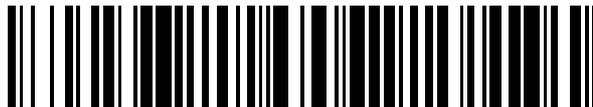


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 692 858**

51 Int. Cl.:

C07C 17/38 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

B01J 23/42 (2006.01)

B01J 21/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.11.2011 PCT/US2011/060519**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.05.2012 WO12067980**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.11.2011 E 11841964 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.07.2018 EP 2640682**

54 Título: **Proceso para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y un proceso para purificar 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano**

30 Prioridad:

16.11.2010 US 414074 P
25.10.2011 US 201113281063

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.12.2018

73 Titular/es:

HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)
115 Tabor Road
Morris Plains, NJ 07950, US

72 Inventor/es:

MERKEL, DANIEL C.;
POKROVSKI, KONSTANTIN A.;
TUNG, HSUEH S. y
WANG, HAIYOU

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 692 858 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y un proceso para purificar 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano

5 REFERENCIA CRUZADA A SOLICITUDES DE PATENTE RELACIONADAS**CAMPO DE LA INVENCION**

10 La presente invención se refiere a un procedimiento novedoso para preparar compuestos orgánicos fluorados, más particularmente a un procedimiento para preparar olefinas fluoradas, e incluso más particularmente a un procedimiento para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf).

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15 Se sabe ahora que las hidrofluoroolefinas (HFO), tales como los tetrafluoropropenos (incluido el 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf)), son eficaces como refrigerantes, extintores de fuego, medios de transferencia de calor, propulsores, agentes espumantes, agentes expansores, dieléctricos gaseosos, vehículos esterilizantes, medios de polimerización, fluidos para la eliminación de partículas, fluidos de transporte, agentes abrasivos de pulido, agentes de secado por desplazamiento y fluidos que operan en ciclos de potencia. A diferencia de los
20 clorofluorocarbonos (CFC) y los hidroclorofluorocarbonos (HCFC), ambos potencialmente perjudiciales para la capa de ozono terrestre, los HFO no contienen cloro y, por lo tanto, no son una amenaza para la capa de ozono. Se ha demostrado que el HFO-1234yf es un compuesto que contribuye poco al calentamiento global con una toxicidad reducida y, por lo tanto, puede cumplir los requerimientos cada vez más estrictos para refrigerantes en aire acondicionado móvil. En consecuencia, las composiciones que contienen HFO-1234yf se encuentran entre los
25 materiales que se están desarrollando para su uso en muchas de las aplicaciones mencionadas anteriormente.

Un precursor conocido que se utiliza para preparar HFO-1234yf es el 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb). De hecho, existen numerosas reacciones en fase gaseosa que son conocidas para la producción de HFO-1234yf mediante deshidrocloración de HCFC-244bb. La publicación de Estados Unidos N° U.S. 2007/0197842, por
30 ejemplo, enseña la síntesis de HFO-1234yf mediante la deshidrocloración en fase gaseosa de HCFC-244bb en presencia de un catalizador basado en carbono y/o en metal (por ejemplo, catalizadores basados en níquel o paladio). La publicación de Estados Unidos N° U.S. 2009/0043136 también enseña la preparación de HFO-1234yf mediante deshidrocloración de HCFC-244bb en fase gaseosa en presencia de un catalizador seleccionado del grupo que consiste en (i) uno o más haluros metálicos, (ii) uno o más óxidos metálicos halogenados, (iii) una o más
35 metales de valencia cero/aleaciones de metales o (iv) una combinación de dos o más de los anteriores. El documento EP 2 157 073 proporciona un procedimiento para separar halocarbonos basado en diferencias en los puntos de fusión entre los halocarbonos.

Aunque las reacciones anteriores divulgan procesos que tienen unos niveles de conversión relativamente elevados,
40 dichas reacciones no carecen de desventajas. Tal como se ilustra en el presente documento, los procesos conocidos para la producción de HCFC-244bb producen frecuentemente solo aproximadamente un 90 % de rendimiento. Por lo tanto, el resto de la corriente de producto incluye subproductos no deseados y materias primas. Se muestra sorprendentemente en el presente documento que estos subproductos y materias primas tienen un efecto perjudicial sobre la capacidad para producir HFO-1234yf de alta pureza cuando se utilizan en relación con
45 una o más de las aplicaciones mencionadas anteriormente. Como consecuencia, reducen los rendimientos del producto y aumentan los costes asociados.

Sobre la base de lo anterior, existe una constante necesidad de un proceso de preparación de HFO-1234yf de alta
50 pureza mejorado a partir de HCFC-244bb. La presente invención y las formas de realización presentadas en el presente documento abordan por lo menos esta necesidad.

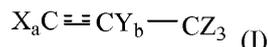
SUMARIO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere, en parte, al descubrimiento sorprendente de que, durante la deshidrocloración de
55 HCFC-244bb para formar 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf), incluso una pequeña cantidad de determinadas impurezas en la alimentación al reactor, en particular el material de alimentación HCFC-244bb, tiene un efecto negativo significativo sobre (a) la capacidad para purificar el producto HFO-1234yf final; (b) la estabilidad del catalizador de deshidrocloración y/o (c) la corriente de producto de reacción resultante. La presente invención proporciona procedimientos para mejorar la producción de HFO-1234yf de alta pureza purificando sustancialmente
60 la alimentación de HCFC-244bb antes de la deshidrohalogenación.

