

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 675 739**

51 Int. Cl.:

C07C 17/389 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

C07C 17/20 (2006.01)

C07C 17/25 (2006.01)

C07C 17/383 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.10.2010 E 16205166 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.05.2018 EP 3159328**

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:

12.07.2018

73 Titular/es:

**MEXICHEM FLUOR S.A. DE C.V. (100.0%)
Eje 106, Zona Industrial, C.P. 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 2 675 739 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 hidrofluoroalquenos que no contienen un resto =CF₂.

El listado o la discusión de información de antecedentes o de un documento aparentemente publicado con anterioridad en la presente memoria descriptiva no debe considerarse necesariamente un reconocimiento de que la información o el documento es parte del estado de la técnica o del 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 espumas, extintores/retardantes del fuego, propulsores y solvencia (por ejemplo en limpieza y grabado de plasma). Los procesos usados para la producción de (hidro)fluoroalquenos pueden llevar a la generación de subproductos tóxicos y/o de otro modo no deseables. La presencia de pequeñas cantidades de impurezas puede no ser perjudicial para las propiedades físicas aparentes del producto de (hidro)fluoroalqueno y para algunas aplicaciones su eliminación no es necesaria. Sin embargo, algunas aplicaciones requieren niveles de impurezas muy bajos, y muchas de ellas son difíciles de eliminar de los (hidro)fluoroalquenos por medios reconocidos.

15 20 Por ejemplo, las impurezas se eliminan con frecuencia de los (hidro)fluoroalquenos mediante destilación, pero este método de eliminación es difícil si el punto de ebullición de la impureza está próximo al del (hidro)fluoroalqueno o si las interacciones entre sustancias asocian compuestos con puntos de ebullición por lo demás diferentes (por ejemplo azeótropos). Además, incluso después de la destilación, es posible que permanezcan pequeñas cantidades de impurezas no deseables.

25 30 El 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 la 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 clorofluorocarbonadas: clorofluorometano (R-31), clorofluoroetano (R-1131), triclorofluorometano (R-11), diclorodifluorometano (R-12), clorotrifluorometano (R-13), y diclorotetrafluoroetano (R-114) que dañan el medioambiente. La destilación es de uso limitado en la purificación del R-1243zf ya que es difícil eliminar todas las impurezas usando esta técnica. Por ejemplo, el R-1225zc (punto de ebullición de -25,82 °C) es muy difícil de eliminar del R-1243zf (punto de ebullición de -25,19 °C) mediante destilación.

35 40 El documento US 2003/157009 describe un proceso para eliminar al menos una impureza de (hidro)haloalqueno de una corriente de producto que contiene esa impureza y al menos un compuesto deseado, comprendiendo dicho proceso poner en contacto la corriente de producto con un adsorbente sólido que comprende poros con aberturas que tienen un tamaño a lo largo de su dimensión mayor en el intervalo de aproximadamente 7 Å a aproximadamente 10 Å.

45 El documento US2917556 describe un proceso para separar fluoruro de vinilideno de su mezcla con fluoruro de vinilo, siendo el componente de fluoruro de vinilo en dicha mezcla menos de aproximadamente un 30 por ciento en moles, comprendiendo dicho proceso pasar dicha mezcla, que está en estado gaseoso, a través de un silicato de alúmina y metal alcalino sintético caracterizado por una red tridimensional con huecos intracristalinos mutuamente conectados accesibles a través de aberturas de al menos 5 Å de diámetro, efectuándose dicho proceso a una temperatura inferior a 80 °C y a una presión inferior a 4,10 MPa (41 bares, 600 psig).

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

50 Los presentes inventores han descubierto de modo sorprendente que un adsorbente que contiene aluminio, carbón activado, o una mezcla de los mismos, es eficaz para eliminar uno o más compuestos de (hidro)fluoroalqueno no deseados que contienen un resto =CF₂ de una composición que contiene también un hidrofluoroalqueno deseado que no contiene un resto =CF₂.

55 Así, pues, la presente invención aborda las anteriores y otras deficiencias mediante la provisión de un proceso para eliminar uno o más (hidro)fluoroalquenos no deseados que contienen un resto =CF₂ de un hidrofluoroalqueno que no contiene un resto =CF₂, comprendiendo el proceso poner en contacto una composición que comprende el hidrofluoroalqueno y uno o más (hidro)fluoroalquenos no deseados que contienen un resto =CF₂ con un adsorbente que contiene aluminio, carbón activado, o una mezcla de los mismos.

