

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 638 387**

51 Int. Cl.:

C07C 17/20 (2006.01)

C07C 17/25 (2006.01)

C07C 17/383 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.01.2013 PCT/FR2013/050064**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.08.2013 WO13114015**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.01.2013 E 13701863 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.07.2017 EP 2809635**

54 Título: **Procedimiento de producción de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno**

30 Prioridad:

03.02.2012 FR 1251021

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

20.10.2017

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)
420 Rue d'Estiennes d'Orves
92705 Colombes Cedex, FR**

72 Inventor/es:

**DEUR-BERT, DOMINIQUE;
COLLIER, BERTRAND y
WENDLINGER, LAURENT**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 638 387 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 de producción de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de producción de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf), en especial a partir de 1,1,1,2,3-pentacloropropano (HCC-240db) y/o de 1,1,2,2,3-pentacloropropano (HCC-240aa), así como a una instalación adaptada a la puesta en práctica de este procedimiento.

Antecedentes técnicos

10 El protocolo de Montreal para la protección de la capa de ozono ha conducido al abandono de la utilización de los clorofluorocarburos (CFC). De este modo, compuestos menos agresivos para la capa de ozono, tales como los hidrofluorocarburos (HFC) han sustituido a los clorofluorocarburos. Sin embargo, estos compuestos contribuyen de forma relativamente importante al efecto invernadero. Existe por tanto la necesidad de compuestos eficaces que presentan a la vez un bajo coeficiente ODP (potencial de disminución de ozono, por sus siglas en inglés) y un bajo coeficiente GWP (potencial de calentamiento climático, por sus siglas en inglés). Se han identificado como alternativas deseables las hidrofluoroolefinas (HFO), debido a sus bajos valores de ODP y de GWP.

15 En relación con ello, el compuesto 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) es especialmente interesante.

Varios documentos se refieren a procedimientos de preparación de olefinas fluoradas a partir de pentacloropropano.

Por ejemplo, el documento de la patente de Estados Unidos 2009/0240090 describe la reacción del 1,1,1,2,3-pentacloropropano (HCC-240db) en 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf) en ausencia de oxígeno. El HCFO-1233xf así producido se convierte en 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb).

20 El documento de la patente WO 2009/015317 describe la reacción de un compuesto clorado tal como el 1,1,2,3-tetracloropropano (HCO-1230xa), el HCC-240db o el 2,3,3,3-tetracloropropano (HCO-1230xf) con fluoruro de hidrógeno (HF) en fase gaseosa. Este procedimiento permite obtener HCFO-1233xf.

25 El documento de la patente WO 2005/108334 describe la reacción del HCC-240db con HF para dar 2-cloro-1,1,1,3-tetrafluoropropano (HCFC-244db) que se deshidroclora a continuación para dar 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze).

El documento de la patente WO 2010/003028 describe la fluoración del HCC-240db para dar HCFO-1233xf en ausencia de catalizador.

La solicitud de patente PCT/IB2010/123148, depositada por el solicitante, describe la fluoración catalítica en fase gaseosa del HCC-240db o del 1,1,2,2,3-pentacloropropano (HCC-240aa) para dar HFO-1234yf.

30 La solicitud de la patente WO 2011/077192 describe un procedimiento de fluoración catalítica en fase gaseosa del 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno para dar 2,3,3,3-tetrafluoropropeno. La solicitud de patente US 2009/0270659 describe un método de producción de hidrofluorocarburos que comprende una etapa de reacción de al menos un hidro(fluoro)clorocarburo o clorocarburo con ácido fluorhídrico en fase gaseosa en presencia de un catalizador y una etapa de separación de la mezcla de reacción obtenida.

35 Sin embargo, en el marco de este procedimiento, es necesario separar los compuestos obtenidos en la etapa de reacción, a saber el producto buscado HFO-1234yf, de otros compuestos fluorados formados en la reacción, del ácido clorhídrico (HCl) formado también en la reacción, de los reactivos que no han reaccionado (especialmente HF), de productos de degradación o de los compuestos inertes.

40 Para hacer eso, se puede utilizar un conjunto de columnas de destilación que permiten obtener un flujo de HFO-1234yf, un flujo de HCl y un flujo destinado a ser reciclado a la reacción. Ahora bien, los puntos de ebullición del HCl y del HFO-1234yf son relativamente bajos (-85 °C para el HCl a presión atmosférica y -29,1 °C para el HFO-1234yf a presión atmosférica). La condensación de los gases en la cabeza de las columnas de destilación necesita por lo tanto una presión de funcionamiento elevada, con el fin de que la temperatura necesaria en la cabeza de columna no sea demasiado baja y, por lo tanto, a fin de que el procedimiento sea compatible con la utilización de grupos fríos estándar.

45 De manera típica, la presión de funcionamiento necesaria para la separación mediante destilación es superior a 5 bar, incluso superior a 7 bar. Por tanto, el reactor debe hacerse funcionar a una presión todavía más alta. Esto plantea problemas, en la medida en que, en ciertas configuraciones, es deseable funcionar a una presión relativamente baja en el reactor.

50 Si la reacción de fluoración se efectúa a una presión más baja, los gases procedentes de la reacción se deben comprimir, antes de la destilación. Sin embargo, esto implica un tamaño de compresor excesivo, debido al importante exceso de HF utilizado en la reacción de fluoración. Esto supone, por tanto, que hay que poner en

práctica una tecnología muy compleja.

Por lo tanto, hay una necesidad real de poner a punto un procedimiento de producción de HFO-1234yf en el cual la reacción de fluoración se pueda llevar a cabo a una presión moderada.

