

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 610 615**

51 Int. Cl.:

C07C 17/383 (2006.01)

C07C 17/386 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

C01B 7/19 (2006.01)

C07C 17/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.02.2009 PCT/US2009/034478**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.08.2009 WO09105517**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.02.2009 E 09711602 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.10.2016 EP 2254851**

54 Título: **Composiciones de azeótropos que comprenden 3,3,3-trifluoropropeno y fluoruro de hidrógeno y procedimientos para la separación de los mismos**

30 Prioridad:

21.02.2008 US 30365 P

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

28.04.2017

73 Titular/es:

**THE CHEMOURS COMPANY FC, LLC (100.0%)
1007 Market Street
Wilmington DE 19801, US**

72 Inventor/es:

KNAPP, JEFFREY, P.

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 610 615 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

Composiciones de azeótropos que comprenden 3,3,3-trifluoropropeno y fluoruro de hidrógeno y procedimientos para la separación de los mismos

Antecedentes

5 Campo de la invención

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

Descripción de la técnica relacionada

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

15 El documento de patente de EE.UU. 2006/0106263 A1, describe procedimientos para producir hidrofluoroolefinas, y procedimientos para separar hidrofluoroolefinas de hidrofluorocarbonos y fluoruro de hidrógeno mediante destilación azeotrópica. Una hidrofluoroolefina referida en el anterior documento es HFC-1243zf (3,3,3-trifluoro-propeno), pero no se describen azeótropos específicos.

Compendio

20 En una realización, la presente invención proporciona un procedimiento para separar una mezcla que comprende HF y HFC-1243zf, comprendiendo dicho procedimiento: a) alimentar una composición que comprende HF y HFC-1243zf a una primera columna de destilación; b) retirar una composición azeotrópica o similar a azeótropo que consiste esencialmente en 67,2 a 82,5 por ciento en moles de HFC-1243zf y de 32,8 a 17,5 por ciento en moles de HF, teniendo dicha composición una presión de vapor de 55,2 kPa (8,0 psia) a 5.633 kPa (817 psia) a una temperatura de -40°C a 110°C, como un primer destilado, y ya sea i) HF o ii) HFC-1243zf como una composición de cola de la primera columna; c) condensar el primer destilado para formar 2 fases líquidas, siendo i) una fase rica en HF y ii) una fase rica en HFC-1243zf; y d) reciclar una primera fase líquida enriquecida en el mismo compuesto que es retirado como la cola de la primera columna, siendo dicha primera fase líquida o bien i) fase rica en HF o ii) fase rica en HFC-1243zf, de vuelta a la primera columna de destilación .

30 En otra realización, la presente invención proporciona un procedimiento para separar HFC-1243zf de una mezcla que comprende fluoruro de hidrógeno y dicho HFC-1243zf, en donde dicho HFC-1243zf está presente en una concentración mayor que la concentración del azeótropo para fluoruro de hidrógeno y dicho HFC-1243zf, comprendiendo dicho procedimiento: a) alimentar dicha mezcla que comprende fluoruro de hidrógeno y dicho HFC-1243zf a una primera columna de destilación; b) retirar una composición de azeótropo o similar a azeótropo como se definió previamente como un primer destilado de la primera columna de destilación; c) recuperar el HFC-1243zf esencialmente libre de fluoruro de hidrógeno de la cola de la primera columna de destilación ; d) condensar una composición azeotrópica para formar dos fases líquidas, siendo i) una fase rica en el fluoruro de hidrógeno y ii) una fase rica en HFC-1243zf; y e) reciclar la fase rica en HFC-1243zf a la primera columna de destilación .

40 En otra realización, la presente invención proporciona un procedimiento para separar fluoruro de hidrógeno de una mezcla que comprende fluoruro de hidrógeno y HFC-1243zf, en donde el fluoruro de hidrógeno está presente en una concentración mayor que la concentración de azeótropo del fluoruro de hidrógeno y dicho HFC-1243zf, comprendiendo dicho procedimiento: a) alimentar dicha mezcla que comprende fluoruro de hidrógeno y HFC-1243zf a una primera columna de destilación; b) retirar una composición de azeótropo o similar a azeótropo como se definió previamente como un destilado de la primera columna de destilación; c) recuperar fluoruro de hidrógeno esencialmente libre de HFC-1243zf de la cola de la primera columna de destilación ; d) condensar la composición de azeótropo para formar dos fases líquidas, siendo una fase rica en HFC-1243zf y una fase rica en fluoruro de hidrógeno; y e) reciclar la fase rica en HF a la primera columna de destilación.

50 En otra realización, la presente invención proporciona un procedimiento para la separación de HFC-1243zf de una mezcla de HFC-1243zf, HF, y al menos uno de HFC-254fb o HFC-254eb, comprendiendo dicho procedimiento: a) someter dicha mezcla a una primera etapa de destilación, en donde se alimenta HFC-1243zf adicional de una segunda etapa de destilación, para formar un primer destilado que comprende un azeótropo de HFC-1243zf y HF y una primera composición de cola que comprende al menos uno de HFC-254fb o HFC-254eb; b) alimentar dicho primer destilado a una segunda etapa de destilación para formar un segundo destilado que comprende un azeótropo de HFC-1243zf y HF y una segunda composición de cola que comprende HFC-1243zf esencialmente libre de HF; c) condensar dicho segundo destilado para formar dos fases líquidas, siendo i) una fase rica en HF y ii) una fase rica en HFC-1243zf; y d) reciclar la fase rica en HFC-1243zf de (c) de vuelta a la primera etapa de destilación .

La descripción general anterior y la siguiente descripción detallada son únicamente ilustrativas y explicativas y no son restrictivas de la invención, como se define en las reivindicaciones anexas.

Se ha descubierto que los procedimientos basados en agente separador que se describen más adelante, carecen de unidad con los procedimientos basados en azeótropo y no se reivindican en la presente memoria ni forman parte de la invención.

Breve descripción de los dibujos

Las realizaciones se ilustran en las figuras anexas para mejorar la comprensión de los conceptos 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-1243zf sin agente separador añadido.

La Figura 2, es una ilustración de una realización de una destilación azeotrópica para la separación de HF y HFC-1243zf con un agente separador añadido.

La Figura 3, es una ilustración de una realización de un procedimiento para separar al menos uno de HFC-254eb y HFC-254fb de una mezcla que comprende HFC-1243zf, HF y dicho al menos uno de HFC-254eb y HFC-254fb por destilación azeotrópica, en donde HFC-1243zf actúa como un agente separador seguido de un procedimiento en el que HFC-1243zf y HF se separan de una mezcla que comprende HFC-1243zf y HF, pero ahora sustancialmente libre de HFC-254eb y/o HFC-254fb, mediante destilación azeotrópica sin la adición de otro compuesto químico que funciona como un agente separador.

La Figura 4, es una ilustración de una realización de un procedimiento para separar HFC-1243zf y al menos uno de HFC-254eb y HFC-254fb de una mezcla que comprende HFC-1243zf, HF y dicho al menos uno de HFC-254eb y HFC-254fb por destilación azeotrópica, en donde un agente separador suplementario se alimenta a la destilación.

La Figura 5, es una ilustración de una realización de un procedimiento para separar al menos uno de HFC-254eb y HFC-254fb de una mezcla que comprende HFC-1243zf, HF y dicho al menos uno de HFC-254eb y HFC-254fb por destilación azeotrópica, en donde HFC-1243zf actúa como un agente separador seguido de un procedimiento en el que HFC-1243zf y HF se separan de una mezcla que comprende HFC-1243zf y HF, pero ahora sustancialmente libre de HFC-254eb y/o HFC-254fb, mediante destilación azeotrópica con un agente separador añadido.

La Figura 6, ilustra otra realización del procedimiento mostrada en la Figura 3 en donde la mezcla de dos fases que sale del condensador de la primera columna se decanta y separa en las corrientes rica en HFC-1243zf y rica en HF, las cuales se alimentan a las columnas de HFC-1243zf y HF, respectivamente.

La Figura 7, ilustra otra realización del procedimiento mostrada en la Figura 5 en donde la mezcla de dos fases que sale del condensador de la primera columna se decanta y separa en las corrientes rica en HFC-1243zf y rica en HF, las cuales se alimentan a las columnas de HFC-1243zf y HF, respectivamente.

La Figura 8, ilustra otra realización del procedimiento mostrada en la Figura 6, en donde las tres columnas, 20, 110, y 220, comporten un decantador.

Los expertos en la técnica apreciarán que los objetos en las figuras se ilustran con fines de simplicidad y claridad y no han sido dibujados necesariamente a escala. Por ejemplo, las dimensiones de algunos de los objetos en las figuras pueden exagerarse con respecto a otros objetos para ayudar a mejorar la comprensión de las realizaciones.

Descripción detallada

1. Definiciones y aclaración de términos

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

Las composiciones azeotrópicas o similares a azeótropo binarias de mezclas con ebullición sustancialmente constante pueden caracterizarse, dependiendo de las condiciones elegidas, de varias maneras. Por ejemplo, es bien conocido por los expertos en la técnica, que, a diferentes presiones la composición de azeótropo o similar a azeótropo determinada variará al menos hasta cierto punto, como lo hará la temperatura del punto de ebullición. Así, una composición azeotrópica o similar a azeótropo de dos compuestos representa un tipo único de relación pero con una composición variable que depende de la temperatura y/o la presión. Por lo tanto, se suelen usar intervalos de composición, más bien que composiciones fijas, para definir composiciones de azeótropos y similares a azeótropos.

Por "composición azeotrópica" se entiende, una mezcla líquida de ebullición constante de dos o más sustancias que se comportan como una sola sustancia. Una manera de caracterizar una composición azeotrópica es que el vapor producido por evaporación o destilación parcial del líquido tiene la misma composición que el líquido del cual es evaporado o destilado, es decir, la mezcla se destila/refluye sin cambio composicional. Las composiciones con punto

de ebullición constante se caracterizan como azeotrópicas porque presentan, o un punto de ebullición máximo o mínimo, en comparación con las mezclas no azeotrópicas de los mismos componentes. Las composiciones azeotrópicas también se caracterizan por un mínimo o un máximo en la presión de vapor de la mezcla con respecto a la presión de vapor de los componentes netos a una temperatura constante.

- 5 Por "composición similar a azeótropo" (a veces denominada "casi azeotrópica") se entiende, una mezcla líquida con punto de ebullición constante o sustancialmente constante de dos o más sustancias que se comportan como una sola sustancia. Una manera de caracterizar una composición similar a azeótropo es que el vapor producido por evaporación o destilación parcial del líquido tiene sustancialmente la misma composición del líquido del cual ha sido evaporado o destilado, es decir, la mezcla se destila/refluye sin cambio composicional sustancial. Otra manera de
- 10 caracterizar una composición similar a azeótropo es que la presión de vapor de punto de burbuja y la presión de vapor de punto de rocío de la composición a una temperatura particular son sustancialmente las mismas. Una composición similar a azeótropo también se puede caracterizar por el área adyacente a la presión de vapor máxima y mínima en un diagrama de presión de vapor de composición a una temperatura determinada en función de la fracción en moles de los componentes en la composición.
- 15 Se reconoce en la técnica que una composición es similar a azeótropo si, después de retirar 50 por ciento en peso de la composición mediante, por ejemplo, evaporación o ebullición, la diferencia en presión de vapor entre la composición original y la composición restante después de haberse retirado 50 por ciento en peso de la composición original es de aproximadamente 10 por ciento, cuando se mide en unidades absolutas. Por unidades absolutas se entiende mediciones de presión y, por ejemplo, psia, atmósferas, bares, torr, dinas por centímetro cuadrado,
- 20 milímetros de mercurio, pulgadas de agua y otros términos equivalentes bien conocidos en la técnica. Si está presente un azeótropo, no hay diferencia en presión de vapor entre la composición original y una composición restante después de haberse retirado 50 por ciento en peso de la composición original.

En composiciones que son azeotrópicas, existe usualmente una gama de composiciones alrededor del punto azeótropo que, para un azeótropo de máxima ebullición, tienen puntos de ebullición a una presión particular mayor que los componentes puros de la composición a esa presión y tienen presiones de vapor a una particular

25 temperatura menor que los componentes puros de la composición a esa temperatura, y que, para un azeótropo de ebullición mínima, tienen puntos de ebullición a una particular presión menor que los componentes puros de la composición a esa presión y tienen presiones de vapor a una particular temperatura mayor que los componentes puros de la composición a esa temperatura. Las temperaturas de ebullición y presiones de vapor superiores o inferiores a las de los componentes puros, son causadas por fuerzas intermoleculares inesperadas entre las moléculas de las composiciones, que puede ser una combinación de fuerzas de atracción y repulsión tales como las fuerzas de van der Waals y enlaces de hidrógeno. La gama de composiciones que tienen un punto de ebullición máximo o mínimo a una presión particular, o una presión de vapor máxima o mínima a una particular temperatura, puede o no ser coextensiva con el intervalo de las composiciones que han experimentado un cambio en presión de

30 vapor menor que aproximadamente 10% cuando se evapora 50 por ciento en peso de la composición. En esos casos en los que la gama de composiciones que tienen las temperaturas de ebullición máximas o mínimas a una particular presión, o presiones de vapor máximas o mínimas a una particular temperatura, son más amplias que la gama de composiciones que experimentan un cambio en presión de vapor menor que aproximadamente 10% cuando se evapora 50 por ciento en peso de la composición, las fuerzas intermoleculares inesperadas se consideran

35 no obstante importantes en que las composiciones refrigerantes que tienen esas fuerzas, que no tienen una ebullición sustancialmente constante pueden mostrar aumentos inesperados en la capacidad o eficacia frente a los componentes de la composición refrigerante .

Se reconoce en la técnica que tanto el punto de ebullición como la cantidad de cada componente de una composición azeotrópica, puede cambiar cuando la composición líquida de azeótropo se somete a ebullición a

45 diferentes presiones. Así, una composición azeotrópica puede definirse en términos de la relación única que existe entre los componentes o en términos de las cantidades exactas de cada componente de la composición caracterizada por un punto de ebullición fijo a una presión específica. Una composición de azeótropo o similar a azeótropo de dos compuestos se puede caracterizar definiendo composiciones caracterizadas por un punto de ebullición a una presión determinada, proporcionando así características identificadoras sin limitar excesivamente el

50 alcance de la invención por parte de una composición numérica específica, la cual esta limitada por, y es solo tan precisa como, el equipo analítico disponible.

Se reconoce en este campo que cuando la volatilidad relativa de un sistema se acerca a 1,0, el sistema se define como formador de una composición similar a azeótropo. La volatilidad relativa es la relación de la volatilidad del componente 1 con respecto a la volatilidad del componente 2. La relación de la fracción en moles de un componente

55 en vapor con respecto a ese en líquido es la volatilidad del componente.

Para determinar la volatilidad relativa de cualquiera de dos compuestos, puede usarse un método conocido como el método PTx. En este procedimiento, la presión absoluta total en una celda de volumen conocido se mide a una temperatura constante para diversas composiciones de los dos compuestos. El uso del método PTx se describe con detalle en "*Phase Equilibrium in Process Design*", Wiley-Interscience Publisher, 1970, escrito por Harold R. Null, en las páginas 124 a 126.

60

Estas mediciones pueden convertirse en composiciones de vapor y líquido en equilibrio en la celda PTx mediante un modelo de ecuación de coeficientes de actividad, tal como la ecuación No Aleatoria, de Dos Líquidos (NRTL, por sus siglas en inglés), para representar no idealidades de fase líquida. El uso de una ecuación de coeficientes de actividad, tal como la ecuación NRTL, se describe con más detalle en "*The properties of Gases and Liquids*", 4^o Edición, publicado por McGraw Hill, escrito por Reid, Prausnitz y Poling, en las páginas 241 a 387; y en "*Phase Equilibria in Chemical Engineering*", publicado por Butterworth Publishers, 1985, escrito por Stanley M. Walas, páginas 165 a 244. Sin desear estar limitados por ninguna teoría o explicación, se cree que la ecuación NRTL, junto con los resultados de la celda PTx, pueden predecir suficientemente las volatilidades relativas de las composiciones que contienen HFC-1243zf de la presente invención y pueden por lo tanto predecir el comportamiento de estas mezclas en un equipo de separación multietapa, tal como columnas de destilación.