60 65 Con el término "(hidro)fluoroalquenos" los presentes inventores se refieren 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 los cuales contienen tanto átomos de flúor como de hidrógeno además de átomos de carbono. Los hidrofluoroalquenos son un grupo preferente de los (hidro)fluoroalquenos. Ejemplos preferentes de (hidro)fluoroalquenos incluyen (hidro)fluoroalquenos C₂₋₁₀ y, en particular, (hidro)fluoroalquenos C₃₋₇. En una realización, el (hidro)fluoroalqueno es un hidrofluoroalqueno C₃₋₇ que

contiene sustituyentes de hidrógeno y de flúor.

En una realización preferente, el (hidro)fluoroalqueno es un (hidro)fluoropropeno. Ejemplos de (hidro)fluoropropenos que se pueden purificar mediante el proceso de la invención incluyen aquellos que contienen 0, 1, 2, 3, 4 o 5 sustituyentes de hidrógeno y 1, 2, 3, 4, 5 o 6 sustituyentes de flúor. (Hidro)fluoropropenos preferentes son hidrofluoropropenos que tienen de 3 a 5 átomos de flúor (y, por tanto, de 1 a 3 átomos de hidrógeno). En otros términos, los hidrofluoropropenos preferentes son trifluoropropenos, tetrafluoropropenos y pentafluoropropenos, en particular, trifluoropropenos y tetrafluoropropenos.

Ejemplos de trifluoropropenos adecuados incluyen, si bien no se limitan a los mismos, 3,3,3-trifluoropropeno ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$, conocido también 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 preferente que se puede purificar mediante el proceso de la invención es el R-1243zf. ($\text{CF}_2\text{HCH}=\text{CHF}$). Un trifluoropropeno preferente que se puede purificar mediante el proceso de la invención es el R-1243zf.

Ejemplos de tetrafluoropropenos adecuados incluyen 2,3,3,3-tetrafluoropropeno ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$, conocido también como R1234yf), 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (*E/Z*-HFC=CHCF₃, conocido también como R-1234ze), 1,2,3,3-tetrafluoropropeno (HFC=CFCF₂H), 1,1,3,3-tetrafluoropropeno ($\text{F}_2\text{C}=\text{CHCF}_2\text{H}$) y 1,1,2,3-tetrafluoropropeno ($\text{F}_2\text{C}=\text{CFCH}_2\text{F}$). El R-1234ze y el R-1234yf son tetrafluoropropenos preferentes que se pueden purificar mediante el proceso de la invención, particularmente el R-1234ze.

Ejemplos de pentafluoropropenos adecuados incluyen 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (*E/Z*-HFC=CFCF₃, conocido también como R-1225ye), 1,1,3,3,3-pentafluoropropeno ($\text{F}_2\text{C}=\text{CHCF}_3$, conocido también como R-1225zc) y 1,1,2,3,3-pentafluoropropeno ($\text{F}_2\text{C}=\text{CFCF}_2\text{H}$). De estos, el R-1225ye es el pentafluoropropeno preferente que se puede purificar mediante el proceso de la invención.

En una realización, el hidrofluoroalqueno que se puede purificar 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 hidrofluoroalqueno se selecciona entre R-1243zf, R-1234yf, R-1234ze y mezclas de los mismos, tal como el seleccionado entre R-1243zf y/o R1234yf, o el seleccionado entre R-1243zf y/o R-1234ze.

Con el término "(hidro)fluoroalquenos no deseados que contienen un resto =CF₂" los presentes inventores quieren indicar cualquier compuesto saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificada, que contiene átomos de halógeno y, opcionalmente, de hidrógeno, además de átomos de carbono, el cual es deseable eliminar del hidrofluoroalqueno que se está purificando. Así pues, el término incluye perfluorocarbonos al igual que hidrofluorocarbonos que contienen tanto átomos de hidrógeno como de flúor además de átomos de carbono. Normalmente, este incluye (hidro)fluoroalquenos. El experto en la materia entendería que determinados (hidro)fluoroalquenos no deseados que contienen un resto =CF₂ pueden estar presentes en una composición que contiene un hidrofluoroalqueno deseado que no contiene un resto =CF₂. Tales (hidro)fluoroalquenos no deseados incluyen aquellos que contienen un resto =CF₂. Los presentes inventores han descubierto inesperadamente que un adsorbente que contiene aluminio, carbón activado, o una mezcla de los mismos, es eficaz para eliminar (hidro)fluoroalquenos que contienen un resto =CF₂ de una composición que contiene un hidrofluoroalqueno deseado que no contiene un resto =CF₂.

