

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 665 924**

51 Int. Cl.:

C07C 17/38 (2006.01)

C07C 17/383 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.09.2007** **PCT/US2007/019657**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.03.2008** **WO08030615**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.09.2007** **E 07811728 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.02.2018** **EP 2069273**

54 Título: **Composiciones azeotrópicas que comprenden 1,1,1,2,3-pentafluoropropeno y fluoruro de hidrógeno y sus usos**

30 Prioridad:

08.09.2006 US 843020 P

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

30.04.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

KNAPP, JEFFREY, P.;
MAHLER, BARRY, ASHER y
RAO, VELLIYUR, NOTT, MALLIKARJUNA

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 665 924 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 1,1,1,2,3-pentafluoropropeno y fluoruro de hidrógeno y sus usos

Antecedentes de la invención

Campo de la invención

- 5 Se describen aquí composiciones azeotrópicas que comprenden E-1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (E-HFC-1225ye) y fluoruro de hidrógeno. Las composiciones azeotrópicas son útiles en procedimientos para producir E-1,2,3,3,3-pentafluoropropeno y en procedimientos para purificar E-1,2,3,3,3-pentafluoropropeno.

Descripción de la técnica relacionada

- 10 Los compuestos que contienen cloro, tales como los clorofluorocarbonos (CFCs) se consideran perjudiciales para la capa de ozono de la Tierra. Se ha descubierto que muchos de los hidrofluorocarbonos (HFCs), usados para reemplazar los CFCs, contribuyen al calentamiento global. Por lo tanto, existe la necesidad de identificar nuevos compuestos que no dañen el medio ambiente, pero que también posean las propiedades necesarias para funcionar como refrigerantes, solventes, agentes de limpieza, agentes de soplado de puma, propulsores de aerosoles, medios de transferencia de calor, dieléctricos, agentes extintores de incendios, esterilizantes y fluidos de trabajo de ciclo de potencia. Las olefinas fluoradas, o fluoroolefinas, que contienen uno o más hidrógenos en la molécula, están siendo consideradas para su uso en algunas de las aplicaciones, como por ejemplo, en refrigeración. De este modo, existe una necesidad de métodos adicionales comercialmente aceptables de fabricación y purificación de fluoroolefinas. El documento de patente de EE.UU. 6 031 141 describe la preparación de HFC-1225ye y su posterior purificación por destilación convencional.
- 15 El documento de patente WO 99/26908 describe que el 1,1,3,3,3-pentafluoropropeno (HFC-1225zc) y el HF pueden formar una composición azeotrópica.
- 20

Breve resumen de la invención

- 25 En una realización de la presente invención, se proporciona una composición azeotrópica o casi azeotrópica que consiste esencialmente en de 57,0 por ciento en moles a 78,0 por ciento en moles de E-HFC-1225ye y de 43,0 por ciento en moles a 22,0 por ciento en moles de fluoruro de hidrógeno, en la que dicha composición casi azeotrópica se caracteriza por una diferencia entre la presión del punto de rocío y la presión del punto de burbujeo que es menor o igual al 3%, basada en la presión del punto de burbujeo.

- 30 En otra realización, se proporciona un procedimiento para la separación de E-HFC-1225ye de HFC-236 que comprende (a) formar una mezcla de E-HFC-1225ye, HFC-236 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-1225ye esencialmente libre de HFC-236.

- 35 En otra realización, se proporciona un procedimiento para la separación de E-HFC-1225ye de una mezcla que comprende una composición azeotrópica de E-HFC-1225ye 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-1225ye se retira como una primera composición de destilado siendo enriquecida una primera composición de colas 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 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
- 40 que estaba enriquecido en la primera composición de destilado.

- 45 En otra realización, se proporciona un procedimiento para la purificación de E-HFC-1225ye de una mezcla de E-HFC-1225ye, HFC-236 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-1225ye y fluoruro de hidrógeno y unas primeras colas que comprenden HFC-236; (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-1225ye como una segunda composición de destilado, estando enriquecida una segunda composición de colas 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 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

- 55 En otra realización, se proporciona un procedimiento para producir E-HFC-1225ye esencialmente libre de HF y HFC-236 que comprende (a) alimentar HFC-236 a una zona de reacción para deshidrofluoración para formar una composición de producto de reacción que comprende E-HFC-1225ye, HFC-236 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-1225ye y fluoruro de hidrógeno y una primera composición de colas que comprende HFC-236; (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-1225ye como una segunda composición de destilado, estando enriquecida una segunda composición de colas 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 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.

- 10 La descripción general anterior y la siguiente descripción detallada son solo ilustrativas y explicativas y no son restrictivas de la invención, como se define en las reivindicaciones adjuntas.

Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 ilustra una realización de una destilación azeotrópica por oscilación de presión (destilación de oscilación de presión) para la separación de E-HFC-1225ye y HF.

- 15 La Fig. 2 ilustra una realización de un procedimiento para producir E-HFC-1225ye esencialmente libre de HF y HFC-236, que incluye etapas de destilación para la separación de E-HFC-1225ye de HFC-236 y de HF.

La Fig. 3 ilustra una realización de un procedimiento de destilación azeotrópica sin agente de arrastre añadido para la separación de E-HFC-1225ye y HF.

Descripción detallada de la invención

- 20 Muchos aspectos y realizaciones se han descrito anteriormente y son meramente ejemplares y no limitativos. Después de leer esta memoria descriptiva, los profesionales expertos aprecian que son posibles otros aspectos y realizaciones sin apartarse del alcance de la invención.

- 25 Otras características y beneficios de una cualquiera o más de las realizaciones serán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada, y de las reivindicaciones. La descripción detallada aborda primero las Definiciones y Aclaración de Términos seguidas de las descripciones de las composiciones azeotrópicas y casi azeotrópicas, la destilación azeotrópica para la separación de E-HFC-1225ye y HFC-236, la destilación por oscilación de presión para la separación de E-HFC-1225ye de una mezcla de E-HFC-1225ye y HF, procedimiento para la separación de E-HFC-1225ye de mezclas de E-HFC-1225ye, HFC-236 y HF, procedimiento para producir E-HFC-1225ye esencialmente libre de HF y HFC-236, destilación azeotrópica sin agente de arrastre añadido para la separación de E-HFC-1225ye y HF, y finalmente Ejemplos.

Definiciones y aclaración de términos

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

El fluoruro de hidrógeno anhidro (HF) tiene CAS reg. no. 7664-39-3 y está disponible comercialmente.

- 35 Aquí se describen composiciones que contienen 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (HFC-1225ye, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$) y procedimientos relacionados con HFC-1225ye. El HFC-1225ye puede existir como uno de los dos isómeros configuracionales, E o Z. El HFC-1225ye como se usa aquí, se puede referir a E-HFC-1225ye o Z-HFC-1225ye o cualquier mezcla o combinación de los mismos. El E-HFC-1225ye, como se usa aquí, se refiere a una mezcla de los isómeros, E-HFC-1225ye (CAS reg. No. 5595-10-8) y Z-HFC-1225ye (CAS reg. No. 5528-43-8) en la que el isómero predominante es E-HFC-1225ye. El E-HFC-1225ye se puede preparar por métodos conocidos en la técnica, tales como los descritos en las patentes de los Estados Unidos Nos. 5.396.000, 5.679.875, 6.031.141 y 6.369.284.

Como se usa aquí, isómero predominante quiere decir el isómero que está presente en la composición a una concentración mayor de 50 por ciento en moles, mayor de 60 por ciento en moles, mayor de 70 por ciento en moles, mayor de 80 por ciento en moles o mayor de 90 por ciento en moles.