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

El equipo de procedimiento para todos los procedimientos descritos en la presente memoria y las líneas de alimentación asociadas, líneas de efluente y unidades asociadas pueden construirse a partir de materiales resistentes al fluoruro de hidrógeno. Los materiales de construcción típicos, bien conocidos en la técnica, incluyen aceros inoxidable, en particular de tipo austenítico, y las aleaciones ricas en níquel bien conocidas tales como aleaciones níquel-cobre Monel®, aleaciones basadas en níquel Hastelloy® y aleaciones níquel-cromo Inconel®.

Por destilación azeotrópica se entiende, un procedimiento en el que una columna de destilación se hace funcionar en condiciones que causen que se formen una o más composiciones azeotrópicas o similares a azeótropos, y facilite de ese modo la separación de los componentes de la mezcla. Las destilaciones azeotrópicas pueden tener lugar cuando sólo los componentes de la mezcla a separar están destilados, o cuando se añade un agente separador que forme un azeótropo con uno o más de los componentes de la mezcla inicial. Los agentes separadores que actúan de esta manera, es decir, que forman un azeótropo con uno o más de los componentes de la mezcla que se tienen que separar facilitando así la separación de esos componentes por destilación, se denominan más comúnmente agentes azeotrópicos o agentes separadores azeotrópicos.

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

Las condiciones específicas que se pueden usar para poner en práctica la invención dependen de una serie de parámetros, tales como el diámetro de la columna de destilación, los puntos de alimentación, número de etapas de separación en la columna, entre otros. En una realización, la presión de funcionamiento del sistema de destilación puede variar de aproximadamente 0,5 a 50,5 MPa (de 5 a 500 psia); en otra realización, de aproximadamente 2 a 40,5 MPa (de 20 a 400 psia). Normalmente, un aumento de la relación de reflujo da como resultado un aumento de la pureza de la corriente del destilado, aunque generalmente la relación de reflujo varía entre 1/1 y 200/1. La temperatura del condensador, que está situado adyacente a la parte superior de la columna, es normalmente suficiente para condensar de manera sustancialmente completa el destilado que sale de la parte superior de la columna, o es la temperatura requerida para lograr la relación de reflujo deseada por condensación parcial.

Los problemas asociados a la destilación convencional se pueden resolver por un procedimiento de destilación usando agentes separadores. La dificultad en aplicar este método es que no existe una manera conocida, escasa en experimentación, de prever cuál compuesto, en caso de haberlo, será un agente separador eficaz.

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

El fluoruro de hidrógeno (HF, anhidro) es un producto químico disponible en el mercado o puede producirse mediante métodos conocidos en la técnica.

Por agente separador se entiende cualquier compuesto que, cuando se añade a una primer mezcla, forma uno o más azeótropos con los componentes de la mezcla para facilitar la separación de los componentes de la mezcla. Como se usa en la presente memoria, la expresión "agente separador" y "agente de separación" se usan indistintamente y se deben de interpretar como que tienen idéntico significado.

La expresión "agente separador" se usa en la presente memoria para describir cualquier compuesto que es eficaz en la separación de fluoroolefinas de mezclas que comprenden HF y fluoroolefina en un procedimiento de destilación azeotrópica. Incluidos como agentes separadores útiles están aquellos compuestos que forman azeótropos con uno o más de los componentes de una mezcla, que incluyen fluoroolefinas, HF, y posibles hidrofluorocarburos para los cuales el punto de ebullición de al menos uno de dichos azeótropos es menor que el punto de ebullición del azeótropo fluoroolefina/HF.

Los agentes separadores se pueden seleccionar del grupo que consiste en hidrocarburo, clorocarburo, clorofluorocarburo, hidroclofluorocarburo, hidrofluorocarburo, perfluorocarburo, fluoroéteres, HFPO, SF₆, cloro, hexafluoroacetona, y mezclas de los mismos.

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

Los agentes separadores clorocarbonados comprenden compuestos que contienen carbono, cloro y opcionalmente hidrógeno, que incluyen, pero no se limitan a, cloruro de metileno (CH₂Cl₂), y cloruro de metilo (CH₃Cl).

Los agentes separadores clorofluorocarbonados (CFC) comprenden compuestos con carbono, cloro y flúor. Los ejemplos representativos de CFC, incluyen pero no se limitan a, diclorodifluorometano (CFC-12), 2-cloro-1,1,2-trifluoroetileno, cloropentafluoroetano (CFC-115), 1,2-dicloro-1,1,2,2-tetrafluoroetano (CFC-114), 1,1-dicloro-1,2,2,2-tetrafluoroetano (CFC-114a), 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetano (CFC-113), 1,1,1-tricloro-2,2,2-trifluoroetano (CFC-113a), 1,1,2-tricloro-1,2,3,3,3-pentafluoropropano (CFC-215bb), 2,2-dicloro-1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano (CFC-216aa), 1,2-dicloro-1,1,2,3,3,3-hexafluoropropano (CFC-216ba), 2-cloro-1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano (CFC-217ba), 2-cloro-1,1,3,3,3-pentafluoropropeno (CFC-1215xc), y mezclas de los mismos.

Los agentes separadores hidroclofluorocarbonados (HCFC) comprenden compuestos con carbono, cloro, flúor e hidrógeno. Los ejemplos representativos de HCFC, incluyen pero no se limitan a, diclorofluorometano (HCFC-21), 1,1-dicloro-3,3,3-trifluoroetano (HCFC-123), 1,1-dicloro-1-fluoroetano (HCFC-141b), 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoroetano (HCFC-124), 1-cloro-1,1,2,2-tetrafluoroetano (HCFC-124a), 2-cloro-1,1,1-trifluoroetano (HCFC-133a), 1-cloro-1,1-difluoroetano (HCFC-142b), 2-cloro-1,1-difluoroetileno (HCFC-1122), y mezclas de los mismos.

Los agentes separadores hidrofluorocarbonados (HFC) comprenden compuestos que contienen carbono, hidrógeno y flúor. Los ejemplos representativos de HFC, incluyen pero no se limitan a, 1,1,2-trifluoroetileno (HFC-1123), 1,1-difluoroetileno (HFC-1132a), 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFC-1234yf), y mezclas de los mismos.

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

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

Otros compuestos varios que pueden ser útiles como agentes separadores incluyen HFPO, cloro (Cl₂), hexafluoroacetona, PMVE (perfluorometilviniléter), PEVE (perfluoroetilviniléter), y mezclas de los mismos.

Los agentes separadores como los anteriormente descritos están comercialmente disponibles o se pueden producir mediante métodos conocidos en la técnica.

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

También, se emplean los términos "un" o "uno" para describir elementos y componentes descritos en la presente memoria. Esto se lleva a cabo solamente por conveniencia y para proporcionar un sentido general del alcance de la

invención. Esta descripción debe considerarse que incluye uno o al menos uno y el singular también incluye el plural a menos que sea evidente que se quiere decir otra cosa.

A menos que se defina lo contrario, todos los términos y expresiones técnicos y científicos usados en la presente memoria tienen el mismo significado como lo entienden comúnmente los expertos en la técnica, a los cuales pertenece esta invención. Pese a que pueden usarse métodos y materiales similares o equivalentes a los descritos en la presente memoria para la práctica o ensayos de realizaciones de la presente invención, a continuación se describen métodos y materiales adecuados.

2. Composiciones azeotrópicas o similares a azeótropos

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

El 3,3,3-trifluoropropeno (HFC-1243zf, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$) puede prepararse mediante métodos conocidos, tales como dedeshidrofluoración de 1,1,1,2-tetrafluoropropano ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$ o HFC-254fb) o 1,1,1,3-tetrafluoropropano ($\text{CF}_3\text{CHFCH}_3$ o HFC-254eb). El HFC-254fb está comercialmente disponible o se puede producir por la reacción de ClF con $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (N. N. Chuvatkin, *et al.*, Zh. Org. Khim., 18 (1982) 946), por la fluoración de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ con HgF, y por la reducción de Zn de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHFI}$ (R. N. Hazeldine, *et al.*, J. Chem. Soc., (1953) 1199) o $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHFBr}$ (P. Tarrant, *et al.*, J. Am. Chem. Soc., 77 (1955) 2783). El HFC-254eb está comercialmente disponible o se puede producir por la adición de fluorometano y trifluoroetileno con un catalizador de pentafluoruro de antimonio, como se describe por ejemplo en el documento de patente de EE.UU. 6.184.426.

El HFC-1243zf también puede producirse por fluoración de 1,1,1,3-tetracloropropano ($\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ o HCC-250fb) con fluoruro de hidrógeno sobre un catalizador de fluoración, tal como catalizadores de fluoruro de cromo/alúmina u óxido de cromo. El HCC-250fb puede prepararse mediante procedimientos conocidos en la técnica tales como los descritos en los documentos de patente de EE.UU. 4.605.802 y 5.705.779 por una reacción de adición de tetracloruro de carbono y etileno.

Se ha descubierto que el HFC-1243zf forma una composición azeotrópica binaria con HF. La composición azeotrópica comprende aproximadamente 72,0% en moles de HFC-1243zf y aproximadamente 28,0% en moles de HF a 29,8°C y 735 kPa (106,6 psia). Además, la composición azeotrópica comprende aproximadamente 76,2% en moles de HFC1243zf y aproximadamente 23,8% en moles de HF a 79,7°C y 2.503 kPa (363 psia).

Para los fines de esta invención, "cantidad eficaz" se define como la cantidad de cada componente de las composiciones de la invención que, cuando se combinan, da como resultado la formación de una composición azeotrópica o similar a azeótropo. Esta definición incluye las cantidades de cada componente, cuyas cantidades pueden variar dependiendo de la presión aplicada a una composición, con tal que las composiciones azeotrópicas o similares a azeótropos sigan existiendo a diferentes presiones, pero con posibles puntos de ebullición diferentes. Por lo tanto, la cantidad eficaz incluye las cantidades, como pueden expresarse en porcentaje en peso, de cada componente de las composiciones de la presente invención que forman las composiciones azeotrópicas o similares a azeótropos a temperaturas o presiones, distintas a las descritas en la presente memoria.

Para los fines de este análisis, ebullición azeotrópica o constante pretende querer decir también ebullición esencialmente azeotrópica o esencialmente constante. En otras palabras, incluido dentro del significado de estas expresiones están, no solo los verdaderos azeótropos descritos antes, sino también otras composiciones que contienen los mismos componentes en diferentes proporciones, los cuales son verdaderos azeótropos a otras temperaturas y presiones, así como aquellas composiciones equivalentes que forman parte del mismo sistema azeotrópico y son similares a azeótropo en sus propiedades. Como es bien reconocido en esta técnica, hay un gama de composiciones que contienen los mismos componentes que el azeótropo, que no sólo presenta propiedades esencialmente equivalentes para refrigeración y otras aplicaciones, sino que también presenta propiedades esencialmente equivalentes a la composición azeotrópica verdadera en términos de características de ebullición constante o tendencia a no segregarse o fraccionarse durante la ebullición.

Es posible caracterizar, en efecto, una mezcla de ebullición constante que puede aparecer de muchas formas, dependiendo de las condiciones elegidas, por cualquiera de varios criterios: La composición puede definirse como un azeótropo de A, B, C (y D ...) puesto que el propio término "azeótropo" es a la vez tanto definitivo como limitativo, y requiere que las cantidades eficaces de A, B, C (y D ...) para esta composición única de materia que es una composición de ebullición constante. Es bien conocido por los expertos en la técnica, que, a diferentes presiones, la composición de un azeótropo determinado variará al menos hasta cierto punto, y los cambios de presión cambiarán también, al menos hasta cierto punto, la temperatura del punto de ebullición. Así, un azeótropo de A, B, C (y D ...) representa un tipo único de relación pero con una composición variable que depende de la temperatura y/o presión. Por lo tanto, se suelen usar más bien gamas de composiciones que composiciones fijas, para definir los azeótropos. La composición se puede definir como una particular relación en porcentaje en peso o una relación en porcentaje en moles de A, B, C (y D ...), al tiempo que se reconoce que dichos puntos de valores específicos señalan únicamente a una particular relación y que en realidad, una serie de dichas relaciones, representadas por A, B, C (y D ...) existen realmente para un azeótropo determinado, que varía por la influencia de la presión. Un azeótropo de A, B, C

(y D ...) se puede caracterizar definiendo composiciones como un azeótropo caracterizado por un punto de ebullición a una presión determinada, proporcionando así características de identificación sin limitar excesivamente el alcance de la invención por parte de una composición numérica específica, que está limitada por y es sólo tan precisa como el equipo analítico disponible.

- 5 Las composiciones de azeótropo o similares a azeótropos de la presente invención, se pueden preparar mediante cualquier método conveniente que incluye mezclar o combinar las cantidades deseadas. Un método preferido es pesar las cantidades de componente deseadas y después combinarlas en un recipiente apropiado.

3. Procedimiento de separación - Destilación azeotrópica sin agente separador

- 10 Se ha descubierto que algunas fluoroolefinas forman las composiciones azeotrópicas con HF. Generalmente, la composición azeotrópica de fluoroolefina/HF hervirá a una temperatura menor que la de cualquiera de los compuestos puros correspondientes. Varios ejemplos de dichos azeótropos de fluoroolefina/HF se describen en las publicaciones de patente de EE.UU. números 2007-0100173 A1, 2007-0100174 A1, 2007-0099811 A1, 2007-0100175 A1, 2007-0100176 A1, y 2006-0116538 A1.

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

- 20 En una realización, la presente invención proporciona un procedimiento para separar una mezcla que comprende HF y HFC-1243zf, comprendiendo dicho procedimiento a) alimentar una composición que comprende HF y HFC-1243zf a una primera columna de destilación ; b) retirar una composición azeotrópica que comprende HF y HFC-1243zf como se definió anteriormente como un primer destilado y ya sea i) HF o ii) HFC-1243zf como una primera composición de cola de la columna; c) condensar el primer destilado para formar dos fases líquidas, siendo i) una fase rica en HF y ii) una fase rica en HFC-1243zf; y d) reciclar una primera fase líquida enriquecida en el mismo compuesto, es decir, que se retira como la primera cola de la columna, siendo dicha primera fase líquida o i) fase rica en HF o ii) fase rica en HFC-1243zf, de vuelta a la primera columna de destilación .

- Adicionalmente, en otra realización, el procedimiento como se describe en el párrafo anterior puede comprender además alimentar una segunda fase líquida no reciclada en la etapa (d), siendo dicha segunda fase líquida o i) fase rica en HF o ii) fase rica en HFC-1243zf, a una segunda zona de destilación y recuperar el compuesto no recuperado en la etapa (b) como la primera composición de cola de la columna como la segunda composición de la cola de la columna.

- 35 En otra realización, se proporciona un procedimiento para separar una HFC-1243zf de una mezcla que comprende fluoruro de hidrógeno y dicho HFC-1243zf, en la que dicho HFC-1243zf está presente en una concentración mayor que la concentración del azeótropo para fluoruro de hidrógeno y dicho HFC-1243zf, comprendiendo dicho procedimiento: a) alimentar dicha mezcla que comprende fluoruro de hidrógeno y dicho HFC-1243zf a una primera columna de destilación; b) retirar una composición azeotrópica que comprende fluoruro de hidrógeno y HFC-1243zf como se definió anteriormente como un primer destilado de la primera columna de destilación; c) recuperar HFC-1243zf esencialmente libre de fluoruro de hidrógeno como una primera composición de cola de la primera columna de destilación ; y d) condensar el primer destilado para formar dos fases líquidas, siendo i) una fase rica en fluoruro de hidrógeno y ii) una fase rica en HFC-1243zf; y e) reciclar la fase rica en HFC-1243zf a la primera columna de destilación .

En otra realización, el procedimiento puede comprender además:

a) alimentar la fase rica en el fluoruro de hidrógeno a una segunda columna de destilación, y b) recuperar el fluoruro de hidrógeno esencialmente libre de HFC-1243zf de la cola de la segunda columna de destilación.

- 45 En otra realización, el segundo destilado que comprende HF y HFC-1243zf se puede reciclar a las dos fases líquidas.

