

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 548 212**

51 Int. Cl.:

C07C 21/18 (2006.01)
C07C 19/10 (2006.01)
C07C 17/25 (2006.01)
C07C 17/20 (2006.01)
C07C 17/383 (2006.01)
B01D 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.01.2012 E 12732057 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.07.2015 EP 2661420**

54 Título: **Producción a baja temperatura de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno**

30 Prioridad:

07.01.2011 US 201161430630 P
07.12.2011 US 201113313085

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

14.10.2015

73 Titular/es:

HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)
Patent Services M/S AB/2B, 101 Columbia Road,
P.O. Box 2245
Morristown, NJ 07962-2245, US

72 Inventor/es:

MERKEL, DANIEL C.;
TUNG, HSUEH SUNG;
POKROVSKI, KONSTANTIN A.;
WANG, HAIYOU y
BEKTESEVIC, SELMA

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 548 212 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

Producción a baja temperatura de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno.

Campo de la invención

5 Esta invención se refiere a métodos y sistemas para producir hidroclorofluoroolefinas, en particular 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (también conocido como HCFO-1233xf o 1233xf) que es útil como compuesto intermedio en la producción de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (también conocido como HFO-1234yf o 1234yf). 1233xf también se puede usar como monómero en la producción de clorofluoropolímeros.

Antecedentes de la invención.

10 Los procedimientos para sintetizar 1233xf son conocidos. Por ejemplo, la patente de EE.UU. N° 7.795.480 describe un procedimiento para preparar 1233xf vía la reacción en fase gaseosa de 1,1,2,3-tetracloropropeno, 2,3,3,3-tetracloropropeno o 1,1,1,2,3-pentacloro-propano con fluoruro de hidrógeno (HF) en presencia de un catalizador y un estabilizante. Sin embargo, este procedimiento experimenta desactivación del catalizador dando como resultado bajos rendimientos y una necesidad de regeneración de catalizador.

15 Existen otros procedimientos para la producción de 1233xf. Véase por ejemplo, la patente internacional WO 2010/123148A1 o la Solicitud de Patente de EE.UU. N° de Serie 61/202.966, que describe un método de producción de 1233xf mediante fluoración no catalítica en fase vapor de tetracloropropeno o pentacloropropano a altas temperaturas que exceden de 300°C. Este método experimenta bajos rendimientos debido a inestabilidad de los materiales de partida a alta temperatura en presencia de HF que facilita reacciones secundarias no deseadas dando como resultado la formación de subproductos no deseados.

20 Las altas temperaturas de operación y la formación de subproductos no deseados descritos en los documentos referidos anteriormente dan como resultado altos costes de operación y de producción. De acuerdo con esto, queda la necesidad de un procedimiento para producir 1233xf con altos rendimientos. Esta invención satisface esa necesidad.

Sumario de la invención

25 La invención actual resuelve estos problemas para producir 1233xf mediante la reacción en fase líquida continua de 1,1,1,2,3-pentacloropropano (también conocido como HCC-240db o 240db), con HF anhidro, sin el uso de un catalizador en un intervalo de temperatura de 65°C a 175°C. Sin embargo, sin el uso de un catalizador, se introduce el problema de velocidades de reacción más lentas. Los presentes autores han resuelto este problema por el uso de una serie de recipientes de reacción, cada uno en sucesión convirtiendo una porción de los agentes reaccionantes originales alimentados al reactor de plomo y funcionando en un modo continuo. El número de reactores en un tren particular se determina por su tamaño (mayor significa que se requiere más dinero de capital, pero se requerirían menos) y la velocidad de producción deseada de 1233xf. Se puede usar al menos un reactor. Preferiblemente, al menos se pueden usar dos reactores. Más preferiblemente, se pueden usar al menos tres reactores. Lo más preferiblemente, se pueden usar más de tres reactores.

35 Como un ejemplo, el reactor de plomo convierte el 70% de la alimentación de 240db, de lo cual sólo el 50% se convierte en el producto deseado, mientras el resto se flua sólo parcialmente para producir compuestos intermedios incluyendo compuestos tales como 1,1,2,3-tetracloro-1-fluoropropano (HCFC-241db o 241 db), 1,2,3-tricloro-1,1-difluoropropano (HCFC-242db o 242db) y 2,3-dicloro-1,1,1-trifluoro-propano (HCFC-243db o 243db), 2,3,3-tricloro-3-fluoropropeno (HCFO-1231xf), 2,3-dicloro-3,3-difluoropropeno (HCFO-1232xf) entre otros. El 240db no convertido y los compuestos intermedios infra-fluorados son compuestos de ebullición alta en relación con 1233xf y no saldrán de la columna de rectificación unida.

40 Se toma una corriente continua de 240db no convertido, compuestos intermedios infra-fluorados y algo de HF no reaccionado de la cola del reactor y se alimenta a un segundo reactor. Aquí se convierte más de los agentes reaccionantes originales y los compuestos intermedios en 1233xf que sale de la parte de arriba de la columna de rectificación unida. Se puede requerir que se añada HF fresco. Como anteriormente se toma una corriente continua de 240db no convertido, compuestos intermedios infra-fluorados, y algo de HF no reaccionado de la cola del segundo reactor y se alimenta a un tercer reactor donde se convierte más. De nuevo se puede requerir que se añada HF fresco. Este tren de reactores continúa en serie hasta que se consigue la velocidad de producción deseada de 1233xf.

50 De acuerdo con esto, un aspecto de la invención proporciona un método para producir un 1233xf que comprende:

(a) proporcionar una mezcla de reacción líquida que comprende fluoruro de hidrógeno y 1,1,1,2,3-pentacloropropano, en la que dicho fluoruro de hidrógeno y 1,1,1,2,3-pentacloropropano están presentes en una relación molar mayor que 3:1 y

(b) hacer reaccionar dicho fluoruro de hidrógeno y 1,1,1,2,3-pentacloropropano en una fase líquida y a una

temperatura de reacción de desde 65°C a 175°C usando uno o más, preferiblemente dos o más, reactores agitados en serie para producir corrientes de producto de reacción que comprenden 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, cloruro de hidrógeno, fluoruro de hidrógeno no reaccionado y opcionalmente 1,1,1,2,3-pentacloropropano no reaccionado.

Preferiblemente, el método comprende además las etapas:

5 (c) poner en contacto dichas corrientes de producto de reacción combinadas con un intercambiador de calor para producir:

10 (i) una primera corriente de producto bruto que comprende una mayoría de dicho cloruro de hidrógeno, una mayoría de dicho 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y al menos una porción de dicho fluoruro de hidrógeno no reaccionado, en la que dicha porción es una cantidad suficiente para formar un azeótropo con uno o más de dicho 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y

(ii) un componente de reflujo que comprende una mayoría de dicho fluoruro de hidrógeno no reaccionado y compuestos intermedios infra-fluorados y

(d) devolver dicho componente de reflujo a dicha mezcla de reacción.

