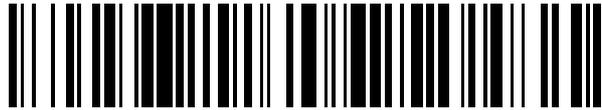


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 464 874**

51 Int. Cl.:

C07C 17/00 (2006.01)

C07C 17/20 (2006.01)

C07C 17/25 (2006.01)

C07C 17/358 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.11.2009 E 09828041 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.03.2014 EP 2349957**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de hidrofluoroolefinas**

30 Prioridad:

19.11.2008 US 116051 P

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

04.06.2014

73 Titular/es:

**ARKEMA INC. (100.0%)
900 First Avenue, Bldg. 4-2
King of Prussia PA 19406, US**

72 Inventor/es:

**ELSHEIKH, MAHER Y.;
BONNET, PHILIPPE y
WISMER, JOHN A.**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 464 874 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

Procedimiento para la fabricación de hidrofluoroolefinas.

Campo de la Invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de hidrofluoroolefinas.

5 Antecedentes de la Invención

El Protocolo de Montreal para la protección de la capa de ozono obliga a la reducción progresiva del uso de los clorofluorocarbonos (CFC). Materiales más "beneficiosos" para la capa de ozono, tales como hidrofluorocarbonos (HFC), p. ej. 134a, sustituyen a los clorofluorocarbonos. Los últimos compuestos han resultado ser gases con efecto invernadero, que provocan el calentamiento mundial y podrían estar regulados por el Protocolo de Kioto sobre el Cambio Climático. Son necesarios materiales de sustitución que sean medioambientalmente aceptables, es decir, tengan un potencial de agotamiento de ozono (ODP, por sus siglas en inglés) insignificante y un potencial de calentamiento mundial (GWP, por sus siglas en inglés) bajo. La presente invención describe un procedimiento para la fabricación del hidrofluoropropeno HFO-1234yf que es útil como un agente de expansión de bajo ODP y bajo GWP para espumas termoestables y termoplásticas, un disolvente, un fluido de transferencia de calor o un refrigerante tal como sistemas de aire acondicionado portátiles.

Las publicaciones de patente de EE. UU. US2008/0051610 y US2008/0103342 divulgan un procedimiento que incluye una etapa de isomerización catalítica de 1234ze cis hasta 1234ze trans. La Patente de EE. UU. N° 7.420.094 divulga la isomerización de 1234ze hasta 1234yf con un catalizador basado en Cr.

El documento US 2007/197842 A1 divulga la transformación catalizada de $\text{CCl}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$ en $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ (1233xf) (ejemplo 4), la fluoración catalítica en fase gaseosa de $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ (1233xf) hasta $\text{CF}_3\text{CFCICH}_3$ (244bb) (ejemplo 6) y la posterior conversión en $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (1234yf) (ejemplo 7).

Compendio de la Invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para fabricar 1,1,1,2-tetrafluoropropeno (1234yf, $\text{CF}_3\text{-CF}=\text{CH}_2$) a partir de 1,1,3,3-tetracloropropeno (1230za, $\text{CCl}_2=\text{CH-CHCl}_2$) y/o 1,1,1,3,3-pentacloropropano (240fa). El procedimiento comprende una etapa de isomerización de 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (1233zd, $\text{CF}_3\text{-CH}=\text{CHCl}$) hasta 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (1233xf, $\text{CF}_3\text{-CCl}=\text{CH}_2$).

Breve Compendio de los Dibujos

La Figura 1 es un esquema de una primera etapa de fluoración en fase líquida y una segunda etapa de isomerización de un procedimiento según la presente invención.

30 La Figura 2 es un esquema de una primera etapa de fluoración en fase gaseosa y una segunda etapa de isomerización de un procedimiento según la presente invención.

La Figura 3 es un esquema de una tercera etapa de fluoración en fase gaseosa de un procedimiento según la presente invención.

35 La Figura 4 es un esquema de una tercera etapa de fluoración en fase gaseosa seguida por una etapa de deshidrofluoración en fase gaseosa de un procedimiento según la presente invención.

La Figura 5 es un esquema de una etapa de fluoración en fase gaseosa seguida por una etapa de deshidrogenación en fase gaseosa de un procedimiento según la presente invención.

Descripción Detallada de la Invención

40 La presente invención proporciona un procedimiento según la reivindicación 1. También se divulga un procedimiento para producir la hidrofluoroolefina HFO 1234yf a partir de 1230za y/o 240fa. La primera etapa del procedimiento comprende la fluoración de 1230za y/o 240fa hasta Z/E 1233zd. La primera etapa puede ser una etapa de fluoración en fase líquida como la mostrada en la Figura 1 o una etapa de fluoración en fase gaseosa como la mostrada en la Figura 2. Una materia prima preferida para el procedimiento en fase líquida es 1230za. En el procedimiento en fase gaseosa, una materia prima preferida es 1230za, 240fa o una mezcla de los mismos. La segunda etapa del procedimiento de la presente invención comprende la isomerización de 1233zd Z/E procedente de la primera etapa hasta 1233xf. La tercera etapa del procedimiento de la presente invención comprende la formación de 1234yf a

través de: (a) fluoración de 1233xf hasta 1234yf; (b) fluoración de 1233xf hasta 1234yf y 245cb seguido por la separación del 245cb para (b1) reciclar al reactor de fluoración en fase gaseosa o (b2) deshidrofluoración hasta 1234yf en un procedimiento separado; (c) una fluoración de 1233xf hasta 1234yf y 244bb seguida por separación del 244bb para (c1) reciclar al reactor de fluoración en fase gaseosa o (c2) deshidrocloración hasta 1234yf en un procedimiento separado.

