



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 427 099**

⑮ Int. Cl.:

C07C 17/25 (2006.01)

C07C 17/38 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑯ Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.11.2006 E 06836796 (0)**

⑰ Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2013 EP 1954662**

④ Título: **Composiciones azeotrópicas que comprenden 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y fluoruro de hidrógeno, y usos de las mismas**

⑩ Prioridad:

01.11.2005 US 732321 P

⑤ Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.10.2013

⑬ Titular/es:

**E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY (100.0%)
1007 MARKET STREET
WILMINGTON, DE 19898, US**

⑭ Inventor/es:

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

⑮ Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 427 099 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 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y fluoruro de hidrógeno, y usos de las mismas

Referencia cruzada con solicitud relacionada

- 5 Esta solicitud reivindica la prioridad de la solicitud de patente provisional de EE.UU. número de serie 60/732.321 (presentada el 1 de noviembre de 2005).

Antecedentes de la invención

Campo de la invención

10 En la presente memoria se describen composiciones azeotrópicas que comprenden 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y fluoruro de hidrógeno. Las composiciones azeotrópicas son útiles en procedimientos para producir, y en procedimientos para purificar, 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.

Descripción de la técnica relacionada

15 Se considera que los compuestos que contienen cloro, tales como los clorofluorocarbonos (CFCs), son perjudiciales para la capa de ozono terrestre. Se ha encontrado que muchos de los hidrofluorocarbonos (HFCs), usados para reemplazar a los CFCs, contribuyen al calentamiento global. Por lo tanto, hay una necesidad de identificar nuevos compuestos que no dañen el medio ambiente, pero posean también las propiedades necesarias para hacer la función de refrigerantes, disolventes, agentes de limpieza, agentes de soplado de espumas, propelentes de aerosoles, medios de transferencia de calor, dieléctricos, agentes de extinción de fuegos, esterilizantes y fluidos de trabajo para ciclos de energía. Se están considerando olefinas fluoradas, que contienen uno o más hidrógenos en la molécula, para el uso en algunas de las aplicaciones, como por ejemplo en refrigeración.

Breve compendio de la invención

Un aspecto se refiere a una composición azeotrópica o casi azeotrópica que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFC-1234yf, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$) y fluoruro de hidrógeno (HF).

25 Un aspecto adicional se refiere a un procedimiento para la separación de HFC-1234yf de 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (HFC-245cb) que comprende: a) formar una mezcla de HFC-1234yf, HFC-245cb y fluoruro de hidrógeno; y b) someter dicha mezcla a una etapa de destilación a partir de la cual se forma una composición destilada de columna que comprende una composición azeotrópica o casi azeotrópica de fluoruro de hidrógeno y HFC-1234yf esencialmente exenta de HFC-245cb.

30 Un aspecto adicional se refiere a un procedimiento para la separación de HFC-1234yf de una mezcla que comprende una composición azeotrópica o casi azeotrópica de HFC-1234yf 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 bien (ii) HFC-1234yf es retirada como primera composición destilada, con una primera composición de colas que está enriquecida en el otro de dichos componentes (i) o (ii); y b) someter dicha primera composición destilada a una segunda etapa de destilación realizada a una presión diferente, en la que el componente enriquecido como primera composición de colas en (a) es retirado en una segunda composición destilada con una segunda composición de colas enriquecida en el mismo componente que fue enriquecido en la primera composición destilada.

35 Un aspecto adicional se refiere a un procedimiento para la purificación de HFC-1234yf a partir de una mezcla de HFC-1234yf, HFC-245cb 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 HFC-1234yf y fluoruro de hidrógeno y una primera cola que comprende HFC-245cb; b) someter dicho primer destilado a una segunda etapa de destilación a partir de la cual una composición enriquecida en (i) fluoruro de hidrógeno o bien (ii) HFC-1234yf es retirada como segunda composición destilada, con una segunda composición de colas que está enriquecida en el otro de dichos componentes (i) o (ii); y c) someter dicha segunda composición destilada a una tercera etapa de destilación realizada a una presión diferente que la segunda etapa de destilación, en la que el componente enriquecido en la segunda composición de colas en (b) es retirado como tercera composición destilada, con una tercera composición de colas enriquecida en el mismo componente que fue enriquecido en la segunda composición destilada.

40 Un aspecto adicional se refiere a un procedimiento para producir HFC-1234yf, que comprende: a) alimentar HFC-245cb a una zona de reacción para la deshidrofluoración, para formar una composición producto de reacción que comprende HFC-1234yf, HFC-245cb sin reaccionar y fluoruro de hidrógeno; b) someter dicha composición producto de reacción a una primera etapa de destilación para formar una primera composición destilada que comprende una composición azeotrópica o casi azeotrópica que contiene HFC-1234yf y una primera composición de colas que comprende HFC-245cb; c) someter dicha primera composición destilada a una segunda etapa de destilación a partir

de la cual una composición enriquecida en (i) fluoruro de hidrógeno o bien (ii) HFC-1234yf es retirada como segunda composición destilada, con una segunda composición de colas que está enriquecida en el otro de dichos componentes (i) o (ii); y d) someter dicha segunda composición destilada a una tercera etapa de destilación realizada a una presión diferente que la segunda etapa de destilación, en la que el componente enriquecido en la segunda composición de colas en (c) es retirado como tercera composición destilada con una tercera composición de colas enriquecida en el mismo componente que fue enriquecido en la segunda composición destilada.

Breve descripción de los dibujos

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

La Figura 2 es un diagrama de flujo esquemático que ilustra una realización para poner en práctica un procedimiento para la producción de HFC-1234yf.

Descripción detallada de la invención

Un aspecto se refiere a composiciones que contienen 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFC-1234yf, $CF_3CF=CH_2$, nº de reg. CAS 754-12-1). El HFC-1234yf se puede preparar por métodos conocidos en la técnica o como se describe en la presente memoria.

El fluoruro de hidrógeno anhídrido (HF) tiene el nº de reg. CAS 7664-39-3 y está disponible en el mercado.

También es útil en los procedimientos descritos en la presente memoria el 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (HFC-245cb, $CF_3CF_2CH_3$, nº de reg. CAS 1814-88-6). El HFC-245cb está disponible en el mercado o se puede preparar por métodos conocidos en la técnica.

La deshidrofluoración en fase de vapor de $CF_3CF_2CH_3$ (HFC-245cb) en una zona de reacción se puede llevar a cabo adecuadamente usando catalizadores de deshidrofluoración típicos. De manera general, la presente deshidrofluoración se puede llevar a cabo usando cualquier catalizador de deshidrofluoración conocido en la técnica. Estos catalizadores incluyen, pero no se limitan a, fluoruro de aluminio, alúmina fluorada, metales sobre fluoruro de aluminio, metales sobre alúmina fluorada; óxidos, fluoruros y oxifluoruros de magnesio, cinc y mezclas de magnesio y cinc y/o aluminio; óxido de lantano y óxido de lantano fluorado; óxidos de cromo, óxidos de cromo fluorados y trifluoruro de cromo cúbico; carbono, carbono lavado con ácido, carbón activado, materiales carbonosos de matriz tridimensional; y compuestos metálicos soportados sobre carbono. Los compuestos metálicos son óxidos, fluoruros y oxifluoruros de al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en sodio, potasio, rubidio, cesio, ytrio, lantano, cerio, praseodimio, neodimio, samario, cromo, hierro, cobalto, rodio, níquel, cobre, cinc y mezclas de los mismos.

Los catalizadores de deshidrofluoración incluyen, pero no se limitan a, fluoruro de aluminio, alúmina fluorada, metales sobre fluoruro de aluminio y metales sobre alúmina fluorada, como se describe en la patente de EE.UU. Nº 5.396.000. La alúmina fluorada y el fluoruro de aluminio se pueden preparar como se describe en la patente de EE.UU. Nº 4.902.838. Los metales adecuados incluyen cromo, magnesio (p.ej., fluoruro de magnesio), metales del Grupo VIIB (p.ej., manganeso), metales del Grupo IIIB (p.ej., lantano), y cinc. En el uso, tales metales están presentes normalmente como haluros (p.ej., fluoruros), como óxidos y/o como oxihaluros. Los metales sobre fluoruro de aluminio y los metales sobre alúmina fluorada se pueden preparar por procedimientos como los descritos en la patente de EE.UU. Nº 4.766.260. En una realización, cuando se usan metales soportados, el contenido total de metal del catalizador es de aproximadamente 0,1 a 20 por ciento en peso, típicamente de aproximadamente 0,1 a 10 por ciento en peso. En una realización, los catalizadores incluyen catalizadores que consisten esencialmente en fluoruro de aluminio y/o alúmina fluorada.

