

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 972 152**

51 Int. Cl.:

**C07C 17/38** (2006.01)  
**C07C 21/18** (2006.01)  
**C07B 63/00** (2006.01)  
**C07C 17/087** (2006.01)  
**C07C 17/25** (2006.01)  
**C07C 17/389** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.03.2014** **PCT/US2014/024467**  
87 Fecha y número de publicación internacional: **25.09.2014** **WO14150889**  
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.03.2014** **E 14767769 (4)**  
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.12.2023** **EP 2970058**

54 Título: **Método para eliminar impurezas de etileno halogenado de una mezcla de fluoroolefinas**

30 Prioridad:

**15.03.2013 US 201361792669 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**11.06.2024**

73 Titular/es:

**HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)**  
**115 Tabor Road**  
**Morris Plains, NJ 07950, US**

72 Inventor/es:

**WANG, HAIYOU y**  
**TUNG, HSUEH SUNG**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 972 152 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

Método para eliminar impurezas de etileno halogenado de una mezcla de fluoroolefinas

## Campo de la invención

Esta invención se refiere a métodos para eliminar impurezas incluidas en compuestos orgánicos fluorados, especialmente métodos para eliminar impurezas insaturadas incluidas en olefinas fluoradas, e incluso más particularmente a métodos para eliminar impurezas de etileno halogenado incluidas en 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO-1234yf), 1,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO-1234ze) y 1-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno (HFO-1233zd).

## Antecedentes

Ciertas hidrofluoroolefinas (HFO), tales como los tetrafluoropropenos (incluidos 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO-1234yf) y 1,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO-1234ze) se sabe ahora que son eficaces refrigerantes, medios de transferencia de calor, propulsores, agentes espumantes, agentes de soplado, dieléctricos gaseosos, portadores de esterilizantes, medios de polimerización, fluidos de eliminación de partículas, fluidos portadores, agentes abrasivos para pulir, agentes de secado por desplazamiento y fluidos de trabajo para ciclos de energía. Al contrario que la mayoría de los clorofluorocarbonos (CFC) e hidroclorofluorocarbonos (HCFC), la mayoría de los HFO no representan una amenaza para la capa de ozono. También se ha demostrado que el HFO-1234yf es un compuesto de bajo potencial de calentamiento global con baja toxicidad y, por lo tanto, puede cumplir con los requisitos cada vez más estrictos para los refrigerantes en equipos de aire acondicionado móviles. Por consiguiente, las composiciones que contienen estas hidrofluoroolefinas se encuentran entre los principales materiales que se están desarrollando para su uso en muchas de las aplicaciones antes mencionadas.

Un proceso de fabricación para preparar una de las fluoroolefinas, HFO-1234yf, se describe en el Documento de Patente en los EE.UU. de Número 8.058.486 y usa 1,1,2,3-tetracloropropeno (HCO-1230xa) como materia prima de partida. El proceso consiste en las siguientes tres etapas: 1)  $\text{HCO-1230xa} + \text{HF} \rightarrow \text{2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf)} + \text{HCl}$  en un reactor en fase vapor cargado con un catalizador sólido de hidrofluoración tal como cromia fluorada, 2)  $\text{HCFO-1233xf} + \text{HF} \rightarrow \text{2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropeno (HCFC-244bb)}$  en un reactor en fase líquida cargado con un catalizador líquido de hidrofluoración tal como  $\text{SbCl}_5$  fluorado, y 3)  $\text{HCFC-244bb} \rightarrow \text{HFO-1234yf}$  en un reactor en fase vapor.

Las otras fluoroolefinas identificadas anteriormente se preparan de manera similar a partir de diferentes materiales de partida. Cada una de ellas se prepara a partir de la deshidrocloración de un hidrofluorocarbono, por ejemplo un fluoroalcano. Más específicamente, el HFO-1234ze se forma a partir de la deshidrocloración del 1-cloro-3,3,3-trifluoropropano (244fa) en los isómeros Z y E. El HFO-1233zd se prepara a partir de la deshidrocloración del 1,1-dicloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno (243fa) tanto en el isómero Z como E.

Desafortunadamente, este proceso para producir fluoroolefina, por ejemplo, HFO-1234yf, puede conducir a la generación de subproductos tóxicos y/o de otro modo no deseables, que son difíciles de eliminar.

Por ejemplo, un método común para eliminar impurezas es mediante destilación. Sin embargo, este método de eliminación se hace difícil si el punto de ebullición de la impureza es cercano al de los productos de fluoroolefina finales o si las interacciones entre sustancias acercan entre sí compuestos de puntos ebullición diferentes (por ejemplo, azeótropos). Además, incluso después de la destilación, todavía es posible que queden pequeñas cantidades de impurezas no deseables.

Como resultado, existe la necesidad de identificar las impurezas generadas en el proceso de fabricación de fluoroolefinas, por ejemplo, HFO-1234yf, y de métodos para eliminar estas impurezas. La Publicación de los EE.UU. de Número 2012/293937 describe métodos para purificar hidrofluoroalquenos usando adsorbentes.

## Resumen de la presente invención

Los presentes inventores han descubierto inesperadamente que los productos finales HFO-1234yf, HFO-1234ze y HCFO-1233zd, que se obtuvieron después de la destilación de los productos en bruto HFO-1234yf, HFO-1234ze y HCFO-1233zd, respectivamente, todavía contenían impurezas de etileno halogenado. Por ejemplo, el HFO-1234yf obtenido después de la etapa de deshidrocloración contenía impurezas de etileno halogenado tales como HFO-1141 ( $\text{CH}_2=\text{CHF}$ ), HCFO-1140 ( $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ ), y HCFO-1131 ( $\text{CH}_2=\text{CFCl}$  y/o trans/cis- $\text{CHF}=\text{CHCl}$ ). Estas impurezas de etileno halogenado pueden estar presentes en la corriente de producto de fluoroolefina, por ejemplo, HFO-1234yf, HFO-1234ze y HCFO-1233zd, en una cantidad de hasta el 0,1% en peso, reduciendo así la concentración y pureza de las respectivas fluoroolefinas. Además, es bien sabido que el HCFO-1140 es un agente cancerígeno. Se desconoce la toxicidad de otros etilenos halogenados. Debido al menos a estas razones, no es deseable que estos etilenos halogenados estén presentes en el producto final HFO-1234yf. Además, la presencia de estos etilenos halogenados puede tener un impacto perjudicial en la eficiencia de la producción de fluoroolefinas, tales como HFO-1234yf, HFO-1234ze y HCFO-1233zd. Por lo tanto, existe una necesidad de medios mediante los cuales estas impurezas insaturadas se puedan eliminar o al menos reducir del producto HFO-1234yf.

La presente invención proporciona un método para eliminar impurezas de etileno halogenado incluidas en la fluoroolefina, por ejemplo, el producto HFO-1234yf. Estas impurezas de etileno halogenado son HCO-1140 ( $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ ) y  $\text{CH}_2=\text{CFCl}$ . Otras impurezas insaturadas, incluidas HFO-1243zf ( $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ ), y HCFO-1233xf ( $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ ) presentes en dichas fluoroolefinas también se pueden eliminar o al menos reducir junto con los etilenos halogenados.

En una realización, el método comprende poner en contacto la corriente de producto que comprende el producto de fluoroolefina y las impurezas de etileno halogenado con un agente de adsorción física de alta área superficial. Ejemplos no limitantes de tales agentes de adsorción incluyen sílice, carbonos activados, polímeros reticulados, s-PS (poliestireno sindiotáctico) amorfo y semicristalino, diversos tamices moleculares de zeolita (tales como 4A, 5A, 13X, ZSM-5, zeolita Beta, zeolita USY y similares) y combinaciones de los mismos.

En otra realización, el método comprende poner en contacto la corriente de producto que comprende el producto de fluoroolefina y dichas impurezas de etileno halogenado con un catalizador de quimisorción, que es un óxido de metal trivalente, u oxihaluro, o haluro, o una combinación de los mismos. En una realización, los metales son cromo, hierro y aluminio. Ejemplos no limitantes de tales catalizadores de quimisorción incluyen óxido de cromo en masa o soportado, oxiclورو de cromo, oxifluoruro de cromo, cloruro de cromo, fluoruro de cromo, óxido de aluminio, oxiclورو de aluminio, oxifluoruro de aluminio, cloruro de aluminio, fluoruro de aluminio, óxido de hierro (III), oxiclورو de hierro (III), oxifluoruro de hierro (III), cloruro férrico, fluoruro férrico y diversas combinaciones de estos. Los soportes útiles incluyen, entre otros, sílice, alúmina y carbono activado. Para el catalizador de óxido metálico (óxido de cromo, óxido de aluminio, óxido de hierro (III) o cualquier combinación de estos), se realiza un pretratamiento de halogenación usando HCl o HF.

### Descripción detallada del invento

Tal como se usan en la presente invención, los términos "comprende", "que comprende", "incluye", "que incluye", "tiene", "que tiene" o cualquier otra variación de los mismos, pretenden cubrir una inclusión no exclusiva. Por ejemplo, un proceso, método, artículo o aparato que comprende una lista de elementos no se limita necesariamente solo a esos elementos, sino que puede incluir otros elementos que no están expresamente enumerados o que no son inherentes a dicho proceso, método, artículo o aparato. Además, a menos que se indique expresamente lo contrario, "o" se refiere a un o inclusivo y no a un o exclusivo. Por ejemplo, una condición A o B se satisface mediante cualquiera de los siguientes: A es verdadera (o está presente) y B es falsa (o no está presente), A es falsa (o no está presente) y B es verdadera (o está presente), y tanto A como B son verdaderos (o están presentes).

