

ÖZET

(HİDRO) FLOROALKENLERİN SAFLAŞTIRILMASI İÇİN İŞLEM

- 5 Buluş, a= CF₂ parçası içermeyen bir hidrofloroalkenden a= CF₂ parçası içeren bir veya daha fazla istenmeyen (hidro) floroalkenin uzaklaştırılması için olan bir işlemle ilgilidir ve işlem, hidrofloroalken içeren bir bileşimin ve bir veya daha fazla istenmeyen (hidro) floroalkenin bir alüminyum içeren adsorban, aktifleştirilmiş karbon veya bunların bir karışımı ile temas ettirilmesini içerir; burada ilgili veya her bir istenmeyen (hidro) floroalken, hidrofloroalken ve bir veya daha fazla istenmeyen (hidro) floroalkeni içeren bileşimin ağırlığına bağlı olarak 0.1 ila 1000 ppm aralığında bir miktarda mevcuttur.
- 10

İSTEMLER

1. Bir alüminyum içeren adsorban, aktif karbon veya bunların bir karışımı ile bileşimin temas ettirilmesini içeren, bir ya da daha fazla istenmeyen (hidro) floroalken bileşiklerinin, bir = CHF ya da bir = CF₂ parçasını içeren bir ya da daha fazla istenmeyen (hidro) floroalken ve 2,3,3,3-tetrafloropropen (R-1234yf) içeren bir bileşimden uzaklaştırılması için bir işlem olup, özelliği; buradaki veya herhangi bir istenmeyen (hidro) floroalken bileşiğinin, R-1234yf'yi ve bir veya daha fazla istenmeyen (hidro) floroalken bileşiğini içeren bileşimin ağırlığına dayanarak, 0.1-1000 ppm'lik bir miktarda mevcut olmasıdır.
2. İstem 1'e göre bir işlem olup, özelliği; istenmeyen (hidro) fluoroalkenin R-1225zc, R-1225ye, F₂C = CF₂H ya da a = CF₂ parçası içeren bir (hidro) fluoroalken olmasıdır.
3. Yukarıdaki istemlerden herhangi birine göre bir işlem olup, özelliği; alüminyum içeren adsorbanın gözenekli olması ve alümina veya alüminosilikat içermesidir.
4. İstem 3'e göre bir işlem olup, özelliği; alüminosilikatin 3 ila 12 Angstrom arasında gözenek boyutlarına sahip olan bir moleküler elek (zeolit) olmasıdır.
5. Önceki istemlerden herhangi birine göre bir işlem olup, özelliği; aktifleştirilmiş karbonun bir metal, bir metal bileşiği, bir baz ve bunların bir karışımından seçilen bir katkı maddesi ile emprenye edilmesidir.
6. İstem 5'e göre bir işlem olup, özelliği; katkı maddesinin bir alkali metal tuzu olmasıdır.
7. İstem 6'ya göre bir işlem olup, özelliği; alkali metal tuzunun bir baz olmasıdır.
8. Önceki istemlerden herhangi birine göre bir işlem olup, özelliği; istenmeyen bir ya da her bir (hidro) fluoroalken bileşiğinin, R-1234yf ve bir ya da daha fazla istenmeyen (hidro)

fluoroalken bileşimini içeren bileşimin ağırlığına göre 0,1 ila 500 ppm arasında bir miktarda mevcut olmasıdır.

5 **9.** Yukarıdaki istemlerden herhangi birine göre bir işlem olup, özelliği; bileşimin içinde bulunan istenmeyen bileşik (ler) in en az % 50'sinin buradan çıkarılmasıdır.

10. Önceki istemlerden herhangi birine göre bir işlem olup, özelliği; işlemin -50 ° C ila 200 ° C arasında bir sıcaklıkta gerçekleştirilmesidir.

10 **11.** Önceki istemlerden herhangi birine göre bir işlem olup, özelliği; bağlantı aşamasının ardından, elde edilen bileşimin R-1234yf'yi ve 0 ila 10 ppm arasında bir ya da her bir istenmeyen (hidro) floroalken bileşimini içermesidir.

15 **12.** Önceki istemlerden herhangi birine göre bir işlem olup, özelliği; R-1234yf'yi ve bir veya daha fazla istenmeyen (hidro) floroalken bileşimini içeren bileşimin, R-1234yf'yi üretmek için bir işlemde elde edilen bir ürün akımı olmasıdır.

13. İstem 12'ye göre bir işlem olup, özelliği; işlemin bir veya daha fazla ilave saflaştırma adımıyla birleştirilmesidir.

TARİFNAME

(HİDRO) FLOROALKENLERİN SAFLAŞTIRILMASI İÇİN İŞLEM

5 Açıklama

Buluş, a 2,3,3,3-tetrafloropropen (R-1234yf)' in saflaştırılması için bir işleme ilişkindir.

Arka plan bilgilerinin veya bu spesifikasyonda önceden yayınlanmış bir belgenin listelenmesi ya da tartışılması sonucunda bu bilgi ya da belge, tekniğin son durumunun bir parçası olarak ya da genel geçer bir bilginin kabulü olarak alınmamalıdır.

(Hidro) floroalkenler, soğutma, ısı pompalama, köpük üfleme, yangın söndürücüler/ yavaşlatıcılar, itici gazlar ve çözünebilirlik (örneğin, plazma temizleme ve aşındırma) gibi uygulamalarda çalışma sıvıları olarak giderek artan bir şekilde değerlendirilmektedir. (Hidro) floroalkenler yapmak için kullanılan işlemler toksik ve/veya başka bir şekilde istenmeyen yan ürünlerin üretilmesine yol açabilir. Küçük miktarlardaki katışıklığın varlığı, (hidro) floroalken ürününün kitlesel fiziksel özellikleri açısından zararlı olmayabilir ve bazı uygulamalar için bunların uzaklaştırılması gereksizdir. Bununla birlikte, bazı uygulamalar çok düşük seviyelerde safsızlık gerektirir ve bunların birçoğunun (hidro) floroalkenlerden bilinen araçlarla uzaklaştırılması zordur.

