

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 618 540**

51 Int. Cl.:

C01B 7/19 (2006.01)
C07C 17/15 (2006.01)
C07C 17/38 (2006.01)
C07C 17/383 (2006.01)
C07C 21/18 (2006.01)
C07C 17/25 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.11.2006 PCT/US2006/042668**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **10.05.2007 WO07053689**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.11.2006 E 06827294 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.12.2016 EP 1948580**

54 Título: **Composiciones azeotrópicas que comprenden E-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y fluoruro de hidrógeno, y sus usos**

30 Prioridad:

01.11.2005 US 732397 P

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

21.06.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MILLER, RALPH, NEWTON;
NAPPA, MARIO, JOSEPH;
RAO, VELLIYUR, NOTT, MALLIKARJUNA y
SIEVERT, ALLEN, CAPRON**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 618 540 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 azeotrópicas que comprenden *E*-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y fluoruro de hidrógeno, y sus usos

Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención.

- 5 En la presente memoria se describen composiciones azeotrópicas que comprenden *E*-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y fluoruro de hidrógeno. Las composiciones azeotrópicas son útiles en procedimientos para producir, y en procedimientos para purificar, *E*-1,3,3,3-tetrafluoropropeno.

2. Descripción de la técnica relacionada.

- 10 Los compuestos que contienen cloro, tales como los clorofluorocarbonos (CFC) se consideran nocivos para la capa de ozono de la Tierra. Muchos de los hidrofluorocarbonos (HFC), usados para remplazar los CFC, se ha encontrado que contribuyen al calentamiento global. Por lo tanto, hay una necesidad de identificar nuevos compuestos que no dañen el medio ambiente, pero que posean también las propiedades necesarias para funcionar como refrigerantes, disolventes, agentes limpiadores, agentes de soplado para espumas, propelentes para aerosoles, medios de transferencia de calor, dieléctricos, agentes de extinción de incendios, esterilizantes y fluidos de trabajo en ciclo eléctrico. Las olefinas fluoradas que contienen uno o más hidrógenos en la molécula son consideradas para usar en algunas de las aplicaciones, por ejemplo en refrigeración. Una de tales olefinas fluoradas es el 1,3,3,3-tetrafluoropropeno.

El documento de patente EP-A-1067106 hace referencia a un azeótropo de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno y fluoruro de hidrógeno, pero no da más detalles.

20 **Breve sumario de la invención**

Un aspecto se refiere a una composición azeotrópica o casi azeotrópica que comprende *E*-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (*E*-HFC-1234ze) y fluoruro de hidrógeno.

- 25 Un aspecto adicional se refiere a un procedimiento para la separación de *E*-HFC-1234ze a partir de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa) que comprende: a) formar una mezcla de *E*-HFC-1234ze, HFC-245fa y fluoruro de hidrógeno, y b) someter dicha mezcla a una etapa de destilación que forma una composición de destilado de columna que comprende una composición azeotrópica o casi azeotrópica de fluoruro de hidrógeno y *E*-HFC-1234ze esencialmente exenta de HFC-245fa.

- 30 Un aspecto adicional se refiere a un procedimiento para la separación de *E*-HFC-1234ze a partir de una mezcla que comprende una composición azeotrópica o casi azeotrópica de *E*-HFC-1234ze y fluoruro de hidrógeno, comprendiendo dicho procedimiento: a) someter dicha mezcla a una primera etapa de destilación en la que una composición enriquecida en (i) fluoruro de hidrógeno o (ii) *E*-HFC-1234ze se retira como una primera composición de destilado, con una primera composición de colas enriquecida en el otro de dichos componentes (i) o (ii), y b) someter dicha primera composición de destilado a una segunda etapa de destilación llevada a cabo a una presión diferente a la primera etapa de destilación, en la que el componente enriquecido como primera composición de colas en (a) se retira en una segunda composición de destilado con una segunda composición de colas enriquecida en el mismo componente que estaba enriquecido en la primera composición de destilado.

- 35 Un aspecto adicional se refiere a un procedimiento para la purificación de *E*-HFC-1234ze a partir de una mezcla de *E*-HFC-1234ze, HFC-245fa y fluoruro de hidrógeno, comprendiendo dicho procedimiento: a) someter dicha mezcla a una primera etapa de destilación para formar un primer destilado que comprende una composición azeotrópica o casi azeotrópica que contiene *E*-HFC-1234ze y fluoruro de hidrógeno y una primera cola de destilado que comprende HFC-245fa,

- 40 b) someter dicho primer destilado a una segunda etapa de destilación de la que se retira una composición enriquecida en (i) fluoruro de hidrógeno o (ii) *E*-HFC-1234ze como una segunda composición de destilado, con una segunda composición de colas enriquecida en el otro de dichos componentes (i) o (ii), y

- 45 c) someter dicha segunda composición de destilado a una tercera etapa de destilación que se lleva a cabo a una presión diferente a la de la segunda etapa de destilación, en la que el componente enriquecido en la segunda composición de colas en (b) se retira en una tercera composición de destilado, con una tercera composición de colas enriquecida en el mismo componente que estaba enriquecido en la segunda composición de destilado.

- 50 Un aspecto adicional se refiere a un procedimiento para producir *E*-HFC-1234ze que comprende: a) alimentar con HFC-245fa una zona de reacción para deshidrofluoración para formar una composición de producto de reacción que comprende *E*-HFC-1234ze, HFC-245fa sin reaccionar y fluoruro de hidrógeno, b) someter dicha composición de producto de reacción a una primera etapa de destilación para formar una primera composición de destilado que comprende una composición azeotrópica o casi azeotrópica que contiene *E*-HFC-1234ze y fluoruro de hidrógeno, y una primera composición de colas que comprende HFC-245fa, c) someter dicha primera composición de destilado a

una segunda etapa de destilación de la que se retira una composición enriquecida en (i) fluoruro de hidrógeno o (ii) *E*-HFC-1234ze como una segunda composición de destilado, con una segunda composición de colas enriquecida en el otro de dichos componentes (i) o (ii), y d) someter dicha segunda composición de destilado a una tercera etapa de destilación que se lleva a cabo a una presión diferente a la de la segunda etapa de destilación, en la que el componente enriquecido en la segunda composición de colas en (c) se retira en una tercera composición de destilado con una tercera composición de colas enriquecida en el mismo componente que estaba enriquecido en la segunda composición de destilado.

Descripción breve de los dibujos

La figura 1 es un diagrama de flujo esquemático que ilustra una realización para poner en práctica un procedimiento de destilación azeotrópica de dos columnas.

La figura 2 es un diagrama de flujo esquemático que ilustra una realización para poner en práctica un procedimiento para la producción de *E*-HFC-1234ze.

Descripción detallada de la invención

Un aspecto se refiere a composiciones que contienen 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (*E*-HFC-1234ze, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$). El HFC-1234ze puede existir como uno de dos isómeros configuracionales, *E* o *Z*. El *E*-HFC-1234ze, como se usa en la presente invención, hace referencia a una mezcla de los isómeros, *E*-HFC-1234ze (número de registro CAS 29118-24-9) o *Z*-HFC-1234ze (número de registro CAS 29118-25-0), en la que el isómero predominante es el *E*-HFC-1234ze. El *E*-HFC-1234ze puede prepararse mediante métodos conocidos en la técnica, tales como los descritos en las patentes de EE.UU. n° 5.895.825, 5.986.151, 6.031.141 y 6.548.719, y también mediante métodos descritos en los documentos de patente WO 2004/018093, WO 2004/018095 y JP 1999/140002, EP-A-0974571 y US 2005/0090698.

Como se usa en la presente invención, el isómero predominante significa el isómero que está presente en la composición a una concentración superior a 90 por ciento en peso.

