

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 473 468**

51 Int. Cl.:

C07C 17/389 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.06.2009 E 09772707 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.05.2014 EP 2303819**

54 Título: **Procedimiento de purificación de 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO1234yf)**

30 Prioridad:

03.07.2008 FR 0854514

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

07.07.2014

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR**

72 Inventor/es:

**DEVIC, MICHEL;
PIGAMO, ANNE y
WENDLINGER, LAURENT**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 473 468 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

Procedimiento de purificación de 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO1234yf)

Campo de la invención

La invención tiene por objeto un procedimiento de purificación del 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO 1234yf).

5 Antecedentes de la invención

Los hidrofluorocarbonos (HFCs) y en particular las hidrofluoroolefinas (HFOs), tales como el 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO 1234yf) son compuestos conocidos por sus propiedades como refrigerantes y fluidos caloportadores, extintores, propelentes, agentes espumantes, agentes soplantes, dieléctricos gaseosos, medio de polimerización o monómero, fluidos soporte, agentes para abrasivos, agentes de secado y fluidos para unidad de producción de energía. A diferencia de los CFC y de los HCFC, que son potencialmente peligrosos para la capa de ozono, los HFOs no contienen cloro y, por lo tanto, no plantean problema para la capa de ozono.

El HFO 1234yf puede obtenerse mediante deshidrofluoración de un pentafluoropropano. Puede tratarse del 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (HFC 245eb), como se describe en el documento WO2008/002500, o del 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (HFC 245cb), como se describe en el documento WO2007/079435. Estos pentafluoropropanos se preparan mediante fluoración en fase líquida o gaseosa de compuestos clorados o clorofluorados o mediante reacciones sucesivas de deshidrohalogenación y de hidrogenación. Por ejemplo, el documento US-P-5396000 describe la preparación de 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (HFC 245eb) mediante deshidrohalogenación catalítica de 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano (HFC 236ea) en 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno-1 (HFO 1225ye), seguida de una hidrogenación para producir el compuesto buscado.

De manera más general, el HFO 1234yf puede obtenerse mediante deshidrohalogenación de un tetrafluorohalogenopropano. Puede tratarse del 1,1,1,2-tetrafluoro-3-yodopropano, como se describe en el documento WO2005/108334 o del 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloropropano (HCFC 244bb), como se describe en los documentos WO2007/079431 y WO2008/040969.

Todos estos procedimientos tienen compuestos halogenofluorados saturados como punto de partida o como intermedios. Debido a las elevadas diferencias de volatilidad entre estos compuestos halogenofluorados saturados y el HFO 1234yf, estos compuestos pueden separarse generalmente mediante procedimientos clásicos de destilación. Sin embargo, si se pretende obtener un producto que presente una máxima pureza, conviene reducir la concentración residual de impurezas saturadas.

Ya se conoce la utilización de sólidos adsorbentes para la purificación de compuestos fluorados. Normalmente, los tratamientos de purificación se efectúan a temperatura ambiente o a temperaturas próximas a ésta.

El documento JP 2002/226411 describe la purificación de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC 245fa) que comprende entre 5 ppm y el 2 % en peso de halopropeno, como el fluoropropeno y el clorofluoropropeno, con ayuda de un adsorbente sólido, especialmente el carbón activado.

El documento US7084315 describe la eliminación de impurezas olefínicas en un hidrofluoroalcano, específicamente la eliminación de 1-cloro-2,2-difluoroetileno (F1122) en el 1,1,1,2-tetrafluoroetano (F134a) con tamices moleculares. El HFO 1234yf puede estar presente como impureza.

El documento US7041264 describe un procedimiento de purificación de octafluoropropano que comprende una etapa de puesta en contacto a temperatura elevada del octafluoropropano bruto, que contiene impurezas, con un agente de descomposición de impurezas, seguida de una etapa de eliminación de estas impurezas, por ejemplo con ayuda de un adsorbente. El agente de descomposición preferido comprende un óxido de hierro y un compuesto alcalinotérreo.

El documento US7094935 describe un método de purificación de octafluoropropano o de octafluorociclobutano con ayuda de un adsorbente obtenido de acuerdo con un procedimiento que comprende (i) una etapa de lavado ácido de carbón, seguido de un lavado con agua, (ii) una etapa de desoxidación y/o deshidratación del carbón, (iii) una etapa de recarbonización entre 500-700 °C y una etapa de activación a una temperatura comprendida entre 700 y 900 °C bajo un flujo gaseoso que comprende un gas inerte, dióxido de carbono y vapor de agua.

