

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 545 740**

51 Int. Cl.:

C07C 17/386 (2006.01)

C01B 7/19 (2006.01)

C07C 17/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.10.2010 E 10768151 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.07.2015 EP 2493836**

54 Título: **Azeótropo fluoruro de hidrógeno-HFC-254eb y sus usos**

30 Prioridad:

30.10.2009 US 256340 P

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

15.09.2015

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 2 545 740 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

Azeótropo fluoruro de hidrógeno-HFC-254eb y sus usos

Información de antecedentes

Campo de la Descripción

- 5 Esta descripción se refiere en general a métodos de síntesis de hidrofluoroolefinas.

Descripción de la Técnica Afín

10 La industria de la refrigeración ha estado trabajando durante las últimas décadas para encontrar fluidos refrigerantes de reemplazamiento para los clorofluorocarbonos (CFCs) e hidroclorofluorocarbonos (HCFCs) agotadores del ozono que están siendo suprimidos gradualmente como resultado del Protocolo de Montreal. La solución para la mayoría de los productores de fluidos refrigerantes ha sido la comercialización de fluidos refrigerantes de hidrofluorocarbonos (HFC). Los nuevos fluidos refrigerantes de HFC, de los cuales el más ampliamente utilizado en este momento es HFC-134a, tienen potenciales nulos de agotamiento del ozono y por tanto no se ven afectados por la supresión gradual reguladora actual como resultado del Protocolo de Montreal.

15 Además de problemas en cuanto al agotamiento del ozono, el calentamiento global es otro problema ambiental. En el futuro no demasiado lejano, los hidrofluorocarbonos con potencial de calentamiento global celulado alto serán suprimidos también gradualmente. Así pues, existe necesidad de composiciones de transmisión de calor que satisfagan a la vez ambos potenciales de agotamiento del ozono y de calentamiento global bajos. Ciertas hidrofluoroolefinas satisfacen ambas metas. Así pues, existe necesidad de procesos de fabricación que proporcionen hidrocarburos halogenados y fluorolefinas que no contengan cantidad alguna de cloro y tengan también un potencial inferior de calentamiento global.

20 WO 2009/093047 y WO 2009/105517 dan a conocer mezclas de 1,1,1,2-tetrafluoropropano con 1,1,1,2,3-pentafluoropropano y 3,3,3-trifluoropropeno, respectivamente, incluyendo también las últimas mezclas HF.

Sumario

25 La presente invención describe composiciones azeotrópicas y semejantes a azeótropos de 1,1,1,2-tetrafluoropropano y fluoruro de hidrógeno. Se describen en esta memoria procesos para separación de 1,1,1,2-tetrafluoropropano de una mezcla que comprende 1,1,1,2-tetrafluoropropano, 1,1,1,2,3-pentafluoropropano y fluoruro de hidrógeno que comprenden someter dicha mezcla de 1,1,1,2-tetrafluoropropano, 1,1,1,2,3-pentafluoropropano y fluoruro de hidrógeno a un paso de destilación, formar una composición de destilado de columna que comprende una composición azeotrópica o cuasi-azeotrópica de dichos 1,1,1,2-tetrafluoropropano y fluoruro de hidrógeno, y una composición de colas de 1,1,1,2,3-pentafluoropropano esencialmente exenta de fluoruro de hidrógeno.

35 Se describen también en esta memoria procesos para la separación de 1,1,1,2-tetrafluoropropano a partir de una mezcla que comprende una composición azeotrópica o cuasi-azeotrópica de 1,1,1,2-tetrafluoropropano y fluoruro de hidrógeno, comprendiendo dicho proceso someter dicha mezcla a un primer paso de destilación en el cual una composición enriquecida en (i) fluoruro de hidrógeno o (ii) 1,1,1,2-tetrafluoropropano se separa como primera composición de destilado con una primera composición de colas que está enriquecida en el otro de dichos componentes (i) o (ii); y someter dicha primera composición de destilado a un segundo paso de destilación conducido a una presión diferente de la del primer paso de destilación, en la cual el componente enriquecido como primera composición de colas en la primera destilación se separa en un segundo destilado con una segunda composición de colas enriquecida en el mismo componente que se había enriquecido en la primera composición de destilado.

40 La descripción general que antecede y la descripción detallada que sigue son ilustrativas y explicativas únicamente y no son limitantes a la invención, como se define en las reivindicaciones adjuntas.

Breve descripción de los dibujos

45 En las figuras que se adjuntan se ilustran realizaciones para mejorar la comprensión de los conceptos que se exponen en esta memoria.

FIG. 1 incluye una ilustración de un proceso de destilación para la separación de 1,1,1,2-tetrafluoropropano y fluoruro de hidrógeno de 1,1,1,2,3-pentafluoropropano, 1,1,1,2,3-pentafluoro-2-cloropropano y otros compuestos.

FIG. 2 incluye una ilustración para la separación de 1,1,1,2-tetrafluoropropano del azeótropo de 1,1,1,2-tetrafluoropropano y fluoruro de hidrógeno por destilación a presión oscilante.

50 Los operarios expertos aprecian que los objetos en las figuras se ilustran por sencillez y claridad y no han sido dibujados necesariamente a escala. Por ejemplo, las dimensiones de algunos de los objetos en las figuras pueden estar exageradas con relación a otros objetos a fin de ayudar a mejorar la comprensión de las realizaciones.

Descripción detallada

Se describen en esta memoria composiciones azeotrópicas y semejantes a azeótropos de 1,1,1,2-tetrafluoropropano y fluoruro de hidrógeno. Se describen en esta memoria procesos para separación de 1,1,1,2-tetrafluoropropano de una mezcla que comprende 1,1,1,2-tetrafluoropropano, 1,1,1,2,3-pentafluoropropano y fluoruro de hidrógeno que comprenden someter dicha mezcla de 1,1,1,2-tetrafluoropropano, 1,1,1,2,3-pentafluoropropano y fluoruro de hidrógeno a un paso de destilación, formar una composición de destilado de columna que comprende una composición azeotrópica o cuasi-azeotrópica de dichos 1,1,1,2-tetrafluoropropano y fluoruro de hidrógeno, y una composición de colas de 1,1,1,2,3-pentafluoropropano, esencialmente exenta de fluoruro de hidrógeno.

Se describen también en esta memoria procesos para la separación de 1,1,1,2-tetrafluoropropano de una mezcla que comprende una composición azeotrópica o cuasi-azeotrópica de 1,1,1,2-tetrafluoropropano y fluoruro de hidrógeno, comprendiendo dicho proceso someter dicha mezcla a un primer paso de destilación en el cual una composición enriquecida en (i) fluoruro de hidrógeno o (ii) 1,1,1,2-tetrafluoropropano se separa como una primera composición de destilado, enriqueciéndose una primera composición de colas en el otro de dichos componentes (i) o (ii); y someter dicha primera composición de destilado a un segundo paso de destilación conducido a una presión diferente que el primer paso de destilación en el cual el componente enriquecido como primera composición de colas en la primera destilación se separa en un segundo destilado con una segunda composición de colas enriquecida en el mismo componente que estaba enriquecido en la primera composición de destilado. En algunas realizaciones, la composición a separar contiene 1,1,1,2-tetrafluoropropano adicional, o fluoruro de hidrógeno, más allá de la cantidad necesaria a partir de la composición azeotrópica o semejante a azeótropo.