Örneğin, katışıklıklar genellikle (hidro) floroalkenlerden damıtma yolu ile çıkarılır, ancak bu saflaştırma metodu, katışığın kaynama noktası (hidro) floroalkeninkine yakınsa veya madde etkileşimleri, farklı, birbiriyle benzer olmayan kaynama bileşiklerini birbirine yaklaştırırlarsa (örneğin azeotropolar) zor hale gelir. Ayrıca, damıtma işleminden sonra bile, az miktarlarda istenmeyen katışıklıkların kalması mümkündür.

3,3,3-trifloropropen (R-1243zf), bir (hidro) floroalken örneğidir. R-1243zf'in soğutma gibi uygulamalarda kullanım alanı bulunduğu düşünülmektedir. Ticari olarak temin edilebilen R-1243zf, yüksek derecede toksik türler 1,2,3,3,3-pentafloropropen (R-1225ye),
5 1,1,3,3,3-pentafloropropen (R-1225zc) ve kloroflorokarbon türleri kloroflorometan (R-31), klorofloroeten (R-1131), trikloroflorometan (R-11), diklorodiflorometi-an (R-12), klorotriflorometan (R-13) ve çevreye zarar veren diklorotetrafloroetan (R-114) dahil olmak üzere birçok katışık
10 içerir. Damıtma, R-1243zf'nin saflaştırılmasında sınırlıdır, çünkü bu tekniği kullanarak tüm katışıkları uzaklaştırmak zordur. Örneğin, R-1225zc'nin (kaynama noktası -25.82 °C), damıtma yoluyla R-1243zf'den (kaynama noktası -25.19 °C) çıkartılması çok zordur. US 2,917,556, alümina silikatlar kullanılarak viniliden florürün
15 saflaştırılması için bir işlemi açıklar. Özet olarak, 2,3,3,3-tetrafloropropen (R-1234yf) 'nin saflaştırılması için geliştirilmiş bir yöntem ihtiyacı duyulmaktadır.

Buluş sahipleri, alüminyum içeren bir adsorban, aktif karbon veya
20 bunların bir karışımının, 2,3,3,3-tetrafloropropen (1234yf) içeren bir bileşimden bir veya daha fazla istenmeyen (hidro) halokarbon bileşiğinin uzaklaştırılmasında etkili olduğunu şaşırtıcı bir şekilde bulmuşlardır.

25 Bu nedenle, bu buluş işlemin bir ya da daha fazla istenmeyen (hidro) flüoroalken bileşiğini içeren bir bileşimden bir = CHF ya da bir = CF₂ kısmı ya da her bir istenmeyen (hidro) flüoroalken ve 2,3,3,3-tetrafloropropen (R-1234yf)'in çıkarılması için bir işlem sağlayarak, yukarıdaki ve diğer eksiklikleri ele almaktadır; burada
30 işlem bileşimin bir alüminyum içeren adsorban, aktif karbon veya bunların bir karışımı ile temas ettirilmesini içerir, buradaki veya herhangi bir istenmeyen (hidro) floroalken bileşiği, R-1234yf'yi

ve bir veya daha fazla istenmeyen (hidro) floroalken bileşiğini içeren bileşimin ağırlığına dayanarak, 0.1-1000 ppm'lik bir miktarda mevcuttur.

Ayrıca, bir (hidro) halokarbon bileşiğinin bir (hidro) fluoroalkenden ayrıştırılması için bir işlem de tarif edilmektedir, işlem, (hidro) fluoroalken ve bir veya daha fazla istenmeyen (hidro) halokarbon bileşikleri ile bir alüminyum adsorban, aktif karbon veya bunların bir karışımını içerir.

"(Hidro) floroalkenler" terimi ile, flor ve karbon atomlarına ek isteğe bağlı olarak hidrojen atomları içeren düz zincirli veya dallı doymamış bileşiklere atıfta bulunmaktadır. Dolayısıyla, bu terim, hidrofloroalkenlerin yanı sıra hem florin hem de karbona ek olarak hidrojen atomlarını içeren perfloroalkenleri içerir. Hidrofloroalkenler, tercih edilen bir (hidro) floroalken grubudur.

Tercih edilen (hidro) floroalken örnekleri C₂₋₁₀ (hidro) floroalkenleri ve özellikle C₃₋₇ (hidro) floroalkenleri içerir. Bir düzenlemede, (hidro) floroalken, hidrojen ve flor ornatıklarını içeren bir C₃₋₇ hidrofloroalkendir.

Tercih edilen bir düzenlemede, (hidro) floroalken bir (hidro) floropropendir. Buluşun işlemiyle saflaştırılabilen (hidro) floropropenlerin örnekleri arasında, 0, 1, 2, 3, 4 veya 5 hidrojen ornatığı ve 1, 2, 3, 4, 5 veya 6 florin ornatığı içerenler bulunur. Tercih edilen (hidro) floropropenler, 3 ila 5 flor atomuna (ve dolayısıyla 1 ila 3 hidrojen atomuna) sahip hidrofloropropenlerdir.

Başka bir deyişle, tercih edilen hidrofloropropenler trifloropropenler, tetrafloropropenler ve pentafloropropenler, özellikle trifloropropenler ve tetrafloropropenlerdir.

Uygun trifloropropenlerin örnekleri arasında bunlarla sınırlı olmamakla beraber 3,3,3-trifloropropen (CF₃CH = CH₂, ayrıca R-1243zf olarak da bilinir), 2,3,3-trifloropropen (CF₂HCF = CH₂), 1,2,3-trifloropropen (CFH₂CF = CHF) ve 1,3,3-trifloro-propen (CF₂HCH = CHF) vardır.