Además, se emplea el uso de "un" o "una" para describir los elementos y componentes descritos en la presente invención. Esto se hace simplemente por conveniencia y para dar una idea general del alcance de la invención. Se debe leer que esta descripción incluye uno o al menos uno, y el singular también incluye el plural a menos que sea obvio que se entiende lo contrario.

A menos que se defina lo contrario, todos los términos técnicos y científicos usados en la presente invención tienen el mismo significado que entiende comúnmente un experto en la técnica a la que pertenece esta invención. En caso de conflicto, prevalecerá la presente especificación, incluidas las definiciones. Aunque se pueden usar métodos y materiales similares o equivalentes a los descritos en la presente invención en la práctica o prueba de realizaciones de la presente invención, a continuación, se describen métodos y materiales adecuados. Además, los materiales, métodos y ejemplos son únicamente ilustrativos y no pretenden ser limitantes.

Cuando una cantidad, concentración u otro valor o parámetro se proporciona como un intervalo, intervalo preferido o una lista de valores preferibles superiores y/o valores preferibles inferiores, esto se debe entender como una divulgación específica de todos los intervalos formados a partir de cualquier par de cualquier límite de intervalo superior o valor preferido y cualquier límite de intervalo inferior o valor preferido, independientemente de si los intervalos se describen por separado. Cuando en la presente invención se menciona un intervalo de valores numéricos, a menos que se indique lo contrario, se pretende que el intervalo incluya sus puntos finales y todos los números enteros y fracciones dentro del intervalo.

El término "fluoroolefina", tal como se usa en la presente invención, significa una molécula que contiene hidrógeno, carbono, opcionalmente cloro, flúor y un doble enlace carbono-carbono.

El término "hidrofluoroolefina", como se usa en la presente invención, significa una molécula que contiene hidrógeno, carbono, flúor y un doble enlace carbono-carbono.

El término fluoroalcano, como se usa en la presente invención, se refiere a un alcano con dos o más átomos de carbono que contienen hidrógeno, carbono, flúor, cloro, por lo que un átomo de cloro y un átomo de hidrógeno están sustituidos en dos átomos de carbono adyacentes.

Tal como se usa en la presente invención, el término "etileno halogenado" se refiere a una molécula de etileno en donde uno o ambos átomos de carbono están sustituidos por un halógeno, tal como flúor o cloro. Para los fines de esta invención, estos etilenos halogenados son impurezas que se forman en el proceso de preparación de los productos HFO-1234yf, HFO-1234ze y HFO-1233zd, especialmente durante la etapa de deshidrocloración. Los

compuestos de impureza de etileno son HCO-1140 ( $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ ) y  $\text{CH}_2=\text{CFCl}$ .

El término "adsorbente" se refiere a un material que tiene la capacidad de extraer una sustancia de un gas, líquido o sólido haciendo que la sustancia se adhiera al material sin cambiar las propiedades del mismo. En la presente invención, el adsorbente es un material que puede eliminar etilenos halogenados de una corriente gaseosa o líquida compuesta por los etilenos halogenados y el producto HFO-1234yf, por lo que el adsorbente tiene funcionalidad para facilitar su combinación preferencial con las moléculas de etileno halogenado y/o una abertura de poro suficientemente grande para permitir que las moléculas de etileno halogenado entren en su interior excluyendo las fluoroolefinas, tales como las moléculas de HFO-1234yf, HFO-1234ze y HCFO-1233zd. Ejemplos de adsorbentes incluyen carbonos activados, zeolitas, sílice, poliestireno sindiotáctico amorfo y semicristalino, polímeros reticulados y similares.

- 5 HFO-1234ze puede existir como uno de sus dos isómeros configuracionales, *E* o *Z*. HFO-1234ze, como se usa en la presente invención, se refiere a los isómeros *E*-HFO-1234ze o *Z*-HFO-1234ze, así como cualquier combinación o mezcla de dichos isómeros.

- 10 HCFO-1233zd también puede existir como uno de sus dos isómeros configuracionales, *E* o *Z*. HCFO-1233zd como se usa en la presente invención se refiere a los isómeros, *E*-HCFO-1233zd o *Z*-HCFO-1233zd, así como cualquier combinación o mezcla de dichos isómeros.

El término "deshidrocloración", "que deshidroclora" o "deshidroclorado", como se usa en la presente invención, significa un proceso durante el cual se eliminan el hidrógeno y el cloro de carbonos adyacentes en una molécula.

El término "una temperatura elevada", como se usa en la presente invención, significa una temperatura superior a la temperatura ambiente.

- 20 La presente invención se refiere a un proceso para eliminar al menos una impureza de etileno halogenado de fluoroolefinas, especialmente de aquellas fluoroolefinas generadas a partir de la deshidrocloración de un fluoroalcano. Aunque se ilustra con respecto a unas pocas fluoroolefinas, el proceso descrito en la presente invención es aplicable para la eliminación de al menos una impureza de etileno halogenado de una fluoroolefina, especialmente como resultado de la deshidrocloración. Por ejemplo, una realización de la presente invención está dirigida a un proceso para purificar el producto HFO-1234yf que se prepara mediante el proceso descrito en la presente invención reduciendo la cantidad de etilenos halogenados que pueden estar presentes en el mismo. Estas impurezas surgen de la preparación del HFO-1234yf, tal como por ejemplo de la deshidrocloración del HCFC-244bb. El uso de los adsorbentes y catalizadores de quimisorción se ilustra con respecto a la preparación del HFO-1234yf, pero la presente solicitud no es tan limitada.

- 30 Un proceso para preparar HFO-1234yf se describe en el Documento de Patente de los EE.UU. de Número 8.084.653. Como se describió anteriormente, la preparación de HFO-1234yf generalmente incluye al menos tres etapas de reacción, como sigue:

(i)  $(\text{CX}_2=\text{CCl}-\text{CH}_2\text{X} \text{ o } \text{CX}_3-\text{CCl}=\text{CH}_2 \text{ o } \text{CX}_3-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{X}) + \text{HF} \rightarrow 2\text{-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf)} + \text{HCl}$  en un reactor en fase vapor cargado con un catalizador sólido;

- 35 (ii)  $2\text{-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf)} + \text{HF} \rightarrow 2\text{-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb)}$  en un reactor en fase líquida cargado con un catalizador líquido de hidrofluoración; y

(iii)  $2\text{-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb)} \rightarrow 2,3,3,3\text{-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf)}$  en un reactor en fase vapor,

en donde X se selecciona independientemente entre F, Cl, Br e I, siempre que al menos un X no sea flúor.

- 40 En general, el material de partida de la primera etapa de reacción puede estar representado por uno o más compuestos clorados según las Fórmulas I, II y/o III:



- 45 en donde X se selecciona independientemente entre F, Cl, Br e I, siempre que al menos un X no sea flúor. En determinadas realizaciones, estos compuestos contienen al menos un cloro, la mayoría de X es cloro o todo X es cloro.

En la primera etapa, dichos materiales de partida (que, en ciertas realizaciones incluyen 1,1,2,3-tetracloropropeno (HCO-1230xa) y/o 1,1,1,2,3-pentacloropropeno (HCC-240db) se hacen reaccionar con HF anhidro en un primer reactor en fase vapor (reactor de fluoración) para producir una mezcla de al menos HCFO-1233xf (2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno) y HCl. La reacción se puede llevar a cabo a una temperatura de aproximadamente 200-400°C y una presión de aproximadamente 100-1480 kPa (0-200 psig). La corriente efluente que sale del reactor en fase vapor puede comprender opcionalmente componentes adicionales, tales como HF sin reaccionar, intermedios pesados,

HCFC-244bb, HFC-245cb (1,1,1,2,2-pentafluoropropano), o similares.

Esta reacción se puede realizar en cualquier reactor adecuado para una reacción de fluoración en fase vapor. El reactor se puede construir a partir de materiales que sean resistentes a los efectos corrosivos del fluoruro de hidrógeno y de los catalizadores tales como Hastalloy, Inconel, Monel. En el caso de un proceso en fase vapor, el reactor se llena con un catalizador de fluoración en fase vapor. En este proceso se puede usar cualquier catalizador de fluoración conocido en la técnica. Catalizadores adecuados incluyen, entre otros, óxidos, hidróxidos, haluros, oxihaluros de cromo, aluminio, cobalto, manganeso, níquel y hierro, sales inorgánicas de los mismos y sus mezclas, cualquiera de los cuales puede estar opcionalmente halogenado. Las combinaciones de catalizadores adecuados para la presente invención incluyen no exclusivamente  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeCl}_3/\text{C}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{carbono}$ ,  $\text{CoCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoCl}_2/\text{AlF}_3$ ,  $\text{NiCl}_2/\text{AlF}_3$  y mezclas de los mismos. Los catalizadores de óxido de cromo/óxido de aluminio se describen en el Documento de Patente de los EE.UU. de Número 5.155.082. Se prefieren los óxidos de cromo (III), tales como el óxido de cromo cristalino o el óxido de cromo amorfo, siendo el óxido de cromo amorfo el más preferido. El óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) es un material disponible comercialmente que se puede comprar en una variedad de tamaños de partículas. Se prefieren catalizadores de fluoración con una pureza de al menos el 98 %. El catalizador de fluoración está presente en exceso, pero en al menos una cantidad suficiente para catalizar la reacción.