A modo de ejemplo, si el experto intenta purificar un trifluoropropeno particular (por ejemplo, el R-1243zf), ese trifluoropropeno puede estar contaminado con otros (hidro)fluoroalquenos, tales como tetrafluoropropenos o pentafluoropropenos. Tal como se ha indicado anteriormente, el R-1225ye y el R-1225zc son impurezas normales en el R-1243zf disponible en el mercado. Usando un adsorbente que contiene aluminio y/o carbón activado, tal (hidro)fluoroalqueno no deseado que contiene un resto =CF₂ se puede eliminar de una composición que contiene un hidrofluoroalqueno deseado que no contiene un resto =CF₂ mediante el proceso de la invención. De acuerdo con esto, en una realización, el hidrofluoroalqueno deseado (por ejemplo, hidrofluoropropeno) que es purificado mediante el proceso de la invención no es (i) un pentafluoropropeno, tal como R-1225ye, R-1225zc, o $\text{F}_2\text{C}=\text{CFCF}_2\text{H}$ (por ejemplo, R-1225zc); o (ii) un (hidro)fluoroalqueno que contiene un resto =CF₂.

En un aspecto, el proceso de la invención es eficaz en la eliminación del hidrofluoroalqueno R-1225zc no deseado de una composición que comprende el hidrofluoroalqueno R-1243zf deseado.

El adsorbente que contiene aluminio o el carbón activado pueden ser porosos o no porosos, aunque preferentemente son porosos.

Un adsorbente que contiene aluminio preferente para su uso en los procesos de acuerdo con la invención es una alúmina o un sustrato que contiene alúmina. De forma ventajosa, el sustrato es poroso. Se puede encontrar más información sobre las diversas formas cristalinas de la alúmina en *Acta. Cryst.*, 1991, B47, 617.

Los adsorbentes que contienen aluminio preferentes (por ejemplo alúmina) para su uso de acuerdo con la invención tendrán una funcionalidad que facilite su combinación con los compuestos que elimina el adsorbente. Ejemplos de tal funcionalidad incluyen la acidez o la basicidad, que pueden ser naturaleza tipo Lewis o tipo Bronsted, la cual

facilitará su combinación con los compuestos que elimina el adsorbente. La acidez o la basicidad pueden ser modificadas de una forma bien conocida por los expertos en la materia mediante el uso de modificadores tales como el sulfato de sodio. Ejemplos de adsorbentes que contienen aluminio con una funcionalidad ácida o básica incluyen eta alúmina, que es ácida, y alúmina AL0104, que es básica.

5 Los tamices moleculares de aluminosilicato (zeolitas) son un grupo adicional preferente de adsorbente que contiene aluminio que se puede usar en la presente invención. Normalmente, las zeolitas tienen poros con aberturas que son lo suficientemente grandes como para permitir que entren los compuestos deseados y no deseados en el interior de la zeolita, por medio de lo cual quedan retenidos los compuestos no deseados. De acuerdo con esto, son
10 preferentes las zeolitas con poros que tienen aberturas que tienen un tamaño a lo largo de su dimensión mayor en el intervalo de 3 Å a 12 Å.

Las zeolitas preferentes tienen una abertura de poro que es lo suficientemente grande como para permitir que entren los compuestos no deseados en el interior de la zeolita, por medio de lo cual quedan retenidos los compuestos no
15 deseados a la vez que se impide entrar al compuesto deseado en el interior de la zeolita. Tales zeolitas tienen normalmente aberturas que tienen un tamaño a lo largo de su dimensión mayor en el intervalo de 3 Å a 12 Å, preferentemente de 3 Å a 10 Å o de 4 Å a 12 Å. Particularmente preferentes son aquellos tamices moleculares que tienen poros con aberturas que tienen un tamaño a lo largo de su dimensión mayor 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, Y ultraestable (Y desaluminada), zeolita
20 beta, zeolita X, zeolita A y zeolita ZSM-5, AW-500.

Con el término "abertura" en este contexto los presentes inventores se refieren a la boca del poro por la que entra el compuesto no deseado en el cuerpo del poro, en el cual puede ser retenido. Las aberturas a los poros pueden tener
25 forma elíptica, esencialmente circular o incluso una forma irregular, aunque por lo general tendrán forma elíptica o esencialmente circular. Cuando las aberturas de los poros son esencialmente circulares, deben tener un diámetro de una amplitud de 3 Å a lo largo de su dimensión menor. Estas pueden seguir siendo eficaces en la adsorción de compuestos siempre que el tamaño de las aberturas a lo largo de su dimensión mayor esté en el intervalo de 3 Å a 12 Å. Cuando el adsorbente tiene poros con aberturas con forma elíptica, las cuales tienen menos de 3 Å a lo largo de su dimensión menor, estas pueden seguir siendo eficaces en la adsorción de compuestos siempre que el tamaño
30 de las aberturas a lo largo de su dimensión mayor esté en el intervalo de 3 Å a 12 Å.

