

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 617 050**

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: **08.10.2010** **E 15173448 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.02.2017** **EP 2952499**

54 Título: **Proceso para la purificación de (hidro)fluoroalquenos**

30 Prioridad:

15.10.2009 GB 0918069

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

15.06.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

SHARRATT, ANDREW PAUL;
MCGUINNESS, CLAIRE ELIZABETH y
HAYES, JOHN

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 617 050 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 para la purificación de (hidro)fluoroalquenos

5 La invención se refiere a un proceso para la purificación de (hidro)fluoroalquenos.

El listado o la discusión de información de antecedentes o de un documento aparentemente publicado con anterioridad en esta memoria descriptiva no debe tomarse como un reconocimiento de que la información o documento es parte del estado de la técnica o conocimiento común general.

10 Los (hidro)fluoroalquenos se consideran cada vez más como fluidos de trabajo en aplicaciones tales como refrigeración, bombeo de calor, soplado de espuma, extintores/retardantes del fuego, propelentes y solvencia (por ejemplo, limpieza y grabado de plasma). Los procesos usados producir (hidro)fluoroalquenos pueden dar lugar a la generación de subproductos tóxicos y/o de otro modo no deseables. La presencia de cantidades pequeñas de impurezas puede no ser perjudicial para las propiedades físicas aparentes del producto de (hidro)fluoroalqueno y para algunas aplicaciones su retirada es innecesaria. Sin embargo, algunas aplicaciones requieren niveles de impurezas muy bajos, y muchas de estas son difíciles de retirar de los (hidro)fluoroalquenos por medios reconocidos.

20 Por ejemplo, las impurezas a menudo se retiran de los (hidro)fluoroalquenos mediante destilación, pero este método de retirada se hace difícil si el punto de ebullición de las impurezas es próximo al del (hidro)fluoroalqueno o si las interacciones de la sustancia producen compuestos de ebullición disímiles que de otro modo se dosifican juntos (por ejemplo, azeótropos). Además, incluso después de la destilación, es posible que permanezcan las cantidades pequeñas de impurezas no deseables.

25 3,3,3-trifluoropropeno (R-1243zf) es un ejemplo de un (hidro)fluoroalqueno. Se cree que el R-1243zf se usa en aplicaciones tales como refrigeración. El R-1243zf disponible en el mercado contiene muchas impurezas, incluyendo las especies altamente tóxicas 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (R-1225ye), 1,1,3,3,3-pentafluoropropeno (R-1225zc), y las especies de clorofluorocarbono clorofluorometano (R-31), clorofluoroetano (R-1131), triclorofluorometano (R-11), diclorodifluorometano (R-12), clorotrifluorometano (R-13), y diclorotetrafluoroetano (R-114) que están dañando el medio ambiente. La destilación es de uso limitado en la purificación de R-1243zf porque es difícil retirar todas las impurezas usando la presente técnica. Por ejemplo, Es muy difícil retirar el R-1225zc (punto de ebullición de -25,82 °C) del R-1243zf (punto de ebullición de -25,19 °C) mediante destilación.

35 El documento US 2008/110833 se dirige a un método para la retirada de I₂ de una composición que comprende un hidrofluoroalqueno, un yodocarbono y I₂. El método comprende poner en contacto la composición con carbón activado.

40 El documento US2917556 se dirige a un proceso de separación de fluoruro de vinilideno de su mezcla con fluoruro de vinilo, siendo el componente de fluoruro de vinilo en dicha mezcla menor que aproximadamente el 30 por ciento de moles. El proceso comprende el paso de dicha mezcla que está en un estado gaseoso, a través de un silicato de alúmina de metal alcalino sintético caracterizado por una red tridimensional con huecos intracrystalinos mutuamente conectados accesibles a través de aberturas de al menos 5 Å de diámetro. El proceso se lleva a cabo a una temperatura por debajo de 80 °C y una presión por debajo de 4,14 MPa (600 psig).

45 En resumen, existe una necesidad de un método mejorado para la purificación de (hidro)fluoroalquenos.

50 Los inventores han descubierto sorprendentemente que un absorbente que contiene aluminio, carbón activado o una mezcla de los mismos, es efectivo en la retirada de uno o más compuestos de (hidro)fluoroalqueno no deseados de una composición que también contiene un (hidro)fluoroalqueno deseado, en la que el (hidro)fluoroalqueno no contiene un resto =CF₂.

55 Por tanto, la presente invención soluciona las deficiencias anteriores y otras proporcionando un proceso para la retirada de uno o más compuestos de (hidro)fluoroalqueno no deseados de un (hidro)fluoroalqueno, el proceso que comprende poner en contacto una composición que comprende el (hidro)fluoroalqueno y uno o más compuestos de (hidro)halocarbono no deseados con un absorbente que contiene aluminio, carbón activado o una mezcla de los mismos, en la que el (hidro)fluoroalqueno no contiene un resto =CF₂.