El fluoruro de hidrógeno anhidro (HF) tiene un número de registro CAS 7664-39-3 y está disponible comercialmente.

También es útil en los procedimientos descritos en la presente memoria el 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$, número de registro CAS 431-63-0). El HFC-245fa puede prepararse mediante métodos conocidos en la técnica.

Considerando un procedimiento para la deshidrofluoración de HFC-245fa hasta *E*-HFC-1234ze y HF y el aislamiento de *E*-HFC-1234ze a partir de tal procedimiento, se ha descubierto sorprendentemente que la hidrofluoroolefina *E*-HFC-1234ze forma un azeótropo con HF.

Un aspecto proporciona una composición, que comprende *E*-HFC-1234ze y una cantidad eficaz de fluoruro de hidrógeno (HF) para formar una composición azeotrópica. Por cantidad eficaz se entiende una cantidad, que, cuando se combina con *E*-HFC-1234ze, da como resultado la formación de una mezcla azeotrópica o casi azeotrópica. Como se reconoce en la técnica, una composición azeotrópica o casi azeotrópica es una mezcla de dos o más componentes diferentes que, cuando están en forma líquida bajo una presión dada, hervirá a una temperatura sustancialmente constante, temperatura que puede ser superior o inferior a las temperaturas de ebullición de los componentes individuales, y que proporcionará una composición de vapor esencialmente idéntica a la composición líquida que experimenta la ebullición.

Para el propósito de esta discusión, una composición casi azeotrópica (a la que también se hace referencia comúnmente como una composición "similar a un azeótropo") quiere decir una composición que se comporta como un azeótropo (es decir, tiene características de ebullición constantes o con una tendencia a no fraccionarse tras la ebullición o evaporación). De este modo, la composición del vapor formado durante la ebullición o evaporación es la misma que, o sustancialmente la misma que, la composición líquida original. Por tanto, durante la ebullición o evaporación, la composición líquida, si acaso cambia, cambia sólo hasta un grado mínimo o insignificante. Esto ha de contrastarse con las composiciones no azeotrópicas, en las que durante la ebullición o evaporación, la composición líquida cambia hasta un grado sustancial.

Adicionalmente, las composiciones casi azeotrópicas muestran una presión de punto de rocío y presión de punto de burbujeo con virtualmente ningún diferencial de presión. Es decir, que la diferencia en la presión de punto de rocío y la presión de punto de burbujeo a una temperatura dada será un valor pequeño. Se puede afirmar que las composiciones con una diferencia en la presión de punto de rocío y la presión de punto de burbujeo inferior a o igual a 3 por ciento (basada en la presión de punto de burbujeo) pueden considerarse como casi azeotrópicas.

Por consiguiente, las características esenciales de una composición azeotrópica o casi azeotrópica son que, a una presión dada, el punto de ebullición de la composición líquida es fijo, y que la composición del vapor por encima de la composición que hierve es esencialmente la de la composición líquida que hierve (es decir, no tiene lugar el fraccionamiento de los componentes de la composición líquida). También se reconoce en la técnica que tanto el

punto de ebullición como los porcentajes en peso de cada componente de la composición azeotrópica pueden cambiar cuando la composición líquida azeotrópica o casi azeotrópica se somete a ebullición a diferentes presiones. De este modo, una composición azeotrópica o casi azeotrópica se puede definir en términos de la relación única que existe entre los componentes, o en términos de los intervalos composicionales de los componentes, o en términos de los porcentajes en peso exactos de cada componente de la composición caracterizada por un punto de ebullición fijo a una presión especificada. También se reconoce en la técnica que se pueden calcular diversas composiciones azeotrópicas (incluyendo sus puntos de ebullición a presiones particulares) (véase, por ejemplo, W. Schotte Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. (1980) 19, 432-439). Se puede usar una identificación experimental de composiciones azeotrópicas que implican los mismos componentes para confirmar la exactitud de tales cálculos y/o para modificar los cálculos a las mismas u otras temperaturas y presiones.

Se pueden formar composiciones que comprenden combinaciones azeotrópicas de fluoruro de hidrógeno con *E*-HFC-1234ze. Estas incluyen composiciones que comprenden de aproximadamente 27,3 por ciento en moles a aproximadamente 31,6 por ciento en moles de HF y de aproximadamente 72,7 por ciento en moles a aproximadamente 68,4 por ciento en moles de *E*-HFC-1234ze (que forma un azeótropo que hierve a una temperatura de entre aproximadamente -20°C y aproximadamente 100°C y a una presión de entre aproximadamente 107 kPa (15,5 psi) y aproximadamente 3716 kPa (539 psi).

Adicionalmente, también se pueden formar composiciones casi azeotrópicas que contienen HF y *E*-HFC-1234ze. Tales composiciones casi azeotrópicas comprenden de aproximadamente 62,4 por ciento en moles a aproximadamente 89,4 por ciento en moles de *E*-HFC-1234ze y de aproximadamente 37,6 por ciento en moles a aproximadamente 10,6 por ciento en moles de HF a temperaturas que varían de aproximadamente -20°C a aproximadamente 100°C y a presiones de aproximadamente 19 kPa (2,8 psi) a aproximadamente 3571 kPa (518 psi).

Se pueden formar composiciones que consisten esencialmente en combinaciones azeotrópicas de fluoruro de hidrógeno con *E*-HFC-1234ze. Estas incluyen composiciones que consisten esencialmente en de aproximadamente 27,3 por ciento en moles a aproximadamente 31,6 por ciento en moles de HF y de aproximadamente 72,7 por ciento en moles a aproximadamente 68,4 por ciento en moles de *E*-HFC-1234ze (que forma un azeótropo que hierve a una temperatura de entre aproximadamente -20°C y aproximadamente 100°C y a una presión de entre aproximadamente 107 kPa (15,5 psi) y aproximadamente 3716 kPa (539 psi).

También se pueden formar composiciones casi azeotrópicas que consisten esencialmente en aproximadamente 62,4 por ciento en moles a aproximadamente 89,4 por ciento en moles de *E*-HFC-1234ze y aproximadamente 37,6 por ciento en moles a aproximadamente 10,6 por ciento en moles de HF a temperaturas que varían de aproximadamente -20°C a aproximadamente 100°C y a presiones de aproximadamente 19 kPa (2,8 psi) a aproximadamente 3571 kPa (518 psi).

A presión atmosférica, los puntos de ebullición del ácido fluorhídrico y del *E*-HFC-1234ze son aproximadamente 19,5°C y -19°C, respectivamente. Se encontró que la volatilidad relativa a 483 kPa (70 psi) y 20,0°C del HF y del *E*-HFC-1234ze era casi 1,0 cuando se aproximó a 30,7 por ciento en moles de HF y 69,3 por ciento en moles de *E*-HFC-1234ze. Se encontró que la volatilidad relativa a 1882 kPa (273 psi) y 70°C era casi 1,0 cuando se aproximó a 31,4 por ciento en moles de HF y 68,6 por ciento en moles de *E*-HFC-1234ze. Estos datos indican que el uso de procedimientos de destilación convencionales no dará como resultado la separación de un compuesto sustancialmente puro, debido al bajo valor de la volatilidad relativa de los compuestos.

Para determinar la volatilidad relativa del HF con el *E*-HFC-1234ze, se usó el denominado Método PTx. En este procedimiento, la presión absoluta total en una celda de volumen conocido se determina a una temperatura constante para diversas combinaciones binarias conocidas. El uso del Método PTx se describe en mayor detalle en "Phase Equilibrium in Process Design", Wiley Interscience Publisher, 1970, escrito por Harold R. Null, en las páginas 124 a 126. Se obtuvieron muestras del vapor y del líquido, o vapor, y cada una de las dos fases líquidas en las condiciones donde existen dos fases líquidas, y se analizaron para verificar sus composiciones respectivas.