En "carbón activado" los presentes inventores incluyen cualquier carbón con un área superficial relativamente elevada tal como de 50 a 3000 m² o de 100 a 2000 m² (por ejemplo, de 200 a 1500 m² o de 300 a 1000 m²). El
35 carbón activado puede proceder de cualquier material carbonáceo, tal como carbón (por ejemplo, carbón vegetal), cáscaras de nuez (por ejemplo, coco) y madera. Se puede usar cualquier forma de carbón activado, tal como carbón activado en polvo, granulado, extruido y en pellas.

Es preferente 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 eliminar. Ejemplos
40 de aditivos adecuados incluyen metales o compuestos metálicos, y bases.

Los metales normales incluyen metales de transición, metales alcalinos o metales alcalino-térreos, o sales de los mismos. 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, hidróxido, carbonato) de uno o más de estos metales. Las
45 sales de metales alcalinos (por ejemplo, Na o K) son actualmente un grupo preferido de aditivos para el carbón activado, tales como sales haluro, hidróxido o carbonato de metales alcalinos. Las sales hidróxido o carbonato de metales alcalinos son bases. Se puede usar cualquier otra base adecuada, incluyendo aminas (por ejemplo, amida de sodio).

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

Ejemplos de carbones activados adecuados disponibles en el mercado incluyen aquellos disponibles en Chemviron Carbon, tales como carbón 207C, carbón ST1X, carbón 209M y carbón 207EA. El carbón ST1X es el actualmente
55 preferente. No obstante, se puede usar con la invención cualquier carbón activado, siempre que este sea tratado y usado tal como se describe en el presente documento.

De forma ventajosa, se usa una combinación de un adsorbente que contiene aluminio y carbón activado en el proceso de la invención, particularmente cuando cada uno por separado es eficaz en la eliminación de compuestos
60 no deseados de una composición que contiene también un hidrofluoroalqueno deseado que no contiene un resto =CF₂. Ejemplos de combinaciones preferentes de adsorbente que contiene aluminio y carbón activado incluyen zeolita y carbón activado y adsorbente que contiene aluminio y carbón activado impregnado.

La invención se puede aplicar a cualquier composición que contiene un hidrofluoroalqueno que no contiene un resto =CF₂ del cual se desea eliminar uno o más (hidro)fluoroalquenos no deseados que contienen un resto =CF₂. Por
65 ejemplo, la composición puede ser una corriente de producto procedente de un proceso de producción de

hidrofluoroalqueno. De acuerdo con esto, el proceso de la invención puede ser una etapa de purificación en un proceso de producción de hidrofluoroalqueno.

5 El proceso de la invención puede ser una de varias etapas de purificación en un proceso de producción de hidrofluoroalqueno. Por ejemplo, el proceso de la invención se puede combinar con una o más etapas de destilación, condensación, o separación de fases y/o mediante lavado con agua o una base acuosa.

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

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

15 El adsorbente que contiene aluminio, el carbón activado, o una mezcla de los mismos normalmente se trata previamente antes de su uso mediante calentamiento en una corriente de gas seco, tal como aire seco o nitrógeno seco. Este proceso tiene el efecto de activar el adsorbente 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 se puede operar de manera discontinua o continua, aunque es preferente de manera continua. En cada caso, durante la operación del proceso, la capacidad de adsorción del adsorbente que contiene aluminio, el carbón activado o una mezcla de los mismos, se reduce gradualmente a medida que los poros son ocupados con el uno o más (hidro)fluoroalquenos no deseados que contienen un resto =CF₂. Al final, la capacidad del adsorbente que contiene aluminio, carbón activado o una mezcla de los mismos, para adsorber el compuesto o compuestos no deseados se verá sustancialmente alterada, etapa en la que debe ser regenerado. La regeneración se efectúa normalmente mediante calentamiento del adsorbente que contiene aluminio, carbón activado o una mezcla de los mismos, en una corriente de gas seco, 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 a una presión en el intervalo de aproximadamente 0,1 MPa (1 bares) a aproximadamente 3,0 MPa (30 bares) (por ejemplo, de aproximadamente 0,5 MPa (5 bares) a aproximadamente 1,5 MPa (15 bares)).

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

40 Los (hidro)fluoroalquenos contienen un doble enlace que es susceptible de reaccionar particularmente con el adsorbente que contiene aluminio y/o el carbón activado que contienen una funcionalidad reactiva (por ejemplo, ácido, base, metal, etc.). Por ejemplo, determinados (hidro)fluoroalquenos son conocidos por ser monómeros, y se podría esperar, por tanto, que se polimericen en presencia de tales adsorbentes. Los presentes inventores han descubierto que los (hidro)fluoroalquenos son sorprendentemente estables en presencia de adsorbentes que contienen aluminio y/o carbón activado. Esto puede ser debido en parte a las condiciones suaves (por ejemplo, la temperatura) en la que el proceso de la invención se lleva a cabo.

