

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 666 489**

51 Int. Cl.:

C07C 17/25 (2006.01)
C07C 21/18 (2006.01)
C07C 17/38 (2006.01)
B01J 23/18 (2006.01)
C07C 17/087 (2006.01)
C07C 17/21 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.01.2012 PCT/US2012/021158**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.07.2012 WO12099776**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.01.2012 E 12737145 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.03.2018 EP 2665696**

54 Título: **Métodos de preparación de 2,3,3,3-tetrafluoro-2-propeno**

30 Prioridad:

19.01.2011 US 201161434005 P
07.12.2011 US 201113313649

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.05.2018

73 Titular/es:

HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)
101 Columbia Road, P.O. Box 2245
Morristown, NJ 07962-2245, US

72 Inventor/es:

COTTRELL, STEPHEN A.;
CHIU, YUON;
TUNG, HSUEH SUNG;
UHRICH, KEVIN D.;
SCHEIDLE, PETER y
KOPKALLI, HALUK

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 666 489 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

Métodos de preparación de 2,3,3,3-tetrafluoro-2-propeno

REFERENCIA CRUZADA A LA SOLICITUD RELACIONADA

5 La presente solicitud reivindica la prioridad nacional de la solicitud de patente provisional de EE.UU. en tramitación junto con la presente del mismo solicitante N.º de serie 61/434.005, presentada el 19 de enero de 2011.

CAMPO DE LA INVENCION

10 Los fluorocarburos, particularmente las olefinas fluoradas, como clase, tienen muchos usos y variados, que incluyen como productos intermedios químicos y monómeros. En particular, los productos hidrogenados son útiles como refrigerantes, monómeros o productos intermedios para preparar refrigerantes, particularmente aquellos identificados por tener bajo potencial de calentamiento global.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

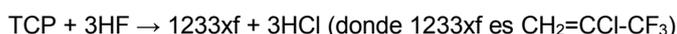
La presente invención se refiere especialmente a mejoras en la producción de 2,3,3,3-tetrafluoro-2-propeno, también conocido como 1234yf, y que tiene la fórmula química:



15 Este compuesto químico tiene potencial cero de agotamiento del ozono y bajo potencial de calentamiento global de forma que puede ser útil y deseable como sustitución para los materiales existentes usados en refrigeración, soplado de espumas y otras aplicaciones donde se utilizan actualmente fluorocarburos tales como el 1,1,1,2-tetrafluoroetano, también conocido como 134a, y conocido también por la fórmula química; $\text{CH}_2\text{F-CF}_3$.

20 El documento WO 2009/138764 desvela un proceso para la preparación de 1234yf que comprende cuatro etapas; (1) poner en contacto 1,1,2,3,3,3-hexafluoropropeno (1216) con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación para producir 1,1,2,3,3,3-hexafluoropropano (236ea); (2) deshidrofluorar 236ea para producir 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (1225ye); (3) poner en contacto 1225ye con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación para producir 1,2,3,3,3-pentafluoropropano (245eb); y (4) deshidrofluorar (245eb) para producir (1234yf). Parte del proceso incluye el uso de H_2SO_4 en una torre de secado para la eliminación de agua de los reactantes.

25 Se conoce en la técnica producir 1234yf a partir de 1,1,2,3-tetracloropropeno (TCP o $\text{CCl}_2=\text{CCl-CH}_2\text{Cl}$) usando una vía de tres etapas no integradas; véase, por ejemplo, la publicación de patente de EE.UU. N.º 2007/0197842:



30 $244\text{bb} \rightarrow 1234\text{yf} + \text{HCl}$

El documento US2009/0240090 desvela un proceso integrado para la fabricación de 1234yf.

SUMARIO DE LA INVENCION

35 La presente invención proporciona un proceso integrado que disminuirá la cantidad de equipo de procesamiento requerido para el proceso, reduciendo así la inversión de capital y el coste de operación, cuando se compara con un enfoque de diseño convencional que requirió equipo separado para producir y aislar cada producto intermedio de proceso individual antes de someterlo a reacción adicional. Por tanto, la presente invención proporciona un proceso mucho más económico desde tanto los puntos de vista de capital como de operación para la producción de 2,3,3,3-tetrafluoro-2-propeno (1234yf).