Resumen de la invención

- 5 La invención se refiere en primer lugar a un procedimiento de producción de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno que comprende:
- una reacción de fluoración de un halopropano y/o un halopropeno para dar 2,3,3,3-tetrafluoropropeno por medio de fluoruro de hidrógeno;
 - la recuperación de un flujo gaseoso procedente de la reacción;
 - 10 - el enfriamiento y la condensación parcial del flujo gaseoso procedente de la reacción, para obtener un flujo parcialmente condensado;
 - la separación del flujo parcialmente condensado en una fracción gaseosa y una fracción líquida;
 - la compresión de la fracción gaseosa para obtener una fracción gaseosa comprimida;
 - la compresión de la fracción líquida para obtener una fracción líquida comprimida;
 - 15 - la destilación de la fracción gaseosa comprimida y de la fracción líquida comprimida para proporcionar un flujo de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, un flujo de ácido clorhídrico y un flujo de fluoruro de hidrógeno no reaccionado.

20 Según un modo de realización, el flujo de fluoruro de hidrógeno no reaccionado comprende asimismo compuestos orgánicos intermedios de la reacción de fluoración y/o compuestos orgánicos procedentes de reacciones secundarias.

Según un modo de realización, el flujo de fluoruro de hidrógeno no reaccionado se recicla hacia la reacción de fluoración.

Según un modo de realización, la reacción de fluoración es una reacción de fluoración catalítica en fase gaseosa.

25 Según un modo de realización, la reacción de fluoración se efectúa a una presión inferior a la de la destilación de la fracción gaseosa comprimida y de la fracción líquida comprimida.

Según un modo de realización, la reacción de fluoración se efectúa a una presión de 0,1 a 10 bar absolutos y, preferiblemente, de 0,3 a 8 bar absolutos; y/o la destilación se lleva a cabo a una presión de 5 a 40 bar absolutos y, más preferentemente, de 7 a 25 bar absolutos.

30 Según un modo de realización, la fracción gaseosa representa de 25 a 60 por ciento del flujo parcialmente condensado y la fracción líquida representa de 40 a 75 % del flujo parcialmente condensado, en proporciones de masa.

Según un modo de realización, la etapa de destilación comprende:

- una primera destilación de la fracción gaseosa comprimida y de la fracción líquida comprimida;
- la recuperación del flujo de fluoruro de hidrógeno no reaccionado a la salida de la primera destilación;
- 35 - la recuperación de un flujo intermedio a la salida de la primera destilación;
- una segunda destilación del flujo intermedio;
- la recuperación del flujo de ácido clorhídrico a la salida de la segunda destilación y
- la recuperación del flujo de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno a la salida de la segunda destilación.

Según un modo de realización alternativo, la etapa de destilación comprende:

- 40 - una primera destilación de la fracción gaseosa comprimida y de la fracción líquida comprimida;
- la recuperación del flujo de ácido clorhídrico a la salida de la primera destilación;
- la recuperación de un flujo intermedio a la salida de la primera destilación;
- una segunda destilación del flujo intermedio;

- la recuperación del flujo de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno a la salida de la segunda destilación y
- la recuperación del flujo de fluoruro de hidrógeno no reaccionado a la salida de la segunda destilación.

Según un modo de realización, la fracción gaseosa comprimida y la fracción líquida comprimida se introducen en lugares diferentes de una columna de destilación.

- 5 Según un modo de realización, el flujo de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno experimenta una o varias etapas adicionales de purificación, escogidas preferiblemente entre un lavado, una extracción, una decantación y una destilación.

Según un modo de realización, el halopropano y/o el halopropeno es un cloropropano y/o cloropropeno, y se escoge preferiblemente entre: 1,1,1,2,3-pentacloropropano, 1,1,2,2,3-pentacloropropano, 1,1,2,3-tetracloropropano, 2,3,3,3-tetracloropropano, 1,1,1-trifluoro-2-cloropropeno y 1,1,1-trifluoro-2,3-dicloropropano y sus mezclas.

- 10 La invención se refiere también a una instalación de producción de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno que comprende:

- al menos un reactor de fluoración alimentado con halopropano y/o halopropeno y con fluoruro de hidrógeno;
- una línea de gases de reacción, conectada a la salida del reactor de fluoración;
- medios de enfriamiento y de condensación parcial, alimentados por la línea de los gases de reacción;
- una línea de transporte del flujo parcialmente condensado conectada a la salida de los medios de enfriamiento y de condensación parcial;
- un recipiente de separación alimentado por la línea de transporte del flujo parcialmente condensado;
- una línea de trasvase de la fracción gaseosa y una línea de trasvase de la fracción líquida conectadas a la salida del recipiente de separación;
- un compresor alimentado por la línea de trasvase de la fracción gaseosa;

- 15
- una línea de alimentación de fracción gaseosa comprimida conectada a la salida del compresor;
 - una bomba alimentada por la línea de trasvase de la fracción líquida;
 - una línea de alimentación de fracción líquida comprimida conectada a la salida de la bomba;
 - medios de destilación alimentados por la línea de alimentación de fracción gaseosa comprimida y por la línea de alimentación de fracción líquida comprimida;

- 20
- una línea de extracción y trasvase de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, una línea de trasvase de ácido clorhídrico y una línea de trasvase de fluoruro de hidrógeno no reaccionado, conectadas a la salida de los medios de destilación.

Según un modo de realización, la línea de trasvase de fluoruro de hidrógeno no reaccionado alimenta el reactor de fluoración.

- 25
- 30 Según un modo de realización, la instalación comprende medios de calentamiento sobre la línea de trasvase de la fracción gaseosa.