45 Las presiones de operación normales del proceso de la invención son de aproximadamente 0,1 MPa (1 bares) a aproximadamente 3,0 MPa (30 bares), tal como de aproximadamente 0,1 MPa (1 bares) a aproximadamente 2,0 MPa (20 bares), preferentemente de aproximadamente 0,5 MPa (5 bares) a aproximadamente 1,5 MPa (15 bares).

50 En el proceso (discontinuo) de la invención, el adsorbente que contiene aluminio, carbón activado o una mezcla de los mismos, se usa normalmente en una cantidad de aproximadamente un 0,1 a aproximadamente un 100 % en peso, tal como de aproximadamente un 1 a un 5 a aproximadamente un 50 % en peso, preferentemente de aproximadamente un 10 a aproximadamente un 50 % en peso, basado en el peso de la composición que comprende el hidrofluoroalqueno que no contiene un resto =CF₂ y uno o más compuestos no deseados.

60 En el proceso continuo de la invención, la velocidad de alimentación normal de la composición (por ejemplo, la corriente de producto) que comprende el hidrofluoroalqueno que no contiene un resto =CF₂ y uno o más compuestos no deseados, con respecto al adsorbente que contiene aluminio, carbón activado o 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 preferente, el adsorbato se recicla continuamente a través del lecho de adsorbente hasta que el nivel de compuestos no deseados se ha reducido lo suficiente. Cuando se usa el contacto con una 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 preferente, el adsorbato se recicla continuamente a través del lecho de adsorbente hasta que el nivel de compuestos no deseados se ha reducido lo suficiente.

La invención es particularmente adecuada para eliminar niveles relativamente bajos del (hidro)fluoroalqueno o (hidro)fluoroalquenos no deseados que contienen un resto =CF₂ de la composición (por ejemplo, la corriente de producto) que contiene el hidrofluoroalqueno que no contiene un resto =CF₂ que se está purificando. Niveles normales son de 0,1 a 1000 ppm, tales como de 0,1 a 500 ppm, preferentemente de 1 a 100 ppm.

El proceso de la invención elimina al menos una porción del (hidro)fluoroalqueno o (hidro)fluoroalquenos no deseados que contienen un resto =CF₂ presentes en la composición que comprende el hidrofluoroalqueno deseado que no contiene un resto =CF₂. Preferentemente, la invención elimina al menos un 50 %, un 60 %, un 70 % o un 80 % del compuesto o compuestos no deseados presentes en la composición que comprende el hidrofluoroalqueno deseado que no contiene un resto =CF₂. Más preferentemente, la composición elimina al menos un 90 %, un 95 % o incluso un 99 % del compuesto o compuestos no deseados presentes en la composición que comprende el hidrofluoroalqueno deseado que no contiene un resto =CF₂. Tras la purificación mediante el proceso de la invención, el nivel del compuesto o compuestos no deseados en la composición que comprende el hidrofluoroalqueno deseado será normalmente de no detectable (mediante técnicas actualmente disponibles, tales como la cromatografía de gases en columna capilar) de 0 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

Se investigó una gama de adsorbentes para determinar su eficacia en la eliminación de los compuestos objetivo R-1225zc y trifluorometilacetileno (TFMA) del R-1243zf. Se preparó una muestra de R-1243zf dopada con 400 ppm p/p de TFMA y 765 ppm p/p de R-1225zc. Se trataron después 50 g de este R-1243zf con 5 g de adsorbente en un tubo a presión sellado a temperatura ambiente. Se tomaron muestras para su análisis mediante GC capilar al cabo de 20 minutos y, en algunos casos, al cabo de 16 horas de puesta en contacto del R-1243zf con el adsorbente. Se investigaron los siguientes adsorbentes:

- 30 Eta alúmina de BASF - una forma ácida de alúmina activada
- Carbón 207EA activado de Chemviron
- 10 % de hidróxido potásico sobre carbón 207EA activado de Chemviron
- 10 % de carbonato potásico sobre carbón 207EA activado de Chemviron
- 10 % de yoduro potásico sobre carbón 207EA activado de Chemviron
- 35 10 % de hidróxido potásico y 10 % de yoduro potásico sobre carbón 207EA activado de Chemviron
- Chemviron ST1x - un carbón activado que comprende 207EA impregnado con varias especies incluyendo una o varias bases.

Las muestras dopadas de 207EA se prepararon mediante impregnación acuosa. El dopante o dopantes (1 g) se disolvieron en 100 g de agua y se añadieron 10 g de 207EA. Tras la mezcla, se eliminó el agua al vacío para dar un sólido no consolidado.