- 45 Aquí se describen procedimientos relacionados con 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano (HFC-236ea, CAS reg. no. 431-63-0) y 1,1,1,2,2,3-hexafluoropropano (HFC-236cb, CAS reg. no. 677-56-5). HFC-236ea y HFC-236cb se pueden preparar por métodos conocidos en la técnica. Como se usa aquí, HFC-236 se refiere a HFC-236ea o HFC-236cb o a cualquier mezcla o combinación de los mismos.

- 50 Por composición azeotrópica se entiende una mezcla de punto de ebullición constante de dos o más sustancias que hierve a una composición constante y, por lo tanto, se comporta como una sola sustancia. Las composiciones de punto de ebullición constante se caracterizan como azeotrópicas porque exhiben un punto de ebullición máximo o mínimo, en comparación con los puntos de ebullición de los componentes individuales. Las composiciones azeotrópicas también se caracterizan por un mínimo o un máximo en las medidas de presión de vapor con relación a la presión de vapor de los componentes puros en una celda PTx como una función de la composición a una temperatura constante. Para azeótropos homogéneos, en los que la fase de vapor está en equilibrio con una sola

fase líquida, las composiciones de las fases de vapor y líquido son idénticas. Sin embargo, para azeótropos heterogéneos, en los que la fase de vapor está en equilibrio con dos fases líquido, las tres fases de equilibrio pueden tener composiciones diferentes, pero constantes.

Como se usa aquí, la expresión "composición similar a azeotrópica" (también denominada comúnmente como "composición casi azeotrópica") quiere decir una mezcla líquida de punto de ebullición constante o sustancialmente constante de dos o más sustancias que se comporta como una única sustancia. Una forma de caracterizar una composición de tipo azeotrópico es que la composición del vapor producido por evaporación parcial o destilación del líquido no cambia sustancialmente durante la evaporación o destilación parcial. De manera similar, la composición de la fase o fases líquidas presentes no cambia sustancialmente durante la evaporación o destilación parcial. Es decir, la mezcla hierve/destila/refluye sin un cambio sustancial en la composición. Esto se debe contrastar con las composiciones de tipo no azeotrópico en las que la composición líquida cambia en un grado sustancial durante la ebullición o la evaporación. Otra forma de caracterizar una composición de tipo azeotrópico es que la presión de vapor del punto de burbujeo de la composición y la presión de vapor del punto de rocío de la composición a una temperatura particular son sustancialmente las mismas. Aquí, una composición se considera que es de tipo azeotrópico si la diferencia entre la presión del punto de rocío y la presión del punto de burbujeo es menor o igual al 3 por ciento (basada en la presión del punto de burbujeo).

Por azeótropo de alto punto de ebullición se entiende que una composición azeotrópica o de tipo azeotrópico hierve a una temperatura más alta a cualquier presión dada de la que herviría por separado a esa presión uno cualquiera de los compuestos que la componen. Alternativamente, por azeótropo de alto punto de ebullición se entiende cualquier composición azeotrópica o de tipo azeotrópico que tenga una presión de vapor más baja a cualquier temperatura dada de la que tendría separadamente a esa temperatura uno cualquiera de los compuestos que la comprenden.

Por azeótropo de bajo punto de ebullición se entiende que una composición azeotrópica o de tipo azeotrópico hierve a una temperatura más baja a cualquier presión dada de la que herviría por separado a esa presión uno cualquiera de los compuestos que la componen. Alternativamente, por azeótropo de bajo punto de ebullición se entiende cualquier composición azeotrópica o de tipo azeotrópico que tenga una presión de vapor más alta a cualquier temperatura dada de la que tendría por separado a esa temperatura uno cualquiera de los compuestos que la componen.

Es posible caracterizar una composición azeotrópica o de tipo azeotrópico como una mezcla de punto de ebullición sustancialmente constante que puede aparecer bajo muchas formas, dependiendo de las condiciones escogidas, mediante varios criterios:

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

* Es bien sabido por los expertos en la técnica que, a diferentes presiones, la composición de un azeótropo dado o composición de tipo azeotrópico determinada variará por lo menos en cierto grado, al igual que la temperatura del punto de ebullición. De este modo, una composición azeotrópica o de tipo azeotrópico de dos compuestos representa un tipo único de relación pero con una composición variable que depende de la temperatura y/o presión. Por lo tanto, los intervalos de composición, en lugar de composiciones fijas, se usan a menudo para definir azeótropos y composiciones de tipo azeotrópico.

* Una composición azeotrópica o de tipo azeotrópico de dos compuestos se puede caracterizar por definir composiciones caracterizadas por un punto de ebullición a una presión dada, dando de este modo características de identificación sin limitar indebidamente el alcance de la invención mediante una composición numérica específica, que está limitada por y es solo precisa como el equipo analítico disponible.

Se reconoce en la técnica que tanto el punto de ebullición como los porcentajes en peso (o moles) de cada componente de la composición azeotrópica pueden cambiar cuando la composición líquida azeotrópica o de tipo azeotrópico se deja hervir a diferentes presiones. De este modo, una composición azeotrópica o de tipo azeotrópico se puede definir en términos de la relación única que existe entre los componentes o en términos de los porcentajes en peso (o moles) exactos de cada componente de la composición caracterizados por un punto de ebullición fijo a una presión específica.

Como se usa aquí, el término "azeótropo" se refiere a composiciones azeotrópicas y/o composiciones de tipo azeotrópico.

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

Por esencialmente pura, se entiende que una composición contiene menos de alrededor de 100 partes por millón en

peso (ppm) de cualquier impureza, y preferentemente menos de alrededor de 10 ppm de cualquier impureza, y más preferentemente menos de alrededor de 1 ppm de cualquier impureza. Por impureza (o impurezas) se entiende cualquier compuesto o compuestos fluorados distintos del componente principal de la composición que puede estar presente en la composición.

- 5 Por destilación convencional se entiende que solo se usan las volatilidades relativas de los componentes de la mezcla a separar para separar los componentes.

Por destilación azeotrópica se entiende un procedimiento en el que se hace funcionar una columna de destilación en condiciones para provocar la formación de una o más composiciones azeotrópicas o de tipo azeotrópico, y de ese modo facilita la separación de los componentes de la mezcla.

10 Composiciones azeotrópicas y casi azeotrópicas

Al considerar un procedimiento para la deshidrofluoración de HFC-236 a E-HFC-1225ye y HF y el aislamiento de E-HFC-1225ye de tal procedimiento, se ha descubierto sorprendentemente que la hidrofluoroolefina E-HFC-1225ye forma un azeótropo con HF.

- 15 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 a una presión dada, hervirán a una temperatura sustancialmente constante, temperatura que puede ser más alta o más baja que las temperaturas de ebullición de los componentes individuales, y que proporcionará una composición de vapor esencialmente idéntica a la composición líquida sometida a ebullición.

- 20 Se pueden formar composiciones que consisten esencialmente en combinaciones de azeótropos de fluoruro de hidrógeno con E-HFC-1225ye. Estas incluyen composiciones que consisten esencialmente en de 37,4 por ciento en moles a 39,8 por ciento en moles de HF y de 62,6 por ciento en moles a 60,2 por ciento en moles de E-HFC-1225ye (que forma un azeótropo que hierve a una temperatura entre -50°C y 120°C y a una presión de entre 2,7 psi (18,7 kPa) y 613 psi (4.226 kPa)).

- 25 También se pueden formar composiciones casi azeotrópicas que consisten esencialmente en de 49,8 por ciento en moles a 99,0 por ciento en moles de E-HFC-1225ye y de 50,2 por ciento en moles a 1,0 por ciento en moles de HF a temperaturas que varían de -40°C a 120°C y a presiones de 4,9 psi (38,2 kPa) a 613 psi (4.226 kPa).

