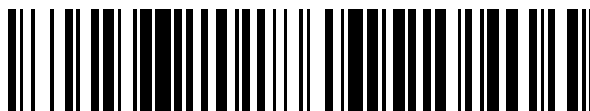


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 509 640**

51 Int. Cl.:

**C07C 17/10** (2006.01)

**C07C 17/20** (2006.01)

**C07C 17/25** (2006.01)

**C07C 17/087** (2006.01)

**C07C 19/10** (2006.01)

**C07C 21/18** (2006.01)

**C09K 5/02** (2006.01)

**C01B 7/07** (2006.01)

**C01B 7/19** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.10.2010 E 10828789 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.08.2014 EP 2496541**

54 Título: **Proceso integrado para producción de fluoro-olefinas**

30 Prioridad:

**03.11.2009 US 611288**

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

**17.10.2014**

73 Titular/es:

**HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)  
101 Columbia Road  
Morristown, NJ 07960, US**

72 Inventor/es:

**KOPKALLI, HALUK;  
CHIU, YUON;  
COTTRELL, STEPHEN A.;  
TUNG, HSUEH SUNG y  
ULRICH, KEVIN D.**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 509 640 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**

Proceso Integrado para producción de fluoro-olefinas.

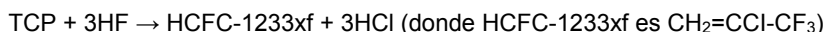
Campo de la Invención

- 5 Los fluorocarbonos, particularmente olefinas fluoradas, como clase, tienen muchos y diversos usos, que incluyen compuestos químicos intermedios y monómeros. En particular, los productos hidrogenados son útiles como fluidos refrigerantes, monómeros o compuestos intermedios para preparación de fluidos refrigerantes, particularmente los identificados por tener un potencial de calentamiento global bajo.

Antecedentes de la Invención

- 10 Esta invención se refiere a la producción de 2,3,3,3-tetrafluoro-2-propeno, conocido también como HFO-1234yf, y conocido también por la fórmula química:  $\text{CF}_3\text{-CF=CH}_2$ . Este compuesto químico tiene potencial cero de agotamiento del ozono y potencial muy bajo de calentamiento global, por lo que puede ser útil y deseable como sustitutivo de materiales existentes utilizados en refrigeración, soplado de espumas y otras aplicaciones en las que se utilizan actualmente fluorocarbonos tales como 1,1,1,2-tetrafluoroetano, conocido también como HFC-134a, y conocido también por la fórmula química:  $\text{CH}_2\text{F-CF}_3$ .

- 15 Es conocida en la técnica la producción de HFO-1234yf a partir de 1,1,2,3-tetracloropropeno (TCP o  $\text{CCl}_2=\text{CCl-CH}_2\text{Cl}$ ) utilizando una ruta de tres pasos no integrada; véase por ejemplo la publicación US No. 2007/0197842:



- 20 Análogamente se proponen en la técnica otros procesos (véanse, por ejemplo, las referencias siguientes:

U.S. Pat. No. 7.345.209 describe un proceso para la síntesis de 1,3,3,3-tetrafluoro-2-propeno (HFO-1234ze).

La Publicación U.S. No. 2009/0099396 describe un proceso para la síntesis de olefinas fluoradas que incluyen 2,2,3,3,3-tetrafluoro-2-propeno (HFO-1234yt).

- 25 La Publicación U.S. No. 2009/0043136 describe un proceso para la preparación de olefinas fluoradas por deshidrohalogenación catalítica de hidrocarburos halogenados.

La Publicación U.S. No. 2009/0030247 describe un método para producir compuestos orgánicos fluorados que incluyen 2,3,3,3-tetrafluoro-2-propeno (HFO-1234yt).

La Publicación U.S. No. 2009/0030244 describe un método para producir 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFC-1233xt).

- 30 La Publicación PCT No. WO2009035130 describe un proceso para la producción de olefinas fluoradas.

La Publicación PCT No. WO2009035130 describe un proceso para la producción de 2,3,3,3-tetrafluoro-2-propeno (HFO-1234yt).

La Publicación PCT No. WO2008060614 describe un proceso para la producción de 2,3,3,3-tetrafluoro-2-propeno (HFO-1234yt).

- 35 La Publicación PCT No. WO2008054782 describe un proceso para la producción de fluoropropanos and halopropanos.

