

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 905 206**

51 Int. Cl.:

C07C 17/38 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.07.2016 PCT/GB2016/052144**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.01.2017 WO17013405**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.07.2016 E 16750477 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.12.2021 EP 3325437**

54 Título: **Proceso de secado de hidro(cloro)fluoroolefinas**

30 Prioridad:

17.07.2015 GB 201512510

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

07.04.2022

73 Titular/es:

**MEXICHEM FLUOR S.A. DE C.V. (100.0%)
Eje 106 (sin número) Zona Industrial, San Luis
Potosi
C.P. 78395, S.L.P., MX**

72 Inventor/es:

**HODGSON, EMMA JAYNE;
MURRAY, JAMES HENRY y
LLOYD, GARY**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 905 206 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

Proceso de secado de hidro(cloro)fluoroolefinas

- 5 La presente invención se refiere a procesos útiles en la producción de hidro(cloro)fluoroolefinas, por ejemplo, en relación con la limpieza y/o purificación de productos intermedios y flujos de producto. En particular, la invención proporciona métodos de limpieza y/o purificación de flujos de producto que comprenden fluoropropenos tales como 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze) y 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf).
- 10 Los (hidro)halocarbonos se utilizan normalmente como refrigerante o materiales propulsores y como agentes de soplado. Durante los últimos 20 años, la variedad de (hidro)halocarbonos utilizados en estas aplicaciones ha cambiado al descubrirse que algunos de estos materiales (tales como difluorodichlorometano, R12) agotan la capa de ozono de la Tierra, mientras que otros (tales como 1,1,1,2-tetrafluoroetano, R134a) tienen una acción inaceptablemente alta como gas de efecto invernadero.
- 15 Las hidro(cloro)fluoroolefinas han surgido como una clase de compuestos que pueden resolver estos problemas al ofrecer un buen rendimiento como refrigerantes, materiales propulsores y como agentes de soplado, teniendo al mismo tiempo un bajo potencial de agotamiento de ozono y un bajo potencial de calentamiento global.
- 20 Se han propuesto varios métodos para la producción de hidro(cloro)fluoroolefinas. Dichos métodos requieren la eliminación de los reactivos no utilizados y de los subproductos de reacción antes de que el producto resultante esté en condiciones aptas para la venta. Se ha comprobado que las técnicas de lavado que se han utilizado anteriormente en la producción de compuestos de hidrofluorocarbono degradan los productos de hidro(cloro)fluoroolefina de manera que el número y la cantidad de subproductos aumentan y el rendimiento general del producto disminuye.
- 25 El documento US2012184785 divulga un proceso para la fabricación de 1234yf a partir de 1,1,2,3-tetracloropropeno (TCP) en tres etapas integradas: (a) la hidrofluoración R-1 del TCP para formar 1233xf en la fase de vapor; (b) la hidrofluoración R-2 del 1233xf para formar 244bb en cualquiera de la fase líquida o en la fase líquida seguido de la fase de vapor; y (c) la deshidrocloración R-3 de 244bb en cualquiera de la fase líquida o vapor para producir 1234yf; en donde la hidrofluoración en fase vapor de TCP en la etapa (a) se lleva a cabo a una presión más baja que la hidrofluoración en fase líquida de 1233xf; y en donde el HCl generado durante estas etapas se lava con agua para formar una solución de ácido y los componentes orgánicos se lavan con una solución cáustica y luego se secan antes del procesamiento adicional.
- 30 En consecuencia, se necesita un proceso de limpieza y/o purificación de un flujo de producto de hidro(cloro)fluoroolefina que sea eficaz y proporcione una degradación mínima del producto relevante, que reduce el rendimiento del producto y puede crear flujos de residuos que contienen materiales peligrosos y/o son difíciles o costosos de eliminar. La presente invención proporciona un proceso de este tipo.
- 35 También se necesita un método eficaz para eliminar el agua no deseada de un flujo de producto de hidro(cloro)fluoroolefina como, por ejemplo, los métodos de limpieza y/o purificación del flujo de producto pueden introducir agua en el flujo de producto. La presente invención proporciona un proceso de este tipo.
- 45 En un primer aspecto, la presente invención proporciona un método que comprende una primera etapa de secado que comprende poner en contacto un primer flujo de fluido que comprende una o más hidro(cloro)fluoroolefinas y agua con una fuente de ácido sulfúrico a una concentración entre alrededor de 75 % en peso y alrededor de 95 % en peso para producir un primer flujo de fluido tratado que comprende la(s) hidro(cloro)fluoroolefina(s) y un primer flujo de ácido sulfúrico agotado, en donde el primer flujo de fluido tratado comprende una concentración inferior de agua a la del primer flujo de fluido, y en donde al menos un 50 % en peso del primer flujo de fluido comprende una hidro(cloro)fluoroolefina seleccionada del grupo de hidrofluoropropenos, hidroclorofluoropropenos, hidrofluoroetilenos e hidroclorofluorobutenos.
- 50 Preferentemente, el primer flujo de fluido tratado comprende menos de 1 % en peso de agua, por ejemplo, menos de aproximadamente 500 ppm de agua. Más preferentemente, el primer flujo de fluido tratado comprende menos de aproximadamente 250 ppm de agua, menos de 100 ppm de agua o menos de 10 ppm de agua. Preferentemente, el primer flujo de fluido comprende menos de aproximadamente 20 % en peso de HF, por ejemplo, menos de 10 % en peso de HF, menos de 5 % en peso o menos de 1 % en peso de HF. En algunas realizaciones, el primer flujo de fluido no comprende más que cantidades de trazas de HF.
- 55 Preferentemente, el primer flujo de fluido comprende menos de aproximadamente 20 % en peso de HCl, por ejemplo, menos de 10 % en peso de HCl, menos de 5 % en peso de HCl o menos de 1 % en peso de HCl. En algunas realizaciones, el primer flujo de fluido no comprende más que cantidades de trazas de HCl.
- 60 Preferentemente, la primera etapa de secado se realiza en un primer recipiente de lavado sulfúrico. Preferentemente, el tiempo de residencia del primer flujo de fluido en el primer recipiente de lavado está entre aproximadamente 1 s y aproximadamente 60 s. Preferentemente, el tiempo de residencia de la primera fuente de ácido sulfúrico en el primer
- 65

recipiente de lavado sulfúrico está comprendido entre aproximadamente 5 s y 10.000 s.

Según la invención, al menos un 50 % en peso del primer flujo de fluido comprende la(s) hidro(cloro)fluoroolefina(s). Más preferentemente, al menos un 60 % en peso, al menos un 70 % en peso o un 80 % en peso del primer flujo de fluido comprende hidro(cloro)fluoroolefina(s). En determinadas realizaciones preferidas, al menos un 50 % en peso del primer flujo de fluido comprende una hidro(cloro)fluoroolefina. Más preferentemente, al menos un 60 % en peso, un 70 % en peso o un 80 % en peso del primer flujo de fluido comprende una hidro(cloro)fluoroolefina.

Según la invención, al menos un 50 % en peso del primer flujo de fluido comprende una hidro(cloro)fluoroolefina seleccionada del grupo de hidrofluoropropenos, hidroclorofluoropropenos, hidrofluoroetilenos, e hidroclorofluorobutenos. Más preferentemente, al menos un 60 % en peso, un 70 % en peso o un 80 % en peso del primer flujo de fluido comprende una hidro(cloro)fluoroolefina seleccionada del grupo de hidrofluoropropenos, hidroclorofluoropropenos, hidrofluoroetilenos, e hidroclorofluorobutenos. Las hidro(cloro)fluoroolefinas preferidas incluyen HFO-1234yf, HFO-1234ze, 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233zd), 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf), y 1,1-difluoroetileno (HFO-1132a).

En realizaciones preferidas, la primera fuente de ácido sulfúrico comprende ácido sulfúrico acuoso a una concentración entre 78 % en peso y aproximadamente 94 % en peso. En determinadas realizaciones, la primera fuente de ácido sulfúrico comprende ácido sulfúrico acuoso a una concentración entre aproximadamente 78 % en peso y aproximadamente 90 % en peso. Los inventores han descubierto que incluso pequeñas reducciones en la concentración del ácido sulfúrico en comparación con el ácido sulfúrico concentrado proporcionan reducciones significativas en la degradación de la(s) hidro(cloro)fluoroolefina(s), proporcionando así mayores rendimientos de producto final y reduciendo la concentración de material orgánico potencialmente peligroso en el flujo de ácido sulfúrico agotado.

Resulta preferente que el primer flujo de fluido esté en fase de vapor cuando se pone en contacto con la fuente de ácido sulfúrico. Preferentemente, el primer flujo de fluido se pone en contacto con la fuente de ácido sulfúrico a una temperatura entre aproximadamente 10 °C y aproximadamente 70 °C, por ejemplo entre aproximadamente 20 °C y aproximadamente 60 °C. Mucho más preferentemente, el primer flujo de fluido se pone en contacto con la fuente de ácido sulfúrico a una temperatura entre aproximadamente 20 °C y 40 °C, por ejemplo entre aproximadamente 25 °C y 35 °C, p. ej., alrededor de 30 °C. Resulta preferente que el primer flujo de fluido se ponga en contacto con la fuente de ácido sulfúrico a una temperatura suficientemente alta para minimizar o evitar la condensación de la hidro(cloro)fluoroolefina. Preferentemente, el primer flujo sulfúrico agotado comprende menos de aproximadamente 20.000 ppm de fluoruro, por ejemplo, menos de aproximadamente 15.000 ppm de fluoruro, p. ej., menos de aproximadamente 10.000 ppm de fluoruro, menos de aproximadamente 8000 ppm de fluoruro, menos de aproximadamente 5000 ppm de fluoruro, menos de aproximadamente 4000 ppm de fluoruro, menos de aproximadamente 3000 ppm de fluoruro o menos de aproximadamente 2000 ppm de fluoruro. En algunas realizaciones, el primer flujo sulfúrico agotado comprende menos de aproximadamente 1000 ppm de fluoruro, por ejemplo, menos de aproximadamente 500 ppm de fluoruro. En la mayoría de las realizaciones preferidas, el primer flujo sulfúrico agotado comprende menos de aproximadamente 100 ppm de fluoruro, por ejemplo, menos de aproximadamente 80 ppm de fluoruro, menos de aproximadamente 50 ppm de fluoruro, menos de aproximadamente 40 ppm de fluoruro o menos de aproximadamente 25 ppm de fluoruro.