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

Los resultados se presentan en la Tabla siguiente:

Adsorbente	% Eliminación del contaminante (0 % = sin efecto; 100 % = eliminación completa)			
	20 min	20 min	16 h	16 h
	R-1225zc	TFMA	R-1225zc	TFMA
Carbón 207EA & 10 % KOH	69	8	97	8
Carbón 207EA & 10 % K ₂ CO ₃	41	4	58	29
Carbón 207EA & 10 % KI	4	7	-	-
Carbón 207EA	4	-1	-	-
Carbón impregnado ST1x	46	9	100	31
Carbón 207EA & 10 % KOH & KI	13	5	70	8
Eta alúmina	7	7	18	16

Todos los adsorbentes investigados mostraron su utilidad en la eliminación del R-1225zc, del TFMA o de ambos del R-1243zf. Sin embargo, los adsorbentes más eficaces fueron aquellos dopados con una base, ya sea hidróxido o carbonato potásico, incluyendo el carbón ST1x.

5 Ejemplo 2

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

10

Impureza	ppm p/p	Punto de ebullición °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

15

El R-1225zc, el R-31 y el R-133a son compuestos tóxicos y se consideró deseable eliminarlos del R-1243zf antes de su uso, por ejemplo, como refrigerante. Incluso en el caso en el que las diferencias del punto de ebullición hacían posible la separación de algunos de estos componentes del R-1243zf mediante destilación, los bajos niveles significaban que tal proceso consumía mucha energía y era ineficaz. Por tanto, se buscó un medio alternativo para eliminar estas impurezas, particularmente el R-1225zc, el R-31 y el R-133a del 1243zf. Para este fin, se realizaron una serie de experimentos en los que se ensayó la eficacia de una gama de materiales adsorbentes en la eliminación de los tres compuestos objetivo, el R-1225zc, el R-31 y el R-133a, del R1243zf.

20

La gama de adsorbentes investigados comprendía:

25

- Eta alúmina de BASF - una forma ácida de alúmina activada
- Carbón 207c activado de Chemviron - derivado de cáscaras de coco
- Carbón 209M activado de Chemviron
- Carbón 207EA activado de Chemviron
- Chemviron ST1x - un carbón activado que comprende 207EA impregnado con varias especies incluyendo una o varias bases.
- Carbón 209M activado de Chemviron
- Tamiz molecular 13-X - un aluminosilicato o zeolita
- AW500 - Un aluminosilicato o zeolita estable al ácido
- Alúmina AL0104 de BASF - una forma básica de alúmina

30

35

Los adsorbentes basados en carbono se activaron previamente a 200 °C en un flujo de nitrógeno durante 16 horas antes de su uso y los adsorbentes inorgánicos se activaron a 300 °C en un flujo de nitrógeno también durante 16 horas. Se evaluó después la eficacia de cada uno de los adsorbentes mediante tratamiento de aprox. 100 g de R-1243zf con 2-4 g de cada adsorbente en un sistema de recirculación en el que el R-1243zf se bombeó continuamente a través del lecho de adsorbente durante 16 horas a temperatura ambiente. Tras el periodo de tratamiento, se tomó una muestra pequeña del R-1243zf para su análisis mediante CG-MS. 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 tabla siguiente.

40

Adsorbente	Masa del adsorbente (g)	Masa del R-1243zf (g)	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)
Eta alúmina	2,0000	100	96	4,2	26	85	1	141	11	4,8	3
Carbon 207C	2,2879	92	3,6	7,9	28	93	1	231	4	11	1
Carbon 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 BASF	4,3562	134,6	3,2	ND	25	85	0,8	236	0,9	8	ND
Carbón 207 EA	2,6738	118,1	2,4	6,8	25	84	0,8	222	1,1	11	2,2

Todos los adsorbentes ensayados eran eficaces en la eliminación de al menos un contaminante. Sin embargo, para los tres compuestos objetivo, el R-1225zc, el R-31 y el R-133a, el carbón activado ST1x impregnado con base y el tamiz molecular AW500 eran particularmente eficaces.

5 Ejemplo 3

El R-1243zf se había usado previamente como monómero y, como olefina, podría esperarse razonablemente que fuera susceptible a la polimerización o a otras reacciones, particularmente cuando se pusiera en contacto con superficies reactivas presentes en muchos de los adsorbentes usados en el proceso de la invención. Esto limitaría seriamente la aplicabilidad comercial de la presente invención. Por tanto, los presentes inventores trataron de investigar si estaba asociado algún proceso de reacción a la purificación mediante adsorción del R-1243zf poniéndolo en contacto con adsorbentes tales como el carbón ST1X y AW500.