60 Con el término «(hidro)fluoroalquenos», los presentes inventores se están refiriendo a compuestos insaturados de cadena lineal o ramificada que contienen átomos de flúor y, opcionalmente, de hidrógeno además de átomos de carbono. Por tanto, el término incluye perfluoroalquenos así como hidrofluoroalquenos que contienen tanto átomos de flúor como de hidrógeno además de átomos de carbono. Los hidrofluoroalquenos son un grupo preferido de (hidro)fluoroalquenos. Los ejemplos preferidos de (hidro)fluoroalquenos incluyen (hidro)fluoroalquenos C₂₋₁₀ y particularmente (hidro)fluoroalquenos C₃₋₇. En una realización, el (hidro)fluoroalqueno es un hidrofluoroalqueno C₃₋₇ que contiene sustituyentes de hidrógeno y de flúor.

65 En una realización preferida, el (hidro)fluoroalqueno es un (hidro)fluoropropeno. Los ejemplos de

(hidro)fluoropropenos que pueden purificarse mediante el proceso de la invención incluyen los que contienen 0, 1, 2, 3, 4 o 5 sustituyentes de hidrógeno y 1, 2, 3, 4, 5 o 6 sustituyentes de flúor. Los (hidro)fluoropropenos preferidos son hidrofluoropropenos que tienen de 3 a 5 átomos de flúor (y, por tanto, de 1 a 3 átomos de hidrógeno). En otras palabras, los hidrofluoropropenos preferidos son trifluoropropenos, tetrafluoropropenos y pentafluoropropenos, particularmente trifluoropropenos y tetrafluoropropenos.

Los ejemplos de trifluoropropenos adecuados incluyen pero no se limitan a 3,3,3-trifluoropropeno ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$, también conocido como R-1243zf), 2,3,3-trifluoropropeno ($\text{CF}_2\text{HCF}=\text{CH}_2$), 1,2,3-trifluoropropeno ($\text{CFH}_2\text{CF}=\text{CHF}$) y 1,3,3-trifluoropropeno ($\text{CF}_2\text{HCH}=\text{CHF}$). Un trifluoropropeno preferido que puede purificarse mediante el proceso de la invención es el R-1243zf.

Los ejemplos de tetrafluoropropenos incluyen 2,3,3,3-tetrafluoropropeno ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$, también conocido como R-1234yf), 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (E/Z-HFC=CHCF₃, también conocido como R-1234ze) y 1,2,3,3-tetrafluoropropeno (HFC=CFCF₂H). El R-1234ze y el R-1234yf son los tetrafluoropropenos preferidos que pueden purificarse mediante el proceso de la invención, particularmente el R-1234ze.

Los ejemplos de pentafluoropropenos adecuados incluyen 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (E/Z-HFC=CFCF₃, también conocido como R-1225ye). El R-1225ye es un pentafluoropropeno preferido que puede purificarse mediante el proceso de la invención.

En una realización, el (hidro)fluoroalqueno que puede purificarse mediante el proceso de la invención es un hidrofluoropropeno seleccionado entre R-1243zf, R-1234yf, R-1234ze, R-1225ye y mezclas de los mismos. Preferentemente, el (hidro)fluoroalqueno se selecciona entre R-1243zf, R-1234yf, R-1234ze y mezclas de los mismos, tales como las seleccionadas entre R-1243zf y/o R-1234yf, o las seleccionadas entre R-1243zf y/o R-1234ze.

Con el término «compuestos de (hidro)halocarbono no deseados», los inventores entienden cualquier compuesto saturado o insaturado de cadena lineal o ramificada que contiene átomos de halógeno y, opcionalmente, de hidrógeno, además de átomos de carbono, que es deseable retirar del (hidro)fluoroalqueno que se está purificando. Por tanto, el término incluye perhalocarbonos así como hidrohalocarbonos que contienen tanto átomos de hidrógeno como de halógeno, además de átomos de carbono. Normalmente, este incluye (hidro)fluoroalcanos, (hidro)fluoroalquenos, (hidro)fluoroalquinos y especies de (hidro)clorofluorocarbono (CFC) tales como (hidro)clorofluoroalcanos, (hidro)clorofluoroalquenos y (hidro)clorofluoroalquinos.

Los compuestos de (hidro)halocarbono no deseados descritos anteriormente pueden incluir (hidro)fluoroalquenos. El experto en la materia entendería que determinados (hidro)fluoroalquenos no deseados pueden estar presentes en una composición que contiene un (hidro)fluoroalqueno deseado. Los ejemplos de dichos (hidro)fluoroalquenos no deseados pueden incluir los que contienen un grupo =CHF o =CF₂.

A modo de ejemplo, en caso de que el experto en la materia intente purificar un trifluoropropeno particular (por ejemplo, el R-1243zf), ese trifluoropropeno podría estar contaminado por otros (hidro)fluoroalquenos, tales como tetrafluoropropenos o pentafluoropropenos. Como se ha indicado anteriormente, el R-1225ye y el R-1225zc son impurezas típicas en el R-1243zf disponible en el mercado. Mediante el uso de un absorbente que contiene aluminio y/o un carbón activado, dichos (hidro)fluoroalquenos no deseados pueden retirarse de una composición que contiene un (hidro)fluoroalqueno deseado mediante el proceso de la invención. Por consiguiente, el (hidro)fluoroalqueno deseado (por ejemplo, (hidro)fluoropropeno) que se purifica mediante el proceso de la invención no es (i) un pentafluoropropeno, tal como R-1225ye, R-1225zc, o F₂C=CFCF₂H (por ejemplo, R-1225zc); o (ii) un (hidro)fluoroalqueno que contiene un resto =CF₂.