En realizaciones preferidas, el primer flujo sulfúrico agotado comprende menos de aproximadamente 10.000 ppm de carbono orgánico total. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el primer flujo sulfúrico agotado comprende menos de aproximadamente 8000 ppm de carbono orgánico total, menos de aproximadamente 5000 ppm de carbono orgánico total, menos de aproximadamente 4000 ppm de carbono orgánico total, menos de aproximadamente 3000 ppm de carbono orgánico total o menos de aproximadamente 2000 ppm de carbono orgánico total. En algunas realizaciones, el primer flujo sulfúrico agotado comprende menos de aproximadamente 1000 ppm de carbono orgánico total. En la mayoría de las realizaciones preferidas, el primer flujo sulfúrico agotado comprende menos de aproximadamente 500 ppm de carbono orgánico total, por ejemplo menos de aproximadamente 250 ppm de carbono orgánico total, menos de aproximadamente 100 ppm de carbono orgánico total, menos de aproximadamente 50 ppm de carbono orgánico total o menos de aproximadamente 25 ppm de carbono orgánico total.

En algunas realizaciones, el método comprende una segunda etapa de secado que comprende poner en contacto el primer flujo de fluido tratado con una segunda fuente de ácido sulfúrico para producir un segundo flujo de fluido tratado que comprende la(s) hidro(cloro)fluoroolefina(s) y un segundo flujo de ácido sulfúrico agotado, en donde el segundo flujo de fluido tratado comprende una concentración inferior de agua a la del primer flujo de fluido tratado. En dicha realización resulta preferente, aunque no es esencial, que la primera fuente de ácido sulfúrico comprenda ácido sulfúrico acuoso en una concentración entre aproximadamente 78 % en peso y aproximadamente 90 % en peso.

Los inventores han descubierto que proporcionando una segunda etapa de secado, es posible realizar la primera etapa de secado en condiciones más leves, permitiendo la eliminación de cantidades significativas de agua del primer flujo de fluido al tiempo que se minimiza la reacción con la(s) hidro(cloro)fluoroolefina(s).

Preferentemente, la segunda etapa de secado se realiza en un segundo recipiente de lavado sulfúrico.

Preferentemente, el tiempo de residencia del primer flujo de fluido en el segundo recipiente de lavado está entre aproximadamente 1 s y aproximadamente 60 s. Preferentemente, el tiempo de residencia de la segunda fuente de ácido sulfúrico en el segundo recipiente de lavado sulfúrico está entre aproximadamente 5 s y 10.000 s. Cuando se incluye una segunda etapa de secado, resulta preferente que el tiempo de residencia de la primera fuente de ácido sulfúrico en el primer recipiente de lavado sulfúrico está entre aproximadamente 5 s y 500 s.

Preferentemente, el segundo flujo de fluido tratado comprende menos de aproximadamente 500 ppm de agua. Más preferentemente, el segundo flujo de fluido tratado comprende menos de aproximadamente 250 ppm de agua, menos de 100 ppm de agua o menos de 10 ppm de agua.

En realizaciones preferidas, la segunda fuente de ácido sulfúrico comprende ácido sulfúrico acuoso a una concentración entre alrededor de 60 % en peso y alrededor de 98 % en peso. Más preferentemente, la segunda fuente de ácido sulfúrico comprende ácido sulfúrico acuoso a una concentración entre alrededor de 75 % en peso y alrededor de 95 % en peso, por ejemplo, entre alrededor de 78 % en peso y aproximadamente 94 % en peso. En determinadas realizaciones, la segunda fuente de ácido sulfúrico comprende ácido sulfúrico acuoso a una concentración entre aproximadamente 90 % en peso y aproximadamente 94 % en peso.

Resulta preferente que el primer flujo de fluido tratado esté en fase de vapor cuando se pone en contacto con la segunda fuente de ácido sulfúrico. Preferentemente, el primer flujo de fluido se pone en contacto con la fuente de ácido sulfúrico a una temperatura entre aproximadamente 10 °C y aproximadamente 70 °C, por ejemplo entre aproximadamente 20 °C y aproximadamente 60 °C. Mucho más preferentemente, el primer flujo de fluido tratado se pone en contacto con la segunda fuente de ácido sulfúrico a una temperatura entre aproximadamente 20 °C y 40 °C, por ejemplo entre aproximadamente 25 °C y 35 °C, p. ej., alrededor de 30 °C. Resulta preferente que el primer flujo de fluido se ponga en contacto con la fuente de ácido sulfúrico a una temperatura suficientemente alta para minimizar o evitar la condensación de la hidro(cloro)fluoroolefina.

Preferentemente, el segundo flujo sulfúrico agotado comprende menos de aproximadamente 20.000 ppm de fluoruro, por ejemplo, menos de aproximadamente 15.000 ppm de fluoruro, p. ej., menos de aproximadamente 10.000 ppm de fluoruro, menos de aproximadamente 8000 ppm de fluoruro, menos de aproximadamente 5000 ppm de fluoruro, menos de aproximadamente 4000 ppm de fluoruro, menos de aproximadamente 3000 ppm de fluoruro o menos de aproximadamente 2000 ppm de fluoruro. En algunas realizaciones, el segundo flujo sulfúrico agotado comprende menos de aproximadamente 1000 ppm de fluoruro, por ejemplo, menos de aproximadamente 500 ppm de fluoruro. En la mayoría de las realizaciones preferidas, el segundo flujo sulfúrico agotado comprende menos de aproximadamente 100 ppm de fluoruro, por ejemplo, menos de aproximadamente 80 ppm de fluoruro, menos de aproximadamente 50 ppm de fluoruro, menos de aproximadamente 40 ppm de fluoruro o menos de aproximadamente 25 ppm de fluoruro.

En realizaciones preferidas, el segundo flujo sulfúrico agotado comprende menos de aproximadamente 10.000 ppm de carbono orgánico total. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el segundo flujo sulfúrico agotado comprende menos de aproximadamente 8000 ppm de carbono orgánico total, menos de aproximadamente 5000 ppm de carbono orgánico total, menos de aproximadamente 4000 ppm de carbono orgánico total, menos de aproximadamente 3000 ppm de carbono orgánico total o menos de aproximadamente 2000 ppm de carbono orgánico total. En algunas realizaciones, el segundo flujo sulfúrico agotado comprende menos de aproximadamente 1000 ppm de carbono orgánico total. En la mayoría de las realizaciones preferidas, el segundo flujo sulfúrico agotado comprende menos de aproximadamente 500 ppm de carbono orgánico total, por ejemplo menos de aproximadamente 250 ppm de carbono orgánico total, menos de aproximadamente 100 ppm de carbono orgánico total, menos de aproximadamente 50 ppm de carbono orgánico total o menos de aproximadamente 25 ppm de carbono orgánico total.

Preferentemente, el primer flujo de fluido tratado y/o, si se produce, el segundo flujo de fluido tratado comprenden la(s) hidro(cloro)fluoroolefina(s) en un estado sustancialmente puro o como parte de una mezcla de hidro(cloro)fluoroolefinas y/u otros compuestos orgánicos halogenados.

En realizaciones preferidas, el primer flujo de fluido tratado y/o, si se produce, el segundo flujo de fluido tratado se pone en contacto con un material adsorbente. El material adsorbente elimina o reduce la concentración de uno o más componentes seleccionados del ácido residual (p. ej., HF residual y/o HCl residual), agua residual y/o impurezas residuales tales como impurezas orgánicas residuales.

En algunas realizaciones, el material adsorbente comprende cal sodada. En otras realizaciones, el material adsorbente comprende uno o más tamices moleculares, por ejemplo, una o más zeolitas que tienen tamaños de poros en la región de 2Å a 10Å, p. ej., de aproximadamente 3Å a aproximadamente 6Å.

En algunas realizaciones, el segundo flujo de fluido tratado, opcionalmente habiendo sido puesto en contacto con el material adsorbente, se somete a destilación para separar algunos o todos los componentes restantes, por ejemplo para proporcionar un flujo de producto sustancialmente puro.