EP-A-2103587 describe un proceso integrado para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.

WO 2007/079431 describe un método para producir compuestos orgánicos fluorados.

- 40 La publicación PCT No. WO2008054778 da a conocer un proceso para la producción de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, un proceso para producción de 1-cloro-2,3,3,3-pentafluoropropano y composiciones azeotrópicas de 1-cloro-2,3,3,3-tetrafluoropropeno con HF.

Sumario de la Invención

- 45 Esta invención proporciona un proceso integrado que reducirá la cantidad de equipo de procesamiento requerida para el proceso, reduciendo por tanto las inversiones en capital y el coste operativo, cuando se compara con un

enfoque de diseño convencional que requería equipo separado para producir y aislar cada compuesto intermedio individual del proceso antes de someterlo a reacción ulterior. Por tanto, esta invención proporciona un proceso mucho más económico tanto desde el punto de vista de capital como del operativo.

Un proceso para la fabricación de HFO-1234yf a partir de TCP en tres pasos integrados que incluyen:

- 5 (R-1) hidrofluoración de TCP (tetracloropropeno) a HCFC-1233xf en fase vapor;
- (R-2) hidrofluoración de HCFC-1233xf a HCFC-244bb en fase líquida o fase vapor o fase líquida seguida por fase vapor; y
- (R-3) deshidrocloración en fase líquida o vapor para producir HFO-1234yf.

10 La hidrofluoración en fase vapor se lleva a cabo a una presión mayor que la hidrofluoración en fase líquida. Cualquier HCl generado por la primera reacción de hidrofluoración se alimenta a la segunda sección de hidrofluoración.

15 Preferiblemente, la hidrofluoración de TCP a HCFC-1233xf tiene lugar en fase vapor en presencia de un catalizador de hidrofluoración en un reactor seleccionado del grupo constituido por: un reactor simple, un reactor multietápico, o una serie de reactores, utilizando una combinación de corrientes de reciclo, HF fresco y TCP fresco. El catalizador de hidrofluoración es al menos uno de los siguientes seleccionado del grupo constituido por  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb/C}$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{C}$ ,  $\text{CoCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoCl}_2/\text{AlF}_3$ .

20 Preferiblemente, la hidrofluoración de HCFC-1233xf a HCF-244bb en fase líquida (o fase líquida seguida por fase vapor) incluye adicionalmente tratamiento de cualquier efluente del reactor que contenga HCFC-1233xf, HCl, HF en exceso y cualquier cantidad de TCP sin reaccionar más compuestos intermedios, por alimentación de esta corriente a una Columna de Extinción/Reciclo para separación de TCP sin reaccionar y HF en exceso para uso de reciclo en el paso R-1 del proceso.

25 Preferiblemente, el HCFC-1233xf, HCl y HF se alimenta a un reactor en fase líquida que contiene catalizador seleccionado de  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{SbF}_5$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$  y combinaciones de los mismos para hidrofluoración de HCFC-1233xf a 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloropropano (HCFC-244bb). Preferiblemente, una mezcla de HCFC-244bb, HCl, HCFC-1233xf sin reaccionar y HF sale del sistema líquido del reactor por un separador del catalizador que se utiliza de tal modo que la mayor parte del HF sin reaccionar y el catalizador se devuelve como reflujo al reactor.

30 Preferiblemente, el efluente del separador del catalizador puede hacerse pasar a través de un lecho que contiene catalizador  $\text{SbCl}_5$ /carbono para conversión ulterior de HCFC-1233xf en HCFC-244bb. Ventajosamente, el efluente del separador del catalizador o el efluente del lecho  $\text{SbCl}_5/\text{C}$  se alimenta a una columna de HCl para separar HCl esencialmente puro en las cabezas de la mezcla de HCFC-244bb, HCFC-1233xf, HF y HCl.

Preferiblemente, el HCl generado durante el proceso o bien se recupera como tal o se hace pasar a través de gel de sílice para eliminación del HF residual y se absorbe en agua a fin de producir ácido clorhídrico.