40 Una realización de la presente invención es un proceso para la fabricación de 1234yf a partir de TCP, es decir, 1,1,2,3-tetracloropropeno, en tres etapas integradas que incluye:

(a) la hidrofluoración R-1 de TCP para formar 1233xf en la fase vapor;

(b) la hidrofluoración R-2 de 1233xf para formar 244bb en cualquiera de la fase líquida o en la fase líquida seguido de la fase vapor; y

(c) la deshidrocloración R-3 de 244bb en cualquiera de la fase líquida o vapor para producir 1234yf;

45 en el que la hidrofluoración en fase vapor de TCP en la etapa (a) se lleva a cabo a una presión más baja que la hidrofluoración en fase líquida de 123xf; y

en el que el HCl generado durante estas etapas se lava con agua para formar una disolución de ácido y los componentes orgánicos se lavan con una disolución cáustica y luego se secan antes del procesamiento adicional.

Como se ha descrito anteriormente, el HCl generado durante el proceso se lava con agua para formar una disolución y los restantes componentes orgánicos se lavan con una disolución cáustica y se secan antes de ser recogidos. Hay varias opciones para secar los componentes orgánicos:

- (1) pasar la corriente a través de una torre de relleno de circulación con ácido sulfúrico;
- (2) pasar la corriente a través de un lecho de relleno de alúmina;
- (3) pasar la corriente a través de un lecho de relleno de un tamiz molecular apropiado, tal como 3A;
- (4) pasar la corriente a través de un lecho de relleno de gel de sílice;
- (5) pasar la corriente a través de un lecho de relleno de sulfato de calcio y/o cloruro de calcio; y
- (6) combinaciones de estas técnicas de secado.

Como se ha descrito anteriormente, este proceso incluye ventajosamente las etapas de eliminar el HCl no deseado formado durante las etapas de reacción lavando con disoluciones acuosas, seguido de etapas de secado para eliminar el agua de las corrientes de reacción. Este lavado y secado proporciona beneficios a la reacción global, que incluyen prevenir la corrosión eliminando tanto la humedad como la acidez que podrían inhibir reacciones en etapas de procesamiento posteriores.

Preferentemente, la hidrofluoración de TCP a 1233xf se produce en la fase vapor en presencia de un catalizador de fluoración en un reactor seleccionado del grupo que consiste en; un único reactor, un reactor multietapa, o una serie de reactores; usando una combinación de corrientes de recirculación, HF fresco y TCP fresco. El catalizador de fluoración es al menos uno de los siguientes seleccionados del grupo que consiste en Cr_2O_3 , Sb/C , FeCl_3 , $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3$, $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{C}$, $\text{CoCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoCl}_2/\text{AlF}_3$.

Preferentemente, la hidrofluoración de 1233xf a 244bb en la fase líquida (o en la fase líquida seguido de la fase vapor) e incluye además el tratamiento de cualquier efluente del reactor que contenga 1233xf, HCl, exceso de HF y cualquier TCP sin reaccionar, más productos intermedios, alimentando esta corriente en un columna de extinción/recirculación para la separación de TCP sin reaccionar y el exceso de HF para el uso de recirculación en la etapa R-1 del proceso.

Preferentemente, el 1233xf, HCl y HF se alimentan a un reactor en fase líquida que contiene catalizador seleccionado de SbCl_3 , SbCl_5 , SbF_5 , TiCl_4 , SnCl_4 y combinaciones de los mismos, para la hidrofluoración de 1233xf a 244bb. Preferentemente, una mezcla de 244bb, HCl, 1233xf sin reaccionar y HF sale del sistema de reactor líquido mediante un separador de catalizador que se usa de forma que la mayoría del HF sin reaccionar y catalizador se sometan a reflujo de nuevo al reactor.

Preferentemente, el efluente del separador de catalizador puede pasarse a través de un lecho que contiene catalizador de SbCl_5 /carburo para la conversión adicional de 1233xf en 244bb. Ventajosamente, el efluente del separador de catalizador o el efluente del lecho de SbCl_5/C se alimenta a una columna de HCl para separar esencialmente el HCl puro en la cabeza de la mezcla de 244bb, 1233xf, HF y HCl.

