



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104370688 B

(45)授权公告日 2016.09.14

(21)申请号 201410490002.3

(22)申请日 2010.10.08

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104370688 A

(43)申请公布日 2015.02.25

(30)优先权数据
0918069.6 2009.10.15 GB

(62)分案原申请数据
201080046052.2 2010.10.08

(73)专利权人 墨西哥化学阿玛科股份有限公司
地址 墨西哥墨西哥城

(72)发明人 安德鲁·保尔·沙拉特
克莱尔·伊丽莎白·麦圭尼斯
约翰·海斯

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 顾晋伟 冷永华

(51)Int.Cl.
C07C 17/389(2006.01)
C07C 21/18(2006.01)

(56)对比文件
US 2003/0157009 A1,2003.08.21,
CN 102076645 A,2011.05.25,

审查员 马晓婧

权利要求书3页 说明书11页

(54)发明名称

用于纯化(氢)氟烯烃的方法

(57)摘要

本发明涉及从(氢)氟烯烃去除一种或更多种不期望的(氢)氟炔烃化合物的方法,所述方法包括使包括(氢)氟烯烃和一种或更多种不期望的(氢)氟炔烃化合物的组合物与含铝吸附剂、活性炭或其混合物接触。

1. 一种用于从(氢)氟烯烃去除一种或更多种不期望的(氢)氟炔烃化合物的方法,所述方法包括使包含所述(氢)氟烯烃和一种或更多种不期望的(氢)氟炔烃化合物的组合物与含铝吸附剂、活性碳、或它们的混合物接触,其中所述(氢)氟烯烃不含=CF₂基团,其中所述含铝吸附剂是多孔的并且包含氧化铝或铝硅酸盐,以及其中所述活性碳浸渍有选自金属、金属化合物、碱以及其混合物的添加剂。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述(氢)氟烯烃是C₃₋₇(氢)氟烯烃。

3. 根据权利要求2所述的方法,其中所述C₃₋₇(氢)氟烯烃是氢氟丙烯。

4. 根据权利要求3所述的方法,其中所述氢氟丙烯是三氟丙烯或四氟丙烯。

5. 根据权利要求4所述的方法,其中所述三氟丙烯是3,3,3-三氟丙烯(R-1243zf)。

6. 根据权利要求4所述的方法,其中所述四氟丙烯是E/Z-1,3,3,3-四氟丙烯(R-1234ze)。

7. 根据权利要求4所述的方法,其中所述四氟丙烯是2,3,3,3-四氟丙烯(R-1234yf)。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中所述(氢)氟炔烃为三氟甲基乙炔(TFMA)。

9. 根据权利要求1所述的方法,其中所述氧化铝包括酸性功能性。

10. 根据权利要求1所述的方法,其中所述铝硅酸盐是具有3至12埃的孔径的分子筛。

11. 根据权利要求10所述的方法,其中所述分子筛是沸石。

12. 根据权利要求1所述的方法,其中所述添加剂是碱金属盐。

13. 根据权利要求1所述的方法,其中所述活性碳具有50至3000m²的表面积。

14. 根据权利要求13所述的方法,其中所述活性碳具有100至2000m²的表面积。

15. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述不期望的(氢)氟炔烃化合物以基于包含所述(氢)氟烯烃和一种或更多种不期望的(氢)氟炔烃化合物的所述组合物的重量计为0.1至1000ppm的量存在。

16. 根据权利要求15所述的方法,其中所述不期望的(氢)氟炔烃化合物以0.1至500ppm的量存在。

17. 根据权利要求16所述的方法,其中所述不期望的(氢)氟炔烃化合物以1至100ppm的量存在。

18. 根据权利要求1至14中任一项所述的方法,其中将存在于所述组合物中的至少50%的所述不期望的(氢)氟炔烃化合物从中去除。

19. 根据权利要求18所述的方法,其中将存在于所述组合物中的至少70%的所述不期望的(氢)氟炔烃化合物从中去除。

20. 根据权利要求19所述的方法,其中将存在于所述组合物中的至少90%的所述不期望的(氢)氟炔烃化合物从中去除。

21. 根据权利要求1至14中任一项所述的方法,其中所述方法在-50℃至200℃下进行。

22. 根据权利要求21所述的方法,其中所述方法在0℃至100℃下进行。

23. 根据权利要求22所述的方法,其中所述方法在10℃至50℃下进行。

24. 根据权利要求1至14中任一项所述的方法,其中在所述接触步骤之后,所得到的组合物包含所述(氢)氟烯烃和从0至10ppm的所述不期望的(氢)氟炔烃化合物。

25. 根据权利要求24所述的方法,其中在所述接触步骤之后,所得到的组合物包含所述(氢)氟烯烃和从0至5ppm的所述不期望的(氢)氟炔烃化合物。

26. 根据权利要求1至14中任一项所述的方法,其中包含所述(氢)氟烯烃和一种或更多种不期望的(氢)氟炔烃化合物的所述组合物是来自用于生产所述(氢)氟烯烃的过程的产品料流。