35 Ventajosamente, la mezcla de HCFC-244bb, HCFC-1233xf y HF se alimenta a una sección de recuperación de HF para recuperación y reciclo de una corriente rica en HF y otra corriente que es rica en HCFC-244b y HCFC-1233xf. Un método de este tipo consiste en enfriar la mezcla de HCFC-244bb, HCFC-1233xf y HF y someterla a separación de fases a fin de separar una capa orgánica y una capa de HF. Otro método es el tratamiento de la mezcla de HCFC-244bb, HCFC-1233xf y HF con una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (como se describe en la patente U.S. 7.371.363). Preferiblemente, la capa orgánica que contiene una cantidad mínima de HF se alimenta directamente a un reactor de deshidrocloración o se trata ulteriormente para separar el HF residual. Preferiblemente, la corriente bruta de HCFC-244b se somete a deshidrocloración utilizando un reactor en fase vapor que contiene catalizador de deshidrocloración. El catalizador se selecciona de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb/C}$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{C}$ ,  $\text{CoCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoCl}_2/\text{AlF}_3$  y combinaciones de los mismos. Opcionalmente, la corriente de HCFC-244bb bruto se somete a deshidrocloración en un reactor en fase líquida en presencia de una solución acuosa básica. La solución acuosa básica es preferiblemente NaOH o KOH, pero pueden utilizarse análogamente en esta memoria otras soluciones acuosas básicas. Véase el Esquema 2 en la Figura.

45 Preferiblemente, el efluente que contiene HFO-1234yf, HCl y HCFC-244bb sin reaccionar se desacidifica en equipo de absorción, se seca, se comprime y se alimenta a un tren de destilación en el que se recupera HFO-1234yf y el HCFC-244bb sin reaccionar se recicla al reactor de deshidrocloración. Ventajosamente, una porción de cualquier HCFC-1244bb sin reaccionar se recicla al reactor en fase líquida a fin de purgar HCFC-1233xf. Ventajosamente, el efluente que contiene HFO-1234yf, HFCF-244bb sin reaccionar y vapor de agua se seca, se comprime y se alimenta a un tren de destilación en el que se recupera HFO-1234yf y el HCFC-244bb sin reaccionar se recicla al reactor de deshidrocloración. Preferiblemente, una porción del HCFC-244bb sin reaccionar se recicla al reactor en fase líquida a fin de purgar HCFC-1233xf.

**Breve Descripción del Dibujo**

La figura muestra dos diagramas de flujo de bloques (Esquema 1 y Esquema 2) con pasos de procesamiento utilizados para la producción de HFO-1234yf a partir de TCP.

Descripción Detallada de la Invención

5 La presente invención puede describirse generalmente como un proceso integrado para la producción de HFO-1234yf a partir de TCP en 3 pasos de reacción en los que la primera reacción se lleva a cabo a una presión mayor que la segunda reacción.

Características fundamentales del proceso integrado de la presente invención incluyen la operación del reactor de fluoración en fase vapor de primer paso a una presión suficientemente alta de tal modo que no se requiere compresión o aislamiento alguno de compuestos intermedios para el reactor de fluoración en fase líquida subsiguiente. Asimismo, el gas HCl generado en el primer paso se alimenta directamente al segundo paso -a la vez para promover mezclado y para suprimir la fluoración excesiva en el segundo reactor de fluoración en fase líquida. Los dos reactores de fluoración operan con un gran exceso de HF, típicamente del orden de 20 moles de HF para 1 mol de compuesto orgánico que, en el primer paso, aumenta la vaporización de TCP y minimiza la formación de subproductos y, en el segundo paso, minimiza la formación de subproductos. El término "proceso integrado" describe el modo en que se coordinan los pasos del proceso a fin de que no se requiera aislamiento alguno de sustancias reaccionantes intermedias. Esto proporciona un rendimiento mejor que los procesos no integrados, y reduce los costes operativos del proceso.

20 El esquema 1 en la Figura describe un proceso para la fabricación de HFO-1234yf a partir de TCP en tres pasos integrados que incluyen (R-1) hidrofluoración de TCP (tetracloropropeno) a HCFC-1233xf en fase vapor a una presión mayor que el paso siguiente, seguido por (R-2) hidrofluoración de HCFC-1233xf a HCFC-244bb en fase líquida o fase líquida seguida por fase vapor, que va seguida luego por (R-3) deshidrocloración en fase líquida o vapor para producir HFO-1234yf.