Según un modo de realización, los medios de destilación comprenden una primera columna de destilación y una segunda columna de destilación, la línea de alimentación de fracción gaseosa comprimida y la línea de alimentación de fracción líquida comprimida de manera que alimentan la primera columna de destilación.

- 35 Según un modo de realización:

- la línea de trasvase de fluoruro de hidrógeno no reaccionado está conectada a la parte inferior de la primera columna de destilación;
- una línea de trasvase de flujo intermedio está conectada en cabeza de la primera columna de destilación y alimenta la segunda columna de destilación;

- 40
- la línea de trasvase de ácido clorhídrico está conectada en cabeza de la segunda columna de destilación y
 - la línea de extracción y trasvase de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno está conectada a la parte inferior de la segunda columna de destilación.

Según un modo de realización alternativo:

- la línea de trasvase de ácido clorhídrico está conectada en cabeza de la primera columna de destilación;

- una línea de trasvase de flujo intermedio está conectada a la parte inferior de la primera columna de destilación y alimenta la segunda columna de destilación;
 - la línea de trasvase de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno está conectada a la cabeza de la segunda columna de destilación y
- 5 - la línea de trasvase de fluoruro de hidrógeno no reaccionado está conectada a la parte inferior de la segunda columna de destilación.

Según un modo de realización, la línea de alimentación de fracción gaseosa comprimida y la línea de alimentación de fracción líquida comprimida alimentan la primera columna de destilación en etapas diferentes de la misma.

- 10 Según un modo de realización, la línea de trasvase de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno alimenta medios adicionales de purificación, escogidos preferiblemente entre medios de lavado, de extracción, de decantación y de destilación.

La presente invención permite superar los inconvenientes del estado de la técnica. Más particularmente, proporciona un procedimiento de producción de HFO-1234yf en el cual la reacción de fluoración se puede poner en práctica a una presión moderada, y ello de manera sencilla y económica, y, en especial, sin tener que recurrir a un compresor capaz de comprimir un caudal de gas demasiado importante.

- 15 Esto se lleva a cabo previendo un enfriamiento y una condensación parcial de los gases obtenidos en la etapa de reacción y luego una separación de estos productos en una fracción líquida y una fracción gaseosa. De esta manera, solo una parte de los gases procedentes de la reacción (fracción gaseosa) se tienen que comprimir en un compresor, mientras que la fracción líquida (gases condensados) se puede extraer con una bomba, más sencilla de utilizar que un compresor.
- 20 Además, la fracción gaseosa tiene, de manera ventajosa, un contenido bajo de HF, ya que el HF se encuentra de forma mayoritaria en la fracción líquida. Se simplifica la concepción del compresor, en especial en cuanto a la elección de los materiales, ya que este compresor no tiene que estar en contacto con una cantidad elevada de HF.

De este modo, la invención permite poder operar la reacción de fluoración y la separación de los productos obtenidos en la reacción a presiones óptimas e independientes.

- 25 Según un modo de realización especialmente ventajoso, la invención prevé la inyección de la fracción líquida y de la fracción gaseosa en niveles diferentes de una columna de separación, lo cual permite optimizar la concepción de la columna de separación en términos de número de etapas teóricas y de tasa de reflujo a poner en práctica. También se pueden minimizar el tamaño de la columna y la potencia térmica necesaria para el condensador y el evaporador, así como el tamaño del grupo frío asociado con el condensador.

30 **Breve descripción de las figuras**

La figura 1 representa de manera esquemática una instalación según un primer modo de realización de la invención.

La figura 2 representa de manera esquemática una instalación según un segundo modo de realización de la invención.

Descripción de modos de realización de la invención

- 35 La invención se describe ahora con más detalle y de manera no limitadora en la descripción que sigue a continuación.

Reacción de fluoración

- 40 Según un primer modo de realización, y haciendo referencia a la figura 1, una instalación según la invención tiene generalmente un reactor de fluoración 6. También se pueden utilizar dos o más de dos reactores dispuestos en serie. Este reactor de fluoración se alimenta de halopropano y/o halopropeno mediante una línea de alimentación de hidrohalogenocarburo 4 y de HF mediante una línea de alimentación de HF 2.

Como halopropano o halopropeno se puede utilizar en especial cualquier clorofluoropropano y/o clorofluoropropeno, o, según un modo de realización preferido, cualquier cloropropano y/o cloropropeno.

- 45 Por ejemplo, pueden convenir los halopropanos de fórmula $CX_3CHClCH_2X$ o de fórmula $CHX_2CClXCH_2X$, los halopropenos de fórmula $CX_3CCl=CH_2$ o de fórmula $CX_2=CClCH_2X$, donde cada X representa, de forma independiente, F o Cl.

Los halopropanos y halopropenos preferidos son el HCC-240db, el HCC-240aa, el HCO-1230xa y el HCO-1230xf e incluso el HCFO-1233xf y el HCFC-243db (2,3-dicloro-1,1,1-trifluoropropano). También son posibles mezclas de estos compuestos.

- 50 La continuación de la descripción se efectúa en relación con el HCC-240db, entendiéndose que se pueden utilizar de

manera análoga los otros halopropanos y/o halopropenos.

El HCC-240db se convierte en HFO-1234yf por reacción con HF en el reactor de fluoración 6. El contenido de HFO-1234yf en el flujo que sale de la reacción es preferiblemente de al menos 0,5 % molar, en especial de al menos 1 % molar y más preferiblemente de al menos 2 % molar o al menos 3 % molar.

- 5 Además del HCl, en el curso de la reacción se forman otros compuestos, por ejemplo HCFO-1233xf y HFC-245cb (1,1,1,2,2-pentafluoropropano) en el caso de una reacción a partir del HCC-240db.