Uygun tetrafloropropenlerin örnekleri arasında 2,3,3,3-tetrafloropropen ($\text{CF}_3\text{CF} = \text{CH}_2$, R-1234yf olarak da bilinir), 1,3,3,3-tetrafloropropen ($E/Z\text{-HFC} = \text{CHCF}_3$, ayrıca R-1234ze olarak bilinir), 1,2,3,3-tetrafloropropen ($\text{HFC} = \text{CFCF}_2\text{H}$), 1,1,3,3-tetrafloropropen ($\text{F}_2\text{C} = \text{CHCF}_2\text{H}$) ve 1,1,2,3-tetrafloropropen ($\text{F}_2\text{C} = \text{CFCH}_2\text{F}$) bulunur.

Uygun pentafloropropenlerin örnekleri arasında 1,2,3,3,3-pentafloropropen (R-1225ye olarak da bilinen $E/Z\text{-HFC} = \text{CFCF}_3$), 1,1,3,3,3-pentafloropropen ($\text{F}_2\text{C} = \text{CHCF}_3$, ayrıca R-1225zc olarak bilinir) ve 1,1,2,3,3-pentafloropropen ($\text{F}_2\text{C} = \text{CFCF}_2\text{H}$) bulunur.

"İstenmeyen (hidro) halokarbon bileşikleri" terimi ile saflaştırılmış olan hidrofloroalkenden uzaklaştırılması arzu edilen, halojen ve karbon atomlarına ek olarak isteğe bağlı hidrojen atomları içeren doymuş veya doymamış düz zincirli veya dallı bileşikler kastedilir. Dolayısıyla, bu terim, perholakarbonların yanı sıra karbon atomlarına ek olarak hem hidrojen hem de halojen atomlarını içeren hidrohalokarbonları içerir. Tipik olarak bu, (hidro) fluoroalkanlar, (hidro) fluoroalkenler (hidro) fluoro alkinleri ve (hidro) kloroflorokarbon (CFC) türleri, örneğin (hidro) klorofluoroalkanlar, (hidro) klorofluoroalkenler ve (hidro) klorofluoroalkinleri içerir. Yukarıda tarif edilen istenmeyen (hidro) halokarbon bileşikleri (hidro) fluoroalkenleri içerebilir. Teknikte uzman kişi, bazı istenmeyen (hidro) fluoroalkenlerin, arzu edilen bir hidrofloroalken içeren bir bileşimde mevcut olabileceğini anlayacaktır.

Bu istenmeyen (hidro) fluoroalkenler, $\alpha = \text{CHF}$ or $\alpha = \text{CF}_2$ grubu içerenleri içerir. Buluş sahipleri beklenmedik bir şekilde alüminyum içeren bir adsorban, aktif karbon veya bunların bir karışımının $\alpha = \text{CHF}$ ya da $\alpha = \text{CF}_2$ parçası içeren (özellikle $\alpha = \text{CF}_2$) (hidro)fluoroalkenlerin, 2,3,3,3-tetrafluoropropen (R-1234yf)'i

içeren bir kompozisyondan uzaklaştırılmasında etkili olabileceğini bulmuşlardır.

Örnek olarak, teknikte uzman kişi belirli bir trifloropropeni (örneğin R-1243zf) saflaştırmaya çalışıyorsa, bu trifloropropen, tetrafloropropenler veya pentafloropropenler gibi diğer (hidro) floroalkenler tarafından kirlenebilir. Yukarıda belirtildiği gibi, R-1225ye ve R-1225zc, ticari olarak temin edilebilen R-1243zf'deki tipik katışıklardır. Alüminyum içeren bir adsorban ve/veya aktif karbon kullanılmasıyla, bu istenmeyen (hidro) floroalkenler, buluşun işlemi ile istenen bir hidrofloroalken içeren bir bileşimden çıkarılabilir. Buna göre, bir düzenlemede, Buluşun işlemi ile saflaştırılan, istenen hidrofloroalken (örn., hidrofloropropen) Bu (i) R-1225ye, R-1225zc veya $F_2C = CF_2H$ (örn., R-1225zc) gibi bir pentafloropropen; veya (ii) $a = CF_2$ parçası içeren bir (hidro) floroalken değildir.

Ayrıca burada tarif edilen (hidro) halokarbon (lar) R-1225zc, R-31 ve/veya R133a'nın arzu edilen (hidro) floroalken R-1243zf'yi içeren bir kompozisyondan çıkarılmasında etkili bir işlem tarif edilmektedir.

Ayrıca, istenen (hidro) fluoroalken R-1234ze'yi içeren bir bileşimden istenmeyen (hidro) halokarbon triflorometil asetilenin (TFMA) çıkarılmasında etkili bir işlem de tarif edilmektedir.

Alüminyum içeren adsorban veya aktif karbon, gözenekli veya gözeneksiz, ancak tercihen gözenekli olabilir.

Buluşa uygun işlemlerde kullanım için tercih edilen bir alüminyum içeren adsorban, bir alümina içeren substrat veya alüminadır. Avantajlı olarak, substrat gözeneklidir. Alümina'nın çeşitli kristalimsi formları hakkında daha fazla bilgi, Acta Kristalografik, 1991, B47, 617'de bulunabilir.

Buluşa göre kullanım için tercih edilen alüminyum içeren adsorbanlar (örneğin alümina), adsorbanın çıkardığı bileşiklerle kombinasyonlarını kolaylaştıran işlevselliğe sahip olacaktır. Bu

işlevsellik örnekleri, adsorbanın çıkardığı bileşiklerle kombinasyonunu kolaylaştıracak Lewis tipi veya Bronsted tipi olabilen asitliği veya bazlığı içerir. Asitlik veya bazlık, teknikte tecrübeli kişilerce iyi bilinen bir şekilde, sodyum sülfat gibi modifiye ediciler kullanılarak modifiye edilebilir. Asidik veya bazik işlevselliği olan alüminyum içeren adsorbanların örnekleri arasında asidik olan Eta-alumina ve bazik Alümina AL0104 bulunmaktadır.