Un procedimiento alternativo para producir la hidrofluoroolefina HFO 1234yf a partir de 1230za comprende una etapa de isomerización de 1,1,3,3-tetracloropropeno (1230za, $\text{CCl}_2=\text{CH}-\text{CHCl}_2$) hasta 1,1,2,3-tetracloropropeno (1230xa, $\text{CCl}_2=\text{CCl}-\text{CH}_2\text{Cl}$) seguido por hidrofluoración bien directamente hasta 1234yf o bien hasta 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (1233xf, $\text{CF}_3-\text{CCl}=\text{CH}_2$) que a continuación se flura hasta 1234yf. Las condiciones de la etapa de isomerización y la etapa de fluoración son como se describen en la presente memoria más adelante.

El 1230za usado en la primera etapa se puede obtener mediante la reacción de CCl_4 y monómero de cloruro de vinilo (VCM, por sus siglas en inglés, $\text{CH}_2=\text{CHCl}$) para formar 1,1,1,3,3-pentacloropropano (240fa) que se puede deshidroclorar para producir 1230za.

Además, se divulga un procedimiento para producir HFO 1234yf a partir de 1230za que comprende las etapas de:

a) fluoración de 1,1,3,3-tetracloropropeno (1230za) y/o 1,1,1,3,3-pentacloropropano (240fa) hasta 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno Z/E (1233zd); seguida por

b) isomerización de 1233zd Z/E hasta 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (1233xf); seguida por

c) fluoración de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (1233xf) hasta 1,1,1,2-tetrafluoropropeno (1234yf) directamente o en parte a través de los coproductos 245cb y/o 244bb.

La primera etapa del procedimiento, fluoración de 1230za y/o 240fa hasta 1233zd Z/E puede ser a través de cualquier procedimiento conocido en la técnica. Por ejemplo: la fluoración en fase líquida no catalizada de 1230za se divulga en la Patente de EE. UU. N° 5.877.359; la fluoración en fase gaseosa catalizada de 1230za se divulga en la Patente de EE. UU. N° 5.811.603; la Patente de EE. UU. N° 6,166,274 divulga la fluoración de 1230za hasta 1233zd en presencia de un catalizador tal como ácido trifluoroacético o ácido triflico. También se pueden usar catalizadores de fluoración tales como TiCl_4 , TiF_4 , SnCl_4 , SnF_4 , SbF_5 , SbCl_5 , SbF_xCl_y ($x+y=5$) o un líquido iónico, según se describe en la Patente de EE. UU. N° 6.881.698. Cuando se usa un catalizador de tipo Sb(V), se prefiere coalimentar un bajo nivel de Cl_2 para mantener la especie de Sb en una forma activa.

La segunda etapa del procedimiento implica la isomerización de 1233zd Z/E hasta 1233xf. La etapa de isomerización se puede llevar a cabo en fase gaseosa o en fase líquida usando respectivamente un catalizador heterogéneo o uno homogéneo. La etapa de isomerización se puede alcanzar con un procedimiento en fase gaseosa en presencia de un catalizador heterogéneo. Un catalizador heterogéneo adecuado es un catalizador de $\text{Cr}(\text{III})$ de gran superficie específica, soportado o no soportado, que opcionalmente puede contener niveles bajos de uno o más cocatalizadores seleccionados de cobalto, níquel, cinc o manganeso. El nivel del cocatalizador, cuando está presente, puede variar entre aproximadamente 1-5% en peso del catalizador. El cocatalizador se puede incorporar a través de cualquier procedimiento conocido tal como adsorción, polvo mixto o coprecipitación. Para un catalizador soportado, el soporte de catalizador se puede seleccionar de materiales conocidos en la técnica por ser compatibles con HF a temperatura y presión superiores. Por ejemplo, alúmina fluorada, carbono activado tratado con HF o grafito de carbono son soportes de catalizador adecuados. El catalizador se debe activar con HF antes del uso, opcionalmente a una presión por encima de 344,8 kPa (50 psi).

Un catalizador heterogéneo adecuado también se puede seleccionar de catalizadores soportados en ácidos de Lewis, seleccionados de Sb^{V} , Ti^{IV} , Sn^{IV} , Mo^{VI} , Nb^{V} y Ta^{V} . Haluros de antimonio soportados tales como SbF_5 se describen en la Patente de EE. UU. N° 6.528.691 y se prefieren. También se pueden usar otros catalizadores sólidos tales como polímero de tipo NAFION®, tamices moleculares ácidos, zeolitas. Para el procedimiento en fase gaseosa, la temperatura se puede variar entre 20-500°C, preferiblemente entre 100-400°C. Los tiempos de contacto pueden variar de 0,5 a 100 segundos. Se puede usar un nivel bajo de agente oxidante tal como oxígeno o gas que contiene oxígeno tal como aire o cloro gaseoso, entre 0,01-0,1 por ciento en volumen para prolongar la duración del catalizador.