Adicionalmente, los catalizadores de deshidrofluoración incluyen, pero no se limitan a, óxidos, fluoruros y oxifluoruros de magnesio, cinc y mezclas de magnesio y cinc y/o aluminio. Un catalizador adecuado se puede preparar, por ejemplo, secando óxido de magnesio hasta que esencialmente todo el agua ha sido retirada, p.ej., durante aproximadamente 18 horas a aproximadamente 100 °C. Despues, el material seco se transfiere al reactor que se va a usar. Despues, se aumenta gradualmente la temperatura hasta aproximadamente 400 °C a la vez que se mantiene un flujo de nitrógeno a través del reactor para retirar cualesquiera trazas de humedad remanentes del óxido del magnesio y del reactor. Despues, se disminuye la temperatura hasta aproximadamente 200 °C y se hace pasar a través del reactor un agente de fluoración, tal como HF, u otros compuestos vaporizables que contienen flúor tales como SF_4 , CCl_3F , CCl_2F_2 , CHF_3 o CCl_2FCClF_2 , opcionalmente diluidos con un gas inerte tal como nitrógeno. El gas inerte o nitrógeno puede ser reducido gradualmente hasta que sólo se esté haciendo pasar a través del reactor HF u otros compuestos vaporizables que contienen flúor. En este punto, la temperatura puede ser aumentada hasta aproximadamente 450 °C y mantenida a esa temperatura para convertir el óxido de magnesio hasta un contenido de fluoruro correspondiente al menos a 40 por ciento en peso, p.ej., durante 15 a 300 minutos, dependiendo del caudal del agente de fluoración y el volumen del catalizador. Los fluoruros están en la forma de fluoruro de magnesio u oxifluoruro de magnesio; el resto del catalizador es óxido de magnesio. Se entiende en la técnica que se pueden ajustar las condiciones de fluoración tales como el tiempo y la temperatura para proporcionar más que 40 por ciento en peso de material que contiene fluoruro.

Otro procedimiento adecuado para la preparación del catalizador es añadir hidróxido de amonio a una disolución de nitrato de magnesio y, si están presentes, nitrato de cinc y/o nitrato de aluminio. El hidróxido de amonio se añade a la disolución de nitrato hasta un pH de aproximadamente 9,0 a 9,5. Al final de la adición, se filtra la disolución, el sólido obtenido se lava con agua, se seca y se calienta lentamente hasta 500 °C, donde se calcina. Después, el producto calcinado se trata con un compuesto que contiene flúor adecuado como se describe anteriormente.

Aún otro procedimiento para la preparación de catalizadores de fluoruro metálico (es decir, magnesio, conteniendo opcionalmente también cinc y/o aluminio) que contienen uno o más fluoruros metálicos es tratar una disolución acuosa del (de los) haluro(s) o nitrato(s) metálico(s) en agua desionizada con HF acuoso al 48 por ciento con agitación. Se continúa la agitación durante una noche, y la suspensión se evapora a sequedad sobre un baño de vapor. Después, el sólido seco se calcina en el aire a 400 °C durante aproximadamente cuatro horas, se enfriá hasta la temperatura ambiente, se machaca y se tamiza para proporcionar un material para uso en evaluaciones catalíticas.

Adicionalmente, los catalizadores de deshidrofluoración incluyen, pero no se limitan a, óxido de lantano y óxido de lantano fluorado.

15 Se pueden preparar composiciones de óxido de lantano fluorado adecuadas de cualquier manera análoga a las conocidas en la técnica para la preparación de alúmina fluorada. Por ejemplo, la composición catalítica se puede preparar por fluoración de óxido de lantano.

20 También se pueden preparar composiciones catalíticas adecuadas por precipitación del lantano como hidróxido, que después de esto se seca y se calcina para formar un óxido, una técnica bien conocida en la técnica. Después, el óxido resultante se puede pretratar como se describe en la presente memoria.

25 La composición catalítica puede ser fluorada hasta el contenido de flúor deseado mediante un pretratamiento con un compuesto que contiene flúor a temperaturas elevadas, p.ej., a aproximadamente 200 °C a aproximadamente 450 °C. El pretratamiento con un compuesto vaporizable que contiene flúor tal como HF, SF₄, CCl₃F, CCl₂F₃, CHF₃, CHClF₂ o CCl₂FCClF₂ se puede hacer de cualquier manera conveniente, incluyendo dentro del reactor que se va a usar para llevar a cabo la reacción de deshidrofluoración. Compuesto vaporizable que contiene flúor significa un compuesto que contiene flúor que, cuando se hace pasar sobre el catalizador en las condiciones indicadas, fluorará el catalizador hasta el grado deseado.

30 Se puede preparar un catalizador adecuado, por ejemplo, secando La₂O₃ esencialmente hasta que toda la humedad es retirada, p.ej., durante aproximadamente 18 horas a aproximadamente 400 °C. Después, el catalizador seco se transfiere al reactor que se va a usar. Después, se aumenta gradualmente la temperatura hasta aproximadamente 400 °C a la vez que se mantiene un flujo de N₂ a través del reactor para retirar cualesquiera trazas de humedad remanentes del catalizador y del reactor. Después, se disminuye la temperatura hasta aproximadamente 200 °C y se hace pasar el compuesto vaporizable que contiene flúor a través del reactor. Si fuera necesario, se pueden usar como diluyentes nitrógeno u otros gases inertes. El N₂ u otros gases inertes pueden ser reducidos gradualmente 35 hasta que sólo se esté haciendo pasar a través del reactor el compuesto vaporizable que contiene flúor. En este punto la temperatura puede ser aumentada hasta 450 °C y mantenida a esa temperatura para convertir el La₂O₃ hasta un contenido de flúor correspondiente al menos a 80 por ciento en peso de LaF₃, p.ej., durante 15 a 300 minutos, dependiendo del flujo del compuesto que contiene flúor y el volumen del catalizador.

40 Otro procedimiento adecuado para la preparación del catalizador es añadir hidróxido de amonio a una disolución de La(NO₃)₃6H₂O. El hidróxido de amonio se añade a la disolución del nitrato hasta un pH de aproximadamente 9,0 a 9,5. Al final de la adición, se filtra la disolución, el sólido obtenido se lava con agua, se seca y se calienta lentamente hasta 400 °C, donde se calcina. Después, el producto calcinado se trata con un compuesto vaporizable que contiene flúor adecuado como se describe anteriormente.

45 Adicionalmente, los catalizadores de deshidrofluoración incluyen, pero no se limitan a, óxidos de cromo, óxidos de cromo fluorados y trifluoruro de cromo cúbico. El trifluoruro de cromo cúbico se puede preparar a partir de CrF₃XH₂O, donde X es 3 a 9, preferiblemente 4, por calentamiento en el aire o en una atmósfera inerte (p.ej., nitrógeno o argón) a una temperatura de aproximadamente 350 °C a aproximadamente 400 °C durante 3 a 12 horas, preferiblemente 3 a 6 horas.

50 El trifluoruro de cromo cúbico es útil por sí mismo, o junto con otros compuestos de cromo, como catalizador de deshidrofluoración. Son dignas de mención composiciones catalíticas que comprenden cromo en las que al menos el 10 por ciento en peso del cromo está en la forma de trifluoruro de cromo cúbico, particularmente composiciones catalíticas en las que al menos el 25 por ciento del cromo está en la forma de trifluoruro de cromo cúbico, y especialmente composiciones catalíticas en las que al menos el 60 por ciento del cromo está en la forma de trifluoruro de cromo cúbico. El cromo, incluyendo el trifluoruro de cromo cúbico, puede estar soportado sobre, y/o mezclado físicamente con, materiales tales como carbono, fluoruro de aluminio, alúmina fluorada, fluoruro de lantano, fluoruro de magnesio, fluoruro de calcio, fluoruro de cinc y similares. Se prefieren las combinaciones que incluyen trifluoruro de cromo cúbico en combinación con fluoruro de magnesio y/o fluoruro de cinc.