Esta primera etapa de reacción no se limita necesariamente a una reacción en fase vapor, como se describe anteriormente, sino que también se puede realizar usando una reacción en fase líquida o una combinación de fases líquida y vapor, tal como la que se describe en la Publicación de la Solicitud de Documento de Patente de los EE.UU. de Número 20070197842. También se contempla que la reacción se pueda llevar a cabo por lotes, de forma continua o mediante una combinación de ambas. Para realizaciones en las que la reacción comprende una reacción en fase líquida, la reacción puede ser catalítica o no catalítica. Se pueden emplear catalizadores ácidos de Lewis, tales como catalizadores de haluros metálicos, incluidos haluros de antimonio, haluros de estaño, haluros de talio, haluros de hierro y combinaciones de dos o más de estos. En determinadas realizaciones, se emplean cloruros y fluoruros metálicos, incluidos, entre otros,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{SbF}_5$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$  y combinaciones de dos o más de estos.

El efluente del reactor se puede procesar opcionalmente para lograr los grados deseados de separación y/u someterlo a otro procesamiento. A modo de ejemplo no limitante, el efluente de producto puede contener una o más impurezas, tales como HCl, reactivos no convertidos y/u otros subproductos. Estos productos se pueden eliminar usando métodos estándar conocidos o discutidos de otro modo en la presente invención. El HCl, por ejemplo, se puede recuperar mediante destilación convencional o usando agua o depuradores cáusticos, y los reactivos de partida que no han reaccionado se pueden aislar y reciclar.

En la segunda etapa del proceso para formar 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, el HCFO-1233xf se convierte en HCFC-244bb. En una realización, esta etapa se puede realizar en fase líquida en un reactor de fase líquida, que puede estar revestido de TFE (por sus siglas en inglés) o PFA (por sus siglas en inglés). Un proceso de este tipo se puede realizar en un intervalo de temperaturas de aproximadamente 70-120°C y a aproximadamente 450-930 kPa (50-120 psig).

En la invención se puede usar cualquier catalizador de fluoración en fase líquida. Una lista no exhaustiva incluye ácidos de Lewis, haluros de metales de transición, óxidos de metales de transición, haluros de metales del Grupo IVb, haluros de metales del Grupo Vb o combinaciones de los mismos. Ejemplos no exclusivos de catalizadores de fluoración en fase líquida son haluro de antimonio, haluro de estaño, haluro de tantalio, haluro de titanio, haluro de niobio, haluro de molibdeno, haluro de hierro, haluro de cromo fluorado, óxido de cromo fluorado o combinaciones de los mismos. Ejemplos específicos no exclusivos de catalizadores de fluoración en fase líquida son  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{SbF}_5$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TaCl}_5$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{NbCl}_5$ ,  $\text{MoCl}_6$ ,  $\text{FeCl}_3$ , una especie fluorada de  $\text{SbCl}_5$ , una especie fluorada de  $\text{SbCl}_3$ , una especie fluorada de  $\text{SnCl}_4$ , una especie fluorada de  $\text{TaCl}_5$ , una especie fluorada de  $\text{TiCl}_4$ , una especie fluorada de  $\text{NbCl}_5$ , una especie fluorada de  $\text{MoCl}_6$ , una especie fluorada de  $\text{FeCl}_3$ , o combinaciones de los mismos. El más preferido es el pentacloruro de antimonio.

Estos catalizadores se pueden regenerar fácilmente por cualquier medio conocido en la técnica si se desactivan. Un método adecuado para regenerar el catalizador implica hacer pasar una corriente de cloro a través del catalizador. Por ejemplo, se pueden añadir de aproximadamente 0,9 a aproximadamente 90 g por hora (de aproximadamente 0,002 a aproximadamente 0,2 libras por hora) de cloro a la reacción en fase líquida por cada 453,6 g (libra) de catalizador de fluoración en fase líquida. Esto se puede hacer, por ejemplo, durante aproximadamente 1 a aproximadamente 2 horas o de forma continua a una temperatura de aproximadamente 65°C a aproximadamente 100°C.

Esta segunda etapa de reacción no se limita necesariamente a una reacción en fase líquida y también se puede realizar usando una reacción en fase vapor o una combinación de fases líquida y vapor, tal como la descrita en la Publicación de la Solicitud de Documento de Patente de los EE.UU. de Número 20070197842. Para este fin, la corriente de alimentación que contiene HCFO-1233xf se precalienta a una temperatura de desde aproximadamente 50°C a aproximadamente 400°C, y se pone en contacto con un catalizador y un agente de fluoración. Los catalizadores pueden incluir agentes en fase vapor estándar usados para dicha reacción y los agentes de fluoración pueden incluir los generalmente conocidos en la técnica, tales como, entre otros, fluoruro de hidrógeno.

En la tercera etapa de la producción del HFO-1234yf, se alimenta el HCFC-244bb a un segundo reactor en fase vapor (reactor de deshidrocloración) para deshidroclorarlo y obtener el producto deseado 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-

1234yf). Esta reacción puede ser no catalítica o puede contener un catalizador que puede deshidroclorar catalíticamente el HCFC-244bb para producir HFO-1234yf. En una realización, el recipiente contiene catalizador, por ejemplo, un lecho de catalizador fijo o fluido, empaquetado con un catalizador de deshidrohalogenación adecuado, con medios adecuados para calentar la mezcla de reacción hasta aproximadamente la temperatura de reacción deseada.

5 Los catalizadores, si están presentes, para la reacción de deshidrocloración pueden ser haluros metálicos, óxidos metálicos halogenados, metales neutros (o en estado de oxidación cero) o aleaciones metálicas, o carbono activado en forma a granel o soportada. Catalizadores de haluro u óxido metálicos pueden incluir, entre otros, haluros y óxidos de metales mono, bi y trivalentes y sus mezclas/combinaciones, y más preferiblemente haluros metálicos mono y bivalentes y sus mezclas/combinaciones. Metales componentes incluyen, entre otros,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{Cs}^+$ . Componentes halógenos incluyen, entre otros,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  y  $\text{I}^-$ . Ejemplos de haluro metálico monovalente o bivalente útiles incluyen, entre otros,  $\text{LiF}$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{KF}$ ,  $\text{CsF}$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  y  $\text{CsCl}$ . Los tratamientos de halogenación pueden incluir cualquiera de los conocidos en la técnica anterior, particularmente aquellos que emplean  $\text{HF}$ ,  $\text{F}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{HI}$  y  $\text{I}_2$  como fuente de halogenación.

15 Cuando son neutros, es decir, de valencia cero, se usan metales, aleaciones metálicas y sus mezclas. Metales útiles incluyen, entre otros,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Rh}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Mn}$  y combinaciones de los anteriores como aleaciones o mezclas. El catalizador puede estar soportado o no soportado. Ejemplos útiles de aleaciones metálicas incluyen, entre otros, SS 316, Monel 400, Incoloy 825, Alloy 20, Hastelloy, Inconel 600 e Inconel 625. Los catalizadores que se pueden usar en esta etapa incluyen carbono activado, acero inoxidable (por ejemplo, SS 316), aleaciones austeníticas a base de níquel (por ejemplo, Inconel 625), níquel y, en determinadas realizaciones,  $\text{CsCl/MgO}$  fluorado al 10%.

20 Si bien se contempla que se puede usar una amplia variedad de temperaturas de reacción, dependiendo de factores relevantes tales como el catalizador que se usa y el producto de reacción más deseado, la temperatura de reacción para la etapa de deshidrohalogenación varía de aproximadamente 200°C a aproximadamente 800°C. En una realización, la reacción varía de aproximadamente 300 °C a aproximadamente 800 °C, pero, en otra realización, se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 300 °C a aproximadamente 500 °C, por ejemplo, de aproximadamente 400 °C, a aproximadamente 500°C.

25 En general, también se contempla que se pueda usar una amplia variedad de presiones de reacción, dependiendo nuevamente de factores relevantes tales como el catalizador específico que se usa y el producto de reacción más deseado. La presión de reacción puede ser, por ejemplo, superatmosférica, atmosférica o al vacío, y en ciertas realizaciones, varía de aproximadamente 7 a aproximadamente 1380 kPa (de aproximadamente 1 a aproximadamente 200 psia), por ejemplo, de aproximadamente 7 a aproximadamente 830 kPa (aproximadamente 1 a aproximadamente 120 psia).

En ciertas realizaciones, se puede usar un gas diluyente inerte, tal como nitrógeno, en combinación con la otra u otras alimentaciones del reactor. Cuando se usa dicho diluyente, el HCFC-244bb comprende de aproximadamente el 50 % hasta más del 99 % en peso basado en el peso combinado de diluyente y HCFC-244bb.

35 Cabe señalar que el efluente procedentes del reactor de deshidrocloración en la reacción mencionada anteriormente se puede procesar para lograr los grados deseados de separación y/o someterlo a otro procesamiento. Además del HFO-1234yf producido, el efluente generalmente contiene  $\text{HCl}$ , HCFC-244bb sin convertir y HCFO-1233xf (que proviene principalmente de la etapa anterior de hidrofluoración del HCFO-1233xf). Opcionalmente, después se recupera el  $\text{HCl}$  procedente del resultado de la reacción de deshidrocloración. La recuperación del  $\text{HCl}$  se realiza mediante destilación convencional donde se elimina del destilado. Alternativamente, el  $\text{HCl}$  se puede recuperar o eliminar usando agua o depuradores cáusticos. Cuando se usa un extractor de agua, el  $\text{HCl}$  se elimina como una disolución acuosa. Cuando se usa una disolución cáustica, el  $\text{HCl}$  se elimina del sistema como una sal de cloruro en una disolución acuosa. Después de la recuperación o eliminación del  $\text{HCl}$ , la corriente orgánica se puede enviar a una columna de destilación para su separación. El HFO-1234yf, recogido de la cabeza de la columna, se puede enviar a otra columna para su purificación adicional, mientras que una fracción de la mezcla de HCFO-1233xf y HCFC-244bb, acumulada en el hervidor, se puede enviar de regreso al reactor de deshidrocloración para el reciclado del HCFC-244bb, y el resto al reactor de hidrofluoración de HCFO-1233xf para el reciclado del HCFO-1233xf. El efluente del reactor se puede alimentar a un depurador cáustico o a una columna de destilación para eliminar el subproducto de  $\text{HCl}$  para producir un producto orgánico libre de ácido que, opcionalmente, se puede someter a una purificación adicional usando una o cualquier combinación de las técnicas de purificación que se conocen en la técnica.

