

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 758 087**

51 Int. Cl.:

| | |
|-------------------|-----------|
| C07C 17/38 | (2006.01) |
| C07C 19/08 | (2006.01) |
| C07C 21/18 | (2006.01) |
| B01D 53/22 | (2006.01) |
| B01D 53/68 | (2006.01) |
| B01D 53/70 | (2006.01) |

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.07.2014 PCT/US2014/045644**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.01.2015 WO15006258**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.07.2014 E 14822789 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.10.2019 EP 3019267**

54 Título: **Método para separar compuestos organofluorados empleando una membrana**

30 Prioridad:

12.07.2013 US 201361845405 P
06.05.2014 US 201461989031 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.05.2020

73 Titular/es:

ARKEMA INC. (100.0%)
900 First Avenue
King of Prussia, PA 19406, US

72 Inventor/es:

ELSHEIKH, MAHER Y.;
WISMER, JOHN A. y
SESHADRI, SRI R.

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 758 087 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

Método para separar compuestos organofluorados empleando una membrana

Campo de la invención

Esta invención se refiere a la separación por membrana de compuestos organofluorados.

5 Antecedentes de la invención

Debido a regulaciones más estrictas, se está llevando a cabo una cantidad significativa de investigación para identificar y producir compuestos organofluorados que tengan un potencial de calentamiento global (GWP) mucho más bajo y un potencial de agotamiento del ozono (ODP) de cero o casi cero. Por ejemplo, las hidrofluoroolefinas (HFO) que incluyen HFO-1234yf (1,1,1,2-tetrafluoropropeno), HFO-1234ze (1,1,1,3-tetrafluoropropeno), y HFO-1243zf (1,1,1-trifluoropropeno), y las hidroclorofluoroolefinas (HCFO) tales como HCFO-1233zd (1,1,1-trifluoro-3-cloropropeno) y HCFO-1233xf (1,1,1-trifluoro-2-cloropropeno) se han identificado como fluorocarbonos que tienen un nivel inferior de GWP y, por lo tanto, no se consideran gases de efecto invernadero. Además, el ODP de esos compuestos es cero o insignificante. También se ha descubierto que HFO-1234yf, HFO-1234ze y HCFO-1233zd, los cuales son ambientalmente aceptables, tienen menor inflamabilidad, toxicidad aceptable, y buen rendimiento. Por lo tanto, la industria está teniendo en cuenta estos productos como refrigerantes o componentes refrigerantes de una mezcla, agentes espumantes, propelentes de aerosoles, y disolventes para desengrasar metales.

Sin embargo, la producción de estos y otros compuestos organofluorados a menudo requieren etapas de separación sustanciales para aislar los compuestos de otros componentes presentes en el producto de reacción, que incluyen materia prima sin reaccionar, subproductos no deseados, y coproductos.

La producción de compuestos organofluorados a menudo da como resultado la formación de otros compuestos organofluorados, organoclorados, y clorofluorocarbonados (denominados colectivamente en la presente memoria "coproductos de producción de organofluorados" o simplemente "coproductos"), como productos intermedios y coproductos que aparecen en la mezcla de reacción final. Por ejemplo, la producción de HFO-1234yf a menudo forma otros coproductos, tales como HCFC-244bb (2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano), HFC-245cb (1,1,1,2,2-pentafluoropropano), y HFO-1233xf. La producción de HCFO-1233zd y HFO-1234ze a menudo forma una mezcla de reacción que comprende coproductos insaturados, tales como HCFO-1232zd en forma de isómeros cis y trans (c/t-2,3-dicloro-3,3-difluoropropeno), HCFO-1231zd en forma de isómeros cis y trans (c/t-1,3,3-tricloro-2-fluoropropeno) y HFO-1243zf, y coproductos saturados, tales como HFC-245fa (1,1,1,3,3-pentafluoropropano), HCFC-244fa (3-cloro-1,1,1,3-tetrafluoropropano), HCFC-243fa (2,2-dicloro-1,1,1-trifluoropropano), HCFC-242fa (1,3,3-tricloro-1,1-difluoropropano), HCFC-241fa (1,1,3,3-tetracloro-1-fluoropropano) y HCC-240fa (1,1,1,3,3-pentacloropropano). Muchos de estos compuestos organofluorados y coproductos de la producción de organofluorados forman azeótropos o mezclas similares a azeótropos, lo que complica aún más la separación de los compuestos organofluorados.

Los componentes no deseados de la mezcla de producto de reacción pueden incluir fluoruro de hidrógeno (HF) sin reaccionar, monóxido de carbono (CO) y dióxido de carbono (CO₂), agua y cloruro de hidrógeno (HCl), oxígeno, nitrógeno, NO_x, cloro e impurezas. Se sabe que muchos de estos compuestos organofluorados forman un azeótropo o mezclas similares a azeótropos con fluoruro de hidrógeno, HF.

En los métodos convencionales, los compuestos organofluorados se separan del HF sin reaccionar utilizando técnicas de separación tales como lavado, destilación, y separación de fases.

En un método convencional, el HF se elimina del organofluorado mediante lavado con agua, seguido de secado de residuos orgánicos y luego destilación de residuos orgánicos impuros. El HF se descarga como HF acuoso residual.

En otro método convencional, el ácido sulfúrico se utiliza para absorber HF de la mezcla de organofluorado. El HF luego se desorbe, lo que permite que el HF se recicle al reactor de fluoración. El uso de ácido sulfúrico es limitado porque puede provocar reacciones no deseadas, tales como la isomerización de trans-HCFO-1233zd en el tóxico cis-HCFO-1233zd.

Otros métodos convencionales incluyen la separación de fases a baja temperatura, en la que se elimina una fase rica en HF de una fase rica en residuos orgánicos. La fase rica en HF se alimenta luego a una primera columna de destilación azeotrópica para recuperar el azeótropo como un producto de cabeza y HF puro como producto de cola. La fase rica en materia orgánica, que incluye el compuesto organofluorado, tal como HCFO-1233zd, se alimenta a una segunda columna de destilación para separar aún más el HF del organofluorado. Por ejemplo, el trans-HCFO-1233zd se elimina de la cabeza de la columna de destilación y el cis-HCFO-1233zd se elimina de la cola de la columna de destilación junto con el HF.

Otro método de separación convencional comprende la destilación extractiva de residuos orgánicos, que requiere la adición de otro disolvente que se extrae preferiblemente con el componente organofluorado o HF. Luego se utiliza una segunda destilación para recuperar el extractante del componente organofluorado o el HF.

5 Los procedimientos actuales para separar los compuestos organofluorados de otros compuestos organofluorados o coproductos de la producción de organofluorados dependen de la destilación, a menudo destilación azeotrópica. La destilación entre determinados compuestos organofluorados y coproductos se vuelve cada vez más difícil cuando los puntos de ebullición difieren en 10 °C o menos.

10 Los métodos convencionales para separar los compuestos organofluorados requieren mucho tiempo y son costosos, y, en muchos casos, implican el uso de componentes adicionales, que requieren una separación adicional para formar un producto aislado.

15 La tecnología de separación por membrana se utiliza ampliamente en muchos procedimientos industriales tales como, por ejemplo, la permeación de gases (por ejemplo, separación de oxígeno, nitrógeno, helio del aire; separación de hidrógeno de hidrocarburos tal como el metano). Las membranas de separación de líquidos se utilizan, por ejemplo, en la recuperación de cinc de aguas residuales o níquel de una disolución de galvanoplastia. La ósmosis inversa se utiliza en plantas de desalinización y en el tratamiento de aguas residuales para eliminar impurezas.

El documento de patente US 6.156.097 describe un procedimiento para eliminar dióxido de carbono de una mezcla de fluorocarbono-dióxido de carbono en el que la mezcla de fluorocarbono-dióxido de carbono se pone en contacto con una membrana semipermeable.

20 El documento de patente US 5.196.616 describe un procedimiento para separar y recuperar una fase orgánica (por ejemplo, fluorocarbonos tales como clorofluorocarbonos, hidroclofluorocarbonos, hidrofluorocarbonos y perfluorocarbonos) de una corriente de alimentación de una mezcla de fluorocarbonos y fluoruro de hidrógeno, en el que la mezcla se caracteriza por formar al menos un azeótropo o una composición similar a azeótropo, al pasar la corriente de alimentación de la mezcla de fluorocarbono/HF a través del lado de alimentación de una unidad de membrana semipermeable y luego al separar posteriormente una corriente de permeado de fluoruro de hidrógeno empobrecido en fluorocarbono y una corriente residual enriquecida en fluorocarbono que sale de la unidad de membrana por destilación convencional.

30 El documento de patente US 2013/0105296 describe un método para la purificación de HFO-1234yf a partir de una mezcla con HF que comprende una etapa de destilación extractiva, cuya mezcla puede contener además HFCO-1233xf, HFO-1234ze y HFO-1243zf derivados del método de síntesis. Se describe una etapa adicional sin ejemplificación en la que el flujo de salida más o menos purificado del procedimiento descrito se puede someter a una "operación de separación, tal como destilación, separación líquido-líquido, o separación por membrana" que da como resultado una reducción adicional en el contenido de HF en el HFO-1234yf.

35 Sin embargo, las membranas de separación no se han utilizado en la industria fluoroquímica, como romper un azeótropo o similar a un azeótropo o la separación de un compuesto organofluorado de otro compuesto organofluorado, o la separación de un compuesto organofluorado de un HF/organofluorado, siendo el organofluorado insaturado.

Un problema importante con respecto al uso de separaciones por membrana en la industria de organofluorados es la ausencia de membranas de separación comerciales compatibles con HF y productos organofluorados.

40 Por lo tanto, existe la necesidad de técnicas de separación para la recuperación de compuestos organofluorados que se puedan realizar de manera más rápida, menos costosa, con menos consumo de energía y/o sin la necesidad de productos químicos adicionales.

Compendio de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para separar un compuesto organofluorado insaturado de una composición.

45 Un aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de separación de al menos un compuesto organofluorado a partir de al menos un compuesto inorgánico, tal como HF. El procedimiento comprende poner en contacto una composición que comprende al menos un compuesto organofluorado y HF con al menos una membrana semipermeable que tiene la capacidad de permear selectivamente el al menos un compuesto inorgánico para formar una primera corriente rica en HF y una segunda corriente rica en el al menos un compuesto organofluorado.

50 En particular, la presente invención se refiere a un procedimiento para separar un compuesto organofluorado de una composición, que comprende:

poner en contacto una corriente de alimentación que comprende al menos un primer compuesto organofluorado insaturado seleccionado del grupo que consiste en HFO-1234yf, HFO-1234ze, HFO-1243zf, HCFO-1233xf y mezclas de los mismos, y al menos un compuesto adicional seleccionado de HF con una membrana semipermeable que comprende al menos un polímero seleccionado del grupo que consiste en polipropileno, fluoruro de polivinilideno, para formar una primera corriente rica en el al menos un compuesto organofluorado .

Otro aspecto más de la presente invención se refiere a un procedimiento de separación de un compuesto organofluorado a partir de una composición que comprende HF y al menos un otro compuesto organofluorado o coproducto de producción de organofluorado. Se pone en contacto la composición con al menos una membrana semipermeable para separar el compuesto organofluorado del HF y el al menos un otro compuesto organofluorado o coproducto de producción de organofluorado.