Adicionalmente, los catalizadores de deshidrofluoración incluyen, pero no se limitan a, carbón activado, o materiales

- carbonosos de matriz tridimensional como los descritos en la patente de EE.UU. Nº 6.369.284; o carbono o metales tales como, por ejemplo, sodio, potasio, rubidio, cesio, ytrio, lantano, cerio, praseodimio, neodimio, samario, cromo, hierro, cobalto, rodio, níquel, cobre, cinc y mezclas de los mismos, soportados sobre carbono como se describe en la patente de EE.UU. Nº 5.268.122. Es útil para el procedimiento de esta invención el carbono de cualquiera de las 5 siguientes fuentes: madera, turba, carbón vegetal, cortezas de coco, huesos, lignito, residuos basados en petróleo y azúcar. Los carbonos disponibles en el mercado que se pueden usar en esta invención incluyen los comercializados bajo las siguientes marcas registradas: Barneby & Sutcliffe™, Darco™, Nucharm, Columbia JXN™, Columbia LCK™, Calgon PCB, Calgon BPL™; Westvaco™, Norit™, y Barnaby Cheny NB™.
- El carbono incluye carbono lavado con ácido (p.ej., carbono que ha sido tratado con ácido clorhídrico o ácido 10 clorhídrico seguido de ácido fluorhídrico). El tratamiento con ácido es típicamente suficiente para proporcionar un carbono que contiene menos que 1000 ppm de ceniza. Se describe un tratamiento adecuado de carbono con ácido en la patente de EE.UU. Nº 5.136.113. El carbono también incluye materiales carbonosos porosos de matriz tridimensional. Son ejemplos los descritos en la patente de EE.UU. Nº 4.978.649. Son dignos de mención materiales 15 carbonosos de matriz tridimensional que se obtienen introduciendo compuestos gaseosos o vaporosos que contienen carbono (p.ej., hidrocarburos) en una masa de gránulos de un material carbonoso (p.ej., negro de humo); descomponiendo los compuestos que contienen carbono para depositar el carbono en la superficie de los gránulos; y tratando el material resultante con un gas activador que comprende vapor para proporcionar un material carbonoso poroso. Se forma así un material compuesto carbono-carbono.
- La forma física del catalizador no es crítica, y puede incluir, por ejemplo, pelets, polvos o gránulos. Adicionalmente, 20 para catalizadores soportados en carbono, el carbono puede estar en la forma de polvo, gránulos o pelets, o similares. Aunque no es esencial, los catalizadores que no han sido fluorados pueden ser tratados con HF antes del uso. Se cree que esto convierte algo de los óxidos superficiales en oxifluoruros. Este pretratamiento se puede llevar a cabo poniendo el catalizador en un recipiente adecuado (que puede ser el reactor que se va a usar para realizar una reacción como la descrita en la presente memoria) y, después de eso, haciendo pasar HF sobre el catalizador 25 seco para saturar parcialmente el catalizador con HF. Esto se lleva a cabo convenientemente haciendo pasar HF sobre el catalizador durante un periodo de tiempo (p.ej., aproximadamente 15 a 300 minutos) a una temperatura de, por ejemplo, aproximadamente 200 °C a aproximadamente 450 °C.
- La deshidrofluoración catalítica se puede realizar adecuadamente a una temperatura en el intervalo, en una 30 realización, de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 500 °C, y, en otra realización, de aproximadamente 300 °C a aproximadamente 450 °C. El tiempo de contacto es típicamente, en una realización, de aproximadamente 1 a aproximadamente 450 segundos, y, en otra realización, de aproximadamente 10 a aproximadamente 120 segundos.
- La presión de reacción puede ser subatmosférica, atmosférica o superatmosférica. De manera general, se prefieren 35 presiones cercanas a la atmosférica. Sin embargo, la deshidrofluoración se puede ejecutar beneficiosamente a presión reducida (es decir, presiones menores que una atmósfera).
- La deshidrofluoración catalítica se puede llevar a cabo opcionalmente en presencia de un gas inerte tal como nitrógeno, helio o argón. La adición de un gas inerte se puede usar para aumentar el grado de deshidrofluoración. Son dignos de mención procedimientos donde la relación molar de gas inerte a $CF_3CF_2CH_3$ (HFC-245cb) que sufre la deshidrofluoración es de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 1:1. El nitrógeno es el gas inerte preferido.
- 40 La deshidrofluoración del $CF_3CF_2CH_3$ (HFC-245cb) también se puede llevar a cabo en una zona de reacción a una temperatura elevada en ausencia de un catalizador, como se describe en la solicitud de patente internacional WO 2006/050215. Las temperaturas apropiadas pueden estar entre aproximadamente 350 °C y aproximadamente 900 °C, y, en otra realización, entre aproximadamente 450 °C y aproximadamente 900 °C. El tiempo de residencia de los gases en la zona de reacción es típicamente, en una realización, de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 60 segundos, y, en otra realización, de aproximadamente 2 segundos a aproximadamente 20 segundos.
- 45 La presión de reacción para la reacción de deshidrofluoración a temperatura elevada en ausencia de catalizador puede ser subatmosférica, atmosférica o superatmosférica. De manera general, se prefieren presiones cercanas a la atmosférica. Sin embargo, la deshidrofluoración puede ser ejecutada beneficiosamente a presión reducida (es decir, presiones menores que una atmósfera).
- 50 La deshidrofluoración a una temperatura elevada en ausencia de catalizador se puede llevar a cabo opcionalmente en presencia de un gas inerte tal como nitrógeno, helio o argón. La adición de un gas inerte se puede usar para aumentar el grado de deshidrofluoración. Son dignos de mención procedimientos donde la relación molar de gas inerte a $CF_3CF_2CH_3$ (HFC-245cb) que sufre la deshidrofluoración es de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 1:1. El nitrógeno es el gas inerte preferido.
- 55 La zona de reacción, tanto para la deshidrofluoración catalizada como no catalizada, puede ser un recipiente de reacción fabricado a partir de níquel, hierro, titanio o sus aleaciones, como se describe en la patente de EE.UU. Nº 6.540.933. También se puede usar un recipiente de reacción de estos materiales (p.ej., un tubo metálico) relleno opcionalmente con el metal en forma adecuada. Cuando se hace referencia a aleaciones, esto significa una aleación

de níquel que contiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 99,9 por ciento en peso de níquel, una aleación de hierro que contiene de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 99,8 por ciento en peso de hierro, y una aleación de titanio que contiene de aproximadamente 72 a aproximadamente 99,8 por ciento en peso de titanio. Es digno de mención el uso de un recipiente de reacción vacío (no lleno) hecho de níquel o aleaciones de níquel, tales como las que contienen aproximadamente 40 por ciento en peso a aproximadamente 80 por ciento en peso de níquel, p.ej., la aleación de níquel InconelTM 600, la aleación de níquel HastelloyTM C617 o la aleación de níquel HastelloyTM C276.

Cuando se usa para llenar, el metal o aleaciones metálicas pueden ser partículas o formas conformadas tales como placas perforadas, anillos, alambre, criba, astillas, tubo, gránulos, malla o lana.

10 Al considerar un procedimiento para la deshidrofluoración de HFC-245cb a HFC-1234yf y HF y el aislamiento de HFC-1234yf a partir de tal procedimiento, se ha descubierto sorprendentemente que la hidrofluoroolefina HFC-1234yf forma un azeótropo con el HF.

15 Un aspecto proporciona una composición que comprende HFC-1234yf y una cantidad eficaz de fluoruro de hidrógeno (HF) para formar una composición azeotrópica. Cantidad eficaz significa una cantidad que, cuando se combina con HFC-1234yf, da como resultado la formación de una mezcla azeotrópica o casi azeotrópica. Como se reconoce en la técnica, una composición azeotrópica o casi azeotrópica es una mezcla de dos o más componentes diferentes que, cuando están en forma líquida bajo una presión dada, 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 que sufre la ebullición.

20 Para los fines de esta discusión, composición casi azeotrópica (también denominada comúnmente "composición similar a un azeótropo") significa una composición que se comporta como un azeótropo (es decir, tiene características de ebullición constantes o una tendencia a no fraccionarse tras la ebullición o evaporación). Por tanto, la composición del vapor formado durante la ebullición o evaporación es la misma que, o sustancialmente la misma que, la composición líquida original. Por ello, durante la ebullición o evaporación, la composición líquida, si acaso cambia, cambia sólo hasta un grado mínimo o despreciable. Esto es de contrastar con las composiciones no azeotrópicas, en las que durante la ebullición o evaporación, la composición líquida cambia hasta un grado sustancial.

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

30 Por consiguiente, los rasgos esenciales de una composición azeotrópica o casi azeotrópica son que, a una presión dada, el punto de ebullición de la composición líquida es fijo, y que la composición del vapor por encima de la composición que hierve es esencialmente la de la composición líquida que hierve (es decir, no tiene lugar fraccionamiento de los componentes de la composición líquida). También se reconoce en la técnica que tanto el punto de ebullición como los porcentajes en peso de cada componente de la composición azeotrópica pueden cambiar cuando la composición líquida azeotrópica o casi azeotrópica es sometida a ebullición a diferentes presiones. Por tanto, una composición azeotrópica o casi azeotrópica se puede definir en términos de la relación única que existe entre los componentes o en términos de los intervalos composicionales de los componentes o en términos de los porcentajes en peso exactos de cada componente de la composición caracterizada por un punto de ebullición fijo a una presión especificada. También se reconoce en la técnica que se pueden calcular diversas composiciones azeotrópicas (incluyendo sus puntos de ebullición a presiones particulares) (véase, p.ej., W. Schotte Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. (1980) 19, 432-439). Se puede usar una identificación experimental de composiciones azeotrópicas que implican los mismos componentes para confirmar la exactitud de tales cálculos y/o para modificar los cálculos a las mismas u otras temperaturas y presiones.

35 Se pueden formar composiciones que comprenden combinaciones azeotrópicas de fluoruro de hidrógeno con HFC-1234yf. Estas incluyen composiciones que comprenden de aproximadamente 19,3 por ciento en moles a aproximadamente 31,1 por ciento en moles de HF y de aproximadamente 80,7 por ciento en moles a aproximadamente 38,9 por ciento en moles de HFC-1234yf (que forma un azeótropo que hierve a una temperatura de entre aproximadamente -20 °C y aproximadamente 80 °C y a una presión de entre aproximadamente 160 kPa (23,2 psi) y aproximadamente 3123 kPa (453 psi).