- 50 En una realización, en la que la composición que comprende HF y HFC-1243zf tiene una concentración de HFC-1243zf, es decir, mayor que la concentración de azeótropo para HFC-1243zf y HF, la primera columna de destilación retira el HFC-1243zf en exceso de la cola de la columna y la composición azeotrópica sale de la parte superior de la columna como el destilado. En otra realización, una composición azeotrópica que comprende HF y HFC-1243zf se puede condensar y enfriar formándose de ese modo dos fases líquidas, una fase rica en HF y una fase rica en HFC-1243zf.

- 55 En una realización, la fase rica en HFC-1243zf se recicla de vuelta a la primera columna de destilación y la fase rica en HF se alimenta a una segunda columna de destilación. Como la fase rica en HF puede tener HF en exceso de la composición azeotrópica para HF HF/HFC-1243zf, se retirará el HF en exceso de la cola de la segunda columna de destilación.

Con referencia ahora a la FIG. 1, se ilustra una realización de este procedimiento. Una composición que comprende HF y HFC-1243zf se alimenta a una primera columna 110 por la corriente 100. Esta primera columna se hace funcionar en condiciones apropiadas para aproximarse al azeótropo HF/HFC-1243zf de bajo punto de ebullición. Debido a que HFC-1243zf se está alimentando a esta primera columna en exceso de la necesario para formar el azeótropo con el HF, se recupera HFC-1243zf como la cola de la columna por la corriente 120, mientras se recupera una composición cercana al azeótropo HF/HFC-1243zf como destilado por la corriente 130. La corriente 130 se condensa en 140, se mezcla con una composición casi azeotrópica reciclada de una segunda columna 210 por la corriente 250 y la corriente combinada se subenfria en el enfriador 160 y se envía a un decantador 180 donde la corriente 170 combinada se separa en las corrientes rica en HFC-1243zf (190) y rica en HF (200). La corriente 190 se recicla a la primera columna como reflujo. La corriente 200 se alimenta a la etapa superior de la segunda columna 210 de destilación, que se hace funcionar en condiciones para aproximarse al azeótropo HF/HFC-1243zf. Debido a que el HF está siendo alimentado a esta segunda columna en exceso del necesario para formar el azeótropo HF/HFC-1243zf de bajo punto de ebullición, se recupera HF como la cola de la columna por la corriente 220 al tiempo que se recupera una composición cercana al azeótropo HF/HFC-1243zf como destilado por la corriente 230. La corriente 230 se condensa en 240, se mezcla con la composición casi azeotrópica de la primera columna por la corriente 150 y se alimenta al enfriador 160 y después al decantador 180.

En otra realización, se proporciona un procedimiento para separar fluoruro de hidrógeno de una mezcla que comprende fluoruro de hidrógeno y una HFC-1243zf, en la que está presente fluoruro de hidrógeno en una concentración mayor que la concentración azeotrópica para fluoruro de hidrógeno y dicho HFC-1243zf, comprendiendo dicho procedimiento: a) alimentar dicha mezcla que comprende fluoruro de hidrógeno y HFC-1243zf a una primera columna de destilación; b) retirar una composición azeotrópica que comprende HFC-1243zf y HF como un primer destilado de la primera columna de destilación; c) recuperar fluoruro de hidrógeno esencialmente libre de HFC-1243zf de la cola de la primera columna de destilación; d) condensar el primer destilado para formar dos fases líquidas, siendo una fase rica en HFC-1243zf y una fase rica en fluoruro de hidrógeno ; y e) reciclar la fase rica en HF a la primera columna de destilación .

En otra realización, el procedimiento puede comprender además: a) alimentar la fase rica en HFC-1243zf a una segunda columna de destilación y b) recuperar HFC-1243zf esencialmente libre de fluoruro de hidrógeno de la cola de la segunda columna de destilación.

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

En otra realización, la composición que comprende HF y HFC-1243zf tiene una mayor concentración de HF que la composición azeotrópica para HF y HFC-1243zf. El HF en exceso se puede retirar de la cola de la primera columna de destilación y la composición azeotrópica sale como el destilado. En otra realización, la composición azeotrópica que comprende HF y HFC-1243zf se puede condensar y enfriar formándose de ese modo dos fases líquidas, una fase rica en HF y una fase rica en HFC-1243zf. Para esta realización, la fase rica en HF se recicla de vuelta a la primera columna de destilación y la fase rica en HFC-1243zf se alimenta a una segunda columna de destilación. Como la fase rica en HFC-1243zf puede tener HFC-1243zf en exceso de la composición azeotrópica para HF/HFC-1243zf, el HFC-1243zf en exceso se puede retirar de la cola de la segunda columna de destilación como HFC-1243zf esencialmente libre de HF.

Haciendo referencia de nuevo a la Figura 1, se ilustra otra realización de este procedimiento. Una composición que comprende HF y HFC-1243zf se alimenta a una primera columna 110 por la corriente 100. Esta primera columna se hace funcionar en condiciones apropiadas para aproximarse al azeótropo HF/HFC-1243zf de bajo punto de ebullición. Debido a que se está alimentando HF a esta primera columna en exceso del necesario para formar el azeótropo con el HFC-1243zf, se recupera HF como la cola de la columna por la corriente 120, al tiempo que se recupera una composición cercana al azeótropo HF/HFC-1243zf como destilado por medio de la corriente 130. La corriente 130 se condensa en 140, se mezcla con una composición casi azeotrópica reciclada de una segunda columna por la corriente 250 y la corriente combinada se subenfria en el enfriador 160 y se envía a un decantador 180 donde la corriente 170 combinada se separa en las corrientes rica en HF (190) y rica en HFC-1243zf (200). La corriente 190 se recicla a la primera columna como reflujo. La corriente 200 se alimenta a la etapa superior de la segunda columna 210 de destilación, que se hace funcionar en condiciones para aproximarse al azeótropo HF/HFC-1243zf. Debido a que el HFC-1243zf se está alimentando a esta segunda columna en exceso de la necesario para formar el azeótropo HF/HFC-1243zf de bajo punto de ebullición, se recupera HFC-1243zf como la cola de la columna por la corriente 220, al tiempo que se recupera una composición cercana al azeótropo HF/HFC-1243zf como destilado por la corriente 230. La corriente 230 se condensa en 240, se mezcla con la composición casi azeotrópica de la primera columna por la corriente 150 y se alimenta al enfriador 160 y después al decantador 180.

En una realización las condiciones de funcionamiento para la primera y segunda columnas de destilación dependerán del HFC-1243zf que se purifica y las cantidades relativas de HF y HFC-1243zf en la composición que se tiene que separar.

En una realización, la primera y segunda columna de destilación pueden funcionar a una presión de aproximadamente 101 kPa (14.7 psia) a aproximadamente 2.068 kPa (300 psia), con una temperatura de cabeza de

aproximadamente -50°C a aproximadamente 200°C y una temperatura de cola de aproximadamente -30°C a aproximadamente 220°C. En otra realización, la presión varía de aproximadamente 345 kPa (50 psia) a aproximadamente 1.724 kPa (250 psia), con una temperatura de cabeza de aproximadamente -25°C a aproximadamente 100°C y una temperatura de cola de aproximadamente 0°C a aproximadamente 150°C.

5 4. Procedimiento de separación - Destilación azeotrópica con un agente separador (no forma parte de la invención)

La destilación azeotrópica para separar HFC-1243zf de las mezclas de HF y HFC-1243zf, en otra realización, se puede llevar a cabo usando un compuesto de agente separador. Para el procedimiento que incluye un agente separador, la composición azeotrópica no requiere separación de fases en la condensación y enfriamiento como se describió anteriormente

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

En una realización, el HFC-1243zf está presente en la mezcla HF/HFC-1243zf en una concentración mayor que la concentración de azeótropo para dicha mezcla de HFC-1243zf y HF. Así, en una realización se proporciona un procedimiento para la purificación de un HFC-1243zf de una mezcla que comprende HFC-1243zf y HF, en la que
15 dicho HFC-1243zf está presente en dicha mezcla en una concentración mayor que la concentración de azeótropo para dicho HFC-1243zf y HF, comprendiendo dicho procedimiento:

a. añadir un agente separador a la mezcla que comprende HFC-1243zf y HF formándose así una segunda mezcla;

20 b. destilar dicha segunda mezcla en una primera etapa de destilación para formar una primera composición de destilado que comprende HF, HFC-1243zf, y agente separador, y una primera composición de cola que comprende HFC-1243zf esencialmente libre de HF y agente separador;

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

25 d. opcionalmente, reciclar la fase rica en agente separador de vuelta a la primera etapa de destilación. En otra realización, el procedimiento comprende además alimentar la fase rica en HF a una segunda etapa de destilación y formar una segunda composición de destilado que comprende agente separador, HFC-1243zf y HF y una composición de cola que comprende HF esencialmente libre de HFC-1243zf y agente separador. En otra realización, el procedimiento puede comprender además reciclar dicha segunda composición de destilado de vuelta a las dos fases líquidas.

30 El procedimiento para separar HFC-1243zf de una primera composición que comprende HF y HFC-1243zf comprende poner en contacto dicha primera composición con un agente separador para formar una segunda composición. El contacto puede tener lugar en una primera columna de destilación, o la segunda composición se puede formar por la mezcla de los componentes previamente a la alimentación a una columna de destilación en una etapa de premezcla.

35 La relación en peso de HF y HFC-1243zf en la primera composición dependerá de los medios para producir la composición. En una realización, el HF puede ser de aproximadamente 3 por ciento en peso a aproximadamente 85 por ciento en peso de la composición; el HFC-1243zf puede ser de aproximadamente 97 por ciento en peso a aproximadamente 15 por ciento en peso.

40 En otra realización, el HF puede ser de aproximadamente 5 por ciento en peso a aproximadamente 50 por ciento en peso y el HFC-1243zf puede ser de aproximadamente 95 por ciento en peso a aproximadamente 50 por ciento en peso

En otra realización más, la composición que comprende HF y HFC-1243zf se puede producir en un reactor de deshidrofluoración dando como resultado una relación 50/50 en moles de HF con respecto a HFC-1243zf.

45 En una realización, las composiciones que comprenden HF y HFC-1243zf se pueden preparar mediante cualquier método conveniente para combinar las cantidades deseadas de los componentes individuales. Un método preferido es pesar las cantidades de componentes deseadas y después combinar los componentes en un recipiente apropiado. Si se desea, se puede usar agitación.

50 Alternativamente, las composiciones que comprenden HF y HFC-1243zf se pueden preparar por alimentación del efluente a un reactor, incluyendo un reactor de deshidrofluoración que contiene HF y HFC-1243zf, a la primera columna de destilación. El agente separador se puede añadir en un punto de alimentación separado de tal modo que la segunda composición se forme directamente en la columna de destilación. Alternativamente, el agente separador se puede mezclar con la primera composición que comprende HF y HFC-1243zf formándose así la segunda composición previamente a la columna de destilación en una etapa de premezcla.

En una realización del procedimiento de separación, una composición que comprende HFC-1243zf y HF se alimenta directamente a una primera columna de destilación. En otra realización, el HFC-1243zf y HF se pueden premezclar

con un agente separador previamente a la columna de destilación. La etapa de premezcla puede tener lugar en un enfriador (160 en la Figura 2). Después, la mezcla enfriada se alimenta a un decantador (180 en la Figura 2) previamente a la alimentación a la columna de destilación.

5 En una realización, la primera composición de destilado comprende un azeótropo de bajo punto de ebullición de HF y agente separador que contiene opcionalmente cantidades minoritarias de HFC-1243zf. Asimismo, en otra realización, el HFC-1243zf esencialmente libre de HF y opcionalmente cantidades minoritarias de agente separador se pueden recuperar de la cola de la primera columna de destilación.

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

20 Se calculó sorprendentemente que en algunos casos, los azeótropos de HF y compuestos usados como agentes separadores se separarán en fracciones líquidas rica en HF y rica en agente separador después de ser condensados y enfriados. En una realización, la primera composición de destilado se puede alimentar a una zona de separación líquida (por ej., decantador). La primera composición de destilado que comprende un azeótropo de HF y agente separador se puede separar en fases formándose dos fases líquidas, siendo una rica en HF y la otra rica en agente separador. La fase de menor densidad se puede recuperar de la parte superior de la zona de separación líquida y la fase de mayor densidad se puede recuperar de la cola de la zona de separación líquida. La fase rica en agente separador (ya sea de mayor o menor densidad) se puede alimentar de vuelta a la primera columna de destilación. En una realización, la fase rica en HF se puede alimentar a una segunda columna de destilación o en otra realización, la fase rica en HF se puede dividir para enviar alguna parte de vuelta a la primera columna de destilación (con el fin de proporcionar más reflujo y permitir que la primera columna de destilación funcione adecuadamente) y el resto se puede alimentar a la segunda columna de destilación. La segunda columna de destilación permite la recuperación de HF esencialmente libre de HFC-1243zf y agente separador como una composición de cola. La composición de cabeza que comprende HFC-1243zf, HF y agente separador se puede reciclar a la zona de separación líquida, utilizar o disponer de alguna otra manera. Las variables de operacionales para la segunda columna de destilación dependerán grandemente del agente separador que se esté usando en el procedimiento de separación. En general, la segunda columna de destilación puede funcionar a presiones de aproximadamente 101 kPa (14,7 psia) a aproximadamente 3.448 kPa (500 psia) con una temperatura de cabeza de aproximadamente -50°C a aproximadamente 100°C y una temperatura de cola de aproximadamente -30°C a aproximadamente 200°C. En otra realización, la primera columna de destilación funcionará a presiones de aproximadamente 690 kPa (100 psia) a aproximadamente 2.758 kPa (400 psia) con una temperatura de cabeza de aproximadamente -25°C a aproximadamente 50°C y una temperatura de cola de aproximadamente cero °C a aproximadamente 150°C.

40 Con referencia ahora a la Figura 2, una composición que comprende HF y HFC-1243zf se alimenta a una primera columna de destilación 110 por la corriente 100. También, se alimenta una composición rica en agente separador a la etapa superior de la columna 110 por la corriente 190. Si la cantidad combinada de HFC-1243zf en las corrientes 100 y 190 excede a la necesaria para formar el azeótropo HF/HFC-1243zf de bajo punto de ebullición, se recupera HFC-1243zf esencialmente libre tanto de HF como de agente separador de la cola de la columna 110 por la corriente 120. Una composición ternaria que comprende HF, HFC-1243zf, y agente separador, pero enriquecida en HFC-1243zf relativa a la corriente 190, sale de la parte superior de la primera columna como la primera corriente 130 de destilado. La corriente 130 es condensada por el condensador 140 formándose la corriente 150 y se mezcla con una segunda corriente 250 de destilado condensada de una segunda columna de destilación. En una realización, el agente separador adicional se puede añadir por la corriente 260, si es necesario. Las corrientes 150, 250 y 260 combinadas se alimentan al enfriador 160 y después al decantador 180 donde la corriente 170 líquida subenfriada se separa en las composiciones de fase líquida rica en agente separador y rica en HF que salen del decantador por las corrientes 190 y 200, respectivamente. El HFC-1243zf presente se distribuye entre las dos fases líquidas con la mayoría terminando en la fase rica en agente separador. La corriente 200 de composición rica en HF se alimenta a la etapa superior de la segunda columna 210 de destilación. Debido a que la cantidad de HF en la corriente 200 está en exceso de la necesaria para formar un azeótropo HF/HFC-1243zf, de bajo punto de ebullición, se recupera HF como una corriente de producto esencialmente libre tanto de HFC-1243zf como de agente separador como agente separador de la cola de la columna 210 por la corriente 220. Una composición ternaria que comprende HF, HFC-1243zf y agente separador, pero enriquecida en agente separador relativa a la corriente 200, sale de la parte superior de la segunda columna como la segunda corriente 230 de destilado. La corriente 230 se condensa en el condensador 240, formando la corriente 250 y se combina con las corrientes 150 y 260 previamente descritas.

60 Alternativamente, en otra realización, más bien que alimentar la mezcla HF/HFC-1243zf directamente a la columna de destilación 110, la mezcla se puede alimentar al enfriador 160 y después al decantador 180 donde la mezcla se

separa en fases. Después la corriente 190 lleva la mezcla de HF, HFC-1243zf y agente separador a la primera columna 110 de destilación.