En un aspecto, la presente invención se refiere a un proceso para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y preferentemente 2,3,3,3-tetrafluoropropeno de alta pureza (a) proporcionando una corriente de alimentación de destilación inseparable de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano y por lo menos una impureza en una cantidad superior
65 a 500 partes por millón; (b) tratando la corriente de alimentación hasta que esté sustancialmente exenta de la, por lo menos una, impureza, en el que la etapa de tratamiento comprende someter la corriente de alimentación a por lo

menos una de entre una reacción de fotocloración o una reacción de hidrogenación y (c) deshidrohalogenando la corriente de alimentación que contiene 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno. En determinadas formas de realización, la corriente de alimentación tratada contiene menos del 5 % en peso total de impurezas, menos del 3 % en peso total de impurezas, menos del 1 % en peso total de impurezas o menos del 0,5 % en peso total de impurezas.

Las impurezas de la corriente de reactantes pueden incluir cualesquiera uno o más compuestos que inhiben la capacidad para producir 1234yf de alta pureza con rendimientos elevados, la estabilidad del catalizador de deshidrocloración o presentan de otra forma un efecto negativo sobre la corriente de producto resultante (que contiene impurezas tóxicas). En una forma de realización, dichas impurezas incluyen uno o más compuestos de fórmula I:



en la que el enlace entre el primer y el segundo átomo de carbono se denota de forma que sea un enlace sencillo, doble o triple; a es 1, 2 o 3, y b es 0, 1 o 2, y cada X, Y y Z individuales son independientemente Cl, I, Br, F o H, sujetos a la condición de que la fórmula I no incluye 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano ni 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.

En determinadas formas de realización de la fórmula I, las impurezas pueden incluir uno o más compuestos seleccionados del grupo de propanos halogenados, propenos halogenados o propinos halogenados. Dichas impurezas incluyen, pero sin limitación, uno de entre 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (HFC-245cb), 1,1,1,2-tetrafluoropropano (HFC-254eb), 1,1,1,3-tetrafluoropropano (HFC-254fb), 3,3,3-trifluoropropeno (HFO-1243zf), 2,3-dicloro-3,3-difluoropropeno (HCFO-1232xf), 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf), 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233zd), 1,2-dicloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1223xd), clorotetrafluoropropenos (isómeros de HCFO-1224), 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (HFO-1225ye (isómeros cis y trans)), 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze (isómeros cis y trans)) y 3,3,3-trifluoropropino o una combinación de los mismos.

Se obtienen una pureza del producto y una estabilidad del catalizador mejoradas cuando dichas impurezas están presentes en las cantidades siguientes: de 0 a aproximadamente 400 partes por millón (ppm) de 3,3,3-trifluoropropeno (HFO-1243zf), de 0 a aproximadamente 200 ppm de 2,3-dicloro-3,3-difluoropropeno (HCFO-1232xf), de 0 a aproximadamente 200 ppm de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf), de 0 a aproximadamente 200 ppm de 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233zd), de 0 a aproximadamente 200 ppm de 1,2-dicloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1223xd), de 0 a aproximadamente 200 ppm de clorotetrafluoropropenos (isómeros de HCFO-1224), de 0 a aproximadamente 200 ppm de 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (HFO-1225ye (isómeros cis y trans)), de 0 a aproximadamente 200 ppm de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze (isómeros cis y trans)), de 0 a aproximadamente 200 ppm de 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (HFC-245cb), de 0 a aproximadamente 200 ppm de 1,1,1,2-tetrafluoropropano (HFC-254eb), de 0 a aproximadamente 200 ppm de 1,1,1,3-tetrafluoropropano (HFC-254fb) y de 0 a aproximadamente 200 ppm de 3,3,3-trifluoropropino. Las cantidades anteriores, no obstante, no son limitantes de la presente invención.

Los procedimientos para asegurar que la corriente de alimentación que contiene 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano está sustancialmente exenta de impurezas incluyen, pero sin limitación, someter la corriente de alimentación a una de entre una reacción de fotocloración, una reacción de hidrogenación, una destilación o una extracción líquido-líquido, o una combinación de las mismas, siempre que la etapa de tratamiento comprenda someter la corriente de alimentación a por lo menos una de entre una reacción de fotocloración y una reacción de hidrogenación.

En consecuencia, y en determinadas formas de realización, la presente invención se refiere a un procedimiento para eliminar las impurezas de un material de alimentación bruto de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (a) sometiendo, opcionalmente, dicho material de alimentación bruto de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano a un proceso de fotocloración y (b) purificando la alimentación de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano para producir una alimentación de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano sustancialmente pura. El proceso de fotocloración puede incluir, pero sin limitación, hacer reaccionar impurezas con cloro (Cl₂) en presencia de radiación electromagnética, que puede incluir luz ultravioleta. Aunque pueden utilizarse una pluralidad de condiciones de reacción, en una forma de realización la reacción se realiza en una fase gaseosa o una fase líquida y a una temperatura de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 50 °C.