Otras realizaciones de la presente invención son como se definen en las reivindicaciones.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1a muestra un diagrama de flujo esquemático de un procedimiento de separación por membrana para la recuperación de HFO-1234yf.

La Figura 1b muestra un diagrama de flujo esquemático de un procedimiento alternativo de separación por membrana para la recuperación de HFO-1234yf.

La Figura 2 muestra un diagrama de flujo esquemático de un procedimiento de separación por membrana para la recuperación de HCFO-1233zd y HFO-1234ze.

La Figura 3 muestra un diagrama de flujo esquemático de un procedimiento de separación por membrana para la separación de CO₂ a partir de una mezcla que contiene HCFO-1233zd, HFO-1234ze, y HFC-245fa.

La Figura 4 muestra un diagrama de flujo esquemático de un procedimiento de separación por membrana para la recuperación de HF, HFC-245fa, HCFO-1233zd, y HFO-1234ze.

La Figura 5 muestra un diagrama de flujo esquemático de un procedimiento de separación por membrana para la recuperación de HF, HFC-245fa, HFO-1234ze, y HCFO-1233zd.

25 Descripción detallada de la invención

Un aspecto de la presente descripción se refiere a la separación por membrana de al menos un compuesto organofluorado a partir de una composición que comprende al menos un compuesto organofluorado y al menos un compuesto inorgánico.

Como se utiliza en la presente memoria, la expresión "compuesto organofluorado" o el término "organofluorado" se refieren a un compuesto que comprende al menos hidrógeno, flúor, y carbono. Los compuestos organofluorados que se pueden utilizar de acuerdo con la presente descripción incluyen, por ejemplo, hidrofluorocarbonos (HFC), hidrofluoroolefinas (HFO), hidroclorofluorocarbonos (HCFC), e hidroclorofluoroolefinas (HCFO). El término "organoclorado", como se utiliza en la presente memoria, se refiere a compuestos que comprenden al menos hidrógeno, cloro, y carbono.

Como se utiliza en la presente memoria, la expresión "coproductos de la producción de organofluorados" y el término "coproductos" se refieren a compuestos organofluorados producidos en la reacción para formar el compuesto organofluorado deseado. Por ejemplo, el HCFC-245fa se encuentra entre los coproductos que se pueden formar en la producción de HCFO-1233zd y/o HFO-1234ze. El término "subproducto" se utiliza en la presente memoria para identificar productos del procedimiento de producción de organofluorados distintos a los compuestos organofluorados.

De acuerdo con al menos una realización, las materias primas orgánicas sin reaccionar también se pueden eliminar de los productos organofluorados deseados. Las materias primas orgánicas sin reaccionar se pueden separar, por ejemplo, mediante separación por membrana, como se describe en la presente memoria.

De acuerdo con al menos una realización, el al menos un compuesto organofluorado comprende al menos 2 átomos de carbono, al menos 3 átomos de carbono, al menos 4 átomos de carbono, o al menos 5 átomos de carbono. Los ejemplos de compuestos organofluorados que comprenden 2 átomos de carbono incluyen HFC-134a y HFC-125. Los ejemplos de compuestos organofluorados de 3 átomos de carbono incluyen hidroclorofluoropropeno e hidrofluoropropeno. En al menos una realización, el al menos un compuesto organofluorado comprende al menos 3 átomos de carbono o al menos 4 átomos de carbono. En al menos una realización, el al menos un compuesto organofluorado comprende 3, 4, 5, o 6 átomos de carbono. El al menos un compuesto organofluorado puede

comprender una mezcla de compuestos organofluorados, tales como mezclas de compuestos organofluorados de 3 y 4 carbonos, mezclas de compuestos organofluorados de 5 y 6 carbonos, y combinaciones de compuestos organofluorados de 3, 4, 5, y 6 átomos de carbono.

5 Los ejemplos de compuestos organofluorados que se pueden utilizar de acuerdo con al menos una realización de la presente descripción incluyen los HFC tales como 23, 134a, 125, 32, 1132a, y 142b; los HFO tales como 1234yf, 1234ze, 1243zf y 1336mzz; los HCFO tales como 1233zd y 1233xf; y mezclas de los mismos. Como resulta evidente para un experto en la técnica, esta lista de compuestos organofluorados no es una lista exhaustiva y se pueden utilizar otros organofluorados de acuerdo con las realizaciones de la presente descripción sin apartarse del alcance de la invención.

10 Como se utiliza en la presente memoria, la expresión "compuesto inorgánico" se refiere a compuestos que no comprenden ni carbono ni hidrógeno.

15 El al menos un compuesto inorgánico puede incluir, por ejemplo, fluoruro de hidrógeno (HF), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), cloruro de hidrógeno (HCl), agua, nitrógeno, oxígeno, NO_x, cloro e impurezas. En al menos una realización, el al menos un compuesto inorgánico comprende, consiste, o consiste esencialmente en HF, CO, CO₂, HCl, y agua.

Como se utiliza en la presente memoria, la expresión "consiste esencialmente en" excluye la presencia de cualquier otro compuesto inorgánico que afectaría materialmente la separación del al menos un compuesto organofluorado del al menos un compuesto inorgánico.

20 En al menos una realización, el al menos un compuesto inorgánico comprende HF. El HF puede estar presente en forma de fluoruro de hidrógeno, por ejemplo, fluoruro de hidrógeno gaseoso o líquido.

25 De acuerdo con al menos una realización, la composición puede comprender otros compuestos, tales como, por ejemplo, otros productos de reacción resultantes de la producción del organofluorado, tales como subproductos y coproductos. En al menos una realización, el procedimiento de separación comprende separar los compuestos organofluorados y cualesquiera coproductos del al menos un compuesto inorgánico y cualesquiera subproductos del procedimiento de producción de organofluorado.

30 En al menos una realización, el al menos un compuesto inorgánico y el al menos un compuesto organofluorado forman un azeótropo o una mezcla similar a azeótropo. Como se utiliza en la presente memoria, la expresión "similar a azeótropo" significa una mezcla de al menos dos compuestos que se comportan como mezclas azeotrópicas, que no se fraccionan al hervir o evaporarse. Las mezclas de azeótropo y similares a azeótropo son de ebullición constante y no se pueden separar durante un cambio de fase de la fase líquida a la fase gaseosa.

En al menos una realización, el al menos un compuesto inorgánico comprende un compuesto polar. El compuesto polar puede tener un peso molecular de 100 Da o menos, tal como, por ejemplo, de 75 daltons (Da) o menos, de 50 Da o menos, de 40 Da o menos, o de 30 Da o menos.

35 El procedimiento de acuerdo con la presente descripción puede comprender poner en contacto la composición con al menos una membrana semipermeable. Como se utiliza en la presente memoria, el término "semipermeable" significa que la membrana es selectivamente permeable a uno o más compuestos de manera que permite que diferentes gases, vapores o líquidos se muevan a través de ella a diferentes velocidades. La membrana restringe el movimiento de las moléculas que la atraviesan, de modo que algunas moléculas se mueven más lentamente que otras o quedan excluidas por completo (es decir, impermeable). Por ejemplo, la membrana puede ser selectivamente permeable al al menos un compuesto inorgánico e impermeable al al menos un compuesto organofluorado. La permeabilidad de una membrana depende de su capacidad de dividir diferentes compuestos y la difusión de esos compuestos a través de la membrana. Las membranas de separación pueden separar selectivamente componentes en una amplia gama de parámetros de solubilidad y tamaños moleculares, desde materiales macromoleculares hasta compuestos iónicos o covalentes sencillos. Las propiedades clave que determinan el rendimiento de la membrana son la alta selectividad y los flujos, la buena estabilidad mecánica, química y térmica en condiciones de funcionamiento, las bajas tendencias a ensuciarse y la buena compatibilidad con el entorno operativo. El procedimiento de separación de membrana se caracteriza por el hecho de que una corriente de alimentación se divide en 2 corrientes: retenido y permeado.

45 El retenido es esa parte de la alimentación que no pasa a través de la membrana, mientras que el permeado es esa parte de la alimentación que pasa a través de la membrana. Un barrido opcional es un gas o líquido que se utiliza para ayudar a eliminar el permeado. Los componentes de interés en la separación de la membrana se conocen como el soluto. El soluto se puede retener en la membrana o pasar a través de la membrana en el permeado.

Hay tres mecanismos principales por los cuales la membrana puede realizar separaciones. En el primer mecanismo, la exclusión por tamaño, la membrana tiene agujeros o poros de tal tamaño que ciertas especies pueden pasar y otras

no. En el retardo selectivo o el flujo de poros, los diámetros de poro están cerca de los tamaños moleculares de los compuestos, lo que ralentiza diferentes compuestos a diferentes velocidades. El último mecanismo, la difusión por disolución, se produce mediante la disolución de los compuestos en la membrana, la migración por difusión molecular a través de la membrana, y la reemergencia desde el otro lado. El procedimiento de separación de la presente invención puede funcionar usando uno o más de estos mecanismos de separación.

A diferencia de los procedimientos de destilación, la separación por membrana no requiere una separación de fases, lo que proporciona generalmente un importante ahorro de energía en comparación con los procedimientos de destilación. Los costes de inversión también se pueden reducir porque los procedimientos de separación de membranas no tienen generalmente partes móviles, ni esquemas de control complejos, y tienen poco equipo auxiliar en comparación con otros procedimientos de separación conocidos en la técnica. Las membranas se pueden producir con una selectividad extremadamente alta para separar los componentes. En general, los valores de la selectividad son mucho más altos que los valores típicos para la volatilidad relativa de las operaciones de destilación. Los procedimientos de separación por membrana también pueden recuperar componentes menores pero valiosos de la corriente principal sin un sustancial coste de energía. Los procedimientos de separación por membrana son potencialmente mejores para el medio ambiente ya que el enfoque de membrana requiere el uso de materiales relativamente sencillos y no dañinos.

Hay una amplia gama de mecanismos disponibles para la separación que utilizan membranas semipermeables, tales como, por ejemplo, la variabilidad del tamaño de las moléculas, la afinidad por el material de la membrana, y las fuerzas impulsoras de permeación, tales como la concentración o la diferencia de presión.

En al menos una realización, la permeabilidad de la membrana se caracteriza por un factor de separación, α , que es una medida de la permeabilidad preferencial de un compuesto o tipo de compuesto con respecto a otro compuesto o tipo de compuesto. El factor de separación es la relación de la cantidad relativa de un primer compuesto que permea la membrana con respecto a la cantidad relativa de un segundo compuesto que permea la membrana. Por lo tanto, un factor de separación de aproximadamente 1 indica que ambos compuestos permean la membrana en cantidades similares. Un factor de separación superior a 1 indica que un compuesto permea la membrana en una cantidad mayor que otro compuesto.

En al menos una realización, el factor de separación, α , es superior a aproximadamente 1,5. El factor de separación $\alpha = \frac{[A]_{\text{permeado}}/[B]_{\text{permeado}}}{[A]_{\text{retenido}}/[B]_{\text{retenido}}}$. En al menos una realización más, el factor de separación, α , es mayor que aproximadamente 2, tal como mayor que aproximadamente 5, mayor que aproximadamente 10, mayor que aproximadamente 20, o mayor que aproximadamente 40. Un mayor factor de separación, α , indica una mayor separación de compuestos.