27. 根据权利要求26所述的用于从(氢)氟烯烃中去除一种或更多种不期望的(氢)氟炔烃化合物的方法,所述方法与一个或更多个额外的纯化步骤相结合。

28. 一种用于从期望的(氢)氟烯烃去除一种或更多种不期望的(氢)卤化碳化合物的方法,所述方法包括使包含所述期望的(氢)氟烯烃和一种或更多种不期望的(氢)卤化碳化合物的组合物与含铝吸附剂、活性碳或其混合物接触,其中所述期望的(氢)氟烯烃不含 $=CF_2$ 基团,并且所述不期望的(氢)卤化碳化合物含有 $=CHF$ 或 $=CF_2$ 基团,其中所述含铝吸附剂是多孔的并且包含氧化铝或铝硅酸盐。

29. 根据权利要求28所述的方法,其中所述期望的(氢)氟烯烃为氢氟烯烃。

30. 根据权利要求28所述的方法,其中所述期望的(氢)氟烯烃是 C_{3-7} (氢)氟烯烃。

31. 根据权利要求30所述的方法,其中所述 C_{3-7} (氢)氟烯烃是氢氟丙烯。

32. 根据权利要求31所述的方法,其中所述氢氟丙烯是三氟丙烯或四氟丙烯。

33. 根据权利要求32所述的方法,其中所述三氟丙烯是3,3,3-三氟丙烯(R-1243zf)。

34. 根据权利要求32所述的方法,其中所述四氟丙烯是E/Z-1,3,3,3-四氟丙烯(R-1234ze)。

35. 根据权利要求32所述的方法,其中所述四氟丙烯是2,3,3,3-四氟丙烯(R-1234yf)。

36. 根据权利要求28所述的方法,其中所述不期望的(氢)卤化碳选自(氢)氟烯烃和(氢)氯氟烯烃。

37. 根据权利要求36所述的方法,其中所述不期望的(氢)卤化碳为1,1,3,3,3-五氟丙烯(R-1225zc)或1,2,3,3,3-五氟丙烯(R-1225ye)。

38. 根据权利要求28所述的方法,其中所述铝硅酸盐是具有3至12埃的孔径的分子筛。

39. 根据权利要求38所述的方法,其中所述分子筛是沸石。

40. 根据权利要求28至39中任一项所述的方法,其中所述活性碳浸渍有选自金属、金属化合物、碱以及其混合物的添加剂。

41. 根据权利要求40所述的方法,其中所述添加剂是碱金属盐。

42. 根据权利要求28所述的方法,其中所述活性碳的表面积为50至3000 m^2 。

43. 根据权利要求42所述的方法,其中所述活性碳的表面积为100至2000 m^2 。

44. 根据权利要求43所述的方法,其中所述活性碳的表面积为200至1500 m^2 。

45. 根据权利要求28至39中任一项所述的方法,其中所述不期望的(氢)卤化碳化合物以基于包含所述期望的(氢)氟烯烃和一种或更多种不期望的(氢)卤化碳化合物的所述组合物的重量计为0.1至1000ppm的量存在。

46. 根据权利要求45所述的方法,其中所述不期望的(氢)卤化碳化合物以0.1至500ppm的量存在。

47. 根据权利要求46所述的方法,其中所述不期望的(氢)卤化碳化合物以1至100ppm的量存在。

48. 根据权利要求28至39中任一项所述的方法,其中将存在于组合物中的所述不期望的化合物的至少50%从中去除。

49. 根据权利要求48所述的方法,其中将存在于组合物中的所述不期望的化合物的至少70%从中去除。

50. 根据权利要求49所述的方法,其中将存在于组合物中的所述不期望的化合物的至少90%从中去除。

51. 根据权利要求28至39中任一项所述的方法,其中所述方法在-50°C至200°C的温度下进行。

52. 根据权利要求51所述的方法,其中所述方法在0°C至100°C的温度下进行。

53. 根据权利要求52所述的方法,其中所述方法在10°C至50°C的温度下进行。

54. 根据权利要求28至39中任一项所述的方法,其中在所述接触步骤之后,所得到的组合物包含所述期望的(氢)氟烯烃和从0至10ppm的所述不期望的(氢)卤化碳化合物。

55. 根据权利要求54所述的方法,其中在所述接触步骤之后,所得到的组合物包含所述期望的(氢)氟烯烃和从0至5ppm的所述不期望的(氢)卤化碳化合物。

56. 根据权利要求28至39中任一项所述的方法,其中包含所述期望的(氢)氟烯烃和一种或更多种不期望的(氢)卤化碳化合物的所述组合物是来自用于生产所述期望的(氢)氟烯烃的过程的产品料流。

57. 根据权利要求56所述的用于从期望的(氢)氟烯烃中去除一种或更多种不期望的(氢)卤化碳化合物的方法,所述方法与一个或更多个额外的纯化步骤相结合。

58. 根据权利要求28至39中任一项所述的方法,其中将包含所述期望的(氢)氟烯烃和一种或更多种不期望的(氢)卤化碳化合物的所述组合物与含铝吸附剂接触。

用于纯化(氢)氟烯烃的方法

[0001] 本申请是申请日为2010年10月8日、申请号为201080046052.2、发明名称为“用于纯化(氢)氟烯烃的方法”(PCT/GB2010/001879,进入国家阶段日期2012年4月12日)之申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及纯化(氢)氟烯烃的方法。