La etapa de purificación de dicho material de alimentación bruto puede incluir cualquier técnica de purificación o de separación conocida en la técnica para la extracción del 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano de las impurezas contenidas en el material de alimentación fotoclorado. En una forma de realización, el procedimiento de purificación incluye una destilación. Para este fin, el material de alimentación fotoclorado se destila utilizando una o más columnas de destilación o torres empaquetadas. Aunque la destilación puede realizarse a presión atmosférica, presión sobreatmosférica o al vacío, en determinadas formas de realización se realiza a una presión inferior a aproximadamente 300 psig. También puede realizarse a una temperatura de aproximadamente -10 °C a aproximadamente 90 °C. De nuevo, la presente invención no está limitada de esta forma y puede incluir otros procedimientos de purificación tales como extracción líquido-líquido, que pueden utilizarse individualmente o en combinación con otros procedimientos de extracción.

En otras formas de realización, la presente invención se refiere a un procedimiento para eliminar las impurezas de una alimentación de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (a) sometiendo dicha alimentación de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano a un proceso de hidrogenación y (b) purificando la alimentación de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano para producir una alimentación de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano sustancialmente pura. El proceso de hidrogenación incluye, pero sin limitación, hacer reaccionar impurezas con hidrógeno (H₂) en presencia de uno o más catalizadores. Dichos catalizadores pueden incluir uno de entre Pt, Pd y Ni, o una combinación de los mismos, bien no soportados o bien soportados en un soporte inerte. En el último contexto, los sustratos de soporte pueden incluir uno o más de los siguientes: carbono activado, alúmina, diferentes óxidos metálicos, zeolitas, aluminosilicatos y tamices moleculares. Aunque pueden utilizarse una pluralidad de condiciones de reacción, en una forma de realización la reacción de hidrogenación se realiza en fase gaseosa o en fase líquida y a una temperatura de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 400 °C.

En otras formas de realización, la presente invención se refiere a un proceso para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno de alta pureza (a) proporcionando una corriente de alimentación que comprende 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano y por lo menos una impureza; (b) sometiendo el material de alimentación bruto a cualquiera de un proceso de fotocloración y un proceso de hidrogenación, o a ambos, para formar una corriente de alimentación modificada; (c) purificando 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano a partir de la corriente de reacción de alimentación bruta o la corriente de alimentación modificada para producir un material de alimentación de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano sustancialmente puro y (d) deshidrohalogenando dicho material de alimentación de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano sustancialmente puro. En el presente documento se proporcionan procedimientos no limitantes asociados con cada una de las etapas anteriores.

Para el experto en la técnica serán muy evidentes formas de realización y ventajas adicionales de la presente invención basándose en la divulgación proporcionada en el presente documento.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La figura 1 ilustra la conversión de 244bb sobre catalizador de MgF₂ con una alimentación con el 89,7 % de 244bb/7,3 % de 1233xf/3,0 % de otros materiales (450 °C, 1 atm, 6 g de material orgánico/h)

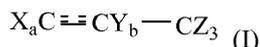
La figura 2 ilustra la estabilidad de catalizador de CsCl/MgF₂ al 10 % en peso.

La figura 3 ilustra la conversión de 244bb en función del tiempo en operación durante la deshidrocloración de 244bb en un reactor de 625 X 0,035" de ¾" de Inconel (480 °C, ~25 psig)

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Como se indica en el presente documento, la presente invención se refiere al descubrimiento sorprendente de que, durante la deshidrocloración de HCFC-244bb para formar 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf), incluso una pequeña cantidad de determinadas impurezas en la alimentación al reactor, en particular en el material de alimentación de HCFC-244bb, tiene un efecto negativo significativo sobre (a) la capacidad para purificar el producto HFO-1234yf final; (b) la estabilidad del catalizador de deshidrocloración y/o (c) la corriente de producto de reacción resultante. En consecuencia, la presente invención, al menos en parte, se refiere a procedimientos para mejorar la producción de HFO-1234yf de alta pureza purificando sustancialmente la alimentación de HCFC-244bb al reactor.

Tal como se utilizan en el presente documento, los términos "impureza", "impurezas" o la expresión "impurezas insaturadas" pueden incluir cualquier compuesto químico, en particular un compuesto basado en halocarbono, dentro de la corriente de HCFC-244bb, que interfiere con la estabilidad del catalizador de deshidrocloración o reduce de otra forma la tasa de conversión y/o la selectividad de HCFC-244bb para dar HFO-1234yf. En formas de realización particulares, dichas impurezas pueden representarse mediante la fórmula I siguiente:



en la que el enlace entre el primer y el segundo átomo de carbono se denota de forma que sea un enlace sencillo, doble o triple; a es 1, 2 o 3, y b es 0, 1 o 2, en función del número de átomos necesarios para satisfacer los requerimientos de valencia de cada átomo de carbono respectivo, y en la que cada X, Y y Z individual es independientemente Cl, I, Br, F o H. La fórmula anterior, no obstante, está sujeta a la condición de que no incluye ni HCFC-244bb ni HFO-1234yf.