Muchos aspectos y realizaciones han sido descritos arriba y son meramente ilustrativos y no limitantes. Después de la lectura de esta memoria descriptiva, los profesionales expertos apreciarán que son posibles otros aspectos y realizaciones sin desviarse del alcance de la invención.

Otras características y ventajas de una cualquiera o más de las realizaciones serán evidentes a partir de la descripción detallada que sigue, y de las reivindicaciones. La descripción detallada aborda primeramente Definiciones y Clarificación de Términos.

Como se utiliza en esta memoria, una composición azeotrópica es una mezcla líquida de dos o más sustancias que hierve a temperatura constante en la cual la mezcla destila sin cambio sustancial de composición y se comporta como una composición de punto de ebullición constante. Las composiciones de ebullición constante, que se caracterizan como azeótropos, exhiben un punto de ebullición máximo o mínimo, en comparación con el de las mezclas no azeotrópicas de las mismas sustancias. Las composiciones azeotrópicas como se utilizan en esta memoria incluyen azeótropos homogéneos que son mezclas líquidas de dos o más sustancias que se comportan como una sustancia simple, en las cuales el vapor, producido por evaporación o destilación parcial del líquido, tiene la misma composición que el líquido. Las composiciones azeotrópicas como se utilizan en esta memoria incluyen también azeótropos heterogéneos en los cuales la fase líquida se divide en dos o más fases líquidas. En estas realizaciones, en el punto azeotrópico la fase vapor está en equilibrio con dos fases líquidas, y las tres fases tienen composiciones diferentes. Si las dos fases líquidas en equilibrio de un azeótropo heterogéneo se combinan y se calcula la composición de la fase líquida global, esta sería idéntica a la composición de la fase vapor.

Para el propósito de esta exposición, la composición cuasi-azeotrópica significa una composición que se comporta como un azeótropo (es decir, tiene características de punto de ebullición constante o tendencia a no fraccionarse por ebullición o evaporación). Así, la composición del vapor formado durante la ebullición o evaporación es la misma que o sustancialmente la misma que la composición del líquido original. Por tanto, durante la ebullición o evaporación, la composición del líquido, si cambia en alguna proporción, lo hace sólo en una proporción mínima o insignificante. Esto debe contrastarse con las composiciones no azeotrópicas en las cuales durante la ebullición o evaporación, la composición del líquido cambia en un grado sustancial.

Las composiciones cuasi-azeotrópicas exhiben presión en el punto de rocío y presión en el punto de burbuja con un diferencial de presión prácticamente nulo. Es decir, que la diferencia en la presión del punto de rocío y la presión en el punto de burbuja para una temperatura dada tendrá un valor pequeño. Puede afirmarse que las composiciones con una diferencia en la presión del punto de rocío y la presión del punto de burbuja menor que o igual a 3 por ciento (basada en la presión del punto de burbuja) pueden considerarse como cuasi-azeotrópicas.

Está reconocido también que tanto el punto de ebullición como los porcentajes en peso de cada componente de la composición del líquido azeotrópico o cuasi-azeotrópico pueden cambiar cuando la composición del líquido azeotrópico o cuasi-azeotrópico se somete a ebullición a presiones diferentes. Así, una composición azeotrópica o cuasi-azeotrópica puede definirse en términos de la relación singular que existe entre los componentes o en términos de los intervalos de composición de los componentes o en términos de porcentajes en peso exactos de cada componente de la composición caracterizado por un punto de ebullición fijo a una presión especificada. Está reconocido también en la técnica que pueden calcularse diversas composiciones azeotrópicas (con inclusión de sus puntos de ebullición a presiones particulares) (véase, v.g., W. Schotte Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. (1980) 19, 432-439). La identificación experimental de composiciones azeotrópicas que implican los mismos componentes

puede utilizarse para confirmar la exactitud de tales cálculos y/o para modificar los cálculos a las mismas u otras temperaturas y presiones.

5 En una realización, el proceso es un proceso para fabricación de 1,1,1,2,3-pentafluoropropano, un compuesto intermedio útil en la fabricación de 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno, y en particular eliminar impurezas de 1,1,1,2-tetrafluoropropano. En otra realización, el proceso es uno para separar fluoruro de hidrógeno de mezclas que comprenden 1,1,1,2-tetrafluoropropano, 1,1,1,2,3-pentafluoropropano y fluoruro de hidrógeno. En algunas realizaciones, se produce 1,1,1,2-tetrafluoropropano como subproducto en la hidrogenación de 1,1,1,2,3-pentafluoro-2,3,3-tricloropropano para producir 1,1,1,2,3-pentafluoropropano.

10 En una realización, se prepara 1,1,1,2,3-pentafluoropropano por hidrogenación de 1,1,1,2,3-pentafluoro-2-propeno. En otra realización, se prepara 1,1,1,2,3-pentafluoropropano por hidrogenación de 1,1,1,2,3-pentafluoro-2,3,3-tricloropropano (CFC-215bb). En algunas realizaciones, se produce fluoruro de hidrógeno como sub-producto por la deshidrofluoración accidental de 1,1,1,2,3-pentafluoropropano sobre un catalizador de hidrogenación, para producir 1,1,1,2-tetrafluoropropano y fluoruro de hidrógeno. En las condiciones de hidrogenación, el 1,1,1,2-tetrafluoropropano se hidrogena a 1,1,1,2-tetrafluoropropano. En algunas realizaciones, se produce fluoruro de hidrógeno como sub-producto por hidrogenación total de 1,1,1,2,3-pentafluoropropano que produce 1,1,1,2-tetrafluoropropano.

15 En una realización, para la separación de 1,1,1,2,3-pentafluoropropano, y el aislamiento de 1,1,1,2,3-pentafluoropropano, el 1,1,1,2-tetrafluoropropano forma un azeótropo con HF. Es sabido también que fluoruro de hidrógeno y 1,1,1,2,3-pentafluoropropano forman un azeótropo, que puede hacer difícil su separación por destilación.

En una realización, se proporciona una composición que comprende 1,1,1,2-tetrafluoropropano y una cantidad eficaz de fluoruro de hidrógeno (HF) para formar una composición azeotrópica. Por cantidad eficaz se entiende una cantidad que, cuando se combina con 1,1,1,2-tetrafluoropropano, da como resultado la formación de una mezcla azeotrópica o cuasi-azeotrópica.