En al menos una realización, la membrana semipermeable se selecciona de manera que el al menos un compuesto inorgánico permee selectivamente la membrana en una cantidad mayor que el al menos un compuesto organofluorado. En realizaciones alternativas, la membrana semipermeable se puede seleccionar de manera que el al menos un compuesto organofluorado permee la membrana en una cantidad mayor que el al menos un compuesto inorgánico.

La membrana puede funcionar a cualquier temperatura y/o presión con capacidad de separar el al menos un compuesto organofluorado del al menos un compuesto inorgánico.

Por ejemplo, el procedimiento de separación se puede realizar a una presión que varía de aproximadamente 6.895 Pa (1 psi) a aproximadamente 2.068.247 Pa (300 psi), tal como de aproximadamente 6.895 Pa (1 psi) a aproximadamente 689.476 Pa (100 psi).

En al menos una realización, el procedimiento de separación se realiza a una presión de al menos 6.895 Pa (1 psi), tal como de al menos 13.789,5 Pa (2 psi), de al menos 34.474 Pa (5 psi), de al menos 68.948 Pa (10 psi), o de al menos 137.895 Pa (20 psi).

De acuerdo con al menos una realización, el procedimiento de separación se realiza a una presión que varía de aproximadamente 68.948 Pa (10 psi) a aproximadamente 344.738 Pa (50 psi).

El rendimiento de la membrana puede ser impulsado por la diferencia de presión entre la presión de alimentación total y la presión de permeado total. La relación de presión de la presión de alimentación con respecto a la presión de permeado puede variar de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 50, tal como, por ejemplo, de aproximadamente 2 a aproximadamente 30, o de aproximadamente 5 a aproximadamente 10.

En al menos una realización, el procedimiento de separación se lleva a cabo a una temperatura que varía de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 150 °C, tal como, por ejemplo, de aproximadamente 0 °C a

aproximadamente 100 °C, de aproximadamente 10 °C a aproximadamente 75 °C, o de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 50 °C.

5 La membrana utilizada en las realizaciones de la presente descripción se puede seleccionar a partir de cualquier membrana de la técnica. Por ejemplo, la membrana puede comprender una película, un laminado, fibras huecas, fibras revestidas, etc. Un experto en la técnica de se dará cuenta que la selección de la membrana apropiada dependerá de la selectividad de la membrana para los compuestos que se van a separar. La membrana se puede proporcionar sobre un soporte inerte.

10 En al menos una realización, la membrana comprende un polímero seleccionado de polipropileno, politetrafluoroetileno, fluoruro de polivinilideno, fluoruro de polivinilo, policlorotrifluoroetileno, polímero de perfluoroalcoxi, etileno-propileno fluorado, polietilentetrafluoroetileno, y perfluoropoliéter. En al menos una realización, la membrana se selecciona de polímeros de fluoruro de polivinilideno, que incluyen homopolímeros y copolímeros de fluoruro de polivinilideno, tales como la familia KYNAR® de polímeros de fluoruro de polivinilideno producidos por Arkema Inc. Los ejemplos de polímeros de fluoruro de polivinilideno incluyen, por ejemplo, KYNAR® HOMOPOLYMER, tal como KYNAR® HOMOPOLYMER series 460, 1000, 700, y 370, y KYNAR® COPOLYMER, tal como KYNAR® COPOLYMER series 2500, 2750/2950, 2800/2900, 2850 y 3120.

15 En al menos una realización, la membrana comprende un polímero seleccionado de membranas de poliimida, tales como las disponibles comercialmente de Ciba Geigy con el nombre comercial de poliimididas MATRIMID® 5218. Las membranas de poliimida se pueden utilizar preferiblemente para permear selectivamente CO₂ gaseoso de compuestos organofluorados saturados o insaturados.

20 En al menos una realización, la composición comprende una mezcla de al menos un compuesto organofluorado y HF. Se sabe que el HF es altamente corrosivo y degrada rápidamente muchos polímeros. Por lo tanto, la membrana para separar el HF de los compuestos organofluorados se puede seleccionar de membranas que son estables en presencia de HF, tales como polímeros fluorados que incluyen polímeros de fluoruro de polivinilideno.

25 De acuerdo con al menos una realización, la membrana es selectivamente permeable al HF, es decir, el factor de separación, α , es mayor que 1 para la permeabilidad del HF con respecto al al menos un compuesto organofluorado. La separación mediante la membrana semipermeable da como resultado una primera corriente rica en HF, es decir, una corriente de permeado y una segunda corriente rica en organofluorado, es decir, una corriente de retenido.

30 De acuerdo con al menos una realización de la presente descripción, la primera corriente y/o la segunda corriente resultantes se pueden someter a un procedimiento de separación adicional, tal como, por ejemplo, un procedimiento de adsorción, un procedimiento de destilación, un procedimiento de separación de fases, o un procedimiento de separación por membrana adicional. Por ejemplo, la primera corriente, tal como la corriente de permeado rica en HF descrita anteriormente, se puede someter a un procedimiento de separación adicional para aislar el HF. De manera similar, la corriente residual se puede someter a un procedimiento de separación adicional para purificar adicionalmente el al menos un compuesto organofluorado.

35 En el ejemplo anterior, la membrana es permeable al HF e impermeable al compuesto organofluorado. De acuerdo con la presente descripción, la membrana puede ser permeable o impermeable al compuesto organofluorado. Por ejemplo, la membrana puede tener un factor de separación, α , mayor que 1 o menor que 1. Una membrana puede separar los componentes en función del tamaño, la solubilidad, u otros criterios de selección.

40 El procedimiento de acuerdo con la presente descripción puede proporcionar una corriente de organofluoro suficientemente limpia para requerir una limpieza mínima antes de utilizar el producto en la aplicación final deseada.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a la separación de un compuesto organofluorado de una composición que comprende otros compuestos organofluorados o coproductos de producción de organofluorado. Por ejemplo, un procedimiento de producción de organofluorado puede producir el compuesto organofluorado deseado u organofluorado diana, así como coproductos que incluyen otros organofluorados.

45 En al menos una realización, la composición comprende una mezcla de al menos un compuesto organofluorado, tal como HFO-1234yf, HFO-1234ze, HFO-1243zf, HCFO-1233zd, y HCFO-1233xf, a partir de compuestos organofluorados saturados o insaturados y organoclorados. Se sabe que estos productos de compuestos organofluorados son corrosivos y degradan rápidamente muchos materiales poliméricos. Por lo tanto, la membrana para separar un compuesto organofluorado de productos organofluorados se puede seleccionar de membranas que son compatibles con estos organofluorados, tales como polímeros fluorados que incluyen fluoruros de polivinilideno y poliimididas.

50 De acuerdo con al menos una realización, la membrana es selectivamente permeable al compuesto organofluorado deseado, es decir, el factor de separación, α , es mayor que 1 para la permeabilidad del compuesto organofluorado

deseado con respecto a los otros organofluorados. La separación mediante la membrana semipermeable da como resultado una primera corriente rica en organofluorado deseado, es decir, una corriente de permeado, y una segunda corriente, es decir, una corriente residual, rica en los otros compuestos organofluorados.

5 En al menos una realización, la composición puede comprender una mezcla de compuestos organofluorados saturados y organoclorados (por ejemplo, HFC, HCFC, y HCC) y organofluorados insaturados (por ejemplo, HFO, HCFO). De acuerdo con al menos una realización, la membrana puede separar selectivamente los compuestos organofluorados insaturados de los compuestos organofluorados saturados. El procedimiento puede dar como resultado una primera corriente rica en HFO y/o HCFO y una segunda corriente rica en compuestos organofluorados saturados.

10 De acuerdo con al menos una realización de la presente descripción, la primera corriente y/o la segunda corriente resultantes se pueden someter a un procedimiento de separación adicional, tal como, por ejemplo, un procedimiento de adsorción, un procedimiento de destilación, un procedimiento de separación de fases, u otro procedimiento de separación por membrana. Por ejemplo, la primera corriente, tal como la corriente de permeado rica en HFO y/o HCFO descrita anteriormente, se puede someter a un procedimiento de separación adicional para aislar el HFO y/o el HCFO.

15 De manera similar, la corriente residual se puede someter a un procedimiento de separación adicional para purificar aún más los compuestos organofluorados saturados y los clorocarbonos.

En el ejemplo anterior, la membrana es permeable al HFO y al HCFO e impermeable a los otros compuestos organofluorados y clorocarbonos. De acuerdo con la presente descripción, la membrana puede ser permeable o impermeable a los HFO/los HCFO u otro grupo o compuesto diana. Por ejemplo, la membrana puede tener un factor

20 de separación, α , mayor que 1 o menor que 1. Una membrana puede separar los componentes en función del tamaño molecular, la solubilidad, u otros criterios de selección.

De acuerdo con al menos una realización, la composición puede comprender una pluralidad de compuestos organofluorados saturados e insaturados. Se pueden seleccionar una o más membranas para separar un único compuesto organofluorado deseado de la composición.

25 El procedimiento de acuerdo con la presente descripción puede proporcionar una corriente lo suficientemente limpia de compuesto organofluorado para requerir una limpieza mínima antes de utilizar el producto en la aplicación final deseada.

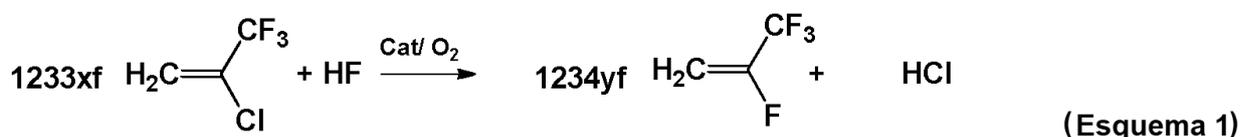
Otro aspecto de la presente invención se refiere a la separación de un compuesto organofluorado de una composición que comprende otros compuestos organofluorados, así como otros compuestos inorgánicos u otros subproductos. La

30 composición se puede someter a una o más separaciones por membrana para aislar el compuesto organofluorado de los otros compuestos en la composición.

En al menos una realización, la composición puede comprender una mezcla de HFO y/o HCFO y CO_2 , que se pueden someter a un procedimiento de separación por membrana para separar los HFO y/o los HCFO del CO_2 .

Un procedimiento conocido para la producción de HFO-1234yf se basa en la fluoración catalítica en fase gaseosa de

35 HCFO-1233xf, como se muestra en el Esquema 1:



Con el fin de mantener el catalizador activo durante un período prolongado de tiempo, el procedimiento requiere la

40 coalimentación de altos niveles de oxígeno, en forma de aire. La coalimentación de oxígeno reacciona aguas abajo para formar CO_2 , como resultado de la combustión de depósito de coque en el catalizador. La composición que sale de la reacción incluye los productos orgánicos, así como HF sin reaccionar, HCl producido y CO_2 . En los procedimientos convencionales de lavado con agua, tanto el HF como el HCl se pierden como HCl acuoso y HF acuoso, además de algunos productos orgánicos útiles que se pierden como orgánicos solubles en agua que son difíciles de recuperar.

45 De acuerdo con una realización de la presente descripción, las membranas se pueden utilizar para recuperar HF, HFO-1234yf, y CO_2 como corrientes de permeado relativamente puras de la composición. sin pérdida de HF o del producto deseado, como se muestra en la Figura 1.