En otra forma de realización, las impurezas de la presente invención y de la fórmula I incluyen, pero sin limitación, propanos halogenados, propenos halogenados o propinos halogenados y combinaciones de los mismos. Las impurezas de propano halogenado ejemplificadas incluyen, pero sin limitación, 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (HFC-245cb), 1,1,1,2-tetrafluoropropano (HFC-254eb), 1,1,1,3-tetrafluoropropano (HFC-254fb) y combinaciones de los mismos. Los propenos halogenados ejemplificados incluyen, pero sin limitación, 3,3,3-trifluoropropeno (HFO-1243zf), 2,3-dicloro-3,3-difluoropropeno (HCFO-1232xf), 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf), 1-cloro-3,3,3-

trifluoropropeno (HCFO-1233zd), 1,2-dicloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1223xd), clorotetrafluoropropenos (isómeros de HCFO-1224), 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (HFO-1225ye (isómeros cis y trans)), 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze (isómeros cis y trans)) y combinaciones de los mismos. Un propino halogenado ejemplificado incluye, pero sin limitación, 3,3,3-trifluoropropino.

Tal como se proporciona en el presente documento, un aspecto de la presente invención es la eliminación de dichas impurezas para formar una corriente de reacción de HCFC-244bb sustancialmente pura o HCFC-244bb que esté sustancialmente exento de impurezas. Tal como se utilizan en el presente documento, las expresiones "sustancialmente puro" o "sustancialmente exento" se refieren a la corriente de reactante de HCFC-244bb a la que se ha eliminado una cantidad de una o más impurezas para mejorar su capacidad para producir HFO-1234yf de alta pureza, mejorar rendimientos y reducir costes asociados. En un aspecto, las impurezas están "sustancialmente exentas" con respecto a la medida en que impiden de forma medible la conversión de 244bb a 1234yf. En una forma de realización, la corriente de HCFC-244bb final no contiene más de aproximadamente el 5 % en peso total de las impurezas. En otras formas de realización, se refiere a la corriente de reactante de HCFC-244bb que no tiene más del 3 % en peso total de las impurezas. En aún otras formas de realización más, se refiere a la corriente de reactante de HCFC-244bb que no tiene más del 1 % en peso total de las impurezas. En aún otras formas de realización más, se refiere a la corriente de reactante de HCFC-244bb que no tiene más del 0,5 % en peso total de las impurezas.

En aún otras formas de realización más, la pureza del producto 1234yf final y la estabilidad del catalizador se obtienen cuando dichas impurezas se reducen en la corriente de alimentación de reactante final a las cantidades siguientes: de 0 a aproximadamente 400 partes por millón (ppm) de 3,3,3-trifluoropropeno (HFO-1243zf), de 0 a aproximadamente 200 ppm de 2,3-dicloro-3,3-difluoropropeno (HCFO-1232xf), de 0 a aproximadamente 200 ppm de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf), de 0 a aproximadamente 200 ppm de 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233zd), de 0 a aproximadamente 200 ppm de 1,2-dicloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1223xd), de 0 a aproximadamente 200 ppm de clorotetrafluoropropenos (isómeros de HCFO-1224), de 0 a aproximadamente 200 ppm de 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (HFO-1225ye (isómeros cis y trans)), de 0 a aproximadamente 200 ppm de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze (isómeros cis y trans)), de 0 a aproximadamente 200 ppm de 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (HFC-245cb), de 0 a aproximadamente 200 ppm de 1,1,1,2-tetrafluoropropano (HFC-254eb), de 0 a aproximadamente 200 ppm de 1,1,1,3-tetrafluoropropano (HFC-254fb) y de 0 a aproximadamente 200 ppm de 3,3,3-trifluoropropino.

Los procedimientos para eliminar las impurezas de la alimentación de reactante de HCFC-244bb pueden incluir uno o una combinación de procedimientos que son conocidos en la técnica. En una forma de realización, los procedimientos incluyen las etapas siguientes: (a) proporcionar un material de alimentación bruto que comprende HCFC-244bb y una o más impurezas; (b) someter dicho material de alimentación bruto a un proceso de fotocloración o un proceso de hidrogenación para producir un material de alimentación modificado que comprende una cantidad reducida de por lo menos una de dichas impurezas en comparación con dicho material de alimentación bruto, preferentemente una cantidad reducida de las impurezas de halocarbono insaturado en comparación con dicho material de alimentación bruto; (c) purificar dicho material de alimentación bruto o dicho material de alimentación modificado para producir un material de alimentación sustancialmente puro mediante una técnica de extracción o de separación, comprendiendo dicho material de alimentación de alta pureza relativamente pocas impurezas en comparación con dicho material de alimentación bruto o dicho material de alimentación modificado; (d) someter dicho material de alimentación sustancialmente puro a condiciones eficaces para deshidroclorar por lo menos una porción de dicho HCFC-244bb para producir un producto de reacción que comprende relativamente más HFO-1234yf, en comparación con un producto de reacción que se obtiene utilizando una alimentación que no está sustancialmente exenta de impurezas. A este fin, la alimentación de reactante sustancialmente puro es eficaz para producir un producto final que comprende una mayor parte de HFO-1234yf y una menor parte de impurezas, en caso de que haya alguna.