En otra realización, la concentración de HF en la mezcla HF/HFC-1243zf es mayor que la concentración en el azeótropo de HFC-1243zf y HF. Así, en otra realización se proporciona un procedimiento para la purificación de HF de una mezcla que comprende una HFC-1243zf y HF, en la que HF está presente en una concentración mayor que la concentración de azeótropo para HF y dicho HFC-1243zf, comprendiendo dicho procedimiento:

a. añadir un agente separador a la mezcla que comprende HFC-1243zf y HF formándose así una segunda mezcla;

b. destilar dicha segunda mezcla en una primera etapa de destilación para formar una primera composición de destilado que comprende HF, agente separador, y una HFC-1243zf, y una primera composición de cola que comprende HF esencialmente libre de HFC-1243zf y agente separador;

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

d. opcionalmente reciclar la fase rica en HF de vuelta a la primera etapa de destilación. En otra realización, el procedimiento puede comprender además alimentar la fase rica en HF a una segunda etapa de destilación y formar una segunda composición de destilado que comprende agente separador, HF, y HFC-1243zf, y una composición de cola que comprende HFC-1243zf esencialmente libre de agente separador. En otra realización, el procedimiento puede comprender además reciclar dicha segunda composición de destilado de vuelta a las dos fases líquidas.

Haciendo referencia de nuevo a la Figura 2, se alimenta una composición que comprende HF y HFC-1243zf a una primera columna de destilación 110 por la corriente 100. También se alimenta una composición rica en HF a la etapa superior de la columna 110 por la corriente 190. Si la cantidad combinada de HF en las corrientes 100 y 190 está en exceso a la necesaria para formar el azeótropo HF/HFC-1243zf de bajo punto de ebullición, se recupera HF esencialmente libre tanto de HFC-1243zf como de agente separador de la cola de la columna 110 por la corriente 120. Una composición próxima al azeótropo HF/HFC-1243zf con una cantidad minoritaria de agente separador se recupera como el primer destilado por la corriente 130. La corriente 130 es condensada por el condensador 140 formando la corriente 150 y se mezcla con una segunda corriente 250 de destilado condensada de una segunda columna de destilación. En una realización, se puede añadir agente separador adicional por la corriente 260, si es necesario. Las corrientes 150, 250 y 260 combinadas se alimentan al enfriador 160 y después al decantador 180 donde la corriente 170 líquida subenfriada se separa en las composiciones de las fases líquidas rica en HF y rica en agente separador que salen del decantador por las corrientes 190 y 200, respectivamente. El HFC-1243zf presente se distribuye entre las dos fases líquidas con la mayoría terminando en la fase rica en agente separador. La corriente 200 de composición rica en agente separador se alimenta a la etapa superior de la segunda columna 210 de destilación. Debido a que la cantidad de HFC-1243zf en la corriente 200 está en exceso de la necesaria para formar un azeótropo de agente separador /HFC-1243zf de bajo punto de ebullición, se recupera HFC-1243zf como una corriente de producto esencialmente libre tanto de HF como de agente separador de la cola de la columna 210 por la corriente 220. Una composición ternaria que comprende agente separador HFC-1243zf, y HF, pero enriquecida en agente separador con respecto a la corriente 200 sale de la parte superior de la segunda columna como la segunda corriente 230 de destilado. La corriente 230 se condensa en el condensador 240, formando la corriente 250 y se combina con las corrientes 150 y 260 previamente descritas.

Alternativamente, en otra realización, más bien que alimentar la mezcla HF/HFC-1243zf directamente a la columna 110 de destilación, la mezcla se puede alimentar al enfriador 160 y después al decantador 180 donde la mezcla se separa en fases. Después la corriente 190 lleva la mezcla de HF, HFC-1243zf y agente separador como la fase rica en HF a la primera columna 110 de destilación.

5. Separación de HFC-254 de HFC-1243zf y HF

El HFC-1243zf puede ser producido por dedeshidrofluoración de ciertos isómeros de HFC-254 (tetrafluoropropano). Por HFC-254 se entiende, cualquier isómero de tetrafluoropropano y cualquier combinación de cualquier isómero de tetrafluoropropano que pueda producir HFC-1243zf en la dehidrofluorinación. Los isómeros de tetrafluoropropano incluyen HFC-254eb (1,1,1,2-tetrafluoropropano) y HFC-254fb (1,1,1,3-tetrafluoropropano).

En una realización, se proporciona un procedimiento para la separación de HFC-1243zf de una mezcla de HFC-1243zf, HF, y al menos uno de HFC-254eb o HFC-254fb, comprendiendo dicho procedimiento:

a) someter dicha mezcla a una primera etapa de destilación, en la que se alimenta HFC-1243zf adicional de una segunda etapa de destilación, para formar un primer destilado que comprende un azeótropo de HFC-1243zf y HF y una primera composición de cola que comprende al menos uno de HFC-254eb o HFC-254fb;

b) alimentar dicho primer destilado a una segunda etapa de destilación para formar un segundo destilado que comprende un azeótropo de HFC-1243zf y HF y una segunda composición de cola que comprende HFC-1243zf esencialmente libre de HF;

c) condensar dicho segundo destilado para formar dos fases líquidas, siendo i) una fase rica en HF y ii) una fase rica en HFC-1243zf; y

- 5 d) reciclar la fase rica en HFC-1243zf de (c) de vuelta a la segunda etapa de destilación. En otra realización, el procedimiento puede comprender además alimentar la fase rica en HF a una tercera etapa de destilación para formar un tercer destilado que comprende un azeótropo de HFC-1243zf y HF y una tercera composición de cola que comprende HF esencialmente libre de HFC-1243zf.

10 En esta realización la destilación azeotrópica implica proporcionar un exceso de HFC-1243zf a la columna de destilación además del producido a partir de la reacción de deshidrofluoración de HFC-254eb y/o HFC-254fb. En esta realización, HFC-1243zf sirve como agente separador en el procedimiento de destilación. Si se alimenta la cantidad total apropiada de HFC-1243zf a la columna, se puede tomar todo el HF destilado de la cabeza como una composición de azeótropo que contiene HFC-1243zf y HF. Se puede proporcionar suficiente HFC-1243zf, por ejemplo, alimentando HFC-1243zf suplementario a la columna de destilación sobre el que sale en la corriente de producto de la reacción de deshidrofluoración. Así, el HFC-254eb y/o HFC-254fb retirado de la cola de la columna puede estar esencialmente libre de HF.

15 Por ejemplo, se puede alimentar una mezcla de productos de reactor que comprende HF, HFC-1243zf y HFC-254eb a una primera columna de destilación que se hace funcionar en condiciones para formar el azeótropo de HF/ HFC-1243zf, con el azeótropo HF/ HFC-1243zf que se está retirando de la columna de destilación como el destilado de cabeza. El HF en este destilado se puede separar y retirar después del HFC-1243zf mediante otros medios, p.ej., usando destilación por cambios de presión o los métodos como se describe en la presente memoria. Se puede
20 reciclar alguna parte del HFC-1243zf así obtenida de vuelta a la primera columna de destilación en cantidades suficientes a fin de que todo el HF alimentado a la primera columna de destilación se retire de esa columna como el azeótropo de HF/ HFC-1243zf, produciéndose así una corriente de cola de HFC-254eb esencialmente libre de HF.

25 En el caso de que se forme la composición que se tiene que separar por deshidrohalogenación ya sea de HFC-254eb o HFC-254fb, es deseable reciclar todo HFC-254eb o HFC-254fb sin reaccionar de vuelta al reactor de tal modo que se puedan convertir en HFC-1243zf. Sin embargo, es necesario que HF y HFC-1243zf sean retirados de dichos HFC-254eb o HFC-254fb sin reaccionar antes de ser reciclado de tal modo que no se inhiba la reacción de equilibrio. Es también necesario que el HF sea retirado del HFC-1243zf para permitir su uso como refrigerante o en otras aplicaciones.

30 Con referencia ahora a la Figura 3, se alimenta una corriente que comprende HF, HFC-1243zf, y al menos uno de HFC-254eb y HFC-254fb a una primera columna de destilación por la corriente 10, con la columna que se hace funcionar en condiciones para aproximarse al azeótropo HF/HFC-1243zf de bajo punto de ebullición, que es retirado como destilado por las corrientes 50, 70 y 90. Se recicla suficiente HFC-1243zf suplementario de la cola de la segunda columna a esta primera columna por la corriente 20 para permitir que todo el HF sea retirado del HFC-254fb y/o HFC-254eb. El HFC-254fb y/o el HFC-254eb se obtienen esencialmente libres de HFC-1243zf y HF como
35 el producto de cola procedente de esta columna por la corriente 40.

40 La composición de HF/HFC-1243zf casi azeotrópica en la corriente 50 se condensa y divide en las corrientes de reflujo 80 y destilado 90. La corriente 90 de destilado se puede alimentar a una segunda columna 110 de destilación por la corriente 100 como se muestra e indica, mezclada con las corrientes 150 y 250 de destilado de la segunda y tercera columnas, respectivamente y se envía al enfriador 160 y decantador 180 o se divide entre estos dos destinos. Debido al deseo de retirar todo el destilado de cabeza de HF en la columna 30, se recicla todo el HFC-1243zf en exceso a la columna 30, haciendo que la composición de las corrientes 50, 70, 80, 90 y 100 se encuentre en el lado rico en HFC-1243zf del azeótropo. Por lo tanto, si la corriente 90 de destilado se envía por la corriente 100 a una segunda columna de destilación, se debe enviar a la columna que produce HFC-1243zf purificado como el producto de cola.

45 En una realización, la corriente 90 de destilado por la corriente 260 se mezcla con las corrientes 150 y 250 de destilado de la segunda y tercera columnas, respectivamente y se envía al enfriador 160, formándose la corriente 170 subenfriada, que se alimenta al decantador 180. En el decantador, la corriente 170 se separa en las fracciones líquidas rica en HFC-1243zf-rich y rica en HF, que se retiran como las corrientes 190 y 200. La corriente rica en HFC-1243zf del decantador se alimenta por la corriente 190 a una segunda columna 110 de destilación que contiene
50 19 etapas teóricas y que se hace funcionar en condiciones para aproximarse al azeótropo HFC-1243zf/ HF, que se destila por la cabeza como corriente 130 de destilado, se condensa en el condensador 140, y se mezcla con los destilados de la primera y tercera columna por la corriente 150. La columna 110 produce una corriente de cola de HFC-1243zf esencialmente libre de HF por la corriente 120. Parte de la corriente 120 de cola de HFC-1243zf se recicla a la primera columna por la corriente 20, como se describió previamente, y el resto se transforma en el producto HFC-1243zf purificado retirado por la corriente 125. La corriente rica en HF del decantador se alimenta por
55 la corriente 200 a una tercera columna 210 de destilación que se hace funcionar en condiciones para aproximarse al azeótropo HFC-1243zf/HF, que se destila por la cabeza como destilado como la corriente 230 que se condensa en el condensador 250 y se mezcla con los destilados de la primera y segunda columna por la corriente 250. La columna 210 produce una corriente de cola de HF esencialmente libre de HFC-1243zf por la corriente 220.

En otro aspecto de esta invención, se puede añadir un agente separador para permitir la separación del HF de HFC-1243zf, o del HF de HFC-1243zf y HFC-254eb y/o HFC-254fb.

Por ejemplo, la mezcla de HF, HFC-1243zf, HFC-254eb y/o HFC-254fb puede formarse mediante cualquier medio práctico, tal como por alimentación de al menos uno de HFC-254fb o HFC-254eb sobre un catalizador de óxido de cromo a temperatura elevada. La mezcla de HF, HFC-1243zf, HFC-254eb y/o HFC-254fb se puede alimentar a la columna de destilación. También se alimenta luego un agente separador adecuado a la columna de destilación, ya sea como una corriente separada o mezclado con la mezcla de HF/HFC-1243zf/HFC-254fb y/o HFC-254eb antes de alimentarlo a la columna de destilación. La columna de destilación se hace funcionar después en condiciones suficientes para formar una composición azeotrópica de bajo punto de ebullición entre el agente separador y HF, con el HF y agente separador retirado como el destilado de la columna y HFC-1243zf, HFC-254eb y/o HFC-254fb recuperados de las colas de las columnas esencialmente libres de HF. El HFC-1243zf se puede separar luego del HFC-254eb y/o HFC-254fb mediante cualquier medio habitual que incluye destilación convencional, recuperándose el HFC-1243zf como producto y reciclándose opcionalmente el HFC-254eb y/o HFC-254fb de vuelta a la etapa de reacción para producir HFC-1243zf.

Así, en otra realización se proporciona un procedimiento para separar HF de una mezcla que comprende HFC-1243zf, HF, y al menos uno de HFC-254eb o HFC-254fb. El procedimiento comprende:

a. añadir un agente separador a la mezcla que comprende HFC-1243zf, HF, y al menos uno de HFC-254eb o HFC-254fb formando así una segunda mezcla;

b. destilar dicha segunda mezcla en una primera etapa de destilación para formar una primera composición de destilado que comprende HF y agente separador y una primera composición de cola que comprende HFC-1243zf y al menos uno de HFC-254eb o HFC-254fb;

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

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

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

Con referencia ahora a la Figura 4, se alimenta una corriente que comprende HF, HFC-1243zf, y al menos uno de HFC-254eb o HFC-254fb a una primera columna 110 de destilación por la corriente 100. También, se alimenta una corriente rica en agente separador a esta columna por la corriente 190. La columna 110 se hace funcionar en condiciones que causen que HF se destile por la cabeza con el agente separador debido a la influencia del azeótropo de HF/agente separador de bajo punto de ebullición. Se alimenta suficiente agente separador a esta primera columna por la corriente 190 de tal modo que se pueda obtener HFC-1243zf y HFC-254eb o HFC-254fb esencialmente libre de agente separador y HF como el producto de cola de la columna 110 por la corriente 120. El HFC-1243zf y HFC-254eb o HFC-254fb en la corriente 120 se pueden separar después opcionalmente entre sí por destilación convencional y el HFC-254eb o HFC-254fb se recicla opcionalmente de vuelta a un reactor de deshidrofluoración para formar HFC-1243zf. El destilado de la columna 110, retirado por la corriente 130, contiene esencialmente todo el agente separador y HF en las alimentaciones 100 y 190 de la columna y, opcionalmente, algo de HFC-254eb o HFC-254fb y/o HFC-1243zf. Esta primera corriente 130 de destilado es condensada por el condensador 140 para formar la corriente 150, que se mezcla después con la corriente 250 de destilado condensado de la segunda columna de destilación y, cuando se requiera, se añade agente separador de nueva aportación adicional por la corriente 260. Esta corriente combinada es subenfriada por el enfriador 160 y enviada por la corriente 170 al decantador 180 donde se separa en fracciones líquidas rica en agente separador y rica en HF, separadas, que se retiran por las corrientes 190 y 200, respectivamente. La mayoría del HFC-254eb o HFC-254fb y HFC-1243zf está presente en la división del decantador en la fracción de la fase rica en agente separador. La fracción rica en agente separador se alimenta a la primera columna 110 de destilación por la corriente 190. La fracción rica en HF del decantador se alimenta por la corriente 200 a una segunda columna 210 de destilación que contiene 8 etapas teóricas y que se hace funcionar en condiciones de tal modo que se produzca una corriente de cola de HF esencialmente libre de HFC-254eb o HFC-254fb, HFC-1243zf, y agente separador y se retira por la corriente 220. El destilado de la columna 210, retirado por la corriente 230 y que contiene esencialmente todo del HFC-254eb o HFC-254fb, HFC-1243zf, y agente separador presente en la alimentación de la columna (corriente 200) más el HF no recuperado en la corriente 220 de producto, es condensado por el condensador 240 y retirado por la corriente 250. La corriente 250 de destilado condensado se combina tanto con la corriente 150 de destilado condensado de la primera columna como, cuando se requiera, con agente separador de nueva aportación, añadido por la corriente 260, después se enfría y se alimenta al decantador para separación adicional.