背景技术

[0003] 本说明书中关于背景信息或明显现已公开的文件的列举或讨论不应必然被视为承认所述信息文件是现有技术的一部分或为公知常识。

[0004] (氢)氟烯烃越来越多地被考虑作为诸如制冷、热泵送、发泡、灭火剂/阻燃剂、推进剂和溶解质(如等离子清洁和蚀刻)的应用中的工作流体。用于制备(氢)氟烯烃的方法可导致生成有毒的和/或其他不期望的副产物。少量杂质的存在可能无损(氢)氟烯烃产品整体的物理性质,因此对于一些应用而言无需将其去除。然而,一些应用要求非常低的杂质水平,并且这些杂质中有许多杂质难以通过已知手段从(氢)氟烯烃去除。

[0005] 例如,杂质通常通过蒸馏从(氢)氟烯烃去除,但如果杂质的沸点接近(氢)氟烯烃的沸点或者如果物质相互作用使原本不同沸点的化合物紧密接近(例如共沸混合物),则该去除方法会变得难以进行。而且,即使在蒸馏之后,也可能会残留少量不期望的杂质。

[0006] 3,3,3-三氟丙烯(R-1243zf)是(氢)氟烯烃的一个例子。R-1243zf据信在诸如制冷的应用中存在用途。市售R-1243zf含有许多杂质,包括高毒性物质1,2,3,3,3-五氟丙烯(R-1225ye)、1,1,3,3,3-五氟丙烯(R-1225zc),以及对环境有害的氯氟烃物质氯氟甲烷(R-31)、氯氟乙烯(R-1131)、三氯氟甲烷(R-11)、二氯二氟甲烷(R-12)、氯三氟甲烷(R-13)和二氯四氟乙烷(R-114)。蒸馏在纯化R-1243zf中的应用有限,因为使用该技术难以去除所有的杂质。例如,R-1225zc(沸点-25.82°C)非常难通过蒸馏从R-1243zf(沸点-25.19°C)去除。

[0007] 总之,需要用于纯化(氢)氟烯烃的改进方法。

发明内容

[0008] 发明人已出人意料地发现,含铝吸收剂、活性炭或其混合物有效地将一种或更多种不期望的(氢)卤化碳化合物从还含有期望的(氢)氟烯烃的组合物中去除。

[0009] 因此,本发明通过提供一种用于将一种或更多种不期望的(氢)卤化碳化合物从(氢)氟烯烃去除的方法来解决前述以及其他缺点,该方法包括使包含(氢)氟烯烃和一种或更多种不期望的(氢)卤化碳化合物的组合物与含铝吸收剂、活性炭或其混合物接触。

[0010] 术语“(氢)氟烯烃”,是指除碳原子外还含有氟并任选含有氢原子的直链或支链不饱和化合物。因此,该术语包括全氟烯烃以及除碳以外还含有氟和氢原子两者的氢氟烯烃。氢氟烯烃是(氢)氟烯烃的优选组。(氢)氟烯烃的优选例子包括C₂₋₁₀(氢)氟烯烃,特别是C₃₋₇(氢)氟烯烃。在一个实施方案中,(氢)氟烯烃是含有氢和氟取代基的C₃₋₇氢氟烯烃。

[0011] 在一个优选实施方案中,(氢)氟烯烃是(氢)氟丙烯。可通过本发明方法纯化的(氢)氟丙烯的例子包括含有0、1、2、3、4或5个氢取代基和1、2、3、4、5或6个氟取代基的那些。优选的(氢)氟丙烯是具有3至5个氟原子(由此具有1至3个氢原子)的氢氟丙烯。换句话说,优选的氢氟丙烯是三氟丙烯、四氟丙烯和五氟丙烯,特别是三氟丙烯和四氟丙烯。

[0012] 合适的三氟丙烯的例子包括但不限于3,3,3-三氟丙烯($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$,也称为R-1243zf)、2,3,3-三氟丙烯($\text{CF}_2\text{HCF}=\text{CH}_2$)、1,2,3-三氟丙烯($\text{CFH}_2\text{CF}=\text{CHF}$)和1,3,3-三氟丙烯($\text{CF}_2\text{HCH}=\text{CHF}$)。可通过本发明方法纯化的优选三氟丙烯为R-1243zf。

[0013] 合适的四氟丙烯的例子包括2,3,3,3-四氟丙烯($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$,也称为R-1234yf)、1,3,3,3-四氟丙烯(E/Z-HFC=CHCF₃,也称为R-1234ze)、1,2,3,3-四氟丙烯(HFC=CFCF₂H)、1,1,3,3-四氟丙烯($\text{F}_2\text{C}=\text{CHCF}_2\text{H}$)和1,1,2,3-四氟丙烯($\text{F}_2\text{C}=\text{CFCH}_2\text{F}$)。R-1234ze和R-1234yf是可通过本发明方法纯化的优选四氟丙烯,特别是R-1234ze。