Estas medidas pueden ser reducidas a composiciones de vapor y líquido en equilibrio en la celda 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 en mayor detalle en "The properties of Gases and Liquids", 4th Edition, 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 limitado por ninguna teoría o explicación, se cree que la ecuación NRTL puede predecir suficientemente si mezclas de HF y *E*-HFC-1234ze se comportan o no de una manera ideal, y puede predecir suficientemente las volatilidades relativas de los componentes en tales mezclas. De este modo, aunque el HF tiene una buena volatilidad relativa comparado con el *E*-HFC-1234ze a bajas concentraciones de *E*-HFC-1234ze, la volatilidad relativa llega a ser casi 1,0 cuando 69,3 por ciento en moles de *E*-HFC-1234ze se aproximó a 20°C. Esto haría imposible separar el *E*-HFC-1234ze del HF por destilación convencional a partir de tal mezcla. Cuando la

volatilidad relativa se aproxima a 1,0, define el sistema como que forma una composición azeotrópica o casi azeotrópica.

Se ha encontrado que se forman azeótropos de HFC-1234ze y HF a diversas temperaturas y presiones. Se pueden formar composiciones azeotrópicas entre 107 kPa (a una temperatura de -20°C) y 3716 kPa (a una temperatura de 100°C), consistiendo dichas composiciones esencialmente en un intervalo de *E*-HFC-1234ze y HF de aproximadamente 27,3 por ciento en moles de HF (y 72,7 por ciento en moles de *E*-HFC-1234ze) a aproximadamente 31,6 por ciento en moles de HF (y 68,4 por ciento en moles de *E*-HFC-1234ze). Se ha encontrado un azeótropo de HF y *E*-HFC-1234ze a 20°C y 483 kPa (70 psi) que consiste esencialmente en aproximadamente 30,7 por ciento en moles de HF y aproximadamente 69,3 por ciento en moles de *E*-HFC-1234ze. También se ha encontrado un azeótropo de HF y *E*-HFC-1234ze a 70°C y 1882 kPa (273 psi) que consiste esencialmente en aproximadamente 31,4 por ciento en moles de HF y aproximadamente 68,6 por ciento en moles de *E*-HFC-1234ze. En base a los hallazgos anteriores, se pueden calcular composiciones azeotrópicas a otras temperaturas y presiones. Se ha calculado que se puede formar una composición azeotrópica de aproximadamente 27,3 por ciento en moles de HF y aproximadamente 72,7 por ciento en moles de *E*-HFC-1234ze a -20°C y 107 kPa (15,5 psi), se puede formar una composición azeotrópica de aproximadamente 31,6 por ciento en moles de HF y aproximadamente 68,4 por ciento en moles de *E*-HFC-1234ze a 60°C y 1482 kPa (215 psi), y puede formarse una composición azeotrópica de aproximadamente 29,4 por ciento en moles de HF y aproximadamente 70,6 por ciento en moles de *E*-HFC-1234ze a 100° C y 3716 kPa (539 psi). Por consiguiente, un aspecto proporciona una composición azeotrópica que consiste esencialmente en de aproximadamente 27,3 por ciento en moles a aproximadamente 31,6 por ciento en moles de HF y de aproximadamente 72,7 por ciento en moles a aproximadamente 68,4 por ciento en moles de *E*-HFC-1234ze, teniendo dicha composición un punto de ebullición de aproximadamente -20°C a aproximadamente 100°C a de 107 kPa (15,5 psi) a aproximadamente 3716 kPa (539 psi).

También se ha encontrado que se pueden formar composiciones azeotrópicas o casi azeotrópicas entre aproximadamente 20 kPa (2,9 psi) y aproximadamente 3571 kPa (518 psi) a temperaturas que varían de aproximadamente -20°C a aproximadamente 100°C, consistiendo esencialmente dichas composiciones en de aproximadamente 62,4 por ciento en moles a aproximadamente 89,4 por ciento en moles de *E*-HFC-1234ze y aproximadamente 37,6 por ciento en moles a aproximadamente 10,6 por ciento en moles de HF.

Las composiciones azeotrópicas o casi azeotrópicas de HF/*E*-HFC-1234ze son útiles en procedimientos para producir *E*-HFC-1234ze y en procedimientos para purificar *E*-HFC-1234ze. De hecho, las composiciones azeotrópicas o casi azeotrópicas de HF/*E*-HFC-1234ze pueden ser útiles en cualquier procedimiento que cree una composición que contenga *E*-HFC-1234ze y HF.

Se puede llevar a cabo una destilación azeotrópica para separar *E*-HFC-1234ze de HFC-245fa, que es el material de partida para la producción de *E*-HFC-1234ze, por deshidrofluoración en fase de vapor. Luego se puede llevar a cabo una destilación azeotrópica de dos columnas para separar el HF co-producido del producto deseado, *E*-HFC-1234ze. Y se puede llevar a cabo otra destilación azeotrópica de dos columnas para separar HF de HFC-245fa. El HF puede ser retirado de los componentes hidrocarbonados halogenados de la mezcla de productos usando, por ejemplo, técnicas habituales de purificación en disolución acuosa. Sin embargo, la producción de cantidades sustanciales de descarga de purificación puede crear problemas de eliminación de los residuos acuosos. De este modo, sigue habiendo una necesidad de procedimientos que utilicen el HF de tales mezclas de productos.

Aunque la mezcla inicial tratada de acuerdo con los procedimientos descritos en la presente memoria se puede obtener de diversas fuentes, que incluyen la adición de *E*-HFC-1234ze a composiciones que contienen HF, un uso ventajoso de los presentes procedimientos reside en tratar las mezclas efluentes de la preparación de *E*-HFC-1234ze.

El *E*-HFC-1234ze se puede preparar por la deshidrofluoración en fase de vapor de HFC-245fa, como en los documentos de patente WO 2004/018093 y WO 20041018095.

Otro aspecto proporciona un procedimiento para la separación de *E*-HFC-1234ze de HFC-245fa, que comprende: a) formar una mezcla de *E*-HFC-1234ze, HFC-245fa y fluoruro de hidrógeno, y b) someter dicha mezcla a una etapa de destilación que forma una composición de destilado de columna que comprende una composición azeotrópica o casi azeotrópica de HF y *E*-HFC-1234ze esencialmente exenta de HFC-245fa.

Como se describe en la presente memoria, "esencialmente exenta de HFC-245fa" significa que la composición contiene menos de aproximadamente 100 ppm (base molar), preferiblemente menos de aproximadamente 10 ppm, y lo más preferiblemente menos de aproximadamente 1 ppm, de HFC-245fa.

Esta destilación azeotrópica aprovecha la ventaja de la composición azeotrópica de bajo punto de ebullición formada por *E*-HFC-1234ze y HF. La composición azeotrópica hierve a una temperatura inferior al punto de ebullición de cada componente puro e inferior al punto de ebullición de HFC-245fa también.

Como se expuso anteriormente, la mezcla de *E*-HFC-1234ze, HFC-245fa y HF se puede formar por cualquier medio práctico. De manera general, el presente procedimiento es particularmente útil para la separación de *E*-HFC-1234ze de la mezcla de reacción producida por la deshidrofluoración de HFC-245fa. El HF es un co-producto formado en

esta reacción de deshidrofluoración. Luego, la mezcla de reacción producida puede ser tratada por el presente procedimiento para retirar el HFC-245fa. El *E*-HFC-1234ze se saca por la cabeza como el destilado de la columna de destilación, como una composición azeotrópica o casi azeotrópica de *E*-HFC-1234ze con HF. El HFC-245fa puede ser extraído de la parte inferior de la columna como composición de colas, y puede contener alguna cantidad de HF también. La cantidad de HF en el HFC-245fa de la parte inferior de la columna de destilación puede variar de aproximadamente 38 por ciento en moles a menos de 1 parte por millón (ppm, base molar) dependiendo de la manera en que se realiza la reacción de deshidrofluoración. De hecho, si la reacción de deshidrofluoración se realiza de una manera que proporciona 50 por ciento de conversión del HFC-245fa y la mezcla de reacción que sale de la zona de reacción es alimentada directamente a la etapa de destilación, el HFC-245fa que sale de la cola del procedimiento de destilación contendrá aproximadamente 37 por ciento en moles de HF.