En algunas realizaciones preferidas, el método comprende además una o más de las siguientes etapas:

15 (e) separar los agentes reaccionantes no reaccionados, incluyendo 1,1,1,2,3-pentacloropropano no reaccionado y/o compuestos intermedios infra-fluorados (por ejemplo, 1,1,2,3-tetracloro-1-fluoropropano, 1,2,3-tricloro-1,1-difluoropropano, 2,3-dicloro-1,1,1-trifluoropropano, 2,3,3-tricloro-3-fluoropropano (HCFO-1231xf), 2,3-dicloro-3,3-difluoropropano (HCFO-1232xf)) por destilación y reciclado de estos agentes reaccionantes no reaccionados y compuestos intermedios infra-fluorados de vuelta al reactor;

20 (f) retirar al menos una porción y preferiblemente una mayoría, de subproducto de ácido clorhídrico;

(g) separar y reciclar HF no reaccionado en una corriente de producto bruto mediante una adsorción de ácido sulfúrico o una separación de fases y

(h) destilación de la corriente de producto bruto para separar 1233xf de subproductos de reacción.

25 Según otro aspecto de la invención, se proporciona en la presente memoria un sistema integrado para producir 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (1233xf) que comprende:

(a) medios para una o más corrientes de alimentación de manera acumulada que comprende fluoruro de hidrógeno y 1,1,1,2,3-pentacloropropano;

30 (b) un sistema de reactores de fase líquida que consiste en una serie (tren) de dos o más reactores agitados alimentados cada uno por su predecesor, combinado cada uno con una columna de rectificación unida (suministrada con enfriamiento de baja temperatura), mantenida a una primera temperatura de desde 65°C a 175°C, en el que dicha serie de reactores de fase líquida se conecta de manera fluida a dicha una o más corrientes de alimentación;

35 (c) un sistema de rectificación que comprende una columna de rectificación, una corriente de reflujo conectada de manera fluida a dicha columna de rectificación y una primera corriente de producto bruto combinada conectada de manera fluida a dicha columna de rectificación, en el que dicha corriente de reflujo se conecta de manera fluida a dicho reactor de fase líquida de plomo;

40 (d) un sistema de eliminación de cloruro de hidrógeno que comprende una primera columna de destilación, una corriente de subproducto de cloruro de hidrógeno conectada de manera fluida a dicha primera columna de destilación y una segunda corriente de producto bruto conectada de manera fluida a dicha primera columna de destilación, en el que dicha primera columna de destilación se conecta de manera fluida a dicha columna de rectificación;

45 (e) un sistema de recuperación de fluoruro de hidrógeno que comprende un sistema de absorción y reciclado de ácido sulfúrico o un recipiente de separación de fases, una segunda corriente de reciclado que comprende fluoruro de hidrógeno conectado de manera fluida a dicho sistema de absorción y reciclado de ácido sulfúrico o un recipiente de separación de fases, una tercera corriente de producto que comprende 2-cloro-3,3,3-trifluoro-propeno conectada de manera fluida a dicho sistema de absorción y reciclado de ácido sulfúrico o un recipiente de separación de fases, en el que dicho sistema de absorción y reciclado de ácido sulfúrico o un recipiente de separación de fases se conecta de manera fluida a dicha segunda corriente de producto bruto y

50 (f) un sistema de purificación de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno que comprende una segunda columna de destilación conectada de manera fluida a dicha tercera corriente de producto; una corriente de producto final que comprende 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno conectada de manera fluida a dicha segunda columna de destilación; una segunda corriente de subproductos conectada de manera fluida a dicha columna de destilación.

- 5 subproductos fluorados en exceso. El producto de la fase gaseosa sale del reactor de fase líquida y entra en una columna de rectificación integrada (que opera en modo de reflujo) que permite que salga el producto deseado (junto con subproducto HCl, subproductos fluorados en exceso y trazas de compuestos intermedios infra-fluorados y suficiente fluoruro de hidrógeno anhidro (HFA) para formar al menos los azeótropos), al tiempo que se mantiene el volumen del HF, más compuestos orgánicos infra-fluorados.
- Los productos que salen de la parte superior de la columna de rectificación son alimentados a la columna (2) de reciclado. La corriente de productos de reacción infra-fluorados y 240db y HF no reaccionados se toman de la cola del primer reactor de fluoración y se alimentan junto con la cantidad requerida de HF fresco al segundo reactor de fluoración que se hace funcionar similar al primer reactor de fluoración. En algunas realizaciones se conectan más de dos reactores en la serie. La corriente de la cola del último reactor de fluoración se alimenta a la columna (2) de reciclado.
- 15 Se pueden cargar HF y 240db al reactor de fluoración y se puede iniciar inmediatamente la reacción en el calentamiento a la temperatura de reacción deseada. Se puede establecer el flujo de HF al primer reactor de fluoración y se puede iniciar inmediatamente la adición del 1,1,1,2,3-pentacloropropano para producir reacción continua.
- Alternativamente, se puede añadir una gran cantidad del mismo 1,1,1,2,3-pentacloropropano a la vez como una carga discontinua y después se puede añadir gradualmente HF al reactor (una operación semi-discontinua). Alternativamente, se puede añadir una gran cantidad de HF a la vez como una carga discontinua y después se puede añadir gradualmente el mismo 1,1,1,2,3-pentacloropropano al reactor (una operación semi-discontinua).
- 20 En algunas realizaciones, utilizando múltiples reactores de fluoración conectados en una serie, se puede alimentar el HF a todos los reactores para mantener la relación apropiada de HF a compuestos orgánicos. Son deseables el control de la temperatura apropiada del líquido refrigerante y suficiente acción de reflujo para que sea eficaz el funcionamiento óptimo de la columna de rectificación.
- 25 Las condiciones de funcionamiento generales que se ha encontrado que funcionan bien para la reacción y la columna de rectificación son: Presión de funcionamiento de 791 kPa (100 psig) a 3.549 kPa (500 psig) mantenida por una válvula de control en el flujo que sale de la columna de rectificación; temperatura del reactor de 65°C a 175°C, suministrada principalmente por flujo de vapor en la camisa del reactor; aplicación de salmuera de -40°C a -25°C enfriando el intercambiador de calor en la parte de arriba de la columna de rectificación para inducir reflujo; temperatura en la porción del centro del rectificador de 5°C a 60°C por debajo de aquélla en el reactor; entrada de calor adicional por supercalentamiento de la alimentación de HF con vapor de alta presión a 70°C a 180°C.
- 30 Se ha descubierto que mantener la reacción en las condiciones de funcionamiento, en particular, un intervalo de temperatura de 65°C a 175°C, más preferiblemente 85°C a 155°C y lo más preferiblemente 95°C a 150°C, que produce 1233xf con alto rendimiento.
- (2) Columna de reciclado.
- 35 La corriente que sale de la parte de arriba de las columnas de rectificación unidas a los reactores de fluoración que comprenden principalmente 1233xf, HF y HCl (con algunos componentes minoritarios incluyendo compuestos intermedios y subproductos parcialmente fluorados, subproductos fluorados excesivamente), entra después en una columna de reciclado. La corriente de HF y 240db no reaccionados, subproductos infra-fluorados de la cola del último reactor de fluoración se alimenta también a la columna de reciclado.
- 40 Una corriente que comprende principalmente 1,1,1,2,3-pentacloropropano no reaccionado, compuestos intermedios parcialmente fluorados y la mayoría del HF sale de la cola de la columna de reciclado y se recicla de vuelta al primer reactor de fase líquida. Opcionalmente, se puede alimentar a cualquier reactor en la serie. Una corriente que comprende principalmente 1233xf, HF y HCl sale de la parte de arriba de la columna de reciclado y entra en la columna de recuperación de HCl.
- 45 (3) Eliminación de HCl
- El HCl formado de manera continua durante la reacción es retirado del reactor debido a su naturaleza volátil y fluye a través de la columna de destilación unida sin condensación. Se puede purificar después el material y se recoge para la venta (o más purificación) usando una columna de destilación de HCl de baja temperatura. Se aísla HCl de alta pureza y se puede absorber en agua desionizada como HCl concentrado para venta.
- 50 (4) Separación y reciclado de HF en exceso de vuelta a (1)
- La corriente de la cola de la columna (3) de eliminación de HCl que contiene mezcla de productos brutos de 1233xf y HF (en algunas realizaciones 1233xf al 30% en peso) se alimenta a un extractor sulfúrico o un separador de fases para eliminación de HF de esta mezcla. El HF se disuelve en el ácido sulfúrico o fase separada de la mezcla orgánica. Para realizaciones que utilizan un sistema de adsorción de ácido sulfúrico, el HF se desorbe después de la mezcla ácido sulfúrico/HF por destilación por rectificación y se recicla de vuelta al reactor. Para realizaciones que
- 55