55 En la deshidrocloración del HCFC-244bb en fase vapor, la alimentación de HCFC-244bb, que se puede formar a partir de la hidrofluoración del HCFO-1233xf como se describe en el Documento de Patente de los EE.UU. de Número US 20090240090, se alimenta continuamente a un vaporizador y la alimentación vaporizada a un reactor. Debido a la conversión incompleta del HCFO-1233xf y a su punto de ebullición cercano al del HCFC-244bb, así como a la formación de un azeótropo o a una composición similar a un azeótropo de HCFC-244bb y HCFO-1233xf bajo ciertas condiciones, la separación de estos dos compuestos es difícil. Por esta razón, la alimentación del HCFC-244bb generalmente contiene cierta cantidad de HCFO-1233xf. La reacción de deshidrocloración se puede llevar a cabo en condiciones para lograr una conversión del HCFC-244bb de aproximadamente el 5 % o más, aproximadamente el 20 % o más, o aproximadamente el 30 % o más.

Sorprendentemente, los inventores han encontrado la presencia de impurezas de etileno halogenado en el HFO-1234yf producido mediante la deshidrocloración del HCFC-244bb. Ejemplos no limitantes de etilenos halogenados comprenden HFO-1141 ( $\text{CH}_2=\text{CHF}$ ), HCO-1140 ( $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ ), y HCFO-1131 ( $\text{CH}_2=\text{CFCl}$  y/o trans/cis- $\text{CHF}=\text{CHCl}$ ), y similares. Es bien sabido que el HCO-1140 es un agente cancerígeno. Se desconoce la toxicidad de otros etilenos halogenados. Además, la presencia de estos etilenos halogenados puede tener un impacto perjudicial en la eficiencia de la producción de HFO-1234yf. Debido al menos a estas razones, no es deseable que estos etilenos halogenados estén presentes en el producto final HFO-1234yf. La presente invención proporciona métodos para eliminar HCO-1140 y  $\text{CH}_2=\text{CFCl}$  del producto HFO-1234yf.

Además, los inventores han encontrado sorprendentemente la presencia de impurezas de etileno halogenado procedentes de las fluoroolefinas formadas a partir de la deshidrocloración de otros fluoroalcanos. El presente proceso también reduce la cantidad de HCO-1140 y  $\text{CH}_2=\text{CFCl}$  y/o elimina sustancialmente al menos uno de HCO-1140 y  $\text{CH}_2=\text{CFCl}$  de las fluoroolefinas. Otras impurezas insaturadas tales como  $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ , HFO-1243zf ( $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ ), HFO-1234ze (trans/cis- $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ ), y HCFO-1233xf ( $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ ) presentes en el HFO-1234yf también se pueden eliminar o al menos reducir junto con las impurezas de etileno halogenado mediante el proceso descrito en la presente invención.

La corriente de producto contiene la fluoroolefina, por ejemplo, HFO-1234yf, con las impurezas, incluidos los etilenos halogenados. En algunas realizaciones de esta invención, la cantidad de fluoroolefina, por ejemplo, HFO-1234yf, presente en la mezcla es al menos el 50 % en peso basado en el peso total de la mezcla. En algunas realizaciones de esta invención, la cantidad de fluoroolefina, por ejemplo, HFO-1234yf, en la mezcla es al menos el 70 % en peso basado en el peso total de la mezcla. En algunas realizaciones de esta invención, la cantidad de fluoroolefina, por ejemplo, HFO-1234f, en la mezcla es al menos el 90 % en peso basado en el peso total de la mezcla.

En una realización, el método comprende poner en contacto la corriente de producto que comprende la fluoroolefina producto, por ejemplo, HFO-1234yf, y dichas impurezas de etileno halogenado con un adsorbente de área superficial suficientemente alta para eliminar HCO-1140 y/o  $\text{CH}_2=\text{CFCl}$ .

Ejemplos no limitantes de tales agentes de adsorción incluyen carbonos activados, polímeros reticulados, s-PS (poliestireno sindiotáctico) amorfo y semicristalino, sílice, tamices moleculares de zeolita (tales como 4A, 5A, AW-500, ZSM-5, 13X, zeolita beta, zeolita USY y similares), y combinaciones de los mismos. Un tipo de adsorbentes es el carbono activado. Se pueden usar varios tipos de carbonos activados, tales como carbono activado en polvo, carbono activado granular y carbono activado extruido. La eficiencia de adsorción y la capacidad de adsorción del carbono activado dependen del tamaño de partícula del carbono activado en un sistema de flujo dinámico. En una realización, el carbono activado tiene un intervalo de tamaño de partícula promedio de aproximadamente 0,005 milímetros a aproximadamente 10 milímetros. En otra realización, el carbono activado tiene un intervalo de tamaño de partícula promedio de aproximadamente 0,04 milímetros a aproximadamente 5 milímetros. En otra realización, el carbono activado tiene un intervalo de tamaño de partícula promedio de aproximadamente 0,1 milímetros a aproximadamente 2 milímetros. La capacidad de adsorción de un carbono activado determinado también se puede mejorar eliminando el contenido de cenizas del carbono. Esto se puede hacer mediante una técnica estándar como el lavado con ácido.

El término "carbono activado" incluye cualquier carbono con un área superficial relativamente alta tal como de aproximadamente 50 a aproximadamente 3000  $\text{m}^2/\text{g}$  o de aproximadamente 100 a aproximadamente 2000  $\text{m}^2/\text{g}$  (por ejemplo, de aproximadamente 200 a aproximadamente 1500  $\text{m}^2/\text{g}$  o de aproximadamente 300 a aproximadamente 1000  $\text{m}^2/\text{g}$ ). El carbono activado se puede derivar de cualquier material carbonoso, tal como carbono (por ejemplo, carbono vegetal), cáscaras de nueces (por ejemplo, coco) y madera. Se puede usar cualquier forma de carbono activado, tal como carbono activado en polvo, granulado, extruido y en forma de pélet.

Como se usa en la presente invención, el término "carbono activado" incluye carbono activado que ha sido modificado (por ejemplo, impregnado) por aditivos que modifican la funcionalidad del carbono activado y facilitan su combinación con los compuestos que se desea eliminar. Ejemplos de aditivos adecuados incluyen metales o compuestos metálicos y bases.

Metales típicos incluyen metales de transición, alcalinos o alcalinotérreos, o sus sales. 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 sales de metales alcalinos (por ejemplo, Na o K) son actualmente un grupo preferido de aditivos para el carbono activado, tales como sales de haluro, hidróxido o carbonato de sales de metales alcalinos. Las sales de hidróxido o carbonato de metales alcalinos son bases. Se pueden usar cualesquiera otras bases adecuadas, incluidas amidas (por ejemplo, amida sódica).

El carbono activado impregnado se puede preparar por cualquier medio conocido en la técnica, por ejemplo, sumergiendo el carbono en una disolución de la sal o sales deseadas y evaporando el disolvente.

Ejemplos de carbonos activados disponibles comercialmente adecuados incluyen los disponibles en Chemviron Carbon, tales como Carbon 207C, Carbon ST1X, Carbon 209M y Carbon 207EA y Carbon ST1X. Sin embargo, se puede usar cualquier carbono activado con la invención, siempre que se trate y use como se describe en la presente invención.

Un carbono activado con un intervalo de tamaño de partícula de 0,595 milímetros x 1,68 milímetros (malla 12 x 30) está disponible en Calgon Corporation como carbono Calgon PCB (a base de coco de Pittsburgh). Otro carbono

activado con un intervalo de tamaño de partícula de 0,105 milímetros x 0,595 milímetros (malla 30 x 140) está disponible en Calgon Corporation como carbono Calgon PCB (a base de coco de Pittsburgh). Otro carbono activado con un intervalo de tamaño de partícula de 0,42 milímetros x 1,68 milímetros (malla 12 x 40) está disponible en Calgon Corporation como carbono Calgon CAL (a base de carbono bituminoso).

5 Otro tipo de adsorbentes son los polímeros reticulados, que contienen cadenas laterales cortas (enlaces reticulados) que conectan las diferentes cadenas del polímero en una "red". Un enlace reticulado es un enlace que une una cadena de polímero con otra. Los polímeros reticulados suelen ser insolubles (no se disuelven) en disolventes porque las cadenas poliméricas están unidas por fuertes enlaces covalentes. Otros polímeros suelen ser solubles (se disuelven) en uno o más disolventes porque es posible separar las cadenas poliméricas que no están unidas covalentemente.