El reactor de fluoración 6 es un reactor catalítico que contiene un catalizador.

- 10 El catalizador se basa por ejemplo en un metal y comprende un óxido de metal de transición o un derivado o un halogenuro o un oxihalogenuro de tal metal. Ejemplos de catalizadores son FeCl₃, oxifluoruro de cromo, óxidos de cromo (sometidos eventualmente a tratamientos de fluoración), fluoruros de cromo y sus mezclas. Otros catalizadores posibles son los catalizadores soportados sobre carbono que se basan en antimonio y en aluminio. (AlF₃, Al₂O₃, oxifluoruro de alúmina, fluoruro de aluminio). De manera general, los catalizadores que se pueden utilizar son el oxifluoruro de cromo, el fluoruro y el oxifluoruro de aluminio y los catalizadores soportados o no soportados que contienen un metal tal como Cr, Ni, Zn, Ti, V, Zr, Mo, Ge, Sn, Pb y Mg. Asimismo, se puede hacer referencia a los documentos de patentes WO 2007/079431 en páginas 7, l.1-5 y 28-32, EP 0939071 en el parágrafo [0022], WO 2008/054781 en p. 9 l.22-p.10 l.34 y WO 2008/040969 en la reivindicación 1.

Antes de su utilización, el catalizador se somete a una activación, típicamente con aire, oxígeno o cloro y/o HF, en condiciones apropiadas.

- 20 En un modo de realización preferido, se utiliza un catalizador mixto, que contiene a la vez cromo y níquel. La relación molar Cr:Ni, en elementos metálicos, es generalmente de 0,5 a 5, por ejemplo de 0,7 a 2, por ejemplo de aproximadamente 1. El catalizador puede comprender, en masa, de 0,5 a 20 % de cromo y de 0,5 a 20 % de níquel, preferiblemente de 2 a 10 % de cada metal.

- 25 El metal puede estar presente en forma metálica o en forma de un derivado, en especial óxido, halogenuro u oxihalogenuro. Estos derivados, en especial halogenuros y halogenuros óxidos, se obtienen por activación del metal catalítico. Si bien la activación del metal no es necesaria, se prefiere.

Preferiblemente, el soporte se prepara a partir de aluminio, por ejemplo alúmina, alúmina activada o derivados de aluminio. Estos derivados comprenden los halogenuros de aluminio y los halogenuros óxidos de aluminio, por ejemplo aquellos tales como los descritos en el documento de la patente US 4.902.838, o se obtienen por activación.

- 30 El catalizador puede comprender cromo y níquel en forma activada o no activada, sobre un soporte que se ha sometido o no a una activación.

Se puede hacer referencia al documento de la patente WO 2009/118628 y, en particular, a la descripción del catalizador de la p.4 l.30 a la p.7 l.16.

- 35 Según otro modo de realización particularmente preferido, el catalizador puede ser también de cromo con superficie específica elevada, que es preferiblemente no soportado. El catalizador puede tener un bajo contenido de uno o varios co-catalizadores tales como las sales de Co, Zn, Mn, Mg y Ni. Un co-catalizador preferido es el Ni. Otro co-catalizador preferido es Zn. Otro co-catalizador preferido es Mg. Una descripción del catalizador a base de Cr de superficie específica elevada figura en el documento de la patente WO 2009/158321, en p. 4 y 6.

El procedimiento según la invención se pone en práctica preferiblemente de manera continua, lo que es altamente ventajoso desde un punto de vista industrial.

- 40 En general, se utiliza una proporción molar de HF respecto de los compuestos orgánicos (hidrocarburos y derivados halogenados) que es de 4:1 a 100:1 y, preferiblemente, de 5:1 a 50:1. La utilización de relaciones sobre-estequiométricas para la reacción de fluoración se enseña, por ejemplo, en los documentos de las patentes WO 2008/054781 y WO 2008/040969.

- 45 La reacción se puede llevar a cabo a una presión de 0,1 a 10 bar absolutos y, preferiblemente, de 0,3 a 8 bar absolutos.

La reacción se puede llevar a cabo a temperaturas de 100 a 500 °C, preferiblemente de 200 a 450 °C. La temperatura del lecho del reactor puede ser esencialmente uniforme o puede variar a lo largo del flujo, aumentando o disminuyendo.

- 50 El tiempo de contacto (volumen del catalizador dividido por el caudal total de reactivos y otros compuestos a la entrada, ajustado según la presión y la temperatura de reacción) es típicamente de 1 a 100 s, preferiblemente de 5 a 50 s.

Se puede prever también una alimentación con compuesto oxidante, en especial oxígeno o cloro, preferiblemente

oxígeno, con el fin de prolongar la vida del catalizador. En el ejemplo ilustrado, el reactor de fluoración 6 se alimenta con oxígeno por una línea de alimentación de oxígeno 5.

5 La proporción molar de oxígeno respecto de los compuestos orgánicos es preferiblemente de 0,005 a 2 y más preferiblemente de 0,01 a 1,5. El oxígeno se puede introducir en forma casi pura o bien en forma de aire, o bien en forma de mezcla nitrógeno / oxígeno.

10 También se puede utilizar un inhibidor de polimerización para prolongar la vida del catalizador, típicamente a una concentración de 50 a 1000 ppm, más preferiblemente de 100 a 500 ppm. En especial, se puede escoger el mismo entre: p-metoxifenol, t-amilfenol, limoneno, d,1-limoneno, quinonas, hidroquinonas, epóxidos, aminas y sus mezclas. Se prefieren el p-metoxifenol y el t-amilfenol. La co-alimentación de inhibidor de polimerización (no representada en los dibujos) puede permitir controlar la polimerización de las cloroolefinas y de este modo prolongar en especial la vida del catalizador descrito en el documento de la patente US 5.714.651.