utilizan un separador de fases, el HF se separa de la fase y se recicla de nuevo al reactor. La mezcla orgánica del destilado de cabeza del extractor de ácido sulfúrico o de la capa de la cola del separador de fases puede requerir tratamiento (depuración o adsorción) para retirar trazas de HF antes de que sea alimentado a la siguiente operación (5) unitaria.

5 (5) Purificación de producto final - 1233xf

La purificación de producto final comprende preferiblemente dos columnas de destilación que operan de manera continua. La primera (1) columna se usa para eliminar extremos ligeros del 1233xf y la segunda (2) columna se usa para eliminar los componentes más pesados, principalmente los compuestos intermedios infra-fluorados, que son reciclados al reactor (1) de fluoración o recogidos para uso adicional o eliminación. En algunas realizaciones, es deseable tener una purga de subproductos pesados de esta corriente.

Con referencia a la Figura 1, se muestra la síntesis de 1233xf mediante un procedimiento integrado de reacción de fase líquida que utiliza tres reactores conectados en serie (R-1, R-2 y R-3), con recuperación de ácido sulfúrico HF y columna de reciclado después de los reactores. Aquí, se carga primero el reactor R-1 de fase líquida con una cantidad requerida de fluoruro de hidrógeno anhidro y 1,1,1,2,3-pentacloropropano. Preferiblemente, el reactor se construye de materiales que son resistentes a los efectos corrosivos del HF y HCl, tal como Hastelloy-C, Inconel, Monel, Incoloy o recipientes de acero revestido de fluoropolímero. Dichos reactores de fluoración de fase líquida son conocidos en la técnica. Después de que se carga el reactor con HF y 240db se pone en marcha un agitador para conseguir una buena agitación.

Después se calienta la mezcla de reacción a 85°C a 150°C donde se inicia la reacción de fluoración entre 1,1,1,2,3-pentacloropropano y HF. Se alimentan simultáneamente alimentaciones de 1,1,1,2,3-pentacloropropano y HF (en un exceso estequiométrico), continuas, al calentador HX-1 y después a un reactor R-1 de fase líquida. Opcionalmente, se alimenta directamente 1,1,1,2,3-pentacloropropano al reactor R-1 y no por el calentador HX-1.

La presión de funcionamiento de R-1 está en el intervalo de 618 kPa (75 psig) a 3.549 kPa (500 psig) (preferiblemente 1.377 kPa (185 psig) a 2.859 kPa (400 psig)) se mantiene mediante una válvula de control en el flujo que sale de la columna RC-1 de rectificación y se mantiene la temperatura del reactor en el intervalo de 65°C a 175°C (preferiblemente 100°C a 140°C) suministrada principalmente por el flujo de vapor en la camisa del reactor. Se conecta una columna RC-1 de rectificación al reactor, R-1 y sirve el fin de suprimir y devolver algo de HF, compuestos intermedios parcialmente fluorados y algo de 1,1,1,2,3-pentacloropropano no reaccionado de vuelta al reactor para más reacción.

La corriente que sale de la parte de arriba de la RC-1 de rectificación que comprende principalmente 1233xf, HF y HCl (con algunos componentes minoritarios incluyendo compuestos intermedios y subproductos parcialmente fluorados y subproductos fluorados en exceso), después entra en la columna D-1 de reciclado.

Cuando se consigue el nivel deseado en el primer reactor de fluoración se alimenta una corriente de HF no reaccionado, 1,1,1,2,3-pentacloropropano no reaccionado y compuestos intermedios infra-fluorados al segundo reactor R-2 de fluoración. La alimentación de HF fresco se alimenta también a R-2 para mantener una relación de HF a compuestos orgánicos apropiada. El reactor R-2 está provisto de columna RC-2 de rectificación que se hace funcionar similar a RC-1. El reactor R-2 se mantiene a una temperatura de desde 115°C a 150°C y una presión de desde 1.273 kPa (170 psig) a 3.032 kPa (425 psig).

La corriente que sale de la parte de arriba de la RC-2 de rectificación que comprende principalmente HCFO-1233xf, HF y HCl (con algunos componentes minoritarios incluyendo compuestos intermedios y subproductos parcialmente fluorados y subproductos fluorados en exceso), entran después en la columna D-1 de reciclado.

Cuando se consigue el nivel deseado en el segundo reactor de fluoración se alimenta una corriente de HF no reaccionado, 1,1,1,2,3-pentacloropropano no reaccionado y compuestos intermedios infra-fluorados al tercer reactor R-3 de fluoración. También se alimenta la alimentación de HF fresco a R-3 para mantener una relación de HF a compuestos orgánicos apropiada. El reactor R-3 está provisto de columna RC-3 de rectificación que se hace funcionar similar a RC-1 y RC-2. El reactor R-3 se mantiene en un intervalo de temperatura de 125°C a 160°C e intervalo de presión de 1.204 kPa (160 psig) a 3.204 kPa (450 psig).

La corriente que sale de la parte de arriba de la RC-3 de rectificación que comprende principalmente 1233xf, HF y HCl (con algunos componentes minoritarios incluyendo compuestos intermedios y subproductos parcialmente fluorados y sub-productos fluorados en exceso), entra después en la columna D-1 de reciclado.

Cuando se consigue el nivel deseado en el tercer reactor de fluoración se alimenta una corriente de HF no reaccionado, 1,1,1,2,3-pentacloropropano no reaccionado y compuestos intermedios infra-fluorados a la columna D-1 de reciclado. Opcionalmente, se retiran subproductos pesados de esta corriente estableciendo una pequeña corriente secundaria continua o intermitente de purga de hidrocarburos pesados.

Se hace funcionar la columna D-1 de reciclado de tal manera que una corriente que comprende principalmente 1,1,1,2,3-pentacloropropano no reaccionado, compuestos intermedios parcialmente fluorados y la mayoría del HF

sale de la cola de la columna de reciclado y se recicla de vuelta al reactor R-1 de fase líquida vía el vaporizador HX-1. Una corriente que comprende principalmente 1233xf, HF y HCl sale de la parte de arriba de la columna de reciclado y entra en la columna D-2 de HCl. Una corriente que comprende principalmente subproducto de HCl sale de la parte de arriba de la columna de HCl y se alimenta a un sistema de recuperación de HCl. El subproducto de HCl recuperado se puede vender con ánimo de lucro.