10 La reticulación se puede lograr mediante una reacción inducida por calor entre los polímeros y un agente de reticulación. Los polímeros también se pueden reticular mediante irradiación de electrones. Ejemplos no limitantes de polímeros que se pueden reticular incluyen polietileno, polipropileno, poliestireno, etc. Se prepararon materiales de área superficial muy alta basados en la reticulación de poliestireno clorometilado hinchado mediante la reacción de alquilación de Friedel-Crafts (J. Cromatogr. A, 2002, 965, 65-73). Se preparó un adsorbente de polímero poroso con una superficie específica  $N_2/BET$  de 1466 m<sup>2</sup>/g a partir de perlas de poliestireno precursor reticulado con un 2 % de divinilbenceno (Chem. Comm., 2006, 2670-72). Dichos polímeros se pueden usar en el presente proceso.

15 Otro tipo de adsorbentes es el s-PS o poliestireno sindiotáctico. El s-PS es un polímero que forma fases cocrystalinas (tanto clatrato como intercalado) con varias moléculas huésped. Mediante procedimientos adecuados de extracción con disolventes, las moléculas huésped se pueden eliminar fácilmente, lo que da como resultado la forma  $\delta$  nanoporosa con una cavidad permanente (J. Chem. Mater., 2001, 13, 1506). La fase cristalina  $\delta$ -nanoporosa del s-PS presenta alta solubilidad en etileno y baja difusividad de etileno (J. Mater. Chem., 2008, 18, 1046-1050), lo que hace que sea adecuado para la eliminación de etileno y similares. El s-PS está disponible en Dow Chemical con la marca comercial Questa.

20 La sílice es otro tipo de adsorbente que se puede usar para purificar HFO-1234yf y eliminar etilenos halogenados. La sílice está presente en forma de gel, que está disponible comercialmente.

25 Los tamices moleculares de aluminosilicato (zeolitas) son otro grupo de adsorbentes que se pueden usar en la presente invención. Normalmente, las zeolitas tienen poros con aberturas que son suficientemente grandes para permitir que los compuestos no deseados entren en el interior de la zeolita, con lo que se retienen los compuestos no deseados, haciendo al mismo tiempo que el compuesto deseado no entre en el interior de la zeolita. Las zeolitas usadas son aquellas zeolitas con poros que tienen aberturas que tienen un tamaño en su dimensión mayor en los intervalos indicados anteriormente. Ejemplos de zeolita que se pueden usar incluyen 4A, 5A, AW-500, ZSM-5, 13X, zeolita beta, zeolita USY y similares.

30 Por apertura de poro en este contexto, se hace referencia a la boca del poro por la cual el compuesto no deseado ingresa al cuerpo del poro, donde puede ser retenido. Las aberturas de los poros pueden tener forma elíptica, esencialmente circular o incluso forma irregular, pero generalmente tendrán una forma elíptica o esencialmente circular. Cuando las aberturas de los poros son esencialmente circulares, deberían tener un diámetro en el intervalo de aproximadamente 3 a aproximadamente 10 Å a lo largo de su dimensión más pequeña. Todavía pueden ser eficaces para adsorber compuestos siempre que el tamaño de las aberturas a lo largo de su dimensión más grande esté en el intervalo de aproximadamente 4 a aproximadamente 8 Å. Cuando el adsorbente tiene poros con aberturas de forma elíptica, que están por debajo de 6 Å en su dimensión más pequeña, todavía puede ser eficaz para adsorber compuestos siempre que el tamaño de las aberturas en su dimensión más grande esté en el intervalo de aproximadamente 4 a aproximadamente 8 Å.

35 En el proceso descrito en la presente invención, la fluoroolefina, por ejemplo, HFO-1234yf, está mezclada con al menos uno de HCO-1140 y CH<sub>2</sub>=CFCl y se pone en contacto con un adsorbente o catalizador de quimisorción, como se define aquí.

40 En una realización, la fluoroolefina, por ejemplo, HFO-1234yf, en mezcla con al menos uno de HCO-1140 y CH<sub>2</sub>=CFCl se pone en contacto con un adsorbente. La etapa de contacto en esta invención se puede llevar a cabo usando prácticas de ingeniería química bien conocidas para depurar compuestos orgánicos, que incluyen operaciones continuas, semicontinuas o discontinuas. En algunas realizaciones de esta invención, la etapa de contacto se puede llevar a cabo haciendo pasar una corriente de mezcla gaseosa o líquida de la fluoroolefina, por ejemplo, HFO-1234yf, y HCO-1140 y/o CH<sub>2</sub>=CFCl a través de un lecho fijo compuesto por el adsorbente, como se define en la presente invención, en un recipiente. La agitación y el movimiento del lecho se pueden llevar a cabo mediante el uso de métodos conocidos. En algunas realizaciones, la fluoroolefina, por ejemplo, HFO-1234yf, formada a partir del proceso anterior que contiene HCO-1140 y/o CH<sub>2</sub>=CFCl se mezcla con el lecho de adsorbente descrito anteriormente en un recipiente equipado con un agitador.

45 En algunas realizaciones de la invención, la temperatura durante la etapa de contacto es de aproximadamente -20 °C a aproximadamente 200 °C, mientras que, en otras realizaciones, la temperatura durante la etapa de contacto es de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 100 °C. En algunas realizaciones, la temperatura durante la etapa de



contacto es de aproximadamente 10 °C a aproximadamente 60 °C, mientras que, en algunas realizaciones de esta invención, la temperatura durante la etapa de contacto es aproximadamente la temperatura ambiente.

La presión durante la etapa de contacto no es crítica y puede estar en el intervalo de 7 a 2760 kPa (1 psi a 400 psi).

Durante la etapa de contacto, la mezcla de la fluoroolefina, por ejemplo, HFO-1234yf, y al menos uno de HCO-1140 y  $\text{CH}_2=\text{CFCl}$  se lava con el adsorbente en el recipiente de contacto y se elimina la impureza halogenada. En algunas realizaciones de esta invención, la concentración de HCO-1140 y/o  $\text{CH}_2=\text{CFCl}$  en la mezcla se reduce a 50 ppm o menos. En algunas realizaciones de esta invención, la concentración de HCO-1140 y/o  $\text{CH}_2=\text{CFCl}$  en la mezcla se reduce a 20 ppm o menos. En algunas realizaciones de esta invención, la concentración de HCO-1140 y/o  $\text{CH}_2=\text{CFCl}$  en la mezcla se reduce a 10 ppm o menos. En algunas realizaciones de esta invención, la cantidad de HCO-1140 y/o  $\text{CH}_2=\text{CFCl}$  en la mezcla se reduce al menos aproximadamente un 20 % en peso con respecto a la cantidad originalmente presente. En algunas realizaciones de esta invención, la cantidad de HCO-1140 y/o  $\text{CH}_2=\text{CFCl}$  en la mezcla se reduce al menos aproximadamente un 50 % en peso con respecto a la cantidad originalmente presente. En algunas realizaciones de esta invención, la cantidad de HCO-1140 y/o  $\text{CH}_2=\text{CFCl}$  en la mezcla se reduce al menos aproximadamente un 80 % en peso con respecto a la cantidad originalmente presente.

La fluoroolefina, por ejemplo, HFO-1234yf, con una concentración reducida de la impureza obtenida en la etapa de contacto, se puede recuperar usando técnicas bien conocidas en la técnica, tales como condensación o destilación. En algunas realizaciones de esta invención, la fluoroolefina, por ejemplo, HFO-1234yf, obtenida de la etapa de contacto se puede purificar adicionalmente mediante destilación fraccionada.

Durante el proceso de la presente invención, los adsorbentes finalmente se saturan con los etilenos halogenados, momento en el cual el adsorbente ya no eliminará eficazmente los contaminantes de la corriente de hidrocarburos. Cuando se produce la saturación, los materiales adsorbentes se deben reemplazar o regenerar. Para determinar si los adsorbentes están saturados con etilenos halogenados, las corrientes de fluoroolefina, por ejemplo, HFO-1234yf, antes y después de pasar a través del recipiente adsorbente se analizan periódicamente mediante diversos medios tales como cromatografía de gases para determinar las composiciones de los etilenos halogenados presentes en el adsorbente. Después de alcanzar su saturación de adsorción de etilenos halogenados y otras impurezas, el adsorbente agotado se puede regenerar y luego reutilizar. En una realización, el adsorbente se regenera haciendo pasar una corriente de fluido de regeneración caliente compuesta por un gas portador, que es inerte, a través del lecho adsorbente, a menudo, a contracorriente.

Más específicamente, la etapa de regeneración constituye la eliminación de al menos uno de los etilenos halogenados del adsorbente mediante calentamiento y purga con un gas portador inerte. Los gases portadores adecuados incluyen, entre otros, gases inertes tales como  $\text{N}_2$ , Ar, He y varias combinaciones de estos gases. Se debe aplicar suficiente calor para elevar la temperatura del adsorbente y del recipiente para vaporizar el líquido y compensar el calor de humectación de la superficie del agente adsorbente. Dependiendo de la naturaleza del agente adsorbente, las temperaturas del lecho varían de aproximadamente 100 a aproximadamente 400°C. Por ejemplo, los tamices moleculares 4A y 5A requieren una temperatura en el intervalo de 200-315°C. Después de la regeneración, es necesario un período de enfriamiento para reducir la temperatura del agente de absorción a 15°C de la temperatura de la corriente de HFO-1234yf que se va a procesar. La forma más cómoda de hacerlo es usar el mismo flujo de gas que para la calefacción, pero sin aporte de calor. En una realización, el flujo de gas es a contracorriente al flujo de gas durante el ciclo de calor, y luego en la misma dirección que el flujo de gas durante el ciclo de calor (con relación a la corriente de proceso) durante el enfriamiento. De esta manera, los contaminantes adsorbidos se desorben del adsorbente y luego se eliminan mediante una corriente de fluido regenerada, mediante la cual los contaminantes se sacan del lecho.