En una realización, hacer funcionar la presente destilación azeotrópica implica proporcionar un exceso de *E*-HFC-1234ze a la columna de destilación. Si se alimenta la cantidad apropiada de *E*-HFC-1234ze a la columna, entonces todo el HF puede ser extraído por la cabeza como una composición azeotrópica que contiene *E*-HFC-1234ze y HF. De este modo, el HFC-245fa retirado de las colas de la columna estará esencialmente exento de HF.

Como se describe en la presente memoria, "esencialmente exenta de HF" significa que la composición contiene menos de aproximadamente 100 ppm (base molar), preferiblemente menos de aproximadamente 10 ppm y lo más preferiblemente menos de aproximadamente 1 ppm, de HF.

En la etapa de destilación, el destilado que sale de la cabeza de la columna de destilación, que comprende HF y *E*-HFC-1234ze, puede ser condensado usando, por ejemplo, condensadores de reflujo convencionales. Al menos una porción de esta corriente condensada puede ser devuelta a la parte superior de la columna como reflujo. La relación entre el material condensado, que es devuelto a la parte superior de la columna de destilación como reflujo, y el material retirado como destilado se denomina comúnmente relación de reflujo. Las condiciones específicas que se pueden usar para poner en práctica la etapa de destilación dependen de varios parámetros, tales como el diámetro de la columna de destilación, los puntos de alimentación y el número de etapas de separación en la columna, entre otros. La presión de funcionamiento de la columna de destilación puede variar de aproximadamente una presión de 69 kPa (10 psi) a aproximadamente 1380 kPa (200 psi), normalmente, de aproximadamente 138 kPa (20 psi) a aproximadamente 345 kPa (50 psi). La columna de destilación funciona típicamente a una presión de aproximadamente 172 kPa (25 psi), con una temperatura de las colas de aproximadamente 30°C y una temperatura de la parte superior de aproximadamente -7°C. Normalmente, aumentar la relación de reflujo da como resultado un aumento de la pureza de la corriente del destilado, pero generalmente la relación de reflujo varía entre 0,5/1 y 100/1. 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 está saliendo de la parte superior de la columna, o es la temperatura requerida para conseguir la relación de reflujo deseada por condensación parcial.

La composición del destilado de la columna que comprende una composición azeotrópica o casi azeotrópica de HF y *E*-HFC-1234ze, esencialmente exenta de HFC-245fa, debe ser tratada para retirar el HF y proporcionar *E*-HFC-1234ze puro como producto. Esto se puede llevar a cabo, por ejemplo, por neutralización o mediante un segundo procedimiento de destilación, como se describe en la presente memoria.

Un aspecto adicional proporciona un procedimiento para la separación de *E*-HFC-1234ze a partir de una mezcla que comprende una composición azeotrópica o casi azeotrópica de *E*-HFC-1234ze y HF, comprendiendo dicho procedimiento: a) someter dicha mezcla a una primera etapa de destilación en la que una composición enriquecida en (i) fluoruro de hidrógeno o (ii) *E*-HFC-1234ze es retirada como una primera composición de destilado, con una primera composición de colas que está enriquecida en el otro de dichos componentes (i) o (ii), y b) someter dicha primera composición de destilado a una segunda etapa de destilación realizada a una presión diferente a la de la primera etapa de destilación, en la que el componente enriquecido como primera composición de colas en (a) es retirado como una segunda composición de destilado, con una segunda composición de colas enriquecida en el mismo componente que estaba enriquecido en la primera composición de destilado.

El procedimiento descrito anteriormente aprovecha la ventaja del cambio en la composición azeotrópica a presiones diferentes para efectuar la separación de *E*-HFC-1234ze y HF. La primera etapa de destilación se puede llevar a cabo a alta presión respecto a la segunda etapa de destilación. A presiones más altas, el azeótropo de HF/*E*-HFC-1234ze contiene menos *E*-HFC-1234ze. De este modo, esta etapa de destilación a alta presión produce un exceso de *E*-HFC-1234ze, que, hirviendo a una temperatura más alta que el azeótropo, saldrá de la columna como colas, como *E*-HFC-1234ze puro. Luego, el primer destilado de la columna es alimentado a una segunda etapa de destilación que funciona a una presión más baja. A la presión más baja, el azeótropo de HF/*E*-HFC-1234ze se desplaza a menores concentraciones de HF. Por lo tanto, en esta segunda etapa de destilación, existe un exceso de HF. El exceso de HF, que tiene un punto de ebullición más alto que el azeótropo, sale de la segunda columna de destilación como composición de colas.

La reacción de deshidrofluoración endotérmica de HFC-245fa para producir *E*-HFC-1234ze se puede llevar a cabo, por ejemplo, en un reactor tubular con catalizador en los tubos y con un medio de calentamiento en la pared de la carcasa del reactor. Alternativamente, se puede usar un portador de calor para permitir una operación adiabática. Se puede reciclar HFC-245fa puro o *E*-HFC-1234ze puro, siendo ambos producidos mediante los procedimientos de

destilación descritos en la presente memoria, de vuelta al reactor para servir como portador de calor. El HFC-245fa sería un portador de calor preferido, ya que la introducción de *E*-HFC-1234ze en el reactor de deshidrofluoración dará como resultado una reducción en la conversión de paso único de HFC-245fa.

5 Tanto en la primera como en la segunda etapa de la destilación, el destilado que sale de la cabeza de la columna de destilación, que comprende HF y *E*-HFC-1234ze, puede ser condensado usando, por ejemplo, condensadores de reflujo convencionales. Al menos una porción de esta corriente condensada puede ser devuelta a la parte superior de la columna como reflujo. La relación entre el material condensado, que es devuelto a la parte superior de la columna de destilación como reflujo, y el material retirado como destilado se denomina comúnmente relación de reflujo. Las condiciones específicas que se pueden usar para poner en práctica la etapa de destilación dependen de
10 varios parámetros, tales como el diámetro de la columna de destilación, los puntos de alimentación y el número de etapas de separación en la columna, entre otros. La presión de funcionamiento de la primera columna de destilación puede variar de aproximadamente una presión de 345 kPa (50 psi) a aproximadamente 1550 kPa (225 psi), normalmente de aproximadamente 345 kPa (50 psi) a aproximadamente 690 kPa (100 psi). La primera columna de destilación se hace funcionar típicamente a una presión de aproximadamente 483 kPa (70 psi) con una temperatura de colas de aproximadamente 76°C y una temperatura de la parte superior de aproximadamente 69°C. Normalmente, aumentar la relación de reflujo da como resultado un aumento de la pureza de la corriente del destilado, pero generalmente la relación de reflujo varía entre 0,1/1 y 100/1. 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 está saliendo de la parte superior de la columna, o es la temperatura
20 requerida para conseguir la relación de reflujo deseada por condensación parcial.