La corriente de la cola de la columna de HCl que consiste principalmente en 1233xf y HF se alimentan después a un sistema de recuperación de HF. El sistema de recuperación de HF parte de la corriente de 1233xf/HF bruta que se está vaporizando en el intercambiador HX-2 de calor y se alimentan a la columna A-1 de absorción de HF. Aquí, una corriente líquida de H₂SO₄ al 50% a 80% pone en contacto la corriente 1233xf/HF gaseosa y absorbe la mayoría del HF. La corriente que sale de la cola de A-1 comprende HF/H₂SO₄/H₂O y se alimenta al intercambiador HX-3 de calor donde se calienta a una temperatura suficiente para la vaporización instantánea de la mayoría del HF junto con pequeñas cantidades de H₂O y H₂SO₄. Esta corriente se alimenta a la columna D-2 de destilación de recuperación de HF. El líquido restante después de la separación por vaporización instantánea de HF en HX-3 que consiste principalmente en H₂SO₄ y H₂O (con HF al 0 a 2%) se enfría en HX-4 y se recicla de vuelta a la columna A-1 de absorción de HF.

La columna de recuperación de HF, D-3, corriente de la cola que comprende principalmente H₂SO₄ y H₂O se recicla de vuelta al intercambiador HX-3 de calor. Se recupera HF anhidro de la parte de arriba de la columna de recuperación de HF, D-3 y se recicla de vuelta al reactor R-1 vía el vaporizador HX-1. La corriente que sale de la parte de arriba de la columna A-1 de absorción de HF que comprende principalmente 1233xf (HF traza) es lanzada hacia adelante a un sistema A-2 de refinamiento donde la corriente gaseosa se pone en contacto con una disolución acuosa o una cáustica para retirar HF traza y se seca con posterioridad con un desecante.

Se emite un producto bruto exento de ácido que sale del absorbedor A-2 a la primera de dos columnas de purificación, D-4. Una corriente que sale de la parte de arriba de la columna D-4 consiste principalmente en subproductos de reacción que presentan puntos de ebullición menores que el de 1233xf. La corriente que sale de la cola de la columna D-4 de componentes ligeros que consiste principalmente en 1233xf y subproductos más pesados se alimenta a la columna D-5 de destilación de recuperación del producto. El 1233xf de grado producto sale de la parte de arriba de la columna para almacenamiento del producto. Las colas de la columna de producto consisten principalmente en subproductos de reacción con puntos de ebullición mayores que el de 1233xf se alimenta después al vaporizador HX-1 y después al reactor R-1 de fluoración.

Con referencia a la Figura 2, se muestra la síntesis de 1233xf mediante un procedimiento integrado de reacción de fase líquida que utiliza tres reactores conectados en serie (R-1, R-2 y R-3), un sistema de recuperación de HF de separación de fases y columna de reciclado después del reactor. Aquí, se carga primero el reactor R-1 de fase líquida con una cantidad requerida de fluoruro de hidrógeno anhidro y 1,1,1,2,3-pentacloropropano. Preferiblemente, el reactor se construye de materiales que son resistentes a los efectos corrosivos del HF y HCl, tal como Hastelloy-C, Inconel, Monel, Incoloy o recipientes de acero revestido de fluoropolímero. Dichos reactores de fluoración de fase líquida son conocidos en la técnica. Después de que se carga el reactor con HF y 240db se pone en marcha un agitador para conseguir una buena agitación.

Se calienta después la mezcla de reacción a 85°C a 150°C donde se inicia la reacción de fluoración entre 1,1,1,2,3-pentacloropropano y HF. Se alimentan de manera simultánea alimentaciones de 1,1,1,2,3-pentacloropropano y HF (en un exceso estequiométrico), continuas, al calentador HX-1 y después a un reactor R-1 de fase líquida.

Opcionalmente, se alimenta directamente 1,1,1,2,3-pentacloropropano al reactor R-1 y no por el calentador HX-1. La presión de funcionamiento de R-1 está en el intervalo de 618 kPa (75 psig) a 3.549 kPa (500 psig) (preferiblemente 1.377 kPa (185 psig) a 3.204 kPa (450 psig)) se mantiene mediante una válvula de control en el flujo que sale de la columna RC-1 de rectificación y se mantiene la temperatura del reactor en el intervalo de 65°C a 175°C (preferiblemente 100°C a 140°C) suministrada principalmente por flujo de vapor en la camisa del reactor. Se conecta una columna RC-1 de rectificación al reactor, R-1 y sirve el fin de suprimir y devolver algo de HF, compuestos intermedios parcialmente fluorados y algo de 1,1,1,2,3-pentacloropropano no reaccionado de vuelta al reactor para más reacción.

La corriente que sale de la parte de arriba de la RC-1 de rectificación que comprende principalmente 1233xf, HF y HCl (con algunos componentes minoritarios incluyendo compuestos intermedios y subproductos parcialmente fluorados y subproductos fluorados en exceso), después entra en la columna D-1 de reciclado.

Cuando se consigue el nivel deseado en el primer reactor de fluoración se alimenta una corriente de HF no reaccionado, 1,1,1,2,3-pentacloropropano no reaccionado y compuestos intermedios infra-fluorados al segundo reactor R-2 de fluoración. La alimentación de HF fresco se alimenta también a R-2 para mantener una relación de HF a compuestos orgánicos apropiada. El reactor R-2 está provisto de columna RC-2 de rectificación que se hace funcionar similar a RC-1. El reactor R-2 se mantiene a un intervalo de temperatura de 115°C a 150°C y un intervalo de presión de 1.273 kPa (170 psig) a 3.032 kPa (425 psig).

La corriente que sale de la parte de arriba de la RC-2 de rectificación que comprende principalmente 1233xf, HF y

HCl (con algunos componentes minoritarios incluyendo compuestos intermedios y subproductos parcialmente fluorados y subproductos fluorados en exceso), entra después en la columna D-1 de reciclado.

5 Cuando se consigue el nivel deseado en el segundo reactor de fluoración se alimenta una corriente de HF no reaccionado, 1,1,1,2,3-pentacloropropano no reaccionado y compuestos intermedios infra-fluorados al tercer reactor R-3 de fluoración. También se alimenta la alimentación de HF fresco a R-3 para mantener una relación de HF a compuestos orgánicos apropiada. El reactor R-3 está provisto de columna RC-3 de rectificación que se hace funcionar similar a RC-1 y RC-2. El reactor R-3 se mantiene en un intervalo de temperatura de 125°C a 160°C e intervalo de presión de desde 1.204 kPa (160 psig) a 3.204 kPa (450 psig).

10 La corriente que sale de la parte de arriba de la RC-3 de rectificación que comprende principalmente 1233xf, HF y HCl (con algunos componentes minoritarios incluyendo compuestos intermedios y subproductos parcialmente fluorados y sub-productos fluorados en exceso), entra después en la columna D-1 de rectificación.

