF y que presenta una proporción de HFO-1234yf con respecto a HF menor que la de la mezcla;

en el que el agente de extracción comprende por lo menos uno de entre:

15 (i) alcoholes representados por ROH, en la que R es un alquilo C₁₋₅,

(ii) éteres representados por ROR' o 1,4-dioxano o 1,3,5-trioxano, cetonas representadas por RCOR' y ésteres representados por RCOOR', en cada uno de los cuales R y R' son, cada uno individualmente, un alquilo C₁₋₄,

20 (iii) alcoholes fluorados representados por RfOH, en la que Rf es un fluoroalquilo C₁₋₃,

(iv) polioles representados por R(OH)_n, en la que R es un alquilo C₁₋₄ y n es 2 a 3, y

25 (v) etilenglicoles representados por R¹O(CH₂CH₂O)_nR², en la que R¹ y R² son, cada uno individualmente, H o un alquilo C₁₋₄, y n es un número entero de 1 a 3.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el agente de extracción comprende por lo menos uno de entre metanol, etanol, propanol, butanol, isopropanol, 2-metoxietanol, éter dimetílico, éter dietílico, éter diisopropílico, trifluoroetanol, pentafluoropropanol, tetrafluoropropanol, acetona, acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo, acetato de butilo, 1,4-dioxano, 1,3,5-trioxano, éter diisopropílico y éter bis (2-metoximetílico).

3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que el agente de extracción presenta un punto de ebullición superior al HF, la fracción I se obtiene de la parte superior de la columna de destilación A y la fracción II se obtiene de la parte inferior de la columna de destilación A, comprendiendo el procedimiento suministrar la fracción II a una columna de destilación B en la que se destila la fracción II, obteniéndose

35 (i) de la parte superior de la columna de destilación B, una fracción III que contiene HF y presenta una proporción superior de HF que la fracción II, y

40 (ii) de la parte inferior de la columna de destilación B, una fracción IV que contiene el agente de extracción.

4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que la fracción IV se utiliza como por lo menos una parte del agente de extracción en la columna de destilación A.

45 5. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que el agente de extracción presenta un punto de ebullición inferior al HF, la fracción I se obtiene de la parte superior de la columna de destilación A y la fracción II se obtiene de la parte inferior de la columna de destilación A, comprendiendo el procedimiento suministrar la fracción II a una columna de destilación B en la que se destila la fracción II, obteniéndose

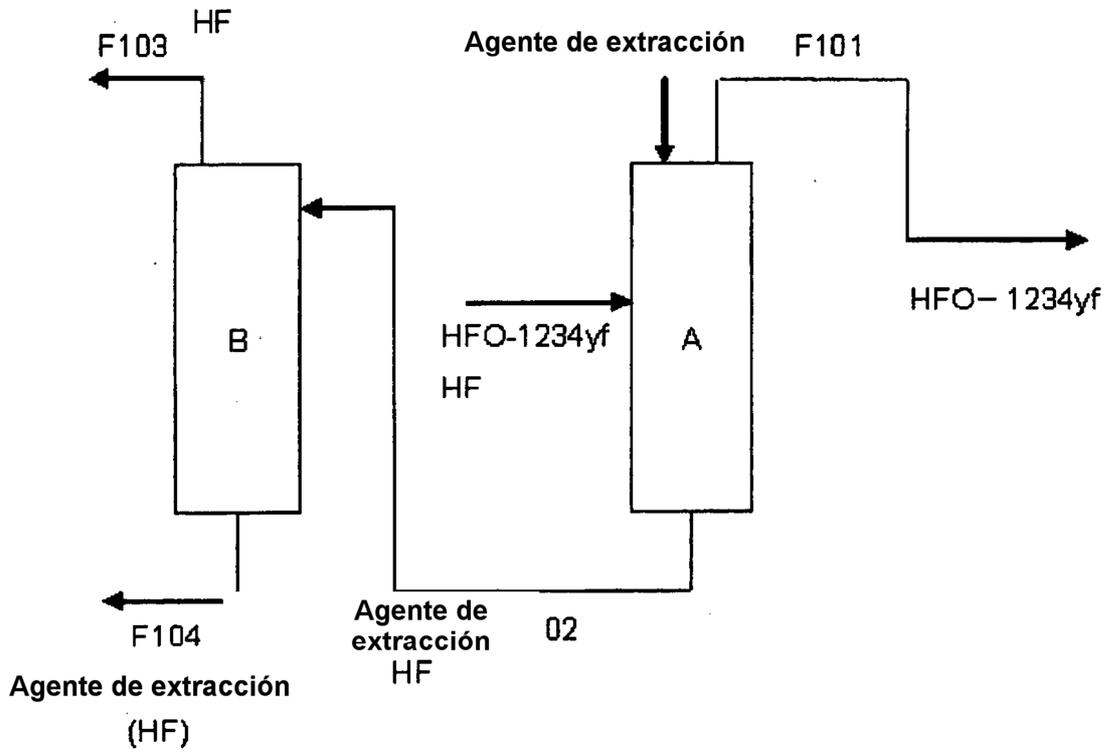
50 (i) de la parte inferior de la columna de destilación B, una fracción III que contiene HF y presenta una proporción superior de HF que la fracción II, y