La etapa de isomerización también se alcanza en un procedimiento en fase líquida en presencia de un catalizador homogéneo seleccionado preferiblemente de compuestos metálicos de los grupos 3, 4, 5, 13, 14 y 15 de la Tabla Periódica de los elementos (IUPAC 1988) y sus mezclas (grupos de la Tabla Periódica de los elementos que previamente se denominaban IIIA, IVA, IVb, Va, Vb y VIb). Los compuestos de los metales están destinados a incluir los hidróxidos, óxidos y las sales orgánicas o inorgánicas de estos metales, así como mezclas de los mismos. Se prefieren compuestos de aluminio, titanio, tántalo, molibdeno, boro, estaño y derivados de antimonio. En el procedimiento según la invención, los derivados preferidos de los metales son las

sales y estas se eligen preferiblemente de los haluros y más particularmente de cloruros, fluoruros y clorofluoruros tales como AlF_3 , TiF_4 , TaF_5 , NbF_5 , MoF_6 , SnF_4 , SbF_5 , SbF_xCl_y ($x+y=5$). El catalizador se debe someter a activación (mediante HF o cualquier molécula capaz de intercambiarse por flúor) antes de la etapa de isomerización. En el caso de un catalizador de tipo de antimonio, se puede usar un bajo nivel de cloro gaseoso como agente oxidante para mantener el catalizador de antimonio en el estado de oxidación pentavalente. Además del susodicho catalizador de ácido de Lewis, un líquido iónico derivado de antimonio, titanio, niobio y tántalo es adecuado para procedimientos de fluoración en fase líquida. Una descripción de la preparación de tales catalizadores se divulga en la Patente de EE. UU. N° 6.881.698.

El catalizador homogéneo para un procedimiento en fase líquida también se puede seleccionar de la familia de ácidos tipo Bronsted tales como H_2SO_4 , ácidos de tipo sulfónico tales como ClSO_3H , FSO_3H o $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ y $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$. Para el procedimiento en fase líquida, la temperatura de trabajo se puede variar entre 20-200°C, con un tiempo de contacto entre 0,5-50 horas.

La tercera etapa del procedimiento de la presente invención comprende la fluoración de 1233xf hasta 1234yf directamente o en todo o en parte a través de los coproductos 244bb y/o 245cb. La selectividad del producto obtenido dependerá de la naturaleza del catalizador y las condiciones de procesamiento. El catalizador preferido es un catalizador de fluoración de gran superficie específica tal como Cr_2O_3 activado a alta presión con HF, soportado o no soportado, y que contiene opcionalmente aproximadamente 1-10% en peso de un cocatalizador seleccionado de Ni, Co, Zn o Mn. El soporte del catalizador se puede seleccionar de alúmina fluorada, cromia fluorada, carbono activado tratado con HF o carbono de grafito. La temperatura del procedimiento puede variar de aproximadamente 20° a 410°C, la relación molar (MR, por sus siglas en inglés) de HF/1230xa puede variar entre 4-50, y la presión de trabajo puede ser de atmosférica a 26,6 bar (400 psig). Cuando la temperatura de trabajo es aproximadamente 350°-370°, la relación molar de HF/1233xf es aproximadamente 10/1 y la presión es aproximadamente 23,1 bar (350 psig). La selectividad del producto obtenido favorecerá la formación de 245cb y la olefina 1234yf. Los coproductos 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (245cb) o 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (244bb) bien pueden separarse del 1234yf y reciclarse al mismo reactor de fluoración en fase gaseosa o bien pueden enviarse a otra parte del procedimiento donde se puede deshidrofluorar o deshidroclorar, respectivamente, hasta 1234yf por cualquier medio conocido en la técnica tal como mediante deshidrofluoración catalítica con un catalizador a base de Cr o deshidrocloración utilizando un catalizador sólido tal como un catalizador basado en níquel o una sal o aleación del mismo. Cuando se usa un catalizador de ácido de Lewis soportado, es posible controlar el nivel de fluoración a fin de producir 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (244bb) a partir de la adición de un solo mol de HF a un mol de 1233xf. La producción de 244b es la más conveniente a temperaturas de trabajo inferiores, entre 20-150°C. El 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (244bb) se puede deshidroclorar hasta 1234yf a través de una etapa catalizada separada que utiliza un catalizador sólido tal como un catalizador basado en níquel o una sal o aleación del mismo. También es posible utilizar un nivel bajo de cloro gaseoso como un iniciador de radicales libres en un horno tubular.

El procedimiento de la presente invención puede comprender etapas de separación adicionales entre cada etapa. El propósito de estas separaciones podría ser:

- retirar, totalmente o parcialmente, cualquier hidrácido (HF, HCl) del flujo si se requiere, o

- aislar un producto deseado a fin de alimentarlo en una etapa posterior, o

- purificar un producto y retirar impurezas orgánicas o subproductos, o

- secar un producto (retirada de H_2O).

Los medios usados para alcanzar estas etapas adicionales son conocidos en la técnica e incluyen, pero no se limitan a: destilación, destilación extractiva o adsorción.