25 Preferiblemente, en el proceso del Esquema 1 la hidrofluoración en fase vapor se lleva a cabo a una presión mayor que la hidrofluoración en fase líquida. Ventajosamente, en el proceso del Esquema 1, el TCP, HF y reciclo se alimentan a un reactor en fase vapor que contiene catalizador seleccionado del grupo constituido por  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , Sb/C,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{C}$ ,  $\text{CoCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoCl}_2/\text{AlF}_3$ , o una mezcla de tales catalizadores. Como se ilustra en el Esquema 1, cualquier HCl generado por la reacción se alimenta a la sección de hidrofluoración en fase líquida. El reactivo utilizado para la hidrofluoración de TCP a HCFC-1233xf en fase vapor es un reactor seleccionado del grupo constituido por: un reactor simple, un reactor multietápico, o una serie de reactores; utilizando una combinación de corrientes de reciclo, HF fresco y TCP fresco.

30 Como se ilustra, la hidrofluoración de HCFC-1233xf a HCFC-244bb en fase líquida incluye adicionalmente tratamiento de cualquier efluente del reactor que contenga HCFC-1233xf, HCl, HF en exceso y cualquier TCP sin reaccionar más compuestos intermedios, por alimentación de esta corriente a una Columna de Extinción/Reciclo para separación de TCP sin reaccionar y HF en exceso para uso como reciclo en el paso (R-1) del proceso. El HCFC-1233xf, HCl y HF se alimentan a un reactor en fase líquida que contiene un catalizador seleccionado de  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{SbF}_5$ ,  $\text{TiCr}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$  para hidrofluoración de HCFC-1233xf a 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloropropano (HCFC-244bb). La hidrofluoración de HCFC-1233xf a HCFC-244bb en fase líquida incluye adicionalmente tratamiento de cualquier efluente del reactor que contenga HCFC-1233xf y HCFC-244bb, por alimentación de esta corriente a una Columna de Extinción/Reciclo para la separación de HCFC-1233xf para uso como reciclo en el paso (R-2) del proceso.

40 Como se ilustra, una mezcla de HCFC-244bb, HCl, HCFC-1233xf sin reaccionar y HF sale del sistema líquido del reactor por un separador del catalizador que se utiliza de tal modo que la mayor parte del HF sin reaccionar y el catalizador se envía de nuevo como reflujo al reactor. El efluente procedente del separador del catalizador puede hacerse pasar a través de un lecho que contiene catalizador para conversión ulterior de HCFC-1233xf en HCFC-244bb. Un catalizador preferido para esta conversión es  $\text{SbCl}_5$  soportado sobre carbono. Preferiblemente, el efluente del separador del catalizador o el efluente del lecho que contiene  $\text{SbCl}_5$  soportado sobre carbono se alimenta a una columna de HCl para separar HCl esencialmente puro en las cabezas de la mezcla de HCFC-244bb, HCFC-1233xf, HF y HCl. El producto HCl esencialmente puro se recupera como tal o se hace pasar a través de gel de sílice para eliminación del HF residual y se absorbe en agua. Se recupera HF de una mezcla de HCFC-244bb, HCFC-1233xf, y HF. Un método para recuperación de HF es por enfriamiento y separación de fases a fin de separar una capa rica en compuestos orgánicos y una capa rica en HF. Este método incluye adicionalmente recuperación de HF por separación de fases y destilación azeotrópica. Otro método adicional para la recuperación de HF es por absorción en ácido sulfúrico. Cada una de estas opciones para recuperación de HF puede utilizarse, sola o en conjunción con la otra.

55 En el proceso de la presente invención, la capa orgánica que contiene una cantidad mínima de HF se alimenta directamente a un reactor de deshidrocloración o se desacidifica.

Cuando la corriente de HCFC-244bb bruto se somete a deshidrocloración, se emplea un reactor en fase vapor que contiene un catalizador de deshidrocloración seleccionado de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb/C}$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{C}$ ,  $\text{CoCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoCl}_2/\text{AlF}_3$  y combinaciones de los mismos.

5 Como se ilustra en el Esquema 2 de la Figura, cuando la corriente de HCFC-244bb bruto se somete a deshidrocloración en un reactor en fase líquida, se emplea una solución acuosa básica. La solución acuosa básica es preferiblemente NaOH o KOH. Cuando el efluente que contiene HFO-1234yf, HCl y HCFC-244bb sin reaccionar se desacidifica en un equipo de absorción, se seca, se comprime y se alimenta a un tren de destilación, se recupera HFO-1234yf y el HCFC-244bb sin reaccionar se recicla al reactor de deshidrocloración. Preferiblemente, una porción de cualquier cantidad de HCFC-244bb sin reaccionar se recicla al reactor en fase líquida a fin de purgar HCFC-1233xf. Cuando el efluente que contiene HFO-1234yf, HCFC-244bb sin reaccionar y vapor de agua se seca, se comprime y se alimenta a un tren de destilación, se recupera HFO-1234yf y el HCFC-244bb sin reaccionar se recicla al reactor de deshidrocloración. Preferiblemente, una porción del HCFC-244bb sin reaccionar se recicla al reactor en fase líquida a fin de purgar HCFC-1233xf.

