



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 328 461**

51 Int. Cl.:
C07C 17/395 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02720164 .9**

96 Fecha de presentación : **28.03.2002**

97 Número de publicación de la solicitud: **1373173**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.01.2004**

54 Título: **Purificación de halocarbonos saturados.**

30 Prioridad: **28.03.2001 GB 0107705**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
13.11.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
13.11.2009

73 Titular/es: **Ineos Fluor Holdings Limited**
P.O. Box 13, The Heath
Runcorn, Cheshire WA7 4QF, GB

72 Inventor/es: **Flaherty, Stephen, Andrew y**
Stewart, Paul, Hendry

74 Agente: **Urizar Anasagasti, José Antonio**

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

Purificación de halocarbonos saturados.

5 Esta invención se refiere a un proceso para eliminar uno o más subproductos de halocarbono insaturados de uno o más halocarbonos saturados.

10 Los halocarbonos saturados son preparados a escala industrial por una serie de procesos conocidos. Por ejemplo, los hidrofluorocarburos pueden ser preparados por reacción de hidroclocarbonos con fluoruro de hidrógeno en presencia de un catalizador que contiene cromo.

15 Muchos de los procesos utilizados actualmente para preparar halocarbonos saturados producen subproductos de halocarbono insaturados así como los productos de halocarbonos saturados. Por ejemplo, en el proceso para la preparación de 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R-134a), 1-cloro-2,2-difluoroetano (A1122) y cis y/o trans 1-cloro-1,2-difluoroetano (A1122a) son típicamente producidas. En el proceso para la preparación de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (R-245fa), 1-Cloro-3,3,3-Trifluoropropeno (A1233zd) es típicamente producido. En el proceso para la preparación de 2,2-dicloro-1,1,1-trifluoroetano (R-123), 1,1-Dicloro-2,2-Difluoroetano (A1112a), clorotrifluoreto (A1113), 2-cloroperfluoroetano-2 y 2-cloro-1,1,1,4,4,4-hexafluorobutano-2 son típicamente producidas. En el proceso para la preparación de 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoroetano (R-227ea), hexafluoropropeno (A1216), 1,1,1,3,3-pentafluoropropeno (A1225zc) y perfluorobuteno-2 (A1318) son típicamente producidas.

20 Aunque los procesos para la preparación de halocarbonos saturados pueden ser modificados a fin de reducir el nivel de subproductos de halocarbonos insaturados fabricados, no es posible evitar la formación de subproductos de halocarbonos insaturados completamente. Por lo tanto, con el fin de proporcionar productos de halocarbonos saturados de adecuada pureza es necesario eliminar subproductos de halocarbonos insaturados de los productos halocarbonos saturados.

25 Existen varios métodos conocidos para eliminar los subproductos de halocarbonos insaturados de halocarbonos saturados.

30 Por ejemplo, subproductos de halocarbonos insaturados tales como A1122 y 1-Cloro-2-Fluoroetano (A1131) pueden ser removidos de productos de halocarbonos saturados utilizando una tamiz molecular específica, como la AW500 suministrada por la unión carburo. Sin embargo, este tamiz molecular no es eficaz en la eliminación de los subproductos 1,1,1,2-Tetrafluoroprop-2-ene (A1234yf), 1,1,1-Trifluoroprop-2-Ene (A1243zf) y cis y trans 1-Cloro-1,2-Difluoroethene (A1122a).

35 Los subproductos de halocarbonos insaturados también pueden ser removidos de halocarbonos saturados mediante oxidación química. Por ejemplo, una solución acuosa alcalina de permanganato de potasio puede ser utilizada para oxidar subproductos de halocarbonos insaturados. Por ejemplo, JP-A-7330640 describe un proceso para la eliminación de 1,1-Dicloroetileno (R-1130a) de 1,1-dicloro-1-fluoroetano (R-141b), que comprende en contacto con una mezcla de 1,1-dicloro-1-fluoroetano y 1,1-dicloroetileno con una solución acuosa de permanganato de un metal y un de hidróxido de metal.

40 EP-A-0357328 describe un proceso para eliminar las impurezas de halocarbonos insaturados de 2,2-Dicloro-1,1,1-trifluoroetano. El proceso comprende el contacto 2,2-Dicloro-1,1,1-Trifluoroetano crudo con una solución alcalina acuosa de permanganato de metal.

45 CA-R-2028879 describe un proceso alternativo para la eliminación de halocarbonos insaturados. En el proceso de CAA-2028879, los hidrocarburos halogenados se ponen en contacto con un sólido oxidante en presencia de un ácido concentrado. Compuestos tales como los bifenilos policlorados pueden ser eliminados usando este proceso.