Alüminosilikat moleküler elekleri (zeolitler), bu buluşta kullanılabilecek ayrıca tercih edilen alüminyum içeren adsorban grubudur. Tipik olarak, zeolitler, istenen ve istenmeyen bileşiklerin zeolitin iç kısmına girmesine izin vermek için yeterince büyük olan ve istenmeyen bileşiklerin muhafaza edildiği açıklıklara sahip gözeneklere sahiptir. Buna göre, 3A ila 12A aralığında en büyük boyutlarındaki deliklere sahip gözeneklere sahip olan zeolitler tercih edilir.

Tercih edilen zeolitler, istenmeyen bileşiklerin zeolitin iç kısmına girmesine izin vermek için yeterince büyük bir gözenek açıklığına sahiptir, böylece arzu edilen bileşik zeolitin iç kısmına girmesini engellerken istenmeyen bileşikler korunur. Bu tür zeolitler tipik olarak 3A ila 12A, tercihen 3A ila 10A veya 4A ila 12A aralığındaki en büyük boyutlarında açıklıklara sahiptir. Özellikle tercih edilenler, 4A ila 8A (ör. 4A ila 5A) gibi 4A ila 10A aralığındaki en büyük boyutlarında bir açıklığa sahip olan deliklere sahip gözeneklere sahip olan moleküler eleklerdir ve zeolit Y, ultra-kararlı Y (ayrıştırılmış-Y), zeolit beta, zeolit X, zeolit A ve zeolit ZSM-5, AW-500 içerebilir.

Bu bağlamda açılarak, arzu edilmeyen bileşiğin gözenek gövdesine girdiği ve burada tutulabildiği gözenek ağzına atıfta bulunulur. Gözeneklere açıklıklar eliptik olarak şekillendirilebilir, esasen dairesel veya düzensiz şekilli olabilir, ancak genellikle eliptik olarak veya esas olarak dairesel olacaktır. Gözenek açıklıkları

esasen dairesel olduğunda, küçük boyutlarında 3A aralığında bir çapa sahip olmalıdırlar.

En büyük boyutlarındaki açıklıkların boyutunun 3A ila 12A aralığında olması koşuluyla, yine de adsorbe edici bileşiklerde etkili olabilirler. Adsorban, daha küçük boyutlarında 3A'nın altında olan eliptik şekilli açıklıklara sahip gözeneklere sahip olduğunda, en büyük boyutlarındaki açıklıkların boyutunun 3A ila 12A aralığında olması koşuluyla, yine de adsorbe edici bileşiklerde etkili olabilirler. "Aktif karbon" ile, yaklaşık 50 ila yaklaşık 3000 m² veya yaklaşık 100 ila yaklaşık 2000 m² (örneğin yaklaşık 200 ila yaklaşık 1500 m² veya yaklaşık 300 ila yaklaşık 1000 m²) gibi nispeten yüksek bir yüzey alanına sahip herhangi bir karbon dahil edilir. Aktif karbon, kömür (örneğin odun kömürü), kabuklar (örneğin hindistancevizi) ve odun gibi herhangi bir karbonlu materyalden türetilmektedir. Toz haline getirilmiş, granüle edilmiş, ekstrüde edilmiş ve peletlenmiş aktif karbon gibi herhangi bir aktif karbon türü kullanılabilir.

Aktif karbonun işlevselliğini değiştiren ve uzaklaştırılması istenen bileşiklerle kombinasyonunu kolaylaştıran katkı maddeleri ile değiştirilmiş (örn., Emprenye edilmiş) aktif karbon tercih edilir. Uygun katkı maddelerinin örnekleri arasında metaller veya metal bileşikleri ve bazlar bulunur.

Tipik metaller arasında geçiş, alkali veya toprak alkali metaller veya bunların tuzları bulunur. Uygun metallerin örnekleri arasında Na, K, Cr, Mn, Au, Fe, Cu, Zn, Sn, Ta, Ti, Sb, Al, Co, Ni, Mo, Ru, Rh, Pd ve / veya Pt ve / veya bu metallerin bir veya daha fazlasının bir bileşiği (örneğin bir halid, hidroksit, karbonat) bulunur. Alkali metal (örn., Na veya K) tuzları, hali hazırda, alkali metal tuzlarının halid, hidroksit veya karbonat tuzları gibi aktif karbon için tercih edilen bir katkı maddesi grubudur. Alkali metal tuzlarının hidroksit veya karbonat tuzları bazdır. Amidler (örn., Sodyum amid) dahil olmak üzere başka uygun bazlar kullanılabilir.

Emprenye edilmiş aktif karbon, teknikte bilinen herhangi bir yolla, örneğin karbonun, istenen tuz veya tuzların bir solüsyonu içine batırılması ve çözücünün buharlaştırılmasıyla hazırlanabilir.

Ticari olarak temin edilebilen uygun karbonların örnekleri arasında

5 Karbon 207C, Karbon ST1X, Karbon 209M ve Karbon 207EA gibi Chemviron Carbon'dan temin edilebilenler bulunur. Karbon ST1X şu anda tercih edilmektedir. Bununla birlikte, burada tarif edildiği gibi muamele edildikleri ve kullanıldığı sürece, herhangi bir aktif karbon mevcut buluşla kullanılabilir.

10 Avantajlı bir şekilde, alüminyum-içeren bir adsorban ve aktif karbonun bir kombinasyonu, özellikle, her biri, belirli bir istenmeyen bileşiğin, 2,3,3,3-tetrafluoropropen (R-1234yf)'i içeren bir bileşimden ayrılmasında özellikle etkili olduğunda buluşun işleminde kullanılır. Alüminyum içeren adsorban ve aktif

15 karbonun tercih edilen kombinasyonlarının örnekleri arasında zeolit ve aktif karbon ve alüminyum içeren adsorban ve emprenye edilmiş aktif karbon bulunur.