Ventajosamente, la mezcla de 244bb, 1233xf, HF se alimenta a una sección de recuperación de HF para la recuperación y recirculación de una corriente rica en HF y otra corriente que es rica en 244bb y 1233xf. Un método tal es enfriar la mezcla de 244bb, 1233xf, HF y someter a separación de fases para separar una fase orgánica y una fase de HF. Otro método es el tratamiento de la mezcla de 244bb, 1233xf, HF con una disolución de H_2SO_4 , como se desvela en la patente de EE.UU. N.º 7.371.363. Preferentemente, la fase orgánica que contiene la cantidad mínima de HF se alimenta o bien directamente a un reactor de deshidrocloración o bien se trata adicionalmente para eliminar el HF residual. Preferentemente, la corriente de 244bb sin procesar se deshidroclora usando un reactor en fase vapor que contiene catalizador de deshidrocloración. El catalizador está seleccionado de Cr_2O_3 , Sb/C , FeCl_3 , $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3$, $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{C}$, $\text{CoCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoCl}_2/\text{AlF}_3$ y combinaciones de los mismos. Opcionalmente, la corriente de 244bb sin procesar se deshidroclora en un reactor en fase líquida en presencia de una disolución de base acuosa. La disolución de base acuosa es preferentemente o bien NaOH o bien KOH, pero asimismo pueden usarse otras disoluciones de base acuosa en el presente documento. Véase el Esquema 2 en la figura.

Preferentemente, el efluente que contiene 1234yf, HCl y 244bb sin reaccionar se desacidifica en equipo de absorción, se seca, se comprime y se alimenta a un tren de destilación donde se recupera 1234yf y el 244bb sin reaccionar se recircula al reactor de deshidrocloración. Ventajosamente, una porción de cualquier 244bb sin reaccionar se recircula al reactor de fase líquida con el fin de purgar 1233xf. Ventajosamente, el efluente que contiene 1234yf, 244bb sin reaccionar y vapor de agua se seca, se comprime y se alimenta a un tren de destilación

donde se recupera 1234yf y el 244bb sin reaccionar se recircula al reactor de deshidrocloración. Preferentemente, una porción del 244bb sin reaccionar se recircula al reactor en fase líquida con el fin de purgar 1233xf.

Las operaciones de secado que se requieren durante la 3ª etapa del proceso pueden llevarse a cabo usando varias opciones:

- 5 (1) pasar la corriente a través de una torre de relleno de circulación con ácido sulfúrico;
- (2) pasar la corriente a través de un lecho de relleno de alúmina;
- (3) pasar la corriente a través de un lecho de relleno de un tamiz molecular apropiado, tal como 3A;
- (4) pasar la corriente a través de un lecho de relleno de gel de sílice;
- (5) pasar la corriente a través de un lecho de relleno de CaSO₄ y/o CaCl₂; y
- 10 (6) combinaciones de estas técnicas de secado.

BREVE DESCRIPCIÓN DEL DIBUJO

La figura muestra dos diagramas de flujo de bloques (Esquema 1 y Esquema 2) con las etapas de procesamiento usadas para la producción de 1234yf a partir de TCP, 1,1,2,3-tetracloropropeno.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

- 15 La presente invención puede ser generalmente descrita como un proceso integrado para la producción de 1234yf a partir de TCP, 1,1,2,3-tetracloropropeno, en tres etapas de reacción en las que la primera reacción se lleva a cabo a una presión más alta que la segunda reacción.

20 Las características clave del proceso integrado de la presente invención incluyen operar el reactor de fluoración en fase vapor de la primera etapa a una presión suficientemente alta de forma que no se requiera compresión o aislamiento de productos intermedios para el posterior reactor de fluoración en fase líquida. Por tanto, el gas HCl generado en la primera etapa se alimenta directamente a la segunda etapa - tanto para promover la mezcla como para suprimir la fluoración en exceso en el segundo reactor de fluoración en fase líquida. Los dos reactores de fluoración son operados con un gran exceso de HF, normalmente del orden de 20 moles de HF por cada 1 mol de compuesto orgánico que, en la primera etapa, potencia la vaporización de TCP, y minimiza la formación de subproductos, y en la segunda etapa minimiza la formación de subproductos. El término "proceso integrado" describe cómo están coordinadas las etapas de proceso de forma que no se requiera el aislamiento de reactantes intermedios. Esto proporciona un mejor rendimiento que los procesos no integrados, y reduce los costes operacionales del proceso.