El procedimiento de la presente invención se ejemplifica en las figuras, que indican diagramas de flujo de bloques de un procedimiento en una etapa individual o múltiples etapas según la presente invención. El procedimiento en una etapa individual o múltiples etapas de la figura se indica en forma de módulos de procesamiento diseñados para conseguir un procedimiento específico y ordenado según la presente invención. Estos módulos comprenden:

RFL - comprende un reactor de fluoración en fase líquida y un sistema de rectificación que comprende un recipiente a presión con camisa no agitado conectado a una columna de rectificación. El reactor también actúa como el hervidor de la columna de rectificación. El HF y el compuesto orgánico (1230za) se alimentan directamente al reactor. La relación de alimentación molar de HF a compuesto orgánico está dictada por la estequiometría de la reacción y la cantidad de HF que abandona el reactor con las purgas de la corriente superior y la fase líquida de la columna de rectificación. La mezcladura se proporciona mediante la acción de ebullición del contenido del reactor. En su mayor parte, el efluente del reactor abandona el recipiente reactor como un gas y entra por la parte inferior de la columna de rectificación. Una pequeña purga procedente de la fase líquida puede retirar cualesquiera materiales

no volátiles que se puedan formar durante la reacción. La columna de rectificación contiene bien un relleno o bien bandejas diseñados para proporcionar buena transferencia de masa entre el gas que fluye ascendentemente y el líquido que fluye descendentemente. El condensador de la parte superior de la columna se enfría mediante agua de enfriamiento, agua enfriada o algún tipo de refrigeración. El condensador es un condensador parcial en el que el efluente líquido se refluye directamente de nuevo a la columna. El efluente de vapor consiste en HCl, HF y componentes orgánicos.

DH - comprende un sistema de destilación de HCl por el que HCl puro se retira de la parte superior de una columna de destilación. Esta columna puede funcionar entre 6,9 y 20,7 (100 psig y 300 psig). Más típicamente, el HCl se destila por encima de 8,3 bar (120 psig) para permitir el uso de refrigeración convencional (-40°C) en la parte superior de la columna de HCl. La corriente inferior de esta columna contiene HF y compuesto orgánico con una pequeña cantidad residual de HCl. La relación de HF y el componente orgánico en la corriente inferior típicamente está cerca de la composición azeotrópica.

PS - comprende un separador de fases líquidas para separar dos fases líquidas, una que consiste principalmente en un hidroc fluorocarbono (HCFC) y la otra que consiste principalmente en HF. La fase de HF es habitualmente la menos densa de modo que sale de la parte superior del separador de fases y el HCFC sale como la fase inferior. Hay algo de HF en la fase de HCFC y algo de HCFC en la fase de HF. Sin embargo, las composiciones de ambas fases están bastante separadas de cualquier composición azeotrópica. La temperatura de trabajo del separador de fases puede estar entre -40°C y +20°C. Sin embargo, cuanto menor sea la temperatura, mejor será la separación de fases.

DA - comprende una columna de destilación azeotrópica que destila en la corriente superior una composición azeotrópica de HF y un compuesto orgánico que consiste en uno o más HCFC (hidroc fluorocarbonos) y HFC (hidro fluorocarbonos). Estos compuestos orgánicos pueden ser bien saturados o bien olefínicos. La composición de la corriente inferior puede ser bien totalmente HF o bien totalmente compuesto orgánico, dependiendo de si la composición de alimentación a la columna está en la parte rica en HF o la parte rica en compuesto orgánico del azeótropo. Si la corriente inferior es HF, esta corriente normalmente se recicla de nuevo al reactor. Si la corriente inferior es compuesto orgánico, se envía a una cadena de destilación convencional.

DS - comprende una destilación directa, nominalmente realizada bajo presión.

RI - comprende una reacción de isomerización en fase gaseosa realizada típicamente a temperaturas por encima de 400°C en un reactor de lecho relleno adiabático. El módulo consiste en un vaporizador de alimentación y un sobrecalentador. Se puede incluir un "economizador", en el que efluente caliente se alimenta a una parte y gases de alimentación del reactor relativamente fríos se alimentan a otra parte de un cambiador de calor. Los gases efluentes se enfrían adicionalmente antes de entrar en una columna de destilación. Las reacciones de isomerización se pueden efectuar con conversiones variables dependiendo de la distribución de isómeros en el equilibrio. Los isómeros efluentes pueden tener puntos de ebullición muy próximos entre sí. Sin embargo, típicamente, exhiben un comportamiento próximo al ideal de modo que se pueden separar mediante destilación convencional. Como una alternativa a la fase gaseosa, esta reacción se puede realizar como una reacción en fase líquida homogéneamente catalizada. En esta configuración, el reactor sería un depósito agitado continuo con el efluente siendo retirado como un vapor para efectuar la separación del catalizador.

RFG - comprende un reactor de fluoración en fase gaseosa que es un reactor de lecho relleno adiabático que alimenta una fase gaseosa sobre un catalizador sólido. No se necesita enfriamiento debido a que el reactor tiene una baja conversión por paso y una alta relación de alimentación de IF. La exoterma adiabática es típicamente menor de 100°C. El HF y el compuesto orgánico alimentados se vaporizan en un vaporizador común y se sobrecalientan hasta la temperatura del reactor. Este módulo también puede incluir un "economizador", en el que efluente caliente se alimenta a una parte y gases de alimentación del reactor relativamente fríos se alimentan a otra parte de un cambiador de calor. Los gases efluentes se enfrían adicionalmente antes de entrar en una columna de destilación.