La presión de funcionamiento de la segunda columna de destilación puede variar de una presión de aproximadamente 34 kPa (5 psi) a aproximadamente 345 kPa (50 psi), normalmente de aproximadamente 34 kPa (5 psi) a aproximadamente 138 kPa (20 psi). La segunda columna de destilación se hace funcionar típicamente a una presión de aproximadamente 117 kPa (17 psi) con una temperatura de colas de aproximadamente 26°C y una temperatura de la parte superior de aproximadamente -18°C. Normalmente, aumentar la relación de reflujo da como resultado un aumento de la pureza de la corriente del destilado, pero generalmente la relación de reflujo varía entre 0,1/1 y 50/1. 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 está saliendo de la parte superior de la columna, o es la temperatura requerida para conseguir la relación de reflujo deseada por condensación parcial.
25
30

La figura 1 es ilustrativa de una realización para poner en práctica el presente procedimiento de destilación de dos columnas para la separación de *E*-HFC-1234ze y HF. Haciendo referencia a la figura 1, una mezcla de alimentación derivada de una destilación azeotrópica anterior que comprende HF y *E*-HFC-1234ze, en donde la relación molar de HF:*E*-HFC-1234ze es aproximadamente 0,48:1 (o más baja), se hace pasar a través de la tubería (540) a una columna (510) de destilación de etapas múltiples, que funciona a una temperatura de aproximadamente 68°C y una presión de aproximadamente 1827 kPa (265 psi). Las colas de la columna (510) de destilación, que contienen *E*-HFC-1234ze esencialmente puro a una temperatura de aproximadamente 76°C y una presión de aproximadamente 1841 kPa (267 psi), son retiradas de la parte inferior de la columna (510) a través de la tubería (566). El destilado de la columna (610), que contiene el azeótropo de HF/*E*-HFC-1234ze (la relación molar HF:*E*-HFC-1234ze es aproximadamente 0,45:1) a una temperatura de aproximadamente 69°C y una presión de aproximadamente 1827 kPa (265 psi), es retirado de la parte superior de la columna (510) y enviado a través de la tubería (570) a una columna (520) de destilación de etapas múltiples. El destilado de la columna (520), que contiene el azeótropo de HF/*E*-HFC-1234ze (la relación molar es aproximadamente 0,39:1) a una temperatura de aproximadamente -18°C y a una presión de aproximadamente 117 kPa (17 psi), es retirado de la columna (520) a través de la tubería (585) y es reciclado de vuelta a la columna (510). Las colas de la columna (520), que contienen HF esencialmente puro a una temperatura de aproximadamente 26°C y una presión de aproximadamente 131 kPa (19 psi), son retiradas a través de la tubería (586).
35
40
45

La patente de EE.UU. n° 6.755.942 describe composiciones azeotrópicas o casi azeotrópicas que consisten esencialmente en HFC-245fa y HF que varían de aproximadamente 16 por ciento en moles a aproximadamente 56 por ciento en moles de HFC-245fa y de aproximadamente 84 por ciento en moles a aproximadamente 44 por ciento en moles de HF. La existencia de este azeótropo permite la separación de HFC-245fa de HF, que ha de lograrse de una manera similar a la separación de *E*-HFC-1234ze de HF, siendo ésta una destilación azeotrópica de dos columnas. Tal destilación azeotrópica de dos columnas también se describe en la patente de EE.UU. n° 6.755.942.
50

Un aspecto adicional proporciona un procedimiento para la purificación de *E*-HFC-1234ze a partir de una mezcla de *E*-HFC-1234ze, HFC-245fa y HF, comprendiendo dicho procedimiento: a) someter dicha mezcla a una primera etapa de destilación para formar un primer destilado que comprende una composición azeotrópica o casi azeotrópica que contiene *E*-HFC-1234ze y HF y una primera cola que comprende HFC-43-10mea, b) someter dicho primer destilado a una segunda etapa de destilación a partir de la cual una composición enriquecida en (i) fluoruro de hidrógeno o (ii) *E*-HFC-1234ze es retirada como una segunda composición de destilado, con una segunda composición de colas que está enriquecida en el otro de dichos componentes (i) o (ii), y c) someter dicha segunda composición de destilado a una tercera etapa de destilación realizada a una presión diferente a la de la segunda etapa de destilación, en la que el componente enriquecido en la segunda composición de colas en (b) es retirado en una
55
60

tercera composición de destilado, con una tercera composición de colas enriquecida en el mismo componente que estaba enriquecido en la segunda composición de destilado.

Un aspecto adicional proporciona un procedimiento para producir *E*-HFC-1234ze que comprende: a) alimentar HFC-245fa a una zona de reacción para deshidrofluoración, para formar una composición de producto de reacción que comprende *E*-HFC-1234ze, HFC-245fa sin reaccionar y fluoruro de hidrógeno, b) someter dicha composición de producto de reacción a una primera etapa de destilación para formar una primera composición de destilado que comprende una composición azeotrópica o casi azeotrópica que contiene *E*-HFC-1234ze y HF y una primera composición de colas que comprende HFC-245fa, c) someter dicha primera composición de destilado a una segunda etapa de destilación a partir de la cual una composición enriquecida en (i) fluoruro de hidrógeno o (ii) *E*-HFC-1234ze es retirada como una segunda composición de destilado, con una segunda composición de colas que está enriquecida en el otro de dichos componentes (i) o (ii), y d) someter dicha segunda composición de destilado a una tercera etapa de destilación realizada a una presión diferente a la de la segunda etapa de destilación, en la que el componente enriquecido en la segunda composición de colas en (c) es retirado como una tercera composición de destilado, con una tercera composición de colas enriquecida en el mismo componente que estaba enriquecido en la segunda composición de destilado. Opcionalmente, el procedimiento puede comprender además reciclar al menos alguna porción de dicha primera composición de colas a dicha zona de reacción. Opcionalmente, el procedimiento puede comprender además reciclar al menos alguna porción de dicha segunda composición de colas o dicha tercera composición de colas a dicha zona de reacción. Opcionalmente, el procedimiento puede comprender además reciclar al menos alguna porción de dicha segunda composición de colas o dicha tercera composición de colas a dicha primera etapa de destilación. Opcionalmente, el procedimiento puede comprender además recuperar al menos alguna porción de dicha segunda composición de colas o dicha tercera composición de colas como *E*-HFC-1234ze esencialmente exento de HFC-245fa y HF.

Como se describe en la presente memoria, "esencialmente exenta de HFC-245fa y HF" significa que la composición contiene menos de aproximadamente 100 ppm (base molar), preferiblemente menos de aproximadamente 10 ppm, y lo más preferiblemente menos de aproximadamente 1 ppm, de cada uno de HFC-245fa y HF.

La zona de reacción para la deshidrofluoración puede comprender un reactor de flujo que contiene preferiblemente un lecho fijo de catalizador de deshidrofluoración. Los equipos procedimentales para todos los procedimientos descritos en la presente memoria y las líneas de alimentación y efluentes asociadas y las unidades asociadas pueden construirse con materiales resistentes al ácido fluorhídrico. Materiales de construcción típicos, bien conocidos en la técnica, incluyen aceros inoxidable, en particular del tipo austenítico, y las bien conocidas aleaciones de alto níquel tales como aleaciones de níquel-cobre Monel®, aleaciones con base de níquel Hastelloy® y aleaciones de níquel-cromo Inconel®.