La etapa inicial de producción de HCFC-244bb puede realizarse utilizando uno o más procedimientos conocidos en la técnica. Uno de dichos procedimientos no limitantes es la hidrofluoración de HCFO-1233xf, tal como se divulga en la solicitud de Estados Unidos con el número de serie 12/338.466. Para este fin, se emplean catalizadores para potenciar la conversión en un único paso de HCFO-1233xf a HCFC-244bb mediante la adición de HF al doble enlace de HCFO-1233xf. Los catalizadores para realizar esta etapa pueden incluir, pero sin limitación, SbCl_3 , SbCl_5 , SbF_5 , TiCl_4 , SnCl_4 , Cr_2O_3 y Cr_2O_3 fluorado. El proceso de hidrofluoración puede llevarse a cabo en fase vapor o en fase líquida.

En la hidrofluoración en fase vapor, se alimenta en continuo HF (fluoruro de hidrógeno gaseoso) a través del lecho de catalizador. Después de un periodo de tiempo corto con solo la corriente de alimentación de HF, se alimenta HCFO-1233xf en continuo a través del lecho de catalizador con una relación de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:30 y preferentemente de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 1:15 (relación molar HCFO-1233xf/HF). La reacción entre HF y HCFO-1233xf se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 400 °C (preferentemente de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 300 °C) y a una presión de aproximadamente 30 kPa (aproximadamente 5 psia) a aproximadamente 1380 kPa (aproximadamente 200 psia) (libras por pulgada cuadrada absolutas) (preferentemente de aproximadamente 210 kPa

(aproximadamente 30 psia) a aproximadamente 1210 kPa (aproximadamente 175 psia)). El catalizador puede estar soportado sobre un sustrato, tal como sobre carbono activado, o puede estar no soportado o de forma autónoma. Además del carbono activado, los soportes de catalizador útiles incluyen: alúmina, alúmina fluorada, fluoruro de aluminio, óxidos de metales alcalinotérreos, metales alcalinotérreos fluorados, óxido de cinc, fluoruro de cinc, óxido de estaño y fluoruro de estaño. El catalizador puede (o no) haber sido activado con fluoruro de hidrógeno anhidro HF (fluoruro de hidrógeno gaseoso) antes de su uso en función del estado del catalizador.

En la hidrofluoración en fase líquida, el catalizador se carga en forma líquida a un reactor y opcionalmente se activa con HF. El catalizador activo se calienta después a la temperatura de reacción deseada de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 200 °C (preferentemente de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 120 °C) y la presión se mantiene entre aproximadamente 100 kPa (aproximadamente 15 psia) y aproximadamente 1380 kPa (aproximadamente 200 psia) (preferentemente de aproximadamente 300 kPa (aproximadamente 50 psia) a aproximadamente 1210 kPa (aproximadamente 175 psia)). Después de un periodo de tiempo corto con solo la alimentación de HF, se alimenta una corriente de alimentación de HCFO-1233xf en continuo a través del catalizador a una relación de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:30 y preferentemente de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 1:15 (relación molar HCFO-1233xf/HF). Si es necesario, el catalizador puede mantenerse activado mediante la adición en continuo o en lotes de Cl₂ o un agente oxidante similar.

La reacción de hidrofluoración se lleva a cabo preferentemente para obtener la conversión de aproximadamente el 70 % o, preferentemente, aproximadamente el 90 % o más. La conversión se calcula mediante el número de moles de reactante (HCFO-1233xf) consumidos dividido por el número de moles de reactante (HCFO-1233xf) alimentados al reactor multiplicado por 100. La selectividad para el HCFC-244bb obtenido es preferentemente de aproximadamente el 60 % o superior y de la forma más preferida de aproximadamente el 80 % o superior. La selectividad se calcula mediante el número de moles de producto (HCFC-244bb) formado dividido por el número de moles de reactante consumido.

La hidrofluoración puede llevarse a cabo en un recipiente de reacción resistente a la corrosión. Los ejemplos de materiales resistentes a la corrosión son Hastelloy, níquel, Incoloy, Inconel, Monel y revestimientos de fluoropolímero. El recipiente puede tener un lecho de catalizador fijo, o contener catalizador líquido. Si se desea, pueden emplearse gases inertes tales como nitrógeno o argón en el reactor durante la operación.

No obstante, las etapas de hidrofluoración anteriores no son necesariamente limitantes de la presente invención y pueden incluir también metodologías derivadas o alternativas que son conocidas de otra forma en la técnica.

Una vez se ha producido HCFC-244bb, pero antes de alimentarlo al reactor de deshidrohalogenación, se procesa para lograr la reducción de impurezas de reacción utilizando uno de los procedimientos proporcionados en el presente documento o una combinación de los mismos. En determinadas formas de realización, y antes de introducir el HCFC-244bb en el reactor de deshidrocloración, las impurezas insaturadas de la alimentación de reactante de HCFC-244bb se convierten en primer lugar, mediante una reacción de fotocloración, en los hidrocarburos halogenados saturados correspondientes que tienen un contenido de cloro aumentado. Más específicamente, en la reacción de fotocloración el cloro (Cl₂) reacciona con las impurezas insaturadas en presencia de una fuente electromagnética, tal como una fuente de luz ultravioleta.