50 US-A-6077982 describe un nuevo proceso para la eliminación de halocarbonos insaturados. En el proceso de US-A-6077982, 1,1,1,3,3-Pentafluoroetano (R-245fa) está en contacto con el cloro en presencia de luz ultravioleta con una longitud de onda de entre 300 y 400 nm, para eliminar 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (A1233zd).

55 Los procesos conocidos para la eliminación de la halocarbonos insaturados de productos de halocarbonos saturados, típicamente trabajan sólo con halocarbonos insaturados. Los oxidantes acuosos convencionales como el permanganato de metal ha demostrado ser ineficaz en la eliminación de muchos subproductos de halocarbonos insaturados. Adicionalmente, los productos de halocarbonos saturados deberán ser separado de oxidantes acuosos y luego secados. El oxidante acuoso gastado también debe ser eliminado. Normalmente es más difícil disponer de un oxidante acuoso gastado que de un oxidante sólido gastado. Además, la manipulación, almacenamiento y transporte de líquidos oxidantes suele ser más difícil que para los sólidos.

60 Por lo tanto, hay una necesidad de mejorar el proceso para la eliminación de la halocarbonos insaturados de halocarbonos saturados que es simple, eficaz y susceptible de aplicación industrial para una amplia gama de productos insaturados y saturados.

La presente invención proporciona un proceso para la eliminación de uno o más subproductos de halocarbonos insaturados de uno o más productos de halocarbonos saturados. En otras palabras, la presente invención proporciona un proceso para purificar uno o más halocarbonos saturados.

5 El proceso de la presente invención es un proceso de oxidación, que utiliza solamente un oxidante químico sólido, un soporte sólido y agua. No son esenciales otros reactivos.

10 Sin embargo, el proceso de oxidación de la invención no se producirá si el oxidante químico o el soporte sólido se utilizan por sí solos.

De acuerdo con la presente invención está previsto un proceso para la eliminación de uno o más halocarbonos insaturados de una mezcla de halocarbonos que comprende uno o más halocarbonos insaturados y uno o más halocarbonos saturados, proceso que comprende el contacto de una mezcla de halocarbonos con una mezcla de oxidante químico sólido y un soporte sólido en presencia de agua.

15 El proceso de la presente invención proporciona relativamente una alta eficiencia de eliminación de halocarbonos insaturados y trabaja con una serie de halocarbonos saturados e insaturados.

20 Normalmente, el proceso de la presente invención elimina halocarbonos insaturados en niveles de hasta 1000 ppm. Por ejemplo, el proceso puede reducir significativamente los niveles de propanos halogenados originalmente presentes en hasta 100 ppm.

25 El uso de un oxidante sólido en el proceso de la presente invención facilita la separación de producto de halocarbonos saturado purificado del oxidante gastado. En contraste, los oxidantes líquidos son más difíciles de separar del producto de halocarbonos saturados. Adicionalmente, es más fácil disponer de un sólido gastado frente a un oxidante líquido gastado. Además el óxido sólido es más fácil de manejar y transportar en comparación con los oxidantes líquidos.

30 Por el término "halocarbonos" nos referimos a los compuestos que contienen carbono, átomos halógenos como el cloro, flúor, bromo y yodo y, opcionalmente, el hidrógeno en su estructura.

35 Los halocarbonos saturados que pueden ser purificados mediante el proceso de la presente invención incluyen los hidrofluorocarbonos saturados, los hidroclorocarbonos saturados, los hidroclorofluorocarbonos saturados, los clorofluorocarbonos saturados, los perclorocarbonos saturados y los perfluorocarbonos saturados.

40 De preferencia, el proceso de la presente invención se utiliza para purificar hidrofluorocarbonos saturados, hidroclorofluorocarbonos saturados o hidroclorocarbonos saturados. Más preferentemente, los halocarbonos saturados que pueden ser purificados mediante el proceso de la presente invención son un hidrofluorocarbono saturado o un hidroclorofluorocarbono saturado.

45 Por el término "hidrofluorocarbono" queremos decir que sólo contienen compuestos de carbono, hidrógeno y flúor en su estructura. Por el término "hidroclorocarbono" queremos decir que sólo contienen compuestos de carbono, hidrógeno y cloro en su estructura. Por el término "hidroclorofluorocarbono" queremos decir que sólo contienen compuestos de carbono, hidrógeno, cloro y flúor en su estructura. Por el término "clorofluorocarbonos" queremos decir que sólo contienen compuestos de carbono, cloro y flúor en su estructura. Por el término "perclorocarbono" queremos decir que sólo contienen compuestos de carbono y cloro en su estructura. Por el término "perfluorocarbono" queremos decir que sólo contienen compuestos de carbono y flúor en su estructura.