La figura 2 es ilustrativa de una realización para poner en práctica el presente procedimiento para la producción de *E*-HFC-1234ze. Se alimenta HFC-245fa a través de la tubería (360) al reactor (320). La mezcla efluente del reactor, que comprende HF, HFC-245fa y *E*-HFC-1234ze, sale del reactor a través de la tubería (450) y es alimentada a una columna (410) de destilación de etapas múltiples. Las colas de la columna (410) de destilación, que contienen HFC-245fa esencialmente puro, son retiradas de la parte inferior de la columna (410) a través de la tubería (466) y pueden ser recicladas de vuelta al reactor. El destilado de la columna (410), que contiene el azeótropo de HF/*E*-HFC-1234ze, es retirado de la parte superior de la columna (410) y es enviado a través de la tubería (540) a una segunda columna (510) de destilación de etapas múltiples. Las colas de la columna (510), que son *E*-HFC-1234ze esencialmente puro, son retiradas de la columna (510) a través de la tubería (566) y pueden ser recicladas de vuelta al reactor (320) como portador de calor. El destilado de la columna (510), que contiene el azeótropo de HF/*E*-HFC-1234ze, es alimentado a través de la tubería (570) a una tercera columna (520) de destilación de etapas múltiples. El destilado de la columna (520), que comprende HF/*E*-HFC-1234ze, es retirado a través de la tubería (585) y puede ser reciclado a la segunda columna de destilación (510). La composición de colas de la columna (520) es HF esencialmente puro y es retirada de la columna (520) a través de la tubería (586). El producto HF esencialmente puro de este procedimiento se puede usar de cualquier manera apropiada, tal como alimentación para un reactor de fluoración para la producción de un compuesto fluorquímico, o puede ser neutralizado para su desecho.

Aunque no se ilustra en las figuras, se entiende que se pueden usar ciertas piezas de equipo de proceso en los procedimientos descritos en la presente memoria, para optimización. Por ejemplo, se pueden usar bombas, calentadores o refrigeradores cuando sea apropiado. Como ejemplo, es deseable tener la alimentación a una columna de destilación a la misma temperatura que el punto en la columna que es alimentado. Por lo tanto, puede ser necesario un calentamiento o enfriamiento de la corriente del procedimiento para igualar la temperatura.

Ejemplos

Ejemplo 1

Estudios de fases de mezclas de HF y *E*-HFC-1234ze

- 5 Se llevó a cabo un estudio de fases para una composición que consiste esencialmente en *E*-HFC-1234ze y HF, en el que se varió la composición y las presiones de vapor se determinaron tanto a 20° C como a 70°C. Basándose en los datos de los estudios de fases, se han calculado composiciones azeotrópicas a otras temperaturas y presiones.

La tabla 1 proporciona una recopilación de composiciones experimentales y calculadas para HF y *E*-HFC-1234ze a temperaturas y presiones especificadas.

Tabla 1

Temperatura, °C	Presión, kPa (psi)	% en moles de HF	% en moles de <i>E</i> -HFC-1234ze
-20	107 (15,5)	27,3	72,7
0	242 (35,6)	29,7	70,3
20	485 (70,4)	30,7	69,3
40	878 (127)	31,5	68,5
60	1482 (215)	31,6	68,4
65	1669 (242)	31,5	68,5
70	1881 (273)	31,4	68,6
75	2117 (307)	31,2	68,8
80	2376 (345)	31,0	69,0
85	2661 (386)	30,7	69,3
90	2972 (431)	30,4	69,6
95	3323 (482)	30,0	70,0
100	3715 (539)	29,5	70,5

10 Ejemplo 2

Presiones de vapor de punto de rocío y punto de burbujeo

- 15 Las presiones de vapor de punto de rocío y punto de burbujeo para las composiciones descritas en la presente memoria se calcularon a partir de propiedades termodinámicas medidas y calculadas. El intervalo de casi azeótropo está indicado mediante la concentración mínima y máxima de *E*-HFC-1234ze (porcentaje en moles, % mol) para las cuales la diferencia en presiones de punto de rocío y punto de burbujeo es inferior o igual al 3% (basado en la presión del punto de burbujeo). Los resultados se resumen en la tabla 2.

Tabla 2

Temperatura, °C	Composición azeotrópica, % mol de <i>E</i> -HFC-1234ze	Composiciones casi azeotrópicas, % mol de <i>E</i> -HFC-1234ze	
		Mínimo	Máximo
-20	72,7	64,2	83,0
60	68,4	62,4	86,0
100	70,6	62,4	89,4

Ejemplo 3

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

- 20 En un reactor de aleación de níquel Hastelloy (2,54 cm de DO x 2,17 cm de DI x 24,13 cm de L) (1,0" de DE x 0,854" de DI x 9,5" de L) se cargaron 14,32 g (25 ml) de un material carbonoso poroso de matriz tridimensional esférico

(malla nº 8) preparado sustancialmente como se describe en la patente de EE.UU. nº 4.978.649, incorporada en la presente memoria por referencia. La porción rellena del reactor se calentó mediante un calentador de banda cerámico de 12,5 cm x 2,5 cm (5" x 1") sujeto con abrazaderas al exterior del reactor. Un termopar, colocado entre la pared del reactor y el calentador, midió la temperatura del reactor. Después de cargar el reactor con el material carbonoso, se pasó nitrógeno (10 ml/min) a través del reactor, y la temperatura se subió a 200°C durante un periodo de una hora, y se mantuvo a esta temperatura durante 4 horas más. La temperatura del reactor se subió luego a la temperatura de funcionamiento deseada, y se inició un flujo de HFC-245fa y nitrógeno a través del reactor.

Una porción del efluente total del reactor se muestreó en línea para analizar el producto orgánico, usando un cromatógrafo equipado con un detector selectivo de masas (CG-EM). El volumen del efluente del reactor que contenía productos orgánicos y también ácido inorgánico, tal como HF, se trató con sosa cáustica acuosa para neutralización.

Los resultados obtenidos en % de superficie de la CG se resumen en la tabla 3.

Tabla 3

Temperatura del reactor, °C	Alimentación de HFC-245fa (ml/min)	Alimentación de N ₂ (ml/min)	Tanto por ciento en moles			
			E-HFC-1234ze	Z-HFC-1234ze	HFC-245fa	Desconocido
200	10	20	0,1	ND	99,6	0,3
250	10	20	0,8	ND	99,0	0,2
300	10	20	8,9	ND	90,9	0,2
350	10	10	31,6	5,7	62,3	0,4
350	10	5	42,4	8,7	48,3	0,6

ND = no detectado

Ejemplo 4

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

Se llenó un tubo de Hastelloy de 38 cm x 0,95 cm (15 pulgadas x 3/8 pulgadas) con 7,96 gramos (13 cm³) de gamma-alúmina molida hasta mallas de nº 12-20. El catalizador se activó calentando a 200°C durante 15 minutos bajo una purga de nitrógeno (8,3 x 10⁻⁷ m³/s, 50 ccem). La temperatura se subió a 325°C durante 10 minutos, a 400°C durante 20 minutos, y luego se bajó a 300°C durante 60 minutos. El caudal de nitrógeno se bajó a 5,8 x 10⁻⁷ m³/s (35 ccem) y se alimentó con vapor de HF anhidro a 2,0 x 10⁻⁷ m³/s (12 ccem) durante 35 minutos. La temperatura se subió luego a 325°C durante 60 minutos, a 350°C durante 60 minutos, a 375°C durante 90 minutos, a 400°C durante 30 minutos y a 425°C durante 40 minutos. El caudal de nitrógeno se bajó luego a 4,2 x 10⁻⁷ m³/s (25 ccem) y el caudal de HF se subió a 3,3 x 10⁻⁷ m³/s (20 ccem) durante 20 minutos. El caudal de nitrógeno se bajó luego a 2,5 x 10⁻⁷ m³/s (15 ccem) y el caudal de HF se subió a 4,7 x 10⁻⁷ m³/s (28 ccem) durante 20 minutos. El caudal de nitrógeno se bajó luego a 8,3 x 10⁻⁸ m³/s (5 ccem) y el caudal de HF se subió a 6,0 x 10⁻⁷ m³/s (36 ccem) durante 20 minutos. Luego se cortó el caudal de nitrógeno, y el caudal de HF se subió a 6,7 x 10⁻⁷ m³/s (40 ccem) durante 121 minutos.