[0014] 合适的五氟丙烯的例子包括1,2,3,3,3-五氟丙烯(E/Z-HFC=CFCF₃,也称为R-1225ye)、1,1,3,3,3-五氟丙烯($\text{F}_2\text{C}=\text{CHCF}_3$,也称为R-1225zc)和1,1,2,3,3-五氟丙烯($\text{F}_2\text{C}=\text{CFCF}_2\text{H}$)。当然,R-1225ye是可通过本发明方法纯化的优选五氟丙烯。

[0015] 在一个实施方案中,可通过本发明方法纯化的(氢)氟烯烃是选自R-1243zf、R-1234yf、R-1234ze、R-1225ye及其混合物的氢氟烯烃。优选地,(氢)氟烯烃选自R-1243zf、R-1234yf、R-1234ze及其混合物,例如选自R-1243zf和/或R-1234yf,或者选自R-1243zf和/或R-1234ze。

[0016] 术语“不期望的(氢)卤化碳化合物”是指除碳原子以外还含有卤素并任选含有氢原子的、期望从被纯化的(氢)氟烯烃去除的任何饱和或不饱和直链或支链化合物。因此,该术语包括全卤碳以及除碳原子以外还含有氢和卤素原子两者的氢卤碳。通常,该术语包括(氢)氟烷烃、(氢)氟烯烃、(氢)氟炔烃和(氢)氯氟烃(CFC)物质,例如(氢)氯氟烷烃、(氢)氯氟烯烃和(氢)氯氟炔烃。

[0017] 上文描述的不期望的(氢)卤化碳化合物可包括(氢)氟烯烃。本领域技术人员会理解,某些不期望的(氢)氟烯烃可存在于含有期望的(氢)氟烯烃的组合物中。这种不期望的(氢)氟烯烃的例子可包括含有=CHF或=CF₂基团的那些。发明人已出乎意料地发现,含铝吸收剂、活性碳或其混合物可有效地从含有期望的(氢)氟烯烃的组合物去除含有=CHF或=CF₂基团(尤其是=CF₂)的(氢)氟烯烃。

[0018] 举例来说,如果本领域技术人员试图纯化特定的三氟丙烯(如R-1243zf),则该三氟丙烯可能被其他(氢)氟烯烃如四氟丙烯或五氟丙烯污染。如上文指出的,R-1225ye和R-1225zc是市售R-1243zf中的典型杂质。通过使用含铝吸收剂和/或活性碳,这种不期望的(氢)氟烯烃可通过本发明方法从含有期望的(氢)氟烯烃的组合物去除。相应地,在一个实施方案中,通过本发明方法纯化的期望(氢)氟烯烃(如(氢)氟丙烯)不是(i)五氟丙烯,如R-1225ye、R-1225zc或 $\text{F}_2\text{C}=\text{CFCF}_2\text{H}$ (如R-1225zc);或(ii)含有=CF₂基团的(氢)氟烯烃。

[0019] 在一方面中,本发明的方法有效地从包含期望的(氢)氟烯烃R-1243zf的组合物中去除不期望的(氢)卤化碳(一种或多种)R-1225zc、R-31和/或R133a。

[0020] 作为替代方案或另外的方案,本发明方法有效地从包含期望的(氢)氟烯烃R-1234ze的组合物中去除不期望的(氢)卤化碳三氟甲基乙炔(TFMA)。

[0021] 含铝吸收剂或活性碳均可为多孔或无孔的,但优选为多孔的。

[0022] 用于根据本发明方法的优选含铝吸收剂为氧化铝或含氧化铝的基质。有利地,所述基质为多孔的。关于氧化铝的各种结晶形式的其他信息可见于Acta.Cryst.,1991,B47,617,该文献的内容通过引用并入本文。

[0023] 根据本发明使用的优选含铝吸收剂(如氧化铝)具有有利于其与被吸收剂去除的化合物的结合的功能性。这种功能性的例子包括酸性或碱性,它们在性质上可为路易斯型或布氏型的,它们有助于含铝吸收剂与被吸收剂去除的化合物的结合。酸性或碱性可通过使用改性剂如硫酸钠以本领域公知的方式来改变。具有酸性或碱性功能性的含铝吸收剂的例子包括酸性的 η -氧化铝,以及碱性的Alumina AL0104。

[0024] 铝硅酸盐分子筛(沸石)是可用于本发明的进一步优选组的含铝吸收剂。通常,沸石具有孔隙,该孔隙具有足够大的开口,以允许期望的和期望的化合物进入沸石内部而由此截留不期望的化合物。相应地,优选如下沸石:其具有孔隙,所述空隙具有开口,所述开口在其最大尺度方向上具有 3\AA 至 12\AA 范围内的尺寸。