AN - comprende absorción acuosa, neutralización, secado, compresión y licuación. Este módulo de procedimiento se usa para convertir una corriente que contiene gases ácidos que no son económicamente recuperables en una corriente que está libre de ácidos y lista para la destilación a presión. Este módulo incluye un absorbedor de ácidos líquidos utilizado a presión atmosférica para absorber HF y posiblemente HCl de corrientes gaseosas predominantemente orgánicas. El efluente gaseoso procedente del absorbedor se envía a un lavador de neutralización que hace reaccionar cualquier ácido residual con una base acuosa, tal como NaOH o KOH. El efluente acuoso procedente del lavador se envía a lechos rellenos que contienen un agente secante tal como pellas hechas de tamices moleculares de aluminosilicato o sulfato cálcico. Estos lechos secadores se hacen funcionar típicamente como unidades paralelas de modo que una se pueda regenerar mientras la otra está conectada. El efluente procedente del lecho de secado se envía a un compresor que eleva la presión de los gases orgánicos hasta una presión a la que se pueden condensar fácilmente. A continuación, los gases efluentes procedentes del compresor se enfrían y se condensan totalmente. A continuación, se pueden bombear como un líquido hasta

cualquier presión con propósitos de destilación.

RDF - comprende una deshidrofluoración en fase gaseosa que se realiza típicamente a temperaturas que superan 400°C y cerca de la presión atmosférica en un reactor de tipo horno. Se debe suministrar calor continuamente a la zona de reacción debido a que la deshidrofluoración es muy endotérmica. Típicamente, esto se hará enviando los gases del procedimiento a través de tubos que son calentados por los gases calientes de un horno de combustión. Se pueden usar catalizadores heterogéneos pero la coquificación puede ser un problema a temperaturas elevadas. Una alternativa es usar una reacción de radicales libres iniciada por cloro. Este módulo puede incluir un vaporizador de alimentación, un sobrecalentador, y posiblemente un economizador, un cambiador de calor diseñado para usar los gases efluentes calientes para calentar gases de alimentación relativamente fríos. Este reactor trabaja típicamente a entre 50 y 90% de conversión de modo que la alimentación sin reaccionar se recupere para el reciclado aguas abajo.

RDC - comprende una deshidrocloración en fase gaseosa realizada típicamente del mismo modo que el módulo de procesamiento RDF, excepto que la reacción es una deshidrocloración en lugar de una deshidrofluoración.

Las minúsculas usadas en las figuras se usan para distinguir apariciones múltiples del mismo tipo de módulo en la misma figura.

La Figura 1 es un diagrama de flujo de bloques de un procedimiento según la presente invención para convertir 1230za en 1233xf usando una etapa de fluoración en fase líquida. La figura incorpora los módulos descritos anteriormente. En la figura 1, se alimentan 1230za y HF al módulo de reacción RFL-1. La reacción tiene lugar en un medio predominantemente rico en HF sin un catalizador. HCl y el 1233zd/HF salen de la parte alta de la columna de rectificación de RFL-1. El efluente de vapor de RFL-1 entra en DH-1 para retirar HCl como un producto de la corriente superior puro. El residuo de destilación de DH-1 consiste principalmente en 1233zf (isómeros tanto E como Z) y HF en una composición casi azeotrópica. Esto se alimenta al módulo PS-1 para efectuar una separación de fases líquidas. La fase rica en HF superior se envía al módulo DA-1a, donde el HF se separa como una corriente inferior para reciclar al reactor. El azeótropo superior de 1233zd y HF se recicla de nuevo a DH-1 para permitir que cualquier HCl residual y los compuestos orgánicos ligeros se separen por arrastre en esta columna antes de que el azeótropo se recicle para la separación de fases. La corriente inferior procedente de PS-1 va al módulo DA-1b, que retira una corriente de 1233zd desprovista de HF como una corriente inferior. La corriente superior procedente de DA-1b se recicla hasta DH-1 por la misma razón que el azeótropo de DA-1a se reciclaba hasta DH-1. La corriente inferior de DA-1b se envía al módulo de procesamiento DS-1a que separa cualesquiera materiales pesados del 1233zd. La corriente superior procedente de DS-1a es 1233zd y se envía al módulo RI-1 - un reactor de isomerización que funciona a menos de 50% de conversión. El efluente procedente de este reactor contiene 1233zd. DS-1b representa una cadena de destilación requerida para separar 1233xf de 1233zd. El 1233zd de punto de ebullición superior se recicla hasta RI-1.