Tratamiento del flujo procedente de la reacción de fluoración

15 El flujo que sale de la reacción se recupera en una línea 7 de gases de reacción conectada a la salida del reactor de fluoración 6. Este flujo se enfría, y se condensa parcialmente, utilizando los medios de enfriamiento y de condensación parcial 8 (tales como intercambiadores y economizadores) que son alimentados por la línea 7 de los gases de reacción.

La temperatura del flujo tras el enfriamiento y la condensación parciales es de -50 a 100 °C, preferiblemente de -40 a 80 °C. La temperatura escogida depende de la presión utilizada (desde el vacío hasta aproximadamente 8 bar absolutos).

20 Una línea 9 de transporte del flujo parcialmente condensado se conecta a la salida de los medios de enfriamiento y de condensación parcial 8. Transporta el flujo procedente de la reacción, tras su enfriamiento y su condensación parcial.

25 La línea 9 de transporte del flujo parcialmente condensado alimenta un depósito de separación 10, que permite separar el flujo parcialmente condensado en una fracción gaseosa y una fracción líquida. El depósito de separación 10 es un recipiente horizontal o vertical capaz de separar físicamente los gases de los líquidos, preferiblemente sin necesidad de aportar energía.

La fracción líquida se recupera de la parte inferior del recipiente de separación 10 y se recoge con una línea de trasvase de la fracción líquida 18.

30 La fracción gaseosa se recupera en cabeza del recipiente de separación 10 y se recoge con una línea de trasvase de la fracción gaseosa 11, 13.

Preferiblemente, la fracción gaseosa representa del 25 al 60 % del flujo y la fase líquida del 40 al 75 % del flujo, en proporciones de masa.

En la línea de trasvase 11, 13 de la fracción gaseosa se prevén medios de calentamiento 12, con el fin de recalentar la fracción gaseosa y evitar de este modo cualquier condensación cuando se produzca la compresión posterior.

35 La línea de trasvase de la fracción gaseosa 11, 13 alimenta un compresor 14. El compresor se fabrica con materiales resistentes a la corrosión, tales como acero inoxidable 316L, Hastelloy® o Inconel®.

A la salida del compresor 14, la presión es preferiblemente de 5 a 40 bar absolutos y más preferiblemente de 7 a 25 bar absolutos.

40 La fracción gaseosa comprimida se recoge con una línea de alimentación de fracción gaseosa comprimida 15, 17, conectada a la salida del compresor 14. Se pueden prever medios de enfriamiento 16 sobre la línea de alimentación de la fracción gaseosa comprimida 15, 17, con el objetivo de enfriar y eventualmente condensar de forma parcial la fracción gaseosa comprimida antes de las etapas de separación y purificación.

Preferiblemente, la fracción gaseosa comprimida se enfría de este modo a una temperatura de -10 a 50 °C.

45 La línea de trasvase de la fracción líquida 18 desemboca en una bomba 19. Esta bomba 19 permite enviar la fracción líquida hasta los medios de separación y purificación, a través de una línea de alimentación de la fracción líquida comprimida 20.

Los medios de separación y purificación del flujo procedente de la reacción comprenden principalmente medios de destilación.

50 Preferiblemente, los medios de destilación se hacen funcionar a una presión de 5 a 40 bar absolutos y, más preferiblemente, de 7 a 25 bar absolutos.

En el modo de realización ilustrado, los medios de destilación comprenden una primera columna de destilación 21 y una segunda columna de destilación 23.

Cada columna de destilación está provista de un evaporador en la parte inferior y de un sistema de condensación y de reflujo en cabeza, de la manera que se conoce habitualmente.

5 La primera columna de destilación 21 es alimentada por el flujo procedente de la reacción. Preferiblemente, la fracción líquida comprimida (aportada por la línea de alimentación de fracción líquida comprimida 20) y la fracción gaseosa comprimida (aportada por la línea de alimentación de la fracción gaseosa comprimida 15, 17) alimentan la primera columna de destilación 21 en niveles distintos, en particular según sus composiciones respectivas.

10 La función de la primera columna de destilación 21 es separar el HCl y el HFO-1234yf por una parte y el HF y compuestos orgánicos (clorados y/o fluorados) por otra.

Así, se conecta una línea de trasvase de flujo intermedio 22 a la cabeza de la primera columna de destilación 21 y una línea de trasvase de fluoruro de hidrógeno no reaccionado 1 se conecta a la parte inferior de la primera columna de destilación 21.

15 El flujo intermedio transportado en la línea de trasvase de flujo intermedio 22 contiene principalmente HCl, HFO-1234yf, así como compuestos ligeros, a saber: nitrógeno, oxígeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono y otros derivados oxigenados. Asimismo, puede contener HFC-245cb, procedente de la reacción de fluoración, que posteriormente se podrá reciclar al reactor de fluoración, y una baja cantidad de HF ligada a la existencia de azéotropos.

20 El flujo aquí denominado "flujo de fluoruro de hidrógeno no reaccionado", transportado en la línea de trasvase de fluoruro de hidrógeno no reaccionado 1, contiene no solo HF sino también otros compuestos orgánicos clorados y/o fluorados, como HCFO-1233xf y HFC-245cb, que son intermedios de reacción o compuestos orgánicos procedentes de reacciones secundarias.

25 Este flujo de fluoruro de hidrógeno no reaccionado se recicla hacia el reactor de fluoración 6. Se prevén medios de calentamiento 3 (tales como intercambiadores y economizadores) en la línea de trasvase de fluoruro de hidrógeno no reaccionado 1 con el fin de recalentar y vaporizar el flujo antes de su entrada en el reactor de fluoración 6.