Buluş, bir veya daha fazla istenmeyen, istem 1'e göre (hidro)floroalken bileşimlerinin kendisinden uzaklaştırılması arzu

20 edilen, R-1234yf'i içeren herhangi bir bileşime uygulanabilir. Örneğin, bileşim R-1234yf'i üretmek için bir işlemde bir ürün akışı olabilir. Buna göre, buluşun işlemi, R-1234yf'i üretmek için bir işlemde bir saflaştırma aşaması olabilir. Buluşun işlemi, R-1234yf'i üretmek için bir işlemde birkaç saflaştırma adımından biri

25 olabilir. Örneğin, buluşun işlemi bir veya daha fazla damıtma, yoğunlaştırma veya faz ayırma adımları ile ve/veya su veya sulu baz ile ovularak birleştirilebilir. Buluşun işlemi, bileşimin (örneğin ürün akışının) sıvı veya buhar fazında olmasını gerektirir. Sıvı faz teması tercih edilir. Adsorbentin sabit bir

30 yatağı ile işleme, tipik olarak sürekli işlemlere uygulanacaktır. Bileşim (ör., Ürün akımı), alüminyum içeren adsorban, aktif karbon

veya bunların bir karışımını içeren sabit yatak üzerinden veya içinden geçirilir.

Alüminyum içeren adsorban, aktif karbon veya bunların bir karışımı normal olarak kuru hava veya kuru nitrojen gibi bir kuru gaz akımında ısıtılarak kullanımdan önce ön işleminden geçirilir. Bu işlem, alüminyum içeren adsorban aktif karbonunu veya bunların bir karışımını aktive etme etkisine sahiptir. Ön işlem için tipik sıcaklıklar yaklaşık 100 ila yaklaşık 400 °C arasındadır (örneğin yaklaşık 100 ila yaklaşık 300 °C).

Buluşun işlemi, sürekli bir şeklin tercih edilmesine rağmen, parti halinde veya sürekli bir şekilde çalıştırılabilir. Her iki durumda da, işlem sırasında, alüminyum içeren adsorbanın, aktif karbonun veya bunların bir karışımının adsorpsiyon kapasitesi, gözenekler, bir veya daha fazla istenmeyen halokarbon bileşimleri ile dolu hale geldikçe yavaş yavaş azalır. Sonuçta, alüminyum içeren adsorbanın, aktif karbonun veya bunların karışımının istenmeyen bileşikleri (veya maddeleri) adsorbe etme kabiliyeti büyük ölçüde bozulmuş olacaktır, bu aşamada bu işlem yenilenmelidir. Yenileme, tipik olarak kullanılan alüminyum içeren adsorban aktif karbonu veya kuru hava veya kuru nitrojen gibi kuru bir gaz akımındaki bir karışımı yaklaşık 100 ila yaklaşık 400 °C, örneğin yaklaşık 100 ila yaklaşık 300 °C arasındaki bir sıcaklıkta (ör., yaklaşık 100 ila yaklaşık 200 °C) ve yaklaşık 1 ila yaklaşık 30 bar (ör. yaklaşık 5 ila yaklaşık 15 bar) aralığında bir basınç ile ısıtmak suretiyle gerçekleştirilir.

Buluşun işlemi tipik olarak -50 °C ila 200 °C, tercihen yaklaşık 0 °C ila yaklaşık 100 °C arasında, örneğin yaklaşık 10 ila yaklaşık 50 °C arasındaki bir sıcaklıkta gerçekleştirilir. Bu sıcaklık aralığı arıtma tankının iç sıcaklığı için geçerlidir.

(Hidro) floroalkenler, özellikle alüminyum içeren adsorban ve/veya aktif karbon içeren reaktif işlevsellik (örn. Asit, baz, metal vb.) ile temas ettiğinde reaksiyona duyarlı bir çift bağ içerir.

Örneğin, belirli (hidro) floroalkenlerin, monomerler oldukları bilinmektedir ve bunların bu tür adsorbanların varlığında polimerleşmesini beklenebilir. Buluş sahipleri, (hidro) floroalkenlerin, alüminyum içeren adsorbanların ve/ veya aktif karbonun varlığında şaşırtıcı derecede stabil olduğunu bulmuşlardır. Bu kısmen, buluşun işleminin gerçekleştirilebileceği yumuşak koşullar (ör. Sıcaklık) nedeniyle olabilir.

Buluşun işlemi için tipik çalışma basınçları yaklaşık 1 ila yaklaşık 20 bar, tercihen yaklaşık 5 ila yaklaşık 15 bar olmak üzere yaklaşık 1 ila yaklaşık 30 bar arasındadır.

Buluşun (parti) işleminde, alüminyum içeren adsorban aktifleştirilmiş karbon veya bunların bir karışımı 2,3,3,3-tetrafluoropropen (R-1234yf) ve bir veya daha fazla istenmeyen bileşiği içeren bileşimin ağırlığına bağlı, tipik olarak ağırlıkça yaklaşık 1 veya 5 ila yaklaşık %50, tercihen ağırlıkça yaklaşık %10 ila yaklaşık %50 olmak üzere ağırlıkça yaklaşık 0.1 ila yaklaşık %100 aralığında bir miktarda kullanılabilir.

Buluşun sürekli bir işleminde, 2,3,3,3-tetrafluoropropen (R-1234yf) ve alüminyum içeren adsorban aktif karbonuna veya bunların bir karışımına bir veya daha fazla istenmeyen bileşiği içeren bileşimin (ör. Ürün akımı) tipik besleme oranı, sıvı fazda, adsorbatın adsorban ile temas süresi yaklaşık 0.1 ila 24 saat, tercihen yaklaşık 1 ila 8 saat arasında olacağı şekildedir.