También se describe un proceso que es efectivo en la retirada del/de los (hidro)halocarbono(s) no deseado/s R-1225zc, R-31, y/o R133a de una composición que comprende el (hidro)fluoroalqueno R-1243zf deseado.

El proceso de la invención es efectivo en la retirada del trifluorometilacetileno (TFMA) de (hidro)halocarbono de una composición que comprende el (hidro)fluoroalqueno R-1234ze deseado.

Tanto el absorbente que contiene aluminio como el carbón activado pueden ser porosos o no porosos, pero preferentemente porosos.

Un absorbente que contiene aluminio preferido para su uso en procesos según la invención es una alúmina o un sustrato que contiene alúmina. De manera ventajosa, el sustrato es poroso. La información adicional sobre las diversas formas cristalinas de alúmina puede encontrarse en Acta. Cryst., 1991, B47, 617, cuyos contenidos se incorporan al presente documento por referencia.

Los absorbentes que contienen aluminio preferidos (por ejemplo, alúmina) para su uso según la invención tendrán una funcionalidad que facilite su combinación con los compuestos que está retirando el absorbente. Los ejemplos de dicha funcionalidad incluyen acidez o basicidad, que pueden ser de naturaleza tipo Lewis o tipo Bronsted, que

facilitará su combinación con los compuestos que está retirando el absorbente. La acidez o basicidad pueden modificarse de manera bien conocida por los expertos en la materia mediante el uso de modificadores tales como sulfato de sodio. Los ejemplos de absorbentes que contienen aluminio con funcionalidad ácida o básica incluyen

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

Los tamices moleculares (zeolitas) de aluminosilicato son un grupo adicional preferido de absorbente que contiene aluminio que puede usarse en la presente invención. Normalmente, las zeolitas tienen poros que tienen aberturas que son suficientemente grandes, que permiten que los compuestos deseados o no deseados entren en el interior de la zeolita, mediante los que se retienen los compuestos no deseados. Por consiguiente, se prefieren las zeolitas que tienen poros que tienen aberturas que tienen un tamaño a lo largo de su mayor dimensión en el intervalo de 3 Å a 12 Å.

Las zeolitas preferidas tienen una abertura de poro suficientemente grande, que permite que los compuestos no deseados entren en el interior de la zeolita, mediante la que se retienen los compuestos no deseados, a la vez que se impide que el compuesto deseado entre en el interior de la zeolita. Dichas zeolitas normalmente tienen aberturas que tienen un tamaño a lo largo de su mayor dimensión en el intervalo de 3 Å a 12 Å, preferentemente de 3 Å a 10 Å o de 4 Å a 12 Å. Los tamices moleculares particularmente preferidos son los que tienen poros que tienen aberturas que tienen un tamaño a lo largo de su mayor dimensión en el intervalo de 4 Å a 10 Å, tal como de 4 Å a 8 Å (por ejemplo, de 4 Å a 5 Å), y pueden incluir zeolita Y, ultraestable Y (desaluminada-Y), zeolita beta, zeolita X, zeolita A y zeolita ZSM-5, AW-500.

Con «abertura» en este contexto, los inventores se están refiriendo a la boca del poro mediante la que el compuesto no deseado entra en el cuerpo del poro, en el que puede retenerse. Las aberturas de los poros pueden ser de forma elíptica, esencialmente circulares o incluso de forma irregular, pero generalmente serán de forma elíptica o esencialmente circular. En el caso de que las aberturas de los poros sean esencialmente circulares, estas deberían tener un diámetro en el intervalo de aproximadamente 3 Å a lo largo de su menor dimensión. Estas pueden ser todavía efectivas en la absorción de compuestos absorbentes con la condición de que el tamaño de las aberturas a lo largo de su mayor dimensión esté en el intervalo de aproximadamente 3 Å a aproximadamente 12 Å. En el caso de que el absorbente tenga poros que tengan aberturas de forma elíptica, que estén por debajo de 3 Å a lo largo de su menor dimensión, estas pueden ser todavía efectivas en la absorción de compuestos con la condición de que el tamaño de las aberturas a lo largo de su mayor dimensión esté en el intervalo de aproximadamente 3 Å a aproximadamente 12 Å.

Con «carbón activado», los inventores incluyen cualquier carbón con un área superficial relativamente alta tal como de aproximadamente 50 a aproximadamente 3000 m² o de aproximadamente 100 a aproximadamente 2000 m² (por ejemplo, de aproximadamente 200 a aproximadamente 1500 m² o de aproximadamente 300 a aproximadamente 1000 m²). El carbón activado puede obtenerse a partir de cualquier material carbonoso, tal como hulla (por ejemplo, carbón vegetal), cáscaras de nueces (por ejemplo, coco) y madera. Puede usarse cualquier forma de carbón activado, tal como carbón activado en polvo, en gránulos, extruido y en pellas.

Se prefiere el carbón activado que se ha modificado (por ejemplo, impregnado) mediante aditivos que modifican la funcionalidad del carbón activado y facilitan su combinación con los compuestos que se desean retirar. Los ejemplos de aditivos adecuados incluyen metales o compuestos de metal, y bases.