- 30 A presión atmosférica, los puntos de ebullición del ácido fluorhídrico y E-HFC-1225ye son 19,5°C y -15°C, respectivamente. La volatilidad relativa a 62,6 psi (432 kPa) y 20°C de HF y E-HFC-1225ye se puede calcular que es casi 1,0, cuando se aproxima a 37,5 por ciento en moles de HF y 62,5 por ciento en moles de E-HFC-1225ye. Los cálculos indican que el uso de procedimientos de destilación convencionales puede no dar como resultado la separación de un compuesto sustancialmente puro debido al bajo valor de la volatilidad relativa de los compuestos.

- 35 Para determinar la volatilidad relativa de HF con E-HFC-1225ye, se usa el denominado Método PTx. En este procedimiento, la presión absoluta total en una celda de volumen conocido se mide a una temperatura constante para varias composiciones binarias conocidas. El uso del Método PTx se describe con mayor detalle en "Phase Equilibrium in Process Design", Wiley-Interscience Publisher, 1970, escrito por Harold R. Null, en las páginas 124 a 126, cuya descripción completa se incorpora aquí como referencia. Se obtienen muestras del vapor y líquido, o vapor y cada una de las dos fases líquidas en esas condiciones en las que existen dos fases líquidas, y se analizan para verificar sus respectivas composiciones.

- 40 Estas medidas se pueden reducir a composiciones de vapor y líquido de equilibrio en la celda mediante un modelo de ecuación del coeficiente de actividad, tal como la ecuación Non-Random, Two Liquid (NRTL), para representar las no idealidades en fase líquida. El uso de una ecuación de coeficiente de actividad, como la ecuación NRTL, se describe con mayor detalle en "The Properties of Gases and Liquids", 4ª Edición, editorial McGraw Hill, escrita 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.

- 45 Sin estar limitados a ninguna teoría o explicación, se cree que la ecuación NRTL puede predecir suficientemente si las mezclas de HF y E-HFC-1225ye se comportan de manera ideal o no, y puede predecir suficientemente las volatilidades relativas de los componentes en tales mezclas. De este modo, mientras que el HF puede tener una buena volatilidad relativa en comparación con el E-HFC-1225ye a bajas concentraciones de E-HFC-1225ye, la volatilidad relativa puede llegar a ser caso 1,0 cuando se aproxima a 62,5 por ciento en moles de E-HFC-1225ye a 20°C. Esto haría imposible separar E-HFC-1225ye de HF por destilación convencional a partir de dicha mezcla. Cuando la volatilidad relativa se aproxima a 1,0, se define que el sistema forma una composición azeotrópica o casi azeotrópica.

- 55 Se puede calcular que los azeótropos de E-HFC-1225ye y HF se forman a varias temperaturas y presiones. Se encuentra un azeótropo de HF y E-HFC-1225ye a 19,5°C y 62,6 psi (432 kPa) que consiste esencialmente en 37,5 por ciento en moles de HF y 62,5 por ciento en moles de E-HFC-1225ye. En base a los hallazgos anteriores, se pueden calcular composiciones de azeótropos a otras temperaturas y presiones. Se ha calculado que una

composición azeotrópica de 39,8 por ciento en moles de HF y 60,2 por ciento en moles de E-HFC-1225ye se puede formar a -50°C y 2,7 psi (18,7 kPa) y una composición azeotrópica de 38,5 por ciento en moles de HF y 61,5 por ciento en moles de E-HFC-1225ye se puede formar a 120°C y 613 psi (4226 kPa).

5 También se puede calcular que las composiciones azeotrópicas o casi azeotrópicas se pueden formar entre 4,9 psi (38,2 kPa) y 613 psi (4226 kPa) a temperaturas que varían de -40°C a 120°C, consistiendo dichas composiciones esencialmente en de 49,8 por ciento en moles a 99,0 por ciento en moles de E-HFC-1225ye y de 50,2 por ciento en moles a 1,0 por ciento en moles de HF. La presente solicitud reivindica algunas de estas composiciones.

10 Las composiciones azeotrópicas y casi azeotrópicas de HF/E-HFC-1225ye reivindicadas aquí son útiles en procedimientos para producir E-HFC-1225ye y en procedimientos para purificar E-HFC-1225ye. De hecho, las composiciones azeotrópicas y casi azeotrópicas de HF/E-HFC-1225ye pueden ser útiles en cualquier procedimiento que cree una composición que contenga E-HFC-1225ye y HF.

Destilación azeotrópica para la separación de E-HFC-1225ye y HFC-236

15 La destilación azeotrópica se puede llevar a cabo para separar E-HFC-1225ye de HFC-236, que es el material de partida para la producción de E-HFC-1225ye, por deshidrofluoración en fase de vapor. A continuación, se puede llevar a cabo una destilación azeotrópica por oscilación de presión para separar el HF coproducido del producto E-HFC-1225ye deseado. Y otra destilación azeotrópica por oscilación de presión se puede llevar a cabo para separar HF de HFC-236. El HF se puede retirar de los componentes de hidrocarburo hidrogenado de la mezcla de producto usando, por ejemplo, técnicas de depuración de disolución acuosa estándar. Sin embargo, la producción de 20 cantidades sustanciales de descarga de depuración puede crear problemas de retirada de residuos acuosos. De este modo, sigue existiendo una necesidad de procedimientos para retirar HF de tales mezclas de producto.

Aunque la mezcla inicial tratada según los procedimientos descritos aquí se puede obtener de varias fuentes, que incluyen la adición de E-HFC-1225ye a composiciones que contienen HF, un uso ventajoso de los procedimientos presentes reside en tratar las mezclas efluentes de la preparación de E-HFC-1225ye.

25 El E-HFC-1225ye se puede preparar mediante la deshidrofluoración en fase de vapor de HFC-236ea mediante procedimientos conocidos en la técnica, tales como los descritos en las patentes de EE.UU. Nos. 5.396.000, 5.679.875, 6.031.141 y 6.369.284. Por ejemplo, el HFC-1225ye se puede preparar haciendo pasar HFC-236ea, HFC-236cb o mezclas de los mismos sobre un catalizador de óxido de cromo a temperaturas elevadas, por ejemplo, a temperaturas superiores a 300°C. La corriente de producto de esta reacción contiene HFC-1225ye, HF y cualquier HFC-236 que no haya reaccionado. Adicionalmente, el E-HFC-1225ye se puede preparar mediante la 30 deshidrofluoración en fase de vapor de HFC-236cb mediante procedimientos tales como los descritos en la publicación de solicitud de patente de EE.UU. no. 2006-0106263-A1 (solicitud de patente de EE.UU. número de serie 11/264,183).

35 Otro aspecto de la presente invención proporciona un procedimiento para la separación de E-HFC-1225ye de HFC-236 que comprende: a) formar una mezcla de E-HFC-1225ye, HFC-236 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-1225ye esencialmente libre de HFC-236.

Esta destilación azeotrópica aprovecha la composición azeotrópica de bajo punto de ebullición formada por E-HFC-1225ye y HF. La composición azeotrópica hierve a una temperatura más baja que el punto de ebullición de cualquier componente puro y menor que el punto de ebullición del HFC-236 también.

40 Como se indicó anteriormente, la mezcla de E-HFC-1225ye, HFC-236 y HF se puede formar por cualquier medio práctico. En general, el presente procedimiento es particularmente útil para la separación de E-HFC-1225ye de la mezcla de reacción producida por la deshidrofluoración de HFC-236. El HF es un coproducto formado en esta reacción de deshidrofluoración. La mezcla de reacción producida se puede tratar a continuación mediante el presente procedimiento para retirar HFC-236. El E-HFC-1225ye se recoge en cabezas como destilado de la columna 45 de destilación como una composición azeotrópica o casi azeotrópica de E-HFC-1225ye con HF. El HFC-236 se recoge del fondo de la columna como una composición de colas y también puede contener una cierta cantidad de HF. La cantidad de HF en el HFC-236 del fondo de la columna de destilación puede variar de alrededor de 35 por ciento en moles a menos de 1 parte por millón (ppm, en moles) dependiendo de la manera en que se lleve a cabo la reacción de deshidrofluoración. De hecho, si la reacción de deshidrofluoración se realiza de manera que proporcione una conversión del 50% del HFC-236 y la mezcla de reacción que sale de la zona de reacción se alimenta 50 directamente a la etapa de destilación, el HFC-236 que abandona el fondo del procedimiento de destilación contendrá alrededor de 34 por ciento en moles de HF.