Tercih edilen bir çalışma biçiminde, adsorbat, istenmeyen bileşenlerin seviyesi yeterince düşene kadar, adsorban yatağından sürekli olarak geri dönüştürülür. Buhar fazında temasın kullanıldığı durumlarda, adsorbatın adsorban ile temas süresi yaklaşık 0.001 ila 4 saat, tercihen yaklaşık 0.01 ila 0.5 saat arasındadır. Tercih edilen bir çalışma biçiminde, adsorbat, istenmeyen bileşenlerin seviyesi yeterince düşene kadar, adsorban yatağından sürekli olarak geri dönüştürülür.

Buluş, saflaştırılmış (örneğin ürün akışı) 2,3,3,3-tetrafluoropropen (R-1234yf)'i içeren nispeten düşük seviyelerde istenmeyen (hidro) halokarbon bileşimlerinin uzaklaştırılması için özellikle uygundur. Tipik seviyeler 0.1 ila 1000 ppm, örneğin 0.1
5 ila 500 ppm, tercihen yaklaşık 1 ila yaklaşık 100 ppm'dir.

Buluşun işlemi, istenen 2,3,3,3-tetrafluoropropen (R-1234yf)'i içeren bileşimde mevcut olan a = CF₂ parçasını içeren istenmeyen (hidro) halokarbon bileşim (ler) inin en azından bir kısmını
10 çıkarır. Tercihen, buluş, istenen 2,3,3,3-tetrafluoropropen (R-1234yf)'i içeren bileşimde mevcut istenmeyen bileşik (ler) in en az %50, %60, %70 veya %80'ini çıkarır. Daha tercihen, bileşim, istenen 2,3,3,3-tetrafluoropropen (R-1234yf)'i içeren bileşimde mevcut istenmeyen bileşik (ler) in en az %90, %95 veya hatta %99'unu
15 çıkarır.

Buluşun işlemi ile saflaştırmanın ardından, R-1234yf'i içeren bileşimdeki istenmeyen bileşik (ler) seviyesi tipik olarak (kapiler gaz kromatografisi gibi halihazırda mevcut olan teknikler ile)
20 10ppm'ye, örneğin yaklaşık 0.01 ppm'den yaklaşık 5ppm'ye, tercihen tespit edilememe seviyeden yaklaşık 1 ppm'ye kadar bir şekilde olabilir.

Buluş aşağıdaki sınırlayıcı olmayan örneklerle açıklanmaktadır.

Referans Örnek 1

25 Bir dizi adsorban, R-1243zf'den R-1225zc ve triflorometilasetilen (TFMA) hedef bileşiklerinin uzaklaştırılmasındaki etkinliği açısından tarandı. 400 ppm ağ/ ağ TFMA ve 765 ppm ağ/ ağ R-1225zc katkılı bir R-1243zf örneği hazırlandı. Bu R-1243zf'nin 50 gramı daha sonra çevre sıcaklığında kapalı bir basınç tüpünde 5 g
30 adsorban ile muamele edildi. Numuneler, 20 dakika sonra kapiler GC ile analiz için ve bazı durumlarda adsorban ile R-1243zf'nin 16

saatlik teması sonrasında analiz için alınmıştır. Aşağıdaki adsorbanlar taranmıştır:

Eta-Alümina ex-BASF - asidik bir aktif alümina formu

Chemviron Aktif Karbon 207EA

- 5 Chemviron Aktif Karbon 207EA'da %10 Potasyum hidroksit
Chemviron Aktif Karbon 207EA'da %10 Potasyum karbonat
Chemviron Aktif Karbon 207EA'da %10 Potasyum İyodür
Chemviron Aktif Karbon 207EA'da %10 Potasyum Hidroksit ve %10 Potasyum İyodür,
- 10 Chemviron ST1x- baz (lar) da dahil olmak üzere çeşitli türler ile emprenye edilmiş 207EA içeren aktif karbon

Katılan 207EA numuneleri sulu emprenye etme ile hazırlandı. Katkı madde(ler)i (1 g) 100 g su içinde çözülmüş ve 10 g 207EA eklenmiştir. Karıştırma işleminden sonra, su, serbest işler bir

15 katı bırakmak için vakum altında uzaklaştırılmıştır.

Tüm adsorbanlar kullanılmadan önce, en az 16 saat boyunca bir nitrojenle temizlenen fırında 250-300 °C sıcaklıkta önceden aktive edildi.

Sonuçlar aşağıdaki tabloda sunulmuştur:

20

Adsorban	Kirleticinin % Uzaklaştırılması (% 0 = etki yok; % 100 = tam çıkarma)			
	20 dk	20 dk	16 saat	16 saat
	R-1225zc	TFMA	R-1225zc	TFMA
207EA Karbon ve %10 KOH	69	8	97	8
207EA Karbon ve %10 K ₂ CO ₃	41	4	58	29
207EA Karbon ve %10 K ₁	4	7	-	-
207EA Karbon	4	-1	-	-
ST1x Emprenyeli	46	9	100	31

Karbon				
207EA Karbon ve %10 KOH & Kl	13	5	70	8

Eta Alümina	7	7	18	16
-------------	---	---	----	----

Elenen tüm adsorbanlar, R-1243zf'den R-1225zc ve TFMA'nın birinin veya her ikisinin de uzaklaştırılmasında fayda göstermiştir.

- 5 Bununla birlikte, en etkili adsorbanlar, ST1x karbonu içeren potasyum hidroksit veya karbonat olmak üzere baz katkılı olanlardır.