Los metales normales incluyen transición, alcali o metales alcalinotérreos, o sales de los mismos. Los ejemplos de metales adecuados incluyen Na, K, Cr, Mn, Au, Fe, Cu, Zn, Sn, Ta, Ti, Sb, Al, Co, Ni, Mo, Ru, Rh, Pd y/o Pt y/o un compuesto (por ejemplo, un haluro, un hidróxido, un carbonato) de uno o más de estos metales. Las sales de metales alcalinos (por ejemplo, Na o K) son actualmente un grupo preferido de aditivos para el carbón activado, tales como sales de haluro, de hidróxido o de carbonato de sales de metales alcalinos. Las sales de hidróxido o de carbonato de sales de metales alcalinos son bases. Puede usarse cualquier otra base adecuada, incluyendo amidas (por ejemplo, amida de sodio).

El carbón activado impregnado puede prepararse mediante cualquier medio conocido en la técnica, por ejemplo, mediante inmersión del carbón en una solución de la sal deseada o sales y evaporación del disolvente.

Los ejemplos de carbones activados disponibles en el mercado adecuados incluyen los disponibles a través de Chemviron Carbon, tales como carbón 207C, carbón ST1X, carbón 209M y carbón 207EA. El carbón ST1X se prefiere actualmente. Sin embargo, cualquier carbón activado puede usarse con la invención, con la condición de que se traten y usen como se describe en el presente documento.

De manera ventajosa, una combinación de un absorbente que contiene aluminio y un carbón activado se usa en el proceso de la invención, particularmente cuando cada uno de ellos es efectivo por separado en la retirada de compuestos particulares no deseados de una composición que también contiene un (hidro)fluoroalqueno deseado. Los ejemplos de combinaciones preferidas de absorbente que contiene aluminio y carbón activado incluyen zeolita y carbón activado y absorbente que contiene aluminio y carbón activado impregnado.

La invención puede aplicarse a cualquier composición que contenga un (hidro)fluoroalqueno de la que se desee retirar uno o más compuestos de (hidro)halocarbono no deseados. Por ejemplo, la composición puede ser una corriente de producto de un proceso para la producción del (hidro)fluoroalqueno. Por consiguiente, el proceso de la invención puede ser una etapa de purificación en un proceso para la producción del (hidro)fluoroalqueno.

5 El proceso de la invención puede ser una de varias etapas de purificación en un proceso para la producción del fluoroalqueno. Por ejemplo, el proceso de la invención puede combinarse con una o más etapas de destilación, condensación o separación de fase y/o mediante depuración con agua o base acuosa.

10 El proceso de la invención requiere que la composición (por ejemplo, corriente de producto) esté en la fase líquida o de vapor. Se prefiere la puesta en contacto en fase líquida.

El procesamiento con un lecho estacionario del absorbente se aplicará normalmente a procesos continuos. La composición (por ejemplo, corriente de producto) pasa sobre o a través del lecho estacionario que comprende el absorbente que contiene aluminio, carbón activado, o una mezcla de los mismos.

15 El absorbente que contiene aluminio, el carbón activado, o una mezcla de los mismos se pretrata normalmente antes de su uso mediante calentamiento en una corriente de gas seca, tal como aire seco o nitrógeno seco. Este proceso tiene el efecto de activar el absorbente que contiene aluminio, el carbón activado, o una mezcla de los mismos. Las temperaturas normales para el pretratamiento están en el intervalo de aproximadamente 100 a aproximadamente 400 °C (por ejemplo, de aproximadamente 100 a aproximadamente 300 °C).

20 El proceso de la invención puede operarse de manera discontinua o continua, aunque se prefiere de manera continua. En cualquier caso, durante la operación del proceso, la capacidad de absorción del absorbente que contiene aluminio, del carbón activado, o de una mezcla de los mismos se reduce gradualmente a medida que los poros se ocupan con uno o más compuestos de (hidro)halocarbono no deseados. En última instancia, la capacidad del absorbente que contiene aluminio, del carbón activado, o de una mezcla de los mismos para absorber el/los compuesto/s no deseado/s se verá sustancialmente alterada, en cuya etapa se debe regenerar. La regeneración se efectúa normalmente mediante calentamiento del absorbente usado que contiene aluminio, del carbón activado, o de una mezcla de los mismos en una corriente de gas seca, tal como aire seco o nitrógeno seco, a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 100 a aproximadamente 400 °C, tal como de aproximadamente 100 a aproximadamente 300 °C (por ejemplo, de aproximadamente 100 a aproximadamente 200 °C), y una presión en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 30 bar (por ejemplo, de aproximadamente 5 a aproximadamente 15 bar).

35 El proceso de la invención normalmente se conduce a una temperatura en el intervalo de aproximadamente -50 °C a aproximadamente 200 °C, preferentemente de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 100 °C, tal como de aproximadamente 10 a aproximadamente 50 °C. Este intervalo de temperatura se aplica a la temperatura del interior del recipiente de purificación.

40 Los (hidro)fluoroalquenos contienen un enlace doble que es susceptible a reacción, particularmente cuando está en contacto con el absorbente que contiene aluminio y/o el carbón activado que contiene funcionalidad reactiva (por ejemplo, ácido, base, metal, etc.). Por ejemplo, se sabe que determinados (hidro)fluoroalquenos son monómeros, y se podría esperar que estos se polimericen en presencia de dichos absorbentes.