En una forma de realización del proceso de fotocloración, la radiación electromagnética, por ejemplo luz UV, de una fuente adecuada se dirige a través de la pared del reactor para que interactúe con las impurezas contenidas en el mismo. La fuente de luz puede ser una cualquiera de una serie de lámparas de arco o filamento conocidas en la técnica. Puede utilizarse vidrio de cuarzo o de borosilicato tal como vidrio Pyrex como material transparente para construir la porción de la pared del reactor a través de la que pasa la luz y penetra en el reactor. La fotocloración puede llevarse a cabo en continuo en fase gaseosa, en la que los materiales de partida se vaporizan y se ponen en contacto con vapor de cloro en la zona de reacción. Aunque se cree que son adecuadas un amplio intervalo de condiciones de reacción de cloración, en determinadas formas de realización preferidas la temperatura de reacción es de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 50 °C. Como alternativa o adicionalmente, la cloración puede llevarse a cabo en fase líquida alimentando cloro a un reactor que contiene materiales de partida, prefiriéndose en general controlar la temperatura de reacción por debajo de los puntos de ebullición de los materiales de partida y los productos.

En formas de realización alternativas o adicionales, las impurezas insaturadas se convierten, antes de su entrada en el reactor de deshidrocloración de HCFC-244bb, en los hidrocarburos halogenados saturados correspondientes que tienen un contenido de hidrógeno aumentado, preferentemente mediante hidrogenación en la que se hace reaccionar hidrógeno (H₂) con las impurezas insaturadas en presencia de un catalizador. En una forma de realización del proceso de hidrogenación, se utiliza un catalizador adecuado para facilitar la reacción de hidrogenación. Los ejemplos no limitantes de catalizadores de hidrogenación son Pt, Pd, Ni o mezclas de los mismos no soportados o soportados sobre un soporte inerte. El soporte del catalizador puede incluir, pero sin limitación, carbono activado, alúmina, diferentes óxidos metálicos, zeolitas, aluminosilicatos o tamices moleculares.

El reactor de hidrogenación puede estar fabricado de cualquier material de construcción conocido en la técnica tal como acero, acero inoxidable o aleaciones metálicas, etc. Se prefiere que el reactor esté equipado con control de la temperatura y de la presión. La reacción de hidrogenación puede llevarse a cabo en continuo en fase gaseosa, en la que los materiales de partida se vaporizan y se ponen en contacto con gas hidrógeno en la zona de reacción.

5 Aunque se cree que son adecuadas un amplio intervalo de condiciones de reacción de hidrogenación, en determinadas formas de realización preferidas la temperatura de reacción es de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 400 °C. Como alternativa o adicionalmente, la hidrogenación puede llevarse a cabo en fase líquida alimentando hidrógeno a un reactor que contiene materiales de partida, prefiriéndose en general controlar la temperatura de reacción por debajo de los puntos de ebullición de los materiales de partida y los productos.

10 La corriente de alimentación, tanto si se ha sometido a fotocloración y/o a hidrogenación o no, se trata después con una o una combinación de técnicas de separación de compuestos, tales como, pero sin limitación, destilación y extracción. Aunque se contempla que pueda utilizarse un amplio intervalo de condiciones de separación según la presente invención, en determinadas formas de realización los materiales brutos de HCFC-244bb se destilan haciéndolos pasar a través de una o de múltiples columnas de destilación y/o torres empaquetadas estándar, o similares, que pueden proporcionarse a presión atmosférica, presión sobreatmosférica o al vacío. Preferentemente, aunque no exclusivamente, la presión es inferior a aproximadamente 300 psig, de forma más preferida inferior a aproximadamente 150 psig y de la forma más preferida inferior a 100 psig.

20 El HCFC-244bb puede recuperarse como destilado operando la columna de destilación a de aproximadamente -10 °C a aproximadamente 90 °C, preferentemente de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 80 °C. Aunque sin limitarse a las mismas, pueden preferirse múltiples columnas de destilación debido a la presencia de un azeótropo o una composición similar al azeótropo de HCFO-1233xf y HCFC-244bb que se sabe que existe.

25 En formas de realización alternativas o adicionales, la corriente de HCFC-244bb puede purificarse utilizando técnicas de extracción que son conocidas en la técnica. Una de dichas técnicas de extracción es una extracción líquido-líquido, en la que HCFC-244bb se extrae basándose en su solubilidad conocida en uno o más disolventes.

30 Utilizando una de las técnicas de extracción o separación anteriores o una combinación de las mismas, la alimentación de reactante de HCFC-244bb es sustancialmente pura o está sustancialmente exenta de impurezas, tal como se definen en el presente documento. En determinadas formas de realización no limitantes, la corriente resultante tiene una pureza de por lo menos el 99,5 % de HCFC-244bb con menos de 5000 ppm de las impurezas, y la alimentación del reactante está lista para transferirla al reactor de deshidrohalogenación.