[0025] 优选的沸石具有足够大的孔隙开口,以允许不期望的化合物进入沸石的内部而由此截留不期望的化合物,同时不允许期望的化合物进入沸石的内部。这样的沸石通常具有如下开口:所述开口在其最大尺度方向上具有 3\AA 至 12\AA 、优选 3\AA 至 10\AA 或 4\AA 至 12\AA 范围内的尺寸。特别优选的是那些具有如下孔隙的分子筛:所述孔隙在其最大尺度方向上具有 4\AA 至 10\AA 范围,如 4\AA 至 8\AA (如 4\AA 至 5\AA)的尺寸的开口,并且可包括沸石Y、超稳定Y(脱铝的Y)、沸石 β 、沸石X、沸石A和沸石ZSM-5、AW-500。

[0026] 本文上下文中的“开口”是指孔隙的口,不期望的化合物通过所述口进入孔隙的孔体而可被截留在其中。孔隙的开口可为椭圆形、大致圆形或甚至不规则形状,但通常为椭圆形或大致圆形。当孔隙开口大致为圆形时,它们应在较小尺度方向上具有约 3\AA 范围内的直径。如果在其最大尺度方向上的尺寸在约 3\AA 至约 12\AA 的范围内,则它们仍可有效地吸收化合物。在吸收剂具有带有椭圆形状开口的孔隙(在其较小尺度方向上小于 3\AA)的情况下,如果在其最大尺度方向上的开口尺寸在约 3\AA 至约 12\AA 的范围内,则它们仍可有效地吸收化合物。

[0027] “活性炭”包括具有相对高的表面积如约50至约3000 m^2 或约100至约2000 m^2 (例如约200至约1500 m^2 或约300至约1000 m^2)的任何碳。活性炭可源自于任何碳质材料,例如煤(如木炭)、坚果壳(如椰子)以及木材。可使用任何形式的活性炭,如粉末状、粒状、挤出的和丸状活性炭。

[0028] 优选已通过添加剂改性(如浸渍)的活性炭,该添加剂改变活性炭的功能性并有助于其与期望被去除的化合物的结合。合适的添加剂的例子包括金属或金属化合物,以及碱。

[0029] 典型的金属包括过渡金属、碱金属或碱土金属,或它们的盐。合适的金属的例子包括Na、K、Cr、Mn、Au、Fe、Cu、Zn、Sn、Ta、Ti、Sb、Al、Co、Ni、Mo、Ru、Rh、Pd和/或Pt,和/这些金属中的一种或更多种的化合物(如卤化物、氢氧化物、碳酸盐)。碱金属(如Na或K)盐是目前针对活性炭的优选添加剂组,例如卤化物、氢氧化物或碳酸盐的碱金属盐。碱金属盐的氢氧化物或碳酸盐是碱。可使用任何其他合适的碱,包括氨化物(如,氨基钠)。

[0030] 浸渍的活性碳可通过本领域已知的任何手段来制备,例如将碳浸渍在期望的盐或多种盐的溶液中,并蒸发溶剂。

[0031] 合适的市售活性碳的例子包括可从Chemviron Carbon获得的那些,例如Carbon 207C、Carbon ST1X、Carbon 209M和Carbon 207EA。Carbon ST1X在目前是优选的。然而,任何活性碳均可用于本发明,只要它们如本文所描述的那样被处理和使用即可。

[0032] 有利地,在本发明的方法中使用含铝吸收剂与活性碳的组合,特别是当含铝吸收剂与活性碳中均各自有效地从也含有期望的(氢)氟烯烃的组合物中去除特定不期望的化合物时如此。优选含铝吸收剂与活性碳的组合的例子包括沸石和活性碳以及含铝吸收剂和浸渍的活性碳。

[0033] 本发明可应用于期望从其中去除一种或更多种不期望的(氢)卤化碳化合物的含有(氢)氟烯烃的任何组合物。例如,组合物可为来自用于生产(氢)氟烯烃的过程的产品料流。相应地,本发明的方法可为生产(氢)氟烯烃的过程中的纯化步骤。

[0034] 本发明方法可为用于生产氟烯烃的过程中的若干纯化步骤之一。例如,本发明方法可与一个或更多个蒸馏、冷凝或相分离步骤和/或通过用水或碱水洗涤相结合。

[0035] 本发明方法要求组合物(如产品料流)为液相或气相。优选液相接触。

[0036] 利用吸收剂的固定床的处理通常应用于连续过程。组合物(如产品料流)经过包含含铝吸收剂、活性碳或其混合物的固定床上方或穿过所述固定床。

[0037] 含铝吸收剂、活性碳或其混合物一般在使用前通过在干燥气体料流如干燥空气或干燥氮气中加热来进行预处理。该过程具有活化含铝吸收剂、活性碳或其混合物的效果。用于预处理的典型温度在约100至约400℃(如约100至约300℃)的范围内。

[0038] 本发明的方法可以以间歇或连续的方式操作,但是优选连续方式。在任一情形中,在方法的操作期间,含铝吸收剂、活性碳或其混合物的吸收能力随着孔隙被一种或更多种不期望的(氢)卤化碳化合物所占据而逐渐降低。最终,含铝吸收剂、活性碳或其混合物吸收不期望的化合物(一种或多种)的能力将基本上被削弱,因此在该阶段应将其再生。再生通常通过在约100至约400℃如约100至约300℃(如约100至约200℃)范围的温度以及约1至约30巴(如约5至约15巴)范围的压力下,在干燥气体料流如干燥空气或干燥氮气中加热用过的含铝吸收剂、活性碳或其混合物来进行。