40 Adicionalmente, también se pueden formar composiciones casi azeotrópicas que contienen HF y HFC-1234yf. Tales composiciones casi azeotrópicas comprenden aproximadamente 64,6 por ciento en moles a aproximadamente 92,4 por ciento en moles de HFC-1234yf y aproximadamente 35,4 por ciento en moles a aproximadamente 7,6 por ciento en moles de HF a temperaturas que varían de aproximadamente -20 °C a aproximadamente 80 °C y a presiones de aproximadamente 160 kPa (23,2 psi) a aproximadamente 3123 kPa (453 psi).

Se debe entender que aunque una composición azeotrópica o casi azeotrópica puede existir a una relación particular de los componentes a temperaturas y presiones dadas, la composición azeotrópica también puede existir en composiciones que contienen otros componentes.

5 Se pueden formar composiciones que consisten esencialmente en combinaciones azeotrópicas de fluoruro de hidrógeno con HFC-1234yf. Estas incluyen composiciones que consisten esencialmente en de aproximadamente 19,3 por ciento en moles a aproximadamente 31,1 por ciento en moles de HF y de aproximadamente 80,7 por ciento en moles a aproximadamente 68,9 por ciento en moles de HFC-1234yf (que forma un azeótropo que hierve a una temperatura de entre aproximadamente -20 °C y aproximadamente 80 °C y a una presión de entre aproximadamente 160 kPa (23,2 psi) y aproximadamente 3123 kPa (453 psi)).

10 También se pueden formar composiciones casi azeotrópicas que consisten esencialmente en aproximadamente 64,6 por ciento en moles a aproximadamente 92,4 por ciento en moles de HFC-1234yf y aproximadamente 35,4 por ciento en moles a aproximadamente 7,6 por ciento en moles de HF a temperaturas que varían de aproximadamente -20 °C a aproximadamente 80 °C y a presiones de aproximadamente 160 kPa (23,2 psi) a aproximadamente 3123 kPa (453 psi).

15 A presión atmosférica, los puntos de ebullición del ácido fluorhídrico y del HFC-1234yf son aproximadamente 19,5 °C y -28,3 °C, respectivamente. Se encontró que la volatilidad relativa a 466 kPa (67,6 psi) y 9,3 °C del HF y del HFC-1234yf era casi 1,0 cuando se aproximó a 24,4 por ciento en moles de HF y 75,6 por ciento en moles de HFC-1234yf. Se encontró que la volatilidad relativa a 1289 kPa (187 psi) y 44,4 °C era casi 1,0 cuando se aproximó a 28,0 por ciento en moles de HF y 72,0 por ciento en moles de HFC-1234yf. Estos datos indican que el uso de procedimientos de destilación convencionales no dará como resultado la separación de un compuesto sustancialmente puro, debido al bajo valor de la volatilidad relativa de los compuestos.

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

25 Estas medidas pueden ser reducidas a composiciones de vapor y líquido en equilibrio en la celda mediante un modelo de ecuación de coeficientes de actividad, tal como la ecuación No Aleatoria, de Dos Líquidos (NRTL, por sus siglas en inglés), para representar no idealidades de fase líquida. El uso de una ecuación de coeficientes de actividad, tal como la ecuación NRTL, se describe en mayor detalle en "The properties of Gases and Liquids", 4th Edition, publicado por McGraw Hill, escrito por Reid, Prausnitz y Poling, en las páginas 241 a 387; y en "Phase Equilibria in Chemical Engineering", publicado por Butterworth Publishers, 1985, escrito por Stanley M. Walas, páginas 165 a 244.

30 35 Sin desear estar limitado por ninguna teoría o explicación, se cree que la ecuación NRTL puede predecir suficientemente si mezclas de HF y HFC-1234yf se comportan o no de una manera ideal, y puede predecir suficientemente las volatilidades relativas de los componentes en tales mezclas. Por tanto, aunque el HF tiene una buena volatilidad relativa comparado con el HFC-1234yf a bajas concentraciones de HFC-1234yf, la volatilidad relativa llega a ser casi 1,0 cuando 75,6 por ciento en moles de HFC-1234yf se approximó a 9,3 °C. Esto haría 40 imposible separar HFC-1234yf de HF por destilación convencional a partir de tal mezcla. Donde la volatilidad relativa se aproxima a 1,0, define el sistema como que forma una composición azeotrópica o casi azeotrópica.

45 50 55 Se ha encontrado que se forman azeótropos de HFC-1234yf y HF a diversas temperaturas y presiones. Se pueden formar composiciones azeotrópicas entre 160 kPa (23,2 psi) a una temperatura de -20 °C y 3121 kPa (453 psi) a una temperatura de 80 °C, consistiendo dichas composiciones esencialmente en un intervalo de HFC-1234yf y HF de aproximadamente 19,3 por ciento en moles de HF (y 80,7 por ciento en moles de HFC-1234yf) a aproximadamente 31,1 por ciento en moles de HF (y 68,9 por ciento en moles de HFC-1234yf). Se ha encontrado un azeótropo de HF y HFC-1234yf a 9,3 °C y 466 kPa (67,6 psi) que consiste esencialmente en aproximadamente 24,4 por ciento en moles de HF y aproximadamente 75,6 por ciento en moles de HFC-1234yf. También se ha encontrado un azeótropo de HF y HFC-1234yf a 44,4 °C y 1289 kPa (187 psi) que consiste esencialmente en aproximadamente 28,0 por ciento en moles de HF y aproximadamente 72,0 por ciento en moles de HFC-1234yf. En base a los hallazgos anteriores, se pueden calcular composiciones azeotrópicas a otras temperaturas y presiones. Se ha calculado que se puede formar una composición azeotrópica de aproximadamente 19,3 por ciento en moles de HF y aproximadamente 80,7 por ciento en moles de HFC-1234yf a -20 °C y 160 kPa (23,2 psi) y se puede formar una composición azeotrópica de aproximadamente 31,1 por ciento en moles de HF y aproximadamente 68,9 por ciento en moles de HFC-1234yf a 80 °C y 3121 kPa (453 psi). Por consiguiente, un aspecto proporciona una composición azeotrópica que consiste esencialmente en de aproximadamente 19,3 por ciento en moles a aproximadamente 31,1 por ciento en moles de HF y de aproximadamente 80,7 por ciento en moles a aproximadamente 68,9 por ciento en moles de HFC-1234yf, teniendo dicha composición un punto de ebullición de aproximadamente -20 °C a 160 kPa (23,2 psi) a aproximadamente 80 °C a 3121 kPa (453 psi).

5 También se ha encontrado que se pueden formar composiciones azeotrópicas o casi azeotrópicas entre aproximadamente 160 kPa (23,2 psi) y aproximadamente 3121 kPa (453 psi) a temperaturas que varían de aproximadamente -20 °C a aproximadamente 80 °C, consistiendo esencialmente dichas composiciones en aproximadamente 64,6 por ciento en moles a aproximadamente 92,4 por ciento en moles de HFC-1234yf y aproximadamente 35,4 por ciento en moles a aproximadamente 7,6 por ciento en moles de HF.

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

10 Se puede llevar a cabo una destilación azeotrópica para separar HFC-1234yf de HFC-245cb, que es el material de partida para la producción de HFC-1234yf, por deshidrofluoración en fase de vapor. Después se puede llevar a cabo una destilación azeotrópica de dos columnas para separar el HF co-producido del producto deseado, HFC-1234yf. El HF puede ser retirado de los componentes hidrocarbonados halogenados de la mezcla producto usando, por ejemplo, técnicas estándar de purificación en disolución acuosa. Sin embargo, la producción de cantidades sustanciales de descarga de purificación puede crear problemas de eliminación de los desechos acuosos. Por tanto, sigue habiendo una necesidad de procedimientos que utilicen el HF de tales mezclas producto.

15 Aunque la mezcla inicial tratada de acuerdo con los procedimientos descritos en la presente memoria se puede obtener de diversas fuentes, que incluyen, pero no se limitan a, la adición de HFC-1234yf a composiciones que contienen HF, un uso ventajoso de los presentes procedimientos reside en tratar las mezclas efluentes de la 20 preparación de HFC-1234yf.

El HFC-1234yf se puede preparar por la deshidrofluoración en fase de vapor de HFC-245cb como se describió antes en la presente memoria.

25 Un aspecto adicional proporciona un procedimiento para la separación de HFC-1234yf de HFC-245cb, que comprende: a) formar una mezcla de HFC-1234yf, HFC-245cb y fluoruro de hidrógeno; y b) someter dicha mezcla a una etapa de destilación formando una composición destilada de columna que comprende una composición azeotrópica o casi azeotrópica de HF y HFC-1234yf esencialmente exenta de HFC-245cb. El presente procedimiento inventivo puede comprender opcionalmente además formar una composición de colas de columna que comprende HF-245cb.