15 Cuando se consigue el nivel deseado en el tercer reactor de fluoración se alimenta una corriente de HF no reaccionado, 1,1,1,2,3-pentacloropropano no reaccionado y compuestos intermedios infra-fluorados a la columna D-1 de reciclado. Opcionalmente, se retiran subproductos pesados de esta corriente estableciendo una pequeña corriente secundaria continua o intermitente de purga de hidrocarburos pesados.

20 Se hace funcionar la columna D-1 de reciclado de tal manera que una corriente que comprende principalmente 1,1,1,2,3-pentacloropropano no reaccionado, compuestos intermedios parcialmente fluorados y la mayoría del HF sale de la cola de la columna de reciclado y se recicla de vuelta al reactor R-1 de fase líquida vía el vaporizador HX-1. Una corriente que comprende principalmente 1233xf, HF y HCl sale de la parte de arriba de la columna de reciclado y entra en la columna D-2 de HCl. Una corriente que comprende principalmente subproducto de HCl sale de la parte de arriba de la columna de HCl y se alimenta a un sistema de recuperación de HCl. El subproducto de HCl recuperado se puede vender con ánimo de lucro. La corriente de la cola de la columna de HCl que consiste principalmente en 1233xf y HF se alimenta después a un sistema de recuperación de HF.

25 El sistema de recuperación de HF parte de la corriente de 1233xf/HF que se alimenta al intercambiador HX-2 de calor donde se enfría previamente a temperaturas por debajo de 0°C y después entra en el recipiente PS-1 de separación de fases. Aquí, se mantiene la temperatura de la corriente o se enfría además a -40°C a 0°C. Se recicla la capa superior rica en HF (menos de 10% de 1233xf) de vuelta al reactor R-1 de fase líquida. La capa de la cola rica en compuestos orgánicos que contiene principalmente 1233xf (menos de 4% de HF) se envía al vaporizador HX-3 y después hacia adelante a un sistema A-1 de refinamiento donde la corriente gaseosa se pone en contacto con una disolución acuosa o una cáustica para retirar HF traza y se seca con posterioridad con un desecante. Se envía un producto bruto exento de ácido que sale del absorbedor A-1 a la primera de dos columnas de purificación, D-3.

35 Una corriente que sale de la parte de arriba de la columna D-3 consiste principalmente en subproductos de reacción que presentan puntos de ebullición menores que el de 1233xf. La corriente que sale de la cola de la columna D-3 de componentes ligeros que consiste principalmente en 1233xf y subproductos más pesados se alimenta a la columna D-4 de destilación de recuperación del producto. El 1233xf de grado producto sale de la parte de arriba de la columna para almacenamiento del producto. Las colas de la columna de producto consisten principalmente en subproductos de reacción con puntos de ebullición mayores que el de 1233xf se alimentan después al vaporizador HX-1 y después al reactor R-1 de fluoración.

40 Opcionalmente, la corriente que sale de la cola de la columna de destilación de recuperación de producto, D-4, se puede reciclar de vuelta al primer reactor R-1 de fase líquida. En cualquiera de estas opciones, se requerirá una corriente de purga de hidrocarburos pesados de la cola de la columna de destilación de recuperación de producto, D-4, para evitar la acumulación de impurezas de ebullición alta en el sistema de purificación. Se recoge la corriente de purga de hidrocarburos pesados para uso posterior o eliminación de desechos.

45 Ejemplos

Ejemplo 1

50 Como parte del desarrollo de un procedimiento de fase líquida para fabricar 1233xf se realiza un experimento no usando catalizador. El experimento se realiza en un reactor Parr de 4,55 litros (1 galón) en un modo discontinuo. Para el experimento, se cargan 282,9 gramos de HF y 246,2 gramos de 240db (1,1,1,2,3-pentacloropropano) (relación molar 12,4 a 1 HF:240db) al reactor a temperatura ambiente. Se pone en marcha después el mezclador asegurando que se mezcla bien el contenido del reactor. Después se calienta el reactor a la temperatura deseada. En el calentamiento la presión empieza a subir ya que se produce subproducto HCl como resultado de una reacción de fluoración.

55 Se calienta el reactor a 110°C durante varias horas y después se mantiene constante la temperatura. Se controla la presión en el intervalo de 1.825 kPa (250 psig) a 2.342 kPa (325 psig) por separación por purga del HCl generado en la reacción para una trampa de nieve carbónica enfriada en nieve carbónica (DIT, por sus siglas en inglés). Una vez terminada la reacción después de 9,5 horas, que se determina por ausencia de generación de HCl, se purga la

presión del reactor en la DIT. Se transfiere el producto bruto de la DIT a un cilindro de absorción Monel de 1 l (congelado en nieve carbónica) con 400 gramos de agua. Se deja calentar el cilindro de absorción a temperatura ambiente y se toma una muestra de una capa orgánica que se ha formado en el cilindro (están presentes capas acuosa y orgánica en el cilindro en la descarga) y se analiza por GC.

- 5 Los resultados de GC muestran 0,42% de GC de 245cb, 97,23% de GC de 1233xf, 1,39% de GC de 244bb, compuestos intermedios infra-fluorados de equilibrio (241db y 242db). Se cuantifica después la cantidad de compuesto orgánico recogida por análisis adicional de las diferentes fases y asciende a 75,0 gramos.

- 10 La parte orgánica restante en el reactor después de purga es recuperada por enfriamiento rápido del reactor con 300 gramos a 400 gramos de agua para absorber HF y HCl y adición después de 100 gramos de tetracloruro de carbono. El reactor se abre después y se descarga su contenido en un bote de plástico. La parte orgánica se separa de la fase acuosa mediante uso de un embudo de decantación. La cantidad de hidrocarburos pesados recogidos del reactor se calcula sustrayendo el peso de CCl₄ añadido al reactor del peso total de fase orgánica recogida y asciende a 96,9 gramos.

- 15 El análisis GC/MS y GC de la capa orgánica revela 3 picos distintos atribuidos a especies infra-fluoradas 241 db, 91,057% de GC, 242dc, 0,760% de GC y el material de partida 240db, 8,183% de GC. Se calculó que la conversión total de 240db era 97%.

Ejemplo 2

- 20 El experimento descrito en el Ejemplo 1 se repitió usando el mismo equipo y procedimiento. Se calienta el reactor a 110 °C y se mantuvo. Sin embargo, no se permitió que el experimento finalizara. Después de 6,5 horas la presión del reactor alcanza 2.308 kPa (320 psig) y se detiene el experimento. Se cargan inicialmente al reactor 382,7 gramos de HF y 244,1 gramos de 240db. Como se muestra a continuación en la Tabla 1, los resultados son similares a los del Ejemplo 1, pero con una conversión menor de 240db.

Tabla I

Cargado al reactor	Peso (moles)
HF	392,7 gramos (16,485 moles)
240db	244,1 gramos (1,129 moles)
Productos de reacción recogidos	Peso
Productos volátiles forman DIT	76,1 gramos (0,2% de GC de 245cb, 97,5% de GC de 1233xf, 2,1% de GC de 244bb (241db y 242dc de equilibrio))
Hidrocarburos pesados del reactor	121,4 gramos (1,713% de GC de 242db, 58,691% de GC de 241db, 39,596% de GC de 240db)

- 25 Ejemplo comparativo 1

Este ejemplo comparativo muestra que 240db es más estable que sus derivados insaturados tales como tetracloropropenos en presencia de fluoruro de hidrógeno a temperaturas elevadas.