45 Los inventores han descubierto que los (hidro)fluoroalquenos son sorprendentemente estables en la presencia de absorbente que contiene aluminio y/o carbón activado. Esto puede deberse en parte a las condiciones suaves (por ejemplo, temperatura) en las que se lleva a cabo el proceso de la invención.

50 Las presiones de operación normales para el proceso de la invención son de aproximadamente 1 a aproximadamente 30 bar, tal como de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 bar, preferentemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 15 bar.

55 En el proceso (discontinuo) de la invención, el absorbente que contiene aluminio, el carbón activado, o una mezcla de los mismos se usa en una cantidad de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 100 % en peso, tal como de aproximadamente el 1 o el 5 a aproximadamente el 50 % en peso, preferentemente de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 50 % en peso, basada en el peso de la composición que comprende el (hidro)fluoroalqueno y uno o más compuestos no deseados.

60 En un proceso continuo de la invención, la velocidad de alimentación normal de la composición (por ejemplo, corriente de producto) que comprende el (hidro)fluoroalqueno y uno o más compuestos no deseados del absorbente que contiene aluminio, del carbón activado, o de una mezcla de los mismos es tal que en la fase líquida el tiempo de contacto del adsorbato con el adsorbente es de aproximadamente 0,1 a 24 horas, preferentemente de aproximadamente 1 a 8 horas. En un modo de operación preferido, el adsorbato se recicla continuamente a través del lecho de adsorbente hasta que el nivel de los componentes no deseados se haya reducido suficientemente. En el caso de que se utilice la puesta en contacto en fase de vapor, el tiempo de contacto del adsorbato con el adsorbente

es de aproximadamente 0,001 a 4 horas, preferentemente de aproximadamente 0,01 a 0,5 horas. En un modo de operación preferido, el adsorbato se recicla continuamente a través del lecho de adsorbente hasta que el nivel de los componentes no deseados se haya reducido suficientemente.

5 La invención es particularmente adecuada para la retirada de niveles relativamente bajos de compuesto/s de (hidro)fluoroalquino no deseado/s de la composición (por ejemplo, corriente de producto) que contiene el (hidro)fluoroalqueno que se purifica. Los niveles normales son de 0,1 a 1000 ppm, tal como de 0,1 a 500 ppm, preferentemente de 1 a 100 ppm.

10 El proceso de la invención retira al menos una porción de compuesto/s de (hidro)halocarbono no deseado/s presente/s en la composición que comprende el (hidro)fluoroalqueno deseado. Preferentemente, la invención retira al menos el 50 %, 60 %, 70 % u 80 % del/de los compuesto/s no deseado/s presente/s en la composición que comprende el (hidro)fluoroalqueno deseado. Más preferentemente, la composición retira al menos el 90 %, 95 % o incluso 99 % del/de los compuesto/s no deseado/s presente/s en la composición que comprende el
15 (hidro)fluoroalqueno deseado.

20 Siguiendo la purificación mediante el proceso de la invención, el nivel de compuesto/s no deseado/s en la composición que comprende el (hidro)fluoroalqueno deseado normalmente será de no detectable (mediante técnicas actualmente disponibles, tal como cromatografía capilar de gases) a 10 ppm, tal como de 0,01 ppm a 5 ppm, preferentemente de no detectable a 1 ppm.

La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplo 1

25 Un intervalo de adsorbentes se exploraron para su eficacia en la retirada de los compuestos diana R-1225zc y trifluorometilacetileno (TFMA) de R-1243zf. Se preparó una muestra de R-1243zf dopado con 400 ppm p/p de TFMA y 765 ppm p/p de R-1225zc. Después se trataron 50 g de este R-1243zf con 5 g de adsorbente en un tubo de presión sellado a temperatura ambiente. Las muestras se tomaron para su análisis mediante GC capilar después de
30 20 minutos y en algunos casos después de 16 horas de poner en contacto el R-1243zf con el adsorbente. Se exploraron los siguientes adsorbentes: alúmina de eta (de BASF): una forma ácida de alúmina activada
carbón 207EA activado de Chemviron
hidróxido de potasio al 10 % sobre carbón activado de Chemviron 207EA
carbonato de potasio al 10 % sobre carbón activado de Chemviron 207EA
35 Ioduro de potasio al 10 % sobre carbón activado de Chemviron 207EA
hidróxido de potasio al 10 % y Ioduro de potasio al 10 % sobre carbón activado de Chemviron 207EA
ST1x de Chemviron: un carbón activado que comprende 207EA impregnado con diversas especies que incluyen una base o bases
40 Las muestras dopadas de 207EA se prepararon mediante impregnación acuosa. El/los dopante/s (1 g) se disolvió/disolvieron en 100 g de agua y se añadieron 10 g de 207EA. Después de mezclar el agua, se retiró al vacío para dejar un sólido de funcionamiento libre.

45 Antes de su uso, se preactivaron todos los adsorbentes a 250-300 °C en un horno purgado con nitrógeno durante un mínimo de 16 horas.