30 La línea de alimentación de hidrohalogénocarburo 4, la línea de alimentación de HF 2 y/o la línea de alimentación de oxígeno 5 pueden estar, por ejemplo, conectadas a la línea de trasvase de fluoruro de hidrógeno no reaccionado 1 por encima y/o por debajo de los medios de calentamiento 3, con el fin de que el reactor de fluoración 6 esté alimentado por una única conducción. De forma alternativa, el reactor de fluoración 6 se puede alimentar por las respectivas líneas, en diferentes lugares. Asimismo, se puede prever una línea de reciclaje directo desde la salida del reactor de fluoración 6 hacia la entrada (o hacia una entrada) del mismo, con los medios apropiados, como medios de calentamiento, de enfriamiento y/o de compresión.

35 Se puede prever un acoplamiento energético entre los medios de calentamiento 3 y los medios de enfriamiento y de condensación parcial 8, con el fin de que las calorías recuperadas en el enfriamiento y la condensación parcial del flujo gaseoso procedente de la reacción se empleen para el calentamiento y la vaporización del flujo en la entrada del reactor de fluoración 6.

40 El flujo intermedio es objeto de una separación en la segunda columna de destilación 23, a fin de recuperar por una parte el producto de interés HFO-1234yf y, por otra, el HCl con los compuestos ligeros. Con este objetivo, la segunda columna de destilación 23 se alimenta en entrada mediante la línea de trasvase de flujo intermedio 22. En salida de esta segunda columna de destilación 23 se conectan, en cabeza, una línea de trasvase de ácido clorhídrico 24 y, en la parte inferior, una línea de trasvase de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno 25.

El flujo de HFO-1234yf recuperado en la parte inferior de la columna puede contener HFC-245cb, así como una baja cantidad de HF.

45 El flujo de HCl recuperado en la parte superior de la columna contiene en general asimismo los compuestos ligeros O₂, N₂, CO₂ y CO (y/u otros derivados oxigenados).

Si es necesario, se pueden emplear etapas adicionales de purificación del flujo de HFO-1234yf, que se basan por ejemplo en un lavado, una extracción, una decantación, una destilación o una combinación de estas operaciones.

Preferiblemente, el HF y los compuestos orgánicos clorados o fluorados distintos del HFO-1234yf que se recuperan en esas etapas adicionales se reciclan hacia el reactor de fluoración 6 (no representado).

50 Un segundo modo de realización del tratamiento del flujo procedente de la reacción se ilustra en la figura 2. Según esta variante, la función de la primera columna de destilación 21 es separar por una parte el HCl y, por la otra, el HFO-1234yf, el HF y los compuestos orgánicos (clorados y/o fluorados).

De este modo, se conecta una línea de trasvase de flujo intermedio 27 en la parte inferior de la primera columna de

destilación 21 y se conecta una línea de trasvase de ácido clorhídrico 26 en cabeza de la primera columna de destilación 21.

El flujo de HCl recuperado en cabeza de la columna contiene en general asimismo los compuestos ligeros O₂, N₂, CO₂ y CO (y/u otros derivados oxigenados).

- 5 El flujo intermedio transportado en la línea de trasvase de flujo intermedio 27 contiene principalmente HFO-1234yf, HF, así como otros compuestos orgánicos clorados y/o fluorados, tales como HFC-245cb o HCFO-1233xf.

10 El flujo intermedio es objeto de una separación en la segunda columna de destilación 23, con el fin de recuperar por una parte el producto de interés HFO-1234yf y, por otra, los otros compuestos orgánicos fluorados y/o clorados. Con este objetivo, la segunda columna de destilación 23 se alimenta en entrada mediante la línea de trasvase de flujo intermedio 27. En salida de esta segunda columna de destilación 23 se conectan, en cabeza, una línea de trasvase de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno 28 y, en la parte inferior de la columna, una línea de trasvase de flujo de fluoruro de hidrógeno no reaccionado 29.

El flujo de HFO-1234yf recuperado en cabeza puede contener HFC-245cb, así como una baja cantidad de HF.

15 El flujo de fluoruro de hidrógeno no reaccionado, transportado en la línea de trasvase de fluoruro de hidrógeno no reaccionado 29, contiene no solamente HF, sino también otros compuestos clorados y/o fluorados, tales como HCFO-1233xf y HFC-245cb, que son productos intermedios de la reacción de fluoración o compuestos orgánicos procedentes de reacciones secundarias (de la misma forma que en el primer modo de realización). Se recicla hacia el reactor de fluoración 6 de la misma manera que para el primer modo de realización.

20 Entre las numerosas variantes posibles de la invención, se puede citar, en especial, la posibilidad de reemplazar los equipos únicos por conjuntos de numerosos equipos que funcionan en paralelo o en serie, por ejemplo, varios reactores de fluoración y/o varias primeras columnas de destilación y/o varias segundas columnas de destilación. Las líneas que conectan los diferentes equipos se adaptan en consecuencia.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de producción de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno que comprende:
 - una reacción de fluoración de un halopropano y/o un halopropeno para dar 2,3,3,3-tetrafluoropropeno por medio de fluoruro de hidrógeno;
- 5
 - la recuperación de un flujo gaseoso procedente de la reacción;
 - el enfriamiento y la condensación parcial del flujo gaseoso procedente de la reacción, para obtener un flujo parcialmente condensado, cuya temperatura está comprendida entre -50 °C y 100 °C;
 - la separación del flujo parcialmente condensado en una fracción gaseosa y una fracción líquida;
 - la compresión de la fracción gaseosa para obtener una fracción gaseosa comprimida;
- 10
 - la compresión de la fracción líquida para obtener una fracción líquida comprimida;
 - la destilación de la fracción gaseosa comprimida y de la fracción líquida comprimida para proporcionar un flujo de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, un flujo de ácido clorhídrico y un flujo de fluoruro de hidrógeno no reaccionado.
- 15