55 En una realización, operar la presente destilación azeotrópica implica proporcionar un exceso de E-HFC-1225ye a la columna de destilación. Si se alimenta a la columna a cantidad apropiada de E-HFC-1225ye, entonces se puede recoger todo el HF en cabezas como una composición azeotrópica que contiene E-HFC-1225ye y HF. De este modo, el HFC-236 retirado de las colas de la columna estará esencialmente libre de HF.

En la etapa de destilación, el destilado que sale en cabezas de la columna de destilación que comprende HF y E-

HFC-1225ye se puede condensar usando, por ejemplo, condensadores de reflujo estándar. Por lo menos una parte de esta corriente condensada se puede devolver a la parte superior de la columna como reflujo. La relación del material condensado, que se devuelve a la parte superior de la columna de destilación como reflujo, al material retirado como destilado se denomina comúnmente relación de reflujo. Las condiciones específicas que se pueden

usar para practicar 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 entre alrededor de 10 psi de presión (69 kPa) y alrededor de 200 psi (1.380 kPa), normalmente entre alrededor de 20 psi (138 kPa) y alrededor de 50 psi (345 kPa). La columna de destilación típicamente se hace funcionar a una presión de alrededor de 25 psi (172 kPa) con una temperatura de colas de alrededor de 10°C a alrededor de 50°C y una temperatura de cabezas de alrededor de -20°C a alrededor de 30°C. Normalmente, el aumento de la relación de reflujo produce una mayor pureza de la corriente de destilado, pero generalmente la relación de reflujo varía entre 1/1 y 200/1. La temperatura del condensador, que se encuentra adyacente a la parte superior de la columna, normalmente es suficiente para condensar sustancialmente el destilado que sale de la parte superior de la columna, o es la temperatura requerida para lograr la relación de reflujo deseada mediante condensación parcial.

La composición de destilado de columna que comprende una composición azeotrópica o casi azeotrópica de HF y E-HFC-1225ye esencialmente libre de HFC-236, se debe tratar para retirar el HF y proporcionar E-HFC-1225ye puro como producto. Esto se puede lograr, por ejemplo, por neutralización o mediante un segundo procedimiento de destilación, como se describe aquí.

Destilación por oscilación de presión para la separación de E-HFC1225ye de una mezcla de E-HFC-1225ye y HF

Un aspecto adicional proporciona un procedimiento para la separación de E-HFC-1225ye de una mezcla que comprende una composición azeotrópica o casi azeotrópica de E-HFC-225ye 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-1225ye se retira como una primera composición de destilado, estando enriquecida una primera composición de colas 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 de la primera etapa de destilación en la que el componente enriquecido en la 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.

El procedimiento como se describe anteriormente aprovecha el cambio en la composición azeotrópica a diferentes presiones para efectuar la separación de E-HFC-1225ye y HF. En una realización, la primera etapa de destilación se puede llevar a cabo a alta presión con relación a la segunda etapa de destilación. A presiones más altas, el azeótropo HF/E-HFC-1225ye contiene menos E-HFC-1225ye. De este modo, esta etapa de destilación a alta presión produce un exceso de E-HFC-1225ye, que hirviendo la temperatura más alta que el azeótropo saldrá de la columna como colas como E-HFC-1225ye puro. El primer destilado de columna se alimenta a continuación a una segunda etapa de destilación que funciona a presión más baja. A la presión más baja, el azeótropo de HF/E-HFC-1225ye se desplaza a concentraciones más bajas 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 mayor que el azeótropo, sale de la segunda columna de destilación como composición de colas. El presente procedimiento se puede realizar de tal manera que se produzca E-HFC-1225ye esencialmente libre de HF. Adicionalmente, el presente procedimiento se puede realizar de tal manera que se produzca HF esencialmente libre de E-HFC-1225ye.

Alternativamente, en otra realización, la primera etapa de destilación se puede llevar a cabo a baja presión con relación a la segunda etapa de destilación. A presiones más bajas, el azeótropo HF/E-HFC-1225ye contiene menos HF. De este modo, esta etapa de destilación a baja presión produce un exceso de HF, que hirviendo a una temperatura más alta que el azeótropo saldrá de la columna como colas como HF puro. El destilado de la primera columna se alimenta a continuación a una segunda etapa de destilación que funciona a presión más alta. A la presión más alta, el azeótropo HF/E-HFC-1225ye se desplaza a concentraciones más bajas de E-HFC-1225ye. Por lo tanto, en esta segunda etapa de destilación, existe un exceso de E-HFC-1225ye. El exceso de E-HFC-1225ye, que tiene un punto de ebullición más alto que el azeótropo, sale de la segunda columna de destilación como la composición de colas. El presente procedimiento se puede realizar de tal manera que se produzca E-HFC-1225ye esencialmente libre de HF. Adicionalmente, el presente procedimiento se puede realizar de tal manera que se produzca HF esencialmente libre de E-HFC-1225ye.

La FIG. 1 es ilustrativa de una realización para practicar el presente procedimiento de destilación por oscilación de presión para la separación de E-HFC-1225ye y HF. Con referencia a la FIG. 1, una mezcla que comprende HF y E-HFC-1225ye 540 se alimenta a la primera columna 510 de destilación. En un caso, la composición de la alimentación se encuentra en el lado rico en E-HFC-1225ye del azeótropo, y por lo tanto, el E-HFC-1225ye se puede recuperar esencialmente libre de HF de la parte inferior de la primera columna de destilación. Debido a que la concentración de E-HFC-1225ye en el azeótropo disminuye al aumentar la presión, la primera columna de destilación funcionará a la presión más alta. La composición del destilado retirado de la columna 510 vía la corriente 570 se aproxima a la del azeótropo a alrededor de 300 psi. El destilado 570 se alimenta a una segunda columna de

destilación 520. A alrededor de 2 psi, la composición de la corriente 570 se encuentra en el lado rico en HF del azeótropo, de modo que el HF esencialmente libre de E-HFC-1225ye se puede retirar como producto de colas de la columna 520 vía la corriente 586. El destilado de la columna 520 se retira vía la corriente 585 a una composición que se encuentra cerca de la composición azeotrópica a alrededor de 2 psi. La corriente 585 de destilado se alimenta a la primera columna de destilación completando el procedimiento de separación.

En otra realización, la composición de la alimentación se encuentra en el lado rico en HF del azeótropo. En esta realización, la primera columna funcionaría a la presión más baja y el HF esencialmente puro se retiraría del procedimiento como primera 566 de colas de la columna y el E-HFC-1225ye se retiraría del procedimiento como colas de la segunda columna.

Procedimiento para la separación de E-HFC-1225ye de mezclas de E-HFC-1225ye, HFC-236 y HF

La combinación de las realizaciones proporcionadas previamente permite la separación de E-HFC-1225ye, HF y HFC-236 produciendo los tres componentes como E-HFC-1225ye esencialmente puro, HF esencialmente puro y HFC-236 esencialmente puro.