Los resultados se presentan en la tabla a continuación:

Adsorbente	% de retirada de contaminante (0 % = sin efecto; 100 % = retirada completa)			
	20 min	20 min	16 h	16 h
	R-1225zc	TFMA	R-1225zc	TFMA
Carbón 207EA y KOH al 10 %	69	8	97	8
Carbón 207EA y K ₂ CO ₃ al 10 %	41	4	58	29
Carbón 207EA y KI al 10 %	4	7	-	-
Carbón 207EA	4	-1	-	-
Adsorbente	% de retirada de contaminante (0 % = sin efecto; 100 % = retirada completa)			
	20 min	20 min	16 h	16 h
	R-1225zc	TFMA	R-1225zc	TFMA

Carbón impregnado ST1x	46	9	100	31
Carbón 207EA y KOH y KI al 10 %	13	5	70	8
Alúmina de eta	7	7	18	16

Todos los adsorbentes explorados mostraron utilidad en la retirada de uno o ambos de R-1225zc y TFMA de R-1243zf. Sin embargo, los adsorbentes más efectivos eran los dopados con base, tanto de hidróxido como de carbonato de potasio, incluyendo el carbón ST1x.

5

Ejemplo de referencia 2

Una muestra de R-1243zf disponible en el mercado (este puede obtenerse de Apollo Scientific, por ejemplo) se obtuvo y se analizó mediante GC-MS capilar. Se encontró que este R-1243zf contiene, entre otras, las siguientes impurezas:

10

Impureza	PPM p/p	Punto de ebullición en °C
R-134a	2,5	-26,074
R-1225zc	7,4	-25,82
R-1234yf	26	-29,69
R-134	87	-23,15
Z-R-1225ye	0,8	-19,3
R-152a	251	-24,023
R-40	0,9	-24,15
R-31	11	-9,15
R-133a	2,3	+7,51

R-1225zc, El R-31 y el R-133a son compuestos tóxicos y se consideró deseable retirarlos del R-1243zf antes de su uso, por ejemplo, como refrigerante. Incluso en el caso de que las diferencias del punto de ebullición hagan que la separación de algunos de estos componentes de R-1243zf sea factible mediante destilación, los niveles bajos significan que dicho proceso consumiría mucha energía y sería ineficiente. Por lo tanto, se buscó un medio alternativo de retirar estas impurezas, particularmente el R-1225zc, R-31 y R-133a, de 1243zf. Para este fin, se realizaron varios experimentos en los que se probó la eficacia de un intervalo de materiales adsorbentes para la retirada de los tres compuestos diana R-31 y R-133a de R-1243zf.

15

20

El intervalo de adsorbentes explorados comprendieron:

- alúmina de eta (de BASF): una forma ácida de alúmina activada
- carbón activado de Chemviron 207c - derivado de cáscaras de coco
- carbón activado de Chemviron 209M
- carbón activado de Chemviron 207EA
- ST1x de Chemviron: un carbón activado que comprende 207EA impregnado con diversas especies que incluyen una base o bases
- carbón activado de Chemviron 209m
- tamiz molecular 13X: un aluminosilicato o una zeolita
- AW500: un aluminosilicato estable ácido o una zeolita
- alúmina AL0104 (de BASF): una forma básica de alúmina

25

30

Los adsorbentes basados en carbono se preactivaron a 200 °C en flujo de nitrógeno durante 16 horas antes de su uso y los adsorbentes inorgánicos se activaron a 300 °C en flujo de nitrógeno de nuevo durante 16 horas. La eficacia de cada uno de los adsorbentes se sometió después a ensayo mediante el tratamiento de aproximadamente 100 g de R-1243zf con entre 2 y 4 g de cada adsorbente en un sistema recirculatorio mediante el que el R-1243zf se bombeó continuamente a través del lecho de adsorbente durante 16 horas a temperatura ambiente. Después del período de tratamiento, una muestra pequeña del R-1243zf se tomó para análisis mediante GC-MS capilar. El análisis del R-1243zf tratado se comparó con el R-1243zf sin tratar (véase la tabla anterior para las cantidades de impurezas) en la siguiente tabla.

35

40

Adsorbente	Masa de adsorbente (g)	Masa de 1243zf (g)	R-R-134a (ppm p/p)	R-1225ZC (ppm p/p)	R-1234yf (ppm p/p)	R-134 (ppm p/p)	Z-R-1225ye (ppm p/p)	R-152a (ppm p/p)	R-40 (ppm p/p)	R-31 (ppm p/p)	R-133a (ppm p/p)
Alúmina de eta	2,0000	100	96	4,2	26	85	1	141	11	4,8	3
Carbón 207C	2,2879	92	3,6	7,9	28	93	1	231	4	11	1
Carbón ST1X	2,5165	109,3	3,1	ND	26	87	0,5	241	5,9	4,1	ND
Carbón 209M	2,6644	122,9	4,1	5,8	26	87	1	251	2,97	11	1,2
Tamiz 13-X	3,9841	132	3,9	8	27	12	0,8	116	ND	2,4	1
AW 500	3,8865	131,2	3,7	8,2	28	5	1,1	19	1	ND	ND
AL0104 de BASF	4,3562	134,6	3,2	ND	25	85	0,8	236	0,9	8	ND
Carbón 207EA	2,6738	118,1	2,4	6,8	25	84	0,8	222	1,1	11	2,2

Todos los adsorbentes probados eran efectivos en la reducción del nivel de al menos un contaminante. Sin embargo, para los tres compuestos diana R-1225zc, R-31 y R-133a, el carbón activado impregnado de base ST1x y el tamiz molecular de tipo AW500 eran particularmente efectivos.