- 30 Como parte del desarrollo de un procedimiento de fase líquida para fabricar 1233xf se realizó un experimento usando 1,1,2,3-tetracloropropeno como material de partida. El experimento usó el mismo reactor Parr de 4,55 litros (1 galón) que se describió en los Ejemplos 1 y 2 y se realizó en un lote. Se cargó primero el reactor vacío con 327 gramos de 1,1,2,3-tetracloropropeno. Después se cargaron 557,5 gramos de HF en el reactor a temperatura ambiente. Se puso en marcha después el mezclador asegurando que se mezcla bien el contenido del reactor. Después se calentó el reactor a 149°C.

- 35 En el calentamiento la presión empezó a subir a medida que se producía subproducto HCl como resultado de una reacción de fluoración. Se controló la presión en el intervalo de 3.480 kPa (490 psig) a 3.528 kPa (497 psig) por separación por purgado del HCl generado en la reacción para una DIT enfriada en nieve carbónica. Se mantuvo el

reactor a 149°C durante 4 horas. Los productos de reacción volátiles recogidos en la DIT y el residuo del reactor fueron sometidos a tratamiento final y se analizó de la misma forma que se describe en el Ejemplo 1. El análisis de los productos de reacción reveló que la selectividad para 1233xf fue 20%. El 80% restante de material de partida de 1,1,2,3-tetracloropropeno se convirtió en compuestos de tipo alquitrán desconocidos. Este ejemplo comparativo muestra los beneficios de partir de cloroalcano saturado, HCC-240db, ya que no se observaron subproductos de tipo alquitrán en el Ejemplo 1 cuando se realizó la reacción en condiciones similares.

Ejemplo comparativo 2

Este ejemplo comparativo muestra que el uso de un catalizador de fluoración para la reacción de fluoración de 240db a 1233xf da como resultado la formación de una gran cantidad de oligómeros, dímeros y alquitranes.

Como parte del desarrollo de un procedimiento de fase líquida para fabricar 1233xf se realizó un experimento usando un catalizador de fluoración de fase líquida. El experimento usó un autoclave agitado de 1 litro y se realizó en un modo discontinuo y se denominó Exp #4. Se cargó primero el reactor vacío con 84,3 gramos de catalizador de fluoración líquida de SbCl₅. Después se cargaron 402,6 gramos de HF en el reactor a temperatura ambiente que fue seguido inmediatamente por un aumento de la presión en el reactor debido a la generación de HCl a medida que el catalizador llegó a estar fluorado.

Después de purgado de la presión (HCl) que resulta de la reacción de HF con el catalizador, se cargan al reactor 152,3 gramos de HCC-240db. Después se pone en marcha el mezclador asegurando que se mezcla bien el contenido del reactor. Después se calienta el reactor a 90°C. En el calentamiento la presión empezó a elevarse a medida que se producía subproducto de HCl como resultado de una reacción de fluoración. La presión se controló en el intervalo de 2.342 kPa (325 psig) a 2.377 kPa (330 psig) separando por purgado el HCl generado en la reacción para una trampa enfriada con nieve carbónica. Se mantuvo el reactor al 90°C durante 1 hora.

Los productos de reacción volátiles recogidos en la DIT y el residuo del reactor fueron sometidos a tratamiento final y se analizaron de la misma manera que se describe en el Ejemplo 1. Los productos de reacción volátiles fueron los mismos que aquellos de los experimentos realizados sin catalizador descritos en los Ejemplos 1 y 2, pero la materia orgánica restante en el reactor después de purgado fue diferente. Esta vez la capa orgánica (CCl₄ con componente orgánico disuelto) tenía un color pardo oscuro/negro y era mucho más viscosa que la capa orgánica recogida en los experimentos no catalíticos y el análisis GC indicó la presencia de múltiples subproductos oligómeros y alquitranes. No hubo HCC-240db o especies infra-fluoradas, HCFC-241db y HCFC-242db.

Las condiciones experimentales y los resultados de análisis GC de los productos de reacción se presentan en la Tabla II a continuación.

Tabla II

Productos de reacción recogidos	Peso (moles)
SbCl ₅	84,3 gramos (0,282 moles)
HF	302,6 gramos (15,13 moles)
240db	152,3 gramos (0,704 moles)
Productos de reacción recogidos	Peso
Productos volátiles forman DIT	62,3 gramos (11,06% de GC de 245cb, 11,0% de GC de 1233xf, 16,2% de GC de 244fa, 13,7% de GC de 1223xd, 10,4 C ₆ H ₃ Cl ₂ F ₇ % área GC, 37% desconocidos)
Hidrocarburos pesados del reactor	43,7 gramos (múltiples oligómeros y alquitranes)

Ejemplo 3

Se usa una serie de tres (3) reactores agitados de manera continua con columnas de rectificación unidas para producir producto 1233xf bruto. Hay un drenaje de la cola en el primer reactor que alimenta al segundo reactor y un drenaje en el segundo reactor que alimenta el tercer reactor. La corriente de destilado de cabeza que sale de cada una de las tres columnas de rectificación se conectan para combinar todo el 1233xf bruto y HCl producido y es

prealimentado para separación en componentes individuales.

Al reactor de plomo (primero) se alimenta de manera continua una relación molar 15:1 de HF:240db. Se mantiene la temperatura del reactor a 140°C. Se controla la presión del reactor a 2.859 kPa (400 psig). HF, HCl y 1233xf bruto salen de la parte de arriba de la columna de rectificación unida de manera continua. El reactor se drena de manera

5 continua al segundo reactor a una velocidad que mantiene un nivel casi constante en el reactor. El reactor de plomo consigue una conversión del 70% de 240db y un rendimiento de 50% de 1233xf bruto. La composición orgánica del material que se está drenando al segundo reactor es 40% de 240db, 55% de 241db y 5% de 242db. También hay HF en esta corriente. Se añade HF fresco al segundo reactor para compensar pérdidas de destilado de cabeza de la columna rectificadora.

10 Se hace funcionar el segundo reactor a 2.687 kPa (375 psig) y se mantiene a 135°C. HF, HCl y 1233xf bruto salen de la parte de arriba de la columna de rectificación unida de manera continua. Se drena el reactor de manera continua al tercer reactor a una velocidad que se mantiene a un nivel casi constante en el reactor. El segundo reactor consigue una conversión del 90% de 240db y un rendimiento de 70% de 1233xf bruto. La composición orgánica del material que se está drenando al segundo reactor es 33% de 240db, 62% de 241 db y 5% de 242db.

15 También hay HF en esta corriente. Se añade HF fresco al tercer reactor para compensar pérdidas de destilado de cabeza de la columna rectificadora.

Se hace funcionar el tercer reactor a 2.514 kPa (350 psig) y se mantiene a 130°C. HF, HCl y 1233xf bruto salen de la parte de arriba de la columna de rectificación unida de manera continua. Se drena el reactor de manera continua a una columna de reciclado a una velocidad que se mantiene a un nivel casi constante en el reactor. El tercer reactor consigue una conversión del 100% de 240db y un rendimiento de 95% de 1233xf bruto. La composición orgánica del material que se está drenando a la columna de reciclado es 95% de 241db y 5% de 242db. También hay HF en esta corriente.