Örnek 2

- 10 Ticari olarak temin edilebilir R-1243zf'nin bir numunesi (bu, örneğin Apollo Scientific'ten temin edilebilir) edinilmiş ve kapiler GC-MS tarafından analiz edilmiştir. Bu R-1243zf diğerleri arasında aşağıdaki katışıkları içerdiği bulunmuştur:

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

- 15 R-1225zc, R-31 ve R-133a, toksik bileşiklerdir ve kullanımdan önce, örneğin bir soğutucu olarak, bunların R-1243zf'den uzaklaştırılması arzu edilir. Kaynama noktası farklılıklarının, bu bileşenlerin bir kısmının damıtma yoluyla R-1243zf'den ayrılmasını

sağladığı durumlarda bile, düşük seviyeler böyle bir işlemin çok yoğun ve verimli olamayacağı anlamına gelir. Bu nedenle, bu katışıkları, özellikle R-1225zc, R-31 ve R-133a'yı 1243zf'den çıkarmak için alternatif bir araç aranmıştır. Bu amaçla, R-1243zf'den üç hedef bileşik R-1225zc, R-31 ve R-133a'nın uzaklaştırılması için bir dizi adsorban malzemenin etkinliğinin test edildiği bir dizi deney gerçekleştirilmiştir.

Taranan adsorban aralığı aşağıdakileri içerir:

10

Eta-Alümina ex-BASF - aktive edilmiş alüminanın bir asidik formu

Hindistan cevizi kabuklarından türetilen- Chemviron Aktif Karbon 207c

15

Chemviron Aktif Karbon 209M

Chemviron Aktif Karbon 207EA

Chemviron ST1x - baz (lar) da dahil olmak üzere çeşitli türler ile emprenye edilmiş 207EA içeren aktif karbon

Chemviron Aktif Karbon 209m

20

13X Moleküler Elek - Bir Alüminosilikat veya Zeolit

AW500 - Asit stabil alüminosilikat veya Zeolit

Alümina AL0104 - ex-BASF- temel bir alümina formu

25

Karbon bazlı adsorbanlar, kullanımdan önce 16 saat boyunca akan nitrojende 200 ° C'de önceden aktive edildi ve inorganik adsorbanlar, 300 ° C'de 16 saat süreyle tekrar, akan nitrojen içinde aktive edildi. Her bir adsorbanın etkinliği daha sonra yaklaşık 100 g R-1243zf'nin, her bir adsorbanın bir yeniden dolaşım

30

sistemi içinde 2-4 g ile muamele edilmesiyle değerlendirildi, böylece R-1243zf, ortam sıcaklığında 16 saat boyunca adsorban yatağından sürekli olarak pompalandı. İşlem periyodundan sonra R-

1243zf'den küçük bir numune kapiler GC-MS ile analiz için alındı. İşlem gören R-1243zf'nin analizi, aşağıdaki tabloda muamele edilmemiş R-1243zf (katışık miktarları için önceki tabloya bakınız) ile karşılaştırılmıştır.

Adsorban	Ağırlık Adsorban (g)	Ağırlık R- 1243zf	R-134a (ppm ağ/ağ)	R- 1225zc (ppm)	R- 1234yf (ppm)	R- 134 (ppm)	Z-R- 1225ye (ppm)	R- 152a (ppm)	R-40 (PPm ağ/ağ)	R-31 (PPm ağ/ağ)	R- 133a (ppm)
Eta- Alümina	2.0000	100	96	4.2	26	85	1	141	11	4.8	3
Karbon 207C	2.2879	92	3.6	7.9	28	93	1	231	4	11	1
Karbon ST1X	2.5165	109.3	3.1	ND	26	87	0.5	241	5.9	4.1	Ver i
Karbon 209M	2.6644	122.9	4.1	5.8	26	87	1	251	2.9 7	11	1.2
13-X Elek	3.9841	132	3.9	8	27	12	0.8	116	Ver i	2.4	1
AW 500	3.8865	131.2	3.7	8.2	28	5	1.1	19	1	Ver i	Ver i
BASF AL0104	4.3562	134.6	3.2	Veri yok	25	85	0.8	236	0.9	8	Ver i
Karbon 207 EA	2.6738	118.1	2.4	6.8	25	84	0.8	222	1.1	11	2.2

Test edilen tüm adsorbanlar, en az bir kirletici seviyesinin azaltılmasında etkiliydi. Bununla birlikte, üç hedef bileşik R-1225zc, R-31 ve R-133a için, emdirilmiş baz aktif karbon ST1x ve moleküler elek AW500 özellikle etkilidir.

Örnek 3

R-1243zf, daha önce bir monomer olarak kullanım bulmuştur ve bir olefin olarak, özellikle, buluşun işleminde kullanılan adsorban maddelerinin birçoğunda mevcut olan reaktif yüzeyler ile temas ettiğinde, polimerizasyona veya diğer reaksiyonlara karşı duyarlı olması beklenebilir. Bu, bu buluşun ticari uygulanabilirliğini ciddi olarak sınırlar. Bu nedenle, herhangi bir reaksiyon işleminin, R-1243zf'nin ST1x karbon ve AW500 gibi adsorbanlarla temas ederek emici bir şekilde saflaştırılmasına eşlik edip etmediğini araştırmaya çalıştık.

ST1x karbon ve AW500 numuneleri, kullanımdan önce 16 saat boyunca akan nitrojen altında 200-300 ° C'de ön işleme tabi tutuldu. Daha sonra 20 g numune alındı ve doğru bir şekilde tartıldı ve ayrı ayrı veya birlikte temiz, kuru bir 300 ml Hastelloy otoklavına ilave edildi.

Otoklav kapatıldı, nitrojen ile temizlendi ve basınç test edildi. Otoklav daha sonra R-1243zf ile dolduruldu. Otoklav ve içerikleri daha sonra 24 saat süreyle 80 veya 120 °C'ye ısıtıldı. Her deneyin sonunda, analiz için R-1243zf geri kazanılmıştır. Adsorban da geri kazanıldı ve kuruduktan sonra 105 °C'de tekrar tartıldı. Sonuçlar aşağıdaki Tablolarda sunulmuştur.