En la fluoración catalítica en fase gaseosa de HCFO-1233xf a HFO-1234yf y/o HFC-245cb, la alimentación A1 que comprende HCFO-1233xf, junto con HF y aire, se admite en el reactor de fase gaseosa 101, que contiene el catalizador de elección y se une a la columna de destilación de HCl 102. El HCl recogido de la parte superior de la columna 102, se lava con agua o purifica, y se utiliza en otras aplicaciones. Los componentes pesados B1, tales como HFO-1234yf, HFC-245cb, HCFC-244bb, CO₂ y HCl, se recogen del fondo de la columna 102 y se pasan sobre la membrana de fibra hueca 103. También se puede utilizar cualquier otro tipo de fabricación de membrana conocida en la técnica. La membrana polimérica está compuesta por fluoruro de polivinilideno. La membrana tiene la capacidad de permear HF en una corriente de permeado D1, la cual se puede reciclar nuevamente al reactor de fase gaseosa 101.

El HFO-1234yf, HFC-245cb, HCFC-244bb, y CO₂ retenidos en el retenido C1 se deja pasar por otra membrana de fibra hueca 104, compuesta por la poliimida de calidad comercial MATRIMID® 5218 (disponible de Ciba Geigy) lo cual puede formar el permeado F1 que comprende CO₂ y formar el retenido E1 que comprende HFO-1234yf, HFC-245cb, y HCFC-244bb. Este producto orgánico retenido se pasa luego por otra membrana de fibra hueca 105, compuesta por una membrana KYNAR® 2801, conocida como MILLIPORE PVDF, la cual se descubrió que era suficiente para permear HFO-1234yf y retener HCFC-244bb y HFC-245cb, formando el permeado H1 y el retenido G1, respectivamente. Estos HCFC-244bb y HFC-245cb retenidos se pueden reciclar nuevamente al reactor primario de fase gaseosa 101. El HCFO-1233zd se puede producir mediante un material de alimentación tal como HCC-240fa, HCO-1230za o HCO-1230xf. El esquema de reacción para formar HCFO-1233zd a partir de HCC-240fa se muestra en el Esquema 2:



En los procedimientos convencionales, la recuperación de HCFO-1233zd requiere alguna combinación de separación de fases inducida por baja temperatura, lavado con agua de HF, o destilación azeotrópica para recuperar la forma orgánica de HF. Este procedimiento convencional puede consumir grandes cantidades de energía o, en el caso del lavado con agua, se desperdicia grandes cantidades de HF.

De acuerdo con una realización de la presente descripción, la separación por membrana se utiliza para recuperar los productos y el HF. Un procedimiento para la recuperación de HCFO-1233zd se muestra esquemáticamente en la Figura. 2. En la Figura 2, la alimentación A2 que comprende HCO-1230za, junto con HF como agente fluorante, es admitida en el reactor de fase líquida 201.

Los productos de reacción que contienen HF líquido anhidro se pueden alimentar a una columna de rectificación 202. La temperatura y la presión de funcionamiento se pueden ajustar de manera que se mantengan los compuestos orgánicos pesados, HCO-1230za, HCFO-1231zd, HCFO-1232zd, y HF en el reactor 1. Mientras tanto, los productos y coproductos volátiles tales como HCFO-1233zd, HFO-1234ze, HFC-245fa, HCl, y HF se pueden retirar de la parte superior de la columna 202 y admitir en la columna de extracción de HCl 203. El HCl recogido de la parte superior de la columna 202, se puede lavar con agua o purificar, y utilizar en otras aplicaciones.

Los componentes pesados B2 tales como HCFO-1233zd, HFO-1234ze, HFC-245fa, y HF, se pueden recoger del fondo de la columna de HCl 203 y pasar sobre la membrana de fibra hueca 204. También se puede utilizar otros tipos de membranas que se conocen en la técnica. La membrana polimérica puede estar compuesta por fluoruro de polivinilideno (PVDF). La membrana 204 tiene la capacidad de permear el HF y retener HCFO-1233zd, HFO-1234ze y HFC-245fa orgánicos para formar el permeado D2 y el retenido C2, respectivamente.

El HF permeado (D2) se puede reciclar nuevamente al reactor de fase líquida 201. Mientras tanto, la corriente de compuesto organofluorado retenido (C2) se puede hacer pasar por otra membrana de fibra hueca 205, compuesta por material de membrana adecuado para permear HCFO-1233zd y HFO-1234ze y retener HFC-245fa, tal como PVDF KYNAR® comercializada como MILLIPORE KYNAR® 2801. También se pueden utilizar otras membranas que sean suficientes para separar el HFC-245fa de las dos olefinas HCFO-1233zd y HFO-1234yf.

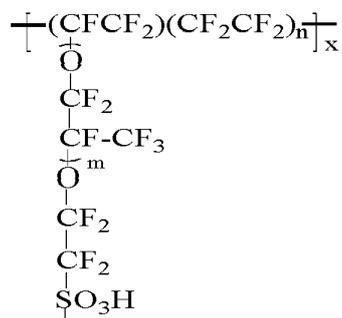
El retenido E2 que comprende HFC-245fa se puede deshidrofluorar utilizando un reactor de fase gaseosa separado para producir HFO-1234ze, como se muestra en el Esquema 3.



La mezcla de producto resultante F2 que comprende HFO-1234ze, HF, junto con HFC-245fa sin reaccionar, se puede reciclar nuevamente a la membrana 204, para la recuperación de HF y producto compuesto organofluorado HFO-

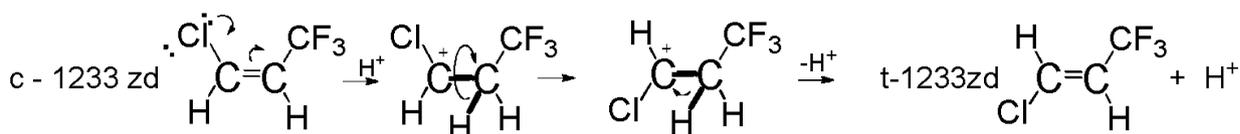
1234ze y HFC-245fa sin reaccionar. El permeado G2 que comprende el HCFO-1233zd y el HFO-1234ze de la membrana 205, se puede separar usando la membrana de fibra hueca 206, compuesta por KYNAR® GELMAN FP-200, u otra membrana que sea suficiente para separar el HCFO-1233zd del HFO-1234ze y forman el permeado I2 y el retenido H2, respectivamente.

- 5 Debido a que existe un amplio intervalo de puntos de ebullición entre los dos isómeros del c/t HFO-1234ze permeado (el isómero cis tiene un punto de ebullición de 5 °C y el punto de ebullición del isómero trans es de -19 °C), los dos isómeros se pueden separar por destilación sencilla. De manera similar, la gran diferencia en el punto de ebullición entre c/t-HCFO-1233zd (el isómero cis hierve a 40 °C y el isómero trans hierve a 18 °C) permite que los isómeros se separen por destilación sencilla.
- 10 En al menos una realización, la membrana de separación puede comprender un fluoropolímero en la cadena principal de la cadena polimérica y un grupo -SO₃H altamente ácido adyacente a un grupo difluorometileno en la cadena secundaria, tal como en la membrana NAFION® (Fórmula 1).



(Fórmula 1)

- 15 En el método descrito anteriormente, el HCFO-1233zd separado se puede isomerizar a trans-HCFO-1233zd al pasar el HCFO-1233zd por una membrana NAFION®, para formar una mezcla en equilibrio de c/t-HCFO-1233zd. La proporción de los isómeros depende de las condiciones de funcionamiento. Por ejemplo, se producirá una mezcla en equilibrio termodinámico si las condiciones de funcionamiento corresponden a las condiciones de equilibrio. Sin embargo, si las condiciones de funcionamiento son las condiciones cinéticas, por lo tanto, el isómero cinéticamente favorable será el isómero predominante. En consecuencia, al funcionar en condiciones cinéticamente favorables, el isómero trans se puede producir en mayor abundancia, como se muestra en el Esquema 4.
- 20



(Esquema 4)

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención sin limitar el alcance de la misma.

Ejemplos

Ejemplos 1- 6. Evaluación de la membrana polimérica para la estabilidad química y mecánica.

- 25 Se llevaron a cabo los experimentos por triplicado de la manera siguiente. Se colocó una película polimérica de aproximadamente 2,54 x 2,54 x 0,635 cm (1 x 1 x 1/4 de pulgada) en un reactor Parr de acero inoxidable de 500 cm³, al cual se comprobó su estanqueidad con helio a 689.476 Pa (manométrica) (100 psig) durante aproximadamente 30 minutos. Se condensaron aproximadamente 50 gramos de HF líquido anhidro en un reactor Parr preenfriado con nitrógeno líquido, seguido de otros 50 gramos de HFC-134a. Posteriormente, se colocó el reactor en un baño de agua termostatazado, a 20 °C durante dos semanas. Después de ventear el compuesto organofluorado y el HF, se lavó la película polimérica con abundante agua y se analizó cualquier decoloración, pérdida de peso o desintegración mecánica. En la Tabla 1 se indica un promedio de rondas por triplicado.
- 30

Tabla 1. Estabilidad química y mecánica del material de membrana, en presencia de una mezcla al 50/50 % en peso de HF y HFC-134a (CF₃CH₂F), sometido a ensayo a 20 °C durante dos semanas.

35

| Ejemplo | Material de membrana | Observación | Recomendación |
|---------|----------------------------|------------------------------------|----------------|
| 1 | CELGUARD® POLYPROPYLENE | Pérdida de color blanco Intacto | Candidato |
| 2 | Cloruro de polivinilo | Marrón Intacto | No recomendado |
| 3 | Polietileno BD | Marrón Quebradizo | No recomendado |
| 4 | Polietileno AD | Amarillo claro Intacto | No recomendado |
| 5 | KYNAR® mezcla | Ligera descoloración Intacto | Candidato |
| 6 | KYNAR®2801 PVDF_9µm | Incoloro transparente Intacto | Buen candidato |

Ejemplos 7- 15. Evaluación de la membrana polimérica soportada y no soportada para la separación de la mezcla de HF/HFC-134a al 50/50 % en peso.

5 Se preparó una membrana soportada tal como KYNAR® 2801 PVDF sobre un soporte Millipore de 0,1 µm de la manera siguiente. Se pulverizó una disolución al 3 % en peso de PVDF KYNAR® 2801 en acetona sobre un soporte Millipore de 142 mm de diámetro. Se aplicaron varias capas para cubrir toda la superficie del soporte de manera uniforme. Se obtuvieron espesores de membrana típicos de 0,8 a 5 µm. Las fugas de más de una burbuja cada diez segundos fueron rechazadas para el ensayo de membrana.

10 Se cortaron los materiales poliméricos en discos de 47 mm (membrana) y se colocaron sobre un soporte de filtro Millipore SS modificado (celda de ensayo) con pantallas de acero inoxidable y juntas tóricas TEFLON®. Las celdas de ensayo tenían puertos de entrada y salida Swagelok a cada lado para los flujos de alimentación, rechazado y permeado. Se colocó la celda de ensayo en un baño a temperatura constante mantenido a 20 ± 1 °C.