50 Los halocarbonos saturados suelen tener una longitud de cadena de carbono de uno a veinte, de preferencia de uno a seis y más preferentemente de uno a cuatro. De mayor preferencia, los halocarbonos saturados de carbono tienen una longitud de cadena de dos o tres.

55 Los halocarbonos insaturados que pueden ser eliminados mediante el proceso de la presente invención incluyen hidrofluorocarbonos insaturados, hidroclorocarbonos insaturados y hidroclorofluorocarbonos insaturados.

Los halocarbonos insaturados normalmente tienen una longitud de cadena de carbono de dos a veinte, de preferencia de dos a seis. De mayor preferencia, los halocarbonos insaturados tienen una longitud de cadena de carbono de dos o tres.

60 Es particularmente preferido que los halocarbonos saturados que puede ser purificado mediante el proceso de la presente invención es 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R-134a), pentafluoroetano (R-125), el 1,1,1-trifluoroetano (R-143 bis), difluorometano (R-32), 1,1,1,3,3-Pentafluoropropano (R-245fa) o 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluoropropano (R-227ea). Cuando la saturación de halocarbonos es 1,1,1,2-tetrafluoroetano, los halocarbonos insaturados que se eliminan mediante el proceso de la presente invención típicamente incluyen 1,1,1,2-tetrafluoroprop-2-ene (A1234yf), 1,1,1-trifluoroprop-2-ene (A1243zf) y 1-cloro-1,2-difluoroeteno (A1122a). Otros halocarbonos insaturados normalmente eliminados mediante el proceso de la presente invención incluyen: 1-cloro-2-fluoroeteno (A1131), 1-cloro-2,2-difluoroeteno (A1122), 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (A1233zd), 1,2-Dicloro-1,2-Difluoroeteno (A1112), 1,1-Dicloro 2,2-Difluoro-

ES 2 328 461 T3

roeteno (A1112a), clorotrifluoroeteno(A1113), hexafluoropropeno (A1216), 1,1,1,3,3-Pentafluoropropeno (A1225zc) y perfluorobuteno-2 (A1318). Por ejemplo, A1122 suele eliminarse de R-134a mediante el proceso de la invención.

Los oxidantes químicos sólidos adecuados para su uso en el presente proceso son los metales alcalinos y los permanganatos de metales alcalinos. Un oxidante químico sólido preferido es el permanganato de potasio.

El oxidante químico sólido se soporta en un soporte sólido. El soporte sólido es fundamental.

Los soportes sólidos adaptados para su uso en el presente proceso se incluyen la cal sodada, cal y cal viva. Un soporte sólido preferido es la cal sodada que tiene un bajo contenido de hidróxido de potasio. Esto se debe a que un alto contenido de hidróxido de potasio puede causar fluoruro de hidrógeno que será eliminado del producto de halocarbonos saturados para producir subproductos insaturados no deseados.

La proporción entre el soporte sólido al oxidante químico sólido puede ser cualquier proporción hasta el límite de la saturación del oxidante en el soporte y la preferencia es alrededor de 10: 1 en peso.

La mezcla del oxidante químico sólido y el soporte sólido puede ser preparada por cualquier método apropiado. Por ejemplo, esta mezcla puede ser preparada por la simple mezcla del oxidante químico y el soporte en la fase sólida. Como alternativa, una solución del oxidante químico puede ser impregnada en el soporte y la mezcla resultante se calienta hasta la sequedad. Cualquier método adecuado de impregnación conocido para un experto en la materia se podría utilizar.

Cuando la mezcla del oxidante químico sólido y el soporte sólido está formado por impregnación, una solución acuosa de un oxidante químico es impregnado de preferencia en el soporte sólido.

En general, una mayor carga del oxidante químico sólido en el soporte sólido es alcanzada cuando la mezcla del oxidante químico sólido y el soporte sólido son preparados por impregnación de una solución oxidante químico en el soporte sólido y, a continuación, calentando y revolviendo la mezcla resultante.

El proceso de la presente invención comprende el contacto de la mezcla del oxidante químico sólido y el soporte sólido con la mezcla de halocarbonos que comprende uno o más halocarbonos insaturados y uno o más halocarbonos saturados en presencia de agua para producir uno o más halocarbonos saturados que están sustancialmente libres de halocarbonos insaturados.