25 En consideración del tratamiento del efluente de un reactor y el aislamiento de los productos, en una realización, el efluente del reactor comprende 1,1,1,2-tetrafluoropropano, 1,1,1,2,3-pentafluoropropano y fluoruro de hidrógeno. Una realización de un proceso de destilación para separar una mezcla de este tipo se ilustra en la Figura 1. En una realización, la corriente 100 es una composición representativa que sale del reactor de hidrogenación en el que 1225ye se convierte en 245eb a compresión alta (de tal modo que no queda esencialmente cantidad alguna de 1225ye sin reaccionar). La corriente 100, parcialmente enfriada y condensada, se alimenta a la parte media de la columna de destilación 110, que contiene 40 platos teóricos y opera con una presión en cabeza de 80 psig (94,7 psia). En la columna 110, el azeótropo HF/254eb se utiliza para separar HF de la mezcla de alimentación rica en 245eb con muy poca pérdida de 245eb. Los vapores 120 que salen de la parte superior de la columna 110 se condensan parcialmente en el condensador 125, retornando el condensado 130 resultante a la parte superior de 110 como reflujo. La porción no condensada de 120 que sale por 125 se separa como destilado 140. El destilado 140 contiene esencialmente la totalidad del HF y 245eb presentes en la alimentación 100, pero sólo una fracción muy pequeña del 245eb en 100. La ratio másica de operación de 130 a 100 es aproximadamente 2,5:1. Esencialmente la totalidad del 245eb en 100 se separa del fondo de 110 como el producto de colas por la corriente 150. La corriente 150 está esencialmente exenta tanto de HF como de 254eb, demostrando que el azeótropo HF/254eb ha separado satisfactoriamente HF del azeótropo formado por HF y 245eb.

30 En una realización, dependiendo del grado de conversión de 1,1,1,2,3-pentafluoro-2,3,3-tricloropropano en 1,1,1,2,3-pentafluoropropano y las reacciones secundarias de deshidrofluoración, o el grado de conversión de 1,1,1,2,3-pentafluoropropano en 1,1,1,2,3-pentafluoropropano, puede haber suficiente fluoruro de hidrógeno presente de tal modo que el 1,1,1,2-tetrafluoropropano en la fracción de destilado de cabezas de la columna es como su azeótropo con fluoruro de hidrógeno. En otras realizaciones en las que la conversión de 1,1,1,2,3-pentafluoro-2,3,3-tricloropropano es baja, puede haber 1,1,1,2-tetrafluoropropano presente en la presión de destilado en cabezas en una cantidad mayor que la encontrada en el azeótropo 1,1,1,2-tetrafluoropropano/fluoruro de hidrógeno. En una realización en la que la cantidad de fluoruro de hidrógeno presente en la corriente del producto del reactor es menor que la cantidad para formar un azeótropo con la totalidad del 1,1,1,2-tetrafluoropropano, puede añadirse fluoruro de hidrógeno al efluente del reactor a medida que el mismo pasa a la columna de destilación.

35 Pueden formarse composiciones que comprenden combinaciones azeotrópicas de fluoruro de hidrógeno con 1,1,1,2-tetrafluoropropano. En una realización, éstas incluyen composiciones que comprenden desde aproximadamente 37,8% en moles hasta aproximadamente 59,3% en moles de HF y desde aproximadamente 40,7% en moles a aproximadamente 62,2% en moles de 1,1,1,2-tetrafluoropropano (que forma un azeótropo que hierva a una temperatura comprendida entre aproximadamente -40°C y aproximadamente 100°C, y a una presión comprendida entre aproximadamente 2,6 psia y aproximadamente 345 psia). El punto de ebullición normal calculado de la combinación azeotrópica es -5,1°C. El punto de ebullición normal del 1,1,1,2-tetrafluoropropano es ~ 0°C.

40 En otra realización, pueden formarse composiciones que consisten esencialmente en combinaciones azeotrópicas de fluoruro de hidrógeno con 1,1,1,2-tetrafluoropropano. Éstas incluyen composiciones constituidas esencialmente

por desde aproximadamente 37,8% en moles hasta aproximadamente 59,3% en moles de HF y desde aproximadamente 40,7% en moles a aproximadamente 62,2% en moles de 1,1,1,2-tetrafluoropropano (que forma un azeótropo que hierve a una temperatura comprendida entre aproximadamente -40°C y aproximadamente 100°C, y a una presión comprendida entre aproximadamente 2,6 psia y aproximadamente 345 psia).

- 5 En otra realización adicional, pueden formarse también composiciones cuasi-azeotrópicas que contienen HF y 1,1,1,2-tetrafluoropropano. Tales composiciones cuasi-azeotrópicas comprenden aproximadamente 35,2% en moles y aproximadamente 78,4% en moles de 1,1,1,2-tetrafluoropropano y aproximadamente 21,6% en moles a aproximadamente 64,8% en moles de HF a temperaturas que van desde aproximadamente -40°C a aproximadamente 100°C, y a presiones de aproximadamente 2,66 psia a aproximadamente 345,2 psia.
- 10 En otra realización adicional, pueden formarse composiciones cuasi-azeotrópicas que están constituidas esencialmente por desde aproximadamente 35,2% molar a aproximadamente 78,4% molar de 1,1,1,2-tetrafluoropropano y aproximadamente 21,6% molar a aproximadamente 64,8% molar de HF a temperaturas comprendidas entre aproximadamente -40°C y aproximadamente 100°C, y a presiones de aproximadamente 2,66 psia a aproximadamente 345,2 psia.
- 15 A la presión atmosférica, los puntos de ebullición de ácido fluorhídrico y 1,1,1,2-tetrafluoropropano son aproximadamente 19,5°C y aproximadamente ~ 0°C, respectivamente. A la presión atmosférica, el punto de ebullición del azeótropo de 1,1,1,2-tetrafluoropropano y fluoruro de hidrógeno es aproximadamente -5,1°C. Una persona con experiencia ordinaria en la técnica podría reconocer fácilmente que las composiciones azeotrópicas y las composiciones cuasi-azeotrópicas no se separan fácilmente en componentes puros por destilación fraccionada ordinaria.
- 20

En una realización, las composiciones azeotrópicas y cuasi-azeotrópicas HF/1,1,1,2-tetrafluoropropano son útiles en procesos para producir 1,1,1,2,3-pentafluoropropano, y en procesos para purificar 1,1,1,2,3-pentafluoropropano. De hecho, las composiciones azeotrópicas y cuasi-azeotrópicas HF/1,1,1,2-tetrafluoropropano pueden ser útiles en cualquier proceso que cree una composición que contenga 1,1,1,2-tetrafluoropropano y HF.