En otra realización, un hidrofluorocarbono (HFC), que forma un azeótropo homogéneo con HF, se puede separar de una mezcla que comprende HF, el HFC y una HFC-1243zf por destilación azeotrópica usando el HFC-1243zf como un agente separador, seguido por la separación del HFC-1243zf y HF por destilación azeotrópica usando un compuesto añadido como el agente separador. No se requiere que HF y el HFC-1243zf sean parcialmente miscibles a temperaturas reducidas para que dicho procedimiento de separación funcione, siempre que el azeótropo HF-HFC-1243zf tenga un punto de ebullición menor que el azeótropo HF-HFC. Para fines de ilustración, el HFC-1243zf es HFC-1243zf y el HFC es HFC-254eb y/o HFC-254fb.

Con referencia ahora a la Figura 5, se alimenta una corriente que comprende HF, HFC-1243zf, y al menos uno de HFC-254eb y HFC-254fb a una primera columna 30 de destilación por la corriente 10, funcionando la columna en condiciones para aproximarse al azeótropo HF/HFC-1243zf de bajo punto de ebullición, que se retira por la cabeza de la columna como destilado por la corriente 50, se condensa en el condensador 60 y la corriente condensada 70 se divide en reflujo 80 para la columna 30 y destilado 100 que se alimenta a la columna 110. Esta primera columna 30 se puede diseñar y hacer funcionar de tal manera que el destilado casi azeotrópico esté esencialmente libre de HFC-254eb y/o HFC-254fb. En una realización, la cantidad de HFC-1243zf en la corriente 10 de alimentación puede ser insuficiente para formar una mezcla casi azeotrópica con todo el HF en la corriente 10. Sin embargo, para esta realización, al reciclar suficiente HFC-1243zf suplementario de la cola de la segunda columna a la primera columna por la corriente 20, esencialmente todo el HF puede ser destilado por la cabeza como el azeótropo de HF/HFC-1243zf de tal modo que HFC-254fb y/o HFC-254eb se obtengan esencialmente libres de HFC-1243zf y HF como el producto de cola de la columna 30 por la corriente 40. El HFC-254eb y/o HFC-254fb se pueden reciclar después opcionalmente de vuelta a un reactor para la producción de HFC-1243zf, o se pueden purificar después opcionalmente y luego reciclar. Esto demuestra el uso de HFC-1243zf como un agente separador para retirar HF de un HFC.

Como se describe para la Figura 3, en una realización, el destilado 50 de la primera columna 30 se puede alimentar a una segunda columna 110 de destilación. En otra realización, el destilado 50 se puede mezclar con las corrientes de destilado 130 y 230 de una segunda columna 110 y una tercera columna 210, respectivamente, y la mezcla de las corrientes se enfría en un enfriador 160, y después se envía a un decantador 180. En una realización más, el destilado 50 se puede dividir entre la segunda columna 110 de destilación y una corriente que se va a mezclar con las otras corrientes 130 y 230 de destilado.

En la realización ilustrada en la Figura 5, el destilado de la primera columna 30 se alimenta por la corriente 100 a la etapa superior de la segunda columna 110. También, se alimenta una corriente rica en agente separador a esta segunda columna 110 por la corriente 190. La columna 110 de destilación se hace funcionar en condiciones de manera que el destilado, retirado por la corriente 130, contenga esencialmente todo el agente separador y HF en las alimentaciones 100 y 190 de la columna y produce un producto de cola de HFC-1243zf esencialmente libre de HF y agente separador que se retira por la corriente 120. Parte de la corriente 120 de cola de HFC-1243zf se recicla a la primera columna por la corriente 20, como se describió previamente, y el resto se convierte en el producto HFC-1243zf purificado retirado por la corriente 125. La corriente 130 de destilado es condensada por el condensador 140 para formar la corriente 150, que se mezcla después con la corriente 250 de destilado condensado de la segunda columna de destilación y, cuando se requiera, agente separador de nueva aportación añadido por la corriente 260. Esta corriente combinada es enfriada por el enfriador 160 y se envía por la corriente 170 al decantador 180 donde se separa en fracciones líquidas rica en agente separador y rica en HF, separadas, que se retiran por las corrientes 190 y 200, respectivamente. La mayoría del HFC-1243zf está presente en la división del decantador en la fracción de la fase rica en agente separador. La fracción rica en agente separador del decantador se alimenta a la columna 110 por la corriente 190. La fracción rica en HF del decantador se alimenta, por la corriente 200, a una tercera columna 210 de destilación que se hace funcionar en condiciones que producen un producto de cola que consiste en HF esencialmente libre de HFC-1243zf y el agente separador, que se retira por la corriente 220. El destilado de la columna 210, que se retira por la corriente 230 y contiene esencialmente todo el HFC-1243zf y agente separador presente en la alimentación de la columna (corriente 200) y cualquier HF no recuperado en la corriente 220 de producto, es condensado por el condensador 240, formando la corriente 250. La corriente 250 de destilado condensado se combina tanto con la corriente 150 de destilado condensado de la segunda columna como, cuando se requiera, con el agente separador de nueva aportación, añadido por la corriente 260, después se enfría y se alimenta al decantador por la corriente 170 para separación adicional.

En otra realización, como se ilustra en la Figura 6, HFC-254eb y/o HFC-254fb y HFC-1243zf pueden ambos separarse de una mezcla que comprende HF, HFC-254eb y/o HFC-254fb y HFC-1243zf por destilación azeotrópica usando el HFC-1243zf como un agente separador.

Con referencia ahora a la Figura 6, la diferencia en esta figura cuando se compara con la Figura 5, es que un primer enfriador 60 y un primer decantador 70 se añaden después del condensador 50 de la primera columna de destilación de tal modo que el destilado se separa en fracciones en fase líquida rica en HF y rica en HFC-1243z en el decantador, que se retiran por las corrientes 80 y 90, respectivamente. Parte de la corriente rica en HFC-1243zf 90 se devuelve a la primera columna como reflujo por la corriente 95 y la parte restante se alimenta a la segunda columna 110 de destilación por la corriente 100. La columna 210 separa la corriente 100 en un producto de cola HFC-1243zf, retirado por la corriente 120 que está esencialmente libre de HF y una composición de destilado cercana al azeótropo HF/HFC-1243zf, retirada por la corriente 130, como se ilustra en la Figura 5. Debido a que la

corriente de reflujo 95 está enriquecida en HFC-1243zf con respecto a la composición azeotrópica HFC-1243zf/HF, la corriente de reflujo 95 proporciona el HFC-1243zf adicional necesario para producir el producto de cola de HFC-254eb y/o HFC-254fb de la primera columna, que se retira por la corriente 30, esencialmente libre de HF, reduciendo así la cantidad de HFC-1243zf purificado que se debe de reciclar de la segunda columna a la primera columna.

5 Como se ilustra por la Figura 6, a flujos de reflujo suficientemente altos, se puede eliminar completamente la necesidad de reciclar cualquier cantidad del HFC-1243zf purificado de la cola de la segunda columna a la primera columna. En otra realización, en la que el flujo de reflujo no es lo suficientemente alto para permitir que todo el HF vaya a la cabeza con el HFC-1243zf, puede haber cierto reciclado de la corriente 120 de producto de vuelta a la primera columna (no mostrado en ninguna figura), por lo tanto esta realización incluiría tanto el decantador 70 con
10 las corrientes 90 y 95 (como en la Figura 6) y una corriente de reciclo desde la corriente 120 de vuelta a la primera columna de destilación (como la corriente 20 de la columna de alimentación 30 en la Figura 5).

La fracción 200 de fase rica en HF del primer decantador se alimenta a una tercera columna 210 de destilación por la corriente 80. Ambas alimentaciones (de las corrientes 80 y 200) a la tercera columna tienen composiciones que contienen HF en exceso con respecto al azeótropo HF/HFC-1243zf de tal modo que un producto de cola de HF
15 esencialmente libre de HFC-1243zf se puede obtener de la columna 210 y retirar por la corriente 220. El destilado de la tercera columna tiene una composición cercana al azeótropo HF/HFC-1243zf y se retira por la corriente 230. Como en anteriores ejemplos, los destilados (de las corrientes 130 y 230) de las columnas 110 y 210 se condensan en los condensadores 140 y 240, para formar las corrientes 150 y 250, respectivamente, se mezclan entre sí, y se envían primero a un segundo enfriador (160) y después a un segundo decantador (180) donde se forman las
20 fracciones de fase líquidas separadas rica en HFC-1243zf y rica en HF. La fracción rica en HFC-1243zf se retira del decantador 180 por la corriente 190 y se alimenta a la segunda columna 110 para posterior separación. La fracción rica en HF se retira del decantador 180 por la corriente 200 y se alimenta a una tercera columna 210 para posterior separación.

En otra realización, HFC-254eb y/o HFC-254fb y HFC-1243zf ambos se pueden separar de una mezcla que comprende HF, HFC-254eb y/o HFC-254fb, y HFC-1243zf por destilación azeotrópica usando un agente separador
25 añadido, como se ilustra en la Figura 7.

Con referencia ahora a la Figura 7, la primera columna de destilación 20, el condensador 50, el enfriador 60, y decantador 70 en esta realización funciona idénticamente al equipo numerado de manera similar en la Figura 6 como se acaba de describir. Las fracciones de fase líquidas separadas rica en HF y rica en HFC-1243zf procedentes
30 de la primera columna del decantador 70 se alimentan por las corrientes 80 y 100 a las columnas de destilación 210 y 110 las cuales recuperan HF y HFC-1243zf purificados, respectivamente. La parte restante del procedimiento mostrada en la Figura 7, es decir, las columnas de destilación 110 y 210, los condensadores 140 y 240, el enfriador 160, el decantador 180, y todas sus corrientes asociadas, tienen la misma función y funcionan de manera similar al mismo equipo numerado mostrado y descrito en la Figura 5.

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

En una realización, los agentes separadores para la separación de HF de HFC-1243zf y opcionalmente HFC-254eb y/o HFC-254fb incluyen: metano, etano, etileno, acetileno, vinilacetileno, propano, propileno, propino, ciclopropano, ciclopropeno, propadieno, cloruro de metilo (CH₃Cl), diclorodifluorometano (CFC-12), 2-cloro-1,1,2-trifluoroetileno, cloropentafluoroetano (CFC-115), 2-cloro-1,1,3,3,3-pentafluoropropeno (CFC-1215xc), 2-cloro-1,1-difluoroetileno (HCFC-1122), 1,1,2-trifluoroetileno (HFC-1123), 1,1-difluoroetileno (HFC-1132a), 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFC-1234yf), hexafluoroetano (PFC-116), octafluoropropano (PFC-218), 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butino (PFBY-2), hexafluoropropileno (HFP, PFC-1216), hexafluorociclopropano (PFC-C216), trifluorometil-difluorometil éter (CF₃OCHF₂, HFOC-125E), 1,1-difluorodimetil éter, tetrafluorodimetiléter (HFOC-134E), difluorometil metil éter (CHF₂OCH₃, HFOC-152aE), pentafluoroetil metil éter, HFPO, cloro (Cl₂), hexafluoroacetona, PMVE (perfluorometilviniléter), PEVE (perfluoroetilviniléter), y mezclas de los mismos.
50

En otra realización, el agente separador que es eficaz para la separación de HF de HFC-1243zf y opcionalmente HFC-254eb y/o HFC-254fb comprende propano.

55 Ejemplos

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

Ejemplo 1

- Este ejemplo demuestra la existencia de composiciones azeotrópicas o similares a azeótropos entre los pares binarios que consisten esencialmente en HFC-1243zf y HF. Para determinar la volatilidad relativa de cada par binario, se usó el método PTx. En este procedimiento, para cada par binario, la presión absoluta total en una celda de muestra que tiene un volumen de 85 ml se midió a una temperatura constante para diversas composiciones binarias. Estas mediciones se redujeron después a composiciones de vapor y líquidas en equilibrio usando la ecuación NRTL. Las composiciones azeotrópicas medidas a aproximadamente 29,8°C y a aproximadamente 79,7°C se enumeran en la Tabla 1 junto con valores calculados para el azeótropo a otras temperaturas y presiones.

TABLA 1

Temperatura, °C	Presión, psia (kPa)	% en moles de HF	% en moles de HFC-1243zf
-20	19,9 (137,2)	32,8	67,2
-10	29,6 (204,1)	32,4	67,6
0	42,5 (293,0)	31,2	68,8
10	59,2 (408,2)	30,0	70,0
20	80,4 (554,3)	29,0	71,0
29,8	106,6 (735,0)	28,0	72,0
30	107 (737,7)	28,0	72,0
40	140 (965,3)	27,0	73,0
50	181 (1.248)	26,0	74,0
60	231 (1.593)	25,1	74,9
70	292 (2.013)	24,4	75,6
79,7	363 (2.503)	23,8	76,2
80	366 (2.523)	23,8	76,2
90	458 (3.158)	23,1	76,9
100	578 (3.985)	21,3	78,7
110	817 (5.633)	17,5	82,5

- En base a estos descubrimientos, la presente invención proporciona una composición azeotrópica o similar a azeótropo de aproximadamente 67,2 a aproximadamente 82,5 por ciento en moles de HFC-1243zf y de aproximadamente 32,8 a aproximadamente 17,5 por ciento en moles de HF, teniendo dicha composición un punto de ebullición de aproximadamente 110°C a aproximadamente 5.633 kPa (817 psia) a aproximadamente -40°C a aproximadamente 55,2 kPa (8,0 psia).

Ejemplo 2

- 15 Destilación azeotrópica para la separación de HFC-1243zf de HF sin un agente separador añadido

El Ejemplo 2 demuestra que HF se puede separar de HFC-1243zf por destilación azeotrópica con agente separador no añadido. Una composición de alimentación para este ejemplo es aproximadamente lo que cabría esperar como el producto de un reactor que produce HFC-1234zf de HCC-250fb y HF, aproximadamente 67% en moles de HF y 33% en moles de HFC-1243zf (29,7% en peso de HF y 70,3% en peso de HFC-1243zf).

- 20 Con referencia ahora a la Figura 1, se alimenta una composición que comprende HF y HFC-1243zf a la etapa superior de una primera columna 110 por la corriente 100. Esta primera columna contiene 8 etapas teóricas y que se hace funcionar en condiciones apropiadas para aproximarse al azeótropo HF/HFC-1243zf de bajo punto de ebullición. Debido a que se está alimentando HF a esta primera columna en exceso del necesario para formar el azeótropo con el HFC-1243zf, HF se recupera como una corriente de producto de la cola de la columna por la corriente 120, al tiempo que se recupera una composición cercana al azeótropo HF/HFC-1243zf como destilado por la corriente 130. La corriente 130 se condensa en el condensador 140, se mezcla con la composición casi azeotrópica reciclada de la segunda columna por la corriente 250 y la corriente combinada se subenfía en el enfriador 160 y se envía al decantador 180 donde la corriente 170 combinada se separa en las fracciones de fase rica en HF y rica en HFC-1243zf que se retiran por las corrientes 190 y 200, respectivamente. La corriente 190 se recicla a la etapa superior de la primera columna como reflujo. La corriente 200 se alimenta a la etapa superior de una segunda columna 210 de destilación, que contiene 19 etapas teóricas y que se hace funcionar en condiciones para aproximarse al azeótropo HF/HFC-1243zf. Debido a que se está alimentando HFC-1243zf a esta segunda

columna en exceso del necesario para formar el azeótropo HF/HFC-1243zf de bajo punto de ebullición, se recupera HFC-1243zf como una corriente de producto de la cola de la columna por la corriente 220 al tiempo que se recupera una composición cercana al azeótropo HF/HFC-1243zf como destilado por la corriente 230. La corriente 230 se condensa en el condensador 240, se mezcla con la composición casi azeotrópica de la primera columna por la corriente 150 y se alimenta al enfriador 160 y después al decantador 180.

Los resultados en la Tabla 2 se calcularon usando propiedades termodinámicas medidas y calculadas.