En el proceso de la invención, la mezcla de halocarbonos puede entrar en contacto con la mezcla de oxidante químico sólido y el soporte de apoyo ya sea en fase líquida o de vapor. Si los halocarbonos en contacto con la mezcla de oxidante químico sólido y el soporte sólido ya sea en la fase líquida o de vapor pueden depender del proceso de fabricación que es utilizado para producir los halocarbonos. Por ejemplo, si los halocarbonos saturados son producidos en la fase líquida, entonces normalmente se preferirá para llevar a cabo el proceso de la presente invención con la fase líquida del halocarbono líquido. Del mismo modo, si el halocarbono saturado es producido en la fase de vapor, normalmente se preferirá llevar a cabo el proceso de la presente invención con el halocarbono saturado en la fase de vapor.

Cuando la mezcla de halocarbonos entra en contacto con la mezcla del oxidante químico sólido y el soporte sólido en la fase líquida, el tiempo de reacción es preferentemente de 5 a 500 minutos, más preferiblemente de 30 a 180 minutos.

Cuando la mezcla de halocarbonos en contacto con la mezcla sólida de la química oxidante y el sólido de apoyo en la fase de vapor, la tiempo de residencia es de preferencia de 1 a 500 segundos, más preferiblemente de 30 a 120 segundos.

De preferencia, el proceso de la invención se realiza a temperatura ambiente o por encima de la temperatura ambiente. Por la temperatura ambiente entendemos de 0 a 30°C. El proceso de la invención puede llevarse a cabo a una temperatura de hasta 100°C.

El proceso de la invención puede llevarse a cabo con una presión subatmosférica, atmosférica o superatmosférica.

A fin de que la reacción de oxidación se produzca en el proceso de la presente invención, es esencial que se lleve a cabo en presencia de agua. El agua puede estar presente en el líquido o bien en la fase de vapor.

Es preferible, pero no esencial, que el agua este presente en la fase líquida, si el halocarbono saturado está en la fase líquida y que el agua este presente en la fase de vapor así el halocarbono saturado está presente en la fase de vapor.

El agua puede estar presente en la mezcla de halocarbonos y/u oxidante sólido y/o en el soporte sólido.

La presente invención está ilustrada pero no limitada con referencia a los siguientes ejemplos.

ES 2 328 461 T3

Ejemplo 1

Preparación de la mezcla R-134a dopada

- 5 Una muestra de R-134a pura fue dopada con un número de impurezas de halocarbonos insaturados para proporcionar una mezcla R-134 dopada tal y como se muestra en la Tabla 1.

TABLA 1

Composición de la mezcla R-134 dopada

Halocarbono saturado	Cantidad presentada (ppm)
A1234yf	14
A1243zf	9
c-A1122a	6
t-A1122a	1
A1122	18

Ejemplo 2

Preparación de mezcla de permanganato de potasio/cal sodada

- 30 Las mezclas en estado sólido de permanganato de potasio/cal sodada se prepararon de acuerdo con los métodos (a) y (b).

Método (a)

- 35 Sólidos KMnO_4 (1 g) en forma de finos cristales se mezclan con cal sodada sólida granular seca (10 g) en Whitey bomb (250 ml) para producir una mezcla de 10% sobre el KMnO_4 soportado en la cal sodada. La Whitey bomb fue entonces vigorosamente agitada en un agitador mecánico por varias horas, generalmente durante la noche (es decir de 16 a 18 horas).

Método (b)

- 40 Los gránulos de la cal sodada seca (50 g) se han añadido a una solución de KMnO_4 (10g) con agua templada (50 ml) en un plato de evaporación. La mezcla resultante fue calentada hasta secarse con agitación constante y luego trasladada a un horno Pye-Unicam a 300°C para secado durante 2 horas.

Ejemplo 3

Eliminación de halocarbonos insaturados de flujo líquido

- 50 Dos ensayos de estancamiento se llevaron a cabo con el fin de investigar la eficacia de las mezclas de permanganato de potasio/cal sodada preparadas de acuerdo con el método (a) del Ejemplo 2 para eliminar halocarbonos insaturados de la mezcla R-134a dopada preparada de acuerdo con el ejemplo 1 en la fase líquida.

- 55 La figura 1 muestra el aparato utilizado para el estancamiento de las pruebas. El aparato se emplea en Whitey bomb (10). La Whitey bomb se compone de dos válvulas (12, 14).

- 60 La mezcla de KMnO_4 /cal sodada (que comprende 1,3 g KMnO_4 y 10,5 g de cal sodada pre-seca) fue preparada de acuerdo al método (a) del Ejemplo 2 y colocado en el bomb Whitey (10) de un volumen interior de 250 ml. La Whitey bomb (10) fue parcialmente evacuada, refrigerada en nitrógeno líquido, por lo menos 20 segundos y la mezcla R-134a dopada (131 g), mezcla preparada de acuerdo con el ejemplo 1, fue añadida a través de una válvula (12). La Whitey bomb (10) fue colocada en un agitador eléctrico y agitado vigorosamente durante 21 horas. Muestras (20 ml) de la cabeza de la bomba fueron tomadas a través de la válvula (14) en 1, 2, 3, 4 y 21 horas y se analizaron mediante cromatografía de gases inmediatamente.