30 El Esquema 1 en la figura describe un proceso para la fabricación de 1234yf a partir de TCP, 1,1,2,3-tetracloropropeno, en tres etapas integradas que incluyen:

- (a) la hidrofluoración R-1 de TCP para formar 1233xf en la fase vapor;
- (b) la hidrofluoración R-2 de 1233xf para formar 244bb en la fase líquida (o en la fase líquida seguido de la fase vapor); y
- (c) la deshidrocloración R-3 de 244bb en cualquiera de la fase líquida o vapor para producir 1234yf.

35 Preferentemente, en el proceso del Esquema 1, la hidrofluoración en fase vapor se lleva a cabo a una presión más alta que la hidrofluoración en fase líquida. Ventajosamente, en el proceso del Esquema 1, el TCP, HF y la recirculación se alimentan a un reactor en fase vapor que contiene catalizador seleccionado del grupo que consiste en Cr₂O₃, Sb/C, FeCl₃, Cr₂O₃/Al₂O₃, Cr₂O₃/AlF₃, Cr₂O₃/C, CoCl₂/Cr₂O₃/Al₂O₃, NiCl₂/Cr₂O₃/Al₂O₃, CoCl₂/AlF₃, o una mezcla de tales catalizadores. El reactor usado para la hidrofluoración de TCP a 1233xf en la fase vapor es un reactor seleccionado del grupo que consiste en; un único reactor, un reactor multietapa, o una serie de reactores; usando una combinación de corrientes de recirculación, HF fresco y TCP fresco.

40 Como se ilustra, la hidrofluoración de 1233xf a 244bb en la fase líquida adicional incluye el tratamiento de cualquier efluente del reactor que contenga 1233xf, HCl, exceso de HF y cualquier TCP sin reaccionar más productos intermedios, alimentando esta corriente en una columna de extinción/recirculación para la separación de TCP sin reaccionar y exceso de HF para el uso de recirculación en la etapa (R-1) del proceso. 1233xf, HCl y HF se alimentan a un reactor en fase líquida que contiene catalizador seleccionado de SbCl₃, SbCl₅, SbF₅, TiCl₄ y SnCl₄ para la hidrofluoración de 1233xf a 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloropropano (244bb). La hidrofluoración de 1233xf a 244bb en la fase líquida adicional incluye el tratamiento de cualquier efluente del reactor que contenga 1233xf y 244bb, alimentando esta corriente en una columna de extinción/recirculación para la separación de 1233xf para el uso de recirculación en la etapa (R-2) del proceso.

Como se ilustra, una mezcla de 244bb, HCl, 1233xf sin reaccionar y HF sale de sistema de reactor líquido mediante un separador de catalizador que se usa de forma que la mayoría del HF sin reaccionar y el catalizador se sometan a reflujo de nuevo al reactor. El efluente del separador de catalizador puede pasarse a través de un lecho que contiene catalizador para la conversión adicional de 1233xf en 244bb. Un catalizador preferido para esta conversión es SbCl_5 soportado sobre carbono. Preferentemente, el efluente del separador de catalizador o el efluente del lecho que contiene SbCl_5 soportado sobre carbono se alimenta a una columna de HCl para separar esencialmente HCl puro en la cabeza de la mezcla de 244bb, 1233xf, HF y HCl.

El producto de HCl esencialmente puro es o bien recuperado como tal o bien se pasa a través de gel de sílice para la eliminación de HF residual y se absorbe en agua. El HF se recupera de una mezcla de 244bb, 1233xf y HF. Un método para la recuperación de HF es por enfriamiento y separación de fases para separar capa rica en extractos orgánicos y una capa rica en HF. Este método incluye además la recuperación de HF por separación de fases y destilación azeotrópica. Otro método más para la recuperación de HF es mediante la absorción en ácido sulfúrico. Puede usarse cada una de estas opciones para la recuperación de HF, sola o conjuntamente con la otra.