La Figura 2 es un diagrama de flujo de bloques de las dos primeras etapas de un procedimiento según la presente invención para convertir 1230za y/o 240fa en 1233xf usando una etapa de fluoración en fase gaseosa. 1234a y/o 240fa y HF se alimentan al módulo de reacción RFG-2. La reacción tiene lugar en fase gaseosa con un catalizador. El efluente del reactor consiste predominantemente en HCl, 1233zd, 1230za sin reaccionar y HF en exceso. El efluente del reactor de RFG-2 entra en DA-2a para retirar HF y 1230za sin reaccionar como una corriente inferior que se recicla al reactor. La corriente superior, que consiste predominantemente en HCl y el azeótropo de HF y 1233zd (isómeros tanto E como Z), se envía a DH-2, que retira HCl como un producto de la corriente superior puro. La corriente inferior de DH-2 consiste principalmente en 1233zd (isómeros tanto E como Z) y HF en una composición casi azeotrópica. Esto se alimenta al módulo PS-2 para efectuar una separación de fases líquidas. La fase rica en HF de la parte alta se envía al módulo DA-2b, donde el HF se separa como una corriente inferior para reciclar hasta el reactor. El azeótropo de la corriente superior de 1233zd y HF se recicla de nuevo hasta DH-2 para permitir que cualquier HCl residual y materiales orgánicos ligeros se separen por arrastre en esta columna antes de que el azeótropo se recicle hasta la separación de fases. La corriente inferior procedente de PS-2 va al módulo DA-2c, que retira una corriente de compuesto orgánico desprovista de HF como una corriente inferior. La corriente superior procedente de DA-2c se recicla hasta DH-2 por la misma razón que el azeótropo de DA-2b se reciclaba hasta DH-2. La corriente inferior de DA-2c se envía al módulo de procesamiento DS-2a que separa cualesquiera materiales pesados del 1233zd. La corriente superior procedente de DS-2a es 1233zd y se envía al módulo RI-2, un reactor de isomerización que trabaja a menos de 50% de conversión. El efluente procedente de este reactor contiene 1233zd y 1233xf. Se procesa en DS-2b, que representa una cadena de destilación para separar 1233xf de 1233zd. El 1233zd de punto de ebullición superior se recicla hasta DS-2a.

La Figura 3 es un diagrama de flujo de bloques de la tercera etapa de un procedimiento según la presente invención para convertir 1233xf en 1234yf en una etapa de reacción. Los módulos de procesamiento son como se describieron anteriormente. 1233xf y HF se alimentan junto con una corriente de reciclado que contiene 1233xf, 245cb y HF al módulo de procesamiento RFG-3. La relación de alimentación molar de HF global a 1233xf, incluyendo cantidades de ambos componentes en el reciclado, es típicamente aproximadamente 5/1. El 1233xf se puede hidrofluorar hasta 1234yf o sobrehidrofluorar hasta 245cb. La tendencia de 245cb a deshidrofluorarse hasta 1234yf en el reactor sirve

para establecer un equilibrio entre 1233xf, 1234yf y 245cb. Una vez que se establece este equilibrio, no hay una acumulación neta de 245cb en el reactor. La conversión de 1233xf en 1234yf es típicamente 12% para una temperatura de reacción de 377°C y una relación de alimentación molar de HF de 5. Típicamente la relación molar de 1234yf a 245cb alcanzada en el reactor es ligeramente menor de 2. El efluente procedente de RFG-3 se alimenta al módulo de procesamiento DA-3. La corriente inferior de este módulo contiene 1233xf, 245cb y HF para el reciclado al módulo RFG-3. La corriente superior procedente de este módulo contiene HCl, HF y 1234yf. El HF y el 1234yf están en proporciones aproximadamente azeotrópicas. Esta corriente se alimenta al módulo de procesamiento DH-3, donde el HCl se destila en la corriente superior como un producto puro. La corriente inferior de DH-3 se alimenta a AN-3 que retira HF y HCl en cantidad traza de los materiales orgánicos y proporciona como un efluente una corriente orgánica líquida que se puede destilar bajo presión. El módulo de procesamiento DS-3 separa 1234yf de cualesquiera impurezas ligeras y pesadas.

La Figura 4 expone un diagrama de flujo de bloques de una tercera etapa alternativa de un procedimiento para convertir 1233xf en 1234yf, en donde el 245cb es un producto intermedio. Los módulos de procesamiento son como se describieron anteriormente. En este procedimiento, el catalizador y las condiciones de procesamiento usadas para la etapa de fluoración no son suficientes para afectar a la deshidrofluoración de 245cb. Esto ocurre cuando la relación de alimentación molar de HF está en un exceso bastante alto, hay una sobrefluoración sustancial hasta 245cb. Este 245cb se deshidrofluora separadamente. 1233xf y HF se alimentan junto con una corriente de reciclado que contiene 1233xf al módulo de procesamiento RFG-4. La relación de alimentación molar de HF global a 1233xf, incluyendo cantidades de ambos componentes en el reciclado, es típicamente aproximadamente 5/1. El 1233xf puede hidrofluorarse hasta 1234yf o sobrehidrofluorarse hasta 245cb. La selectividad para 1234yf es típicamente aproximadamente 65%. El efluente del reactor se envía al módulo de procesamiento DA-4, que retira HF y 1233xf como corriente de reciclado inferior que va de nuevo al reactor RFG-4. La corriente superior de este módulo contiene HCl, 245cb, 1234yf y HF en una cantidad determinada por la composición azeotrópica de HF y los dos componentes orgánicos. Esto se envía al módulo DH-4, que retira HCl como una corriente superior y envía la corriente inferior que contiene HF, 1234yf y 245cb a AN-4a. Este módulo retira HF y HCl traza de los gases orgánicos. Nótese que la presencia de 245cb significa que hay mucho más HF presente que en el procedimiento indicado en la figura 2. Puede ser factible recuperar HF anhidro mediante uno de los muchos métodos muy conocidos por los expertos en la técnica, tales como separación con membrana o absorción en ácido sulfúrico. El efluente procedente de AN-4a se envía al módulo de procesamiento DS-4a, que separa por destilación 1234yf, 245cb, impurezas ligeras e impurezas pesadas. El 245cb se alimenta al módulo de procesamiento RDF-4, que deshidrofluora 245cb hasta 1234yf. El efluente se alimenta al módulo de procesamiento AN-4b para retirar HF de los gases orgánicos. El efluente procedente de AN-4b se envía a DS-4b, que separa mediante destilación impurezas ligeras, impurezas pesadas, 245cb sin reaccionar para el reciclado a RDF-4 y producto 1234yf.