Un aspecto adicional proporciona un procedimiento para la purificación de E-HFC-1225ye de una mezcla de E-HFC-1225ye, HFC-236 y HF, comprendiendo dicho procedimiento: a) someter dicha mezcla a una primera etapa de destilación para formar un primera destilado que comprende una composición azeotrópica o casi azeotrópica que contiene E-HFC-1225ye y HF y unas primeras colas que comprende HFC-236; 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-1225ye como una segunda composición de destilado, estando enriquecida una segunda composición de colas en el otro de dichos componentes (i) o (ii); y c) someter dicha segunda composición de destilado a una tercera etapa de destilación a una presión diferente 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.

Procedimiento para producir E-HFC-1225ve esencialmente libre de HF y HFC-236

Un aspecto adicional proporciona un procedimiento para producir E-HFC-1225ye esencialmente libre de HF y HFC-236 que comprende: a) alimentar HFC-236 a una zona de reacción para deshidrofluoración para formar una composición de producto de reacción que comprende E-HFC-1225ye, HFC-236 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-1225ye y HF y una primera composición de colas que comprende HFC-236; 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-1225ye como una segunda composición de destilado siendo enriquecida una segunda composición de colas en el otro de dichos componentes (i) o (ii); y d) someter dicha segunda composición de destilado a una tercera etapa de destilación llevada efectuada a una presión diferente 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. Opcionalmente, el procedimiento puede comprender además reciclar por lo menos alguna porción de dicha primera composición de colas (HFC-236) a dicha zona de reacción. Opcionalmente, el procedimiento puede comprender además reciclar por lo menos alguna porción de dicha segunda composición de colas o tercera composición de colas a dicha zona de reacción. Opcionalmente, el procedimiento puede comprender además reciclar por lo menos alguna porción de dicha segunda composición de colas o tercera composición de colas a dicha primera etapa de destilación. Opcionalmente, el procedimiento puede comprender además recuperar por lo menos alguna porción de dicha segunda composición de colas o tercera composición de colas como E-HFC-1225ye esencialmente libre de HFC-236 y HF.

La zona de reacción para la deshidrofluoración puede comprender un reactor de flujo que contiene preferentemente un lecho fijo de catalizador de deshidrofluoración. El equipo del procedimiento para todos los procedimientos descritos aquí y las conducciones de alimentación asociadas, conducciones de efluente y unidades asociadas se pueden construir con materiales resistentes al fluoruro de hidrógeno. Los materiales típicos de construcción, bien conocidos en la técnica, incluyen aceros inoxidables, en particular de tipo austenítico, y las aleaciones de alto contenido en níquel conocidas como las aleaciones de níquel-cobre Monel®, las aleaciones basadas en níquel Hastelloy® y las aleaciones de níquel-cromo Inconel®.

La FIG. 2 es ilustrativa de una realización para practicar el presente procedimiento para la producción de E-HFC-1225ye. El HFC-236 se alimenta a través de la conducción 360 al reactor 320. La mezcla del efluente del reactor que comprende HF, HFC-236 y E-HFC-1225ye, sale del reactor a través de la conducción 450 y se alimenta a una columna 410 de destilación de múltiples etapas. Las colas de destilación de la columna 410, que contienen HFC-236 esencialmente puro, se retiran del fondo de la columna 410 a través de la conducción 466 y opcionalmente se pueden reciclar de vuelta al reactor. El destilado de la columna 410, que contiene el azeótropo HF/E-HFC-1225ye se retira de la parte superior de la columna 410 y se envía a través de la conducción 540 a una segunda columna 510

de destilación de etapas múltiples. Las colas de la columna 510, que es esencialmente E-HFC-1225ye puro, se retira de la columna 510 a través de la conducción 566 y se puede reciclar de vuelta al reactor 320 como un vehículo térmico a través de la conducción 567 o retirar del procedimiento a través de la conducción 568. El destilado de la columna 510, que contiene el azeótropo HF/E-HFC-1225ye, se alimenta a través de la conducción 570 a una tercera columna 520 de destilación de etapas múltiples. El destilado de la columna 520 que comprende HF/E-HFC-1225ye se retira a través de la conducción 585 y se puede reciclar a la segunda columna de destilación 510. La composición de colas de la columna 520 es HF esencialmente puro y se retira de la columna 520 a través de la conducción 586. El producto de HF esencialmente puro de este procedimiento se puede usar de cualquier manera apropiada, tal como alimentación a un reactor de fluoración para la producción de un compuesto fluoroquímico, o se puede neutralizar para su eliminación.

Destilación azeotrópica sin agente de arrastre añadido para la separación de E-HFC-1225ye y HF.

En otra realización, la presente invención proporciona un procedimiento para separar HF y E-HFC-1225ye mediante destilación azeotrópica con y sin el uso de un agente de arrastre.

Se ha encontrado inesperadamente que E-HFC-1225ye y HF forman dos fases líquidas cuando se condensan y/o se enfrían. Las dos fases comprenden una fase rica en E-HFC-1225ye y una fase rica en HF. Este comportamiento de fase permite esquemas de separación únicos que utilizan la separación líquido-líquido (tal como decantación) de las dos fases que no son posibles con muchos hidrofluorocarbonos, que en general no se separan por fases de la misma manera.

En una realización, una composición que comprende HF y E-HFC-1225ye se puede alimentar a una primera columna de destilación. La composición puede contener cualquier concentración de los dos componentes.

En otra realización, la composición que comprende HF y E-HFC-1225ye se puede alimentar a un condensador o enfriador antes de ser alimentada a la columna de destilación.

La relación en peso de HF y E-HFC-1225ye alimentada al procedimiento de destilación dependerá de los medios de producción de la composición. En una realización, el HF puede ser de alrededor de 3 por ciento en peso a alrededor de 85 por ciento en peso de la composición; el E-HFC-1225ye puede ser de alrededor de 97 por ciento en peso a alrededor de 15 por ciento en peso.

En otra realización, el HF puede ser de alrededor de 5 por ciento en peso a alrededor de 50 por ciento en peso y el E-HFC-1225ye puede ser de alrededor de 95 por ciento en peso a alrededor de 50 por ciento en peso.

En otra realización más, la composición que comprende HF y E-HFC-1225ye se puede producir en un reactor de deshidrofluoración que da como resultado una relación en moles de 50/50 de HF a E-HFC-1225ye.

En una realización, las composiciones que comprenden HF y E-HFC-1225ye se pueden preparar mediante cualquier método conveniente para combinar las cantidades deseadas de los componentes individuales. Un método preferido es pesar las cantidades deseadas del componente y después combinar los componentes en un recipiente apropiado. Se puede usar agitación, si se desea.

Alternativamente, las composiciones que comprenden HF y E-HFC-1225ye se pueden preparar alimentando el efluente de un reactor, que incluye un reactor de deshidrofluoración que contiene HF y E-HFC-1225ye, a la primera columna de destilación.

En una realización, en la que la composición que comprende HF y E-HFC-1225ye tiene una concentración de E-HFC-1225ye que es mayor que la concentración de azeótropo de E-HFC-1225ye, la primera columna de destilación retira el exceso de E-HFC-1225ye desde el fondo de la columna y la composición de azeótropo sale de la parte superior de la columna como el destilado. La composición azeotrópica que comprende HF y E-HFC-1225ye se puede condensar y enfriar formando así dos fases líquidas, una fase rica en HF y una fase rica en E-HFC-1225ye. Para esta realización, la fase rica en E-HFC-1225ye se recicla de nuevo 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/E-HFC-1225ye, el exceso de HF se retirará del fondo de la segunda columna de destilación.