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el flujo de fluoruro de hidrógeno no reaccionado comprende asimismo compuestos orgánicos intermedios de la reacción de fluoración y/o compuestos orgánicos procedentes de reacciones secundarias, preferiblemente el flujo de fluoruro de hidrógeno no reaccionado se recicla hacia la reacción de fluoración.
- 20

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 2, en el cual la reacción de fluoración es una reacción de fluoración catalítica en fase gaseosa.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el cual la reacción de fluoración se efectúa a una presión inferior a la de la destilación de la fracción gaseosa comprimida y la de la fracción líquida comprimida.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el cual la reacción de fluoración se efectúa a una presión de 0,1 a 10 bar absolutos y, preferiblemente, de 0,3 a 8 bar absolutos; y/o la destilación se efectúa a una presión de 5 a 40 bar absolutos y, más preferiblemente, de 7 a 25 bar absolutos.
- 25

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la fracción gaseosa representa de 25 a 60 % del flujo parcialmente condensado y la fracción líquida representa de 40 a 75 % del flujo parcialmente condensado, en proporciones de masa.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la etapa de destilación comprende:

 - una primera destilación de la fracción gaseosa comprimida y de la fracción líquida comprimida;
- 30
 - la recuperación del flujo de fluoruro de hidrógeno no reaccionado a la salida de la primera destilación;
 - la recuperación de un flujo intermedio a la salida de la primera destilación;
 - una segunda destilación del flujo intermedio;
 - la recuperación del flujo de ácido clorhídrico a la salida de la segunda destilación y
- 35
 - la recuperación del flujo de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno a la salida de la segunda destilación.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la etapa de destilación comprende:

 - una primera destilación de la fracción gaseosa comprimida y de la fracción líquida comprimida;
 - la recuperación del flujo de ácido clorhídrico a la salida de la primera destilación;
 - la recuperación de un flujo intermedio a la salida de la primera destilación;
- 40
 - una segunda destilación del flujo intermedio;
 - la recuperación del flujo de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno a la salida de la segunda destilación y
 - la recuperación del flujo de fluoruro de hidrógeno no reaccionado a la salida de la segunda destilación.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la fracción gaseosa comprimida y la fracción líquida comprimida se introducen en distintos lugares de una columna de destilación.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el flujo de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno experimenta una o varias etapas de purificación adicionales, preferiblemente escogidas entre un lavado, una extracción, una decantación y una destilación.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el halopropano y/o halopropeno es un cloropropano y/o cloropropeno y se escoge, preferiblemente entre: 1,1,1,2,3-pentacloropropano, 1,1,2,2,3-pentacloropropano, 1,1,2,3-tetracloropropeno, 2,3,3,3-tetracloropropeno, 1,1,1-trifluoro-2-cloropropeno y 1,1,1-trifluoro-2,3-dicloropropano y sus mezclas.
12. Instalación de producción de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno que comprende:
- al menos un reactor de fluoración (6) alimentado con halopropano y/o halopropeno y con fluoruro de hidrógeno;
 - una línea (7) de gases de reacción, conectada a la salida del reactor de fluoración (6);
 - medios de enfriamiento y de condensación parcial (8), alimentados por la línea (7) de los gases de reacción, para formar un flujo parcialmente condensado cuya temperatura está comprendida entre -50 °C y 100 °C;
 - una línea de transporte (9) del flujo parcialmente condensado conectada a la salida de los medios de enfriamiento y de condensación parcial (8);
 - un recipiente de separación (10) alimentado por la línea de transporte (9) del flujo parcialmente condensado;
 - una línea de trasvase de la fracción gaseosa (11, 13) y una línea de trasvase de la fracción líquida (18) conectadas a la salida del recipiente de separación (10);
 - un compresor (14) alimentado por la línea de trasvase de la fracción gaseosa (11, 13);
 - una línea de alimentación de fracción gaseosa comprimida (15, 17) conectada a la salida del compresor (14);
 - una bomba (19) alimentada por la línea de trasvase de la fracción líquida (18);
 - una línea de alimentación de fracción líquida comprimida (20) conectada a la salida de la bomba (19);
 - medios de destilación (21, 23) alimentados por la línea de alimentación de fracción gaseosa comprimida (15, 17) y por la línea de alimentación de fracción líquida comprimida (20);
 - una línea de trasvase de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (25, 28), una línea de trasvase de ácido clorhídrico (24, 26) y una línea de trasvase de fluoruro de hidrógeno no reaccionado (1, 29), conectadas a la salida de los medios de destilación (21, 23);
 - y eventualmente la línea de trasvase de fluoruro de hidrógeno no reaccionado (1, 29) alimenta el reactor de fluoración (6).
13. Instalación según la reivindicación 12, que comprende medios de calentamiento (12) en la línea de trasvase de la fracción gaseosa (11, 13).
14. Instalación según una de las reivindicaciones 12 a 13, en la cual los medios de destilación (21, 23) comprenden una primera columna de destilación (21) y una segunda columna de destilación (23), de manera que la línea de alimentación de la fracción gaseosa comprimida (15, 17) y la línea de alimentación de la fracción líquida comprimida (20) alimentan la primera columna de destilación (21) y preferiblemente:
- la línea de trasvase de fluoruro de hidrógeno no reaccionado (1) se conecta en la parte inferior de la primera columna de destilación (21);
 - una línea de trasvase de flujo intermedio (22) se conecta en cabeza de la primera columna de destilación (21) y alimenta la segunda columna de destilación (23);
 - la línea de trasvase de ácido clorhídrico (24) se conecta en cabeza de la segunda columna de destilación (23) y
 - la línea de trasvase de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (25) se conecta en la parte inferior de la segunda

columna de destilación (23).