[0039] 本发明的方法通常在约-50℃至约200℃,优选约0℃至约100℃,例如约10至约50℃范围内的温度下进行。该温度范围适用于纯化容器的内部温度。

[0040] (氢)氟烯烃包含容易发生反应的双键,特别是当与含有反应性官能性(如酸、碱、金属等)的含铝吸收剂和/或活性碳接触时如此。例如,某些(氢)氟烯烃已知为单体,并且可预期它们在这种吸收剂的存在下聚合。

[0041] 发明人已发现,(氢)氟烯烃出人意料地在含铝吸收剂和/或活性碳的存在下稳定。这可能部分上是由于可实施本发明方法的温和条件(如温度)引起的。

[0042] 用于本发明方法的典型操作压力为约1至约30巴,如约1至约20巴,优选约5至约15巴。

[0043] 本发明的(间歇)方法中,含铝吸收剂、活性碳或其混合物通常以基于包含(氢)氟烯烃和一种或更多种不期望的化合物的组合物重量计为约0.1至约100重量%,如约1或5至约50重量%,优选约10至约50重量%的量使用。

[0044] 在本发明的连续方法中,包含(氢)氟烯烃和一种或更多种不期望的化合物的组合物(如产品料流)向含铝吸收剂、活性碳或其混合物的典型进料速率为使得液相中吸附物与吸附剂的接触时间为约0.1至24小时,优选为约1至8小时。在一个优选的操作模式中,吸附物被连续地再循环通过吸收剂床,直到不期望组分的水平已充分减少。在采用气相接触时,吸附物与吸附剂的接触时间为约0.001至4小时,优选约0.01至0.5小时。在一个优选的操作模式中,吸附物被连续地再循环通过吸附剂床,直到不期望组分的水平已充分减少。

[0045] 本发明特别适合用于从含有被纯化的(氢)氟烯烃的组合物(如产品料流)中去除相对低水平的不期望的(氢)卤化碳化合物(一种或多种)。典型的水平为约0.1至约1000ppm,如约0.1至约500ppm,优选约1至约100ppm。

[0046] 本发明方法去除存在于包含期望的(氢)氟烯烃的组合物中的不期望的(氢)卤化碳化合物(一种或多种)中的至少一部分。优选地,本发明去除存在于包含期望的(氢)氟烯烃的组合物中的不期望的化合物(一种或多种)的至少50%、60%、70%或80%。更优选地,组合物去除存在于包含期望的(氢)氟烯烃的组合物中的不期望的化合物(一种或多种)的至少90%、95%或甚至99%。

[0047] 在通过本发明方法纯化之后,在包含期望的(氢)氟烯烃的组合物中的不期望化合物(一种或多种)的水平通常为从(通过目前可用的技术,如毛细管气相色谱法)不可检测至约10ppm,例如约0.01ppm至约5ppm,优选为从不可检测至约1ppm。

具体实施方式

[0048] 通过以下非限定性实施例来阐述本发明。

[0049] 实施例1

[0050] 针对吸附剂在从R-1243zf中去除目标化合物R-1225zc和三氟甲基乙炔(TFMA)方面的效力来筛选吸附剂的范围。制备掺有400ppm wt/wt TFMA和765ppm wt/wt R-1225zc的R-1243zf样品。然后用5g吸附剂在环境温度下于密封的压力管中处理50g该R-1243zf。在R-1243zf与吸附剂接触20分钟(在一些情形中16小时)之后,取样进行毛细管GC分析。筛选以下吸附剂:

[0051] η -氧化铝ex-BASF-活性氧化铝的酸性形式

[0052] Chemviron Activated Carbon 207EA

[0053] 负载10%氢氧化钾的Chemviron Activated Carbon 207EA

[0054] 负载10%碳酸钾的Chemviron Activated Carbon 207EA

[0055] 负载10%碘化钾的Chemviron Activated Carbon 207EA

[0056] 负载10%氢氧化钾和10%碘化钾的Chemviron Activated Carbon 207EA

[0057] Chemviron ST1x-包含浸渍有多种物质(包括碱(一种或多种))的207EA的活性碳

[0058] 通过含水浸渍来制备经掺杂的207EA样品。将掺杂剂(一种或多种)(1g)溶解在100g水中并添加10g 207EA。混合之后在真空中去除水,以留下自由移动(running)的固体。

[0059] 在使用前,所有吸附剂均在250-300°C下于经氮气吹洗的炉中预活化最少16小时。

[0060] 结果在下表中列出:

[0061]

吸附剂	污染物去除率%			
	(0% = 无效; 100% = 完全去除)			
	20 分钟	20 分钟	16 小时	16 小时
	R-1225zc	TFMA	R-1225zc	TFMA
207EA 碳 & 10 % KOH	69	8	97	8
207EA 碳 & 10 % K ₂ CO ₃	41	4	58	29
207EA 碳 & 10 % KI	4	7	-	-
207EA 碳	4	-1	-	-
ST1x 经浸渍的碳	46	9	100	31
207EA 碳 & 10 % KOH & KI	13	5	70	8
η 氧化铝	7	7	18	16