En otra realización, la composición que comprende HF y E-HFC-1225ye tiene una concentración de HF mayor que la composición azeotrópica para HF y E-HFC-1225ye. El exceso de HF se puede retirar del fondo de la primera columna de destilación y la composición azeotrópica sale como el destilado. En unos pocos casos, la composición azeotrópica que comprende HF y fluoroolefina se puede condensar y enfriar formando por ello dos fases líquidas, una fase rica en HF y una fase rica en E-HFC-1225ye. Para esta realización, la fase rica en HF se recicla de nuevo a la primera columna de destilación y la fase rica en E-HFC-1225ye se alimenta a una segunda columna de destilación. Como la fase rica en E-HFC-1225ye tiene E-HFC-1225ye en exceso de la composición azeotrópica para HF/E-HFC-1225ye, el exceso de E-HFC-1225ye se puede retirar del fondo de la segunda columna de destilación como E-HFC-1225ye esencialmente libre de HF.

En una realización, las condiciones de funcionamiento para la primera y la segunda columna de destilación dependerán de la pureza deseada del producto E-HFC-1225ye y de la composición de la alimentación. En una realización, la primera y la segunda columna de destilación pueden operar a desde alrededor de 14,7 psi (101 kPa) hasta alrededor de 300 psi (2068 kPa), con una temperatura superior de alrededor de -50°C a alrededor de 200°C y una temperatura inferior de alrededor de -30°C a alrededor de 220°C. En otra realización, la presión variará de alrededor de 50 psi (345 kPa) a alrededor de 250 psi (1.724 kPa), con una temperatura superior de alrededor de -25°C a alrededor de 100°C y una temperatura inferior de alrededor de 0°C a alrededor de 150°C.

Con referencia ahora a la FIG. 3, se ilustra una realización de este procedimiento. Una composición que comprende HF y E-HFC-1225ye se alimenta a una primera columna 110 vía la corriente 100. Esta primera columna se hace funcionar en condiciones apropiadas para acercarse al azeótropo HF/E-HFC-1225ye de bajo punto de ebullición. En una realización, se está alimentando E-HFC-1225ye a esta primera columna en exceso de lo necesario para formar el azeótropo con el HF.

El E-HFC-1225ye se recupera como colas de la columna vía la corriente 120, mientras que una composición cercana al azeótropo HF/E-HFC-1225ye se recupera como destilado vía la corriente 130. La corriente 130 se condensa en 140, se mezcla con una composición casi azeotrópica reciclada desde una segunda columna 210 vía la corriente 250 y la corriente combinada se subenfía en el enfriador 160 y se envía al decantador 180 donde la corriente combinada 170 se separa en las corrientes rica en E-HFC-1225ye (190) y rica en HF (200) separadas. La corriente 190 se recicla a la primera columna como reflujo. La corriente 200 se alimenta a la etapa superior de la segunda columna de destilación 210, hecha funcionar en condiciones para acercarse al azeótropo de HF/E-HFC-1225ye. Debido a que el HF se alimenta a esta segunda columna en exceso de lo necesario para formar el azeótropo HF/E-HFC-1225ye de bajo punto de ebullición, el HF se recupera como las colas de la columna vía la corriente 220 mientras que una composición cercana al azeótropo HF/E-HFC-1225ye se recupera como destilado vía la corriente 230. La corriente 230 se condensa en 240, se mezcla con la composición casi azeotrópica de la primera columna vía la corriente 150 y se alimenta al refrigerador 160 y a continuación al decantador 180.

En otra realización, aun haciendo referencia a la FIG. 3, se alimenta HF a esta primera columna en exceso de lo necesario para formar el azeótropo con el HF. El HF se recupera como colas de la columna vía la corriente 120, mientras que una composición cercana al azeótropo HF/E-HFC-1225ye se recupera como destilado vía la corriente 130. La corriente 130 se condensa en 140, se mezcla con una composición casi azeotrópica reciclada de una segunda columna 210 vía la corriente 250 y la corriente combinada se subenfía en el enfriador 160 y se envía al decantador 180 donde la corriente combinada 170 se separa en corrientes rica en E-HFC-1225ye (200) y rica en HF (190) separadas. La corriente 200 se recicla a la primera columna como reflujo. La corriente 190 se alimenta a la etapa superior de la segunda columna de destilación 210, hecha funcionar en condiciones para acercarse al azeótropo HF/E-HFC-1225ye. Debido a que el E-HFC-1225ye se alimenta a esta segunda columna en exceso de lo necesario para formar el azeótropo HF/E-HFC-1225ye de bajo punto de ebullición, se recupera E-HFC-1225ye como colas de la columna vía la corriente 220 mientras la composición cercana al azeótropo de HF/E-HFC-1225ye se recupera como destilado vía la corriente 230. La corriente 230 se condensa en 240, se mezcla con la composición casi azeotrópica de la primera columna vía la corriente 150 y se suministra a un enfriador 160 y a continuación al decantador 180.

En otra realización más, aun haciendo referencia a la FIG. 3, la alimentación inicial de la composición que comprende HF y E-HFC-1225ye puede ser a una parte diferente del equipo. En lugar de ser alimentada a una columna de destilación, la composición se puede alimentar al refrigerador 160 o a un condensador (140 o 240). En otra realización, las dos columnas comparten un único condensador (no mostrado en una figura) y las composiciones de destilado de ambas columnas (130 y 230) se alimentan ambas a ese condensador común antes de alimentar al refrigerador 160 y decantador 180.

Aunque no se ilustra en las figuras, se entiende que ciertas piezas de equipo de procedimiento se pueden usar en los procedimientos descritos aquí, para la optimización. Por ejemplo, se pueden usar bombas, calentadores o enfriadores 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 a la que se alimenta. Por lo tanto, puede ser necesario calentar o enfriar la corriente del procedimiento para igualar la temperatura.

Sin una elaboración adicional, se cree que una persona experta en la técnica puede, usando la presente descripción, utilizar las composiciones y procedimientos descritos en toda su extensión. Las siguientes realizaciones ejemplares, por lo tanto, se deben interpretar como meramente ilustrativas, y no limitan el resto de la descripción de ninguna manera en absoluto.

Ejemplos

Ejemplo 1

Deshidrofluoración de HFC-236ea a HFC-1225ye (isómeros E y Z) sobre catalizador carbonoso

A un reactor de aleación de níquel Hastelloy (2,5 cm DO X 2,1 cm ID X 23,7 cm L) (1,0" DO X 0,854" ID X 9,5" L) se cargaron 14,32 g (25 ml) de material carbonoso poroso de matriz tridimensional esférico (malla 8) preparado

sustancialmente como se describe en la patente de EE.UU. No. 4.978.649. La porción fija del reactor se calentó por medio de un calentador de banda cerámica de 5" X 1" (12,5 cm x 2,5 cm) sujeto 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 elevó a 200°C durante un período de una hora y se mantuvo a esta temperatura durante 4 horas adicionales. La temperatura del reactor se elevó a continuación a la temperatura de funcionamiento deseada y se inició un flujo de HFC-236ea y nitrógeno a través del reactor.

Una porción del efluente total del reactor se muestreó en línea para el análisis del producto orgánico usando un cromatógrafo de gases equipado con un detector selectivo de masas (GC-MS). La mayor parte del efluente del reactor que contiene productos orgánicos y también ácido inorgánico, tal como HF, se trató con sosa cáustica acuosa para neutralización.

Los resultados obtenidos en GC en porcentaje en moles se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1

Temperatura del reactor (°C)	Alimentación de 236ea (ml/min)	Alimentación de N ₂ (ml/min)	Porcentaje en moles			
			Z-1225ye	E-1225ye	236ea	desconocidos
200	10	20	0,03	ND	99,97	ND
250	10	20	0,2	0,03	99,8	ND
300	10	20	1,4	0,22	98,4	0,01
350	10	20	5,4	0,96	93,1	0,5
400	10	20	38,1	9,0	51,7	1,1
400	10	10	37,9	8,7	51,6	1,8
400	10	5	42,6	9,5	46,7	1,2
400	10	40	13,2	2,5	71,6	12,7
ND = no detectado						

Ejemplo 2

Estudios de fase de mezclas de HF y E-HFC-1225ye

Se realizó un estudio de fase para una composición que consiste esencialmente en E-HFC-1225ye y HF, en el que la composición se varía y las presiones de vapor se pueden medir en ambos a alrededor de 19,5°C. En base a las medidas, se han calculado las composiciones azeotrópicas a otras temperaturas y presiones.