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

Esta destilación azeotrópica aprovecha la ventaja de la composición azeotrópica de baja ebullición formada por HFC-1234yf y HF. La composición azeotrópica hierve a una temperatura más baja que el punto de ebullición de cada componente puro y más baja que el punto de ebullición de HFC-245cb también.

35 Como se expuso anteriormente, la mezcla de HFC-1234yf, HFC-245cb y HF se puede formar por cualquier medio práctico. De manera general, el presente procedimiento es particularmente útil para la separación de HFC-1234yf de la mezcla de reacción producida por la deshidrofluoración de HFC-245cb. El HF es un co-producto formado en esta reacción de deshidrofluoración. Después, la mezcla de reacción producida puede ser tratada por el presente procedimiento para retirar el HFC-245cb. El HFC-1234yf se saca por la cabeza como el destilado de la columna de 40 destilación, como una composición azeotrópica o casi azeotrópica de HFC-1234yf con HF. El HFC-245cb puede ser extraído de la cola de la columna como composición de colas, y puede contener alguna cantidad de HF, también. La cantidad de HF en el HFC-245cb de la cola de la columna de destilación puede variar de aproximadamente 35 por ciento en moles a menos que 1 parte por millón (ppm, base molar) dependiendo de la manera en que se realiza la reacción de deshidrofluoración. De hecho, si la reacción de deshidrofluoración se realiza de una manera que proporciona un 50 por ciento de conversión del HFC-245cb y la mezcla de reacción que sale de la zona de reacción es alimentada directamente a la etapa de destilación, el HFC-245cb que sale de la cola del procedimiento de destilación contendrá aproximadamente 43 por ciento en moles de HF.

45 En una realización, hacer funcionar la presente destilación azeotrópica implica proporcionar un exceso de HFC-1234yf a la columna de destilación. Si se alimenta la cantidad apropiada de HFC-1234yf a la columna, entonces todo el HF puede ser extraído por la cabeza como una composición azeotrópica que contiene HFC-1234yf y HF. Por tanto, el HFC-245cb retirado de las colas de la columna estará esencialmente exento de HF.

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

55 En la etapa de destilación, el destilado que sale de la columna de destilación por la cabeza, que comprende HF y HFC-1234yf puede ser condensado usando, por ejemplo, condensadores de reflujo estándar. Al menos una porción de esta corriente condensada puede ser devuelta a la parte superior de la columna como reflujo. La relación del

material condensado, que es devuelto 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 poner en práctica la etapa de destilación dependen de varios parámetros, tales como el diámetro de la columna de destilación, los puntos de alimentación y el número de etapas de separación en la columna, entre otros.

5 La presión de operación de la columna de destilación puede variar de aproximadamente una presión de 69 kPa (10 psi) a aproximadamente 1380 kPa (200 psi), normalmente, aproximadamente 138 kPa (20 psi) a aproximadamente 345 kPa (50 psi). La columna de destilación se opera típicamente a una presión de aproximadamente 172 kPa (25 psi), con una temperatura de las colas de aproximadamente -3 °C y una temperatura de la parte superior de aproximadamente -17 °C. Normalmente, aumentar la relación de reflujo da como resultado una pureza de la 10 corriente del destilado aumentada, pero generalmente la relación de reflujo varía entre 1/1 y 200/1. La temperatura del condensador, que está situado adyacente a la parte superior de la columna, es normalmente suficiente para condensar de manera sustancialmente completa el destilado que está saliendo de la parte superior de la columna, o es la temperatura requerida para conseguir la relación de reflujo deseada por condensación parcial.

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

20 Un aspecto adicional proporciona un procedimiento para la separación de HFC-1234yf de una mezcla que comprende una composición azeotrópica o casi azeotrópica de HFC-1234yf 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 bien (ii) HFC-1234yf es retirada como primera composición destilada, con una primera 25 composición de colas que está enriquecida en el otro de dichos componentes (i) o (ii); y b) someter dicha primera composición destilada a una segunda etapa de destilación realizada a una presión diferente que la primera etapa de destilación, en la que el componente enriquecido como primera composición de colas en (a) es retirado como segunda composición destilada con la composición de colas de la segunda etapa de destilación enriquecida en el mismo componente que fue enriquecido en la primera composición destilada.

30 El procedimiento descrito anteriormente aprovecha la ventaja del cambio en la composición azeotrópica a presiones diferentes para efectuar la separación de HFC-1234yf y HF. La primera etapa de destilación se puede llevar a cabo a alta presión respecto a la segunda etapa de destilación. A presiones más altas, el azeótropo HF/HFC-1234yf contiene menos HFC-1234yf. Por tanto, esta etapa de destilación a alta presión produce un exceso de HFC-1234yf, que, hirviendo a una temperatura más alta que el azeótropo, saldrá de la columna como colas, como HFC-1234yf puro. Después, el primer destilado de la columna es alimentado a una segunda etapa de destilación que opera a presión más baja. A la presión más baja, el azeótropo HF/HFC-1234yf cambia a menores concentraciones de HF. 35 Por lo tanto, en esta segunda etapa de destilación, existe un exceso de HF. El exceso de HF, que tiene un punto de ebullición más alto que el azeótropo, sale de la segunda columna de destilación como composición de colas. El presente procedimiento se puede realizar de una manera tal que se produzca HFC-1234yf esencialmente exento de HF. Adicionalmente, el presente procedimiento se puede realizar de una manera tal que se produzca HF esencialmente exento de HFC-1234yf.

40 Alternativamente, la primera etapa de destilación se puede llevar a cabo a baja presión con respecto a la segunda etapa de destilación. A presiones más bajas, el azeótropo HF/HFC-1234yf contiene menos HF. Por tanto, 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. Después, el primer destilado de la columna es alimentado a una segunda etapa de destilación que opera a presión más alta. A la presión más alta, el azeótropo HF/HFC-1234yf cambia a menores concentraciones de HFC-1234yf. Por lo tanto, en esta segunda etapa de destilación, existe un 45 exceso de HFC-1234yf. El exceso de HFC-1234yf, que tiene un punto de ebullición más alto que el azeótropo, sale de la segunda columna de destilación como composición de colas. El presente procedimiento se puede realizar de una manera tal que se produzca HFC-1234yf esencialmente exento de HF. Adicionalmente, el presente procedimiento se puede realizar de una manera tal que se produzca HF esencialmente exento de HFC-1234yf.

50 Como se describe en la presente memoria, "esencialmente exenta de HFC-1234yf" significa que la composición contiene menos que aproximadamente 100 ppm (base molar), preferiblemente menos que aproximadamente 10 ppm, y lo más preferiblemente menos que aproximadamente 1 ppm, de HFC-1234yf.

La reacción de deshidrofluoración endotérmica de HFC-245cb para producir HFC-1234yf se puede llevar a cabo, por ejemplo, en un reactor tubular con catalizador en los tubos y con un medio de calentamiento en la pared de la carcasa del reactor. Alternativamente, se puede usar un portador de calor para permitir la operación adiabática. Se 55 puede reciclar HFC-245cb puro o bien HFC-1234yf puro, siendo ambos producidos por los procedimientos de destilación descritos en la presente memoria, de vuelta al reactor para servir como portador de calor. El HFC-245cb sería un portador de calor preferido, ya que la introducción de HFC-1234yf en el reactor de deshidrofluoración dará como resultado una reducción en la conversión de paso único de HFC-245cb.

60 Tanto en la primera como la segunda etapa de la destilación, el destilado que sale de la columna de destilación por la cabeza, que comprende HF y HFC-1234yf, puede ser condensado usando, por ejemplo, condensadores de reflujo

estándar. Al menos una porción de esta corriente condensada puede ser devuelta a la parte superior de la columna como reflujo. La relación del material condensado, que es devuelto 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 poner en práctica la etapa de destilación dependen de varios parámetros, tales como el diámetro de la columna de destilación, los puntos de alimentación y el número de etapas de separación en la columna, entre otros. La presión de operación de la columna de destilación de alta presión (ya sea de alta presión la primera columna de destilación o la segunda de destilación) puede variar de aproximadamente una presión de 1380 kPa (200 psi) a aproximadamente 3450 kPa (500 psi), normalmente aproximadamente 1724 kPa (250 psi) a aproximadamente 2760 kPa (400 psi). La primera columna de destilación se hace funcionar típicamente a una presión de aproximadamente 2517 kPa (365 psi) con una temperatura de colas de aproximadamente 80 °C y una temperatura de la parte superior de aproximadamente 71 °C. Normalmente, aumentar la relación de reflujo da como resultado una pureza de la corriente del destilado aumentada, pero generalmente la relación de reflujo varía entre 0,1/1 y 100/1. La temperatura del condensador, que está situado adyacente a la parte superior de la columna, es normalmente suficiente para condensar de manera sustancialmente completa el destilado que está saliendo de la parte superior de la columna, o es la temperatura requerida para conseguir la relación de reflujo deseada por condensación parcial.