35 La etapa de deshidrocloración puede llevarse a cabo utilizando uno o más de las técnicas de procesamiento conocidas para la conversión de HCFC-244bb en HFO-1234yf. Para este fin, la conversión catalítica de HCFC-244bb se realiza en cualesquiera condiciones eficaces para la deshidrocloración de HCFC-244bb para producir HFO-1234yf. Preferentemente, aunque no exclusivamente, la deshidrocloración de HCFC-244bb se realiza en fase vapor, tal como en un reactor de lecho fijo en fase vapor. La reacción de deshidrohalogenación puede realizarse en cualquier recipiente de reacción o reactor adecuado, pero se prefiere, aunque no exclusivamente, realizarla en un reactor construido a partir de materiales que sean resistentes a los efectos corrosivos del cloruro de hidrógeno (en la medida en que dicho material se forme en las condiciones de deshidrohalogenación). Los materiales ejemplificados para dicho reactor incluyen, pero sin limitación, níquel y sus aleaciones, incluidas Hastelloy, Inconel, Incoloy y Monel o recipientes revestidos con fluoropolímeros, y pueden emplearse tubos individuales o múltiples empaquetados con un catalizador de deshidrohalogenación.

40 Los catalizadores para la reacción de deshidrohalogenación pueden incluir haluros metálicos, óxidos de metales halogenados, metal neutro (o en estado de oxidación cero) o aleación metálica, o carbono activado sin soporte o en forma soportada. Cuando se utilizan catalizadores de haluros metálicos u óxidos metálicos, preferentemente haluros de metales mono-, di- y trivalentes, óxido y sus mezclas/combinaciones, y de forma más preferida haluros de metales mono- y divalentes y sus mezclas/combinaciones. Los metales componentes incluyen, pero sin limitación, Cr³⁺, Fe³⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Pd²⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺ y Cs⁺. Los halógenos componentes incluyen, pero sin limitación, F⁻, Cl⁻, Br⁻ y I⁻. Los ejemplos de haluros de metales mono- o divalentes incluyen, pero sin limitación, LiF, NaF, KF, CsF, MgF₂, CaF₂, LiCl, NaCl, KCl y CsCl. Los tratamientos de halogenación pueden incluir cualquiera de los conocidos en la técnica anterior, en particular aquellos que emplean HF, F₂, HCl, Cl₂, HBr, Br₂, HI e I₂ como fuente de halogenación.

45 Cuando se usan metales neutros, es decir, de valencia cero, aleaciones metálicas y sus mezclas. Los metales útiles incluyen, pero sin limitación, Pd, Pt, Rh, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Cr, Mn y combinaciones de los anteriores en forma de aleaciones o mezclas. El catalizador puede estar soportado o no soportado. Los ejemplos útiles de aleaciones metálicas incluyen, pero sin limitación, SS 316, Monel 400, Inconel 825, Inconel 600 e Inconel 625.

50 El HCFC-244bb se introduce en el reactor o bien en forma pura, en forma parcialmente purificada o como parte del efluente del reactor de la etapa anterior. El HCFC-244bb puede alimentarse opcionalmente con un diluyente gaseoso inerte tal como nitrógeno, argón o similares. En una forma de realización preferida, aunque no exclusiva, de

la invención, el HCFC-244bb se prevaporiza o se precalienta antes de entrar en el reactor. Como alternativa, el HCFC-244bb se vaporiza dentro del reactor.

Las temperaturas de reacción útiles pueden variar de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 700 °C. Las temperaturas preferidas pueden variar de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 600 °C y las temperaturas más preferidas pueden variar de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 550 °C. La reacción puede realizarse a presión atmosférica, presión sobreatmosférica o al vacío. La presión de vacío puede ser de aproximadamente 0,7 kPa (aproximadamente 5 torr (0,0966 psia)) a aproximadamente 100 kPa (aproximadamente 760 torr (14,69 psia)). El tiempo de contacto del HCFC-244bb con el catalizador puede variar de aproximadamente 0,5 segundos a aproximadamente 120 segundos, no obstante, pueden utilizarse tiempos más largos o más cortos.

En dichas formas de realización de la deshidrocloración, la conversión del HCFC-244bb es por lo menos de aproximadamente el 10 %, de forma más preferida de por lo menos aproximadamente el 20 % y de forma incluso más preferida de por lo menos aproximadamente el 30 %. Preferentemente, en dichas formas de realización, la selectividad del HFO-1234yf es por lo menos de aproximadamente el 70 %, de forma más preferida de por lo menos aproximadamente el 85 % y de forma más preferida de por lo menos aproximadamente el 95 %.

En determinadas formas de realización, el flujo del proceso se realiza en dirección hacia abajo o hacia arriba a través del lecho del catalizador. Puede ser también ventajoso regenerar periódicamente el catalizador después de un uso prolongado mientras está dispuesto en el reactor. La regeneración del catalizador puede realizarse mediante cualquier medio conocido en la técnica tal como el uso de un agente oxidante tal como O₂ o cloro. Por ejemplo, haciendo pasar aire o aire diluido con nitrógeno sobre el catalizador a temperaturas de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 400 °C, preferentemente de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 375 °C, durante aproximadamente 0,5 horas a aproximadamente 3 días dependiendo del tamaño del reactor.