La Figura 5 es un diagrama de flujo de bloques de una tercera etapa alternativa de un procedimiento para convertir 1233xf en 1234yf, a través del producto intermedio 244bb. Los módulos de procesamiento son como se describieron anteriormente. HF en gran exceso molar y 1233xf se alimentan al módulo de procesamiento RFG-5. Este reactor trabaja a temperatura moderada (<100°C) con alta conversión y selectividad para 244bb. El efluente se envía a DA-5a que recupera HF en la corriente inferior para reciclar al reactor. La corriente superior procedente de DA-5a es HF y 244bb en proporciones aproximadamente azeotrópicas. Esta corriente se envía al módulo de procesamiento PS-5, que separa una fase líquida rica en HF para el reciclado al reactor. La fase rica en materia orgánica se envía al módulo DA-5b, que recupera el azeótropo de 244bb/HF como un líquido superior para reciclado. A fin de evitar la acumulación de materiales ligeros en el reciclado, se toma una purga en fase de vapor de la corriente superior antes de que se recicle a PS-5. La corriente inferior de 244bb se envía al módulo de procesamiento RDC-5, que deshidroclora parcialmente 244bb hasta 1234yf. El efluente procedente de RDC-5 se envía a AN-5, que retira HCl de los gases orgánicos. El efluente líquido bombeable procedente de AN-5 se envía al módulo de procesamiento DS-5b, que recupera producto de 1234yf de impurezas ligeras, impurezas pesadas y 244bb, que se recicla a RDC-5 - el reactor de deshidrocloración.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar 1,1,1,2-tetrafluoropropeno (1234yf) que comprende al menos una etapa de isomerización de 1-cloro-3,3,3-trifluoro-propeno (1233zd) hasta 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (1233xf).
- 5 2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicha isomerización se lleva a cabo en fase líquida en presencia de un catalizador homogéneo o en fase gaseosa en presencia de un catalizador heterogéneo.
3. El procedimiento según la reivindicación 2, en el que dicho catalizador heterogéneo se selecciona del grupo que consiste en un ácido de Lewis soluble de Sb^V , Ti^{IV} , Sn^{IV} , Mo^{VI} , Nb^V y Ta^V ; haluros de antimonio; tamices moleculares ácidos; Cr y zeolitas.
- 10 4. El procedimiento según la reivindicación 3, en el que dicho catalizador heterogéneo está soportado o no soportado.
5. El procedimiento según la reivindicación 3, en el que dicho catalizador heterogéneo comprende además un cocatalizador seleccionado del grupo que consiste en cobalto, níquel, cinc y manganeso.
6. El procedimiento según la reivindicación 5, en el que dicho cocatalizador está presente en cantidades de 1 a 5 por ciento en peso de dicho catalizador.
- 15 7. El procedimiento según la reivindicación 2, en el que dicho catalizador homogéneo se selecciona del grupo que consiste en: aluminio, titanio, tántalo, molibdeno, boro, estaño, antimonio y sus sales y ácidos de Bronsted.
8. El procedimiento según la reivindicación 7, en el que dichas sales son cloruros, fluoruros o clorofluoruros.
9. El procedimiento según la reivindicación 4, en el que dicho soporte se selecciona del grupo que consiste en alúmina fluorada, cromia fluorada, carbono activado tratado con HF y grafito fluorado.
- 20 10. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho 1233zd se prepara a través de fluoración de 1230za y/o 240fa.
11. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho 1233zd se prepara a través de fluoración de 1230za en fase gaseosa o líquida.
- 25 12. El procedimiento según la reivindicación 11, en el que dicho 1230za se prepara a través de la reacción de CCl_4 y monómero de cloruro de vinilo seguida por deshidrocloración.
13. El procedimiento según la reivindicación 11, en el que dicha fluoración está catalizada o no catalizada.
14. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho 1233zd se prepara a través de fluoración de 240fa en fase gaseosa.
- 30 15. El procedimiento según la reivindicación 14, en el que dicho 240fa se prepara a través de la reacción de CCl_4 y monómero de cloruro de vinilo seguida por deshidrocloración.
16. El procedimiento según la reivindicación 14, en el que dicha fluoración está catalizada o no catalizada.
17. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho 1233xf se florea hasta 1234yf directamente y/o a través de un coproducto seleccionado del grupo que consiste en 245cb y 244bb.