15 Se alimentaron los gases de HF y 134a desde dos líneas separadas de acero inoxidable 316. Se midió y controló el caudal de los dos gases y controló utilizando un caudalímetro másico. Se mezclaron entre sí los dos gases y se introdujeron en una válvula micrométrica que controló la presión operativa transmembrana. Los gases fluyeron a través de una válvula de 4 vías que dirigió los flujos de alimentación y permeado a un cromatógrafo de gases (GC) o al depurador de hidróxido de potasio acuoso (KOH). Se hizo pasar el gas de ensayo a través del lado de alimentación de la membrana que se colocó en un horno de aire con termostato a temperatura constante (es decir, ± 1 °C). Se barrió el lado de permeado de la celda de ensayo con un flujo constante de gas helio a una velocidad de 8-10 cm³/min, que llevó los gases permeantes al GC para su análisis. Se conectaron las líneas de salida de la celda de ensayo a un cromatógrafo de gases GOW-MAC provisto de un detector de conductividad térmica y un bucle de muestra de 0,5 cm³ para realizar un muestreo periódico. Se ventearon los gases efluentes del GC a una disolución depuradora de KOH. Se analizaron los gases permeados a intervalos de 60 minutos. Se utilizó un integrador para calcular el % de área para cada componente que incluía HF. Se repitió este procedimiento a una presión de funcionamiento de 689, 17.237, 34.474 Pa (manométrica) (0,1, 2,5 y 5 psig). Los resultados obtenidos se resumen en Tabla 2. Un factor de separación α igual a uno o cercano a uno, indica que no hay separación preferencial de HF sobre 134a. Un factor de separación mayor que uno indica que hay una separación preferencial de HF sobre 134a. Un factor de separación menor que uno indica una separación preferencial de 134a sobre HF.

Tabla 2. Rendimiento de separación de varias membranas de materiales compuestos

| Material de membrana/ soporte | Presión transmembrana psi | T °C | Alfa α HF/134a |
|----------------------------------|------------------------------|------|-------------------|
| 7. EYPEL®-FI GELMAN | 2,5 | 32 | 0,66 |
| 8.PVDF/ GELMAN | 2,5 | 55 | 2,68 |
| 9.EYPEL®-FI ZITEX® | 2,5 | 32 | 1,01 |
| 10.PVDF/ KYNAR® | 2,5 | 55 | 1,81 |

| | | | |
|----------------------------|-----|----|------|
| 11.Eypel®-F/ ZITEX® | 5 | 32 | 0,96 |
| 12.PVDF 2801/ Millipore | 5 | 55 | 58,2 |
| 13.PVDF 2801/ Millipore | 2 | 55 | 15,8 |
| 14.PVDF 2801/ Millipore | 0,1 | 32 | 3,5 |
| 15.PVDF 2801/ Millipore | 0,1 | 55 | 6,9 |

(1 psi es equivalente a 6.894,76 Pa.)

Los datos resumidos en la Tabla 2, sugieren que la membrana producida a partir de KYNAR® 2801 PVDF soportado sobre Millipore está permeando selectivamente HF de una mezcla de HF y 134a.

5 Ejemplos 16-27. Efecto de la temperatura sobre una membrana de material compuesto (KYNAR® 2801 PVDF aplicado por pulverización sobre un soporte Millipore).

La membrana de material compuesto PVDF 2801-Millipore fue la membrana más eficaz en la separación de HF de la mezcla 134a. Además, fue estable en un medio de HF durante más de 120 horas. Por lo tanto, se puede usar para recuperar HF y reciclarlo nuevamente al reactor de fase gaseosa sin purificación adicional. Esta membrana luego se sometió a ensayo para medir el flujo y la durabilidad de la membrana. El resultado obtenido se muestra en la Tabla 3.

10 Tabla 3. Rendimiento de separación de KYNAR® 2801 PVDF soportado sobre un soporte Millipore a 34.474 Pa (5 psi)

| Ejemplo | HF/134a | Alimentación % | Permeado HF/134a | Flujo g/m ² .h HF/134a | T°C | A HF/134a |
|---------|---------|----------------|------------------|-----------------------------------|-----|-----------|
| 16 | 10/1 | 91/1 | 94,4/5,6 | 14.630/ 870 | 30 | 1,66 |
| 17 | 10/1 | 91/1 | 81,3/18,7 | 24.380/5.596 | 50 | 0,43 |
| 18 | 3/1 | 75/25 | 96,7/3,3 | 21.381/723 | 30 | 9,85 |
| 19 | 3/1 | 75/25 | 94,5/5,5 | 14.711/860 | 50 | 5,7 |
| 20 | 1/1 | 50/50 | 97,6/2,4 | 14.629/361 | 30 | 40,55 |
| 21 | 1/1 | 50/50 | 97,8/2,2 | 17.256/378 | 50 | 45,59 |
| 22 | 1/4 | 20/80 | 91,3/8,7 | 10.209/973 | 30 | 41,98 |
| 23 | 1/4 | 20/80 | 91,1/8,9 | 6.300/616 | 50 | 40,92 |
| 24 | 1/16 | 5.88/94,12 | 75,1/24,9 | 2.154/716 | 30 | 48,18 |
| 25 | 1/16 | 5.88/94,12 | 74,4/25,6 | 2.342/805 | 50 | 46,55 |
| 26 | 1/64 | 1.5/98,5 | 20,7/79,3 | 206/791 | 30 | 17,11 |
| 27 | 1/64 | 1.5/98,5 | 25,0/75,0 | 363/1.088 | 50 | 21,92 |

* Espesor de membrana 0,00032 cm, superficie específica 132,73 cm²

15 Ejemplo 28. Separación de una mezcla de azeótropo HF/HFC-134a, utilizando KYNAR® 2801 PVDF soportado sobre un soporte Millipore.

Se coloca una mezcla homogénea azeotrópica de HF/HFC-134a de 15 g.mol/85 g.mol en un cilindro de gas, que se calienta eléctricamente a 40 °C. se hace pasar la mezcla de gases sobre la membrana anterior, a una velocidad de alimentación de 100 cm³/min, utilizando un caudalímetro másico. Se lava el permeado gaseoso en una disolución estándar de 0,1 M de KOH. Después de una alimentación continua durante 16 horas, la disolución de depuración de
 5 KOH restante indica la neutralización de 0,64 moles por el ácido presente en el permeado. Se espera que el análisis de la alimentación de rechazado indique que no hay ácido presente, lo que sugiere que esta membrana es selectiva para permear HF pero no HFC 134a.

Ejemplo 29. Separación de la mezcla de azeótropo HF/HCFO-1233zd, utilizando KYNAR® 2801 PVDF soportado sobre un soporte Millipore.

10 Se prepara una mezcla azeotrópica compuesta por HF y HCFO-1233zd mezclando 290 g de HF y 100 g de 1233zd. Se coloca la mezcla azeotrópica en un cilindro de gas y se calienta eléctricamente. Se alimenta un flujo en estado estable de 100 cm³/min sobre la membrana, que se mantiene a 20 °C, a una presión de funcionamiento de 34.474 Pa (5 psi) utilizando un transductor de presión. Se lava el permeado gaseoso usando una disolución estándar de 0.1 M de KOH. Después de 10 horas de alimentación continua de la mezcla de gases a través de la membrana, se predice
 15 que el análisis cuantitativo de la disolución de KOH indica que todo el equivalente de HF en la alimentación se neutraliza con la disolución de KOH. Se espera que el rechazado sólo contenga HCFO-1233zd.

Ejemplo 30. Separación de una mezcla de azeótropo HF/HCFO-1234yf, utilizando KYNAR® 2801 PVDF sobre un soporte Millipore.

20 Se prepara una mezcla azeotrópica compuesta por HF y HCFO-1234yf mezclando 51,4 g de HF y 861,9 g de 1234yf. Se coloca la mezcla azeotrópica en un cilindro de gas y se calienta eléctricamente. Se alimenta un flujo en estado estable de 100 cm³/min sobre la membrana anterior, que se mantiene a 20 °C, a una presión de funcionamiento de 34.474 Pa (5 psi) utilizando un transductor de presión. Se lava el permeado gaseoso utilizando una disolución estándar de 0,1 M de KOH. Después de 18 horas de alimentación continua de la mezcla de gases a través de la membrana, se predice que el análisis cuantitativo de la disolución de KOH indica que todo el equivalente de HF en la alimentación se
 25 neutraliza con la disolución de KOH. Se espera que el rechazado sólo contenga HCFO-1234yf.

Ejemplo 31. Separación de la mezcla de azeótropo HF/HCFO-1233xf usando KYNAR® 2801 PVDF sobre un soporte Millipore.

30 Se mezcla una mezcla azeotrópica compuesta por 25,4 g de HF y 1.162,84 g de HCFO-1233xf y se coloca en un cilindro de gas y se calienta a 25 °C. Se alimenta un flujo en estado estable de 100 cm³/min sobre la membrana anterior a 25 °C y a una presión de funcionamiento de 242.695 Pa (35,2 psi) utilizando un transductor de presión. Se lava el permeado gaseoso utilizando una disolución estándar de 0,1 M de KOH. Después de 21 horas de alimentación continua, el análisis del rechazado indica que no hay HF presente en el organofluorado. Se predice que el análisis de la disolución de KOH indica que se consumen 56 ml de KOH 0,1 M, lo que sugiere que se neutraliza todo el HF en el permeado, lo que proporciona evidencia de que la membrana anterior es selectiva en permear el HF y ninguno de los
 35 compuestos organofluorados.

Ejemplo 32. Separación por membrana de CO₂ de una mezcla que contiene HCFO-1233zd, HFO-1234ze y HFC-245fa.

40 En la Figura 3 se muestra un diagrama de flujo esquemático de la separación por membrana de CO₂ de una mezcla que contiene HCFO-1233zd, HFO-1234ze y HFC-245fa. Se mezclan entre sí los componentes de una mezcla compuesta por HFC-245fa (2 gramos, 0,0149 mol), HCFO-1233zd (1,1 gramos, 0,0084 mol), HFO-1234ze (0,9 gramos, 0,0079 mol) y CO₂ (2,1 gramos, 0,0477 mol) y se coloca en un cilindro de presión 301 y se calentó utilizando un serpentín eléctrico, como se muestra en la Figura 3. Se alimenta la mezcla gaseosa A3 a un caudal de 20 cm³ (centímetro cúbico por minuto), utilizando el caudalímetro másico de gas 302 y luego al serpentín de calentamiento 303 colocado en un baño de agua termostatzado. Después de abandonar del serpentín, los gases B3 entran en el
 45 lado de entrada de una membrana de separación 304 compuesta por una membrana de poliimida en forma de fibras huecas 360 de 73 cm de largo que tienen un diámetro exterior de 160 µm y un diámetro de poro de 90 µm. La membrana 304 está compuesta por piel de poliimida MATRIMID® 5218 (Ciba Geigy) que cubre una pared porosa realizada en ULTEM® 1000 (General Electric). Se recoge el gas permeado D3 que comprende CO₂ en una trampa fría 306 utilizando nitrógeno líquido. El análisis de la corriente de gas, que utiliza la cromatografía de gases en línea (GC) muestra que no se recogió ningún componente orgánico acumulado en la trampa fría 306. Después de 3,5 horas a una velocidad de flujo de 20 cm³, la cantidad total de CO₂ recogido en la trampa fría 306 es de 4,99 gramos, que es equivalente al valor calculado utilizando un caudalímetro másico (p. ej., 20 cm³ x 60 min x 3,5 horas = flujo total de 4.200 cm³, y 4.200 x 60,4% = 2.537 cm³ de CO₂ = 0,1135 mol = 4,99 g de CO₂).