La temperatura del reactor se fijó a 375°C, y se alimentó con HFC-245fa a un caudal de 5,46 ml/h (20,80 ccem, 3,5 x 10⁻⁷ m³) y con un caudal de nitrógeno de 8,7 x 10⁻⁸ m³ (5,2 ccem). El efluente se analizó por CG, y los resultados se muestran en la tabla 4.

Tabla 4

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

Ejemplo 5

Destilación azeotrópica para la separación de *E*-HFC-1234ze del HFC-245fa

Se alimentó una columna de destilación con una mezcla de HF, *E*-HFC-1234ze y HFC-245fa con el fin de purificar el *E*-HFC-1234ze. Los datos de la tabla 5 se obtuvieron mediante cálculos, usando propiedades termodinámicas medidas y calculadas.

5

Tabla 5

Componente o variable	Alimentación de la columna	Cabeza de la columna (destilado)	Colas de la columna
HFC-245fa, % mol	33,3	0	62,7
<i>E</i> -HFC-1234ze, % mol	33,3	71,2	59 ppm
HF, % mol	33,4	28,8	37,3
temp., °C	-	-9,1	20,5
presión, kPa (psi)	-	170 (24,7)	184 (26,7)

Ejemplo 6

Destilación azeotrópica para la separación de *E*-HFC-1234ze del HFC-245fa

Se alimentó una columna de destilación con una mezcla de HF, *E*-HFC-1234ze y HFC-245fa con el fin de purificar el *E*-HFC-1234ze. Los datos de la tabla 6 se obtuvieron mediante cálculos, usando propiedades termodinámicas medidas y calculadas.

10

Tabla 6

Componente o variable	Alimentación de la columna	Cabeza de la columna (destilado)	Colas de la columna
HFC-245fa, % mol	22,0	0,85 ppm	100
<i>E</i> -HFC-1234ze, % mol	56,0	71,8	3 ppm
HF, % mol	22,0	28,2	-
temp., °C	-	-7,7	31,1
presión, kPa (psi)	-	170 (24,7)	184 (26,7)

Ejemplo 7

Destilación azeotrópica para la separación de *E*-HFC-1234ze del HFC-245fa

Se alimentó una columna de destilación con una mezcla de HF, *E*-HFC-1234ze y HFC-245fa con el fin de purificar el *E*-HFC-1234ze. Los datos de la tabla 7 se obtuvieron mediante cálculos, usando propiedades termodinámicas medidas y calculadas.

15

Tabla 7

Componente o variable	Alimentación de la columna	Cabeza de la columna (destilado)	Colas de la columna
HFC-245fa, % mol	27,3	1 ppm	100
<i>E</i> -HFC-1234ze, % mol	63,6	87,5	4,5 ppm
HF, % mol	9,1	12,5	-
temp., °C	-	-7,1	31,1
presión, kPa (psi)	-	170 (24,7)	184 (26,7)

Ejemplo 8

Destilación azeotrópica para la separación de *E*-HFC-1234ze del HFC-245fa

Se alimentó una columna de destilación con una mezcla de HF, *E*-HFC-1234ze y HFC-245fa con el fin de purificar el *E*-HFC-1234ze. Los datos de la tabla 8 se obtuvieron mediante cálculos, usando propiedades termodinámicas medidas y calculadas.

5

Tabla 8

Componente o variable	Alimentación de la columna	Cabeza de la columna (destilado)	Colas de la columna
HFC-245fa, % mol	17,6	0,7 ppm	100
<i>E</i> -HFC-1234ze, % mol	76,5	92,9	3 ppm
HF, % mol	5,9	7,1	-
temp., °C	-	-6,8	31,1
presión, kPa (psi)	-	170 (24,7)	184 (26,7)

Ejemplo 9

Destilación azeotrópica de dos columnas para la separación de *E*-HFC-1234ze del HF

Se alimentó una configuración de destilación que comprendía 2 columnas en serie, la primera a alta presión (AP) y la segunda a baja presión (BP), con una mezcla de HF y *E*-HFC-1234ze. Los datos de la tabla 9 se obtuvieron mediante cálculos, usando propiedades termodinámicas medidas y calculadas.

10

Tabla 9

Componente o variable	Mezcla de alimentación en 540	Destilado de la columna (510) en 570	Producto <i>E</i> -HFC-1234ze en 566	Destilado de la columna (520) en 585	Producto HF en 586
<i>E</i> -HFC-1234ze, % mol	71,9	69,0	100	72,0	-
HF, % mol	28,1	31,0	-	28,0	100
temp., °C	-	68,6	90,5	-18,3	36,9
presión, kPa (psi)	-	1827 (265)	1841 (267)	115 (16,7)	129 (18,7)

Ejemplo 10

Destilación azeotrópica de dos columnas para la separación de *E*-HFC-1234ze del HF

Se alimentó una configuración de destilación que comprendía 2 columnas en serie, la primera a alta presión (AP) y la segunda a baja presión (BP), con una mezcla de HF y *E*-HFC-1234ze. Los datos de la tabla 10 se obtuvieron mediante cálculos, usando propiedades termodinámicas medidas y calculadas.

15

Tabla 10

Componente o variable	Mezcla de alimentación en 540	Destilado de la columna (510) en 570	Producto <i>E</i> -HFC-1234ze en 566	Destilado de la columna (520) en 585	Producto HF en 586
<i>E</i> -HFC-1234ze, % mol	76,0	69,0	100	72,0	-
HF, % mol	24,0	31,0	-	28,0	100
temp., °C	-	68,6	76,1	-18,3	26,2
presión, kPa (psi)	-	1827 (265)	1841 (267)	115 (16,7)	129 (18,7)

Ejemplo 11

Destilación azeotrópica de dos columnas para la separación de *E*-HFC-1234ze del HF

5 Se alimentó una configuración de destilación que comprendía 2 columnas en serie, la primera a alta presión (AP) y la segunda a baja presión (BP), con una mezcla de HF y *E*-HFC-1234ze. Los datos de la tabla 11 se obtuvieron mediante cálculos, usando propiedades termodinámicas medidas y calculadas.

Tabla 11

Componente o variable	Mezcla de alimentación en 540	Destilado de la columna (510) en 570	Producto <i>E</i> -HFC-1234ze en 566	Destilado de la columna (520) en 585	Producto HF en 586
<i>E</i> -HFC-1234ze, % mol	79,9	69,0	100	72,0	-
HF, % mol	20,1	31,0	-	28,0	100
temp., °C	-	68,6	76,1	-18,3	26,2
presión, kPa (psi)	-	1827 (265)	1841 (267)	115 (16,7)	129 (18,7)