TABLA 2

Componente o variable	Alimentación primera col. dest.	Destilado primera col.	Cola primera col. dest. (producto de HF)	Fase rica en HF (del decantador)	Fase rica en HFC-1243zf (del decantador)	Segundo destilado	Cola segunda col. dest. (producto de HFC-1243zf)
Corriente N°	100	130	120	190	200	230	220
HF, % en peso	29,7	11,9	100	47,2	2,2	4,3	1 ppm
HFC-1243zf, % en peso	70,3	88,1	1 ppm	52,8	97,8	95,7	100
Temp., °C	30,0	48,0	102	-40,0	-40,0	45,5	49,0
Pres., psia	165	160	160	159	159	160	160
Pres., kPa	1.137	1.103	1.103	1.096	1.096	1.103	1.103

Ejemplo 3 (no forma parte de la invención)

Destilación azeotrópica para la separación de HFC-1243zf de HF usando propano como el agente separador.

El Ejemplo 3 demuestra que se puede separar HF de HFC-1243zf por destilación azeotrópica usando propano como el agente separador. Se usa la misma composición de corriente de alimentación para este ejemplo como para el Ejemplo 1.

Con referencia ahora a la Figura 2, se alimenta una composición que consiste en HF y HFC-1243zf a una primera columna 110 que contiene 8 etapas teóricas por la corriente 100. También se alimenta una composición rica en HF y pobre en propano a la etapa superior de la columna 110 por la corriente 190. Debido a que la cantidad combinada de HF en las corrientes 100 y 190 está en exceso de la necesaria para formar el azeótropo HF/HFC-1243zf, HF de bajo punto de ebullición, se recupera HF como una corriente de producto esencialmente libre tanto de HFC-1243zf como de propano de la cola de la columna 110 por la corriente 120. Una composición próxima al azeótropo HF/HFC-1243zf se recupera como el destilado por la corriente 130. La corriente 130 se condensa por el condensador 140 formando la corriente 150 y se mezcla tanto con la corriente 250 de destilado condensado de una segunda columna de destilación como, cuando se requiera, con propano adicional añadido por la corriente 260. Las corrientes 150, 250 y 260 combinadas se envían al enfriador 160 y después al decantador 180 donde la corriente 170 líquida sub-enfriada se separa en fracciones líquidas rica en HF y rica en propano que se retiran por las corrientes 190 y 200, respectivamente. El HFC-1243zf presente en el decantador se distribuye principalmente en la fracción de fase líquida rica en propano. La corriente 190 se recicla a la primera columna. Para separación adicional la fracción de fase líquida pobre en HF en el decantador se alimenta a la etapa superior de una segunda columna 210 de destilación por la corriente 200. Debido a que la cantidad de HFC-1243zf en la corriente 200 está en exceso de la necesaria para formar los azeótropos, se recupera HFC-1243zf como una corriente de producto esencialmente libre tanto de HF como de propano de la cola de la columna 210 por la corriente 220. Una composición ternaria enriquecida en propano relativa a la corriente 200 sale de la parte superior de la segunda columna como el destilado por la corriente 230. La corriente 230 se condensa por el condensador 240, formando la corriente 250 y se combina con las corrientes 150 y 260 como se describió previamente.

Los resultados en la Tabla 3 se calcularon usando propiedades termodinámicas medidas y calculadas.

TABLA 3

Componente o variable	Alimentación primera col. dest.	Primer destilado	Cola primera col. dest. (producto de HF)	Fase rica en HF (de decantador)	Fase rica en propano (de decantador)	Segundo destilado	Cola segunda col. dest. (producto de HFC-1243zf)
Corriente N°	100	130	120	190	200	230	220
HF, % en peso	29,7	10,84	100	50,1	1,0	1,4	<1 ppm
HFC-1243zf, % en peso	70,3	88,83	1 ppm	48,4	79,1	70,9	100
Propano, % en peso	0	0,33	<1 ppm	1,5	19,9	27,7	1 ppm
Temp., °C	30,0	33,8	88,9	-25,0	-25,0	21,4	36,2
Pres., kPa (psia)	800 (116)	793 (115)	800 (116)	793 (115)	793 (115)	793 (115)	800 (116)

Ejemplo 4 (no forma parte de la invención)

Este ejemplo muestra una manera en la que se puede separar HF de HFC-1243zf y HFC-254fb por destilación azeotrópica usando un agente separador añadido. La composición de la mezcla de alimentación es igual a la que se podría obtener de un reactor de deshidrofluoración que se hace funcionar con conversión parcial, es decir, que contiene cantidades equimolares de HF y HFC-1243zf y cualquier HFC-254fb sin reaccionar.

Con referencia ahora a la Figura 4, se alimenta una corriente que comprende HF, HFC-1243zf, y HFC-254fb a la tercera etapa desde la parte superior de una primera columna 110 de destilación por la corriente 100. Una corriente rica en agente separador también se alimenta a esta columna por la corriente 190. En este ejemplo, se usa propano como el agente separador.

Las columna 110 contiene 19 etapas teóricas y se hace funcionar en condiciones que causen que HF se destile por la cabeza con el agente separador debido a la influencia del azeótropo de HF/propano. Se alimenta suficiente propano a esta primera columna por la corriente 190 de tal modo que HFC-1243zf y HFC-254fb se pueden obtener esencialmente libres de propano y HF como las colas de la columna 110 por la corriente 120. El HFC-1243zf y HFC-254fb en la corriente 120 se pueden separar después opcionalmente entre sí por destilación convencional y el HFC-254fb se recicla opcionalmente de vuelta a un reactor de deshidrofluoración para formar HFC-1243zf. El destilado de la columna 110, retirado por la corriente 130, contiene esencialmente todo el propano y HF en las alimentaciones 100 y 190 de la columna y, opcionalmente, algo de HFC-254fb y HFC-1243zf. Esta primera corriente 130 de destilado se condensa por el condensador 140 para formar la corriente 150, que se mezcla después con la corriente 250 destilada condensada de la segunda columna de destilación y, cuando se requiera, propano de nueva aportación adicional añadido por la corriente 260. Esta corriente combinada es sub-enfriada por el enfriador 160 y enviada por la corriente 170 al decantador 180 donde se separa en fracciones líquidas rica en agente separador y rica en HF separadas que se retiran por las corrientes 190 y 200, respectivamente. La mayoría del HFC-254fb y HFC-1243zf presentes en el reparto del decantador en la fracción de fase rica en propano. La fracción rica en agente separador se alimenta a la primera columna 110 de destilación por la corriente 190. La fracción rica en HF del decantador se alimenta por la corriente 200 a una segunda columna 210 de destilación que contiene 8 etapas teóricas y que se hace funcionar en condiciones de manera que una corriente de cola de HF esencialmente libre de HFC-254fb, HFC-1243zf, y el propano es producido y retirado por la corriente 220. El destilado de la columna 210, retirado por la corriente 230 y que contiene esencialmente todo el HFC-254fb, HFC-1243zf, y propano presente en la corriente 200 más el HF no recuperado en la corriente 220 de producto, tiene una composición que se aproxima al azeótropo HF/HFC-1243zf, y se condensa por el condensador 240 y se retira por la corriente 250. La corriente 250 de destilado condensada se combina tanto con la corriente 150 de destilado condensada de la primera columna como, cuando se requiera, con agente separador de nueva aportación, añadido por la corriente 260, después se enfría y se alimenta al decantador para separación adicional.

Los resultados en la Tabla 4 se obtuvieron por cálculo usando propiedades termodinámicas medidas y calculadas.

TABLA 4

Componente o variable	Alimentación	Cola primera col.	Primer dest.	Fase rica en propano	Fase rica en HF	Cola segunda col.	Segundo dest.
Corriente N°	100	120	130	190	200	220	230
HF, % en peso	5,2	<1 ppm	3,6	0,5	60,8	100	51,9
HFC-254fb, % en peso	70,1	73,9	0,4	0,4	0,2	<1 ppm	0,3
HFC-1243zf, % en peso	24,7	26,1	62,8	64,7	37,4	<1 ppm	45,9
Propano, % en peso	0	<1 ppm	33,2	34,3	1,6	<1 ppm	1,9
Temp., °C	30,0	69,6	18,9	-30,0	-30,0	88,9	72,8
Pres., kPa (psia)	800 (116)	800 (116)	793 (115)	793 (115)	793 (115)	800 (116)	793 (115)

Ejemplo 5 (no forma parte de la invención)

5 Este ejemplo muestra cómo se puede separar un HFC-254eb de una mezcla que comprende HF, HFC-254eb y HFC-1243zf por destilación azeotrópica usando el HFC-1243zf como un agente separador, seguido de separación de HFC-1243zf y HF por destilación azeotrópica usando propano como el agente separador. Una composición de alimentación para este ejemplo es la composición que cabría esperar como producto de un reactor de deshidrofluoración funcionando a aproximadamente una conversión del 50%, que comprende HF y HFC-1243zf (en cantidades equimolares), y cualquier HFC-254eb sin reaccionar a aproximadamente 33 por ciento en moles.

10 Con referencia ahora a la Figura 5, se alimenta una corriente que comprende HF, HFC-1243zf, y HFC-254eb a la 30ª etapa de la parte superior de una primera columna 30 de destilación (que contiene 40 etapas teóricas) por la corriente 10. La columna 30 se hace funcionar en condiciones para aproximarse al HF/HFC-1243zf de bajo punto de ebullición, que se retira de la parte superior de la columna por la corriente 50, se condensa en el condensador 60, y la corriente condensada 70 se divide en reflujo 80 para la columna 30 y el destilado 100, que se alimenta a la columna 110 por la corriente 100. Esta primera columna 30 se puede diseñar y hacer funcionar de tal modo que el
15 destilado casi azeotrópico esté esencialmente libre de HFC-254eb. La cantidad de HFC-1243zf en la corriente de alimentación 10 no es suficiente para formar una mezcla casi azeotrópica con todo el HF en la corriente 10. Sin embargo, al reciclar suficiente HFC-1243zf suplementario de la cola de la segunda columna (110) a la primera columna por la corriente 20, esencialmente todo el HF se puede destilar por la cabeza como el azeótropo HF/HFC-1243zf de tal modo que se obtiene HFC-254eb esencialmente libre de HFC-1243zf y HF como el producto de cola
20 de la columna 30 por la corriente 40. El HFC-254eb se puede después reciclar opcionalmente de vuelta al reactor para producir HFC-1243zf, o se puede además purificar y después reciclar.

Una la corriente rica en propano 190 también se alimenta a la etapa superior de esta segunda columna 110 del decantador 180. La columna de destilación 110 se hace funcionar en condiciones de tal modo que el destilado, retirado por la corriente 130, contiene esencialmente todo el propano y HF en las alimentaciones 100 y 190 de la
25 columna y produce un producto de cola de HFC-1243zf esencialmente libre de HF y propano que se retira por la corriente 120. Parte de la corriente 120 de cola de HFC-1243zf se recicla a la 12ª etapa de la primera columna 30 por la corriente 20, como se describió previamente y el resto se convierte en el producto HFC-1243zf purificado retirado por la corriente 125. La corriente de destilado 130 es condensada por el condensador 140 para formar la corriente 150, que se mezcla después con la corriente 250 de destilado condensada de la segunda columna de
30 destilación y, cuando se requiera, se añade agente separador de propano de nueva aportación por la corriente 260. Esta corriente combinada es enfriada por el enfriador 160 y se envía por la corriente 170 al decantador 180 donde esta se separa en fracciones en fase líquida rica en propano y rica en HF, que se retiran por las corrientes 190 y 200, respectivamente. La mayoría del HFC-1243zf presente en el reparto del decantador en la fracción de fase rica en propano. La fracción rica en propano de decantador se alimenta a la etapa superior de la columna 110 por la corriente 190. La fracción rica en HF de decantador, se alimenta por la corriente 200, a la etapa superior de una
35 tercera columna de destilación 210, que contiene 8 etapas teóricas, y se hace funcionar en condiciones, para producir un producto de cola que consiste en HF esencialmente libre de HFC-1243zf y propano, que se retira por la corriente 220. El destilado de la columna 210, retirado por la corriente 230 y que contiene esencialmente todo el HFC-1243zf y propano presente en la alimentación de la columna (corriente 200) y cualquier HF no recuperado en la
40 corriente 220 de producto, son condensados por el condensador 240, formando la corriente 250. La corriente 250 de destilado se combina con la corriente 150 de destilado condensada de la segunda columna o, cuando se requiera,

ES 2 610 615 T3

con agente separador de propano de nueva aportación, añadido por la corriente 260, después se enfría y se alimenta al decantador por la corriente 170 para posterior separación.

Los resultados en la Tabla 5 se obtuvieron por cálculo usando propiedades termodinámicas medidas y calculadas.

TABLA 5

Componente o variable	Alimentación	Cola primera col.	Dest. primera col.	Cola segunda col.	Segundo dest.	Fase rica en propano de decantador	Fase rica en HF de decantador	Cola tercera col.	Dest. Tercera col.
Corriente N°	10	40	100	120	130	190	200	220	230
HF, % en peso	8,5	<1 ppm	7,7	<1ppm	6,0	0,5	64,1	100	11,3
HFC-254eb, % en peso	50,7	100	<1ppm	<1ppm	<1ppm	<1ppm	<1ppm	<1ppm	<1ppm
HFC-1243zf, % en peso	40,8	30 ppm	92,3	100	70,4	74,5	34,8	1 ppm	86,0
Propano, % en peso	0	0	<1ppm	1 ppm	23,7	25,0	1,1	<1ppm	2,7
Temp., °C	20,0	60,1	21,8	24,8	10,7	-40,0	-40,0	76,7	22,4
Pres., kPa (psia)	653 (94,7)	585 (84,8)	584 (84,7)	585 (84,8)	584 (84,7)	584 (84,7)	585 (84,8)	585 (84,8)	584 (84,7)

- 5 Obsérvese que no se requieren todas las actividades anteriormente descritas en la descripción general o en los ejemplos, que una parte de una actividad específica puede no ser requerida, y que pueden llevarse a cabo una o más actividades adicionales además de las descritas. Asimismo, el orden en el que se enumeran las actividades no es necesariamente el orden en el que se llevan a cabo las mismas.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para separar una mezcla que comprende HF y HFC-1243zf, comprendiendo dicho procedimiento:
 - a. alimentar la composición que comprende HF y HFC-1243zf a una primera columna de destilación;
 - 5 b. retirar una composición azeotrópica o similar a azeótropo que consiste esencialmente en 67,2 a 82,5 por ciento en moles de HFC-1243zf y de 32,8 a 17,5 por ciento en moles de HF, teniendo dicha composición una presión de vapor de 55,2 kPa (8,0 psia) a 5.633 kPa (817 psia) a una temperatura de -40°C a 110°C, como un primer destilado y ya sea i) HF o ii) HFC-1243zf, como una composición de cola de la primera columna;
 - 10 c. condensar el primer destilado para formar dos fases líquidas, siendo i) una fase rica en HF y ii) una fase rica en HFC-1243zf; y
 - d. reciclar una primera fase líquida enriquecida en el mismo compuesto que se retira como cola de la primera columna, siendo dicha primera fase líquida o bien i) fase rica en HF o bien ii) fase rica en HFC-1243zf, de vuelta a la primera columna de destilación.
- 15 2. El procedimiento según la reivindicación 1, que comprende además alimentar una segunda fase líquida no reciclada en la etapa (d), siendo dicha primera fase líquida o bien i) fase rica en HF o bien ii) fase rica en HFC-1243zf, a una segunda columna de destilación, y recuperar el compuesto no recuperado en la etapa (b) como la composición de cola de la primera columna, como la composición de cola de la segunda columna.
- 20 3. Un procedimiento según la reivindicación 1, para separar HFC-1243zf de una mezcla que comprende fluoruro de hidrógeno y dicho HFC-1243zf, en donde dicho HFC-1243zf está presente en una concentración mayor que la concentración de azeótropo para fluoruro de hidrógeno y dicho HFC-1243zf, comprendiendo dicho procedimiento:
 - a. alimentar dicha mezcla que comprende fluoruro de hidrógeno y dicho HFC-1243zf a una primera columna de destilación;
 - 25 b. retirar una composición azeotrópica o similar a azeótropo como se define según la reivindicación 1, como un primer destilado de la primera columna de destilación;
 - c. recuperar HFC-1243zf que contiene menos de 100 ppm de fluoruro de hidrógeno de la cola de la primera columna de destilación;
 - d. condensar la composición azeotrópica para formar dos fases líquidas, siendo i) una fase rica en fluoruro de hidrógeno y ii) una fase rica en HFC-1243zf; y
 - 30 e. reciclar la fase rica en HFC-1243zf a la primera columna de destilación.
4. El procedimiento según la reivindicación 3, que comprende además:
 - a. alimentar la fase rica en fluoruro de hidrógeno a una segunda columna de destilación, y
 - b. recuperar fluoruro de hidrógeno que contiene menos de 100 ppm de HFC-1243zf de la cola de la segunda columna de destilación.
- 35 5. Un procedimiento según la reivindicación 1, para separar fluoruro de hidrógeno de una mezcla que comprende fluoruro de hidrógeno y HFC-1243zf, en donde el fluoruro de hidrógeno está presente en una concentración mayor que la concentración de azeótropo para fluoruro de hidrógeno y dicho HFC-1243zf, comprendiendo dicho procedimiento:
 - a. alimentar dicha mezcla que comprende fluoruro de hidrógeno y HFC-1243zf a una primera columna de destilación;
 - 40 b. retirar una composición azeotrópica o similar a azeótropo como se define según la reivindicación 1, como un destilado de la primera columna de destilación;
 - c. recuperar fluoruro de hidrógeno que contiene menos de 100 ppm de HFC-1243zf de la cola de la primera columna de destilación;
 - 45 d. condensar una composición azeotrópica para formar dos fases líquidas, siendo una fase rica en HFC-1243zf y una fase rica en fluoruro de hidrógeno; y
 - e. reciclar la fase rica en HF a la primera columna de destilación.