En determinadas realizaciones preferidas, el método comprende una etapa anterior de eliminación de ácido. La etapa de eliminación de ácido comprende preferentemente el tratamiento de un flujo de producto bruto para eliminar al menos

- una parte de cualquier HF y/o HCl en el flujo de producto bruto para proporcionar el primer flujo de fluido. Preferentemente, el flujo de producto bruto es el flujo de producto de una reacción de deshidrohalogenación (p. ej., una reacción de deshidrofluoración y/o deshidrocloración). Más preferentemente, la reacción de deshidrohalogenación proporciona la una o más hidro(cloro)fluoroolefinas. De este modo, el flujo de producto bruto puede contener HF y/o HCl en una concentración molar de alrededor de 0,5 a 1,5 veces (p. ej., de 0,8 a 1,2 veces) la concentración molar de la(s) hidro(cloro)fluoroolefina(s) en el flujo de producto bruto. El flujo de producto bruto también puede comprender uno o más (hidro)haloalcanos, que pueden representar subproductos de la reacción de deshidrohalogenación y/o uno o más materiales de partida sin reaccionar.
- 10 En una realización preferida, la etapa de eliminación de ácido comprende poner en contacto el flujo de producto bruto con agua para producir un flujo de ácido acuoso gastado (p. ej., HF y/o HCl) y un flujo de producto tratado, el flujo de producto tratado teniendo una concentración de ácido más baja (p. ej., una concentración de HF y/o HCl más baja) que el flujo de producto bruto.
- 15 En una realización alternativa, la etapa de eliminación de ácido comprende poner en contacto el flujo de producto bruto con una fuente de ácido acuoso, p. ej., una fuente de HF y/o HCl acuoso para producir un flujo de ácido acuoso agotado (p. ej., HF y/o HCl) y un flujo de producto tratado, el flujo de producto tratado teniendo una concentración de ácido más baja (p. ej., una concentración de HF y/o HCl más baja) que el flujo de producto bruto. Preferentemente, la fuente de ácido acuoso comprende HF acuoso en una concentración de al menos aproximadamente 40 % en peso o al menos aproximadamente 50 % en peso. Mucho más preferentemente, la fuente de ácido sulfúrico comprende HF acuoso en una concentración entre aproximadamente 40 % en peso y aproximadamente 60 % en peso. En una realización alternativa, la fuente de ácido acuoso comprende ácido sulfúrico acuoso, por ejemplo en una concentración inferior a aproximadamente 98 % en peso, p. ej., inferior a aproximadamente 95 % en peso o inferior a aproximadamente 90 % en peso.
- 25 En determinadas realizaciones, se recupera HF y/o HCl del flujo de ácido acuoso agotado, por ejemplo, mediante separación instantánea y/o destilación.
- 30 En algunas realizaciones, el flujo de producto tratado se proporciona directamente a la primera etapa de secado, por ejemplo, en forma del primer flujo de fluido. En otras realizaciones, el flujo de producto tratado se somete a una o más etapas de tratamiento adicionales antes de proporcionarse a la primera etapa de secado.
- Preferentemente, el flujo de producto tratado se somete a una segunda etapa de eliminación de ácido. La segunda etapa de eliminación de ácido comprende preferentemente poner en contacto el flujo de producto tratado con un álcali acuoso para producir un segundo flujo de producto tratado y un flujo de álcali acuoso agotado, el segundo flujo de producto tratado teniendo una concentración de ácido inferior al del flujo de producto tratado. En realizaciones preferidas, la fuente de álcali acuoso comprende un cáustico acuoso, por ejemplo, NaOH o KOH acuoso. Preferentemente, NaOH o KOH acuoso se proporciona a una concentración inferior a aproximadamente 20 % en peso, por ejemplo, inferior a aproximadamente 15 % en peso, inferior a aproximadamente 10 % en peso o inferior a aproximadamente 5 % en peso.
- 40 En algunas realizaciones, el segundo flujo de producto tratado se proporciona directamente a la primera etapa de secado, por ejemplo, en forma del primer flujo de fluido. En otras realizaciones, el segundo flujo de producto tratado se somete a una o más etapas de tratamiento adicionales antes de proporcionarse a la primera etapa de secado.
- 45 En un aspecto adicional de la invención, se proporciona un proceso integrado para producir una o más hidro(cloro)fluoroolefinas que comprende:
- 50 (i) deshidrohalogenar uno o más hidro(cloro)fluoroalcanos para formar un flujo de producto bruto;
- (ii) someter el flujo de producto bruto a una primera etapa de eliminación de ácido que comprende poner en contacto el flujo de producto bruto con agua o una fuente de ácido acuoso para producir un flujo de producto tratado y un flujo de ácido acuoso agotado;
- (iii) someter opcionalmente el flujo de producto tratado a una segunda etapa de eliminación de ácido que comprende poner en contacto el flujo de producto tratado con una fuente de álcali acuoso para producir un segundo flujo de producto tratado y un flujo de álcali acuoso agotado;
- 55 (iv) someter el flujo de producto tratado o, si se produce, el segundo flujo de producto tratado, en forma de un primer flujo de fluido, a una primera etapa de secado que comprende poner en contacto el primer flujo de fluido con una fuente de ácido sulfúrico a una concentración entre alrededor de 75 % en peso y alrededor de 95 % en peso para producir un primer flujo de fluido tratado que comprende la(s) hidro(cloro)fluoroolefinas y un primer flujo de ácido sulfúrico agotado, en donde el primer flujo de fluido tratado comprende una concentración inferior de agua a la del primer flujo de fluido, y en donde al menos un 50 % en peso del primer flujo de fluido comprende una hidro(cloro)fluoroolefina seleccionada del grupo de hidrofluoropropenos, hidroclorofluoropropenos, hidrofluoroetilenos e hidroclorofluorobutenos.
- 60 En un aspecto adicional, la invención proporciona un método para eliminar el ácido de un flujo de producto bruto de una reacción de deshidrohalogenación, conteniendo el flujo de producto bruto una o más hidro(cloro)fluoroolefinas,
- 65

comprendiendo el método:

(i) someter el flujo de producto bruto a una primera etapa de eliminación de ácido que comprende poner en contacto el flujo de producto bruto con agua o una fuente de ácido acuoso para producir un flujo de producto tratado y un

flujo de ácido acuoso agotado;
(ii) someter opcionalmente el flujo de producto tratado a una segunda etapa de eliminación de ácido que comprende poner en contacto el flujo de producto tratado con una fuente de álcali acuoso para producir un segundo flujo de producto tratado y un flujo de álcali acuoso agotado, en donde el método comprende además someter el flujo de producto tratado o, si se produce el segundo flujo de producto tratado, en forma de un primer flujo de fluido, a una primera etapa de secado que comprende poner en contacto el primer flujo de fluido con una fuente de ácido sulfúrico a una concentración entre 75 % en peso y 95 % en peso para producir un primer flujo de fluido tratado que comprende la(s) hidro(cloro)fluoroolefina(s) y un primer flujo de ácido sulfúrico agotado,

en donde el primer flujo de fluido tratado comprende una concentración inferior de agua a la del primer flujo de fluido, y en donde al menos un 50 % en peso del primer flujo de fluido comprende una hidro(cloro)fluoroolefina seleccionada del grupo de hidrofluoropropenos, hidroclorofluoropropenos, hidrofluoroetilenos e hidroclorofluorobutenos.

En otro aspecto, la invención proporciona un licor de lavado agotado que comprende ácido sulfúrico acuoso en una concentración de entre 75 % en peso y menos de 95 % en peso (por ejemplo, menos de alrededor de 90 % en peso, 85 % en peso u 80 % en peso) y al menos un compuesto seleccionado de ácido fluoracrílico, ácido polifluoracrílico, ácido fórmico y fluoroformaldehído, y/o uno o más oligómeros insaturados que contienen flúor, en donde el licor comprende además menos de 20.000 ppm de fluoruro. Preferentemente, el licor de lavado agotado comprende ácido sulfúrico en una concentración entre 75 % en peso y la o una concentración de ácido sulfúrico en una etapa de lavado que produce el licor agotado.

Según la invención, el licor agotado comprende menos de 20.000 ppm de fluoruro, preferentemente menos de aproximadamente 15.000 ppm de fluoruro, menos de aproximadamente 10000 ppm de fluoruro, menos de aproximadamente 8000 ppm de fluoruro, menos de aproximadamente 5000 ppm de fluoruro, menos de aproximadamente 4000 ppm de fluoruro, menos de aproximadamente 3000 ppm de fluoruro, menos de aproximadamente 2000 ppm de fluoruro, menos de aproximadamente 1000 ppm de fluoruro, menos de aproximadamente 500 ppm de fluoruro, menos de aproximadamente 100 ppm de fluoruro, menos de aproximadamente 80 ppm de fluoruro, menos de aproximadamente 50 ppm de fluoruro, menos de aproximadamente 40 ppm de fluoruro o menos de aproximadamente 25 ppm de fluoruro.

Preferentemente, el licor agotado comprende menos de aproximadamente 10.000 ppm de carbono orgánico total, menos de aproximadamente 8000 ppm de carbono orgánico total, menos de aproximadamente 5000 ppm de carbono orgánico total, menos de aproximadamente 4000 ppm de carbono orgánico total, menos de aproximadamente 3000 ppm de carbono orgánico total o menos de aproximadamente 2000 ppm de carbono orgánico total, menos de aproximadamente 1000 ppm de carbono orgánico total, menos de aproximadamente 500 ppm de carbono orgánico total, menos de aproximadamente 250 ppm de carbono orgánico total, menos de aproximadamente 100 ppm de carbono orgánico total, menos de aproximadamente 50 ppm de carbono orgánico total o menos de aproximadamente 25 ppm de carbono orgánico total.

Se describe además en el presente documento el uso de un licor de lavado agotado como se ha descrito anteriormente en la producción de un licor de lavado regenerado que comprende ácido sulfúrico que tiene una concentración entre alrededor de 75 % en peso y alrededor de 95 % en peso (por ejemplo entre alrededor de 78 % en peso y aproximadamente 94 % en peso o entre aproximadamente 78 % en peso y aproximadamente 90 % en peso) para su uso en un método de lavado como se describe en el presente documento.

Se describe además en el presente documento el uso de un licor de lavado regenerado como se describe en el presente documento en un método de lavado como se describe en el presente documento.

El licor agotado puede ser procesado para ser neutralizado y para eliminar al menos parcialmente cualquier fluoruro y o compuestos orgánicos para permitir una eliminación segura.

Como entenderá el experto en la materia, cualquiera de las realizaciones preferidas y alternativas presentadas anteriormente pueden ser aplicables a cualquiera de los aspectos descritos de la invención.

Ahora se describirán realizaciones de la presente invención con referencia a los siguientes ejemplos y dibujos:

La Figura 1 muestra un diagrama esquemático de un tren de lavado para realizar un método de acuerdo con la presente invención;

Las Figuras 2 a 7 muestran gráficos de superficie de respuesta del fluoruro y del carbono orgánico total producido por el contacto de HFO-1234ze con ácido sulfúrico.