En el proceso de la presente invención, la fase orgánica que contiene la cantidad mínima de HF se alimenta o bien directamente a un reactor de deshidrocloración o bien se desacidifica. Cuando la corriente de 244bb sin procesar se deshidroclora, un reactor en fase vapor que contiene un catalizador de deshidrocloración seleccionado de Cr_2O_3 , Sb/C y FeCl_3 , se emplea $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3$, $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{C}$, $\text{CoCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoCl}_2/\text{AlF}_3$ y combinaciones de los mismos.

Como se ilustra en el Esquema 2 de la figura, cuando la corriente de 244bb en bruto se deshidroclora en un reactor en fase líquida, se emplea una disolución de base acuosa. La disolución de base acuosa es preferentemente o bien NaOH o bien KOH. Cuando el efluente que contiene 1234yf, HCl y 244bb sin reaccionar se desacidifica en el equipo de absorción, se seca, se comprime y se alimenta a un tren de destilación, 1234yf se recupera y 244bb sin reaccionar se recircula al reactor de deshidrocloración. Preferentemente, una porción de cualquier 244bb sin reaccionar se recircula al reactor en fase líquida con el fin de purgar 1233xf. Cuando el efluente que contiene 1234yf, 244bb sin reaccionar y vapor de agua se seca, se comprime y se alimenta a un tren de destilación, se recupera 1234yf y 244bb sin reaccionar se recircula al reactor de deshidrocloración. Preferentemente, se recircula una porción de 244bb sin reaccionar al reactor en fase líquida con el fin de purgar 1233xf.

Una descripción detallada de una realización preferida del proceso integrado de la presente invención es del siguiente modo:

(1) Hidrofluoración de TCP, 1,1,2,3-tetracloro-propeno, para formar 1233xf usando un único reactor o un reactor multietapa o una serie de reactores en la fase vapor que contiene catalizador usando una combinación de corriente(s) de recirculación, HF fresco y TCP fresco como se ilustra en la figura (en el Esquema 1) como "R-1, Reactor de Etapa 1". En la realización preferida, la reacción se lleva a cabo en condiciones eficaces para proporcionar al menos el 50 % de conversión, preferentemente del 80 % al 85 % de conversión de TCP en 1233xf donde la relación molar de HF con respecto a TCP es aproximadamente 20:1, la temperatura de reacción es aproximadamente 300 °C y la presión es aproximadamente 120 psig.

(2) Enfriar el efluente de reactor (1) anterior que contiene 1233xf, HCl, exceso de HF y cualquier TCP sin reaccionar más productos intermedios y alimentar esta corriente a una columna de extinción/recirculación para la separación de TCP sin reaccionar más productos intermedios y exceso de HF para la recirculación a (1) y; 1233xf, HCl y HF al reactor en fase líquida (3), como se ilustra en la figura (en el Esquema 1) como "R-2 Reactor de Etapa 2".

(3) Alimentar 1233xf, HCl y HF a un reactor en fase líquida que contiene catalizador (véanse las elecciones de catalizador enumeradas anteriormente) para la hidrofluoración de 1233xf a 244bb. En la realización preferida, la reacción se lleva a cabo en condiciones eficaces para proporcionar al menos el 96 % de conversión, preferentemente el 98 % de conversión de 1233xf en 244bb donde la relación molar de HF con respecto a TCP es aproximadamente 20:1, la temperatura de reacción es aproximadamente 85 °C y la presión es aproximadamente 100 psig.

(4) Una mezcla de 244bb, HCl, 1233xf sin reaccionar y HF sale del sistema de reactor líquido mediante un separador de catalizador que se usa de forma que la mayoría del HF sin reaccionar y el catalizador se sometan a reflujo de nuevo al reactor.

(5) El efluente del separador de catalizador puede pasarse a través de un lecho que contiene catalizador de SbCl_5 /carburo para la conversión adicional de 1233xf en 244bb con el fin de lograr un total del 98 % de conversión como se estableció en (3) anteriormente.

(6) El efluente del separador de catalizador (4) o el efluente del lecho de SbCl_5/C (5) se alimenta a una columna de HCl para separar esencialmente HCl puro en la cabeza de la mezcla de 244bb, 1233xf, HF y HCl.