55 (ii) de la parte superior de la columna de destilación B, una fracción IV que contiene el agente de extracción.

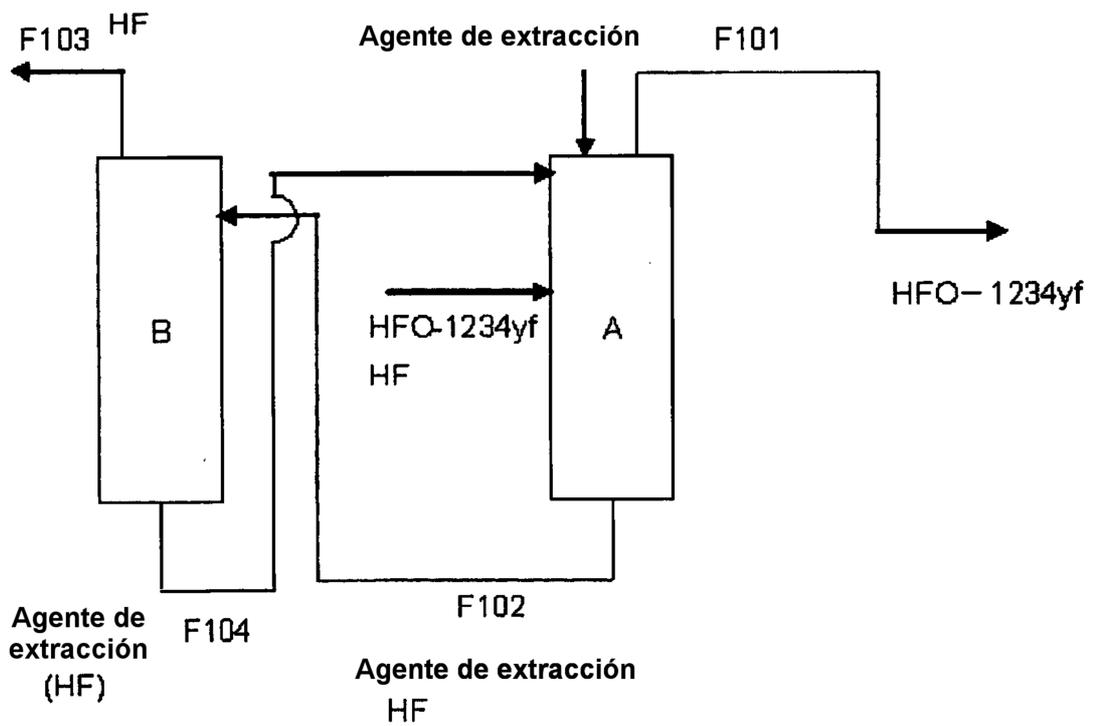
6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que la fracción IV se utiliza como por lo menos una parte del agente de extracción en la columna de destilación A.

60 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la mezcla comprende por lo menos uno de entre 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano, 1,1,1,2,2-pentafluoropropano, 1,1,1,2,3-pentafluoropropano, E,Z-1,3,3,3-pentafluoropropeno, 3,3,3-trifluoropropeno y 3,3,3-trifluoropropino.

[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]