15 Una descripción detallada de una realización preferida del proceso integrado de la presente invención es como sigue:

- 20 (1) Hidrofluoración de TCP a 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFC-1233xf) utilizando un reactor simple o un reactor multietápico o una serie de reactores en fase vapor que contienen catalizador utilizando una combinación de corriente(s) de reciclo, HF fresco y TCP fresco como se ilustra en la Figura (en el Esquema 1) como "R-1, Reactor de Paso 1". En la realización preferida, la reacción se lleva a cabo en condiciones eficaces para proporcionar al menos 50% de conversión, preferiblemente 80-85% de conversión de TCP a HCFC-1233xf donde la ratio molar de HF a TCP es aproximadamente 20:1, la temperatura de reacción es aproximadamente 300°C y la presión es aproximadamente 120 psig (827,4 kPa).
- 25 (2) Enfriar el efluente del reactor anterior (1) que contiene HCFC-1233xf, HCl, HF en exceso y cualquier cantidad de TCP sin reaccionar más compuestos intermedios y alimentar esta corriente a una Columna de Extinción/Reciclo para separación del TCP sin reaccionar más los compuestos intermedios y el exceso de HF para reciclo a (1) y; HCFC-1233xf, HCl y HF al reactor en fase líquida (3), como se ilustra en la Figura (en el Esquema 1) como "R-2, Reactor de Paso 2".
- 30 (3) Alimentar el HCFC-1233xf, HCl y HF a un reactor en fase líquida que contiene catalizador (véanse las elecciones de catalizador arriba enumeradas) para hidrofluoración de HCFC-1233xf a 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloropropano (HCFC-244bb). En la realización preferida, la reacción se lleva a cabo en condiciones eficaces para proporcionar al menos 96% de conversión, preferiblemente 98% de conversión de HCFC-1233xf a HCFC-244bb, donde la ratio molar de HF a TCP es aproximadamente 20:1, la temperatura de reacción es aproximadamente 85°C y la presión es aproximadamente 0,7 megapascal (100 psig).
- 35 (4) Una mezcla de HCFC-244bb, HCl, HCFC-1233xf sin reaccionar y HF sale del sistema del reactor en fase líquida por un separador del catalizador que se utiliza a fin de que la mayor parte del HF sin reaccionar y el catalizador se refluya de nuevo al reactor.
- 40 (5) El efluente del separador del catalizador puede hacerse pasar a través de un lecho que contiene catalizador  $\text{SbCl}_5$ /carbono para conversión ulterior de HCFC-1233xf en HCFC-244bb a fin de alcanzar una conversión total de 98% como se expone anteriormente en (3).
- (6) El efluente del separador de catalizador (4) o el efluente del lecho de  $\text{SbCl}_5/\text{C}$  (5) se alimenta a una columna de HCl para separar HCl esencialmente puro en las cabezas de la mezcla de HCFC-244bb, HCFC-1233xf, HF y HCl.
- 45 (7) El producto HCl esencialmente puro de (6) anterior puede recuperarse como tal o hacerse pasar a través de gel de sílice para eliminación de HF residual y absorción en agua.
- (8) La mezcla de HCFC-244bb, HCFC-1233xf, HF de (6) anterior se alimenta a un sistema de recuperación de HF para separar una corriente rica en materia orgánica y una corriente rica en HF. Tales métodos incluyen separación de fases y absorción preferencial de HF en ácido sulfúrico.
- 50 (9) La corriente orgánica que contiene una cantidad mínima de HF se alimenta directamente a un reactor de deshidrocloración o se desacidifica ulteriormente antes de ser alimentada al reactor de deshidrocloración (10) indicado a continuación.
- 55 (10) La corriente de HCFC-244bb se somete a deshidrocloración utilizando un reactor en fase vapor que contiene catalizador de deshidrocloración. En la realización preferida, la reacción se lleva a cabo en condiciones eficaces para proporcionar al menos 20% de conversión, preferiblemente al menos 50%

de conversión de HCFC-244bb en HFO-1234yf donde la temperatura de reacción es aproximadamente 400°C y la presión es aproximadamente 0,1 megapascal (15 psig). Opcionalmente, esta corriente puede someterse a deshidrocloración en un reactor en fase líquida en presencia de una solución acuosa básica tal como NaOH o KOH a temperaturas de aproximadamente 50°C. Véase el Esquema 2 en la figura.