Her deneyin sonunda, geri kazanılan R-1243zf görsel olarak aynı kalmıştır. Her bir testin ardından R-1243zf'nin buharlaştırılmasından sonra geride kalan hiç kalıntı yoktu. Detaylı analiz, tek başına veya özellikle kombinasyon halinde olan ST1x ve AW500 adsorbanlarının bu testlerin koşulları altında hala etkili olduğunu ortaya çıkarmıştır. Dahası, polimerizasyon veya ayrışmayı

içeren istenmeyen yan reaksiyonlar için herhangi bir kanıt yoktu. Bu nedenle, bu adsorbanların tek başına ve kombinasyon halinde, ticari ölçekte, örneğin R-1243zf'nin saflaştırılması için uygun olduğu gösterilmiştir.

1225ye	152a	CH ₃ C	1122	31	133a	32	125	12	263fb	23
0.8828	266.37	0.81	0.619	10.69	3.069	0	0	0	0	0
	25	93	7	93	3					
Kararlılık testi- deney sonrası katışık oranları										
1.8548	58.201	0	0	0	1.222	94.49	5.345	26.3	14.75	3.54
0.911	50.635	0	0	0	0	0.537	0	0	0	0
0.8829	35.988	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.6821	38.047	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	250.10	0	0	0	0	24.97	0	0	0	0
0	256.46	0	0	0	0	17.87	0	0	0	0
0	239.84	0	0	0	0	19.35	0	7.70	0	0
0	242.87	0	0	0	0	15.99	0	17.7	0	0
0	140.27	0	0	0	0	1.864	0	0	0	0
0	139.76	0	0	0	0	1.069	0	0	0	0
0	145.50	0	0	0	0	0	0	4.79	0	0
0	149.40	0	0	0	0	1.566	0	0	0	0

Besleme Katılığı		227e	134a	1225	1234y	134
Besleme	Katılığı	5.17	2.1878	7.68	27.74	78.52
seviyesi		47		42	35	34
AW 500 Moleküler elek, 80		0	-	4.78	20.69	9.332
AW 500 Moleküler elek, 80		0	66.033	8.40	26.47	9.463
AW 500 Moleküler elek, 80		0	107.83	6.31	26.12	9.600
AW 500 Moleküler elek, 80		0	38.584	6.53	27.12	9.779
ST1X Karbon, 80 derece		0	93.639	0	27.30	77.60
ST1X Karbon, 80 derece		0	43.585	0	28.03	78.85
ST1X Karbon, 120 derece		0	99.359	0	25.71	74.96
ST1X Karbon, 120 derece		0	48.752	0	27.73	72.77
Mol elek / Karbon, 80		0	47.580	0	26.22	36.03
Mol elek / Karbon, 80		0	38.029	0	25.78	35.33
Mol elek / Karbon, 120		0	46.221	0	26.15	37.40
Mol elek / Karbon, 120		0	35.575	0	26.50	35.92

80 Derece C			120 Derece C		
Test edilen	Ağırlık Değişimi	% Ağırlık	Test edilen	Ağırlık değişimi	% Ağırlık

	malzeme ağırlığı /g	/g	değişim i	malzeme ağırlığı/g	/g	i
AW 500	20.0274	+0.2066	1.54	20.0975	-0.1143	-0.57
Molekül						
er						
Elek	20.081	+0.1498	1.94	20.0589	-0.0940	-0.47
ST1X						
Karbon	20.0156	+ 0.3912	1.95	20.127	+ 0.6425	3.19
	20.0086	+ 0.3562	1.78	20.0141	+ 0.8135	4.06
50/50	20.0225	+ 0.4457	2.22	20.0337	-0.1499	-0.75
AW500/S	20.073	+ 0.4964	2.47	20.0511	+ 0.4672	2.33
T1X						

Örnek 4

Buluşa ait işlem, eser katışık maddelerin 180 kg'lık bir R-1243zf partisinden ayrılması için ticari ölçekte işletilmiştir. 85
5 litrelik bir adsorpsiyon yatağı 19.5 kg ST1x karbon ve 19.5 kg AW500 molekül eleme ile doldurulmuştur. Teçhizat, havayı çıkarmak için mühürlendi ve boşaltıldı. Besleme kapları (toplam hacim 270 litre) ticari olarak temin edilebilen yaklaşık 180 kg R-1243zf ile dolduruldu. Bu malzeme, örnek 2'de belirtilenlere benzer
10 seviyelerde benzer katışıklar içermiştir.

Ham R-1243zf daha sonra adsorpsiyon yatağından besleme kaplarından ve çevre sıcaklığında besleme kaplarına geri pompalanmıştır. Yüklenen R-1243zf, bu şekilde adsorpsiyon yatağı yoluyla 5 saatlik bir süre boyunca yeniden sirküle edildi. Bundan sonra, R-1243zf,
15 depolama ve analiz için geri kazanılabileceği bir alıcı kaba pompalandı. Analizden sonra her bir 180 kg'lık yük 60 kg'lık partilere ayrıldı. Adsorban yüklemesinin en az 360 kg R-1243zf işleme kapasitesine sahip olduğu bulunmuştur. Bu şekilde işlenen

üç 60 kg'lık R-1243zf grubunun analizi aşağıdaki tabloda sunulmaktadır:

Katışık	İşlemden önce katışık seviyesi (ppm ağ/ ağ)	İşlemden sonra katışık seviyesi Parti 1 (ppm ağ/ ağ)	İşlemden sonra katışık seviyesi Parti 2 (ppm ağ/ ağ)	İşlemden sonra katışık seviyesi Parti 3 (ppm ağ/ ağ)
1225zc	22	Veri yok	Veri yok	Veri yok
1234yf	24	29	26	30
134	77	ND	4.0	11
Z-1225ye	4.9	2.5	3.5	3.6
152a	246	1.1	6.7	18
40	3.1	Veri yok	Veri yok	Veri yok
31	11	Veri yok	Veri yok	Veri yok
Toplam 1243zf	99.959	99.992	99.986	99.991

5 Buluş aşağıdaki istemlerle tanımlanmıştır.