Una realización de la presente invención se muestra en la Figura 1, que muestra un tren de lavado 10 para tratar el

producto bruto de una reacción de deshidrohalogenación. El producto bruto contiene HFO-1234ze, aunque el tren de lavado también puede utilizarse en la producción de otras hidro(cloro)fluoroolefinas tales como HFO-1234yf, HCFO-1233zd, HFO-1233xf y HFO-1132a. El flujo de producto bruto, además de HFO-1234ze, también contiene HF y/o HCl, como se ha producido por la deshidrohalogenación, materiales de partida sin reaccionar, tales como 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa) y/o 1-cloro-1,3,3,3-tetrafluoropropano (HCFC-244fa), junto con otros materiales orgánicos, tales como los producidos como subproductos de la reacción de deshidrohalogenación.

En resumen, el flujo de producto bruto pasa a una primera columna de lavado 20 a través de una línea de alimentación 22, mientras que el agua se suministra a la columna de lavado 20 a través de una línea de lavado 24. La línea de lavado 24 proporciona un caudal en masa de agua suficiente para producir un flujo de efluente que tiene una concentración de HF de alrededor de 5 % en peso. La mayor parte del HF y/o HCl presente en el flujo de producto bruto se disuelve o se absorbe de otro modo en el agua de la columna de lavado 20 para producir un primer flujo agotado de HF y/o HCl acuoso, que se hace pasar desde la columna de lavado 20 a través de una primera línea de efluente 26. Un primer flujo de producto tratado, que tiene un contenido sustancialmente reducido de HF y/o HCl, sale de la primera columna de lavado 20 a través de una segunda línea de alimentación 28 para pasar a una segunda columna de lavado 30.

En la segunda columna de lavado 30, el primer flujo de producto tratado se pone en contacto con un suministro de material cáustico acuoso, por ejemplo, KOH acuoso, que se suministra a la columna de lavado 30 a través de una segunda línea de lavado 34. La concentración de KOH acuoso preferido puede ser de alrededor de 20 % en peso. El material cáustico acuoso reacciona con las trazas restantes de HF y/o HCl en el flujo de producto tratado para producir un flujo cáustico agotado que pasa de la columna de lavado 30 a través de una segunda línea de efluente 36. Un segundo flujo de producto tratado pasa de la segunda columna de lavado 30 a través de una tercera línea de alimentación 38 a una tercera columna de lavado 40.

La tercera columna de lavado 40, está adaptada para eliminar el agua introducida en el segundo flujo de producto tratado durante el tratamiento en las columnas de lavado primera y segunda 20, 30. En la tercera columna de lavado, el segundo flujo de producto tratado se pone en contacto con un suministro de ácido sulfúrico acuoso a una concentración de alrededor de 78 % en peso a alrededor de 90 % en peso, que se suministra a la columna de lavado 40 a través de una tercera línea de lavado 44. El ácido sulfúrico acuoso actúa para eliminar una parte del agua presente en el segundo flujo de producto tratado, mientras que la concentración del ácido sulfúrico es suficientemente baja para reducir el riesgo de degradación significativa del producto final deseado de HFO-1234ze. El ácido sulfúrico acuoso gastado se elimina de la tercera columna de lavado 40 a través de una tercera línea de efluente 46, mientras que un tercer flujo de producto tratado pasa de la tercera columna de lavado 40 a través de una tercera línea de alimentación 48 a una cuarta columna de lavado 50.

La cuarta columna de lavado 50 permite la eliminación adicional de agua del tercer flujo de producto tratado. En la cuarta columna de lavado 50, el tercer flujo de producto tratado se pone en contacto con un suministro de ácido sulfúrico acuoso a una concentración de alrededor de 90 % en peso a alrededor de 98 % en peso, mucho más preferentemente alrededor de 90 % en peso, que se suministra a la columna de lavado 50 a través de una tercera línea de lavado 54. El ácido sulfúrico acuoso actúa para proporcionar un alto grado de eliminación del agua restante presente en el tercer flujo de producto tratado. La concentración relativamente alta de ácido sulfúrico asegura que la tasa de eliminación de agua sea mayor que en la tercera columna de lavado 30, sin embargo, la menor concentración inicial de agua en el tercer flujo de producto tratado en comparación con el segundo flujo de producto permite un menor tiempo de contacto y/o volumen de ácido, reduciendo así el riesgo de una degradación significativa del producto final deseado de HFO-1234ze. El ácido sulfúrico acuoso gastado se elimina de la cuarta columna de lavado 50 a través de una cuarta línea de efluente 56, mientras que un cuarto flujo de producto tratado pasa de la cuarta columna de lavado 50 a través de una cuarta línea de alimentación 48 a un lecho de pulido 60.

El lecho de pulido 60 comprende un material adsorbente tal como cal sodada Sofnolime (RTM) o un tamiz molecular tal como una zeolita que tiene un diámetro de poro en la región de 2 Å a 6 Å. El lecho de pulido elimina cierta cantidad de agua residual, ácidos e impurezas del cuarto flujo de producto tratado. El flujo de producto resultante puede someterse a una destilación adicional.

Todos los flujos de efluentes 26, 36, 46, 56 pueden ser desechados o enviados para su recuperación para asegurar el uso posterior de cualquier componente comercialmente valioso, tal como HF y/o HCl y/o cualquier componente orgánico que puedan contener. Sin embargo, en algunas realizaciones, el flujo de efluente 56 de la cuarta columna de lavado 50 puede reciclarse suministrándolo a la tercera línea de lavado 30 para su uso en la tercera columna de lavado 40.

En algunas realizaciones, la primera columna de lavado 20 puede sustituirse por una o más columnas donde el fluido de lavado comprende HF acuoso, por ejemplo, en una concentración de alrededor de 50 % en peso. En dichas realizaciones, la concentración de HF en el fluido de efluente debería ser mayor que la del fluido de lavado y permite una recuperación efectiva del HF en el mismo, por ejemplo, absorbiendo el HF en el líquido de lavado para aumentar la concentración de HF a alrededor del 70 % en peso, seguido de la destilación del HF de alrededor del 70 % en peso en un flujo de HF esencialmente anhidro que puede recuperarse para su uso en otros procesos y un flujo que

comprende alrededor del 50 % en peso de HF que puede devolverse a la columna en sustitución de la columna 20.

Ejemplos de referencia

- 5 Se realizaron experimentos en forma discontinua en autoclaves Hastelloy de 100 ml con 30 ml de ácido sulfúrico de concentraciones variables. Después de evacuar el espacio de cabeza, los recipientes de reacción se cargaron luego con HFO-1234zeE para alcanzar una presión de 1,0 barg (aproximadamente 1,2 g de HFO-1234zeE). Los autoclaves se sumergieron en un baño de agua a distintas temperaturas y se agitaron a 500 rpm durante distintos períodos de tiempo, todo ello como se muestra en la Tabla 1.

10

Mediciones de fluoruro

El licor agotado de cada autoclave se analizó para determinar su contenido de fluoruro mediante el uso de un electrodo selectivo de iones. Antes de las mediciones, las soluciones se ajustaron a un pH de 5,5 con una solución tampón. La solución original de ácido sulfúrico no contenía fluoruro. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

15

Medición del carbono orgánico total

- 20 El licor agotado de cada autoclave también se analizó para el contenido de carbono orgánico total (COT) antes y después de rociarlo con aire comprimido durante 30 minutos. La solución original de ácido sulfúrico no contenía carbono orgánico. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

Ejemplo	Temp (°C)	[H ₂ SO ₄] (% en peso)	Tiempo (min)	F (ppm)	Rociado previo de COT (ppm)	Rociado posterior de COT (ppm)
1 (comparativo)	50	98	70,2	3020	1800	1555
2 (comparativo)	40	98	120	1260	1355	880
3 (comparativo)	60	98	360	13700	9805	9790
4 (comparativo)	50	98	240	8063	4500	4515
5 (comparativo)	35,9	98	240	1505	750	770
6 (comparativo)	50	98	240	3685	3625	3695
7 (comparativo)	40	98	360	4450	1980	2060
8 (comparativo)	60	98	120	2540	3900	3350
9 (comparativo)	50	98	240	3700	2830	3245
10 (comparativo)	64,1	98	240	19050	10145	9910
11 (comparativo)	50	98	408	10938	5175	5165
12 (comparativo)	50	98	240	6750	2985	2895
13 (comparativo)	50	98	240	4610	3685	3565
14 (comparativo)	50	98	50	645	1135	880
15 (comparativo)	40	98	240	2000	2670	2275
16 (comparativo)	40	98	240	620	3720	1280
17	30	88	17,6	22	34	
18	30	78	30	14,08	16	
19 (comparativo)	30	98	30	120	995	
20	30	88	60	14,36	41	
21	30	88	60	8,58	65	

(continuación)

Ejemplo	Temp (°C)	[H ₂ SO ₄] (% en peso)	Tiempo (min)	F (ppm)	Rociado previo de COT (ppm)	Rociado posterior de COT (ppm)
22 (comparativo)	30	98	90	314	630	
23	30	88	60	15,48	37	
24	30	78	90	9,52	13	
25 (comparativo)	30	102,1	60	402	855	
26	30	88	102,4	13,32	37	
27	30	88	60	11,84	40	
28 (comparativo)	30	73,9	60	5,48	14	
29	30	88	60	10,2	33	

Los resultados se representaron en una serie de gráficos de superficie de respuesta como se muestra en las Figuras 2 a 5.

5

La Figura 2 muestra el nivel de fluoruro frente a la temperatura y el tiempo de contacto tras la reacción con HFO-1234zeE a una concentración constante de ácido sulfúrico del 98 % en peso. Aumentando el tiempo y la temperatura, cada uno por separado, parece aumentar el contenido de fluoruro en la solución agotada, pero la combinación de ambos tiene la mayor influencia, como muestra la pendiente ascendente de la superficie hacia las temperaturas más altas y los tiempos de contacto más largos en la esquina más alejada del gráfico.

10

La Figura 3 muestra los niveles de COT medidos a diferentes temperaturas y tiempos de contacto del H₂SO₄ a una concentración del 98 % en peso con HFO-1234zeE. De nuevo, aumentando la temperatura y el tiempo, cada uno por separado, aumenta el contenido de COT, pero la combinación de ambos tiene la mayor influencia. Los niveles generales de COT parecen elevados, lo que indica una reacción relativamente severa del orgánico con H₂SO₄.