- 65 Los resultados de la cromatografía de gases no mostraron algún cambio en los niveles de las impurezas de los halocarbonos insaturados en la mezcla R-134a dopada después de 21 horas.

ES 2 328 461 T3

El método anterior se repitió usando una mezcla de KMnO_4 /cal sodada comprendiendo cal sodada húmeda (55 g) conteniendo alrededor de 2 a 12% de agua y KMnO_4 (10 g). Un total de aproximadamente 0,2 ml de agua se inyecta en la mezcla, mientras que es sacudida. La mezcla KMnO_4 /Cal sodada húmeda se coloca en un Whitey bomb (10) de un volumen interior de 250 ml. El Whitey bomb (10) fue parcialmente evacuada, refrigerado en nitrógeno líquido, por lo menos 20 segundos y mezcla dopada de R-134a (121 g), preparado según el ejemplo 1 fue añadido a través de una válvula (12). La Whitey bomb (10) se agita vigorosamente para un total de 72 horas. Muestras (20 ml) de la cabeza de la bomba fueron tomadas a través de una válvula (14) después de 0,5 y 72 horas y se analizaron mediante cromatografía de gases inmediatamente.

Los resultados de cromatografía de gases mostraron que casi todas las impurezas de halocarbonos insaturados se habían removido después de 72 horas (sólo alrededor del 10% de A1234yf se mantuvo).

Los resultados muestran que una simple mezcla de permanganato de potasio sólido y cal sodada sólido, en presencia de agua, eliminará halocarbonos insaturados de una mezcla líquida de halocarbonos insaturados y saturados. La presencia de agua es esencial para el proceso de trabajo.

Ejemplo 4

20 *Eliminación de halocarbonos insaturados de un flujo de vapor*

Una serie de pruebas del sistema de flujos se realizaron con el fin de investigar la eficacia de la mezcla del permanganato de potasio/cal sodada preparadas de acuerdo con el método (b) del Ejemplo 2 para eliminar halocarbonos insaturados de una mezcla de la R-134a preparada de acuerdo con el ejemplo 1 en la fase de vapor. La mezcla de permanganato de potasio/cal sodada se preparó de acuerdo con el método (b) del Ejemplo 2 con el fin de maximizar el porcentaje del permanganato de potasio apoyado sobre la estructura de la cal sodada.

La figura 2 muestra el aparato (100) utilizado para las pruebas del sistema de flujo. El aparato (100) comprende una bomba de prueba (102) que tiene una válvula de entrada (104) y una válvula de salida (106). Una línea de gas (108) se extiende desde la válvula de salida (106). Ambos permiten una presión de la válvula hacia abajo (110) y una válvula de aguja (112) colocadas en la línea de gas (108). Abajo de la válvula de aguja (112) se coloca un laúd (114), un recipiente de capturas (116), un saturador de agua (118) y un primer punto de muestreo (120). Abajo del punto de la primera muestra (120) es una columna de vidrio (122). Un segundo punto de muestreo (124) y un rotámetro (126) se encuentran abajo de la columna de vidrio (122). El rotámetro (124) tiene una válvula de entrada (128) y una abertura (130) a la atmósfera.

Pruebas de flujo (i)

Una mezcla de KMnO_4 /cal sodada fue preparada de acuerdo con el método (b) del Ejemplo 2. La cal sodada pre-seca (50 g) fue disuelta en una solución caliente que contiene KMnO_4 (10,2 g) en agua (50 ml). La mezcla se agita constantemente, mientras que se calienta hasta que toda el agua se haya evaporado. La mezcla seca se pone entonces en un horno a 300°C durante 2 horas. La mezcla fue tamizada a través de un tamiz de 500 μm , a fin de eliminar fines (es decir, las partículas más pequeñas que normalmente tienen 500 μm en tamaño) antes de la carga de la mezcla en una columna de vidrio (122) del aparato (100) como se muestra en la Figura 2.

La mezcla R-134a dopada se colocó en el Sample bomb (102) y burbujeó a través de un saturador de agua (118) a una tasa de vapor de 50 a 55 ml/min y, a continuación, a través de la columna de vidrio (122) que contiene el KMnO_4 /mezcla de la cal sodada. Las muestras de "Off gas" fueron tomadas durante un período de entre 1 y 53 horas a partir de la segunda punto de muestra (124) como se muestra en la Figura 2. Dichas muestras se analizaron por cromatografía de gases inmediatamente.