- 25 En una realización, la destilación azeotrópica con 1,1,1,2-tetrafluoropropano puede llevarse a cabo para separar fluoruro de hidrógeno de 1,1,1,2,3-pentafluoropropano. El 1,1,1,2,3-pentafluoropropano puede convertirse en HFC-1234yf por deshidrofluoración, como se describe en esta memoria. Una destilación a presión oscilante en dos columnas puede llevarse a cabo luego para separar el HF del subproducto 1,1,1,2-tetrafluoropropano. El HF puede separarse también de los componentes hidrocarbonados halogenados de la mezcla de productos utilizando, por ejemplo, técnicas estándar de lavado en solución acuosa. No obstante, la producción de cantidades sustanciales de descarga de lavado puede crear problemas de evacuación de residuos acuosos. Así pues, persiste una necesidad de procesos para recuperación de HF a partir de tales mezclas de productos.
- 30

- Si bien la mezcla inicial tratada de acuerdo con los procesos descritos en esta memoria puede obtenerse a partir de una diversidad de fuentes, que incluyen la adición de 1,1,1,2-tetrafluoropropano a composiciones que contienen HF, en una realización, un uso ventajoso de los presentes procesos reside en el tratamiento de las mezclas efluentes de la preparación de 1,1,1,2,3-pentafluoropropano.
- 35

- En una realización, otro aspecto proporciona un proceso para la separación de fluoruro de hidrógeno a partir de 1,1,1,2,3-pentafluoropropano que comprende: a) formar una mezcla de 1,1,1,2-tetrafluoropropano, 1,1,1,2,3-pentafluoropropano, y fluoruro de hidrógeno; y b) someter dicha mezcla a un paso de destilación formando una composición de destilado de columna que comprende una composición azeotrópica o cuasi-azeotrópica de HF y 1,1,1,2-tetrafluoropropano como una corriente de cabezas, 120. En una realización, una corriente de colas, 150, procedente de una destilación de este tipo comprende 1,1,1,2,3-pentafluoropropano esencialmente exento de fluoruro de hidrógeno. En otra realización, una corriente de colas de una destilación de este tipo comprende 1,1,1,2,3-pentafluoropropano y 1,1,1,2-tetrafluoropropano. Una realización de un esquema de destilación de este tipo se ilustra en la Figura 1.
- 40
- 45

Por "esencialmente exenta de fluoruro de hidrógeno" se entiende que la composición contiene menos de 100 ppm (base molar). Preferiblemente, la composición contiene menos de aproximadamente 10 ppm. Más preferiblemente, la composición contiene menos de aproximadamente 1 ppm, de fluoruro de hidrógeno.

- Esta destilación azeotrópica aprovecha la ventaja de la composición azeotrópica de punto de ebullición bajo formada por 1,1,1,2-tetrafluoropropano y HF. La composición azeotrópica hierve a una temperatura inferior al punto de ebullición del componente puro e inferior al punto de ebullición del azeótropo 1,1,1,2,3-pentafluoropropano/HF.
- 50

- Como se ha expuesto anteriormente, la mezcla de 1,1,1,2-tetrafluoropropano, 1,1,1,2,3-pentafluoropropano y HF puede formarse por cualquier medio práctico. En una realización, el presente proceso es particularmente útil para la separación de 1,1,1,2-tetrafluoropropano de la mezcla de reacción producida por la reacción de 1,1,1,2,3-pentafluoro-2,3,3-tricloropropano con hidrógeno en presencia de un catalizador. En otra realización, el presente proceso es útil para la separación de fluoruro de hidrógeno de la mezcla de reacción producida por la reacción de 1,1,1,2,3-pentafluoropropano con hidrógeno en presencia de un catalizador. La mezcla de reacción producida puede tratarse luego por el presente proceso para eliminar fluoruro de hidrógeno.
- 55

En una realización, la operación de la presente destilación azeotrópica implica proporcionar un exceso de 1,1,1,2-tetrafluoropropano a la columna de destilación. Si se alimenta a la columna la cantidad apropiada de 1,1,1,2-tetrafluoropropano, entonces la totalidad del HF puede retirarse por cabeza como una composición azeotrópica que contiene 1,1,1,2-tetrafluoropropano y HF. De este modo, el 1,1,1,2,3-pentafluoropropano separado de los fondos de la columna estará esencialmente exento de HF.

Por "esencialmente exento de HF" se entiende que la composición contiene menos de 100 ppm (base molar). Con preferencia, la composición contiene menos de aproximadamente 10 ppm. Más preferiblemente, la composición contiene menos de aproximadamente 1 ppm de HF.

En una realización, en el paso de destilación, el destilado que sale de las cabezas de la columna de destilación que comprende HF y 1,1,1,2-tetrafluoropropano puede condensarse utilizando, por ejemplo, condensadores de reflujo estándar. Al menos una porción de esta corriente condensada puede devolverse a la parte superior de la columna como reflujo. La ratio del material condensado, que se devuelve a la parte superior de la columna de destilación como reflujo, al material separado como destilado se conoce comúnmente como la ratio de reflujo. Las condiciones específicas que pueden utilizarse para practicar el paso de destilación dependen de varios parámetros, tales como el diámetro de la columna de destilación, los productos de alimentación, y el número de platos de separación en la columna, entre otros. La presión de operación de la columna de destilación puede comprender desde aproximadamente 10 psi de presión a aproximadamente 200 psi (1380 kPa), por lo general aproximadamente 20 psi a aproximadamente 50 psi. En una realización, la columna de destilación opera a una presión de aproximadamente 25 psi (172 kPa) con una temperatura en el fondo de aproximadamente 44°C y una temperatura en la parte superior de aproximadamente 6°C. Normalmente, el aumento de la ratio de reflujo da como resultado una pureza incrementada de la corriente de destilado, pero generalmente la ratio de reflujo oscila entre 1/1 y 200/1. La temperatura del condensador, que está localizado adyacente a la parte superior de la columna, es normalmente suficiente para condensar sustancialmente el destilado que sale de la parte superior de la columna, o es la temperatura requerida para alcanzar la ratio de reflujo deseada por condensación parcial.

En una realización, la composición del destilado de la columna que comprende una composición azeotrópica o cuasi-azeotrópica de HF y 1,1,1,2-tetrafluoropropano, esencialmente exenta de 1,1,1,2,3-pentafluoropropano, debe tratarse para eliminar el HF y proporcionar 1,1,1,2-tetrafluoropropano puro como producto. Esto puede realizarse, por ejemplo, por neutralización o por un segundo proceso de destilación, como se describe en esta memoria.