Alternativamente, se pueden secar pequeñas cantidades del agente de adsorción en ausencia de gas de purga mediante su calentamiento en un horno seguido de un enfriamiento lento en un sistema de secado cerrado usando un desecante.

En una realización, la regeneración del adsorbente se produce simultáneamente con la purga de las impurezas halogenadas. En una realización, la corriente de HFO-1234yf se hace pasar a través de uno o más lechos de adsorbente, como se define en la presente invención para eliminar etilenos halogenados, mientras se regenera simultáneamente un lecho usado a altas temperaturas, como se describe anteriormente en la presente invención, para desorber los etilenos halogenados. Luego, el lecho calentado se enfría y queda listo para otra etapa de adsorción.

En otra realización, el método comprende poner en contacto la corriente de producto que comprende la fluoroolefina, por ejemplo, el producto HFO-1234yf, obtenida a partir del proceso descrito en la presente invención, incluida la reacción de deshidrocloración, y dichas impurezas de etileno halogenado con un catalizador de quimisorción, que es un óxido metálico trivalente, u oxihaluro, o haluro, o una combinación de los mismos. Ejemplos no limitantes de tales catalizadores de quimisorción incluyen óxido de cromo, oxiclورو de cromo, oxifluoruro de cromo, cloruro de cromo, fluoruro de cromo, óxido de aluminio, oxiclورو de aluminio, oxifluoruro de aluminio, cloruro de aluminio, fluoruro de aluminio, óxido de hierro (III), oxiclورو de hierro (III), oxifluoruro de hierro (III), cloruro férrico, fluoruro férrico y diversas combinaciones de estos, tales como una mezcla de un compuesto de cromo con un compuesto de aluminio identificado anteriormente en la presente invención o un compuesto de cromo con un compuesto de hierro identificado

anteriormente en la presente invención, o una mezcla de un compuesto de aluminio con un compuesto de hierro de la lista anterior o una mezcla de un compuesto de cromo, compuesto de aluminio y un compuesto de hierro de la lista anterior o uno o más de los compuestos de cromo, con uno o más de los compuestos de aluminio y uno o más de los compuestos de hierro de la lista anterior. Estos catalizadores de quimisorción pueden ser soportados o no soportados. Soportes útiles incluyen, entre otros, sílice, alúmina y carbono activado. Para el catalizador de óxido metálico (óxido de cromo, óxido de aluminio, óxido de hierro (III) o cualquier combinación de estos), se realiza un pretratamiento de halogenación usando HCl o HF.

En una realización, el proceso implica pasar los etilenos halogenados contenidos en la corriente de HFO-1234yf a través de un lecho catalítico cargado con el catalizador de quimisorción en condiciones efectivas para eliminar HCO-1140 y/o  $\text{CH}_2=\text{CFCl}$ . Dependiendo de la naturaleza del catalizador de quimisorción usado, la temperatura de quimisorción puede variar de temperatura ambiente a 100°C. Por ejemplo, un catalizador de  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  al 35% en peso pretratado con HCl requiere un intervalo de temperaturas de 70-75°C.

La presión durante la etapa de contacto no es crítica y puede estar en el intervalo de 7 a 2760 kPa (1 psi a 400 psi).

Durante la etapa de contacto, la mezcla de la fluoroolefina, por ejemplo, 1234yf, y al menos una impureza de etileno halogenado se lava con un catalizador de quimisorción y se elimina HCO-1140 y/o  $\text{CH}_2=\text{CFCl}$ . En algunas realizaciones de esta invención, la concentración de HCO-1140 y/o  $\text{CH}_2=\text{CFCl}$  en la mezcla se reduce a 50 ppm o menos. En algunas realizaciones de esta invención, la concentración de HCO-1140 y/o  $\text{CH}_2=\text{CFCl}$  en la mezcla se reduce a 20 ppm o menos. En algunas realizaciones de esta invención, la concentración de HCO-1140 y/o  $\text{CH}_2=\text{CFCl}$  en la mezcla se reduce a 10 ppm o menos. En algunas realizaciones de esta invención, la cantidad de HCO-1140 y/o  $\text{CH}_2=\text{CFCl}$  en la mezcla se reduce al menos aproximadamente un 20 % en peso con respecto a la cantidad originalmente presente. En algunas realizaciones de esta invención, la cantidad de HCO-1140 y/o  $\text{CH}_2=\text{CFCl}$  en la mezcla se reduce al menos aproximadamente un 50 % en peso con respecto a la cantidad originalmente presente. En algunas realizaciones de esta invención, la cantidad de HCO-1140 y/o  $\text{CH}_2=\text{CFCl}$  en la mezcla se reduce al menos aproximadamente un 80 % en peso con respecto a la cantidad originalmente presente.

La fluoroolefina, por ejemplo, 1234yf, con una concentración reducida de impureza obtenida en la etapa de contacto se puede recuperar usando técnicas bien conocidas en la técnica, tales como condensación o destilación. En algunas realizaciones de esta invención, la fluoroolefina, por ejemplo, HFO-1234yf, obtenida de la etapa de contacto se puede purificar adicionalmente mediante destilación fraccionada.

Durante el proceso de la presente invención, el catalizador de quimisorción finalmente se satura con etilenos halogenados, momento en el cual el catalizador de quimisorción ya no eliminará eficazmente los contaminantes de la corriente de hidrocarburos. Cuando se produce la saturación, el catalizador de quimisorción se debe reemplazar o regenerar. Para determinar si el catalizador de quimisorción está saturado con etilenos halogenados, las corrientes de fluoroolefina, por ejemplo, HFO-1234yf, antes y después del reactor catalítico se analizan periódicamente por diversos medios tales como, por ejemplo, mediante cromatografía de gases, para determinar la cantidad de etilenos halogenados presente en el catalizador de quimisorción. Cuando el catalizador de quimisorción se satura con etilenos halogenados, el catalizador de quimisorción agotado se puede regenerar usando técnicas conocidas en la técnica y luego se puede reutilizar.

En una realización, el catalizador de quimisorción se regenera haciendo pasar una corriente de fluido de regeneración caliente compuesta por un gas portador, que es inerte, a través del lecho adsorbente, a menudo a contracorriente.

Más específicamente, la regeneración constituye la eliminación de al menos uno de los etilenos halogenados del catalizador de quimisorción mediante calentamiento y purga con un fluido de regeneración, tal como un gas inerte, tal como nitrógeno, helio o argón. Se debe aplicar suficiente calor para elevar la temperatura del catalizador de quimisorción y del recipiente para vaporizar el líquido y compensar el calor de humectación de la superficie del agente adsorbente. La temperatura del lecho se eleva de aproximadamente 200 a aproximadamente 600 °C, pero en otra realización, varía de aproximadamente 300 a aproximadamente 500 °C, mientras que, en otra realización, varía de aproximadamente 350 a aproximadamente 400 °C. Después de la regeneración, es necesario un período de enfriamiento para reducir la temperatura a 15°C de la temperatura de la corriente de HFO-1234yf que se va a procesar. La forma más cómoda de hacerlo es usar el mismo flujo de gas que se usa para la calefacción, pero sin aporte de calor. En una realización, la regeneración del catalizador de quimisorción implica pasar la corriente de fluoroolefina, por ejemplo, HFO-1234yf a través del catalizador de quimisorción en condiciones efectivas para eliminar etilenos halogenados, mientras que simultáneamente se regenera un catalizador de quimisorción usado previamente a una temperatura alta para restaurar la actividad del catalizador. Luego, el catalizador de quimisorción se enfría y está listo para otra etapa de quimisorción.

La regeneración de un catalizador de quimisorción también se puede llevar a cabo en flujo continuo de un agente oxidante. Dichos agentes oxidantes incluyen, entre otros,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ , aire,  $\text{O}_3$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , y combinaciones de estos. En determinadas realizaciones, la regeneración se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 600 °C, mientras que, en otra realización, se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 300 °C a aproximadamente 500 °C. En otra realización más, se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 350°C a aproximadamente 400°C. En una realización, el agente oxidante se diluye o se proporciona en forma diluida.

Diluyentes adecuados incluyen gases inertes como N<sub>2</sub>, Ar y He. En un aspecto de esta realización, el agente oxidante es oxígeno y está diluido con nitrógeno. La dilución puede ser tan alta como sea prácticamente posible, por ejemplo, hasta e incluyendo aproximadamente el 0,1 % en volumen de agente oxidante. En una realización, la concentración de agente oxidante después de la dilución varía de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 21 % en volumen, mientras que, en otra realización, varía de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 5 % en volumen y, en otra realización, varía de aproximadamente el 2 a aproximadamente el 3 % en volumen.

Usando el presente proceso, en el que la fluoroolefina, por ejemplo, HFO-1234yf, mezclada con HCO-1140 y/o CH<sub>2</sub>=CFCl se pone en contacto con un adsorbente o catalizador de quimisorción, como se describe en la presente invención, se reduce considerablemente la cantidad de HCO-1140 y/o CH<sub>2</sub>=CFCl mezclado con el 1234yf. Además, pueden estar presentes otras impurezas en la corriente compuesta, además del etileno halogenado, incluidos HFO-1243zf (CF<sub>3</sub>CH=CH<sub>2</sub>) y HCFO-1233xf (CF<sub>3</sub>CCl=CH<sub>2</sub>). En una realización, al menos una de estas impurezas adicionales se puede eliminar o al menos reducir junto con HCO-1140 y/o CH<sub>2</sub>=CFCl.