15

El rociado de una muestra de cada solución con aire fue diseñado para eliminar cualquier caldera media o baja producida como resultado de la descomposición, y destacar una opción para el tratamiento de las soluciones antes de su eliminación. Los resultados, sin embargo, no muestran ninguna diferencia estadística dentro de los límites de confianza del 95 % entre las muestras antes y después del rociado.

20

Un gráfico de superficie de respuesta en la Figura 4 muestra cómo el contenido de fluoruro que queda en la solución cambia con el tiempo de contacto y la concentración de ácido sulfúrico entre 78 % en peso y 98 % en peso a una temperatura constante de 30 °C. Con una baja concentración de ácido sulfúrico y tiempos de contacto cortos, solo hay niveles muy bajos de fluoruro, que aumentan muy lentamente al aumentar los tiempos de contacto y la concentración de ácido sulfúrico. A medida que la concentración de ácido sulfúrico se acerca al 98 % en peso, los niveles de fluoruro aumentan bruscamente, especialmente en los tiempos de contacto elevados.

25

Los resultados de COT (véase la Figura 5) obtenidos para una concentración de ácido sulfúrico que varía del 78 % en peso al 98 % en peso a una temperatura constante de 30 °C muestran una tendencia similar a la de los resultados de fluoruro, en el sentido de que hay muy poco COT presente a bajas concentraciones de ácido sulfúrico y tiempos de contacto cortos, pero a medida que la concentración alcanza el 98 % en peso, los niveles de COT parecen aumentar rápidamente, independientemente del tiempo de contacto.

30

Se llevaron a cabo experimentos adicionales para investigar el efecto de las concentraciones de ácido sulfúrico superiores al 90 % en peso en la estabilidad del HFO-1234zeE, cuyos resultados se muestran en la Tabla 2. En estos experimentos no se investigó el COT.

35

Tabla 2

Ejemplo	Temp (°C)	Tiempo (min)	[H ₂ SO ₄] (% en peso)	F (ppm)
30	30	90	90	33,2
31 (comparativo)	30	30	98	98,8
32 (comparativo)	30	60	99,7	160,6

(continuación)

Ejemplo	Temp (°C)	Tiempo (min)	[H ₂ SO ₄] (% en peso)	F (ppm)
33	30	60	94	63,6
34	30	60	88,3	8
35	30	30	90	38,3
36	30	17,6	94	25,4
37	30	102,4	94	64
38	30	60	94	57,4
39	30	60	94	56,4
40	30	60	94	57,6
41	30	60	94	43
42 (comparativo)	30	90	98	316
43	30	30	94	37,4
44 (comparativo)	30	60	96	66,4
45	30	60	93,2	15,2
46 (comparativo)	30	17,6	96	25,2
47 (comparativo)	30	30	98	56,6
48 (comparativo)	30	102,4	96	144,4
49	30	90	94	76,4
50 (comparativo)	30	90	98	141,2
51 (comparativo)	30	60	96	69,4
52 (comparativo)	30	60	96	72
53 (comparativo)	30	60	98,8	165,6
54 (comparativo)	30	60	96	68,4
55 (comparativo)	30	60	96	77

La Figura 6 muestra un gráfico de superficie de respuesta de las concentraciones de fluoruro frente a la concentración de ácido sulfúrico entre 90 % en peso y 98 % en peso a una temperatura constante de 30 °C. Como puede observarse, hay un aumento gradual del fluoruro con el aumento del tiempo de contacto y de las concentraciones de ácido sulfúrico. Parece que hay niveles aceptablemente bajos de fluoruro en las concentraciones más bajas. La Figura 7 muestra un gráfico similar centrado en las concentraciones de ácido sulfúrico entre el 94 % en peso y 98 % en peso.

La concentración de agua en HFO-1234zeE es una función de la concentración de ácido sulfúrico con la que entra en contacto y de la eficacia del lavador. Los datos que demuestran la presión parcial del agua por encima de las soluciones de ácido sulfúrico de concentraciones variables pueden utilizarse para determinar la concentración de equilibrio. Estos datos sugieren que la concentración de ácido sulfúrico proporcionada al lavador final (o único) de ácido sulfúrico debe ser superior al 80 % en peso para conseguir una concentración de agua en HFO-1234zeE inferior a 100 ppm. Los presentes resultados muestran que con un 94 % en peso de ácido sulfúrico, los niveles de fluoruro varían de 37-76 ppm a lo largo de los diferentes tiempos de contacto. A medida que la concentración de ácido sulfúrico aumenta a partir del 94 % en peso, la concentración de fluoruro en el ácido sulfúrico agotado empieza a aumentar rápidamente. Por lo tanto, parece que la concentración óptima de ácido sulfúrico para el secado de hidro(cloro)fluoroolefinas tales como HFO-1234ze estaría entre aproximadamente 90 % en peso y aproximadamente 94 % en peso. Como también puede observarse en los resultados presentados anteriormente, las concentraciones de ácido sulfúrico por debajo de 90 % en peso, por ejemplo, entre 78 % en peso y 90 % en peso, proporcionan niveles manejables de fluoruro y COT (y, por tanto, degradación del producto) y, como tales, las concentraciones en ese intervalo se consideran óptimas para la primera de las dos etapas de secado de ácido sulfúrico. Como también puede observarse en los resultados presentados anteriormente, las concentraciones de ácido sulfúrico por debajo de 90 % en peso, por ejemplo, entre 78 % en peso y 90 % en peso, proporcionan niveles manejables de fluoruro y COT (y, por tanto, degradación del producto) y, como tales, se ha descubierto que las concentraciones en ese intervalo se consideran óptimas para la

primera de las dos etapas de secado de ácido sulfúrico.

Ejemplo de referencia 56

- 5 Se llevó a cabo un experimento adicional utilizando 30 ml de H_2SO_4 al 94 % en peso calentado a 30 °C y agitado a 500 rpm. Después de evacuar el espacio de cabeza, se cargó el autoclave a 2,0 barg con HFO-1234yf (1,2g) y se hizo reaccionar durante 60 min antes de analizar los licores de H_2SO_4 agotado para determinar la concentración de fluoruro. La solución de ácido sulfúrico agotado no contenía fluoruro detectable.

10 Ejemplo 57

Secado de hidrofluoroolefinas con concentraciones altas y reducidas de ácido sulfúrico.

- 15 Se añadieron 300 g de HFO-1234ze(E) o HFO-1234yf a una bomba Whitey de 500 ml y se doparon con ~300 ppm de agua. Se analizó el contenido de humedad de la composición antes y después de la adición de agua. Se añadieron 30 g de la hidrofluoroolefina en húmedo a una bomba Whitey que contenía 50 ml de ácido sulfúrico (a una concentración del 98 % en peso (ac) o del 80 % en peso (ac)) y se agitó durante 10 minutos. Posteriormente, se aisló la hidrofluoroolefina seca de la bomba Whitey a 10 °C y se analizó el contenido de humedad. Los resultados del secado con H_2SO_4 (ac) al 98 % en peso se presentan en la Tabla 3 y los resultados del secado con H_2SO_4 (ac) al 80 % en peso se presentan en la Tabla 4.

Tabla 3

HFO	Humedad del material de partida (ppm)		Humedad tras el dopaje con H_2O (ppm)		Humedad después del secado (ppm)	
	Análisis 1 (comparativo)	Análisis 2 (comparativo)	Análisis 1 (comparativo)	Análisis 2 (comparativo)	Análisis 1 (comparativo)	Análisis 2 (comparativo)
1234ze (E)	27	27	233,9	239,6	67,9	60,6
1234yf	127,2	126,9	250	290	73,6	73,9

Tabla 4

HFO	Humedad del material de partida (ppm)		Humedad tras el dopaje con H_2O (ppm)		Humedad después del secado (ppm)	
	Análisis 1	Análisis 2	Análisis 1	Análisis 2	Análisis 1	Análisis 2
1234ze (E)	27	27	290	301	56,7	66,50
1234yf	127,2	126,9	250	290	63	52,3

- 25 De esta comparación directa se desprende que el rendimiento de secado del ácido sulfúrico sigue siendo suficientemente alto a una concentración más baja para una serie de hidrofluoroolefinas. El alto rendimiento a una concentración reducida da lugar a una menor degradación de la hidrofluoroolefina deseada y, por tanto, a un mayor rendimiento del producto final. La concentración reducida de ácido sulfúrico también reduce la concentración de material orgánico potencialmente peligroso en el flujo de ácido sulfúrico agotado.

Ejemplo comparativo 58

- 35 Una muestra de (E)-1234ze que contenía agua se secó [por agitación] a 60 °C en [contacto con] un medio de lavado que comprendía ácido sulfúrico al 98 % en peso. A continuación, la mezcla se neutralizó y se extrajo con un disolvente. El extracto del disolvente se secó, se filtró y se concentró. Se tomaron muestras del extracto concentrado y se analizaron mediante RMN 1-D (^1H , ^{13}C y ^{19}F), 2-D RMN (^1H - ^1H COSY y ^1H - ^{13}C HSQC), cromatografía de gases e ISE para identificar los productos de descomposición y sus vías.

- 40 Se identificaron varios productos de descomposición en la solución de lavado agotada, incluyendo ácido fluoracrílico, ácido polifluoracrílico, ácido fórmico y fluoroformaldehído, junto con varios oligómeros insaturados que contienen flúor.

- 45 Preferencias y opciones para un aspecto determinado, característica o parámetro de la invención deben, a menos que el contexto indique otra cosa, considerarse como divulgadas en combinación con todas y cada una de las preferencias y opciones para todos los demás aspectos, características y parámetros de la invención.

Cuando una molécula, por ejemplo, HFO-1234ze, puede adoptar la forma de isómeros E y Z, la divulgación general de esa molécula pretende referirse igualmente a los isómeros E y Z.