- (11) Si se utiliza un reactor de deshidrocloración en fase vapor, el efluente de (10) anterior que contiene HFO-1234yf, HCl y HCFC-244bb sin reaccionar se desacidifica en un equipo de absorción (lavado con KOH o NaOH), se seca con tamices moleculares 3A u otro agente desecante adecuado, se comprime y se alimenta a un tren de destilación donde se recupera HFO-1234yf y el HCFC-244bb sin reaccionar se recicla al reactor de deshidrocloración (10) anterior. Una porción del HCFC-244bb sin reaccionar puede reciclarse al reactor en fase líquida (3) a fin de purgar esta sección de HCFC-1233xf.
- (12) Si se utiliza un reactor de deshidrocloración en fase líquida, el efluente de (10) anterior que contiene HFO-1234yf, HCFC-244bb sin reaccionar y vapor de agua se seca con un agente desecante adecuado, se comprime y se alimenta a un tren de destilación donde se recupera HFO-1234yf y el HCFC-244bb sin reaccionar se recicla al reactor de deshidrocloración (10) anterior. Una porción del HCFC-244bb sin reaccionar puede reciclarse al reactor en fase líquida (3) a fin de purgar esta sección de HCFC-1233xf.

Ejemplo:

El ejemplo no limitante que sigue es predictivo y representa los resultados obtenidos a partir de procedimientos de simulación del proceso estándar y predicción de las propiedades físicas a fin de ilustrar la invención. En la tabla que sigue:

"Entrada R-1" es la corriente alimentada al primer reactor de hidrofluoración.

"salida R-1" es el efluente resultante cuando el reactor opera en las condiciones preferidas.

"Cabezas de Extinción" y "Reciclo R-1" son respectivamente las corrientes de cabeza y cola que salen de una torre de destilación cuyo propósito primario es separar TCP y HF de los productos de reacción para reciclarlos de nuevo al primer reactor de hidrofluoración.

Tabla 1: R-1

Porcentajes de composición, % en peso para diversas corrientes				
	Entrada R-1	Salida R-1	Cabezas de Extinción	Reciclo R-1
Temperatura °C	300	300	48,8	93,9
Presión, megapascal (psig)	0,8 (119,73)	0,8 (119,5)	0,7 (110)	0,8 (110)
TCP + 1231 + 1232	33,9%	5,7%	0,0%	10,1%
HF	65,8%	56,2%	14,2%	89,3%
HCl	0,0%	17,3%	39,3%	0,0%
245cb	0,3%	0,8%	1,1%	0,6%
244bb	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
1234yf	0,0%	0,1%	0,2%	0,0%
1233xf	0,0%	19,8%	45,1%	0,0%

En la tabla que sigue:

"Entrada R-2" es la corriente alimentada al segundo reactor de hidrofluoración.

"Salida R-2" es el efluente resultante cuando el reactor opera en las condiciones preferidas.

"HCl recuperado" es la corriente de cabeza de una torre de destilación cuyo propósito primario es separar HCl de una mezcla de sustancias reaccionantes y productos de reacción.

"Reciclo R-2" es la corriente resultante de la sección de recuperación de HF del proceso. Se trata de la corriente resultante del sometimiento de las colas de la torre de destilación anterior a recuperación de HF.