6. Un procedimiento para la separación de HFC-1243zf de una mezcla de HFC-1243zf, HF, y al menos uno de HFC-254fb o HFC-254eb, comprendiendo dicho procedimiento:

- 5 a) someter dicha mezcla a una primera etapa de destilación, en donde HFC-1243zf adicional se alimenta de una segunda etapa de destilación, para formar un primer destilado que comprende un azeótropo de HFC-1243zf y HF como se define según la reivindicación 1 y una primera composición de cola que comprende al menos uno de HFC-254fb o HFC-254eb;
- 10 b) alimentar dicho primer destilado a una segunda etapa de destilación para formar un segundo destilado que comprende un azeótropo de HFC-1243zf y HF como se define según la reivindicación 1 y una segunda composición de cola que comprende HFC-1243zf que contiene menos de 100 ppm de HF;
- c) condensar dicho segundo destilado para formar dos fases líquidas, siendo i) una fase rica en HF y ii) una fase rica en HFC-1243zf; y
- d) reciclar la fase rica en HFC-1243zf desde (c) de vuelta a la primera etapa de destilación.

7. El procedimiento según la reivindicación 6, que comprende además alimentar la fase rica en HF a una tercera etapa de destilación para formar un tercer destilado que comprende un azeótropo de HFC-1243zf y HF y una tercera composición de cola que comprende HF que contiene menos de 100 ppm de HFC-1243zf.