La Tabla 2 proporciona una compilación de composiciones azeotrópicas calculadas para HF y E-HFC-1225ye a temperaturas y presiones específicas.

Tabla 2

Temperatura, °C	Presión, psi (kPa)	% en moles de HF	% en moles de E-HFC-1225ye
-50	2,71 (18,7)	39,8	60,2
-40	4,88 (33,6)	38,2	61,7
-30	8,31 (57,3)	37,1	62,9
-20	13,5 (93,1)	37,7	62,3
-10	20,9 (144)	37,5	62,5
0	31,2 (215)	37,4	62,6
10	45,2 (312)	37,4	62,6
19,5	62,6 (432)	37,4	62,5
30	87,5 (603)	37,6	62,4
40	117 (814)	37,7	62,3

Temperatura, °C	Presión, psi (kPa)	% en moles de HF	% en moles de E-HFC-1225ye
50	154 (1.069)	38,1	61,9
60	200 (1.379)	38,7	61,3
70	255 (1.758)	39,2	60,8
80	318 (2.193)	39,6	60,4
90	389 (2.682)	39,8	60,2
100	466 (3.213)	39,7	60,3
120	613 (4.226)	38,5	61,5

Ejemplo 3

Presiones de vapor del punto de rocío y punto de burbujeo

- 5 Las presiones de vapor del punto de rocío y del punto de burbujeo para las composiciones descritas en este documento se calcularon a partir de las propiedades termodinámicas medidas. El intervalo casi azeotrópico se indica mediante la concentración mínima y máxima de E-HFC-1225ye (porcentaje en moles, % en moles) para las que la diferencia de presiones de vapor del punto de rocío y del punto de burbujeo es menor de o igual a 3% (basado en la presión del punto de burbujeo). Los resultados se resumen en la Tabla 3.

Tabla 3

Temperatura, °C	Composición azeotrópica, % en moles de E-HFC-1225ye	Composiciones casi azeotrópicas, % en moles de E-HFC-1225ye	
		Mínimo	Máximo
-40	61,7	54,7	71,0
0	62,6	56,6	71,5
40	62,3	57,3	71,1
80	60,4	56,1	75,2
120	61,5	49,8	100

Ejemplo 4

- 10 Destilación por oscilación de presión para la separación de E-HFC-1225ye de HF

- 15 El Ejemplo 4 demuestra una realización de la separación de E-HFC-1225ye de HF por destilación por oscilación de presión. Una mezcla de HF y E-HFC-1225ye se alimenta a una destilación. Para este ejemplo, refiriéndonos a la FIG. 1, la columna 510 contiene 20 etapas teóricas, siendo alimentadas ambas alimentaciones (540 y 585) en la tercera etapa desde la parte superior. La columna 510 funciona con una relación de reflujo en moles de 0,015. La columna 520 contiene 10 etapas teóricas y la alimentación (570) entra en la segunda etapa desde la parte superior. La columna 520 funciona con una relación de reflujo en moles de 0,01. Los datos en la Tabla 4 fueron obtenidos por cálculo usando propiedades termodinámicas medidas y calculadas.

Tabla 4

Compuesto o variable	540 Mezcla de alimentación	570 Destilado de la columna 510	566 Producto E-HFC-1225ye	585 Destilado de la columna 520	586 Producto HF
HF, % en moles	37,0	39,15	1 ppm	37,57	100,0
E-HFC-1225ye, % en moles	63,0	60,85	100,0	62,43	<1 ppm
Temperatura, °C	50,0	79,5	89,2	-15,2	23,0
Presión, psi (kPa)	325 (2.239)	315 (2.170)	315 (2.170)	17 (115)	17 (115)

Ejemplo 5

Destilación azeotrópica para la separación de E-HFC-1225ye y HF

5 El Ejemplo 5 demuestra una destilación azeotrópica sin agente de arrastre añadido para la separación de E-HFC-1225ye y HF. Una mezcla de E-HFC-1225ye y HF se alimenta a una columna de destilación. Con referencia a la FIG. 3, la columna 110 contiene 15 etapas teóricas con las alimentaciones que entran en la etapa superior y funciona a una presión superior de 140 psig. La columna 210 contiene 10 etapas teóricas y funciona a una presión superior de 140 psig (965 kPa). Los datos en la Tabla 5 se obtuvieron por cálculo usando propiedades termodinámicas medidas y calculadas.

Tabla 5

Componente o variable	100 Alimentación	120 Colas de la columna 110	130 Destilado de la columna 110	190 Fase rica en E-HFC-1225ye	200 Fase rica en HF	220 Colas de la columna 210	230 Destilado de la columna 210
E-HFC-1225ye, % en moles	63,0	100,0	62,2	91,9	18,1	2 ppm	58,9
HF, % en moles	37,0	7 ppm	37,8	8,1	81,9	100,0	41,1
Temperatura, °C	30,0	57,8	49,9	-40,0	-40,0	100,9	50,3
Presión, psi (kPa)	164,7 (1.136)	154 (1.067)	154,7 (1.067)	154,6 (1.066)	154,6 (1.066)	154,7 (1.067)	154,6 (1.066)

10

REIVINDICACIONES

1. Una composición azeotrópica o casi azeotrópica que consiste esencialmente en de 57,0 por ciento en moles a 78,0 por ciento en moles de E-HFC-1225ye y de 43,0 por ciento en moles a 22,0 por ciento en moles de fluoruro de hidrógeno,
- 5 en la que dicha composición casi azeotrópica se caracteriza por una diferencia entre la presión del punto de rocío y la presión del punto de burbujeo que es menor de o igual a 3%, basada en la presión del punto de burbujeo.
2. Un procedimiento para la separación de E-HFC-1225ye de HFC-236 que comprende:
 - a. formar una mezcla de E-HFC-1225ye, HFC-236 y fluoruro de hidrógeno; y
 - b. someter dicha mezcla a una etapa de destilación que forma una composición de destilado en columna que
- 10 comprende una composición azeotrópica o casi azeotrópica de fluoruro de hidrógeno y E-HFC-1225ye como se define en la reivindicación 1, esencialmente libre de HFC-236.
3. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que la composición de colas de la columna comprende HFC-236 esencialmente libre de fluoruro de hidrógeno
4. Un procedimiento para la separación de E-HFC-1225ye de una mezcla que comprende una composición
- 15 azeotrópica de E-HFC-1225ye y fluoruro de hidrógeno como se define en la reivindicación 1, comprendiendo dicho procedimiento:
 - a. someter dicha mezcla a una primera etapa de destilación en la que se retira una composición enriquecida en (i) fluoruro de hidrógeno o (ii) E-HFC-1225ye como una primera composición de destilado, estando enriquecida una primera composición de colas 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
- 20 diferente 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.
5. Un procedimiento según la reivindicación 2 para la purificación de E-HFC-1225ye de una mezcla de E-HFC-1225ye, HFC-236 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
- 25 composición azeotrópica o casi azeotrópica que contiene E-HFC-1225ye y fluoruro de hidrógeno como se define en la reivindicación 1, y unas primeras colas que comprenden HFC-236;
- b. someter dicho primer destilado a una segunda etapa de destilación de la que se retira una composición
- 30 enriquecida en (i) fluoruro de hidrógeno o (ii) E-HFC-1225ye como una segunda composición de destilado, estando enriquecida una segunda composición de colas 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
- 35 diferente de la segunda etapa de destilación en la que se retira el componente enriquecido en la segunda composición de colas en (b) 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.
6. Un procedimiento según la reivindicación 2 para producir E-HFC-1225ye esencialmente libre de HF y HFC-236 que comprende:
 - a. alimentar HFC-236 a una zona de reacción para deshidrofluoración para formar una composición de producto de
- 40 reacción que comprende E-HFC-1225ye, HFC-236 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-1225ye y fluoruro de hidrógeno como se define en la reivindicación 1, y una primera composición de colas que
- comprende HFC-236;
- c. someter dicha primera composición de destilado a una segunda etapa de destilación de la que se retira una
- 45 composición enriquecida en (i) fluoruro de hidrógeno o (ii) E-HFC-1225ye como una segunda composición de destilado, estando enriquecida una segunda composición de colas 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
- 50 diferente 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.