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición azeotrópica o casi azeotrópica que comprende de 62,4 por ciento en moles a 89,4 por ciento en moles de *E*-HFC-1234ze y de 37,6 por ciento en moles a 10,6 por ciento en moles de fluoruro de hidrógeno, en la que la diferencia entre la presión de punto de rocío y la presión de punto de burbujeo de dicha composición es inferior a o igual a 3%, basada en la presión de punto de burbujeo, y en la que más de 90% en moles del *E*-HFC-1234ze es el isómero trans, de número de registro CAS 29118-24-9.
- 10 2. La composición azeotrópica o casi azeotrópica de la reivindicación 1, que comprende de 62,4 por ciento en moles a 89,4 por ciento en moles de *E*-HFC-1234ze y de 37,6 por ciento en moles a 10,6 por ciento en moles de fluoruro de hidrógeno, en la que la presión de vapor es de 19 kPa (2,8 psi) a 3571 kPa (518 psi) a una temperatura de -20°C a 100°C.
- 15 3. La composición azeotrópica o casi azeotrópica de la reivindicación 1, en la que dicha composición consiste esencialmente en de 62,4 por ciento en moles a 89,4 por ciento en moles de *E*-HFC-1234ze y de 37,6 por ciento en moles a 10,6 por ciento en moles de fluoruro de hidrógeno, en la que la presión de vapor es de 19 kPa (2,8 psi) a 3571 kPa (518 psi) a una temperatura de -20°C a 100°C.
- 20 4. La composición azeotrópica de la reivindicación 1, que comprende de 68,4 por ciento en moles a 72,7 por ciento en moles de *E*-HFC-1234ze y de 31,6 por ciento en moles a 27,3 por ciento en moles de fluoruro de hidrógeno, en la que la presión de vapor es de 19 kPa (2,8 psi) a 3571 kPa (518 psi) a una temperatura de -20°C a 100°C.
- 25 5. La composición azeotrópica de la reivindicación 1, en la que dicha composición consiste esencialmente en de 68,4 por ciento en moles a 72,7 por ciento en moles de *E*-HFC-1234ze y de 31,6 por ciento en moles a 27,3 por ciento en moles de fluoruro de hidrógeno, en la que la presión de vapor es de 19 kPa (2,8 psi) a 3571 kPa (518 psi) a una temperatura de -20°C a 100°C.
6. Un procedimiento para la separación de *E*-HFC-1234ze de HFC-245fa que comprende:
- 25 a) formar una mezcla de *E*-HFC-1234ze, HFC-245fa y fluoruro de hidrógeno, en la que más de 90 por ciento en moles del *E*-HFC-1234ze es el isómero trans, de número de registro CAS 29118-24-9, y
- b) someter dicha mezcla a una etapa de destilación que forma una composición de destilado de columna que comprende una composición azeotrópica o casi azeotrópica de fluoruro de hidrógeno y *E*-HFC-1234ze esencialmente exenta de HFC-245fa.
- 30 7. Un procedimiento para la separación de *E*-HFC-1234ze a partir de una mezcla que comprende una composición azeotrópica o casi azeotrópica de *E*-HFC-1234ze y fluoruro de hidrógeno, en la que más de 90 por ciento en moles del *E*-HFC-1234ze es el isómero trans, de número de registro CAS 29118-24-9, comprendiendo dicho procedimiento:
- 35 a) someter dicha mezcla a una primera etapa de destilación en la que una composición enriquecida en (i) fluoruro de hidrógeno o (ii) *E*-HFC-1234ze se retira como una primera composición de destilado, con una primera composición de colas enriquecida en el otro de dichos componentes (i) o (ii), y
- b) someter dicha primera composición de destilado a una segunda etapa de destilación llevada a cabo a una presión diferente a la de la primera etapa de destilación, en la que el componente enriquecido como primera composición de colas en (a) se retira en una segunda composición de destilado, con una segunda composición de colas enriquecida en el mismo componente que estaba enriquecido en la primera composición de destilado.
- 40 8. Un procedimiento para la purificación de *E*-HFC-1234ze a partir de una mezcla de *E*-HFC-1234ze, HFC-245fa y fluoruro de hidrógeno, en el que más de 90 por ciento del *E*-HFC-1234ze es el isómero trans, de número de registro CAS 29118-24-9, comprendiendo dicho procedimiento:
- 45 a) someter dicha mezcla a una primera etapa de destilación para formar un primer destilado que comprende una composición azeotrópica o casi azeotrópica que contiene *E*-HFC-1234ze y fluoruro de hidrógeno, y una primera cola de destilado que comprende HFC-245fa,
- b) someter dicho primer destilado a una segunda etapa de destilación de la que se retira una composición enriquecida en (i) fluoruro de hidrógeno o (ii) *E*-HFC-1234ze como una segunda composición de destilado, con una segunda composición de colas enriquecida en el otro de dichos componentes (i) o (ii), y
- 50 c) someter dicha segunda composición de destilado a una tercera etapa de destilación que se lleva a cabo a una presión diferente a la de la segunda etapa de destilación, en la que el componente enriquecido en la segunda composición de colas en (b) se retira en una tercera composición de destilado, con una tercera composición de colas enriquecida en el mismo componente que estaba enriquecido en la segunda composición de destilado.

9. El procedimiento de la reivindicación 8, en el que dicha mezcla de *E*-HFC-1234ze, HFC-245fa y fluoruro de hidrógeno es una composición de producto de reacción que comprende *E*-HFC-1234ze, HFC-245fa sin reaccionar y fluoruro de hidrógeno, producido alimentando HFC-245fa a una zona de reacción para deshidrofluoración.

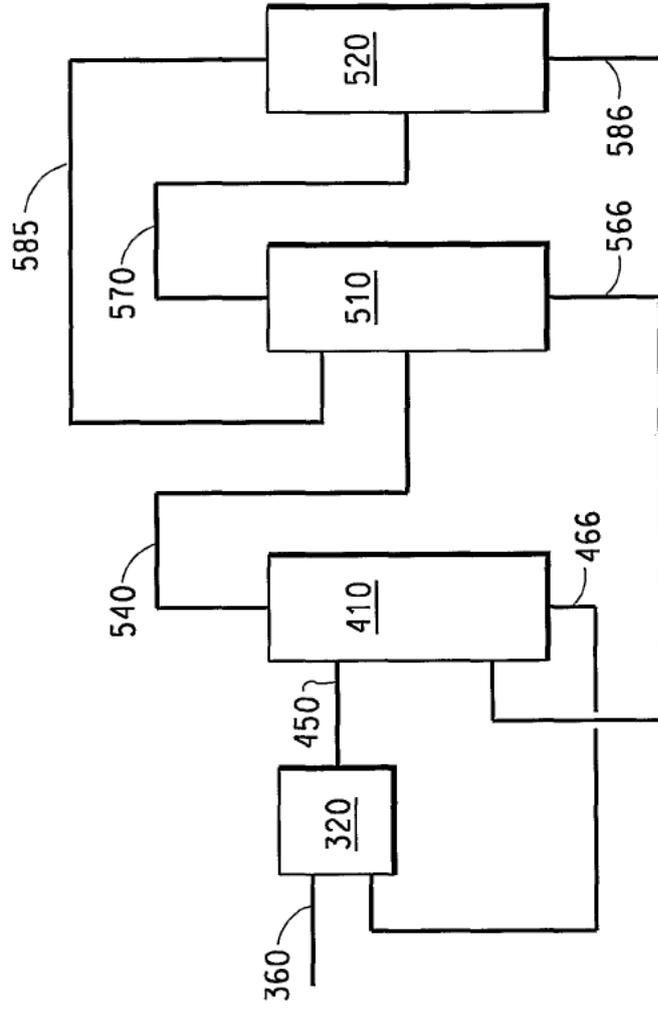


FIG. 2

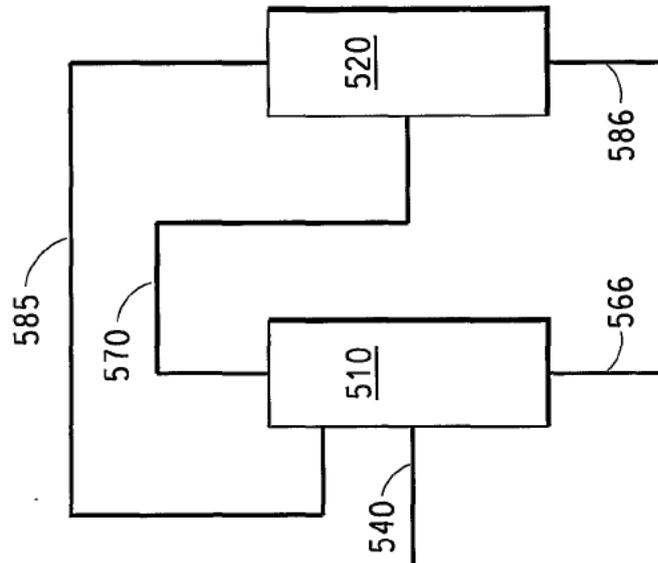


FIG. 1