La presión de funcionamiento de la columna de destilación de baja presión (ya sea de baja presión la primera columna de destilación o la segunda de destilación) puede variar de una presión de aproximadamente 34 kPa (5 psi) a aproximadamente 345 kPa (50 psi), normalmente aproximadamente 34 kPa (5 psi) a aproximadamente 138 kPa (20 psi). La columna de destilación de baja presión se hace funcionar típicamente a una presión de aproximadamente 172 kPa (25 psi) con una temperatura de colas de aproximadamente 37 °C y una temperatura de la parte superior de aproximadamente -18 °C. Normalmente, aumentar la relación de reflujo da como resultado una pureza de la corriente del destilado aumentada, pero generalmente la relación de reflujo varía entre 0,1/1 y 50/1. La temperatura del condensador, que está situado adyacente a la parte superior de la columna, es normalmente suficiente para condensar de manera sustancialmente completa el destilado que está saliendo de la parte superior de la columna, o es la temperatura requerida para conseguir la relación de reflujo deseada por condensación parcial.

La Figura 1 es ilustrativa de una realización para poner en práctica el presente procedimiento de destilación de dos columnas para la separación de HFC-1234yf y HF. Haciendo referencia a la Figura 1, una mezcla de alimentación derivada de una destilación azeotrópica anterior que comprende HF y HFC-1234yf, en donde la relación molar de HF:HFC-1234yf es aproximadamente 0,25:1 (o más baja), se hace pasar a través de la tubería (540) a una columna (510) de destilación de etapas múltiples, que funciona a una temperatura de aproximadamente 71 °C y una presión de aproximadamente 2517 kPa (365 psi). Las colas de la columna (510) de destilación, que contienen HFC-1234yf esencialmente puro a una temperatura de aproximadamente 80 °C y una presión de aproximadamente 2530 kPa (367 psi), son retiradas del fondo de la columna (510) a través de la tubería (566). El destilado de la columna (510), que contiene el azeótropo HF/HFC-1234yf (la relación molar HF:HFC-1234yf es aproximadamente 0,43:1) a una temperatura de aproximadamente 71 °C y una presión de aproximadamente 2530 kPa (367 psi), es retirado de la parte superior de la columna (510) y enviado a través de la tubería (570) a una columna (520) de destilación de etapas múltiples. El destilado de la columna (520), que contiene el azeótropo HF/HFC-1234yf (la relación molar HF:HFC-1234yf es aproximadamente 0,25:1) a una temperatura de aproximadamente -18 °C y una presión de aproximadamente 172 kPa (25 psi), es retirado de la columna (520) a través de la tubería (585) y es reciclado de vuelta a la columna (510). Las colas de la columna (520), que contienen HF esencialmente puro a una temperatura de aproximadamente 37 °C y una presión de aproximadamente 186 kPa (27 psi), son retiradas a través de la tubería (586).

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

Un aspecto adicional proporciona un procedimiento para producir HFC-1234yf que comprende: a) alimentar HFC-245cb a una zona de reacción para deshidrofluoración, para formar una composición producto de reacción que comprende HFC-1234yf, HFC-245cb sin reaccionar y fluoruro de hidrógeno; b) someter dicha composición producto de reacción a una primera etapa de destilación para formar una primera composición destilada que comprende una composición azeotrópica o casi azeotrópica que contiene HFC-1234yf y HF y una primera composición de colas que comprende HFC-245cb, c) someter dicha primera composición destilada a una segunda etapa de destilación a partir de la cual una composición enriquecida en (i) fluoruro de hidrógeno o bien (ii) HFC-1234yf es retirada como segunda composición destilada, con una segunda composición de colas que está enriquecida en el otro de dichos componentes (i) o (ii); y d) someter dicha segunda composición destilada a una tercera etapa de destilación

realizada a una presión diferente que la segunda etapa de destilación, en la que el componente enriquecido en la segunda composición de colas en (c) es retirado como tercera composición destilada con la composición de colas de la tercera etapa de destilación enriquecida en el mismo componente que fue enriquecido en la segunda composición destilada. Opcionalmente, el procedimiento puede comprender además reciclar al menos alguna porción de dicha

5 primera cola (HFC-245cb) a dicha zona de reacción. Opcionalmente, el procedimiento puede comprender además reciclar al menos alguna porción de dicha segunda composición de colas o dicha tercera composición de colas a dicha zona de reacción. Opcionalmente, el procedimiento puede comprender además reciclar al menos alguna porción de dicha segunda composición de colas o dicha tercera composición de colas a dicha primera etapa de destilación. Opcionalmente, el procedimiento puede comprender además recuperar al menos alguna porción de dicha HFC-1234yf esencialmente exento de HFC-245cb y HF.

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

15 La zona de reacción y condiciones para la reacción de deshidrofluoración han sido descritas anteriormente en la presente memoria.

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

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

35 Sin elaboración adicional, se cree que un experto en la técnica puede, usando la descripción de la presente memoria, utilizar las composiciones y procedimientos descritos hasta su grado más completo. Las siguientes realizaciones ilustrativas son, por lo tanto, para ser interpretadas como meramente ilustrativas, y no restringen el resto de la descripción de ninguna manera en absoluto.

Ejemplos

Ejemplo 1

Síntesis de HFC-1234yf por deshidrofluoración con catalizador de alúmina fluorada

40 Se llenó un reactor tubular de Hastelloy (2,54 cm DE X 2,17 cm DI X 24,13 cm L) con 25 cm³ de gamma-alúmina molida hasta malla 12-20. La parte rellena del reactor se calentó mediante un calentador de banda cerámico de 12,7 cm X 2,54 cm sujeto con abrazaderas al exterior del reactor. Un termopar, posicionado entre la pared del reactor y el calentador, midió la temperatura del reactor. El catalizador fue secado por calentamiento a 200 °C durante 15 minutos en una purga de nitrógeno, y después se hizo reaccionar con una mezcla de HF/N₂ calentada hasta 425 °C para dar 16,7 g de alúmina fluorada activada.

45 50 A una temperatura de 350 °C, se mezclaron 10 ccem (centímetros cúbicos estándar por minuto) de nitrógeno (1,7 x 10⁻⁷ m³/s) y 15 ccem (2,5 x 10⁻⁷ m³/s) de HFC-245cb (CF₃CF₂CH₃) y se hicieron fluir a través del reactor. Después, se aumentó la temperatura hasta 400 °C, los caudales se mantuvieron constantes. El efluente para ambas temperaturas se muestreó y se analizó por ¹⁹F NMR. Adicionalmente, el efluente se analizó por GC/FID (cromatografía de gases con detector de ionización de llama) para determinar las concentraciones enumeradas en la Tabla 1.

TABLA 1

Temp., °C	Flujo de N ₂ (ccem)	Flujo de HFC-245cb (ccem)	Concentraciones, (% de área de GC/FID)		
			HFC-1234yf	HFC-245cb	Desconocidos
350	10	15	84,2	12,8	3,0
400	10	15	91,3	1,9	6,8

Ejemplo 2

Síntesis de HFC-1234yf con catalizador de carbono

A un reactor de aleación de níquel Hastelloy (2,54 cm DE X 2,17 cm DI X 24,13 cm L) se le cargaron 14,5 g (25 ml) de un material carbonoso poroso de matriz tridimensional esférico (malla 8) preparado sustancialmente como se describe en la patente de EE.UU. Nº 4.978.649, incorporada en la presente memoria por referencia. La porción rellena del reactor se calentó mediante un calentador de banda cerámico de 12,7 cm X 2,54 cm sujeto con abrazaderas al exterior del reactor. Un termopar, posicionado entre la pared del reactor y el calentador, midió la temperatura del reactor.

- 5 A un reactor de aleación de níquel Hastelloy (2,54 cm DE X 2,17 cm DI X 24,13 cm L) se le cargaron 14,5 g (25 ml) de un material carbonoso poroso de matriz tridimensional esférico (malla 8) preparado sustancialmente como se describe en la patente de EE.UU. Nº 4.978.649, incorporada en la presente memoria por referencia. La porción rellena del reactor se calentó mediante un calentador de banda cerámico de 12,7 cm X 2,54 cm sujeto con abrazaderas al exterior del reactor. Un termopar, posicionado entre la pared del reactor y el calentador, midió la temperatura del reactor.
- 10 A una temperatura de 400 °C, se mezclaron 10 ccem ($1,7 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) de nitrógeno y 15 ccem ($2,5 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) de HFC-245cb ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$) y se hicieron fluir a través del reactor dando un tiempo de contacto de 60 segundos. Despues, los flujos se redujeron a 5 ccem de nitrógeno ($8,3 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$) y 7,5 ccem ($1,3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) de HFC-245cb ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$) dando un tiempo de contacto de 120 segundos. El efluente se muestreó bajo ambos juegos de condiciones y se analizó por ¹⁹F NMR. Adicionalmente, el efluente se analizó por GC/FID para determinar las concentraciones enumeradas en la Tabla 2.
- 15

TABLA 2

Temp., °C	Flujo de N ₂ (ccem)	Flujo de HFC-245cb (ccem)	Concentraciones, (% de área de GC)		
			HFC-1234yf	HFC-245cb	Desconocidos
400	10	15	6,0	93,9	0,1
400	5	7,5	22,8	76,4	0,8

Ejemplo 3

Estudios de fases de mezclas de HF y HFC-1234yf

- 20 Se realizó un estudio de fases para una composición que consistía esencialmente en HFC-1234yf y HF, en donde la composición fue variada y las presiones de vapor se midieron tanto a 9,3 °C como 44,4 °C. En base a los datos de los estudios de fases, se han calculado composiciones azeotrópicas a otras temperaturas y presiones.