Por lo tanto, una realización está dirigida a un proceso para eliminar HCO-1140 y/o CH<sub>2</sub>=CFCl mezclado con una fluoroolefina compuesta de 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno, comprendiendo dicho proceso: poner en contacto dicha mezcla compuesta por dicha fluoroolefina y HCO-1140 y/o CH<sub>2</sub>=CFCl con al menos un adsorbente o al menos un catalizador de quimisorción para reducir la concentración de HCO-1140 y/o CH<sub>2</sub>=CFCl. Usando el proceso descrito en la presente invención, otra realización se dirige a un proceso que comprende:

(a) deshidroclorar 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano para formar una mezcla que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropano y al menos una impureza de etileno halogenado seleccionada de HCFO-1140 (CH<sub>2</sub>=CHCl), CH<sub>2</sub>=CFCl y una combinación de los mismos;

(b) poner en contacto una mezcla que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropano y al menos una impureza de etileno halogenado con al menos un adsorbente o al menos un catalizador de quimisorción para reducir la concentración de dicha al menos una impureza de etileno halogenado; y

(c) recuperar 2,3,3,3-tetrafluoropropano con una concentración reducida de dicha impureza de etileno halogenado.

Otra realización está dirigida a la eliminación adicional de otras impurezas insaturadas tales como HFO-1243zf (CF<sub>3</sub>CH=CH<sub>2</sub>), HFO-1234ze (E/Z-CF<sub>3</sub>CH=CHF), y HCFO-1233xf (CF<sub>3</sub>CCl=CH<sub>2</sub>).

También se describe un proceso para eliminar al menos una impureza de etileno halogenado mezclada con una fluoroolefina compuesta de 1,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno en su forma E o forma Z, comprendiendo dicho proceso: poner en contacto dicha mezcla compuesta de dicha fluoroolefina y al menos una impureza de etileno halogenado con al menos un adsorbente o al menos un catalizador de quimisorción para reducir la concentración de dicha al menos una impureza de etileno halogenado. En la presente invención se describe un proceso que comprende: (a) deshidroclorar 1-cloro-1,3,3,3-tetrafluoropropano para formar una mezcla que comprende 1,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno en su forma E o forma Z y al menos una impureza de etileno halogenado; (b) poner en contacto una mezcla que comprende 1,3,3,3-tetrafluoropropano y al menos una impureza de etileno halogenado con al menos un adsorbente o al menos un catalizador de quimisorción para reducir la concentración de dicha al menos una impureza de etileno halogenado; y (c) recuperar 1,3,3,3-tetrafluoropropano con una concentración reducida de dicha impureza de etileno halogenado. Este proceso también puede reducir otras impurezas insaturadas, tales como HFO-1243zf (CF<sub>3</sub>CH=CH<sub>2</sub>), HCFO-1233zd (E/Z-CF<sub>3</sub>CH=CHCl), y HCFO-1233xf (CF<sub>3</sub>CCl=CH<sub>2</sub>).

También se describe un proceso para eliminar al menos una impureza de etileno halogenado mezclada con una fluoroolefina compuesta de 1-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno en su forma Z o forma E, comprendiendo dicho proceso: poner en contacto dicha mezcla compuesta por dicha fluoroolefina y al menos una impureza de etileno halogenado con al menos un adsorbente o al menos un catalizador de quimisorción para reducir la concentración de dicha al menos una impureza de etileno halogenado. En la presente invención se describe un proceso que comprende: (a) deshidroclorar 1,1-dicloro-3,3,3-trifluoropropano para formar una mezcla que comprende 1-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno en la forma Z- o forma E y al menos una impureza de etileno halogenado; (b) poner en contacto dicha mezcla que comprende 1-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno en la forma Z o E y al menos una impureza de etileno halogenado con al menos un adsorbente o al menos un catalizador de quimisorción para reducir la concentración de dicha al menos una impureza de etileno halogenado; y recuperar 1-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno con una concentración reducida de dicha impureza de etileno halogenado. Este proceso también puede reducir otras impurezas insaturadas, tales como HFO-1243zf (CF<sub>3</sub>CH=CH<sub>2</sub>), HFO-1234ze (E/Z-CF<sub>3</sub>CH=CHF), y HCFO-1233xf (CF<sub>3</sub>CCl=CH<sub>2</sub>).

Los siguientes ejemplos no limitantes ilustran la presente invención.

### Ejemplo 1

El Ejemplo 1 ilustra el uso de carbono activado en gránulos (GAC, por sus siglas en inglés) como agente de absorción física para eliminar impurezas de etileno halogenado incluidas en el producto HFO-1234yf. Este ejemplo también ilustra la regeneración del GAC agotado.

Se cargan 20 ml de carbono activado granulado (GAC), que tiene un área de superficie específica de aproximadamente 1200 m<sup>2</sup>/g, en un reactor tubular cilíndrico de Inconel 625 de 2 cm (¾") de diámetro. El reactor se introduce en un horno eléctrico de 3 zonas. Las temperaturas del proceso se registran usando un termopar multipunto que pasa a través del lecho del catalizador de aproximadamente 5 cm (4") de alto. El HFO-1234yf purificado contiene 35 ppm de trans-CHCl=CHF y 6 ppm de HCO-1140. La alimentación de HFO-1234yf purificada se alimenta al reactor a una velocidad de 12 g/h después de ser vaporizada. El reactor se mantiene a temperatura ambiente y 1 atm. Los gases efluentes se analizan periódicamente mediante Cromatografía de Gases para determinar las concentraciones de trans-CHCl=CHF y HCO-1140 a la salida del reactor. Los resultados del análisis indican que no se detecta trans-CHCl=CHF ni HCO-1140 dentro del límite de detección del instrumento durante las primeras 100 horas de funcionamiento.

Después de 3000 horas de funcionamiento, el análisis por Cromatografía de Gases muestra que las concentraciones de trans-CHCl=CHF y HCO-1140 en la salida del reactor son casi las mismas que en la entrada del reactor, lo que indica que el GAC alcanza la saturación de absorción. Se sigue con una regeneración del GAC agotado. Primero se detiene la alimentación de HFO-1234yf purificado y luego se inicia el flujo de nitrógeno a una velocidad de 100 ml/min. Después de purgar el lecho de GAC agotado durante 2 horas a temperatura ambiente, la temperatura del lecho se eleva gradualmente hasta 325°C y luego se mantiene a 325°C durante 10 horas. Luego, se corta la energía al horno eléctrico y el lecho de GAC regenerado se enfría a temperatura ambiente en el mismo flujo de nitrógeno. Luego, el GAC regenerado se prueba en las mismas condiciones que se usaron para el GAC fresco. Los resultados del análisis muestran que no se detecta trans-CHCl=CHF ni HCO-1140 dentro del límite de detección del instrumento durante las siguientes 100 horas de funcionamiento.

## Ejemplo 2

El Ejemplo 2 ilustra el uso de un tamiz molecular 5A como un agente de absorción física para eliminar impurezas de etileno halogenado incluidas en el producto HFO-1234yf. Este ejemplo también ilustra la regeneración del tamiz molecular 5A agotado.

Se cargan 20 ml de pélet de tamiz molecular 5A en un reactor tubular cilíndrico de Inconel 625 de 2 cm (¾") de diámetro. El reactor se introduce en un horno eléctrico de 3 zonas. Las temperaturas del proceso se registran usando un termopar multipunto que pasa a través del lecho del catalizador de aproximadamente 5 cm (4") de alto. El HFO-1234yf purificado contiene 35 ppm de trans-CHCl=CHF y 6 ppm de HCO-1140. La alimentación de HFO-1234yf purificado se alimenta al reactor a una velocidad de 12 g/h después de ser vaporizada. El reactor se mantiene a temperatura ambiente y 1 atm. Los gases efluentes se analizan periódicamente mediante Cromatografía de Gases para determinar las concentraciones de trans-CHCl=CHF y HCO-1140 a la salida del reactor. Los resultados del análisis indican que no se detecta trans-CHCl=CHF ni HCO-1140 dentro del límite de detección del instrumento durante las primeras 100 horas de funcionamiento.

Después de 3000 horas de funcionamiento, el análisis de Cromatografía de Gases muestra que las concentraciones de trans-CHCl=CHF y HCO-1140 en la salida del reactor son casi las mismas que en la entrada del reactor, lo que indica que el tamiz molecular 5A alcanza la saturación de absorción. A continuación, se realiza una regeneración del tamiz molecular 5A agotado. Primero se detiene la alimentación de HFO-1234yf purificado y luego se inicia el flujo de nitrógeno a una velocidad de 100 ml/min. Después de purgar el lecho de tamiz molecular 5A agotado durante 2 horas a temperatura ambiente, la temperatura del lecho se eleva gradualmente hasta 275°C y luego se mantiene a 275°C durante 10 horas. Después, se corta la alimentación al horno eléctrico y el lecho de tamiz molecular 5A regenerado se enfría a temperatura ambiente en el mismo flujo de nitrógeno. A continuación, el tamiz molecular 5A regenerado se prueba en las mismas condiciones que se usan para el tamiz molecular 5A fresco. Los resultados del análisis muestran que no se detecta trans-CHCl=CHF ni HCO-1140 dentro del límite de detección del instrumento durante las siguientes 100 horas de funcionamiento.