Las muestras de carbón ST1X y AW500 se trataron previamente a 200-300 °C en un flujo de nitrógeno durante 16 horas antes de su uso. Se tomaron después muestras de 20 g, y se pesaron con precisión y se añadieron a un autoclave Hastelloy limpio y seco de 300 ml, bien por separado o bien conjuntamente. El autoclave se selló, se purgó con nitrógeno y se ensayó la presión. El autoclave se cargó después con R-1243zf. A continuación el autoclave y su contenido se calentaron a 80 °C o a 120 °C durante un periodo de 24 horas. Al final de cada experimento, se recuperó el R-1243zf para su análisis. El adsorbente también se recuperó y después del secado a 105 °C se volvió a pesar. Los resultados se presentan en las Tablas siguientes.

Al final de cada experimento, el R-1243zf estaba visualmente sin modificar. No quedaban residuos tras la evaporación del R-1243zf después de cada ensayo. Los análisis detallados revelaban que los adsorbentes ST1X y AW500 por separado o, particularmente, combinados seguían siendo eficaces en las condiciones de estos ensayos. Además, no había evidencia de ninguna reacción secundaria no deseable incluyendo polimerizaciones o descomposiciones. Por tanto, estos adsorbentes, por separado y combinados, demostraron que eran adecuados para la purificación de, por ejemplo, el R-1243zf a escala comercial.

Impurezas en la alimentación	227 ea	134a	1225zc	1234yf	134	1225ye-Z	152a	CH ₃ Cl	1122	31	133a	32	125	12	263fb	23
Nivel de impurezas en la alimentación ppm p/p	5,1747	2,1878	7,6842	27,7435	78,5234	0,8828	288,3725	0,8193	0,6197	10,6993	3,0693	0	0	0	0	0
Ensayo de estabilidad - Niveles de impurezas tras el experimento																
Tamiz molecular AW 500 Autoclave a 80 °C Ref. 65	0	-	4,7881	20,6933	9,3329	1,8548	58,2018	0	0	0	1,222	94,4952	5,3457	26,304	14,7591	0
Tamiz molecular AW 500 Autoclave a 80 °C Ref. 66	0	66,0333	8,4049	20,4736	9,4839	0,911	50,6359	0	0	0	0	0,5372	0	0	0	3,5424
Tamiz molecular AW 500 Autoclave a 120 °C Ref. 65	0	107,839	6,3199	26,1201	9,6007	0,8829	35,9887	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Tamiz molecular AW 500 Autoclave a 120 °C Ref. 66	0	38,5844	6,5352	27,1244	9,7792	0,6821	38,0479	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Carbón ST1X Autoclave a 80 °C Ref. 65	0	93,6399	0	27,304	77,8009	0	250,1089	0	0	0	0	24,9735	0	0	0	0
Carbón ST1X Autoclave a 80 °C Ref. 66	0	43,5858	0	28,0388	78,8577	0	256,46	0	0	0	0	17,8747	0	0	0	0
Carbón ST1X Autoclave a 120 °C Ref. 65	0	99,3595	0	25,7188	74,9626	0	239,8466	0	0	0	0	19,3595	0	7,7045	0	0
Carbón ST1X Autoclave a 120 °C Ref. 66	0	48,7522	0	27,7375	72,7737	0	242,8738	0	0	0	0	15,9942	0	17,7729	0	0
Tamiz molecular / Carbón Autoclave a 80 °C Ref. 65	0	47,5807	0	26,224	36,0314	0	140,276	0	0	0	0	1,8649	0	0	0	0
Tamiz molecular / Carbón Autoclave a 80 °C Ref. 66	0	38,0292	0	25,7825	35,3323	0	139,7663	0	0	0	0	1,0693	0	0	0	0
Tamiz molecular / Carbón Autoclave a 120 °C Ref. 65	0	46,2215	0	26,1542	37,4035	0	145,5055	0	0	0	0	0	0	4,7912	0	0
Tamiz molecular / Carbón Autoclave a 120 °C Ref. 66	0	35,5752	0	26,5073	35,9233	0	149,4047	0	0	0	0	1,5667	0	0	0	0

	80 °C			120 °C		
	Masa del material ensayado / g	Cambio de masa / g	Cambio % en peso	Masa del material ensayado / g	Cambio de masa / g	Cambio % en peso
Tamiz molecular AW 500	20,0274 20,081	+ 0,2066 + 0,1498	1,54 1,94	20,0975 20,0589	- 0,1143 - 0,0940	- 0,57 - 0,47
Carbón ST1X	20,0156 20,0086	+ 0,3912 + 0,3562	1,95 1,78	20,127 20,0141	+ 0,6425 + 0,8135	3,19 4,06
50/50 AW500 / ST1X	20,0225 20,073	+ 0,4457 + 0,4964	2,22 2,47	20,0337 20,0511	- 0,1499 + 0,4672	- 0,75 2,33