20

Ejemplo 4

Este ejemplo demuestra el funcionamiento de la columna de reciclado que recupera HF en exceso, 240db no reaccionado y compuestos intermedios infra-fluorados para reciclar de vuelta al reactor.

25

La corriente de efluente del reactor de un reactor de fluoración que produce 1233xf se alimentó de manera continua directamente a una columna de destilación de reciclado. La corriente contenía HF, HCl y producto 1233xf bruto. El producto bruto contenía algunos compuestos intermedios fluorados en exceso, compuestos intermedios infra-fluorados y materia prima orgánica no reaccionada. La columna de destilación consistía en un evaporador de 45

30 litros (10 galones), caldera de DI de 5 cm (2 pulgadas) por 3 m (10 pies) empaquetada con empaquetamiento de destilación propack y un condensador de carcasa y tubo. La columna tenía 30 platos teóricos. La columna de destilación estaba provista de indicador del nivel del evaporador, transmisores de temperatura, presión y presión diferencial.

Se hizo funcionar de manera continua la columna de destilación a la presión de 515 kPa (60 psig) y presión diferencial de 38 cm (15 pulgadas) de H₂O. La corriente que sale del destilado de cabeza de la parte superior de la columna consistía en HCl, compuestos intermedios fluorados excesivamente, 1233xf y algo del HF. Un análisis GC de la porción orgánica de la corriente mostró que la pureza de 1233xf era mayor que el 99% del área GC.

35

La corriente que sale de la cola del evaporador consistía en HF, compuestos intermedios infra-fluorados y materia prima orgánica no reaccionada y se reciclaron de vuelta al reactor de fluoración.

Ejemplo 5

40

Este ejemplo ilustra la recuperación de HF anhidro de una mezcla de HF y 1233xf según algunas realizaciones preferidas de la presente invención.

Una mezcla que consistía en 75% en peso de 1233xf y 25% en peso de HF se vaporiza y se alimenta a la cola de una columna empaquetada a una velocidad de alimentación de 1,3 kg (2,9 libras) por hora durante 4 horas. Se

45 alimenta de manera continua una corriente de 80% en peso de ácido sulfúrico (H₂SO₄/H₂O 80/20) con HF al 2% disuelto en la misma a la parte de arriba de la misma columna empaquetada a una velocidad de alimentación de 2,5 kg (5,6 libras) por hora durante la misma base de tiempo. Una corriente gaseosa que sale de la parte de arriba de la columna comprende 1233xf con menos de 1,0% en peso de HF en la misma. La concentración de HF en el ácido sulfúrico en las colas de la columna aumenta de 2,0% en peso a 15% en peso.

50 Las colas de las columnas que contenían ácido sulfúrico y 15% en peso de HF se recogen y se cargan en un recipiente de teflón de 9 litros (2 galones). Se calienta la mezcla a 140°C para vaporizar y separar por evaporación instantánea el producto HF, que se recoge. El producto HF recogido contiene 6.000 ppm de agua y 500 ppm de azufre.

El HF recogido de destilación instantánea se destila en una columna de destilación y se recupera HF anhidro. El HF anhidro recuperado contiene menos de 50 ppm de impurezas de azufre y menos de 100 ppm de agua.

55

Ejemplo 6

Este ejemplo ilustra la separación de fases de una mezcla de 1233xf y HF que forma una mezcla heterogénea.

5 Se mezclaron juntos 60,77 gramos de 1233xf bruto y 34,91 gramos de HF en una celda de teflón y se observaron visualmente 2 fases líquidas. Se dejó asentarse la mezcla hasta que alcanzó la temperatura normal de 24°C. Se muestrearon las fases superior e inferior y se analizaron por Cromatografía Iónica para determinar la concentración de HF. La capa rica en materia orgánica inferior tenía HF al 2,2% en peso y la capa rica en HF superior tenía 62,96% en peso de HF.

Ejemplo 7

Este ejemplo demuestra la purificación del producto 1233xf bruto exento de ácido.

10 Se cargaron 54 kg (120 libras) de producto 1233xf bruto recogido después de eliminación de HCl y HF en una columna de destilación discontinua. El material bruto contenía un 96% de área GC de 1233xf y 4% de área GC de impurezas. La columna de destilación consistía en un evaporador de 45 litros (10 galones), columna de 5 cm (2 pulgadas) de DI por 3 m (10 pies) empaquetada con empaquetamiento de destilación propack y un condensador de carcasa y tubo. La columna tenía 30 platos teóricos. La columna de destilación estaba provista de indicador del nivel
15 del evaporador; transmisores de temperatura, presión y presión diferencial. La destilación discontinua se realizó a una presión de 722 kPa (90 psig) y presión diferencial de 43 cm (17 pulgadas) de H₂O. Se recuperaron 3 kg (7 libras) de un corte de componentes ligeros que consistió en principalmente 245cb, trifluoropropino, 244bb y 1233xf. Se recogieron 50 g (110 libras) de 99,9+% de área GC de 1233xf. El residuo del evaporador que ascendía a 1,4 kg (3 libras) era principalmente 244bb, 1233xf, 1232xf y un compuesto C6 (dímero). La recuperación del 99,8+ % de área GC de 1233zd(E) puro fue 94,8%.
20

Como se usa en la presente memoria, las formas singulares "un", "una" y "el/la" incluyen plural a menos que el contexto lo dicte claramente de otro modo. Por otra parte, cuando se proporciona una cantidad, concentración u otro valor o parámetro como un intervalo, intervalo preferido, o una lista de valores preferibles superiores y valores preferibles inferiores, esto se tiene que entender que describe específicamente todos los intervalos formados de
25 cualquier par de cualquier límite o valor preferido de intervalo superior y cualquier límite o valor preferido de intervalo inferior, sin tener en cuenta si los intervalos se describen por separado. En el caso de que se cite en la presente memoria un intervalo de valores numéricos, a menos que se indique de otro modo, el intervalo está destinado a incluir los puntos extremo del mismo y todos los números enteros y las fracciones dentro del intervalo. No se desea que el alcance de la invención esté limitado a los valores específicos citados cuando se define un intervalo.