(7) El producto de HCl esencialmente puro de (6) anterior puede recuperarse como tal o se pasa a través de gel de sílice para la eliminación de HF residual y se absorbe en agua.

5 (8) La mezcla de 244bb, 1233xf, HF de (6) anterior se alimenta a un sistema de recuperación de HF para separar una corriente rica en compuesto orgánico y una corriente rica en HF. Tales métodos incluyen separación de fases y absorción preferencial de HF en ácido sulfúrico.

(9) La corriente orgánica que contiene cantidad mínima de HF se alimenta o bien directamente a un reactor de deshidrocloración o bien se desacidifica adicionalmente antes de ser alimentado al reactor de deshidrocloración (10) a continuación.

10 (10) La corriente de 244bb se deshidroclora usando un reactor en fase vapor que contiene catalizador de deshidrocloración. En la realización preferida, la reacción se lleva a cabo en condiciones eficaces para proporcionar al menos el 20 % de conversión, preferentemente al menos el 50 % de conversión de 244bb en 1234yf donde la temperatura de reacción es aproximadamente 400 °C y la presión es aproximadamente 15 psig. Opcionalmente, esta corriente puede ser deshidroclorada en un reactor en fase líquida en presencia de una disolución de base acuosa tal como NaOH o KOH a temperaturas de aproximadamente 15 50 °C. Véase el Esquema 2 en la figura.

20 (11) Si se usa un reactor de deshidrocloración en fase vapor, el efluente de (10) anterior que contiene 1234yf, HCl y 244bb sin reaccionar se desacidifica en equipo de absorción (lavado con KOH o NaOH), se seca con tamices moleculares 3A u otro agente secante adecuado como se desvela en el presente documento, se comprime y se alimenta a un tren de destilación donde se recupera 1234yf y el 244bb sin reaccionar se recircula al reactor de deshidrocloración (10) anterior. Puede recircularse una porción de 244bb sin reaccionar al reactor en fase líquida (3) con el fin de purgar esta sección de 1233xf.

25 (12) Si se usa un reactor de deshidrocloración en fase líquida, el efluente de (10) anterior que contiene 1234yf, 244bb sin reaccionar y vapor de agua se seca con un agente secante adecuado, se comprime y se alimenta a un tren de destilación donde se recupera 1234yf y el 244bb sin reaccionar se recircula al reactor de deshidrocloración (10) anterior. Puede recircularse una porción de 244bb sin reaccionar al reactor en fase líquida (3) con el fin de purgar esta sección de 1233xf.

30 (13) El secado puede hacerse por cualquier método de secado adecuado, tal como, por ejemplo, con ácido sulfúrico o un desecante en partículas. El término desecante significa cualquier material que absorberá agua sin disolverse en o contaminar de otro modo el fluorocarburo que se seca. Tales desecantes incluyen alúmina, gel de sílice, tamices moleculares (por ejemplo, 3A), sulfato de calcio (CaSO₄) y CaCl₂, y similares

(14) En una realización, se utiliza una torre de relleno y se hace circular ácido sulfúrico fuerte sobre la columna a medida que una corriente gaseosa del material de alimentación de fluorocarburo se alimenta a la columna y la humedad en la corriente se elimina mediante reacción con el ácido sulfúrico.

35 (15) En otra realización, el desecante en partículas está cargado en un recipiente secante y el líquido o fluorocarburo gaseoso se pasa sobre el material de forma que la humedad en la corriente se elimina por el desecante.

EJEMPLO

40 El siguiente ejemplo no limitante es previsible y representa resultados obtenidos de la simulación de procesos convencional y los procedimientos de predicción de propiedades físicas con el fin de ilustrar la invención. En la tabla a continuación:

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

"Salida R-1" es el efluente resultante con el reactor operando bajo condiciones preferidas.

45 "Cabeza de extinción" y "Recirculación R-1", respectivamente, son las corrientes de cabeza y cola que salen de una torre de destilación cuyo fin primario es separar TCP y HF de los productos de reacción para recircular de nuevo al primer reactor de hidrofluoración.