Tabla 4. Composición de alimentación de compuesto organofluorado y CO₂.

| Composición de alimentación de organofluorado y CO ₂ | Total centímetros cúbicos % cm ³ |
|---|---|
| 245fa 2,0 g, 0,015 m | 334, 18,9% |
| 1233zd 1,1 g, 0,008m | 189, 10,7% |
| 1234ze 0,9 g, 0,008m | 177, 10,0% |
| CO ₂ 2,1 g, 0,048m | 1.070, 60,4% |

En este ejemplo, no se intenta separar los gases organofluorados retenidos C3.

Ejemplo 33. Separación de HCFO-1233zd de una mezcla que contiene HF, HCFO- 1233zd, HFC-245fa, y HFO-1234ze.

5 En la Figura 4 se muestra un diagrama esquemático que indica la separación de HCFO-1233zd de una mezcla que contiene HF, HCFO-1233zd, HFC-245fa, y HFO-1234ze. Se mezclaron entre sí los componentes de una mezcla de organofluorado compuesta por HCFO-1233zd (38,56 g, 0,295 mol), HFC-245fa (2,25 g, 0,0168 mol), HFO-1234ze (1,5 g, 0,00877 mol) con HF (5,6 g, 0,28 mol) y se colocó en el cilindro 401, que se calentó eléctricamente, como se muestra en la Figura 4. Se alimentó un flujo constante de 25 cm³ de mezcla gaseosa A4 y se controló mediante el caudalímetro másico 402 en el serpentín calentado y termostatzado 403 para garantizar que todos los componentes de organofluorado y HF estuvieran en la fase gaseosa. Se admitió la mezcla de alimentación en la membrana de separación 404, que estaba compuesta por una membrana de Kynar® 2801 PVDF de 0,1 µm sobre Millipore, prefabricada como una membrana de fibra hueca. Se recogió el permeado C4 que contenía HF en la trampa fría 407. Se admitió el retenido B4 que contenía los organofluorados HFC-245fa, HFO-1234ze, y HCFO-1233zd en otra membrana de separación 405 compuesta por una membrana KYNAR® 2801 PVDF de 0.2 µm, disponible comercialmente de Arkema Cía.

20 Se recogió el permeado E4 procedente de la membrana 405 que contenía HFC-245fa usando una trampa fría 408 mientras se hizo pasar el retenido D4 que contenía HCFO-1233zd y HFO-1234yf a través de la membrana de separación 406 compuesta por una membrana KYNAR® 2801 PVDF de 0,3 µm sobre Millipore. Se recogió el permeado G4 procedente de la membrana 406 en la trampa fría 409 y se identificó como HCFO-1234ze, y se recogió el retenido F4 que contenía gas organofluorado en la trampa fría 410 y se identificó como HCFO-1233zd. Se llevaron a cabo todos los análisis químicos del organofluorado mediante cromatografía de gases, comparando el tiempo de retención de una muestra auténtica y el tiempo de retención del organofluorado bajo investigación.

25 Después de alimentar durante 2,5 horas, utilizando una velocidad de alimentación de 25 cm³, se determinó que la cantidad de HF recogida en la trampa de frío 407 fue de 0,484 g. El valor calculado de la velocidad de alimentación anterior $25 \text{ cm}^3 \times 60 \times 2,5 \text{ h} \times 0,14478 / 1.000 \times 22,41 \times 20 = 0,484 \text{ g}$. Hubo una buena concordancia entre la mezcla de HF encontrado y organofluorado calculado y HF.

Tabla 5. Resumen de los resultados obtenidos para la separación de HCFO-1233zd de una mezcla que contiene HF, HCFO-1233zd, HFC-245fa, y HFO-1234ze.

| Trampa | Encontrado ¹ (g) | Calculado ² (g) |
|-------------------|-----------------------------|----------------------------|
| 407 - HF | 0,484 | 0,484 |
| 408 - HFC-245fa | 0,3766 | 0,3765 |
| 409 - HFO-1234ze | 0,25 | 0,24 |
| 410 - HCFO-1233zd | 16,9 | 16,9 |

30 1. Recogido en trampa fría

2. [Velocidad de alimentación cm³ x 60 x Horas de alimentación x (% de componente en volumen en la alimentación / 1.000) x 22,414] x peso molecular = peso en gramos.

Ejemplo 34. Separación de CO₂, HF, HCFO-1233zd, HFO-1234ze y HFC-245fa.

En la Figura 5 se muestra un diagrama esquemático que indica la separación de CO₂, HF, HCFO-1233zd, HFO-1234ze, y HFC-245fa. Se coloca una mezcla de compuestos organofluorados compuesta por HF (2,5 g, 0,125 mol), CO₂ (0,15 g, 0,0034 mol), HFC-245fa (0,26 g, 0,0019 mol), HFO-1234ze (4,3g, 0,0363 mol), y HCFO-1233zd (5,2 g, 0,0398 mol) en el cilindro 501 y se calienta eléctricamente, como se muestra en la Figura 5. Se alimenta un flujo constante de 30,5 cm³ de la mezcla de gases A5, usando el caudalímetro másico 502, al serpentín calentado y termostatzado 503, para garantizar que todos los componentes de la mezcla estén en la fase gaseosa. Se admite la mezcla de alimentación en una membrana de separación 504, que está compuesta por fluoruro de polivinilideno (PVDF), membrana de PVDF de 0,1 μm sobre Millipore, prefabricada como una membrana de separación de fibra hueca. Se recoge el permeado C5 que contiene gas HF en una trampa fría 509.

La corriente retenida de organofluorado B5 compuesta por HFC-245fa, HCFO-1233zd, y HFO-1234ze, junto con el gas CO₂, ingresa por el lado de entrada de una membrana de separación 505, reforzado con una membrana comercial de poliimida en forma de fibras huecas 360 de 73 cm de largo que tiene un diámetro exterior de 160 μm y un diámetro de poro de 90 μm. La membrana de separación 505 comprende una piel de poliimida MATRIMID® 5218 (Ciba Geigy) que cubre una pared porosa producida a partir de ULTEM® 1000 (General Electric). Se recoge el permeado E5 procedente de la membrana 505 que contiene gas CO₂ en una trampa fría 510.

Se hace pasar la mezcla de gases retenidos D5 procedente de la membrana 505 que contiene HFC-245fa, HFO-1234ze, y HCFO-1233zd, sobre una membrana de separación de fibra hueca 506 compuesta por una membrana KYNAR® 2801 PVDF de 0,2 μm, disponible comercialmente de Arkema Inc. Se recoge el permeado G5 que contiene HFC-245fa usando la trampa fría 511.

El retenido F5 procedente de la membrana de separación 506 que contiene HFO-1234ze, y HCFO-1233zd, ingresa en una membrana de separación 507, compuesta por membrana KYNAR® PVDF de 0,3 μm. Se recoge el organofluorado permeado I5 en la trampa de frío 512 y se identifica por cromatografía de gases como HFO-1234ze.

Se recoge el gas de compuesto organofluorado retenido H5 compuesto por HCFO-1233zd en una trampa fría 513 y se identifica químicamente como HCFO-1233zd.

Después de alimentar durante 2,5 horas, se calcula el peso de componente individual en función de la velocidad de alimentación anterior y se compara con las cantidades reales encontradas en las trampas de frío. Los resultados se resumen en la Tabla 6.

Tabla 6. Resumen de organofluorados recogidos, HF y CO₂ recogidos en trampas frías en comparación con el valor calculado de la alimentación de la mezcla de gases.

| Trampa | Encontrado ¹ (g) | Calculado ² (g) |
|-----------------------|-----------------------------|----------------------------|
| 509 - HF | 2,18 | 2,180 |
| 510 - CO ₂ | 0,131 | 0,131 |
| 511 - HFC-245fa | 0,226 | 0,226 |
| 512 - HFO-1234ze | 3,662 | 3,662 |
| 513 - HCFO-1233zd | 4,536 | 4,536 |

1. Recogido en trampa fría

2. [Velocidad de alimentación cm³ x 60 x 2,5 x (porcentaje de componente individual / 1.000) x 22,414] peso molecular

Ejemplo 35. Membrana bifuncional para la separación de organofluorados y procedimientos de isomerización.

En este ejemplo, se separó e isomerizó c/t-HFO-1234ze en un procedimiento utilizando una membrana de separación que comprendía NAFION®. Se separó el c/t-HFO-1234ze de los coproductos tales como HFC-245fa, HCFC-244fa, y HCFC-243fa, así como de HCF, y se isomerizó el cis-1234ze en el trans-1234ze.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para separar un compuesto organofluorado de una composición, que comprende:
5 poner en contacto una corriente de alimentación que comprende al menos un primer compuesto organofluorado insaturado seleccionado del grupo que consiste en HFO-1234yf, HFO-1234ze, HFO-1243zf, HCFO-1233xf y mezclas de los mismos, y al menos un compuesto adicional seleccionado de HF con una membrana semipermeable que comprende al menos un polímero seleccionado del grupo que consiste en polipropileno, fluoruro de polivinilideno, para formar una primera corriente rica en el al menos un compuesto organofluorado.
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el contacto de la corriente de alimentación con dicha
10 membrana semipermeable forma una primera corriente rica en al menos un compuesto organofluorado y una segunda corriente rica en HF.
3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en donde el al menos un primer compuesto organofluorado insaturado y HF forman un azeótropo o una mezcla similar a azeótropo.
4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la corriente de alimentación comprende un primer
15 compuesto organofluorado insaturado, al menos un compuesto organofluorado adicional y/u organoclorado, y HF, en el que el contacto de la corriente de alimentación con dicha membrana semipermeable forma una primera corriente rica en el primer compuesto organofluorado insaturado y al menos un compuesto organofluorado adicional y/u organoclorado y una segunda corriente rica en HF.
5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, que comprende además poner en contacto la primera corriente
20 con una segunda membrana semipermeable para formar una primera corriente rica en el primer compuesto organofluorado insaturado y una segunda corriente rica en al menos un compuesto organofluorado adicional y/u organoclorado.
6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, que comprende además separar el primer compuesto
25 organofluorado insaturado y cada uno del al menos un compuesto organofluorado adicional y/o clorocarbono en corrientes individuales poniendo en contacto la primera corriente rica en el primer compuesto organofluorado insaturado y el al menos uno compuesto organofluorado adicional y/u organoclorado con una serie de membranas semipermeables adicionales.
7. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el al menos un compuesto inorgánico comprende un
compuesto polar que tiene un peso molecular de 50 Da o menos.
- 30 8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la membrana semipermeable se selecciona de una película, una estructura laminada, fibras huecas, y fibras revestidas.
9. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el procedimiento se lleva a cabo a una temperatura que varía de 0 °C a 150 °C.
- 35 10. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además someter la primera corriente a un procedimiento de separación adicional seleccionado de un procedimiento de adsorción, un procedimiento de destilación, o un procedimiento de separación de fases, o un procedimiento de separación por membrana adicional.