En una realización, un aspecto adicional proporciona un proceso para la separación de 1,1,1,2-tetrafluoropropano a partir de una mezcla que comprende 1,1,1,2-tetrafluoropropano y HF, comprendiendo dicho proceso: a) someter dicha mezcla a un primer paso de destilación en el cual una composición enriquecida en (i) fluoruro de hidrógeno o (ii) 1,1,1,2-tetrafluoropropano se separa como primera composición de destilado con una primera composición de colas que está enriquecida en el otro de dichos componentes (i) o (ii); y b) someter dicha primera composición de destilado a un segundo paso de destilación conducido a una presión diferente de la del primer paso de destilación en el cual el componente enriquecido en la primera composición de colas en (a) se separa en una segunda composición de destilado con una segunda composición de colas enriquecida en el mismo componente que estaba enriquecido en la primera composición de destilado. Una realización de un proceso de destilación a presión oscilante se ilustra en la Figura 2. El proceso que se ha descrito arriba aprovecha la ventaja del cambio en la composición del azeótropo a diferentes presiones para efectuar la separación de 1,1,1,2-tetrafluoropropano y HF. En una realización, el primer paso de destilación se lleva a cabo a una presión mayor con relación al segundo paso de destilación. A presiones mayores, el azeótropo HF/1,1,1,2-tetrafluoropropano contiene más 1,1,1,2-tetrafluoropropano, o menos HF. Si las composiciones de la alimentación al primer paso de destilación es rica en HF con relación a la composición azeotrópica a la presión más alta, entonces este paso de destilación a alta presión produce un exceso de HF que, al hervir a una temperatura mayor que el azeótropo saldrá de la columna, 220, como colas, 230, como HF esencialmente puro. El destilado de la primera columna, 240, cuya composición se aproxima a la composición azeotrópica a la presión del primer paso de destilación, se alimenta luego a un segundo paso de destilación que opera a presión inferior. A la presión inferior, el azeótropo HF/1,1,1,2-tetrafluoropropano cambia a concentraciones de 1,1,1,2-tetrafluoropropano menores. Por tanto, la alimentación a este segundo paso de destilación es rica en 1,1,1,2-tetrafluoropropano con relación al azeótropo a esta presión inferior, por lo que el exceso de 1,1,1,2-tetrafluoropropano, que tiene un punto de ebullición mayor que el azeótropo, sale de la segunda columna de destilación como la composición de colas, 290. El presente proceso puede conducirse de tal manera que produzca 1,1,1,2-tetrafluoropropano esencialmente exento de HF. Adicionalmente, el presente proceso puede conducirse de tal manera que produzca HF esencialmente exento de 1,1,1,2-tetrafluoropropano.

En otra realización, el primer paso de destilación se lleva a cabo a una presión más baja con relación al segundo paso de destilación. A presiones inferiores, el azeótropo HF/1,1,1,2-tetrafluoropropano contiene menos 1,1,1,2-tetrafluoropropano. Si la composición de la alimentación al primer paso de destilación es rica en 1,1,1,2-tetrafluoropropano con relación a la composición azeotrópica a la presión del primer paso de destilación, este paso de destilación a baja presión produce un exceso de 1,1,1,2-tetrafluoropropano que, al hervir a una temperatura más alta que el azeótropo saldrá de la columna como colas de 1,1,1,2-tetrafluoropropano esencialmente puro. El destilado de la primera columna, cuya composición se aproxima a la composición azeotrópica a la presión de la primera columna, se alimenta luego a un segundo paso de destilación que opera a presión más alta. A la presión más alta, el azeótropo HF/1,1,1,2-tetrafluoropropano cambia a concentraciones mayores de 1,1,1,2-

5 tetrafluoropropano, o concentraciones de HF menores. La alimentación a este segundo paso de destilación es ahora rica en HF con relación a la composición azeotrópica a la presión más alta, por lo que existe un exceso de HF en la columna. El HF en exceso, que tiene un punto de ebullición mayor que el azeótropo, sale de la segunda columna de destilación como la composición de colas. El presente proceso puede conducirse de tal manera que produzca 1,1,1,2-tetrafluoropropano esencialmente exento de HF. Adicionalmente, el presente proceso puede conducirse de tal manera que produzca HF esencialmente exento de 1,1,1,2-tetrafluoropropano.

10 Como se utilizan en esta memoria, los términos "comprende", "que comprende", "incluye", "que incluye", "tiene", "que tiene" o cualquier otra variación de los mismos, debe entenderse que abarcan una inclusión no excluyente. Por ejemplo, un proceso, método, artículo, o aparato que comprende una lista de elementos no está limitado necesariamente a sólo tales elementos, sino que puede incluir otros elementos no enumerados expresamente o lo a tal proceso, método, artículo, o aparato. Adicionalmente, a no ser que se indique expresamente lo contrario, "o" se refiere a un o inclusivo y no a un o excluyente. Por ejemplo, una condición A o B es satisfecha por una cualquiera de los siguientes: A es verdadero (o está presente) y B es falso (o no está presente), A es falso (o no está presente) y B es cierto (o está presente), y tanto A como B son ciertos (o están presentes).

15 Asimismo, el uso de "un(a)" o "uno(a)" se emplea para describir elementos y componentes descritos en esta memoria. Esto se hace meramente por conveniencia y para dar un sentido general del alcance de la invención. Esta descripción debería leerse incluyendo uno o al menos uno, y el singular incluye también el plural a no ser que sea evidente que deba entenderse de otro modo.

20 Los números de grupo correspondientes a las columnas en la Tabla Periódica de los Elementos utilizan la Convención de la "Notación Nueva" como se ve en el CRC Handbook Chemistry and Physics, edición 81ª (2000-2001).

25 A no ser que se definan de otro modo, todos los términos técnicos y científicos utilizados en esta memoria tienen el mismo significado que es entendido comúnmente por una persona con experiencia ordinaria en la técnica a la que pertenece esta invención. Aunque métodos y materiales similares o equivalentes a los descritos en esta memoria pueden utilizarse en la práctica o en los tests de las realizaciones de la presente invención, métodos y materiales adecuados se describen a continuación. Todas las publicaciones, solicitudes de patente, patentes, y otras referencias mencionadas en esta memoria se incorporan por referencia en su totalidad, a no ser que se cite un pasaje particular. En caso de conflicto, controlará la presente memoria descriptiva, con inclusión de las definiciones. Adicionalmente, los materiales, métodos, y ejemplos son únicamente ilustrativos y no deben entenderse como limitantes.

Ejemplos

Los conceptos descritos en esta memoria se describirán adicionalmente en los ejemplos que siguen, que no limitan el alcance de la invención descrito en las reivindicaciones.

Leyenda

35 1234yf es $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ 1243zf es $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$
 263fb es $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ 245eb es $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$
 235bb es $\text{CF}_3\text{CFCICH}_2\text{F}$ 226ea es $\text{CF}_3\text{CHFCHF}_2\text{Cl}$
 254eb es $\text{CF}_3\text{CFHCH}_3$ 215bb es $\text{CF}_3\text{CFCICFCI}_2$

40 1225ye es las formas E y Z de $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$
 1215yb es las formas E y Z de $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCl}$

Ejemplo 1

Reacción de H_2 con CFC-215bb en Catalizador de Paladio sobre Alúmina

45 Un tubo de Hastelloy (0,625" DE x 0,576 DI x 10" L, 15,9 mm DE x 14,6 mm DI x 25 cm L) se llenó con 15 cc (9,7 g) de paladio comercial al 1% sobre esferas de alúmina (4 mm). La porción rellena del reactor se calentó mediante un calentador de cinta cerámica de 5,7" x 1" (14,5 cm x 2,5 cm) fijado al exterior del reactor. Un termopar, posicionado entre la pared del reactor y el calentador, medía la temperatura del reactor. El catalizador se activó por calentamiento a 250°C durante 2 horas con 50 sccm ($8,33 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) de nitrógeno. Se desconectó el nitrógeno y el catalizador se trató con 50 sccm ($8,33 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) de hidrógeno a 250°C durante 2 horas. El reactor se enfrió luego a la temperatura de operación deseada en una corriente de nitrógeno. Se inició luego una corriente de hidrógeno y 50 CFC-215bb a través del reactor después de parar la corriente de nitrógeno. La ratio molar de hidrógeno a CFC-215bb era 2/1 y el tiempo de contacto fue 30 segundos. Los productos se analizaron por GC/MS y se consignan en la Tabla 1 como % en moles. Estaban presentes también cantidades menores de otros compuestos, no incluidos en la Tabla 1.