Tabla 1: R-1

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

En la tabla a continuación:

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

"Salida R-2" es el efluente resultante con el reactor operando bajo condiciones preferidas.

- 5 "HCl recuperado" es la corriente de cabeza de una torre de destilación cuyo fin primario es separar HCl de una mezcla de reactantes y productos de reacción. "Recirculación R-2" es la corriente resultante de la sección de recuperación de HF del proceso. Es la corriente resultante de someter las colas de la torre de destilación anterior a recuperación de HF.

Tabla 2: R-2

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

10 En la tabla a continuación:

"Entrada R-3" es la corriente alimentada al reactor de deshidrocloración.

"Salida R-3" es el efluente resultante con el reactor operando bajo condiciones preferidas.

- 15 "1234yf Producto" es el producto recuperado de un tren de purificación. "Recirculación R-3" es una corriente resultante del tren de purificación. En este ejemplo, esta corriente se recircula a la reacción de deshidrocloración. Opcionalmente, una porción de ella (o toda ella) puede recircularse al segundo reactor de hidrofluoración para reducir el contenido de 1233xf.

Tabla 3: R-3

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

Como se usa en el presente documento, las formas en singular "un", "una", "el" y "la" incluyen el plural, a menos que el contexto dicte claramente de otro modo. Además, cuando una cantidad, concentración, u otro valor o parámetro, se da como cualquiera de un intervalo, intervalo preferido, o una lista de valores preferibles superiores y valores preferibles inferiores, esto debe entenderse como que desvela específicamente todos los intervalos formados a partir de cualquier par de cualquier límite de intervalo superior o valor preferido y cualquier límite de intervalo inferior o valor preferido, independientemente de si los intervalos se desvelan por separado. Donde un intervalo de valores numéricos se cita en el presente documento, a menos que se establezca de otro modo, el intervalo pretende incluir los puntos extremos del mismo, y todos los números enteros y fracciones dentro del intervalo. No se pretende que el alcance de la invención se limite a los valores específicos citados cuando se define un intervalo.

5

10

REIVINDICACIONES

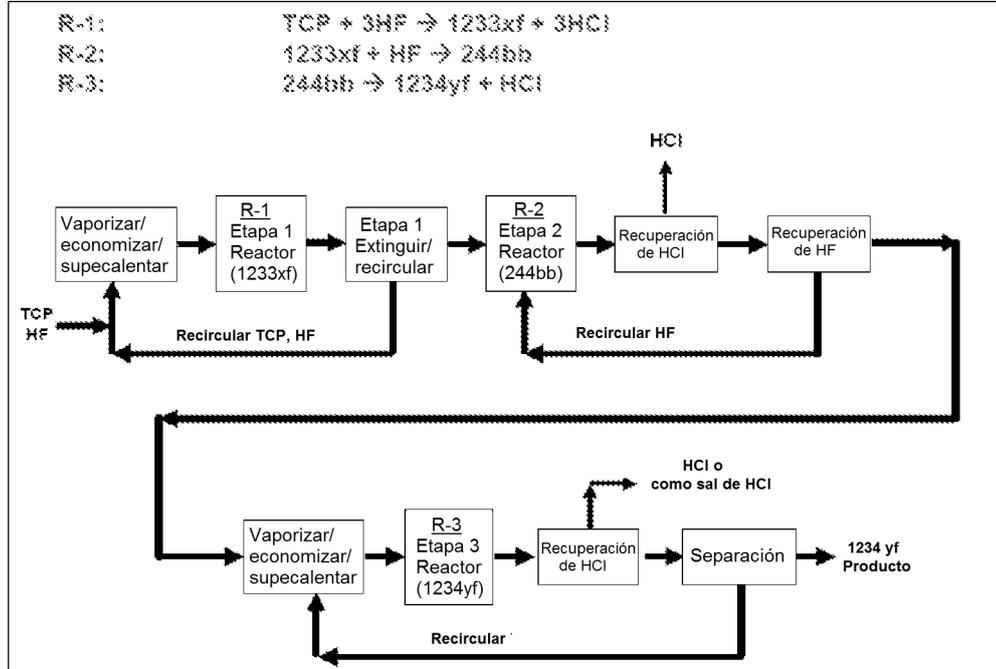
1. Un proceso para la fabricación de 1234yf a partir de 1,1,2,3-tetracloropropeno (TCP) en tres etapas integradas que incluyen:
 - (a) la hidrofluoración R-1 de TCP para formar 1233xf en la fase vapor;
 - 5 (b) la hidrofluoración R-2 de 1233xf para formar 244bb en cualquiera de la fase líquida o en la fase líquida seguido de la fase vapor; y
 - (c) la deshidrocloración R-3 de 244bb en cualquiera de la fase líquida o vapor para producir 1234yf;