Los halocarbonos insaturados fueron removidos de la mezcla R-134a dopada después de 1 hora. La mayoría de los halocarbonos insaturados fueron eliminados con sólo el 10% de la A1234yf se mantuvo después de 53 horas.

La prueba de flujo (i) muestra que los halocarbonos no saturados pueden ser eliminados de una corriente de vapor de usando cal sodada impregnado con permanganato de potasio.

Pruebas de flujo (ii)

La prueba de flujo (i), se repitió, pero la tasa de flujos de R-134a dopada fue variada. El objetivo de esta prueba era observar el efecto de variar el tiempo de residencia en el nivel de halocarbonos insaturados eliminados.

La tasa de flujo de la mezcla R-134a dopada fue variada de 35 a 80 ml/min con muestras tomadas en intervalos de 1 hora después de cada cambio y se analizaron por cromatografía de gases inmediatamente. Los resultados se muestran en el cuadro 2.

ES 2 328 461 T3

TABLA 2

Resultados de prueba de flujo (ii)

Tasa de flujo R-134a (ml/min)	Resultados
35	Eliminación completa de halocarbonos insaturados
40	7% A1234yf sobrantes
50	10% A1234yf sobrantes
60	16% A1234yf and 8% A1243zf sobrantes
70	30% A1234yf and 18% A1243zf sobrantes
80	40% A1234yf and 22% A1243zf sobrantes

El flujo de prueba (ii) muestra que halocarbonos no saturados pueden ser eliminados de una corriente de vapor de uso de la cal sodada impregnado con permanganato de potasio. La forma más eficiente de eliminación de halocarbonos insaturados se logró utilizando un caudal de 35 ml/min.

Flujo de la prueba (iii)

La prueba de flujos se repitió, pero el contenido de agua en la mezcla de KMnO₄/cal sodada fue modificado.

Esta prueba se realizó con el fin de observar los cambios en los niveles de la halocarbonos no saturados, alterando la cantidad de agua presente en la mezcla de KMnO₄/cal sodada.

La mezcla de KMnO₄/cal sodada se preparó de la misma manera que para la prueba (i), excepto que la mezcla fue secada durante sólo 1 hora antes de la carga a la columna.

La mezcla R-134a dopada se paso directamente al recipiente y se tomaron muestras durante un período de 3 horas. El flujo fue distribuido a través del saturador de agua y se tomaron muestras en 0,5, 1,5, 3 y 4 horas y analizada por cromatografía de gases inmediatamente. Por último, el flujo fue redirigido a la columna (después de que el recipiente estuviera seco en un horno para acelerar el efecto del agua no presente). Más muestras fueron tomadas en 1, 2 y 3 horas y se analizaron por cromatografía de gases inmediatamente. Los resultados se muestran en el cuadro 3.

TABLA 3

Resultados de la prueba de flujos (iii)

Cantidad de agua	Tiempo(hrs)	Resultados
Sin agua	3	Solo A1122 removido parcialmente
Con agua	4	0% A1122, 35% A1234yf, 26% A1243zf, 0% c1122a and 0% t1122a se mantuvo
Sin agua	3	55% A1122, 81% A1234yf, 66% A1243zf, 32% c1122a and 0% t1122a se mantuvo

La prueba de flujos (iii) muestra que el agua debe estar presente para que halocarbonos insaturados sean eliminados de un flujo de vapor utilizando cal sodada impregnado con permanganato de potasio.

Las pruebas de flujo (i) a (iii) muestran que el grado de humedad tomado por el flujo de vapor es suficiente para que la reacción de oxidación se produzca.

ES 2 328 461 T3

El orden de la facilidad de eliminación de los halocarbonos insaturados ha demostrado ser A1122> trans A1122a> cis A1122a> A1243zf> A1234yf.

5 Una mayor carga del permanganato de potasio en la cal sodada fue logrado cuando la mezcla de KMnO_4 /cal sodada fue preparada en solución (es decir, de acuerdo con el método (b) del Ejemplo 2).

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para eliminar una o más halocarbonos insaturados de una mezcla de halocarbonos comprendiendo uno o más halocarbonos insaturados y uno o más halocarbonos saturados, que comprende el contacto con la mezcla de halocarbono con una mezcla de oxidante químico sólido y un soporte sólido de base con la presencia de agua.

2. Un proceso según la reivindicación 1, en el que al menos un halocarbono saturado es un hidrofluorocarburo saturado, un hidroclorocarburo saturado, un hidroclorofluorocarburo saturado, un clorofluorocarbonos saturado, un perclorocarburo saturado o un perfluorocarburo saturado.