ES 2 545 740 T3

Tabla 1

T °C	1234yf	Z-1225ye	E-1225ye	245eb	235bb	Z o E-1215yb	E o Z-1215yb	254eb	215bb
175	7,0	25,6	24,1	8,9	7,4	5,2	3,8	14,1	1,0
250	4,3	33,4	14,7	1,4	2,0	16,7	8,7	6,4	0,4

Ejemplo 2

Reacción de H₂ con CFC-215bb en Catalizador de Paladio sobre Carbono

- 5 Se repitió sustancialmente el Ejemplo 1 excepto que el catalizador era paladio comercial en carbono al 5% (5,4 g, 15,0 ml) y se alimentaron al reactor sólo hidrógeno y CFC-215bb. La ratio molar de hidrógeno a CFC-215bb era 2/1 y el tiempo de contacto fue 30 segundos. Los resultados analíticos GC/MS de los productos, en % de área, para diversas temperaturas de operación se resumen en la Tabla 2. Estaban presentes también cantidades menores de otros compuestos, no incluidos en la Tabla 2.

Tabla 2

T °C	263fb	254eb	245eb	235bb
150	0,1	9,4	83,2	7,0
175	0,2	8,5	82,3	5,8
225	0,6	10,7	87,2	0,1

10 Ejemplo 3

Hidrogenación de 1,1,1,2,3-pentafluoropropeno

- 15 Un tubo de Inconel (5/8 pulgadas = 16 mm DE con 16 cc (14,45 g) de paladio al 0,5% en carbono lavado a los ácidos (6 x 10 mallas). El catalizador se calentó a 400° durante 7 minutos bajo una purga de nitrógeno de 20 sccm (3,33 x 10⁻⁷ m³/s) y se redujo luego a 100° durante 13 minutos. La temperatura se elevó a 200°C durante 45 minutos bajo una purga de nitrógeno de 40 sccm (6,67 x 10⁻⁷ m³/s). El flujo de nitrógeno se redujo a 20 sccm (3,33 x 10⁻⁷ m³) y se introdujo hidrógeno a 10 sccm (1,67 x 10⁻⁷ m³/s) durante 60 minutos. Mientras se mantenía el mismo flujo de nitrógeno, se aumentó el hidrógeno a 20 sccm (3,33 x 10⁻⁷ m³/s) durante 30 minutos. Mientras se mantenía el flujo de hidrógeno, se redujo el nitrógeno a 10 sccm (1,67 x 10⁻⁷ m³/s) durante 60 minutos. Se interrumpió el paso de nitrógeno y se aumentó el hidrógeno a 40 sccm (6,67 x 10⁻⁷ m³/s) durante 130 minutos.
- 20 La temperatura del reactor se redujo a 85°C y se alimentó HFC-1225ye (1,2,3,3,3-pentafluoro-1-propeno) a 61 sccm (1,02 x 10⁻⁶ m³/s) e hidrógeno a 85 sccm (1,42 x 10⁻⁶ m³/s). El efluente del reactor se analizó por GCMS que contenía 92% de HFC-245eb (1,1,1,2,3-pentafluoropropano) y 8% HFC-254eb (1,1,1,2-tetrafluoropropano).

- 25 Haciendo referencia a la Figura 1, la corriente 100 es una composición "típica" simplificada que sale de un reactor de hidrogenación en el que 1225ye se convierte en 245eb a conversión alta (de tal manera que no queda esencialmente cantidad alguna de 1225ye sin reaccionar.

- 30 La corriente 100 parcialmente enfriada y condensada se alimenta a la columna de destilación 110, que contiene 40 platos teóricos y opera con una presión en cabeza de 80 psig (94,7 psia, 653 kPa). En la columna 110, se utiliza el azeótropo HF/254eb para separar HF de la mezcla de alimentación rica en 245eb con muy poca pérdida de 245eb. Los vapores 120 que salen de la cabeza de la columna 110 se condensan parcialmente en el condensador 125, devolviéndose el condensado 130 resultante a la cabeza de 110 como reflujo. La porción no condensada de 120 que sale de 125 se retira como destilado 140. El destilado 140 contiene esencialmente la totalidad del HF y 254eb presentes en la alimentación 100, pero sólo una fracción muy pequeña del 245eb contenido en 100. La ratio másica operativa de 130 a 100 es aproximadamente 2,5:1. Esencialmente la totalidad del 245eb contenido en 100 se separa por el fondo de 110 como el producto de colas por la corriente 150. La corriente 150 está esencialmente exenta tanto
- 35 de HF como de 254eb, demostrando que el azeótropo HF/254eb ha separado satisfactoriamente HF del azeótropo formado por HF y 245eb. Las composiciones de las diversas corrientes se indican en la Tabla 4.

Tabla 3

Componente o variable	% molar de la alimentación a la columna 100	% molar del destilado de la columna 140	% molar de las colas 150
HF	0,43	5,26	<0,0001
245eb	91,9	0,07	100

ES 2 545 740 T3

Componente o variable	% molar de la alimentación a la columna 100	% molar del destilado de la columna 140	% molar de las colas 150
254eb	0,41	5,04	<0,0001
H ₂	7,25	89,6	0
Temp. (°C)	49,2	-23,4	80,9
Presión (psia)	100	94,7	95,3
Presión (kPa)	689	653	657

Ejemplo 4

Estudios de Fases de la Mezcla de HF y CFC₃CHFCH₃

Se realizó un estudio de fases para una composición constituida esencialmente por CF₃CHFCH₃ y HF, en la que la composición variaba y las presiones de vapor se midieron a 26,8°C y 69,4°C. Basándose en los datos de los estudios de fases, se han calculado composiciones azeotrópicas a otras temperaturas y presiones.

La Tabla 4 proporciona una compilación de composiciones azeotrópicas experimentales y calculadas para HF y CF₃CHFCH₃ a temperaturas y presiones especificadas.

Tabla 4

Temperatura °C	Presión psia (kPa)	% Molar de HF	% Molar de CF ₃ CHFCH ₃
-40	2.7 (18.6)	59.3	40.7
-30	4.6 (31.7)	57.0	42.9
-20	7.6 (52.4)	54.9	45.1
-10	11.9 (82.0)	52.9	47.1
0	18.1 (125)	50.9	49.1
10	26.6 (183)	49.0	51.0
20	38.0 (262)	47.2	52.8
26,77	47.7 (329)	46.0	54.0
30	52.9 (365)	45.5	54.5
40	72.1 (497)	43.9	56.1
50	96.4 (665)	42.4	57.6
60	127.0 (876)	41.2	58.8
69,35	162.4 (1120)	40.1	59.9
70	165.1 (1138)	40.1	59.9
80	212.3 (1464)	39.2	60.8
90	271.0 (1868)	38.6	61.4
100	345.2 (2380)	37.8	62.2

Ejemplo 5

El Ejemplo 5 demuestra presiones de vapor en el punto de rocío y el punto de burbuja para mezclas de HFC-254eb y HF.