La Tabla 3 proporciona una compilación de composiciones azeotrópicas experimentales y calculadas para HF y HFC-1234yf a las temperaturas y presiones especificadas.

TABLA 3

Temperatura, °C	Presión, kPa (psi)	% en moles de HF	% en moles de HFC-1234yf
-20	160 (23,3)	19,3	80,7
-18,5	170 (24,7)	19,7	80,3
0	341 (49,5)	23,0	77,0
9,3	466 (67,6)	24,4	75,6
20	652 (94,6)	25,7	74,3
40	1151 (167)	27,7	72,3
44,4	1289 (187)	28,0	72,0
60	1917 (278)	29,5	70,5
70	2441 (354)	30,3	69,7
71,2	2517 (365)	30,4	69,6

Temperatura, °C	Presión, kPa (psi)	% en moles de HF	% en moles de HFC-1234yf
75	2758 (400)	30,7	69,3
80	3123 (453)	31,1	68,9

Ejemplo 4

Presiones de vapor de punto de rocío y de punto de burbuja para el HFC-1234yf

Las presiones de vapor de punto de rocío y de punto de burbuja para las composiciones descritas en la presente memoria se calcularon a partir de propiedades termodinámicas medidas y calculadas. El intervalo casi azeotrópico 5 está indicado por la concentración mínima y máxima de HFC-1234yf (tanto por ciento en moles, % en moles) para las que la diferencia en las presiones de punto de rocío y de punto de burbuja es menor que o igual a 3% (en base a la presión del punto de burbuja). Los resultados se resumen en la Tabla 4.

TABLA 4

Temperatura, °C	Composición azeotrópica, % en moles de HFC-1234yf	Composiciones casi azeotrópicas, % en moles de HFC-1234yf	
		Mínimo	Máximo
-20	80,7	75,0	92,4
40	72,4	66,4	83,4
80	69,0	64,6	80,6

Ejemplo 5

10 Destilación azeotrópica para la separación de HFC-1234yf de HFC-245cb

Se alimenta una mezcla de HF, HFC-1234yf y HFC-245cb a una columna de destilación con el fin de purificar el HFC-1234yf. Los datos en la Tabla 5 se obtuvieron mediante un cálculo usando propiedades termodinámicas medidas y calculadas.

TABLA 5

Componente o variable	Alimentación de la columna	Cabeza de la columna (destilado)	Colas de la columna
HFC-245cb, % en moles	33,4	10 ppm	57,0
HFC-1234yf, % en moles	33,3	80,3	280 ppm
HF, % en moles	33,3	19,7	43,0
Temp., °C	--	-18,5	-6,0
Presión, kPa (psi)	--	170 (24,7)	184 (26,7)

15 Ejemplo 6

Destilación azeotrópica para la separación de HFC-1234yf de HFC-245cb

Se alimenta una mezcla de HF, HFC-1234yf y HFC-245cb a una columna de destilación con el fin de purificar el HFC-1234yf. Los datos en la Tabla 6 se obtuvieron mediante un cálculo usando propiedades termodinámicas medidas y calculadas.

20

TABLA 6

Componente o variable	Alimentación de la columna	Cabeza de la columna (destilado)	Colas de la columna
HFC-245cb, % en moles	16,3	10 ppm	100
HFC-1234yf, % en moles	67,4	80,5	50 ppm
HF, % en moles	16,3	19,5	--

Componente o variable	Alimentación de la columna	Cabeza de la columna (destilado)	Colas de la columna
Temp., °C	--	-17,4	-2,7
Presión, kPa (psi)	--	170 (24,7)	184 (26,7)

Ejemplo 7

Destilación azeotrópica para la separación de HFC-1234yf de HFC-245cb

- 5 Se alimenta una mezcla de HF, HFC-1234yf y HFC-245cb a una columna de destilación con el fin de purificar el HFC-1234yf. Los datos en la Tabla 7 se obtuvieron mediante un cálculo usando propiedades termodinámicas medidas y calculadas.

TABLA 7

Componente o variable	Alimentación de la columna	Cabeza de la columna (destilado)	Colas de la columna
HFC-245cb, % en moles	27,3	10 ppm	100
HFC-1234yf, % en moles	63,6	87,5	27 ppm
HF, % en moles	9,1	12,5	--
Temp., °C	--	-17,2	-2,7
Presión, kPa (psi)	--	170 (24,7)	184 (26,7)

Ejemplo 8

Destilación azeotrópica para la separación de HFC-1234yf de HFC-245cb

- 10 Se alimenta una mezcla de HF, HFC-1234yf y HFC-245cb a una columna de destilación con el fin de purificar el HFC-1234yf. Los datos en la Tabla 8 se obtuvieron mediante un cálculo usando propiedades termodinámicas medidas y calculadas.

TABLA 8

Componente o variable	Alimentación de la columna	Cabeza de la columna (destilado)	Colas de la columna
HFC-245cb, % en moles	17,6	10 ppm	100
HFC-1234yf, % en moles	76,5	92,9	47 ppm
HF, % en moles	5,9	7,1	--
Temp., °C	--	-17,1	-2,7
Presión, kPa (psi)	--	170 (24,7)	184 (26,7)

Ejemplo 9

Destilación azeotrópica de dos columnas para la separación de HFC-1234yf de HF

- 15 Se alimenta una mezcla de HF y HFC-1234yf a un procedimiento de destilación con el fin de purificar el HFC-1234yf. Los datos en la Tabla 9 se obtuvieron mediante un cálculo usando propiedades termodinámicas medidas y calculadas. Los números en la parte superior de las columnas hacen referencia a la Figura 1.

TABLA 9

Compuesto o variable	540 Mezcla de alimentación	570 Destilado de la columna (510)	566 HFC-1234yf producto	585 Destilado de la columna (520)	586 HF producto
HF, % en moles	19,8	30,0	--	20,0	100
HFC-1234yf, % en moles	80,2	70,0	100	80,0	--

Compuesto o variable	540 Mezcla de alimentación	570 Destilado de la columna (510)	566 HFC-1234yf producto	585 Destilado de la columna (520)	586 HF producto
Temp., °C	--	71,2	80,2	-18,4	36,9
Presión, kPa (psi)	--	2515 (364,7)	2528 (366,7)	170 (24,7)	184 (26,7)

Ejemplo 10

Destilación azeotrópica de dos columnas para la separación de HFC-1234yf de HF

5 Se alimenta una mezcla de HF y HFC-1234yf a un procedimiento de destilación con el fin de purificar el HFC-1234yf. Los datos en la Tabla 10 se obtuvieron mediante un cálculo usando propiedades termodinámicas medidas y calculadas. Los números en la parte superior de las columnas hacen referencia a la Figura 1.

TABLA 10

Compuesto o variable	540 Mezcla de alimentación	570 Destilado de la columna (510)	566 HFC-1234yf producto	585 Destilado de la columna (520)	586 HF producto
HF, % en moles	16,0	30,0	--	20,0	100
HFC-1234yf, % en moles	84,0	70,0	100	80,0	--
Temp., °C	--	71,2	80,2	-18,4	36,9
Presión, kPa (psi)	--	2515 (364,7)	2528 (366,7)	170 (24,7)	184 (26,7)

Ejemplo 11

Destilación azeotrópica de dos columnas para la separación de HFC-1234yf de HF

10 Se alimenta una mezcla de HF y HFC-1234yf a un procedimiento de destilación con el fin de purificar el HFC-1234yf. Los datos en la Tabla 11 se obtuvieron mediante un cálculo usando propiedades termodinámicas medidas y calculadas. Los números en la parte superior de las columnas hacen referencia a la Figura 1.