3. Un proceso según la reivindicación 1 o 2, en el que al menos un halocarbono saturado es hidrofluorocarburo saturado, o un hidroclorofluorocarburo saturado.

4. Un proceso según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, en el que al menos un halocarbono saturado tiene una longitud de la cadena de carbono de uno a cuatro.

5. Un proceso según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, en el que al menos un halocarbono insaturado es un hidrofluorocarburo insaturado, un hidroclorocarburo insaturado o un hidroclorofluorocarburo insaturado.

6. Un proceso según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, en el que al menos un halocarbono insaturado tiene una longitud de la cadena de carbono de dos o tres.

7. Un proceso según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, en el que al menos uno de los halocarbonos saturados es 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R-134a), pentafluoroetano (R-125), el 1,1,1-trifluoroetano (R-143 bis), difluorometano (R-32), 1,1,1,3,3-Pentafluoropropano (R-245fa) o 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluoropropano (R-227ea).

8. Un proceso según la reivindicación 7, donde al menos uno de los halocarbonos insaturados es 1,1,1,2-Tetrafluoroprop-2-Ene (A1234yf), 1,1,1-Trifluoroprop-2-Ene (A1243zf), cis y/o transnacionales 1-Cloro-1,2-Difluoroeteno (A1122a), 1-cloro-2-Fluoroeteno (A1131), 1-Cloro-2,2-Difluoroeteno (A1122), 1-Cloro-3,3,3-Trifluoropropeno (A1233zd), 1,2-dicloro-1,2-difluoroetano (A1112), 1,1-dicloro-2,2-difluoroetano (A1112a), chlorotrifluoroetano (A1113), hexafluoropropeno (A1216), 1,1,1,3,3-Pentafluoropropeno (A1225zc) o perfluoro-Buteno 2 (A1318).

9. Un proceso según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, en el que el oxidante químico sólido es un metal alcalino o permanganato de metales alcalinos.

10. Un proceso según la reivindicación 9, donde el oxidante químico sólido es el permanganato de potasio.

11. Un proceso según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, en el que el soporte sólido es cal sodada.

12. Un proceso según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, donde la proporción del soporte sólido a los oxidantes químicos sólidos es en razón hasta el límite de saturación de los oxidantes en el soporte.

13. Un proceso según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, que se lleva a cabo en la fase líquida o la de vapor.

14. Un proceso según la reivindicación 13, que se lleva a cabo en la fase líquida y tiempo de residencia es a partir de 5 a 500 minutos.

15. Un proceso según la reivindicación 13, que se lleva a cabo en la fase de vapor y el tiempo de residencia es de 1 a 500 segundos.

16. Un proceso según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, que se realiza a una temperatura de entre 0 y 100°C.

17. Un proceso según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, que se lleva a cabo en una presión subatmosférica, atmosférica o de superatmosférica.

18. Un proceso según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, donde la mezcla de un oxidante químico sólido y un soporte sólido se presta mediante la mezcla del oxidante químico sólido con el soporte sólido.

19. Un proceso según cualquiera de la reivindicación 1 a 17, en donde la mezcla de un oxidante químico sólido y un soporte sólido es proporcionada por impregnación de una solución de un oxidante químico en el soporte sólido y luego calentado la mezcla resultante hasta secarse.

20. El uso de una mezcla de un oxidante químico sólido y un sólido apoyo de base en un proceso para eliminar una o más halocarbonos insaturados de una mezcla de halocarbonos comprendiendo uno o más halocarbonos insaturados y uno o más halocarbonos saturados.