[0062] 筛选出的所有吸附剂均显示从R-1243zf中去除R-1225zc和TFMA的任一种或两者的功效。然而,最有效的吸附剂是掺有碱(即氢氧化钾或碳酸钾)的那些,包括ST1x碳。

[0063] 实施例2

[0064] 获得市售R-1243zf的样品(例如,其可从Apollo Scientific获得)并通过毛细管GC-MS进行分析。发现该R-1243zf尤其包含以下杂质:

杂质	PPM wt/wt	沸点 °C
R-134a	2.5	-26.074
R-1225zc	7.4	-25.82
R-1234yf	26	-29.69
R-134	87	-23.15
Z-R-1225yc	0.8	-19.3
R-152a	251	-24.023
R-40	0.9	-24.15
R-31	11	-9.15
R-133a	2.3	+7.51

[0066] R-1225zc、R-31和R-133a是有毒化合物，并且据认为在使用(如用作制冷剂)之前期望从R-1243zf中去除它们。甚至在沸点差异使得可以通过蒸馏从R-1243zf分离这些组分的一些组分的情况下，低水平意味着这样的过程会非常耗能并且低效。因此，已寻求从1243zf去除这些杂质(特别是R1225zc、R-31和R-133a)的替代手段。为此，进行了一系列测试用于从R-1243zf去除三种目标化合物R-1225zc、R-31和R-133a的一系列吸附剂材料的效力的实验。

[0067] 经筛选的吸收剂的范围包括：

[0068] η-氧化铝ex-BASF-活性氧化铝的酸性形式

[0069] Chemviron Activated Carbon 207c-源自于椰子壳

[0070] Chemviron Activated Carbon 209M

[0071] Chemviron Activated Carbon 207EA

[0072] Chemviron ST1x-包含浸渍有多种物质(包括碱(一种或多种))的207EA的活性碳

[0073] Chemviron Activated Carbon 209m

[0074] 13X分子筛-铝硅酸盐或沸石

[0075] AW500-酸稳定的铝硅酸盐或沸石

[0076] 氧化铝AL0104-ex BASF-氧化铝的碱性形式

[0077] 在使用前将基于碳的吸附剂在流动氮中于200°C预活化16小时，并且在流动氮中于300°C再次预活化无机吸附剂16小时。然后通过再循环体系中用2-4g的每种吸收剂处理c.a.100g的R-1243zf，由此R-1243zf在环境温度下被连续地泵送通过吸收剂床16小时，来评估每种吸收剂的效力。在处理期之后，取少量R-1243zf样品用于进行毛细管GC-MS分析。在下表中将经处理的R-1243zf的分析与未处理的R-1243zf进行比较(杂质的量参见前表)。

[0078]

吸附剂	重量 % 吸附剂 (g)	重量 R-1243zf (g)	R-133a (ppm wt/wt)	R-1225zc (ppm wt/wt)	R-1234zf (ppm wt/wt)	R-134 (ppm wt/wt)	Z-R-1225ye (ppm wt/wt)	R-152a (ppm wt/wt)	R-40 (ppm wt/wt)	R-31 (ppm wt/wt)	R-133a (ppm wt/wt)
活性炭	2.8080	100	96	4.2	26	85	1	141	11	4.8	3
Carbon 287C	2.2879	92	3.6	7.9	28	83	1	233	4	11	1
Carbon ST1X	2.5165	189.3	3.1	ND	26	87	0.5	241	5.9	4.1	ND
Carbon 209M	2.6644	122.8	4.1	9.8	28	87	1	253	2.97	11	1.2
13-X	3.9841	132	3.9	8	27	12	0.8	116	ND	2.4	1
AW 500	3.8865	131.2	3.7	8.2	28	5	1.1	19	1	ND	ND
BASF AL6104	4.3562	134.6	3.2	ND	25	85	0.8	236	0.9	8	ND
Carbon 207 EA	2.6738	118.1	2.4	6.8	25	84	0.8	222	1.1	11	2.2

[0079] 测试的所有吸附剂均有效地降低至少一种污染物的水平。然而，针对三种目标化合物R-1225zc、R-31和R-133a，碱浸渍的活性炭ST1x和分子筛AW500尤其有效。

[0080] 实施例3

[0081] R-1243zf之前已作为单体得到应用，并且作为烯烃可合理期望其容易发生聚合或其他反应，特别是当与存在于用于本发明的方法的许多吸附剂中的反应性表面接触时如此。这将严重限制本发明的商业可应用性。因此，我们探索研究通过与诸如ST1x碳和AW500的吸收剂接触，是否有任何反应过程伴随R-1243zf的吸附性纯化。