en el que la hidrofluoración en fase vapor de TCP en la etapa (a) se lleva a cabo a una presión más baja que la hidrofluoración en fase líquida de 1233xf de la etapa (b); y

- 10 en el que el HCl generado durante las etapas (a), (b), y/o (c) se lava con agua para formar una disolución de ácido y los componentes orgánicos generados durante las etapas (a), (b), y/o (c) se lavan con una disolución cáustica y luego se secan antes del procesamiento adicional.
- 2. El proceso de la reivindicación 1, en el que las etapas de secado empleadas para los componentes orgánicos están seleccionadas del grupo que consiste en:
 - 15 (a) pasar la corriente a través de una torre de relleno de circulación con ácido sulfúrico;
 - (b) pasar la corriente a través de un lecho de relleno de alúmina;
 - (c) pasar la corriente a través de un lecho de relleno de a tamiz molecular;
 - (d) pasar la corriente a través de un lecho de relleno de gel de sílice;
 - (e) pasar la corriente a través de un lecho de relleno de sulfato de calcio y/o cloruro de calcio;
 - 20 (f) y combinaciones de las mismas.- 3. El proceso de la reivindicación 1, en el que TCP, HF y la recirculación se alimentan a un reactor en fase vapor que contiene catalizador seleccionado del grupo que consiste en Cr_2O_3 , Sb/C, FeCl_3 , $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3$, $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{C}$, $\text{CoCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CoCl}_2/\text{AlF}_3$.
- 4. El proceso de la reivindicación 1, en el que la hidrofluoración de TCP a 1233xf en la fase vapor se produce en un reactor seleccionado del grupo que consiste en; un único reactor, un reactor multietapa, o una serie de reactores; usando una combinación de corrientes de recirculación, HF fresco y TCP fresco.
- 5. El proceso de la reivindicación 1, en el que la hidrofluoración de 1233xf a 244bb en la fase líquida adicional incluye el tratamiento de cualquier efluente del reactor que contenga 1233xf, HCl, exceso de HF y cualquier TCP sin reaccionar más productos intermedios, alimentando esta corriente en una columna de extinción/recirculación para la separación de TCP sin reaccionar y exceso de HF para el uso de recirculación en la etapa (a) del proceso.
- 30 6. El proceso de la reivindicación 1, en el que 1233xf, HCl y HF se alimentan a un reactor en fase líquida que contiene catalizador seleccionado de SbCl_3 , SbCl_5 , SbF_5 , TiCl_4 , SnCl_4 para la hidrofluoración de 1233xf a 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloropropano (244bb).
- 7. El proceso de la reivindicación 6, en el que la hidrofluoración de 1233xf a 244bb en la fase líquida adicional incluye el tratamiento de cualquier efluente del reactor que contenga 1233xf y 244bb, alimentando esta corriente en una columna de extinción/recirculación para la separación de 1233xf para el uso de recirculación en la etapa (b) del proceso.
- 35 8. El proceso de la reivindicación 7, en el que una mezcla de 244bb, HCl, 1233xf sin reaccionar y HF sale del sistema de reactor líquido mediante un separador de catalizador que se usa de forma que la mayoría del HF sin reaccionar y el catalizador se sometan a reflujo de nuevo al reactor.
- 40 9. El proceso de la reivindicación 8, en el que el efluente del separador de catalizador puede pasarse a través de un lecho que contiene catalizador para la conversión adicional de 1233xf en 244bb.
- 10. El proceso de la reivindicación 9, en el que el catalizador es SbCl_5 soportado sobre carbono.

Diagrama de flujo de bloques para la producción de HFO-1234yf a partir de TCP

Esquema 1



Esquema 2