## ES 2 509 640 T3

Tabla 2: R-2

Porcentajes de composición, % en peso para diversas corrientes				
	Entrada R-2	Salida R-2	HCl Recuperado	Reciclo R-2
Temperatura °C	85	61,9	-42,8	85
Presión, megapascal (psig)	0,7 (100)	0,7 (100)	0,6 (80)	
TCP + 1231 + 1232	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
HF	49,8%	46,0%	21 ppm	93,8%
HCl	21,6%	21,7%	99,80%	0,0%
245cb	0,6%	1,2%	0,0%	0,0%
244bb	3,0%	30,4%	0,19%	6,1%
1234yf	0,1%	0,1%	nada	0,0%
1233xf	24,8%	0,5%	0,0%	0,1%

En la tabla que sigue;

- 5 "R-3 Entrada" es la corriente alimentada al reactor de hidrofluoración.
- "R-3 Salida" es el efluente resultante cuando el reactor opera en las condiciones preferidas.
- "Producto 1234yf" es el producto recuperado de un tren de purificación.
- "R-3 Reciclo" es una corriente resultante del tren de purificación. En este ejemplo, esta corriente se recicla al reactor de deshidrocloración. Opcionalmente, una porción de la misma (o su totalidad) puede reciclarse al segundo reactor de hidrofluoración para reducir el contenido de HCFC-1233xf.
- 10

Tabla 3: R-3

Porcentajes de composición, % en peso para diversas corrientes				
	Entrada R-3	Salida R-3	Producto 1234yf	Reciclo R-3
Temperatura °C	400	400	27,1	86,9
Presión, megapascal (psig)	0,1(15)	0,1 (15)	0,6(90)	
TCP + 1231 + 1232	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
HF	0,0%	0,1%	0,0%	0,0%
HCl	0,0%	3,6%	0,0%	0,0%
245cb	0,7%	0,4%	0,5%	0,0%
244bb	73,3%	58,2%	0,0%	68,9%
1234yf	0,1%	11,5%	99,5%	0,0%
1233xf	25,9%	26,3%	0,0%	31,1%

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para la fabricación de HFO-1234yf a partir de TCP en tres pasos integrados que incluyen (R-1) hidrofluoración de TCP (tetracloropropeno) a HCFC-1233xf y HCl en fase vapor a una presión mayor que el paso siguiente, seguido por (R-2) hidrofluoración de HCFC-1233xf a HCFC-244bb en fase líquida o fase líquida seguida por fase vapor en donde dicho HCl generado por la primera reacción de hidrofluoración se alimenta a la segunda reacción de hidrofluoración, que va seguida luego por (R-3) deshidrocloración en fase líquida o vapor para producir HFO-1234yf.
2. El proceso de la Reivindicación 1, en donde la hidrofluoración en fase vapor se lleva a cabo a una presión mayor que la hidrofluoración en fase líquida.
- 10 3. El proceso de la Reivindicación 1, en donde el TCP, HF y reciclo se alimentan a un reactor en fase vapor que contiene catalizador seleccionado del grupo constituido por  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb/C}$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{C}$ ,  $\text{CoCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ , y  $\text{CoCl}_2/\text{AlF}_3$ .
4. El proceso de la Reivindicación 1, en donde dicho HCl generado por la reacción se alimenta a la fase líquida de la segunda sección de hidrofluoración.
- 15 5. El proceso de la Reivindicación 1, en donde la hidrofluoración del TCP a HCFC-1233xf en fase vapor tiene lugar en un reactor seleccionado del grupo constituido por: un reactor simple, un reactor multietápico, o una serie de reactores; utilizando una combinación de corrientes de reciclo, HF fresco y TCP fresco.
6. El proceso de la Reivindicación 1, en donde la hidrofluoración de HCFC-1233xf a HCFC-244bb en fase líquida incluye adicionalmente tratamiento de cualquier efluente del reactor que contenga HCFC-1233xf, HCl, exceso de HF y cualquier cantidad de TCP sin reaccionar más compuestos intermedios, por alimentación de esta corriente a una Columna de Extinción/Reciclo para separación de TCP sin reaccionar y exceso de HF para uso como reciclo en el paso (R-1) del proceso.
- 20 7. El proceso de la Reivindicación 1, en donde el HCFC-1233xf, HCl y HF se alimentan a un reactor en fase líquida que contiene catalizador seleccionado de  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{SbF}_5$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$  para hidrofluoración de HCFC-1233xf a 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloropropano (HCFC-244bb).
- 25 8. El proceso de la reivindicación 7, en donde la hidrofluoración de HCFC-1233xf a HCFC-244bb en fase líquida incluye adicionalmente tratamiento de cualquier efluente del reactor que contenga HCFC-1233xf y HCFC-244bb, por alimentación de esta corriente a una Columna de Extinción/Reciclo para separación de HCFC-1233xf para uso como reciclo en el paso (R-2) del proceso.
- 30 9. El proceso de la reivindicación 8, en donde una mezcla de HCFC-244bb, HCl, HCFC-1233xf sin reaccionar y HF sale del sistema del reactor en fase líquida por un separador del catalizador que se utiliza de tal modo que la mayor parte del HF sin reaccionar y el catalizador se refluye de nuevo al reactor.
10. El proceso de la reivindicación 9, en donde el efluente del separador del catalizador puede hacerse pasar a través de un lecho que contiene catalizador para conversión ulterior de HCFC-1233xf en HCFC-244bb.
- 35 11. El proceso de la reivindicación 9, en donde el catalizador es  $\text{SbCl}_5$  soportado sobre carbono.