REIVINDICACIONES

1. Un método de purificación de un fluido que comprende una primera etapa de secado que comprende poner en contacto un primer flujo de fluido que comprende una o más hidro(cloro)fluoroolefinas y agua con una fuente de ácido sulfúrico a una concentración de entre el 75 % en peso y el 95 % en peso para producir un primer flujo de fluido tratado que comprende la(s) hidro(cloro)fluoroolefina(s) y un primer flujo de ácido sulfúrico agotado, en donde el primer flujo de fluido tratado comprende una concentración de agua inferior a la del primer flujo de fluido, y en donde al menos un 50 % en peso del primer flujo de fluido comprende una hidro(cloro)fluoroolefina seleccionada del grupo de hidrofluoropropenos, hidroclorofluoropropenos, hidrofluoroetilenos e hidroclorofluorobutenos.
2. Un método según la reivindicación 1, en donde el primer flujo de fluido tratado comprende menos del 1 % en peso de agua, por ejemplo, menos de 500 ppm de agua.
3. Un método según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde el primer flujo de fluido comprende menos del 20 % en peso de HF, por ejemplo, menos del 10 % en peso de HF, menos del 5 % en peso de HF o menos del 1 % en peso de HF; y/o en donde el primer flujo de fluido comprende menos del 20 % en peso de HCl, por ejemplo, menos del 10 % en peso de HCl, menos del 5 % en peso de HCl o menos del 1 % en peso de HCl.
4. Un método según cualquier reivindicación anterior, en donde al menos un 60 % en peso del primer flujo de fluido comprende una hidro(cloro)fluoroolefina seleccionada del grupo de hidrofluoropropenos, hidroclorofluoropropenos, hidrofluoroetilenos e hidroclorofluorobutenos; por ejemplo en donde al menos un 70 % en peso o un 80 % en peso del primer flujo de fluido comprende una hidro(cloro)fluoroolefina seleccionada del grupo de hidrofluoropropenos, hidroclorofluoropropenos, hidrofluoroetilenos e hidroclorofluorobutenos.
5. Un método según cualquier reivindicación anterior, en donde las hidro(cloro)fluoroolefinas incluyen HFO-1234yf, HFO-1234ze, 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233zd), 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf) y 1,1-difluoroetileno (HFO-1132a).
6. Un método según cualquier reivindicación anterior, en donde la primera fuente de ácido sulfúrico comprende ácido sulfúrico acuoso a una concentración de entre el 78 % en peso y el 94 % en peso, por ejemplo, de entre el 78 % en peso y el 90 % en peso.
7. Un método según cualquier reivindicación anterior, en donde el primer flujo de fluido se pone en contacto con la fuente de ácido sulfúrico a una temperatura de entre 10 °C y 70 °C, por ejemplo, de entre 20 °C y 60 °C, de entre 20 °C y 40 °C o de entre 25 °C y 35 °C, p. ej., 30 °C.
8. Un método según cualquier reivindicación anterior, en donde el primer flujo sulfúrico agotado comprende menos de 20.000 ppm de fluoruro, menos de 15.000 ppm de fluoruro, menos de 10000 ppm de fluoruro, menos de 8000 ppm de fluoruro, menos de 5000 ppm de fluoruro, menos de 4000 ppm de fluoruro, menos de 3000 ppm de fluoruro, menos de 2000 ppm de fluoruro, menos de 1000 ppm de fluoruro, menos de 500 ppm de fluoruro, menos de 100 ppm de fluoruro, menos de 80 ppm de fluoruro, menos de 50 ppm de fluoruro, menos de 40 ppm de fluoruro o menos de 25 ppm de fluoruro; y/o en donde el primer flujo sulfúrico agotado comprende menos de 10.000 ppm de carbono orgánico total, menos de 8000 ppm de carbono orgánico total, menos de 5000 ppm de carbono orgánico total, menos de 4000 ppm de carbono orgánico total, menos de 3000 ppm de carbono orgánico total o menos de 2000 ppm de carbono orgánico total, menos de 1000 ppm de carbono orgánico total, menos de 500 ppm de carbono orgánico total, menos de 250 ppm de carbono orgánico total, menos de 100 ppm de carbono orgánico total, menos de 50 ppm de carbono orgánico total o menos de 25 ppm de carbono orgánico total.
9. Un método según cualquier reivindicación anterior, en donde el primer flujo sulfúrico agotado comprende uno o más compuestos seleccionados de ácido fluoracrílico, ácido polifluoracrílico, ácido fórmico y fluoroformaldehído, y/o uno o más oligómeros insaturados que contienen flúor.
10. Un método según cualquier reivindicación anterior, en donde el método comprende una segunda etapa de secado que comprende poner en contacto el primer flujo de fluido tratado con una segunda fuente de ácido sulfúrico para producir un segundo flujo de fluido tratado que comprende la(s) hidro(cloro)fluoroolefina(s) y un segundo flujo de ácido sulfúrico agotado, en donde el segundo flujo de fluido tratado comprende una concentración de agua inferior a la del primer flujo de fluido, preferentemente en donde la primera fuente de ácido sulfúrico comprende ácido sulfúrico acuoso en una concentración de entre el 78 % en peso y el 90 % en peso, por ejemplo en donde la segunda fuente de ácido sulfúrico comprende ácido sulfúrico acuoso a una concentración de entre el 60 % en peso y el 98 % en peso, de entre el 75 % en peso y el 95 % en peso, de entre el 78 % en peso y el 94 % en peso o de entre el 90 % en peso y el 94 % en peso.
11. Un método según la reivindicación 10, en donde el segundo flujo de fluido tratado comprende menos de 500 ppm de agua, menos de 250 ppm de agua, menos de 100 ppm de agua o menos de 10 ppm de agua.

12. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 10 u 11, en donde el primer flujo de fluido tratado se pone en contacto con la segunda fuente de ácido sulfúrico a una temperatura de entre 10 °C y 70 °C, por ejemplo, de entre 20 °C y 60 °C, de entre 20 °C y 40 °C o de entre 25 °C y 35 °C, p. ej., 30 °C.

5 13. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, en donde el segundo flujo sulfúrico agotado comprende menos de 20.000 ppm de fluoruro, menos de 15.000 ppm de fluoruro, menos de 10000 ppm de fluoruro, menos de 8000 ppm de fluoruro, menos de 5000 ppm de fluoruro, menos de 4000 ppm de fluoruro, menos de 3000 ppm de fluoruro, menos de 2000 ppm de fluoruro, menos de 1000 ppm de fluoruro, menos de 500 ppm de fluoruro, menos de 100 ppm de fluoruro, menos de 80 ppm de fluoruro, menos de 50 ppm de fluoruro, menos de 40 ppm de fluoruro o menos de 25 ppm de fluoruro; y/o
10 en donde el segundo flujo sulfúrico agotado comprende menos de 10.000 ppm de carbono orgánico total, menos de 8000 ppm de carbono orgánico total, menos de 5000 ppm de carbono orgánico total, menos de 4000 ppm de carbono orgánico total, menos de 3000 ppm de carbono orgánico total o menos de 2000 ppm de carbono orgánico total, menos de 1000 ppm de carbono orgánico total, menos de 500 ppm de carbono orgánico total, menos de 250 ppm de carbono orgánico total, menos de 100 ppm de carbono orgánico total, menos de 50 ppm de carbono orgánico total o menos de 25 ppm de carbono orgánico total.

14. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, en donde el segundo flujo sulfúrico agotado comprende uno o más compuestos seleccionados de ácido fluoracrílico, ácido polifluoracrílico, ácido fórmico y fluoroformaldehído, y/o uno o más oligómeros insaturados que contienen flúor.

15. Un método según cualquier reivindicación anterior, en donde el primer flujo de fluido tratado y/o, si se produce, el segundo flujo de fluido tratado comprenden las hidro(cloro)fluoroolefinas con una pureza de al menos el 99 % en peso, por ejemplo el 99,5 % en peso o al menos el 99,9 % en peso.

16. Un método según cualquier reivindicación anterior, que comprende además una etapa anterior de eliminación de ácido que comprende el tratamiento de un flujo de producto bruto para eliminar al menos una parte de cualquier HF y/o HCl en el flujo de producto bruto para proporcionar el primer flujo de fluido, preferentemente en donde la etapa de eliminación de ácido comprende poner en contacto el flujo de producto bruto con agua para producir un flujo de ácido acuoso agotado (p. ej., HF y/o HCl) y un flujo de producto tratado, teniendo el flujo de producto tratado una concentración de ácido más baja (p. ej., una concentración de HF y/o HCl más baja) que el flujo de producto bruto; y/o en donde la etapa de eliminación de ácido comprende poner en contacto el flujo de producto bruto con una fuente de ácido acuoso, p. ej., una fuente de HF y/o HCl acuoso para producir un flujo de ácido acuoso agotado (p. ej., HF y/o HCl) y un flujo de producto tratado, teniendo el flujo de producto tratado una concentración de ácido más baja (p. ej., una concentración de HF y/o HCl más baja) que el flujo de producto bruto.

17. Un método según cualquier reivindicación anterior, en donde el flujo de producto bruto es el flujo de producto de una reacción de deshidrohalogenación (p. ej., una reacción de deshidrofluoración y/o deshidrocloración).

18. Un método según las reivindicaciones 16 o 17, en donde el flujo de producto tratado se somete a una o más etapas de tratamiento adicionales antes de proporcionarse a la primera etapa de secado, por ejemplo en donde el flujo de producto tratado se somete a una segunda etapa de eliminación de ácido que comprende preferentemente poner en contacto el flujo de producto tratado con un álcali acuoso para producir un segundo flujo de producto tratado y un flujo de álcali acuoso agotado, teniendo el segundo flujo de producto tratado una concentración de ácido inferior al del flujo de producto tratado.