## Ejemplo 3

El Ejemplo 2 ilustra el uso del tamiz molecular ZSM-5 como un agente de absorción física para eliminar impurezas de etileno halogenado incluidas en el producto HFO-1234yf. Este ejemplo también ilustra la regeneración del tamiz molecular ZSM-5 agotado.

Se cargan 20 ml de pélet de tamiz molecular ZSM-5 en un reactor tubular cilíndrico de Inconel 625 de 2 cm (¾") de diámetro. El reactor se introduce en un horno eléctrico de 3 zonas. Las temperaturas del proceso se registran usando un termopar multipunto que pasa a través del lecho del catalizador de unos 5 cm (4") de altura. El HFO-1234yf purificado contiene 35 ppm de trans-CHCl=CHF, 15 ppm de CH<sub>2</sub>=CFCl, y 6 ppm de HCO-1140. La alimentación de HFO-1234yf purificada se alimenta al reactor a una velocidad de 12 g/h después de ser vaporizada. El reactor se mantiene a temperatura ambiente y 1 atm. Los gases efluentes se analizan periódicamente mediante Cromatografía de Gases para determinar las concentraciones de trans-CHCl=CHF, CH<sub>2</sub>=CFCl y HCO-1140 a la salida del reactor. Los resultados del análisis indican que no se detectan trans-CHCl=CHF, CH<sub>2</sub>=CFCl ni HCO-1140 dentro del límite de detección del instrumento durante las primeras 100 horas de funcionamiento.

Después de 3000 horas de funcionamiento, el análisis por Cromatografía de Gases muestra que las concentraciones de trans-CHCl=CHF, CH<sub>2</sub>=CFCl y HCO-1140 en la salida del reactor son casi las mismas que, en la entrada del reactor,

lo que indica que el tamiz molecular ZSM-5 alcanza la saturación de absorción. A continuación, se realiza una regeneración del tamiz molecular ZSM-5 agotado. Primero se detiene la alimentación de HFO-1234yf purificado y luego se inicia el flujo de nitrógeno a una velocidad de 100 ml/min. Después de purgar el lecho de tamiz molar ZSM-5 agotado durante 2 horas a temperatura ambiente, la temperatura del lecho se eleva gradualmente hasta 275°C y luego se mantiene a 275°C durante 10 horas. Luego, se corta la energía al horno eléctrico y el lecho de tamiz molecular ZSM-5 regenerado se enfría a temperatura ambiente en el mismo flujo de nitrógeno. A continuación, el tamiz molecular ZSM-5 regenerado se prueba en las mismas condiciones que se usan para el tamiz molecular ZSM-5 fresco. Los resultados del análisis muestran que no se detectan trans-CHCl=CHF, CH<sub>2</sub>=CFCl ni HCO-1140 dentro del límite de detección del instrumento durante las siguientes 100 horas de funcionamiento.

#### 10 Ejemplo 4

El Ejemplo 4 ilustra el uso del catalizador al 35 % en peso de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / 65 % en peso de γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pretratado con HCl al 0,5 % en volumen, como catalizador de quimisorción para eliminar las impurezas de etileno halogenado incluidas en el producto HFO-1234yf y la regeneración del catalizador de óxido de cromo agotado.

Se cargan 20 ml de pélet de 0,3 cm (1/8") del catalizador al 35 % en peso de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / 65 % en peso de γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en un reactor tubular cilíndrico de Inconel 625 de 2 cm (3/4") de diámetro que se introduce en un horno eléctrico de 3 zonas. Las temperaturas del proceso se registran usando un termopar multipunto que pasa a través del lecho del catalizador de óxido de cromo de aproximadamente 5 cm (4") de alto. El HFO-1234yf purificado contiene 11 ppm de trans-CHCl=CHF y 4 ppm de HCO-1140. La alimentación de HFO-1234yf purificado se alimenta al reactor a una velocidad de 12 g/h. después de ser vaporizado. El reactor se mantiene a 75°C y 1 atm. Los gases efluentes se analizan periódicamente mediante Cromatografía de Gases para determinar las concentraciones de trans-CHCl=CHF y HCO-1140 a la salida del reactor. Los resultados del análisis indican que no se detecta trans-CHCl=CHF ni HCO-1140 dentro del límite de detección del instrumento durante las primeras 100 horas de funcionamiento.

Después de 2000 horas de funcionamiento, el análisis de Cromatografía de Gases muestra que las concentraciones de trans-CHCl=CHF y HCO-1140 en la salida del reactor son casi las mismas que en la entrada del reactor, lo que indica que el catalizador de óxido de cromo ya no es activo para la quimisorción de estos etilenos halogenados. A continuación, se realiza una regeneración del catalizador de óxido de cromo agotado. Primero se detiene la alimentación de HFO-1234yf purificado y luego se inicia el flujo de nitrógeno a una velocidad de 100 ml/min. Después de purgar el lecho del catalizador agotado durante 2 horas a 75°C, la temperatura del lecho se eleva gradualmente hasta 350°C en un flujo de O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> al 2 % (100 ml/min) y luego se mantiene a 350°C durante 10 horas. Posteriormente, el flujo de O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> al 2 % se cambia a N<sub>2</sub> (100 ml/min) y la temperatura del lecho del catalizador se reduce a 75°C. A continuación, el catalizador de óxido de cromo regenerado se prueba en las mismas condiciones que se usan para el catalizador de óxido de cromo nuevo. Los resultados del análisis muestran que no se detecta trans-CHCl=CHF ni HCO-1140 dentro del límite de detección del instrumento durante las siguientes 100 horas de funcionamiento.

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para eliminar al menos una impureza de etileno halogenado seleccionada de HCO-1140 ( $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ ),  $\text{CH}_2=\text{CFCl}$  y una combinación de las mismas a partir de una mezcla de fluoroolefinas compuesta por al menos un compuesto seleccionado entre 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, 1,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno y 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y dicha impureza de etileno halogenado, comprendiendo dicho proceso: poner en contacto dicha mezcla compuesta por dicha fluoroolefina y al menos una impureza de etileno halogenado con al menos un adsorbente o al menos un catalizador de quimisorción para reducir la concentración de dicha al menos una impureza de etileno halogenado.
2. El proceso según la reivindicación 1, en donde dicha al menos una impureza de etileno halogenado es HCO-1140 ( $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ ).
3. El proceso según la reivindicación 1, en donde dicha al menos una impureza de etileno halogenado es  $\text{CH}_2=\text{CFCl}$ .
4. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde se recupera dicha fluoroolefina con una concentración reducida de al menos una impureza de etileno halogenado, opcionalmente en donde dicha mezcla comprende adicionalmente una segunda impureza seleccionada de HFO-1243zf ( $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ ), HFO-1234ze (E/Z- $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ ), HCFO-1233zd (E/Z- $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$ ), HCFO-1233xf ( $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ ).
5. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, realizado en presencia de al menos un adsorbente seleccionado entre carbono activado, zeolita, sílice, poliestireno sindiotáctico amorfo o semicristalino y polímero reticulado.
6. El proceso según la reivindicación 5, en donde dicho al menos un adsorbente es zeolita.
7. El proceso según la reivindicación 6, en donde la zeolita es 4A, 5A 13X, ZSM-5, zeolita beta o zeolita USY.
8. El proceso según la reivindicación 6, en donde la zeolita es zeolita 5A.
9. El proceso según la reivindicación 5, en donde el contacto comprende hacer fluir una corriente de gas de dicha mezcla a través de un lecho compuesto por al menos un adsorbente.
10. El proceso según la reivindicación 5, que comprende adicionalmente recuperar 2,3,3,3-tetrafluoropropeno con una concentración reducida de dicha impureza de etileno halogenado.
11. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde la etapa de contacto se realiza a una temperatura que varía de  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  a  $200\text{ }^\circ\text{C}$ .
12. El proceso según la reivindicación 11, en donde la etapa de contacto se realiza a temperatura ambiente.
13. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en donde la etapa de contacto se realiza a una presión de 7 kPa a 2760 kPa (1 psi a 400 psi).
14. Un proceso según una de las reivindicaciones anteriores, realizado en presencia de al menos un catalizador de quimisorción seleccionado entre óxido de cromo a granel o soportado, oxiclورو de cromo, oxifluoruro de cromo, cloruro de cromo, fluoruro de cromo, óxido de aluminio, oxiclورو de aluminio, oxifluoruro de aluminio, cloruro de aluminio, fluoruro de aluminio, óxido de hierro (III), oxiclورو de hierro (III), oxifluoruro de hierro (III), cloruro férrico, fluoruro férrico, opcionalmente en donde el soporte se selecciona entre sílice, alúmina y carbono activado.
15. Un proceso que comprende:
  - (a) deshidroclorar 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano para formar una mezcla que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y al menos una impureza de etileno halogenado seleccionada de HCO-1140 ( $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ ),  $\text{CH}_2=\text{CFCl}$  y una combinación de los mismos;
  - (b) poner en contacto una mezcla que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y dicha al menos una impureza de etileno halogenado con al menos un adsorbente o al menos un catalizador de quimisorción como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14; y
  - (c) recuperar 2,3,3,3-tetrafluoropropeno con una concentración reducida de dicha impureza de etileno halogenado;
- preferiblemente en donde dicha mezcla comprende adicionalmente una segunda impureza seleccionada de HFO-1243zf ( $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ ), HFO-1234ze (E/Z- $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ ), HCFO-1233xf ( $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ ) y combinación de los mismos y en donde se reducen las concentraciones de dicha al menos una impureza halogenada y dicha al menos una de dicha segunda impureza en dicha mezcla.