FIGURA  
Diagrama de Flujo de Bloques para Producción de HFO-1234yf a partir de TCP  
Esquema 1

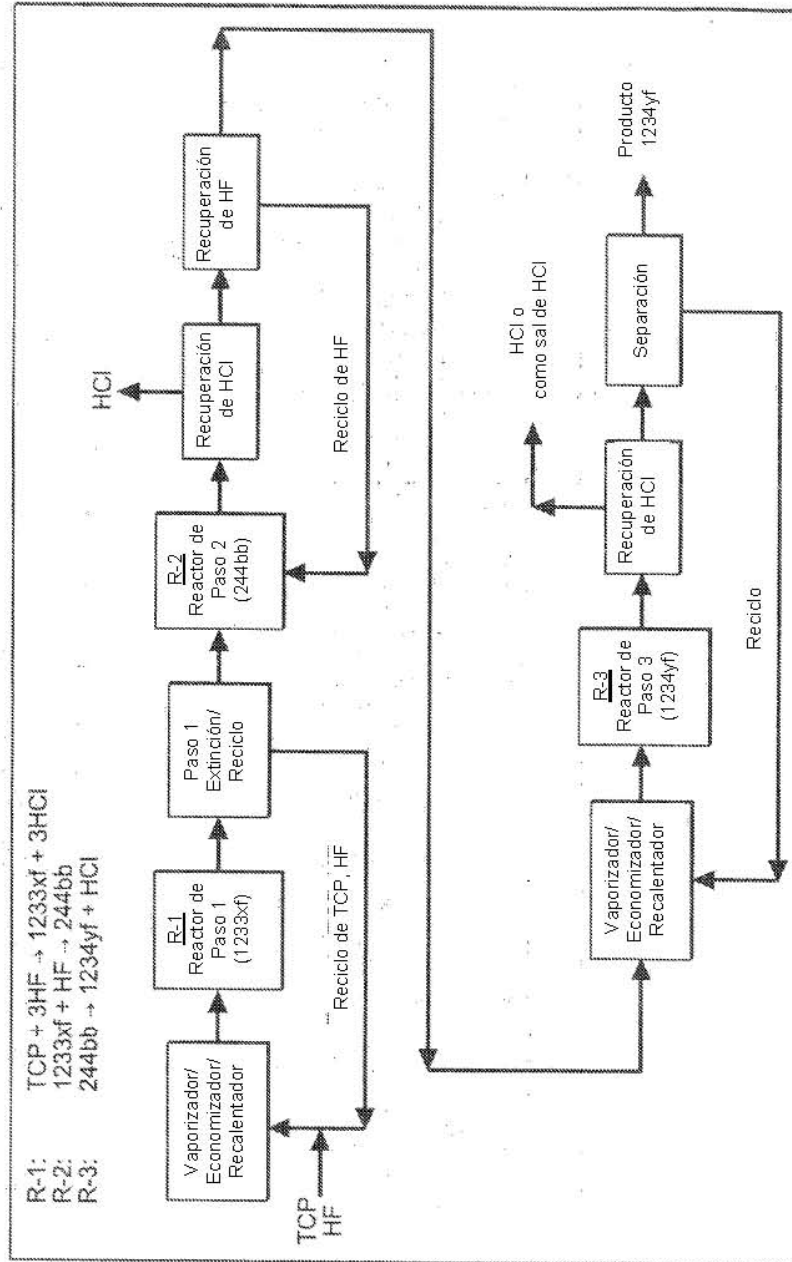


FIGURA (continuación)  
 Diagrama de Flujo de Bloques para Producción de HFO-1234yf a partir de TCP  
 Esquema 2