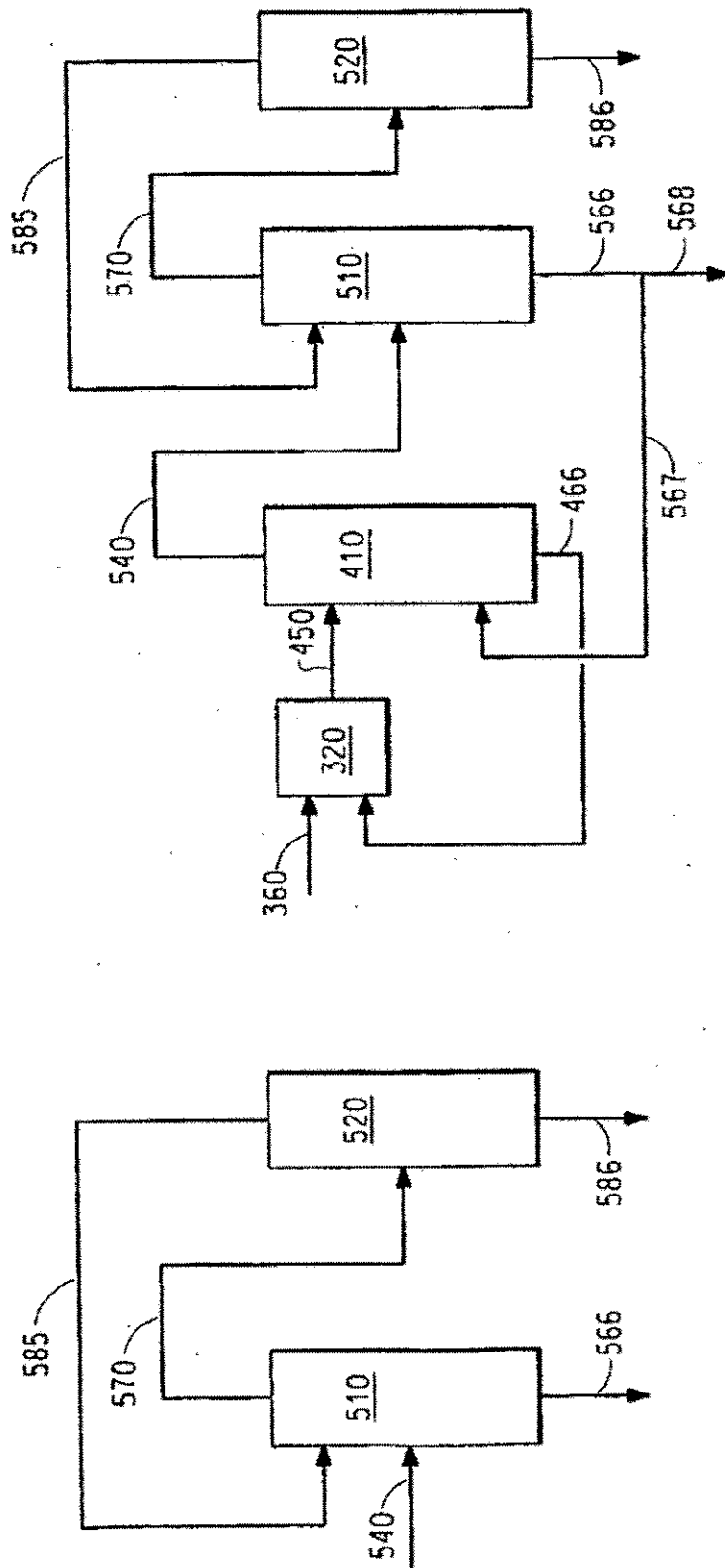


FIG. 2

FIG. 1

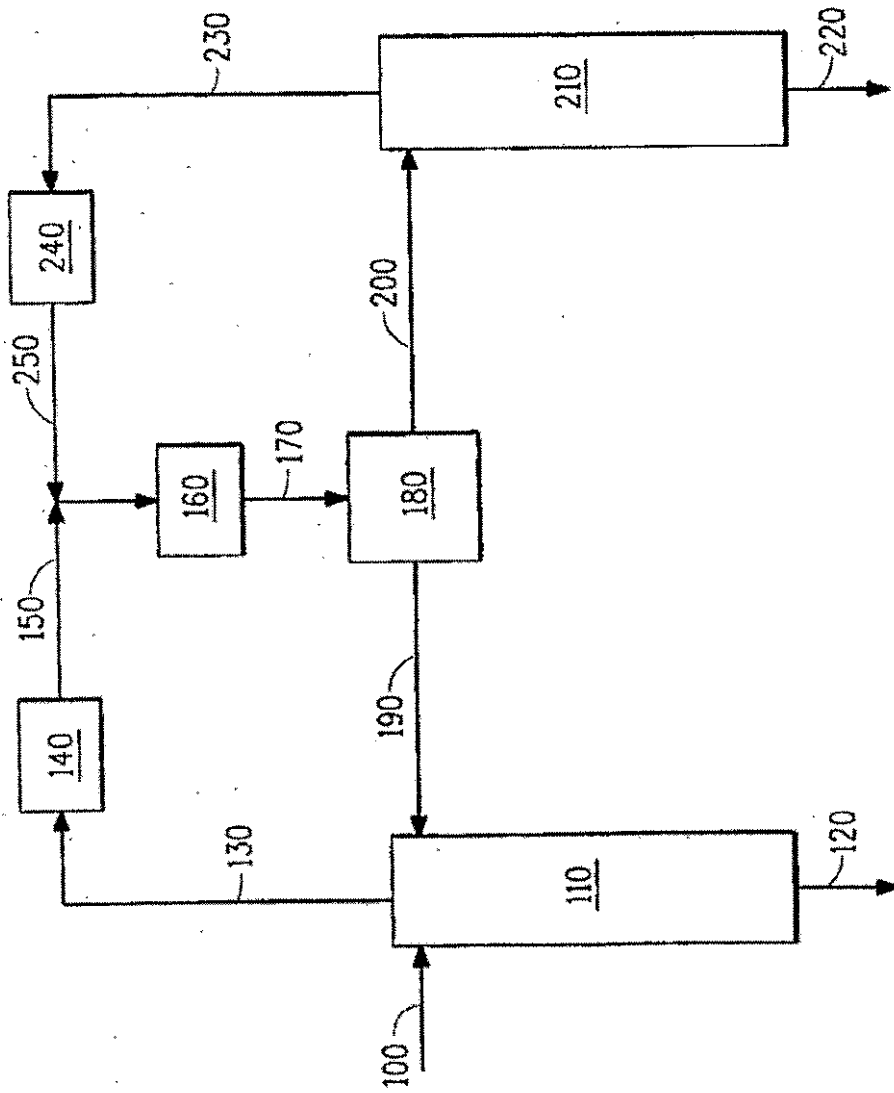


FIG. 3