15. Instalación según la reivindicación 14, en la cual:

- la línea de trasvase de ácido clorhídrico (26) se conecta en cabeza de la primera columna de destilación (21);
- 5 - una línea de trasvase de flujo intermedio (27) se conecta en la parte inferior de la primera columna de destilación (21) y alimenta la segunda columna de destilación (23);
- la línea de trasvase de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (28) se conecta en cabeza de la segunda columna de destilación (23) y
- 10 - la línea de trasvase de fluoruro de hidrógeno no reaccionado (29) se conecta en la parte inferior de la segunda columna de destilación (23);
- y eventualmente la línea de alimentación de la fracción gaseosa comprimida (15,17) y la línea de alimentación de fracción líquida comprimida (20) alimentan la primera columna de destilación (21) en etapas diferentes de ésta.

15 16. Instalación según una de las reivindicaciones 12 a 15, en la cual la línea de trasvase de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (25, 28) alimenta medios de purificación adicionales, preferiblemente escogidos entre medios de lavado, de extracción, de decantación y de destilación.

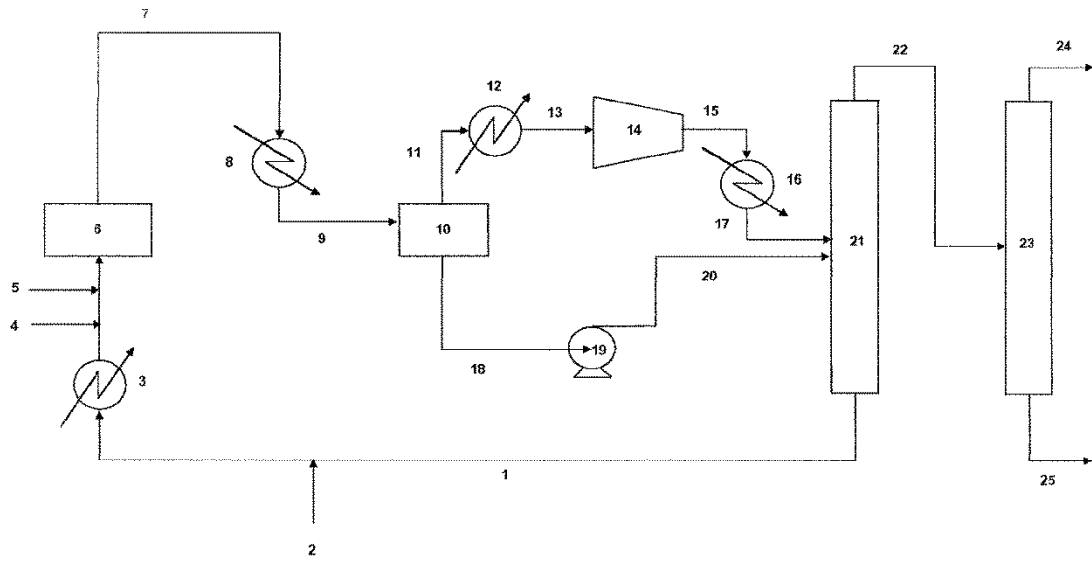


Fig. 1

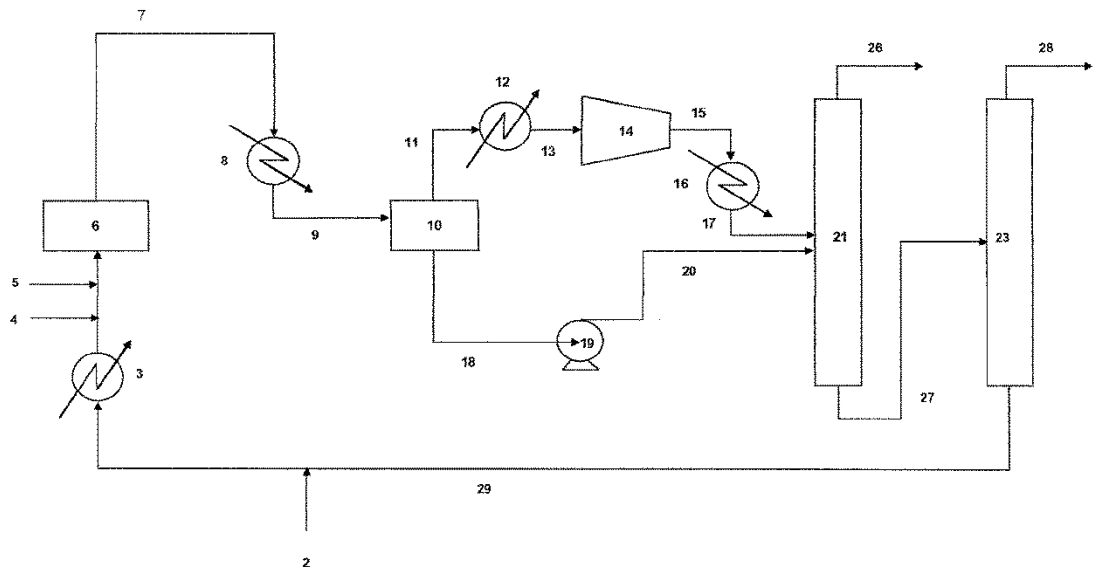


Fig. 2