5 **Ejemplo 3**

Se ha hecho uso previamente del R-1243zf como monómero y como olefina se podría razonablemente esperar que sea susceptible a la polimerización u otras reacciones particularmente cuando está en contacto con superficies reactivas presentes en muchos de los adsorbentes usados en el proceso de la invención. Esto limitaría seriamente la aplicabilidad en el mercado de la presente invención. Por lo tanto, se buscó investigar si alguno de los procesos de reacción acompañó a la purificación adsorbente de R-1243zf mediante la puesta en contacto con adsorbentes tales como carbón ST1x y AW500.

Las muestras de carbón ST1x y de AW500 se pretrataron a 200-300 °C en el flujo de nitrógeno durante 16 horas antes de su uso. Después se tomaron muestras de 20 g y se pesaron con precisión y se añadieron a un autoclave Hastelloy de 300 ml limpio y seco, tanto individual como conjuntamente. El autoclave se selló, se purgó con nitrógeno y se probó la presión. El autoclave se cargó después con R-1243zf. El autoclave y su contenido se calentaron después tanto a 80 como 120 °C durante un período de 24 horas. Al final de cada experimento, se recuperó el R-1243zf para análisis. El adsorbente también se recuperó y después del secado a 105 °C se volvió a pesar. Los resultados se presentan en las tablas a continuación.

Al final de cada experimento el R-1243zf recuperado estaba sin cambiar visualmente. No se dejaron residuos tras la evaporación del R-1243zf después de cada prueba. El análisis detallado reveló que los adsorbentes ST1x y AW500, tanto solos como particularmente en combinación, seguían siendo eficaces en las condiciones de estas pruebas. Además, no hubo indicios de ninguna reacción secundaria no deseable que incluyera polimerización o descomposición. Por lo tanto, se demostró que estos adsorbentes solos y en combinación eran adecuados para la purificación de, por ejemplo, R-1243zf a escala comercial.

Impurezas de alimentación	227	134a	1225zc	1234yf	134	1225ye-Z	CH ₃ Cl	1122	31	133a	32	125	12	2631b	23
Impurezas de alimentación															
Impurezas de la alimentación nivel ppm	5,174	2,1878	7,6842	27,7435	78,5234	0,8828	266,3725	0,8193	0,6197	10,6993	3,0693	0	0	0	0
	7														
Prueba de estabilidad: nivel de impurezas después del experimento															
Tamiz molecular AW 500 a 80° autoclave ref. 65	0		4,7881	20,8933	9,3329	1,8548	58,2016	0	0	1,222	94,4952	5,3457	26,304	14,7591	
Tamiz molecular AW 500 a 80° autoclave ref. 66	0	66,0333	8,4049	28,4736	9,4839	0,911	50,6359	0	0	0	0,5372	0	0	0	3,5424
Tamiz molecular AW 500 a 120° autoclave ref. 65	0	107,839	6,3199	26,1201	9,6007	0,8829	35,9887	0	0	0	0	0	0	0	0
Tamiz molecular AW 500 a 120° autoclave ref. 66	0	38,5844	6,5352	27,1244	9,7792	0,6821	38,0479	0	0	0	0	0	0	0	0
Carbón ST1X a 80° autoclave ref. 65	0	93,6399	0	27,304	77,6009	0	250,1089	0	0	0	24,9735	0	0	0	0
Carbón ST1X a 80° autoclave ref. 66	0	43,5858	0	28,0388	78,8577	0	256,46	0	0	0	17,8747	0	0	0	0

Carbón ST1X a 120 ° autoclave ref. 65	0	99,3595	0	25,7188	74,9626	0	239,8486	0	0	0	0	0	19,3595	0	7,7045	0	0
Carbón ST1X a 120 ° autoclave ref. 66	0	48,7522	0	27,7375	72,7737	0	242,8736	0	0	0	0	0	15,9942	0	17,7729	0	0
Tamiz molecular/carbón a 80 ° autoclave ref. 65	0	47,5807	0	26,224	36,0314	0	140,276	0	0	0	0	0	1,8649	0	0	0	0
Tamiz molecular/carbón a 80 ° autoclave ref. 66	0	38,0292	0	25,7825	35,3323	0	139,7603	0	0	0	0	0	1,0693	0	0	0	0
Tamiz molecular/carbón a 120 ° autoclave ref. 65	0	46,2215	0	26,1542	37,4035	0	145,5055	0	0	0	0	0	0	0	4,7912	0	0
Tamiz molecular/carbón a 120 ° autoclave ref. 66	0	35,5752	0	26,5073	35,9233	0	149,4047	0	0	0	0	0	1,5667	0	0	0	0