Las presiones de vapor en el punto de rocío y el punto de burbuja para composiciones descritas en esta memoria se calcularon a partir de propiedades termodinámicas medidas y calculadas. El intervalo cuasi-azeotrópico se indica por la concentración mínima y máxima de HFC-254eb (porcentaje en moles, % mol) para las cuales la diferencia en las presiones del punto de rocío y el punto de burbuja es menor que o igual a 3% (basada en la presión en el punto de burbuja). Los resultados se resumen en la Tabla 5.

Tabla 5

Temperatura, ° C	Composición del azeótropo, % molar de HFC-254eb	Composiciones cuasi-azeotrópicas, % molar de HFC-254eb	
		Mínimo	Máximo
-40	40,7	35,2	55,0
20	52,8	42,6	72,0
70	59,9	47,3	78,4
100	62,2	49,4	76,7

Ejemplo 6

Separación de 254eb de fluoruro de hidrógeno por destilación a presión oscilante

Se supone que la alimentación a la destilación a presión oscilante es una mezcla 50/50 molar de HF y 254eb. Haciendo referencia a la Tabla 4, puede verse que una mezcla de alimentación 50/50% molar se encuentra en el lado rico en HF del azeótropo a presiones elevadas y muy próxima a la composición azeotrópica a 1-2 atm. Por consiguiente, la alimentación 50/50 se alimenta a la columna de alta presión y se recupera HF del fondo de esta columna. El destilado de la primera columna tiene una composición que se aproxima a la composición azeotrópica a la presión de la columna y se alimenta a una segunda columna de destilación que opera generalmente por encima de la presión atmosférica. Del fondo de la segunda columna se recupera 254eb puro y la corriente de destilado correspondiente, que tiene una composición que se aproxima a la composición azeotrópica a la presión de la columna, que se bombea primeramente a presión mayor y se recicla luego a la primera columna.

Haciendo referencia a la Figura 2, se combinan 1000 libras/hora (450 kg/hora) de una mezcla 50/50% molar HF/254eb a presión elevada (200) con el destilado de la segunda columna (320) para formar la alimentación total (210) a una primera columna de destilación (220) que contiene 15 platos teóricos y que opera con una presión en cabeza de 264,7 psia (250 psig, 1825 kPa). La corriente 210 se alimenta al tercer plato teórico desde la cabeza de la columna 220. Dado que la composición de 210 está basada en el lado rico en HF del azeótropo HF/254eb a 250 psig, un primer producto de colas puede separarse del fondo de 220 por 230, que contiene esencialmente la totalidad del HF en 200 con una composición que es insignificante en 254eb. El destilado 240 de la columna 220 tiene una composición que se aproxima a la composición del azeótropo HF/254eb a 250 psig. Este primer destilado es enfriado por un cambiador de calor 250 y se reduce su presión por medio de la válvula 260, formando 270 que se alimenta al tercer plato teórico desde la cabeza de una segunda columna de destilación 280. La columna 280 contiene 15 platos teóricos y opera con una presión en cabeza de 19,7 psia (5 psig, 136 kPa). A esta presión, la composición de 270 se encuentra en el lado rico en 254eb del azeótropo HF/254eb, por lo que puede retirarse un segundo producto de colas de 280 por 290 que contiene esencialmente la totalidad del 254eb en 200 con una composición que es insignificante en HF. Un segundo destilado se retira de 280 por 300 con una composición que se aproxima a la composición del azeótropo HF/254eb a 5 psig. La presión de 300 se aumenta mediante la bomba 310, formando 320, que se combina con la alimentación fresca 200 completando el proceso. Las composiciones de las diversas corrientes se indican en la Tabla 6.

30

Tabla 6

Componente o variable	% molar en 200	% molar en 210	230 % molar en 230	240 % molar en 240	290 % molar en 290	300 % molar en 300
HF	0,5	47,7	100	41,4	1 ppmV	47,1
254eb	0,5	52,3	1 ppmV	58,6	100	52,9
T (°C)	25,0	8,6	124,6	89,0	7,6	2,1
P (psia)	284,7	284,7	264,8	264,7	19,9	19,7
P (kPa)	1962	1962	1826	1825	137	136

Obsérvese que no todas las actividades arriba descritas en la descripción general o en los ejemplos son necesarias, que una porción de una actividad específica puede no ser necesaria, y que pueden realizarse una o más actividades adicionales además de las descritas. Todavía adicionalmente, el orden en el que se citan dichas actividades no es necesariamente el orden en el que se realizan.

35 En la descripción que antecede, los conceptos se han descrito con referencia a realizaciones específicas. No obstante, una persona con experiencia ordinaria en la técnica apreciará que pueden hacerse diversas(os) modificaciones y cambios sin desviarse del alcance de la invención como se expone en las reivindicaciones que

siguen. De acuerdo con ello, la memoria descriptiva y las figuras deben considerarse en un sentido ilustrativo más bien que restrictivo, y deben entenderse que la totalidad de dichas modificaciones están incluidas dentro del alcance de la invención.

5 Beneficios, otras ventajas, y soluciones a los problemas se han descrito arriba con relación a realizaciones específicas. No obstante, los beneficios, ventajas, soluciones a los problemas y cualquier o cualesquiera características que puedan hacer que se produzca o llegue a ser más acusado(a) cualquier beneficio, ventaja o solución no debe interpretarse como característica crítica, requerida o esencial de cualquiera o la totalidad de las reivindicaciones.