[0082] 在使用前将ST1x碳和AW500的样品在流动氮下于200-300°C预处理16小时。然后取20g样品并精确称重，并逐个或一起添加至清洁、干燥的300ml Hastelloy高压釜。高压釜被密封、用氮冲洗并测试压力。然后向高压釜装入R-1243zf。然后以24小时的时间段加热高压釜及其内容物至80或120°C。在每次实验的最后，回收R-1243zf用于分析。吸收剂也被回收，并于105°C干燥后再次称重。结果提供在下表中。

[0083] 在每次实验的最后，回收的R-1243zf未发生视觉变化。每个测试后在R-1243zf的蒸发之后未留下残留物。详细分析揭示，吸附剂ST1x和AW500单独或特别是组合时在这些测试的条件下仍有效。而且，没有证据表明有任何不期望的副反应，包括聚合或分解。因此，其表明这些吸收剂单独或组合时适合用于例如商业规模的R-1243zf纯化。

中。装入的R-1243zf以该方式再循环通过吸附床5小时的时间段。在该时间段之后，泵送R-1243zf至接收容器，在此其可被回收用于储存和分析。在分析之后，将每180kg装料分成60kg的批料。已发现，吸收剂装料能够处理至少360kg的R-1243zf。以该方式处理的三个60kg批次的R-1243zf的分析提供在下表中：

[0089]

杂质	处理前的杂质 水平 (ppm wt/wt)	处理后的杂质 水平-批次 1 (ppm wt/wt)	处理后的杂质 水平-批次 2 (ppm wt/wt)	处理后的杂质 水平-批次 3 (ppm wt/wt)
1225ze	22	ND	ND	ND
1234yf	24	29	26	30
134	77	ND	4.0	11
Z-1225ze	4.9	2.5	3.5	3.6
152a	246	1.1	6.7	18
40	3.1	ND	ND	ND
31	11	ND	ND	ND
总 1243zf	99.959	99.992	99.986	99.991

[0090] 本发明由所附权利要求书限定。

[0091] 以下内容对应于母案申请中的原始权利要求书，现作为说明书的一部分并入此处：

[0092] 1. 一种用于从(氢)氟烯烃去除一种或更多种不期望的(氢)卤化碳化合物的方法，所述方法包括使包含所述(氢)氟烯烃和一种或更多种不期望的(氢)卤化碳化合物的组合物与含铝吸收剂、活性碳或其混合物接触。

[0093] 2. 根据项1所述的方法，其中所述(氢)氟烯烃是C₃₋₇(氢)氟烯烃。

[0094] 3. 根据项2所述的方法，其中所述C₃₋₇(氢)氟烯烃是氢氟丙烯。

[0095] 4. 根据项3所述的方法，其中氢氟丙烯是三氟丙烯或四氟丙烯。

[0096] 5. 根据项4所述的方法，其中所述三氟丙烯是3,3,3-三氟丙烯(R-1243zf)。

[0097] 6. 根据项4所述的方法，其中所述四氟丙烯是E/Z-1,3,3,3-四氟丙烯(R-1234ze)或2,3,3,3-四氟丙烯(R-1234yf)。

[0098] 7. 根据前述项中任一项所述的方法，其中所述或每种(氢)卤化碳选自(氢)氟烷烃、(氢)氟烯烃、(氢)氟炔烃以及(氢)氯氟烃(CFC)物质，所述(氢)氯氟烃(CFC)物质例如为(氢)氯氟烷烃、(氢)氯氟烯烃和(氢)氯氟炔烃。

[0099] 8. 根据前述项中任一项所述的方法，其中所述含铝吸收剂是多孔的并且包含氧化铝或铝硅酸盐。

[0100] 9. 根据项8所述的方法，其中所述氧化铝包括酸性功能性。

[0101] 10. 根据项8所述的方法，其中所述铝硅酸盐是具有3至12埃的孔径的分子筛(沸石)。

[0102] 11. 根据前述项中任一项所述的方法，其中所述活性碳浸渍有选自金属、金属化合

物、碱以及其混合物的添加剂。

[0103] 12. 根据项11所述的方法,其中所述添加剂是碱金属盐。

[0104] 13. 根据项12所述的方法,其中所述碱金属盐是碱。

[0105] 14. 根据前述项中任一项所述的方法,其中所述或每种不期望的(氢)卤化碳化合物以基于包含所述(氢)氟烯烃和一种或更多种不期望的(氢)卤化碳化合物的所述组合物的重量计为约0.1至约1000ppm的量存在。

[0106] 15. 根据前述项中任一项所述的方法,其中在所述接触步骤之后,所得到的组合物包含所述(氢)氟烯烃和从约0至约10ppm的所述或每种不期望的(氢)卤化碳化合物。

[0107] 16. 根据前述项中任一项所述的方法,其中包含所述(氢)氟烯烃和一种或更多种不期望的(氢)卤化碳化合物的所述组合物是来自用于生产所述(氢)氟烯烃的过程的产品料流。

[0108] 17. 根据项16所述的用于从(氢)氟烯烃中去除一种或更多种不期望的(氢)卤化碳化合物的方法,所述方法与一个或更多额外的纯化步骤相结合。

[0109] 18. 一般如本文描述的任意新颖方法,其任选参考实施例来描述。