ES 2 617 050 T3

	80 °C			120 °C		
	Masa de material probado/g	Cambio de la masa/g	Cambio del % en peso	Masa de material probado/g	Cambio de la masa/g	Cambio del % en peso
AW 500	20,0274	+ 0.2066	1,54	20,0975	-0,1143	-0,57
Tamiz molecular	20,081	+ 0.1498	1,94	20,0589	-0,0940	-0,47
Carbón ST1X	20,0156	+ 0.3912	1,95	20,127	+ 0.6425	3,19
	20,0086	+ 0.3562	1,78	20,0141	+ 0.8135	4,06
50/50	20,0225	+ 0.4457	2,22	20,0337	-0,1499	-0,75
AW500/ST1X	20,073	+ 0.4964	2,47	20,0511	+ 0.4672	2,33

Ejemplo 4

5 El proceso de la invención se operó a escala comercial para retirar las trazas de impurezas de un lote de 180 kg de R-1243zf. Se cargó un lecho de adsorción de 85 litros con carbón ST1x de 19,5 kg y tamiz molecular AW500 de 19,5 kg. El equipo se selló y evacuó para retirar el aire. Los recipientes de alimentación (270 litros de volumen total) se cargaron con aproximadamente 180 kg de R-1243zf disponible en el mercado. Este material contenía impurezas similares a niveles similares a los especificados en el Ejemplo 2.

10 El R-1243zf en bruto se bombeó después de los recipientes de alimentación a través del lecho de adsorción y de nuevo a los recipientes de alimentación a temperatura ambiente. El R-1243zf cargado se recirculó de esta manera a través del lecho de adsorción durante un período de 5 horas. Después de ese período, el R-1243zf se bombeó a un recipiente receptor en el que se pudo recuperar para su almacenamiento y análisis. Después del análisis, cada carga de 180 kg se dividió en lotes de 60 kg. Se descubrió que la carga del adsorbente era capaz de procesar al menos 360 kg de R-1243zf. El análisis de tres lotes de 60 kg de R-1243zf procesados de esta manera se presentan en la tabla a continuación:

Impurezas	Nivel de impurezas antes del tratamiento (ppm p/p)	Nivel de impurezas después del tratamiento: lote 1 (ppm p/p)	Nivel de impurezas después del tratamiento: lote 2 (ppm p/p)	Nivel de impurezas después del tratamiento: lote 3 (ppm p/p)
1225zc	22	ND	ND	ND
1234yf	24	29	26	30
134	77	ND	4,0	11
Z-1225ye	4,9	2,5	3,5	3,6
152a	246	1,1	6,7	18
40	3,1	ND	ND	ND
31	11	ND	ND	ND
Total 1243zf	99,959	99,992	99,986	99,991

20

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para la retirada de uno o más compuestos de (hidro)fluoroalquino no deseados de un (hidro)fluoroalqueno, comprendiendo el proceso poner en contacto una composición que comprende el (hidro)fluoroalqueno y uno o más compuestos de (hidro)fluoroalquino no deseados con un adsorbente que contiene aluminio, un carbón activado o una mezcla de los mismos, en donde el (hidro)fluoroalqueno no contiene un resto =CF₂.
- 10 2. Un proceso según la reivindicación 1 en el que el (hidro)fluoroalqueno es un (hidro)fluoroalqueno C₃₋₇.
3. Un proceso según la reivindicación 2 en el que el (hidro)fluoroalqueno C₃₋₇ es un hidrof fluoropropeno.
- 15 4. Un proceso según la reivindicación 3 en el que el hidrof fluoropropeno es un trifluoropropeno o un tetrafluoropropeno.
5. Un proceso según la reivindicación 4 en el que el trifluoropropeno es 3,3,3-trifluoropropeno (R-1243zf).
6. Un proceso según la reivindicación 4 en el que el tetrafluoropropeno es E/Z-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (R-1234ze).
- 20 7. Un proceso según la reivindicación 4 en el que el tetrafluoropropeno es 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (R-1234yf).
8. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el (hidro)fluoroalquino es trifluorometilacetileno (TFMA).
- 25 9. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el adsorbente que contiene aluminio es poroso y comprende alúmina o aluminosilicato.
10. Un proceso según la reivindicación 9 en el que la alúmina comprende funcionalidad ácida.
- 30 11. Un proceso según la reivindicación 9 en el que el aluminosilicato es un tamiz molecular (zeolita) que tiene tamaños de poro en el intervalo de 3 a 12 Angstroms.
12. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el carbón activado se impregna con un aditivo seleccionado entre un metal, un compuesto de metal, una base y una mezcla de los mismos, preferentemente en el que el aditivo es una sal de metal alcalino, preferentemente en el que la sal de metal alcalino es una base.
- 35 13. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el o cada compuesto de (hidro)fluoroalquino no deseado está presente en una cantidad de 0,1 a 1000 ppm, basada en el peso de la composición que comprende el (hidro)fluoroalqueno y uno o más compuestos de (hidro)fluoroalquino no deseados.
- 40 14. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que después de la etapa de puesta en contacto, la composición resultante comprende el (hidro)fluoroalqueno y de 0 a 10 ppm del o de cada compuesto de (hidro)fluoroalquino no deseado.
- 45 15. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la composición que comprende el (hidro)fluoroalqueno y uno o más compuestos de (hidro)fluoroalquino no deseados es una corriente de producto de un proceso para la producción del (hidro)fluoroalqueno, preferentemente en donde el proceso se combina con una o más etapas de purificación adicionales.