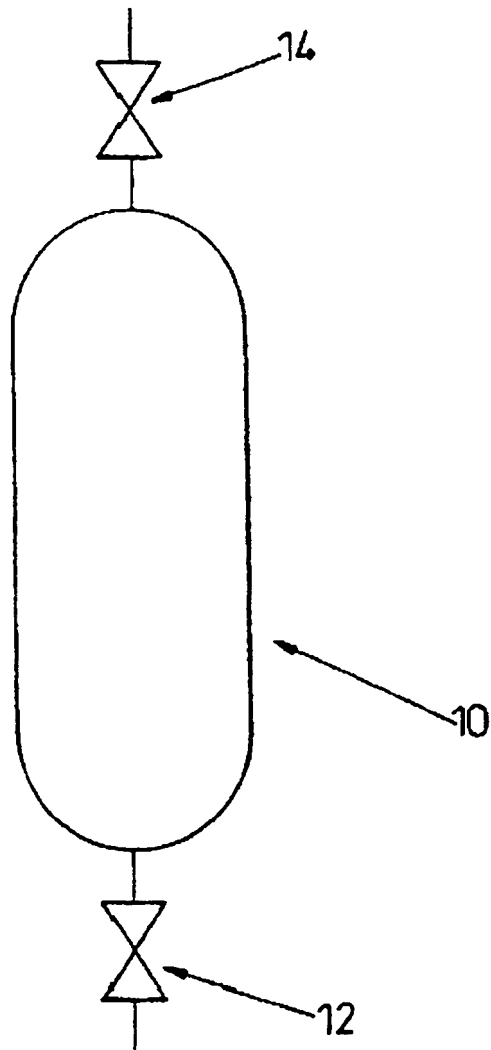


Fig. 1

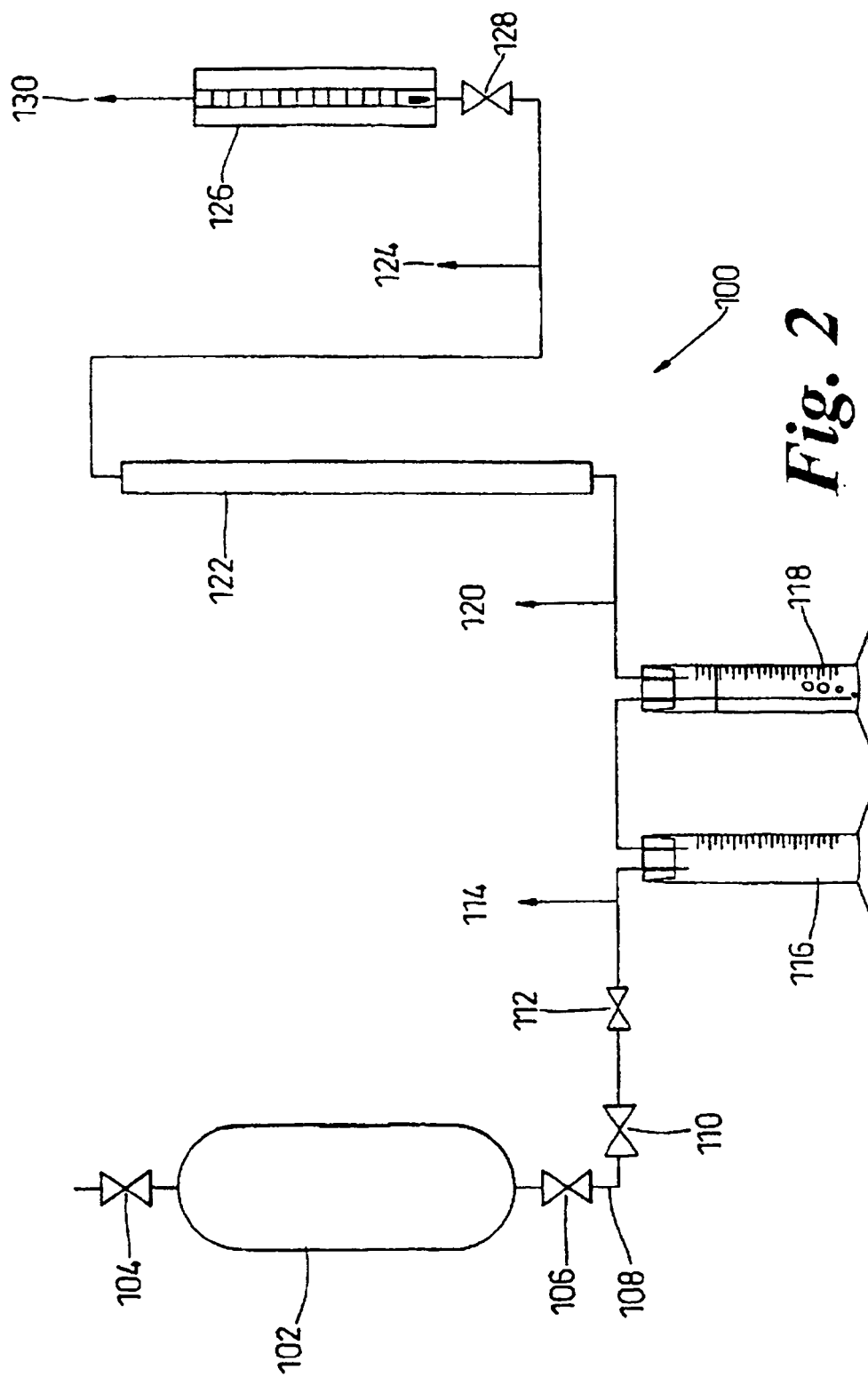


Fig. 2