10 Debe apreciarse que ciertas características que se describen por claridad en esta memoria, en el contexto de realizaciones separadas, pueden proporcionarse también en combinación en una sola realización. Inversamente, diversas características que se describen, por brevedad, en el contexto de una sola realización, pueden proporcionarse también por separado o en cualquier sub-combinación. Adicionalmente, las referencias a valores citados en intervalos incluye todos y cada uno de los valores comprendidos dentro de dicho intervalo.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para separar 1,1,1,2-tetrafluoropropano de una mezcla que comprende 1,1,1,2-tetrafluoropropano, 1,1,1,2,3-pentafluoropropano y fluoruro de hidrógeno, que comprende:
- 5 someter dicha mezcla de 1,1,1,2-tetrafluoropropano, 1,1,1,2,3-pentafluoropropano y fluoruro de hidrógeno a un paso de destilación, formando una composición de destilado de columna que comprende una composición azeotrópica o cuasi-azeotrópica de dichos 1,1,1,2-tetrafluoropropano y fluoruro de hidrógeno, y una composición de colas de 1,1,1,2,3-pentafluoropropano que contiene menos de 100 ppm (base molar) de fluoruro de hidrógeno, en donde dicha composición cuasi-azeotrópica se **caracteriza por** una diferencia entre la presión en el punto de rocío y la presión en el punto de burbuja que es menor que o igual a 3%, basada en la presión en el punto de burbuja.
- 10 2. El proceso de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente separar 1,1,1,2-tetrafluoropropano de una mezcla de 1,1,1,2-tetrafluoropropano y fluoruro de hidrógeno.
3. Un proceso para separar 1,1,1,2-tetrafluoropropano de 1,1,1,2,3-pentafluoropropano que comprende formar una mezcla que comprende 1,1,1,2-tetrafluoropropano, 1,1,1,2,3-pentafluoropropano y fluoruro de hidrógeno; y
- 15 someter dicha mezcla de 1,1,1,2-tetrafluoropropano/1,1,1,2,3-pentafluoropropano/fluoruro de hidrógeno a un paso de destilación, formando una composición de destilado de columna que comprende una composición azeotrópica o cuasi-azeotrópica de dichos 1,1,1,2-tetrafluoropropano y fluoruro de hidrógeno, en donde dicha composición cuasi-azeotrópica se **caracteriza por** una diferencia entre la presión en el punto de rocío y la presión en el punto de burbuja que es menor que o igual a 3%, basada en la presión en el punto de burbuja.
- 20 4. El proceso de la reivindicación 3, en el cual dicho paso de destilación forma adicionalmente una composición de colas de columna que comprende 1,1,1,2,3-pentafluoropropano.
5. El proceso de la reivindicación 4, en el cual dicha composición de colas de columna comprende 1,1,1,2,3-pentafluoropropano que contiene menos de 100 ppm (base molar) de fluoruro de hidrógeno.
6. Un proceso para la separación de 1,1,1,2-tetrafluoropropano a partir de una mezcla que comprende 1,1,1,2-tetrafluoropropano y fluoruro de hidrógeno, comprendiendo dicho proceso:
- 25 a) someter dicha mezcla a un primer paso de destilación en el cual una composición enriquecida en (i) fluoruro de hidrógeno o (ii) 1,1,1,2-tetrafluoropropano se retira como una primera composición de destilado con una primera composición de colas que está enriquecida en el otro de dichos componentes (i) o (ii); y
- b) someter dicha primera composición de destilado a un segundo paso de destilación a una presión diferente de la del primer paso de destilación en el cual el componente enriquecido como primera composición de colas en (a) se separa en un segundo destilado con una segunda composición de colas enriquecida en el mismo componente que
- 30 estaba enriquecido en la primera composición de destilado.
7. Una composición azeotrópica o cuasi-azeotrópica constituida por 35,2% molar a 78,4% molar de 1,1,1,2-tetrafluoropropano, y fluoruro de hidrógeno, en la cual la presión de vapor es desde 2,6 psia a 345,2 psia (17,9 kPa a 2,38 MPa) a una temperatura de -40°C a 100°C, y dicha composición cuasi-azeotrópica se **caracteriza por** una
- 35 diferencia entre la presión en el punto de rocío y la presión en el punto de burbuja que es menor que o igual a 3%, basada en la presión en el punto de burbuja.
8. La composición azeotrópica de la reivindicación 7, en la cual dicha composición está constituida por 40,7% molar a 62,2% molar de 1,1,1,2-tetrafluoropropano, y fluoruro de hidrógeno, en la cual la presión de vapor es desde 2,6 psia a 345 psia (17,9 kPa a 2,38 MPa) a una temperatura de -40°C a 100°C.

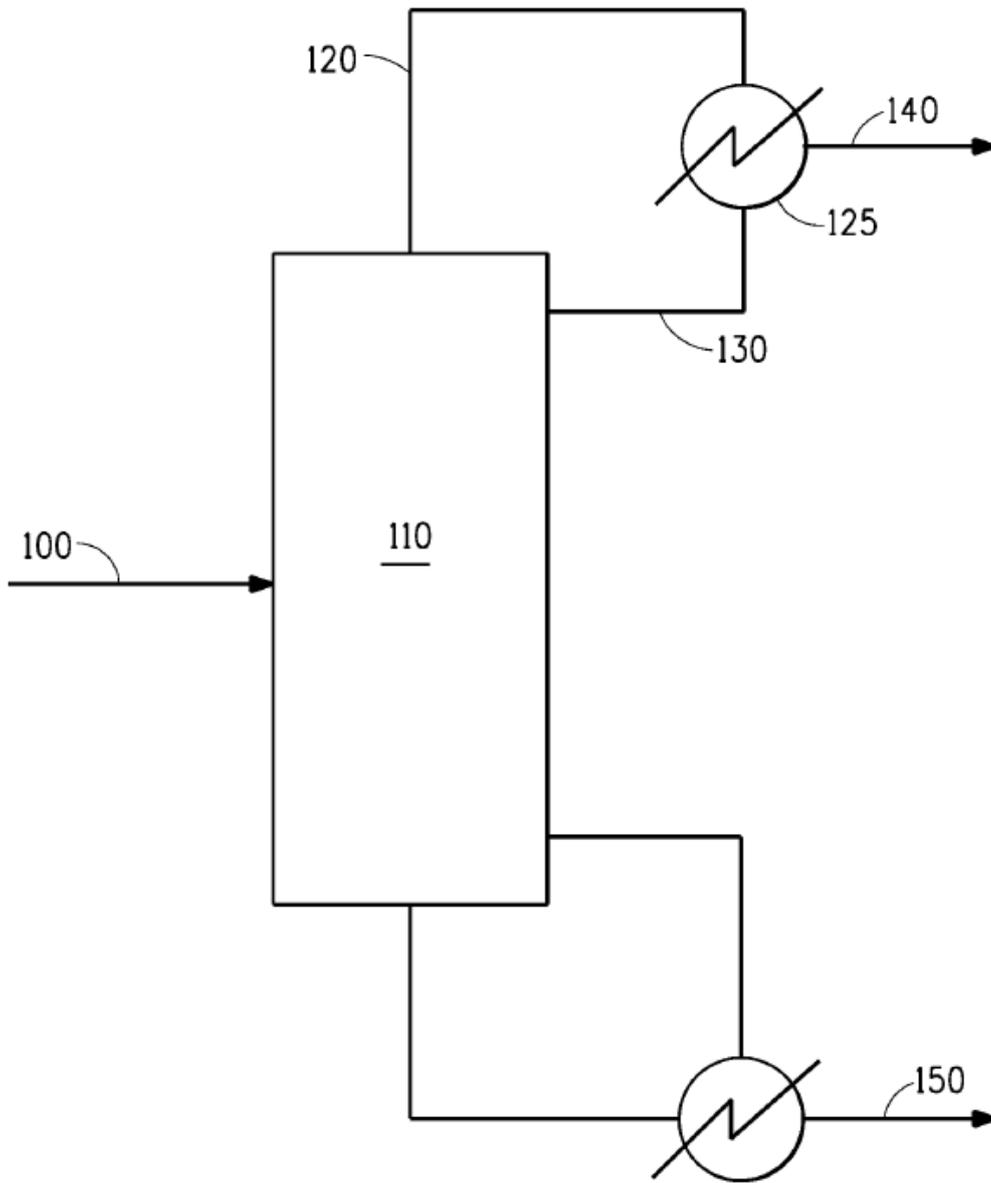


FIG. 1