19. Un licor de lavado agotado que comprende ácido sulfúrico acuoso en una concentración de entre el 75 % en peso y menos del 95 % en peso y al menos un compuesto seleccionado de ácido fluoracrílico, ácido polifluoracrílico, ácido fórmico y fluoroformaldehído, y/o uno o más oligómeros insaturados que contienen flúor; en donde el licor comprende además menos de 20.000 ppm de fluoruro.

20. Un licor según la reivindicación 19 que comprende menos de 15.000 ppm de fluoruro, menos de 10000 ppm de fluoruro, menos de 8000 ppm de fluoruro, menos de 5000 ppm de fluoruro, menos de 4000 ppm de fluoruro, menos de 3000 ppm de fluoruro, menos de 2000 ppm de fluoruro, menos de 1000 ppm de fluoruro, menos de 500 ppm de fluoruro, menos de 100 ppm de fluoruro, menos de 80 ppm de fluoruro, menos de 50 ppm de fluoruro, menos de 40 ppm de fluoruro o menos de 25 ppm de fluoruro.

21. Un licor según las reivindicaciones 19 o 20 que comprende menos de 10.000 ppm de carbono orgánico total, menos de 8000 ppm de carbono orgánico total, menos de 5000 ppm de carbono orgánico total, menos de 4000 ppm de carbono orgánico total, menos de 3000 ppm de carbono orgánico total o menos de 2000 ppm de carbono orgánico total, menos de 1000 ppm de carbono orgánico total, menos de 500 ppm de carbono orgánico total, menos de 250 ppm de carbono orgánico total, menos de 100 ppm de carbono orgánico total, menos de 50 ppm de carbono orgánico total o menos de 25 ppm de carbono orgánico total.