El documento WO2007/144632 describe la utilización de tamiz molecular con una abertura de poros de dimensiones comprendidas entre 3 y 5 Å para controlar el nivel de humedad de un fluido refrigerante que comprende un fluoropropeno, especialmente el HFO 1234yf, eventualmente mezclado con el yodotrifluorometano y/o un lubricante.

El documento JP1040507 muestra el uso de tamices moleculares para reducir el contenido de perfluorobutino-2, impureza presente en el hexafluoropropeno, a menos de 5 ppm.

5 En la patente WO08001844, se pone en contacto hexafluoropropeno bruto con un adsorbente que comprende una zeolita, cuyos microporos tienen un diámetro medio comprendido entre 3,4 y 11 Å y/o un adsorbente a base de carbón, cuyos microporos tienen un diámetro medio comprendido entre 3,5 y 11 Å para reducir el contenido en compuestos clorados y/o en hidrocarburos en el hexafluoropropeno.

Descripción detallada de la invención

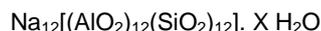
10 Existe la necesidad de un procedimiento de obtención de HFO 1234yf de alta pureza. Por lo tanto, la invención tiene por objeto un procedimiento de purificación del 1234yf a partir de un HFO 1234yf bruto que comprende impurezas a base de compuestos carbonados halogenados. Los compuestos carbonados halogenados pueden ser insaturados o saturados. Como compuestos halogenados saturados, pueden citarse, especialmente, los HFC 245 (pentafluoropropano), HFC 236 (hexafluoropropano), HFC 254 (tetrafluoropropano) y HCFC 244 (monoclorotetrafluoropropano).

15 Se ha observado que las impurezas a base de compuestos halogenados presentes en un HFO 1234yf pueden eliminarse (de manera parcial o total) mediante la puesta en contacto de un HFO 1234yf bruto con un adsorbente. El procedimiento de purificación, de acuerdo con la presente invención, se caracteriza por que el HFO 1234yf, que comprende impurezas a base de compuestos halogenados, se pone en contacto con tamices moleculares que tienen una abertura de poros de diámetro medio comprendido entre 5 y 9 Å.

20 Los tamices moleculares, también denominados zeolitas sintéticas, son compuestos químicos ampliamente utilizados en la industria como agentes adsorbentes, especialmente para secar gases o líquidos. Son aluminosilicatos metálicos que poseen una estructura cristalina tridimensional constituida por un ensamblado de tetraedros. Estos tetraedros están formados por cuatro átomos de oxígeno que ocupan los vértices y que rodean bien un átomo de silicio, o bien un átomo de aluminio situado en el centro. Generalmente, estas estructuras contienen cationes, tales como los derivados del sodio, del potasio o del calcio, para hacer el sistema eléctricamente neutro.

Los tamices moleculares apropiados son preferentemente los del tipo A o del tipo X y, ventajosamente, los del tipo X.

30 En el caso de los tamices moleculares, denominados del tipo A, los tetraedros se ensamblan de tal manera que componen un octaedro truncado. Estos octaedros están colocados de acuerdo con una estructura cristalina cúbica simple, formando una red cuyas cavidades tienen un diámetro aproximado de 11,5 Å. A estas cavidades puede accederse mediante aberturas, o poros, que pueden estar parcialmente bloqueadas por medio de cationes. Cuando estos cationes son derivados del sodio, estas cavidades tienen un diámetro de abertura de 4,1 Å y se obtiene entonces un tamiz molecular denominado 4 A. La estructura cristalina de un tamiz como este puede representarse mediante la siguiente fórmula química:



35 en la cual X, que representa el número de moléculas de agua que pertenecen a la estructura (agua de cristalización), puede alcanzar 27, lo que representa el 28,5 % en peso de la zeolita anhidra.

40 Después de eliminar el agua de cristalización mediante calentamiento a una temperatura del orden de 500 a 700 °C, las cavidades de estas sustancias están disponibles para la adsorción selectiva de diferentes gases o líquidos. Así, los poros de los diversos tipos de zeolita solamente dejan pasar y adsorberse en las cavidades correspondientes las moléculas cuyo diámetro efectivo es inferior o igual al diámetro efectivo de los poros. Por lo tanto, en el caso del secado de gases o de líquidos, son las moléculas de agua las que se retienen por adsorción selectiva en el interior de las cavidades mencionadas anteriormente, siendo la sustancia que se va a secar poco o nada adsorbida.

45 Por lo demás, el tamaño de las aberturas (o de los poros) puede modificarse de acuerdo con los diferentes tipos de tamiz molecular. Así, mediante el intercambio de gran parte de los iones de sodio de un tamiz molecular 4A por iones de potasio, se obtiene el tamiz molecular 3A, cuyos poros tienen un diámetro aproximado de 3 Å. El tamiz molecular 5A se realiza reemplazando los iones de sodio por iones de calcio, siendo entonces el diámetro efectivo de los poros del orden de 5 Å.