15

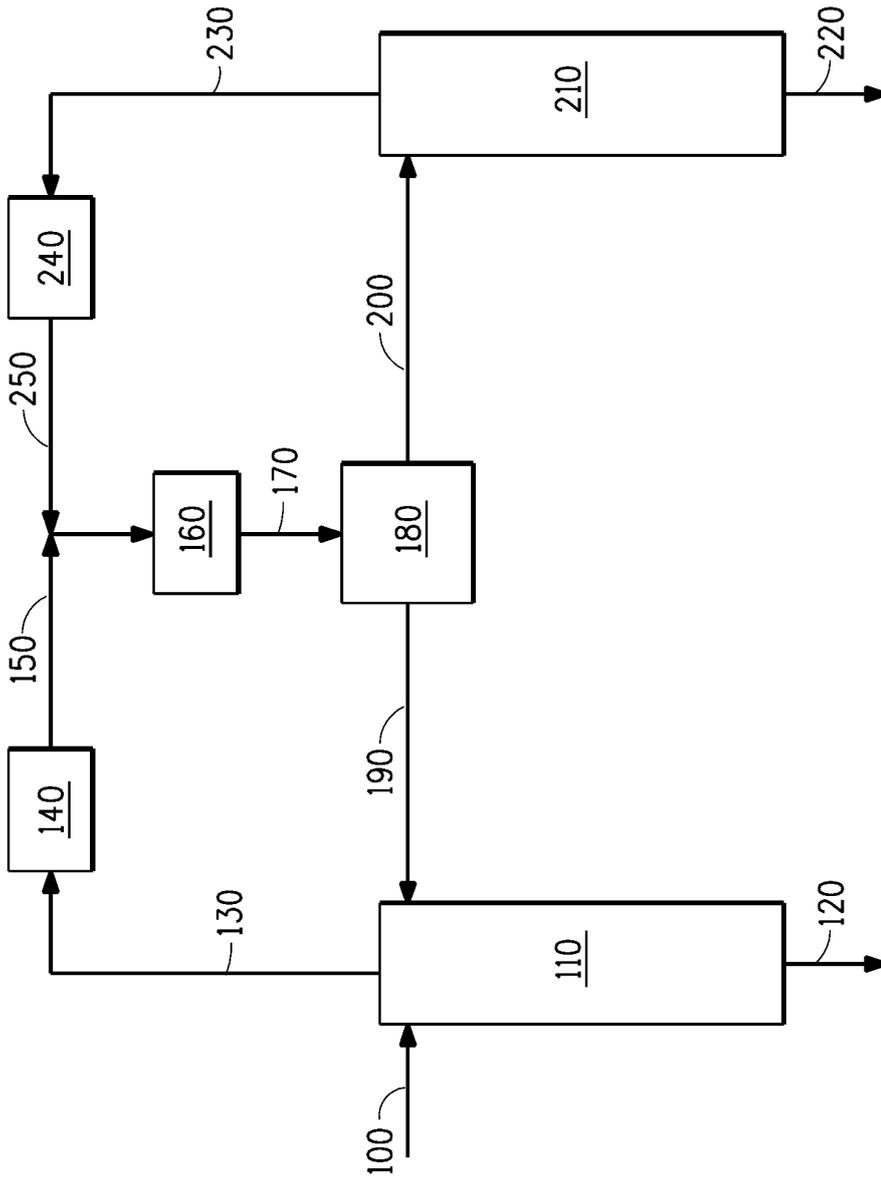


FIG. 1

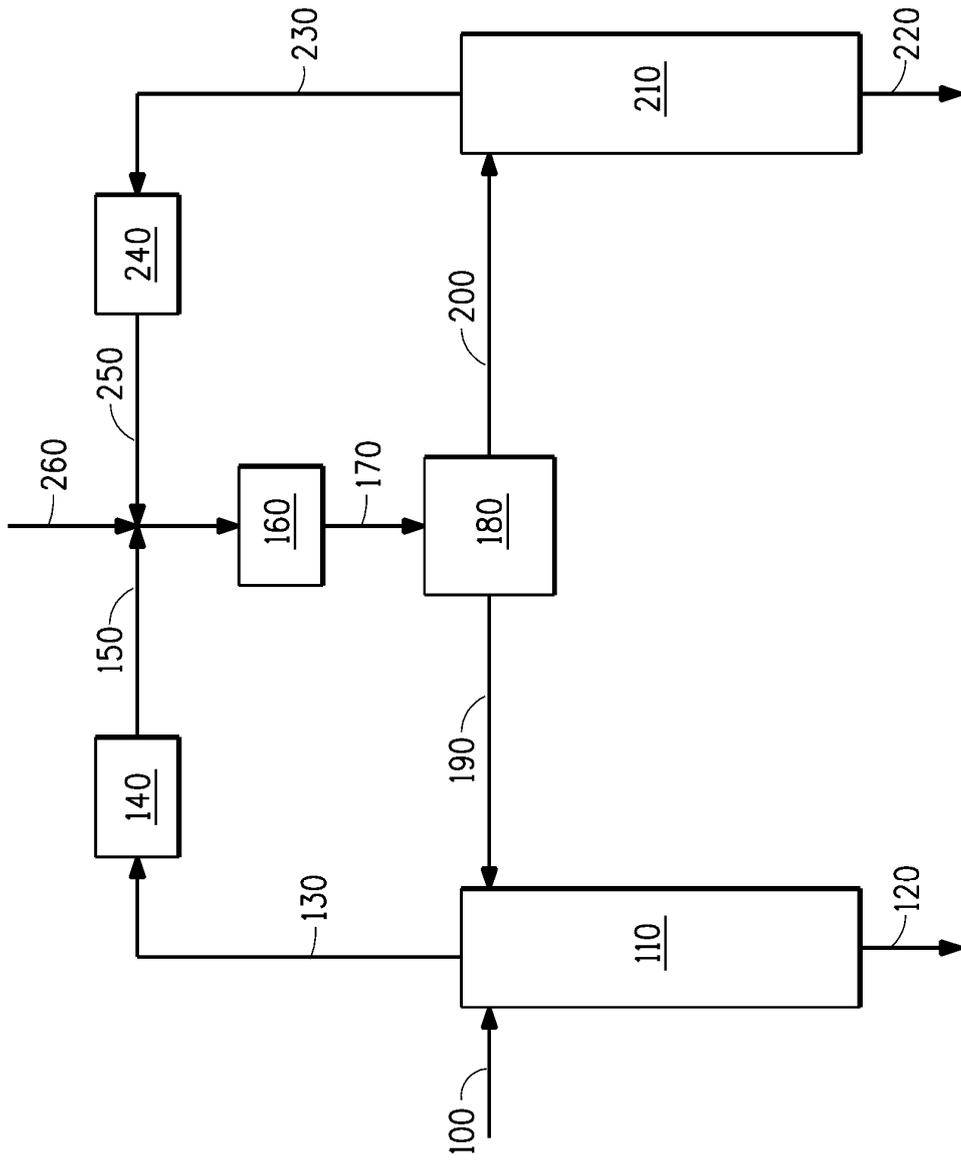


FIG. 2

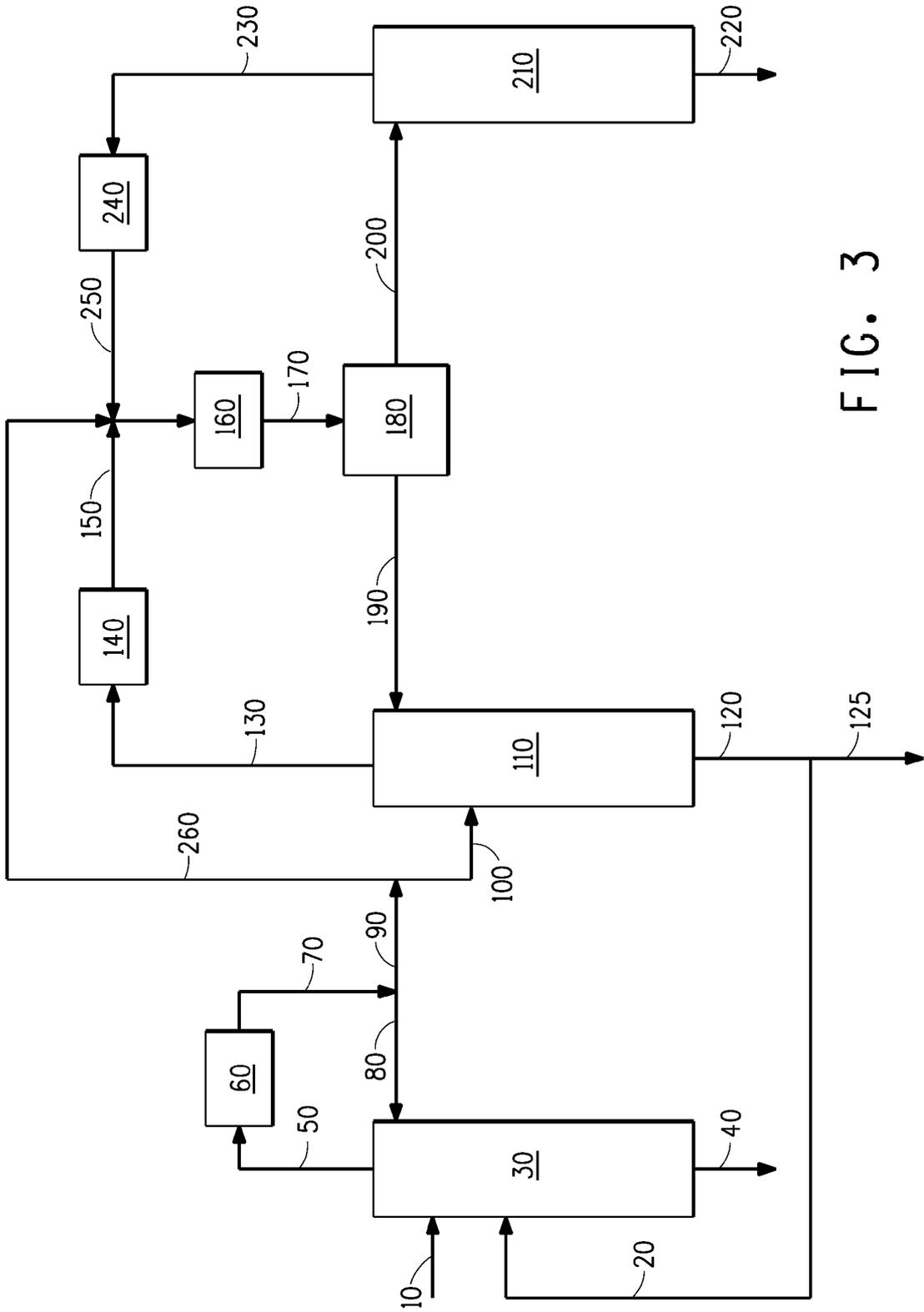


FIG. 3

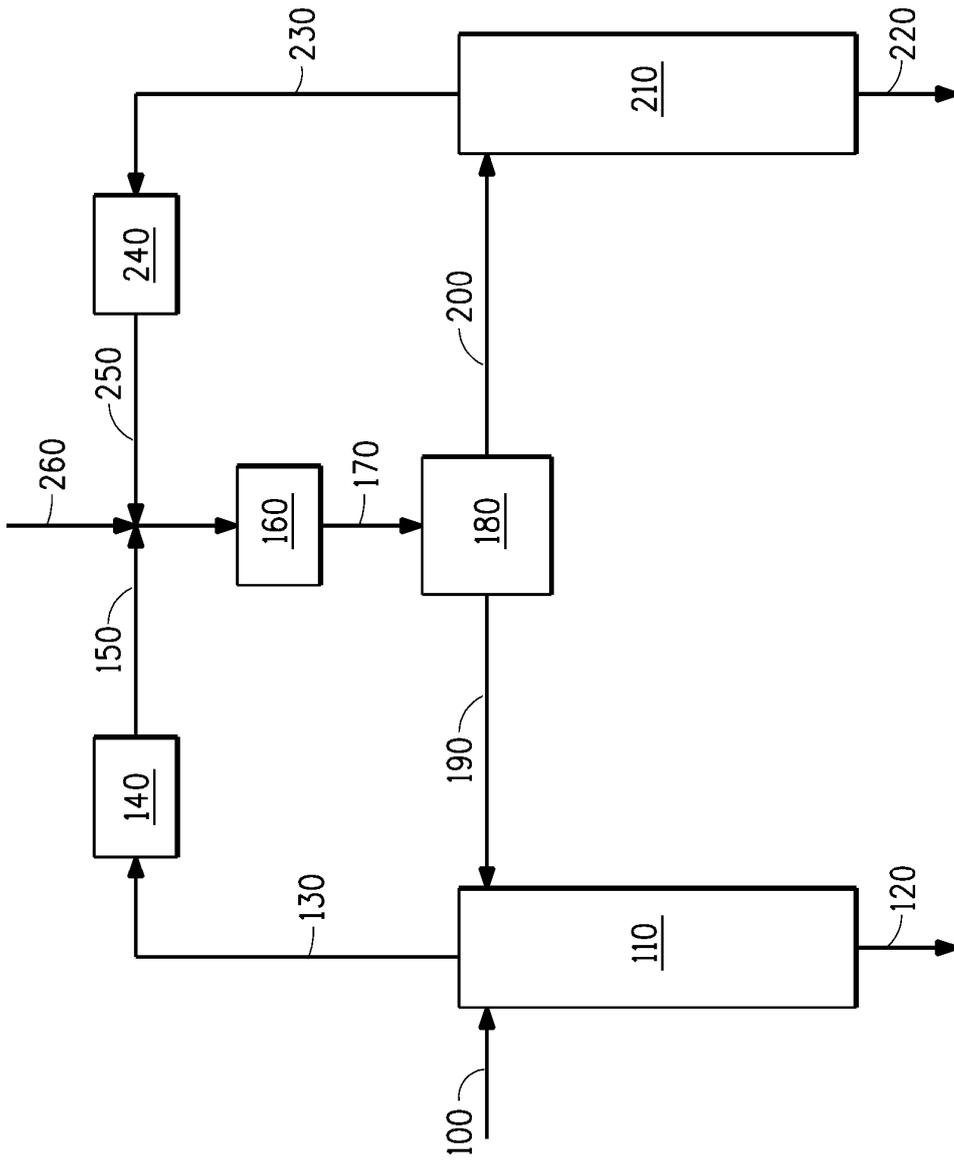


FIG. 4

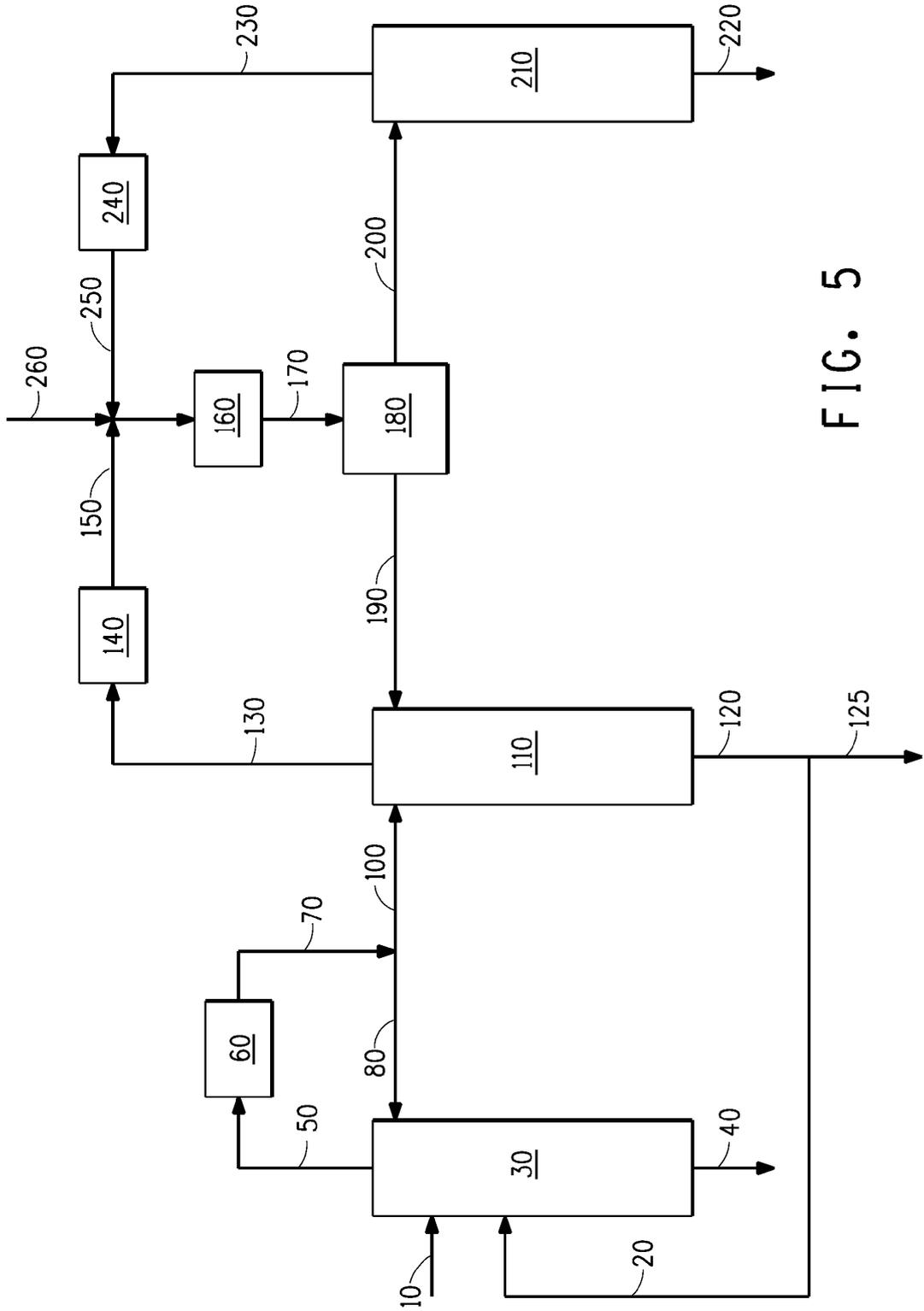


FIG. 5

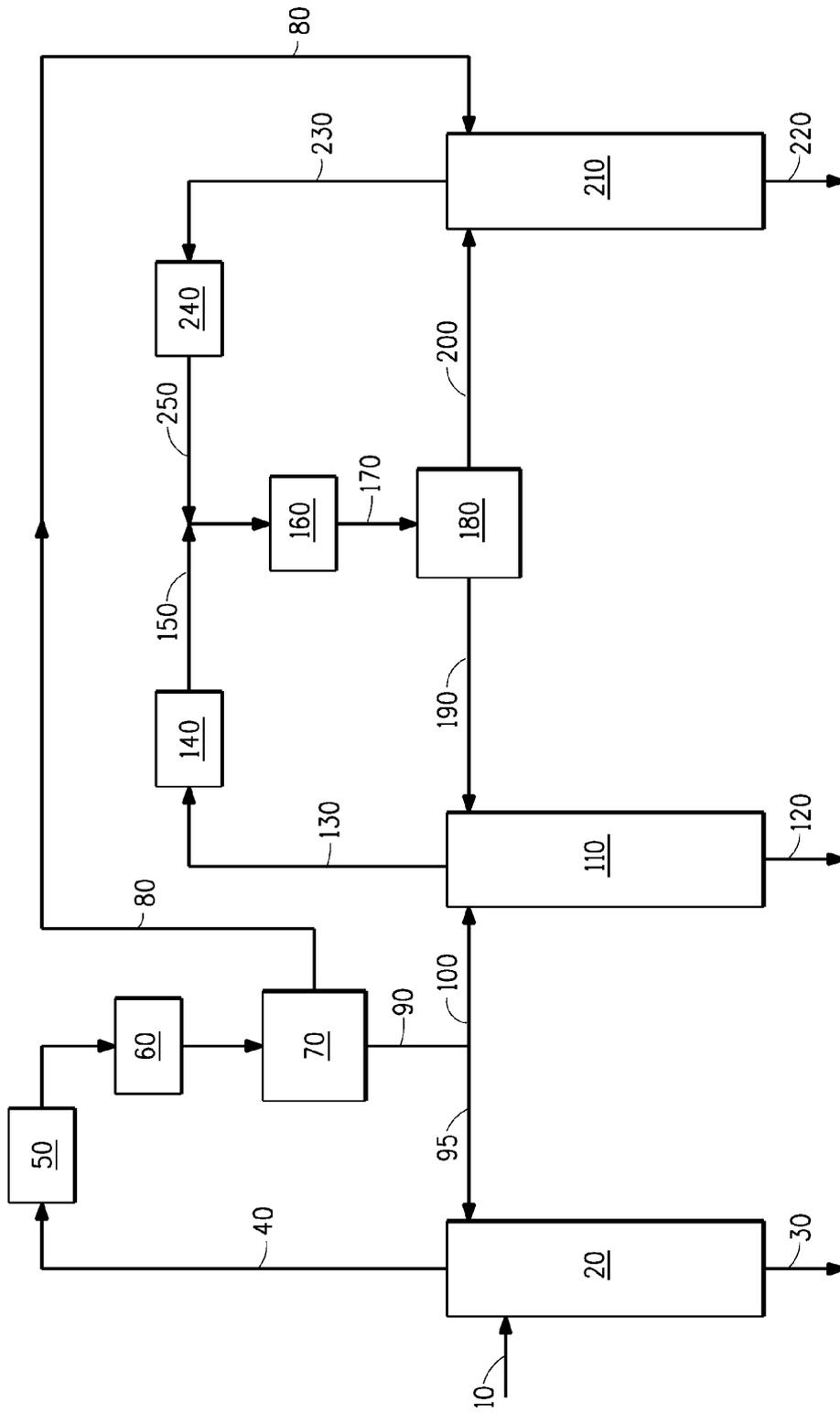


FIG. 6

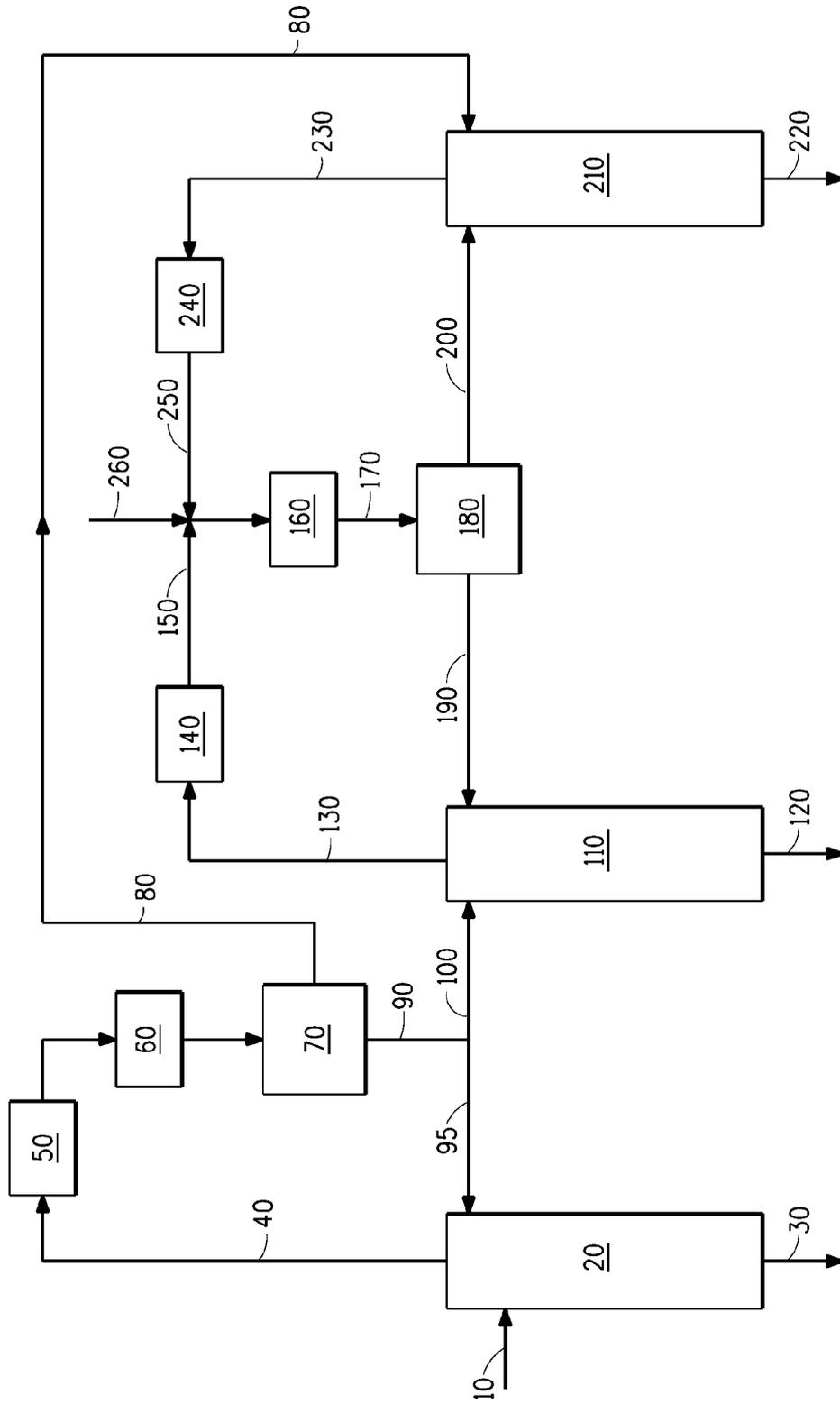


FIG. 7

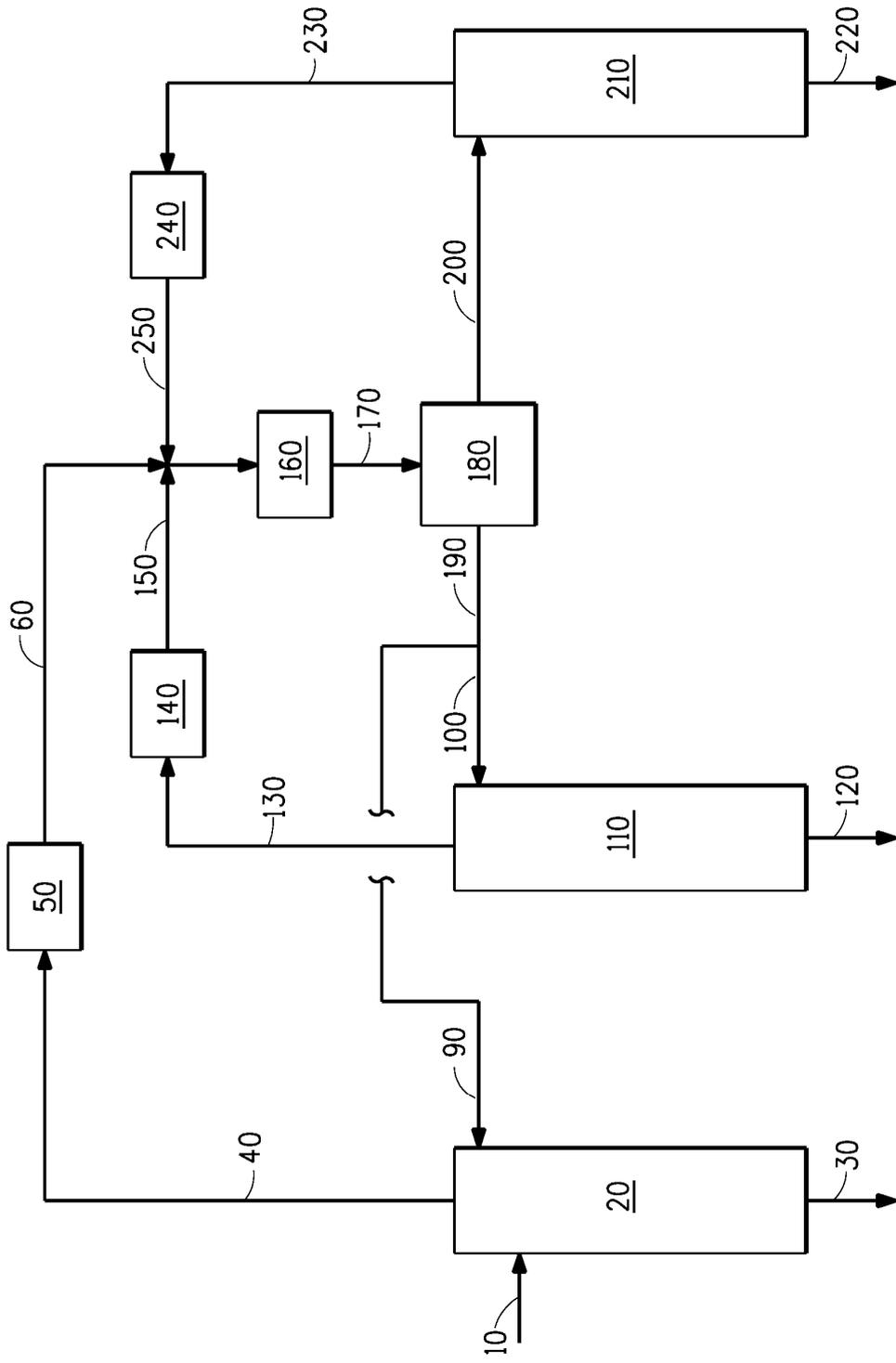


FIG. 8