30

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para la producción de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (1233xf) que comprende la reacción de fase líquida continua de 1,1,1,2,3-pentacloropropano y HF anhidro, sin el uso de un catalizador en un intervalo de temperatura de 65°C a 175°C;
- en el que la reacción tiene lugar en uno o más recipientes de reacción, cada uno en sucesión convirtiendo una porción de los agentes reaccionantes originales alimentados al recipiente de reacción de plomo y en el que las reacciones se realizan en un modo continuo.
2. El método según la reivindicación 1, en el que la reacción comprende las etapas de:
- 10 (a) proporcionar una mezcla de reacción líquida que comprende fluoruro de hidrógeno y 1,1,1,2,3-pentacloropropano, en el que dicho fluoruro de hidrógeno y 1,1,1,2,3-pentacloropropano están presentes en una relación molar mayor que 3:1 y
- (b) hacer reaccionar dicho fluoruro de hidrógeno y 1,1,1,2,3-pentacloropropano en una fase líquida y a una temperatura de reacción de desde 65°C a 175°C usando uno o más reactores en serie para producir corrientes de producto de reacción que comprenden 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, cloruro de hidrógeno, fluoruro de hidrógeno no reaccionado y opcionalmente 1,1,1,2,3-pentacloropropano no reaccionado.
- 15 3. El método según la reivindicación 2, en el que la baja temperatura de la reacción de fase líquida es un intervalo de temperatura de 85°C a 155°C.
4. El método según la reivindicación 2, en el que la baja temperatura de la reacción de fase líquida es un intervalo de temperatura de 95°C a 150°C.
- 20 5. El método según la reivindicación 2, que comprende además las etapas:
- (c) poner en contacto dichas corrientes de producto de reacción combinadas con un intercambiador de calor para producir:
- (i) una primera corriente de producto bruto que comprende una mayoría de dicho cloruro de hidrógeno, una mayoría de dicho 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y al menos una porción de dicho fluoruro de hidrógeno no reaccionado, en la que dicha porción es una cantidad suficiente para al menos formar un azeótropo con uno o más de dicho 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, y
- 25 (ii) un componente de reflujo que comprende una mayoría de dicho fluoruro de hidrógeno no reaccionado y compuestos intermedios infra-fluorados y
- (d) devolver dicho componente de reflujo a dicha mezcla de reacción.
- 30 6. El método según la reivindicación 5, que comprende además una o más de las siguientes etapas:
- (e) separar agentes reaccionantes no reaccionados, incluyendo 1,1,1,2,3-pentacloropropano no reaccionado y/o compuestos intermedios infra-fluorados por destilación y reciclado de estos agentes reaccionantes no reaccionados y compuestos intermedios infra-fluorados de vuelta al reactor;
- 35 (f) eliminar al menos una porción y preferiblemente una mayoría, de subproducto de ácido clorhídrico;
- (g) separar y reciclar HF no reaccionado en una corriente de producto bruto mediante una adsorción de ácido sulfúrico o una separación de fases y
- (h) destilación de la corriente de producto bruto para separar 1233xf de subproductos de reacción.
7. Un sistema integrado para producir 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (1233xf) que comprende:
- 40 (a) medios para una o más corrientes de alimentación de manera acumulada que comprenden fluoruro de hidrógeno y 1,1,1,2,3-pentacloropropano;
- (b) un sistema de reactores de fase líquida que consiste en una serie de dos o más reactores alimentados cada uno por su predecesor, combinados cada uno con una columna de rectificación unida suministrada con enfriamiento de baja temperatura, mantenido a una primera temperatura de 65°C a 175°C, en el que dicha serie de reactores de fase líquida está conectada de manera fluida a dicha una o más corrientes de alimentación;
- 45 (c) un sistema de rectificación que comprende una columna de rectificación, una corriente de reflujo conectada de manera fluida a dicha columna de rectificación y una primera corriente de producto bruto combinada conectada de manera fluida a dicha columna de rectificación, en el que dicha corriente de reflujo está conectada de manera fluida

a dicho reactor de fase líquida de plomo;

5 (d) un sistema de eliminación de cloruro de hidrógeno que comprende una primera columna de destilación, una corriente de subproducto de cloruro de hidrógeno conectada de manera fluida a dicha primera columna de destilación, y una segunda corriente de producto bruto conectada de manera fluida a dicha primera columna de destilación, en el que dicha primera columna de destilación está conectada de manera fluida a dicha columna de rectificación;

10 (e) un sistema de recuperación de fluoruro de hidrógeno que comprende un sistema de absorción y reciclado de ácido sulfúrico o un recipiente de separación de fases, una segunda corriente de reciclado que comprende fluoruro de hidrógeno conectado de manera fluida a dicho sistema de absorción y reciclado de ácido sulfúrico o un recipiente de separación de fases, una tercera corriente de producto que comprende 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno conectada de manera fluida a dicho sistema de absorción y reciclado de ácido sulfúrico o un recipiente de separación de fases, en el que dicho sistema de absorción y reciclado de ácido sulfúrico o un recipiente de separación de fases está conectado de manera fluida a dicha segunda corriente de producto bruto y

15 (f) un sistema de purificación de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno que comprende una segunda columna de destilación conectada de manera fluida a dicha tercera corriente de producto; una corriente de producto final que comprende 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno conectada de manera fluida a dicha segunda columna de destilación; una segunda corriente de subproducto conectada de manera fluida a dicha columna de destilación.

8. El sistema según la reivindicación 7, en el que el intervalo de temperatura de reacción es de 85°C a 155°C.

9. El sistema según la reivindicación 7, en el que el intervalo de temperatura de reacción es de 95°C a 150°C.

20

Figura 1

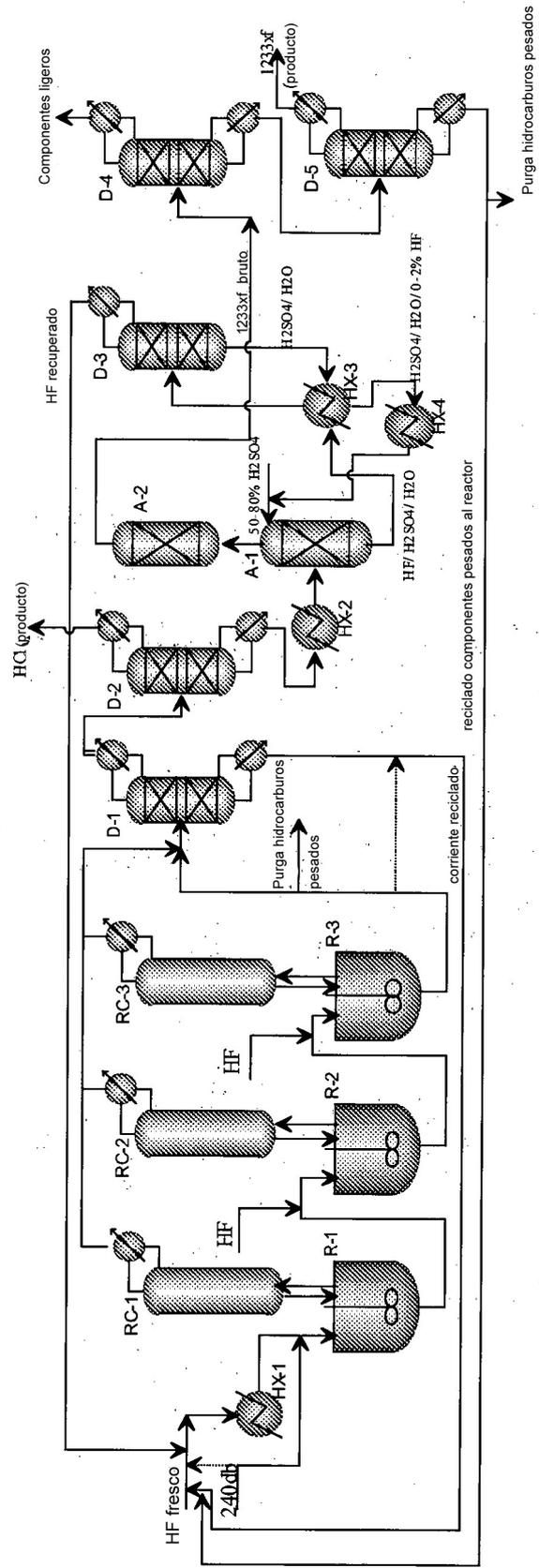


Figura 2