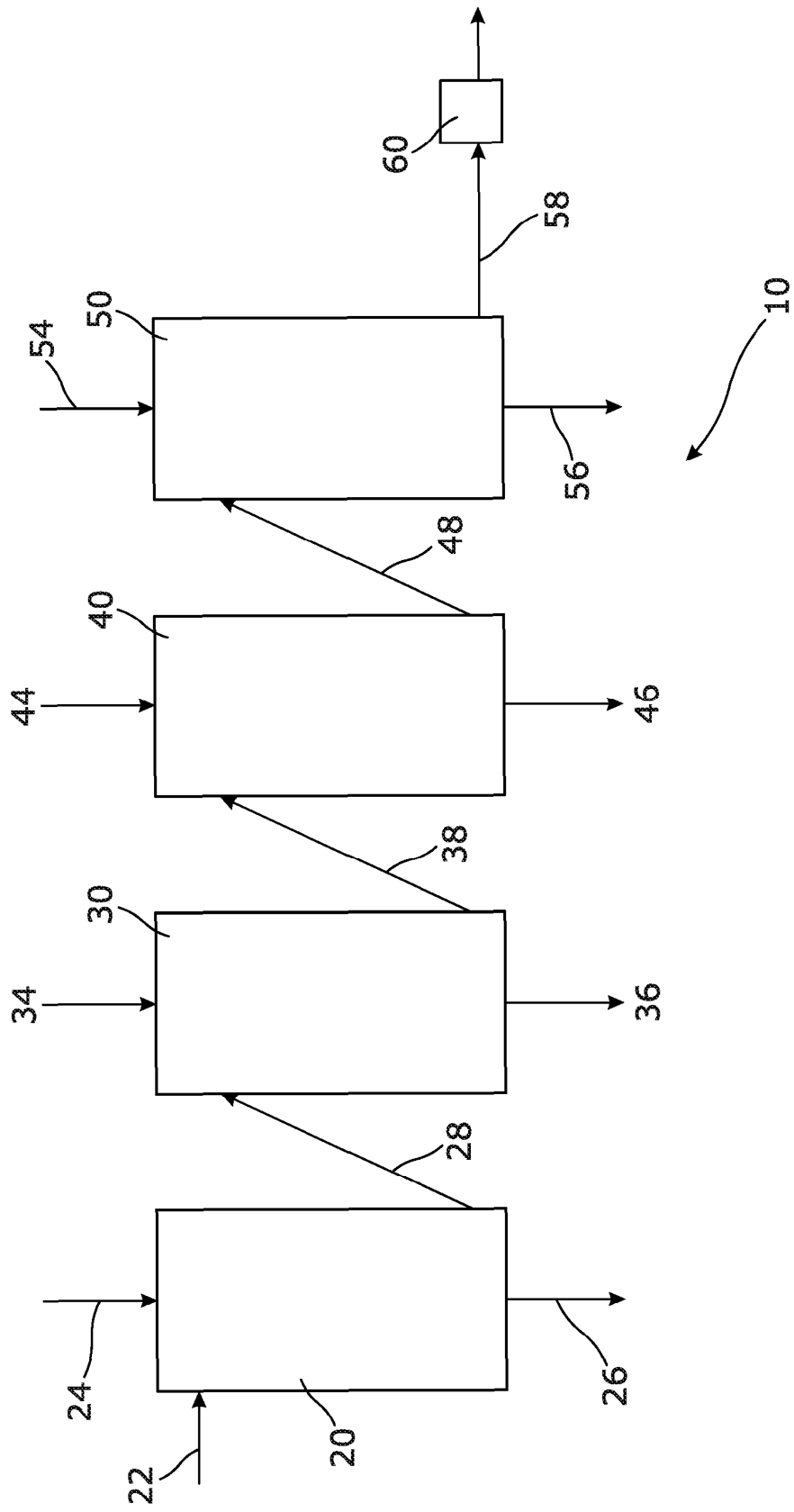


Figura 1

Figura 2

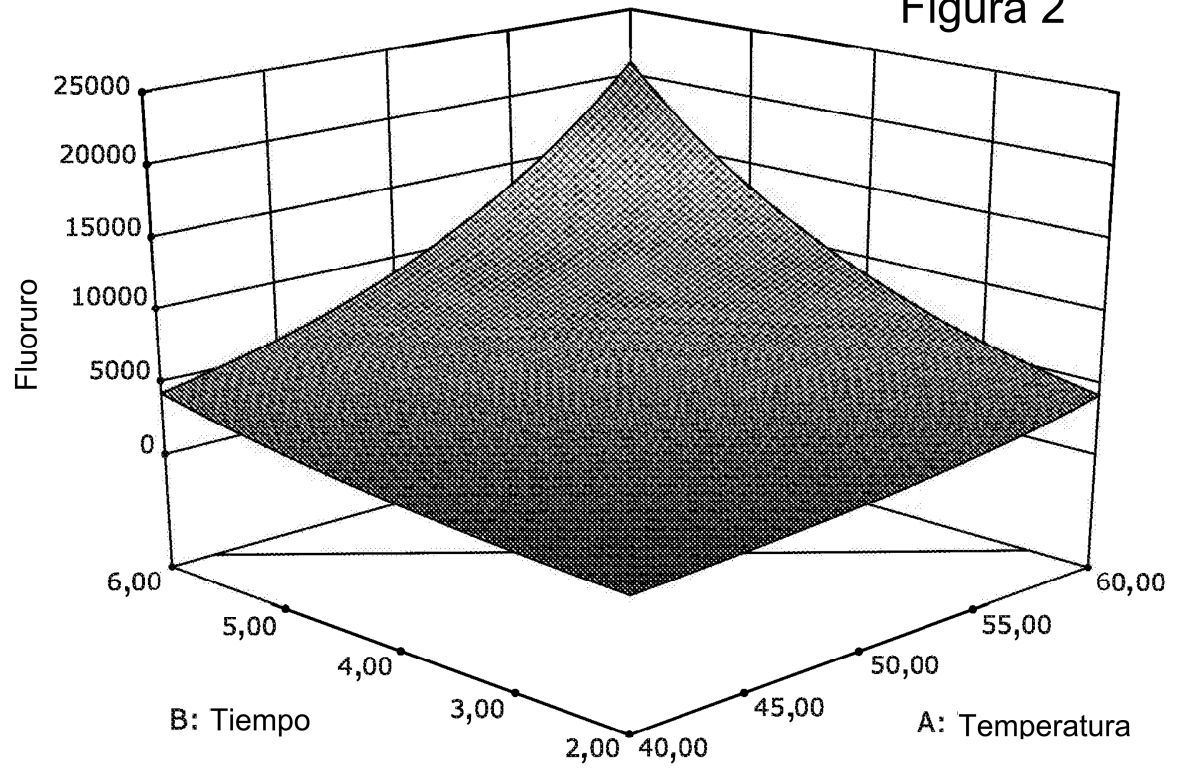


Figura 3

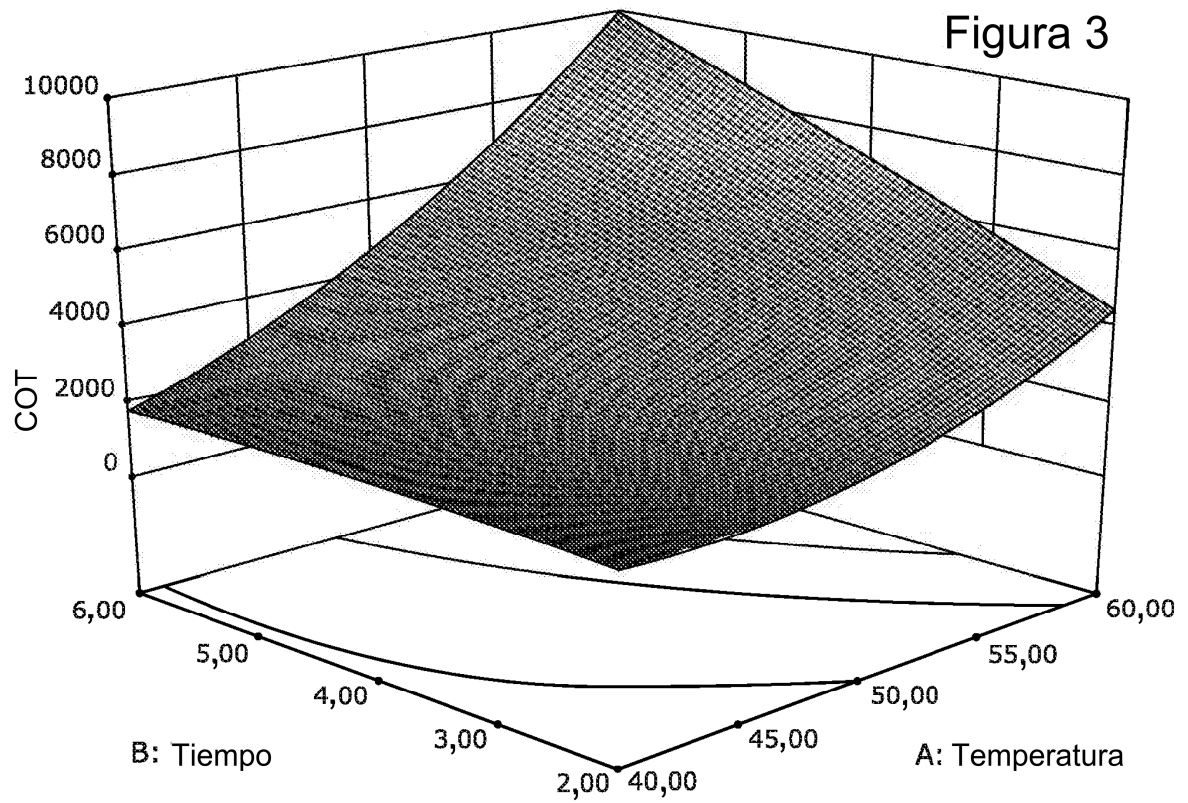


Figura 4

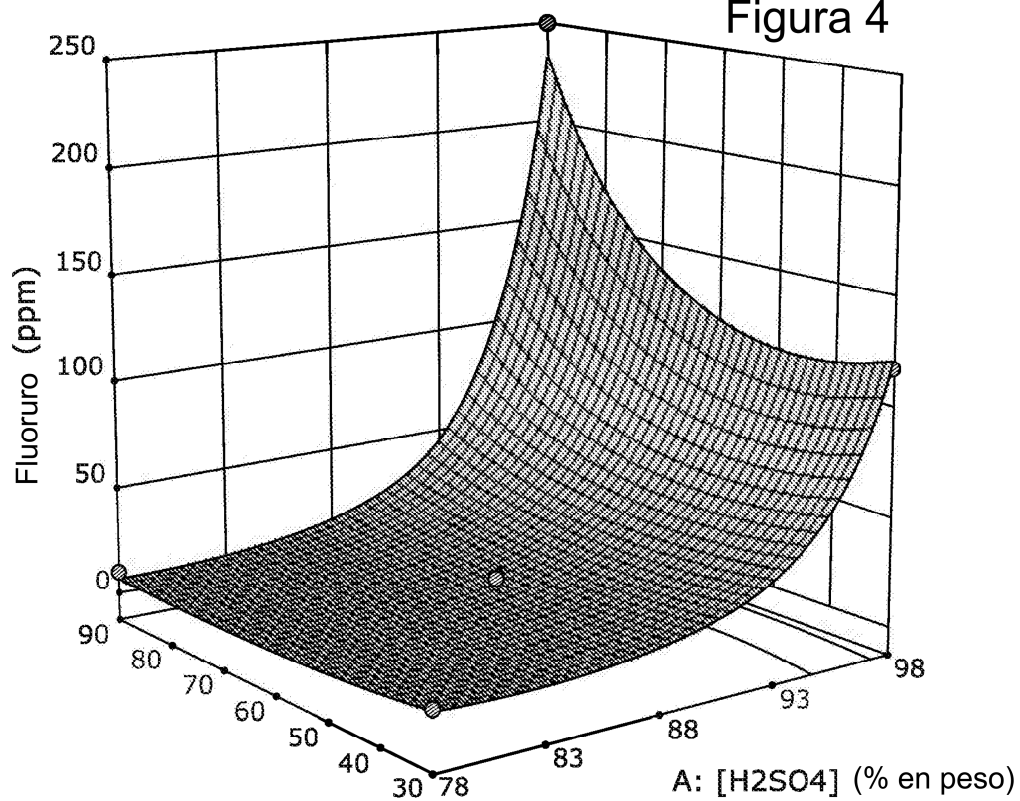


Figura 5

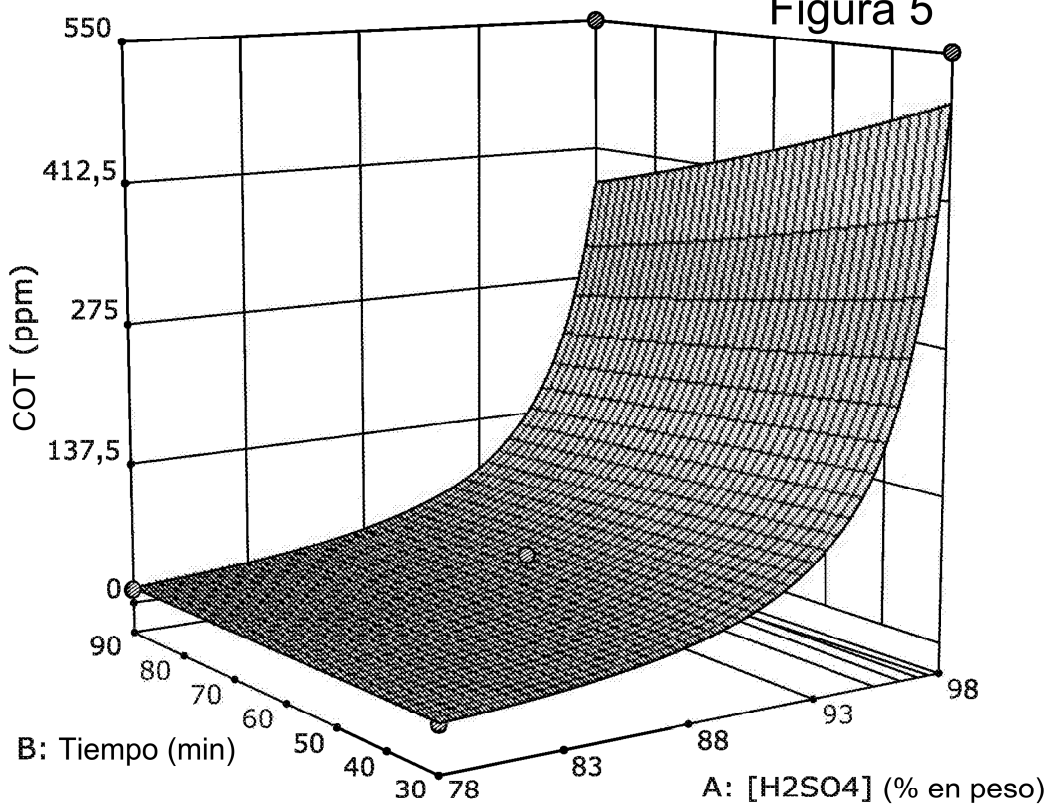


Figura 6

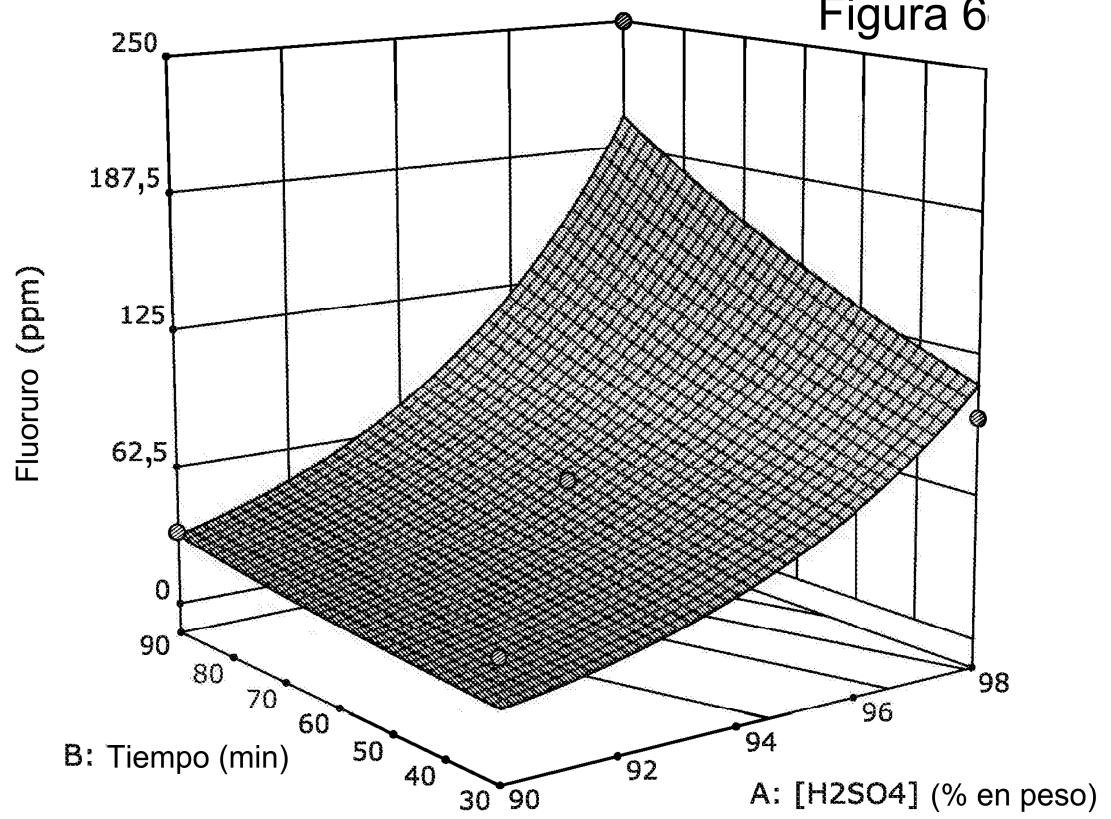


Figura 7