Figura 1

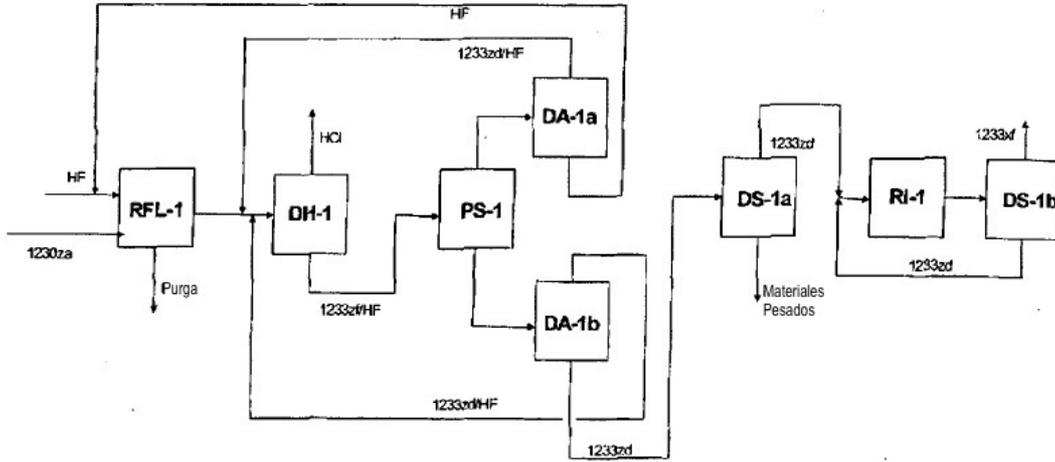


Figura 2

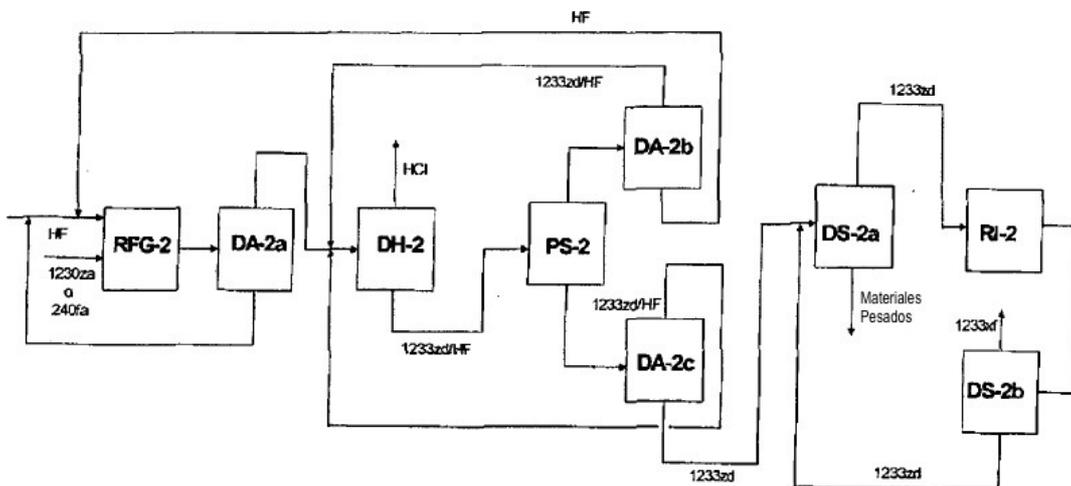


Figura 3

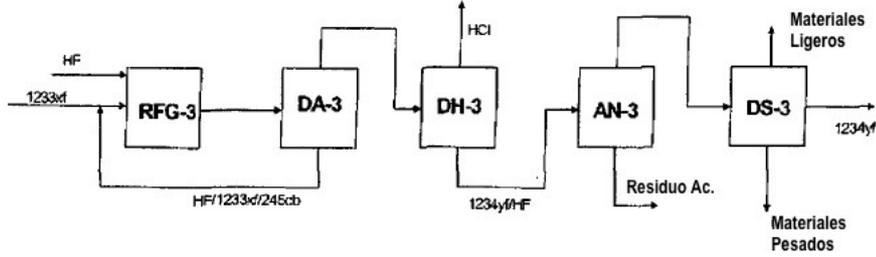


Figura 4

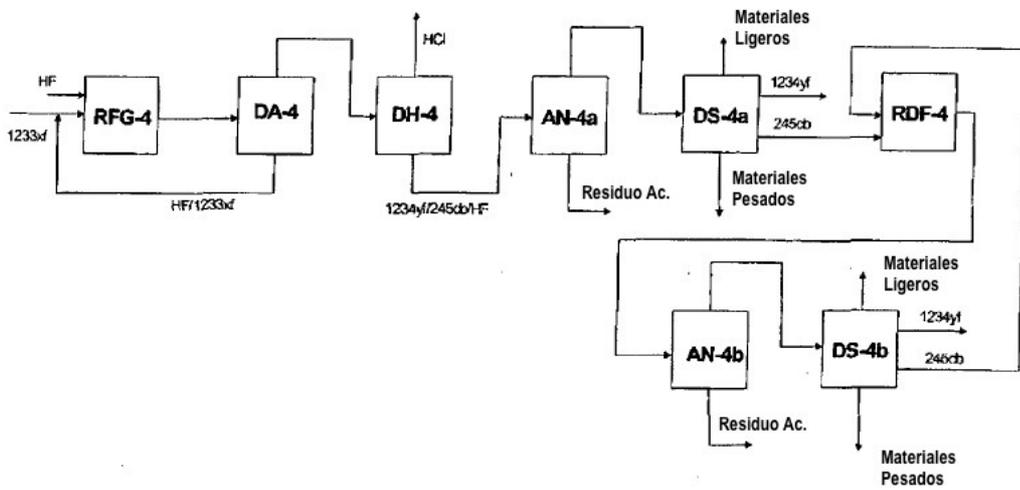


Figura 5