TABLA 11

Compuesto o variable	540 Mezcla de alimentación	510 Destilado de la columna (510)	566 HFC-1234yf producto	585 Destilado de la columna (520)	586 HF producto
HF, % en moles	11,4	30,0	--	20,0	100
HFC-1234yf, % en moles	88,6	70,0	100	80,0	--
Temp., °C	--	71,2	80,2	-18,4	36,9
Presión, kPa (psi)	--	2515 (364,7)	2528 (366,7)	170 (24,7)	184 (26,7)

REIVINDICACIONES

1. Una composición azeotrópica o casi azeotrópica que comprende de 64,6 por ciento en moles a 92,4 por ciento en moles de $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (HFC-1234yf) y de 35,4 por ciento en moles a 7,6 por ciento en moles de fluoruro de hidrógeno.
- 5 2. La composición azeotrópica o casi azeotrópica de la reivindicación 1, que comprende de 64,6 por ciento en moles a 92,4 por ciento en moles de HFC-1234yf y de 35,4 por ciento en moles a 7,6 por ciento en moles de fluoruro de hidrógeno, en donde la presión de vapor es de 160 kPa (23,2 psi) a 3123 kPa (453 psi) a una temperatura de -20 °C a 80 °C.
- 10 3. La composición azeotrópica o casi azeotrópica de la reivindicación 1, en donde dicha composición consiste en de 64,6 por ciento en moles a 92,4 por ciento en moles de HFC-1234yf y de 35,4 por ciento en moles a 7,6 por ciento en moles de fluoruro de hidrógeno, en donde la presión de vapor es de 160 kPa (23,2 psi) a 3123 kPa (453 psi) a una temperatura de -20 °C a 80 °C.
- 15 4. La composición azeotrópica de la reivindicación 1, que comprende de 68,9 por ciento en moles a 80,7 por ciento en moles de HFC-1234yf y de 31,3 por ciento en moles a 19,3 por ciento en moles de fluoruro de hidrógeno, en donde la presión de vapor es de 160 kPa (23,2 psi) a 3123 kPa (453 psi) a una temperatura de -20 °C a 80 °C.
- 20 5. La composición azeotrópica de la reivindicación 1, en donde dicha composición consiste en de 68,9 por ciento en moles a 80,7 por ciento en moles de HFC-1234yf y de 31,3 por ciento en moles a 19,3 por ciento en moles de fluoruro de hidrógeno, en donde la presión de vapor es de 160 kPa (23,2 psi) a 3123 kPa (453 psi) a una temperatura de -20 °C a 80 °C.
- 25 6. La composición azeotrópica o casi azeotrópica de la reivindicación 1, en donde dicha composición se caracteriza por una diferencia entre la presión del punto de rocío y la presión del punto de burbuja que es menor que o igual a 3%, en base a la presión del punto de burbuja.
- 30 7. Un procedimiento para la separación de $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (HFC-1234yf) de $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ (HFC-245cb), que comprende:
 - a) formar una mezcla de HFC-1234yf, HFC-245cb y fluoruro de hidrógeno; y
 - 35 b) someter dicha mezcla a una etapa de destilación a partir de la cual se forma una composición destilada de columna que comprende una composición azeotrópica o casi azeotrópica de fluoruro de hidrógeno y HFC-1234yf según la reivindicación 1, esencialmente exenta de HFC-245cb.
- 35 8. Un procedimiento para la separación de $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (HFC-1234yf) de una mezcla que comprende una composición azeotrópica o casi azeotrópica de HFC-1234yf y fluoruro de hidrógeno según la reivindicación 1, 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 bien (ii) HFC-1234yf es retirada como primera composición destilada, con una primera composición de colas que está enriquecida en el otro de dichos componentes (i) o (ii); y
 - 40 b) someter dicha primera composición destilada a una segunda etapa de destilación realizada a una presión diferente, en la que el componente enriquecido como primera composición de colas en (a) es retirado en una segunda composición destilada con una segunda composición de colas enriquecida en el mismo componente que fue enriquecido en la primera composición destilada.
- 45 9. Un procedimiento para la separación de $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (HFC-1234yf) de una mezcla de HFC-1234yf, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ (HFC-245cb) 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 HFC-1234yf y fluoruro de hidrógeno según la reivindicación 1 y una primera cola que comprende HFC-245cb;
 - 50 b) someter dicho primer destilado a una segunda etapa de destilación a partir de la cual una composición enriquecida en (i) fluoruro de hidrógeno o bien (ii) HFC-1234yf es retirada como segunda composición destilada con una segunda composición de colas que está enriquecida en el otro de dichos componentes (i) o (ii); y
 - c) someter dicha segunda composición destilada a una tercera etapa de destilación realizada a una presión diferente que la segunda etapa de destilación, en la que el componente enriquecido en la segunda composición de colas en (b) es retirada como tercera composición destilada con una tercera composición de colas enriquecida en el mismo componente que fue enriquecido en la segunda composición destilada.
- 50 10. Un procedimiento para producir $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (HFC-1234yf), que comprende:
 - a) alimentar $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ (HFC-245cb) a una zona de reacción para deshidrofluoración, para formar una composición

producto de reacción que comprende HFC-1234yf, HFC-245cb sin reaccionar y fluoruro de hidrógeno;

b) someter dicha composición producto de reacción a una primera etapa de destilación para formar una primera composición destilada que comprende una composición azeotrópica o casi azeotrópica que contiene HFC-1234yf y fluoruro de hidrógeno según la reivindicación 1 y una primera composición de colas que comprende HFC-245cb;

5 c) someter dicha primera composición destilada a una segunda etapa de destilación a partir de la cual una composición enriquecida en (i) fluoruro de hidrógeno o bien (ii) HFC-1234yf es retirada como segunda composición destilada, con una segunda composición de colas que está enriquecida en el otro de dichos componentes (i) o (ii); y

10 d) someter dicha segunda composición destilada a una tercera etapa de destilación realizada a una presión diferente que la segunda etapa de destilación, en la que el componente enriquecido en la segunda composición de colas en (c) es retirado como tercera composición destilada con una tercera composición de colas enriquecida en el mismo componente que fue enriquecido en la segunda composición destilada.

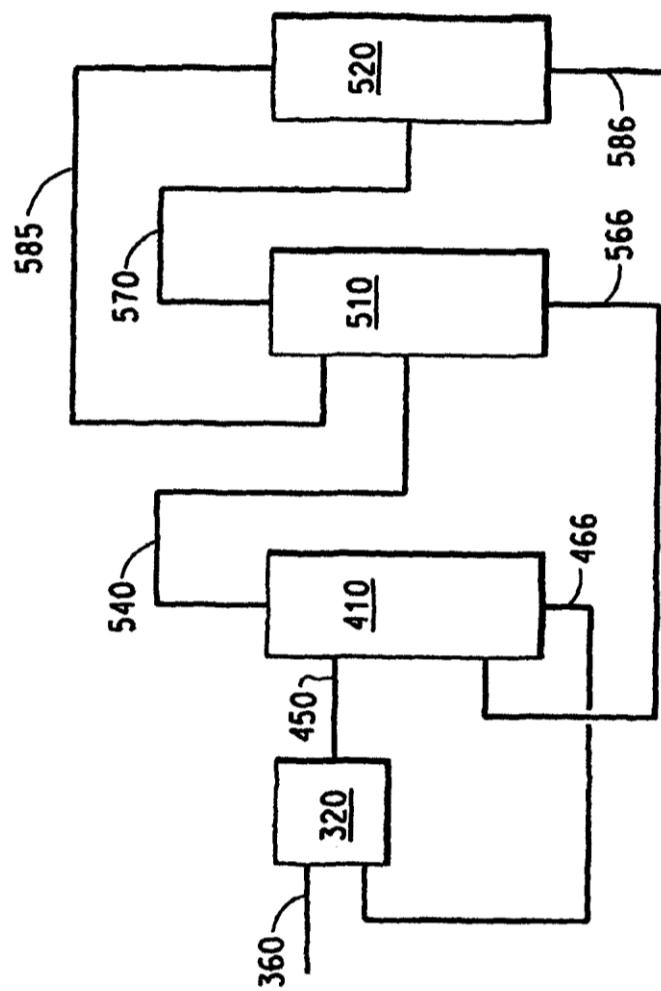


FIG. 2

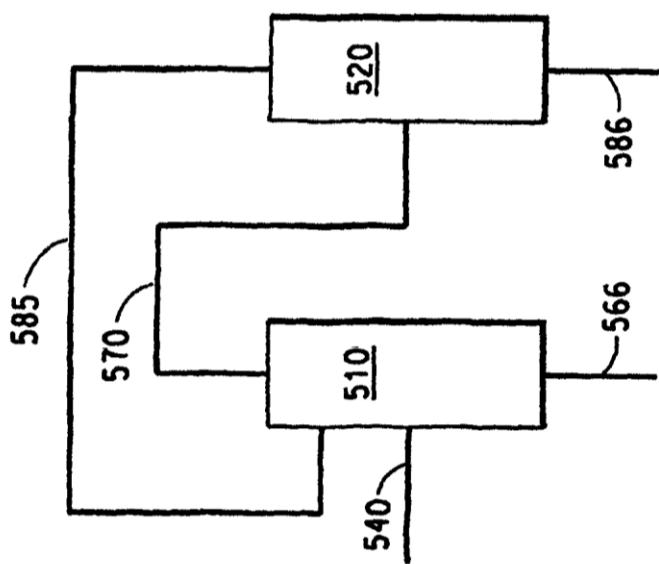


FIG. 1