50 La célula elemental de la zeolita X es un tetraedro en cuyos vértices hay situados poliedros del mismo tipo que los presentes en la zeolita A, cada uno de ellos conectado a otros cuatro poliedros gracias a una subestructura octaédrica, formada por un doble ciclo que contiene 8 átomos de oxígeno. El centro de cada arista está siempre ocupado por un átomo de oxígeno, mientras que los átomos de silicio y de aluminio ocupan los diferentes vértices de los poliedros. La fórmula bruta tiene la estructura $\text{Na}_{88}\text{Al}_{88}\text{Si}_{104}\text{O}_{384} \cdot 220\text{H}_2\text{O}$.

El procedimiento de acuerdo con la invención conviene para la purificación de un HFO 1234yf bruto que tiene una pureza de al menos el 85 % en peso, preferentemente superior al 90 % en peso y ventajosamente superior al 95 % en peso.

5 El HFO 1234yf bruto sometido a la etapa de purificación puede proceder directamente del efluente obtenido de la etapa de fabricación, después de una eventual separación, tal como decantación o destilación.

10 Las impurezas a base de compuestos halogenados saturados presentes en el HFO 1234yf son especialmente el 245eb (CF₃-CHF-CH₂F), el 245cb (CF₃-CF₂-CH₃), el 236ea (CF₃-CHF-CHF₂), el 1,1,1,2-tetrafluoro-3-cloropropano y el tetrafluoropropano. Las impurezas a base de compuestos halogenados insaturados son especialmente los fluoropropenos, tales como el 1,1,1,2,3-pentafluoropropeno, el 1,1,1,3,3-pentafluoropropeno y el 1,1,1-trifluoropropeno.

La puesta en contacto con el adsorbente para purificar el HFO 1234yf bruto puede efectuarse en fase gaseosa o en fase líquida a una temperatura comprendida entre -20 °C y +80 °C, preferentemente entre +10 °C y +40 °C, y bajo una presión de 100 a 2200 kPa, preferentemente a presión atmosférica.

15 Para el tratamiento en fase gaseosa, puede utilizarse un flujo que corresponde a una velocidad comprendida entre 10 y 40 g/h de HFO 1234yf bruto para una cantidad de adsorbente comprendida entre 10 y 50 g. El siguiente ejemplo ilustra la invención sin limitarla.

Ejemplo

Ejemplo 1

20 En un tubo de acero inoxidable de 70 cm de altura y de 16 mm de diámetro interior que comporta una rejilla metálica en la parte inferior, se colocó una carga de 30 g de tamiz molecular CECA G5 (aluminosilicato de sodio, zeolita de tipo X) que tiene 7,8 Å de diámetro de poro y un volumen poroso de 0,24 cm³/g. Una corriente gaseosa de 1234yf que contiene el 0,38 % de 236ea, el 6,42 % de 245eb y el 1,17 % de 254 recorrió el lecho de zeolita a temperatura ambiente y presión atmosférica con un flujo de 32 g/h. Se introdujo una cantidad total de producto de 95,6 g en forma gaseosa a través del lecho de tamiz molecular durante 3 horas aproximadamente. Se recuperaron a la salida 25 88,6 g de producto. Por lo tanto, el rendimiento es del 92,7 %. La composición a la entrada y a la salida se muestra en la tabla 1.

Los análisis se realizan antes y después de pasar por el tamiz molecular con ayuda de un cromatógrafo de fase gaseosa equipado con una columna CarbopackB/1 %SP1000.

Tabla 1-resultados analíticos antes y después de pasar por el lecho de zeolita

Mol %	1234yf	1225zc	1225yeZ	F254	1225yeE	1234zeZ	245eb	236ea
Análisis inicio	87,5	0,46	3,51	1,17	0,14	0,13	6,42	0,38
Ejemplo 1	96,2	0,42	2,97	<10 ppm	0,1	<10 ppm	<10 ppm	<10 ppm

30

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de purificación del 2,3,3,3 tetrafluoropropeno caracterizado porque el 2,3,3,3 tetrafluoropropeno, que comprende impurezas a base de compuestos halogenados, se pone en contacto con tamices moleculares que tienen una abertura de poros de diámetro medio comprendido entre 5 y 9 Å.
- 5 2. Procedimiento de purificación de acuerdo con la reivindicación 1 caracterizado porque los tamices moleculares son de tipo X o A.
3. Procedimiento de purificación de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque las impurezas a base de compuestos halogenados son el 1,1,1,2,3 pentafluoropropano, el 1,1,1,2,2 pentafluoropropano y/o el 1,1,1,2,3,3 hexafluoropropano.