Ejemplo 4

- 5 El proceso de la invención se operó a escala comercial para eliminar impurezas traza de un lote de 180 kg de R-1243zf. Se cargó un lecho de adsorción de 85 litros con 19,5 kg de carbón ST1X y 19,5 kg del tamiz molecular AW500. El equipo se selló y se evacuó para eliminar el aire. Los recipientes de alimentación (volumen total de 270 litros) se cargaron con aprox. 180 kg de R-1243zf disponible en el mercado. Este material contenía impurezas similares a niveles similares a aquellas especificadas en el ejemplo 2.
- 10 El R-1243zf bruto se bombeó después desde los recipientes de alimentación a través de los lechos de adsorción y de nuevo a los recipientes de alimentación a temperatura ambiente. El R-1243zf cargado se recirculó de este modo a través del lecho de adsorción durante un periodo de 5 horas. Al cabo de este periodo, el R-1243zf se bombeó a un recipiente receptor en el que se pudo recuperar para su almacenamiento y análisis. Tras el análisis cada carga de 180 kg se dividió en lotes de 60 kg. Se descubrió que la carga de adsorbente era capaz de procesar al menos 360 kg de R-1243zf. El análisis de tres lotes de 60 kg de R-1243zf procesado de este modo se presenta en la tabla siguiente.

Impureza	Nivel de impurezas antes del tratamiento (ppm p/p)	Nivel de impurezas tras el tratamiento - Lote 1 (ppm p/p)	Nivel de impurezas tras el tratamiento - Lote 2 (ppm p/p)	Nivel de impurezas tras el 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
1243zf total	99,959	99,992	99,986	99,991

- 20 La invención se define por medio de las reivindicaciones siguientes.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para eliminar uno o más (hidro)fluoroalquenos no deseados que contienen un resto =CF₂ de un hidrofluoroalqueno que no contiene un resto =CF₂, comprendiendo el proceso poner en contacto una composición que comprende el hidrofluoroalqueno y uno o más (hidro)fluoroalquenos no deseados con un adsorbente que contiene aluminio, carbón activado o una mezcla de los mismos,
5 en el que el (hidro)fluoroalqueno no deseado o cada (hidro)fluoroalqueno no deseado están presentes en una cantidad de 0,1 a 1000 ppm, basada en el peso la composición que comprende el hidrofluoroalqueno y uno o más (hidro)fluoroalquenos no deseados.
10
2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el hidrofluoroalqueno es un hidrofluoroalqueno C₃₋₇, preferentemente un hidrofluoropropeno, incluso más preferentemente un trifluoropropeno o un tetrafluoropropeno.
3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 2 en el que el trifluoropropeno es 3,3,3-trifluoropropeno (R-1243zf).
15
4. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 2 en el que el tetrafluoropropeno es *E/Z*-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (R-1234ze) o 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (R-1234yf).
5. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el (hidro)fluoroalqueno o cada (hidro)fluoroalqueno se selecciona entre 1,1,1,3,3,3-pentafluoropropeno (R-1225zc) y F₂C=CFCF₂H.
20
6. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el adsorbente que contiene aluminio es poroso y comprende alúmina o aluminosilicato.
7. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 6 en el que la alúmina comprende una funcionalidad ácida.
25
8. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 6 en el que el aluminosilicato es un tamiz molecular (zeolita) que tiene tamaños de poro en el intervalo de 3 a 12 Angstroms.
9. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el carbón activado está impregnado con un aditivo seleccionado entre un metal, un compuesto metálico, una base y una mezcla de los mismos, preferentemente en el que el aditivo es una sal de un metal alcalino, preferentemente en el que la sal de un metal alcalino es una base.
30
10. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el carbón activado tiene un área superficial de 50 a 3000 m².
35
11. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el (hidro)fluoroalqueno no deseado está presente en una cantidad de 0,1 a 500 ppm, preferentemente en una cantidad de 1 a 100 ppm.
40
12. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que se elimina al menos un 50 %, preferentemente al menos un 70 %, preferentemente al menos un 90 % del compuesto o compuestos no deseados presentes en la composición.
13. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el proceso se efectúa a una temperatura de -50 °C a 200 °C, preferentemente de 0 °C a 100 °C, preferentemente de 10 a 50 °C.
45
14. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que tras la etapa de puesta en contacto, la composición resultante comprende el hidrofluoroalqueno y de 0 a 10 ppm, preferentemente de 0 a 5 ppm, del (hidro)fluoroalqueno no deseado o de cada (hidro)fluoroalqueno no deseado.
50
15. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la composición que comprende el hidrofluoroalqueno y uno o más (hidro)fluoroalquenos no deseados es una corriente de producto procedente de un proceso de producción de hidrofluoroalqueno, preferentemente en donde el proceso se combina con una o más etapas de purificación adicionales.
55