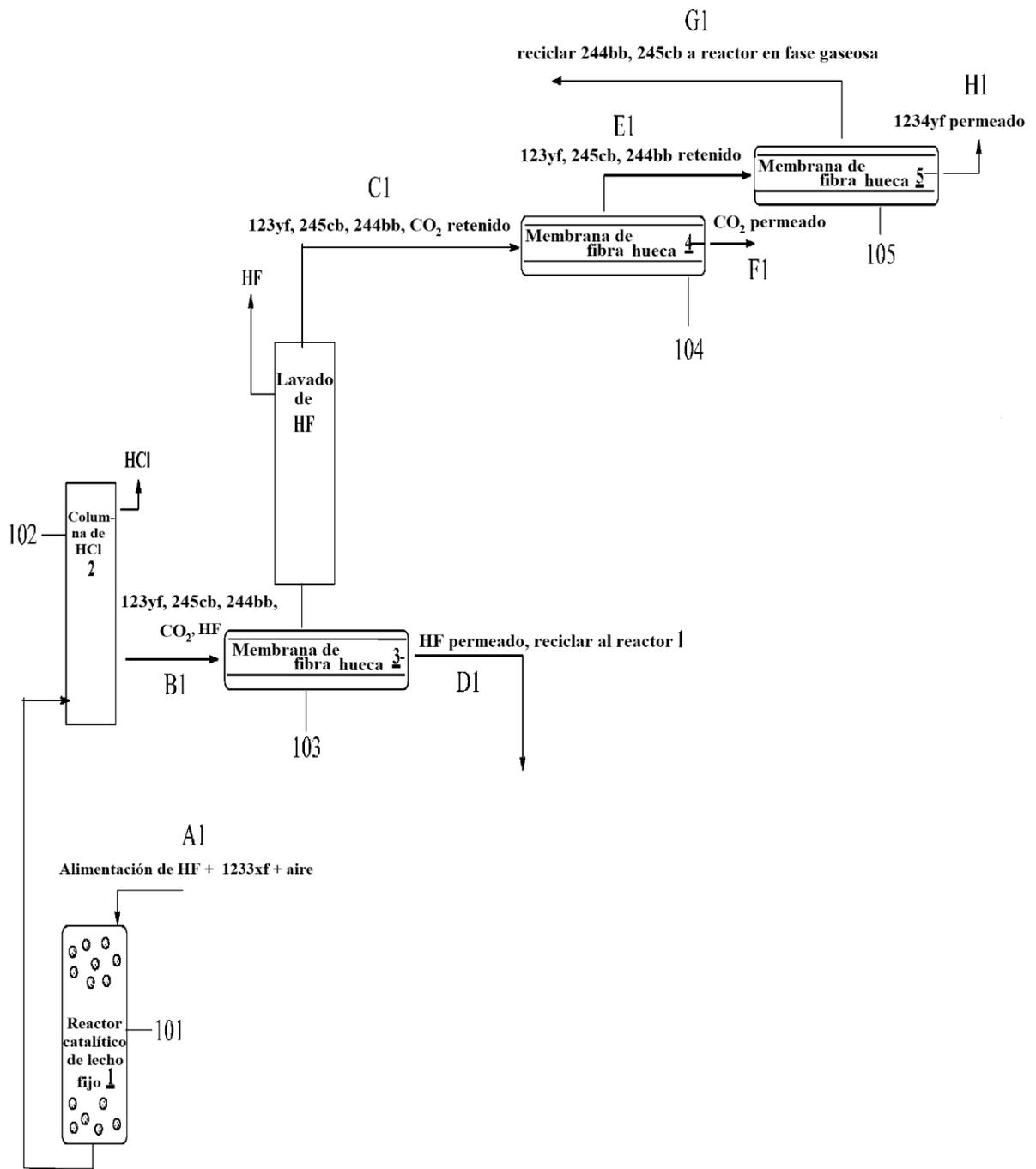


FIGURA 1a

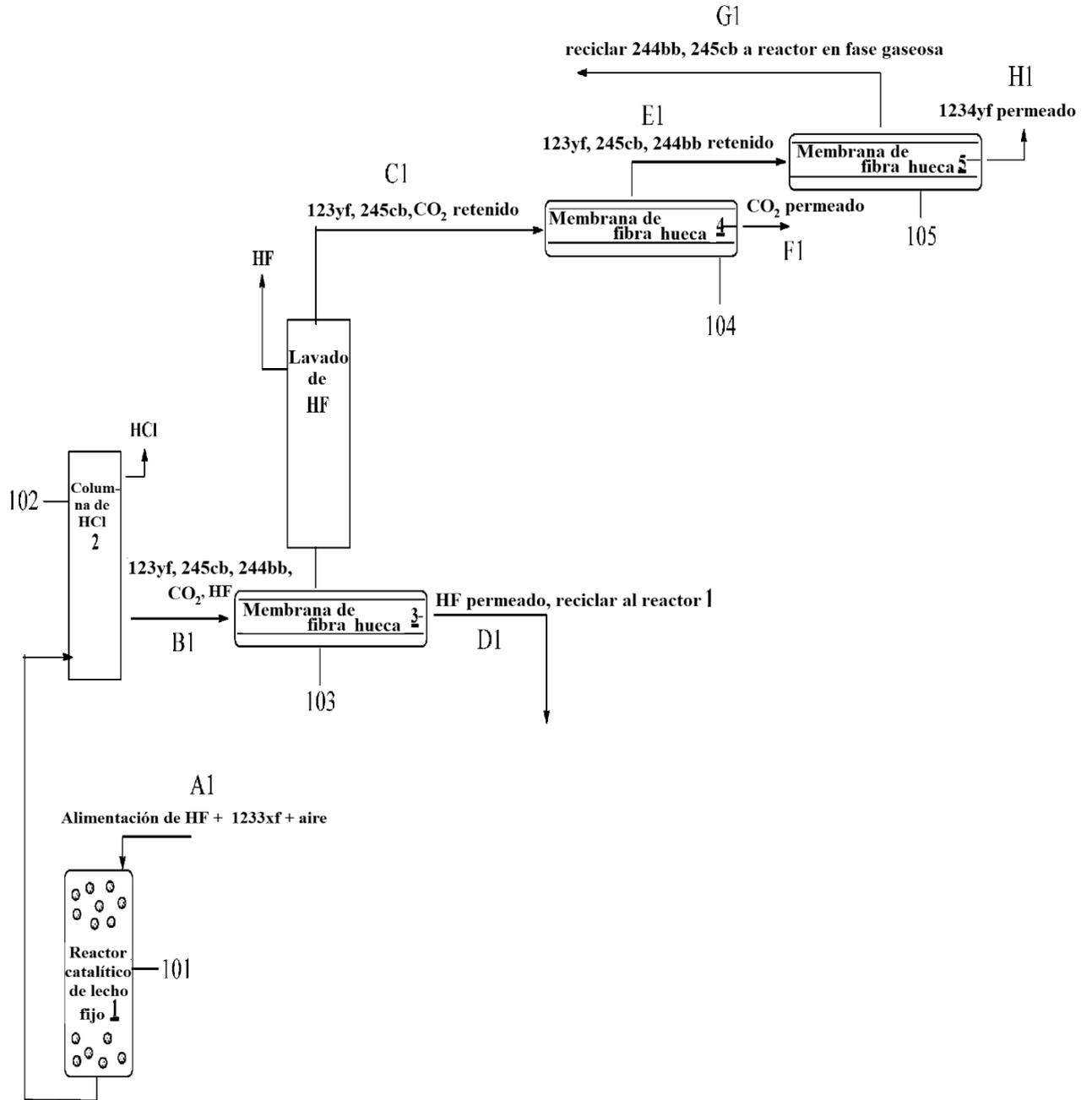


FIGURA 1b

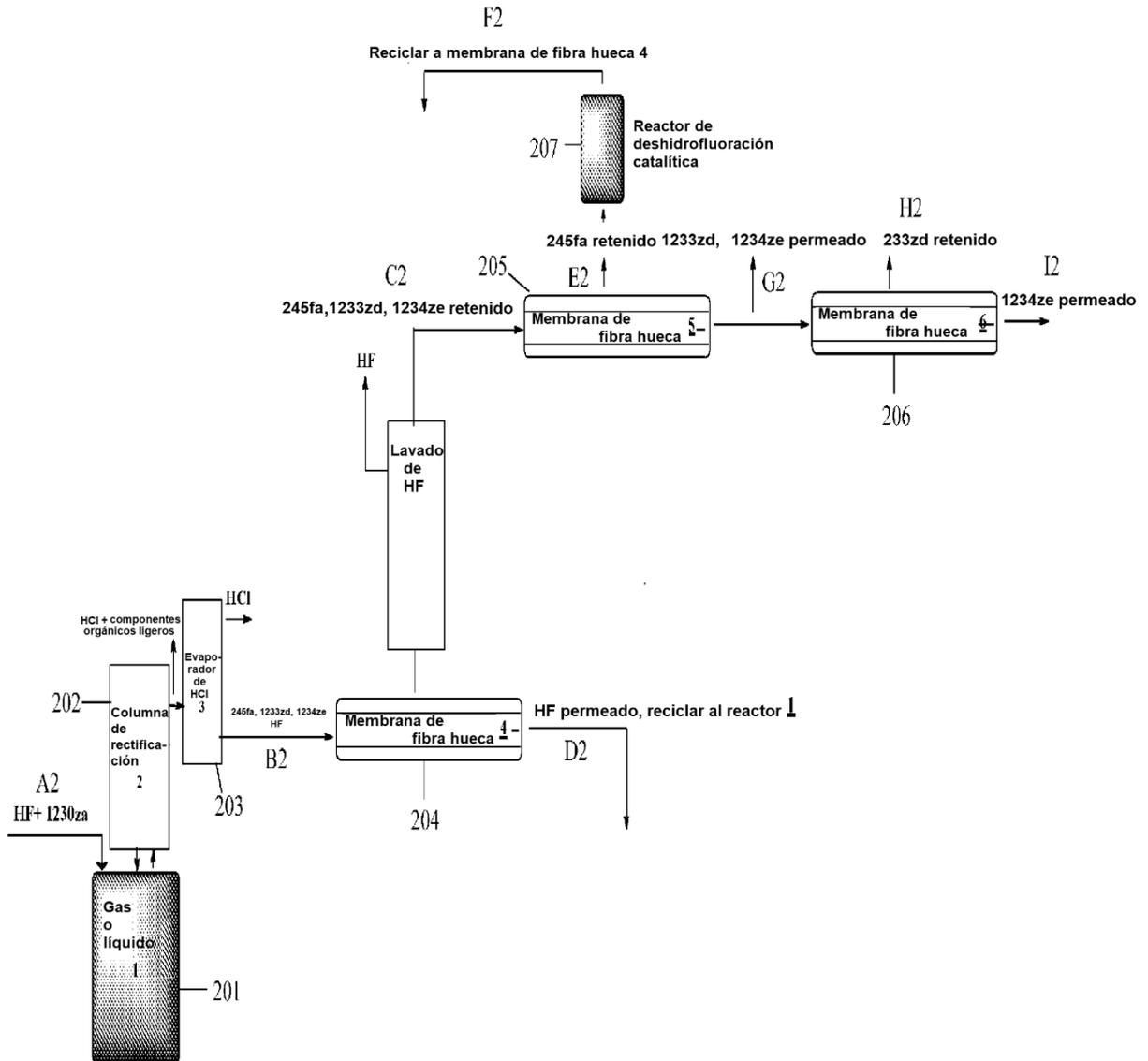


FIGURA 2

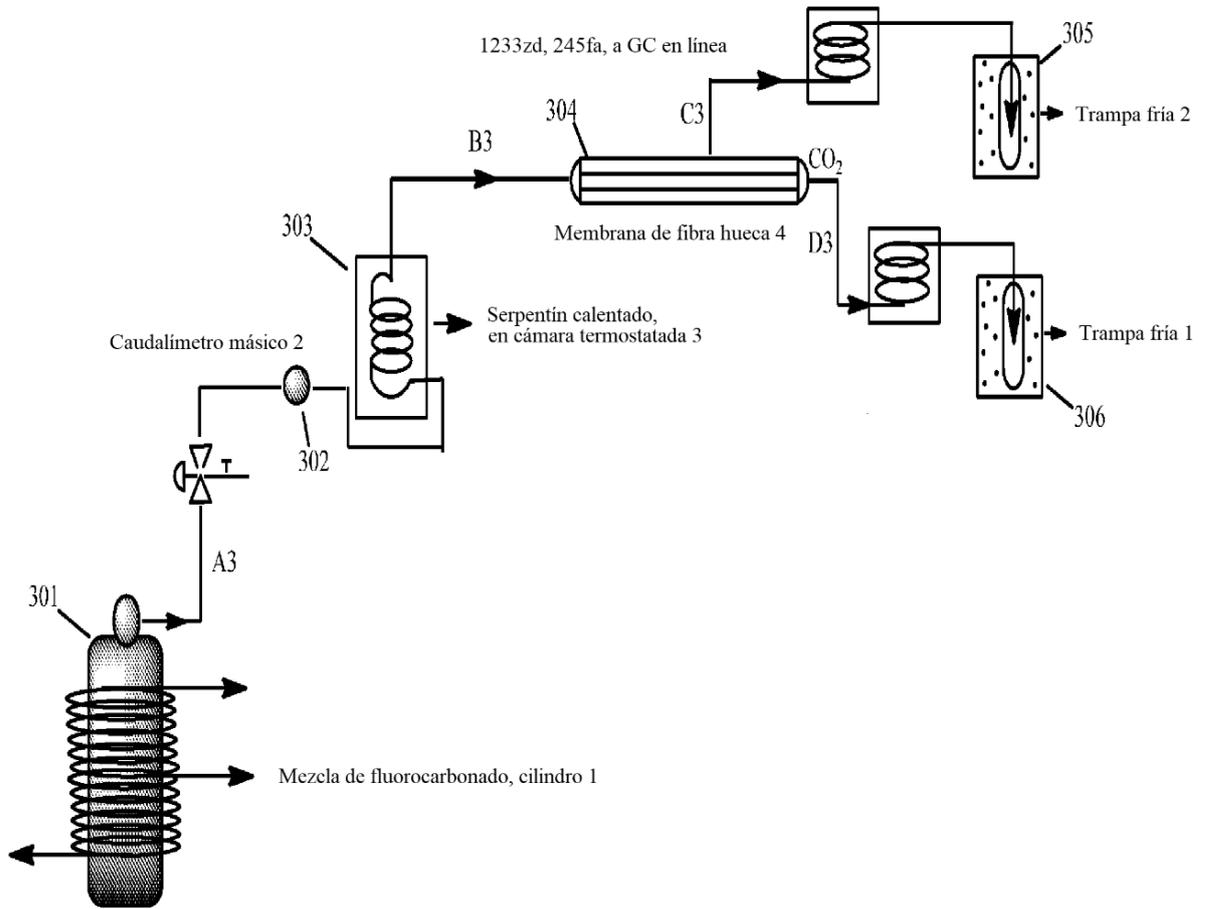


FIGURA 3

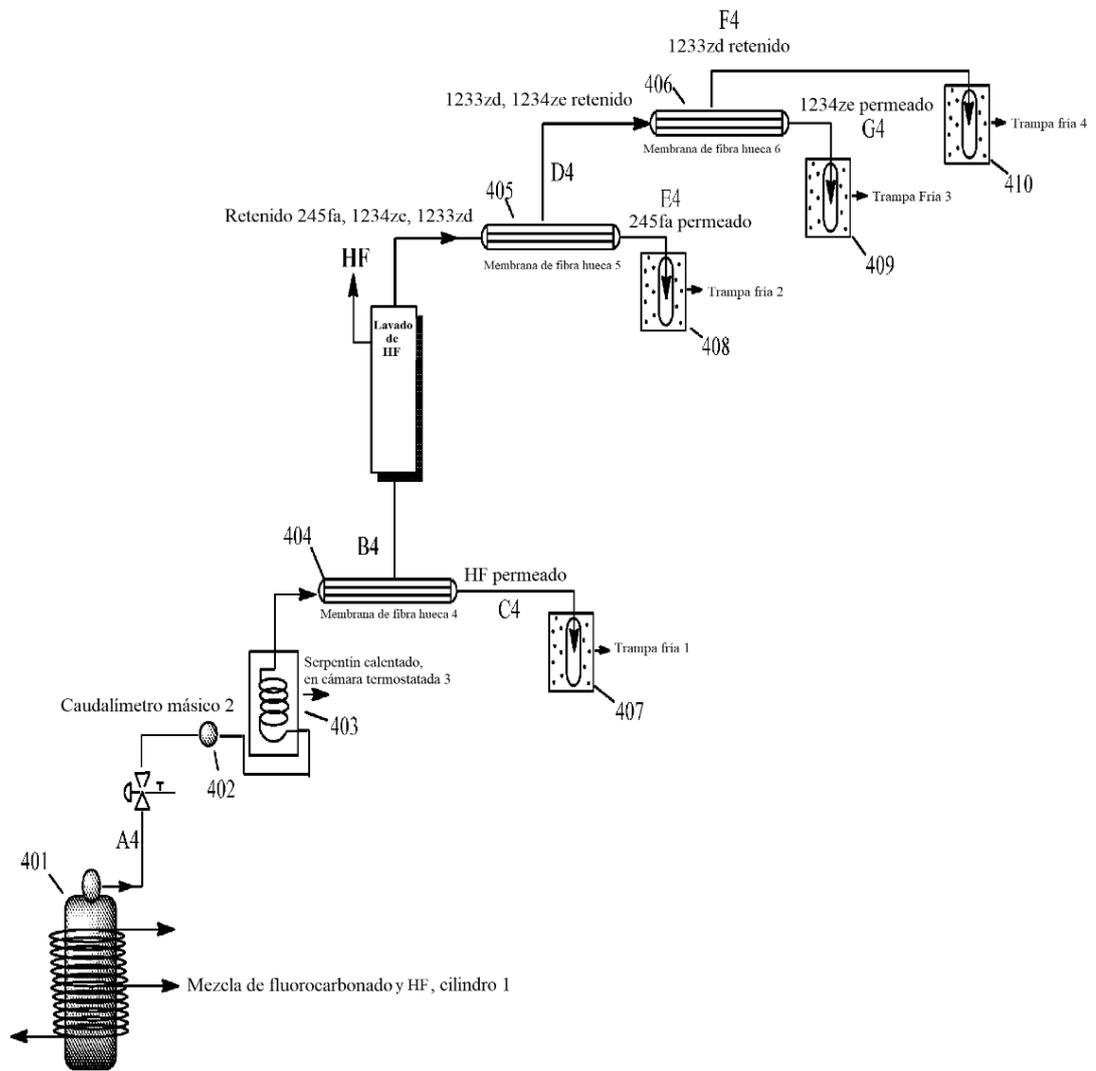


FIGURA 4

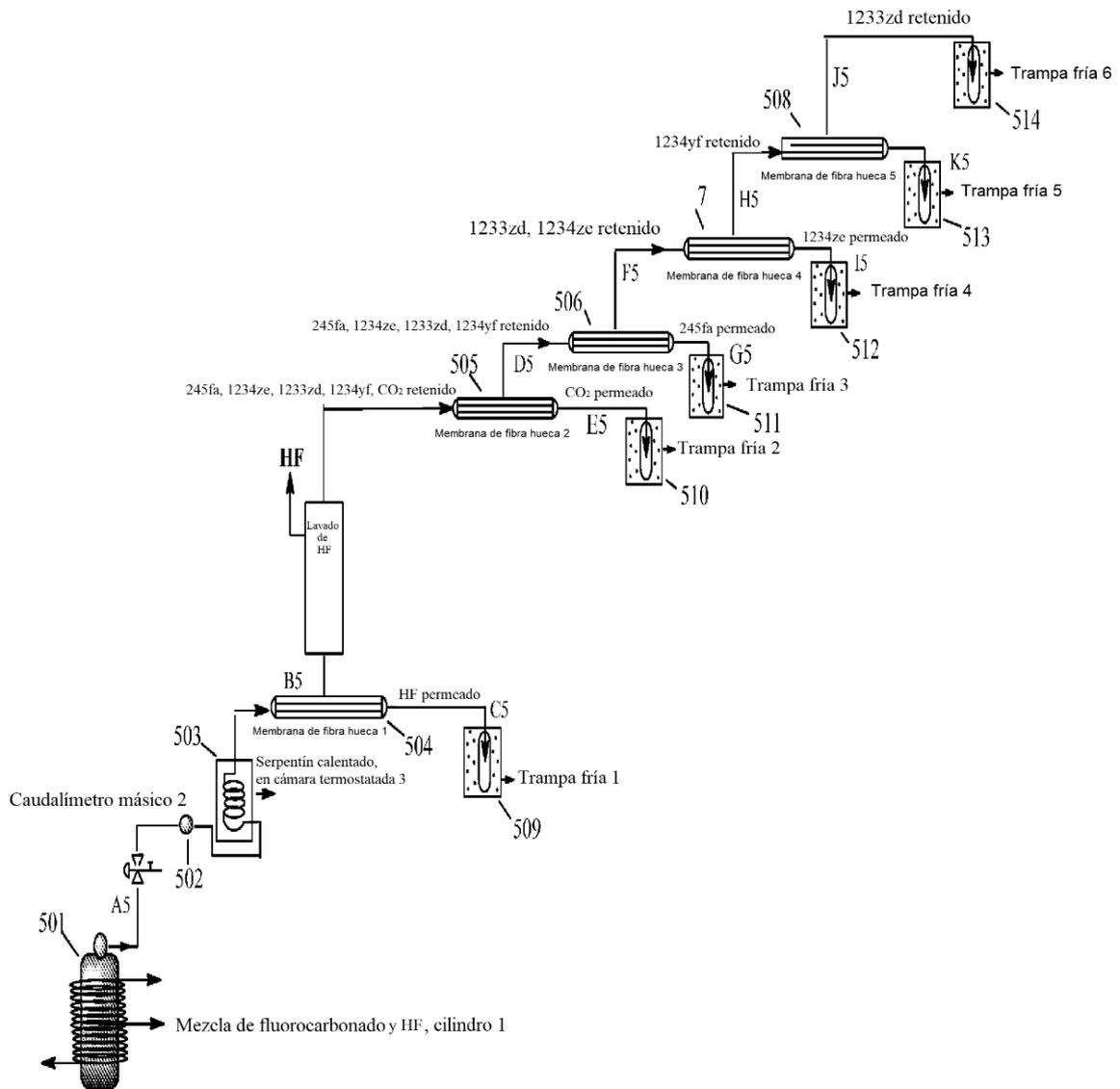


FIGURA 5