En general, el efluente procedente de la etapa de reacción de deshidrohalogenación, incluidos cualesquiera efluentes intermedios que pueden estar presentes en disposiciones de reactores de múltiples etapas, puede procesarse para lograr los grados deseados de separación y/o someterse a otro procesamiento. Por ejemplo, en formas de realización en las que el efluente del reactor comprende HFO-1234yf, el efluente incluirá generalmente también HCl y HCFC-244bb sin reaccionar. Alguna porción o sustancialmente la totalidad de estos componentes del producto de reacción pueden recuperarse de la mezcla de reacción mediante cualquier procedimiento de separación o de purificación conocido en la técnica tal como neutralización y destilación. Se espera que el HCFC-244bb sin reaccionar pueda reciclarse, completamente o parcialmente, para mejorar el rendimiento general del CF₃CF=CH₂ (HFO-1234yf) deseado. Opcionalmente, pero preferentemente, el cloruro de hidrógeno se recupera después del resultado de la reacción de deshidrocloración. La recuperación de cloruro de hidrógeno se realiza mediante destilación convencional en la que se retira del destilado.

Como alternativa, el HCl puede recuperarse o retirarse utilizando agua o depuradores cáusticos. Cuando se utiliza un extractor de agua el HCl se retira como solución acuosa. Cuando se utiliza un producto cáustico, el HCl se retira del sistema como sal de cloruro en solución acuosa.

Los siguientes son ejemplos de la invención y no deben considerarse limitantes.

EJEMPLOS

Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra la reacción de fluoración en fase líquida en continuo de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf) + HF → 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb). El catalizador de fluoración para el experimento fue SbCl₅.

Aproximadamente 5618 gramos de SbCl₅ estaban contenidos en un reactor de fase líquida revestido con Teflon™ equipado con una columna empaquetada de 5 cm (2 pulgadas) de ID (diámetro interno) y un condensador. El reactor tenía 6,99 cm (2,75 pulgadas) de ID x 91 cm (36 pulgadas) de L (longitud). Inicialmente se añadió al reactor una relación molar superior a 5:1 de HF para fluorar el catalizador. Después se añadió una relación molar superior a 3:1 de Cl₂ al reactor para asegurar que el catalizador se llevara de nuevo a un estado pentavalente. El reactor se calentó a aproximadamente 85 °C-87 °C. Se inició en primer lugar la alimentación de HF. Cuando se hubieron añadido 680 g (1,5 lb) de HF adicionales se inició la alimentación de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno. La pureza del material de alimentación 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno era de aproximadamente el 97,3 % de área por CG (cromatografía de gases). El experimento se desarrolló en continuo durante aproximadamente 162 horas. Para este desarrollo se alimentó cloro en lotes aproximadamente cada 4 horas a lo largo del desarrollo para mantener el catalizador activo.

La conversión fue ligeramente superior a 98 %, y se mantuvo de esta forma a lo largo del resto del desarrollo. Las velocidades de alimentación promedio de HF y HCFO-1233xf fueron de 410 g/h (0,91 lb/h) y de 400 g/h (0,88 lb/h) respectivamente. Las adiciones de cloro ascendieron a aproximadamente el 3,0 % en peso de la tasa de

alimentación promedio de producto orgánico. Se recogieron aproximadamente 55,8 kg (123 libras) de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano bruto exento de ácido.

5 El intervalo de temperatura del reactor para los experimentos fue de 78 °C-86 °C y el intervalo de presión fue de 500 kPa (70 psig)-724 kPa (105 psig). La reacción se supervisó tomando muestras de la corriente de efluente de reactor periódicamente. Las muestras se analizaron mediante cromatografía de gases. La conversión promedio de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf) fue de aproximadamente el 98 % y la selectividad de producto promedio la siguiente: HCFC-244bb = 90 %, HCFO-1223xd = 1 % y HFC-245cb = 8 %.

10 **Ejemplo 2**

Este ejemplo ilustra la dificultad de obtener 244bb de alta pureza utilizando una columna de destilación en lotes convencional.

15 El HCFC-244bb bruto producido en una reacción desarrollada de forma similar a la descrita en el ejemplo 1 se alimentó en continuo a una depuradora cáustica para eliminar el HF sin reaccionar y subproductos de HCl (formados durante la formación de impurezas). Después, la corriente de producto se hizo pasar a través de una columna rellena con desecante para eliminar la humedad residual y se recogió. Se cargaron 50 kg (100 lb) de este material a una columna de destilación que consistía en un recalentador de 10 galones, columna de 5 cm (2 pulgadas) de ID por 3 m (10 pies) empaquetada con 0,64 cm (¼") de empaquetamiento Propak y un intercambiador de calor de carcasa y tubo para un condensador. La columna tenía aproximadamente 30 platos teóricos. La columna de destilación estaba equipada con transmisores de temperatura, presión y presión diferencial. La destilación se desarrolló a 190 kPa (27 psig) de presión y D/P en el intervalo de 33-38 cm (13-15 pulgadas) de H₂O. La composición del material cargado en la columna de destilación era del 3,85 % en área por CG de HFC-245cb, 91,2 % en área por CG de HCFC-244bb, 2,46 % en área por CG de HCFO-1233xf, 1,1 % en área por CG de HCFO-1223xd y 1,4 % en área por CG que incluía HCFO-1232xf, HFO-1243zf, isómeros de clorotetracloropropeno, HCFO-1223zd, HFO-1234ze, HFO-1225ye, HFC-254eb, HFC-254fb y 3,3,3-trifluoropropino, entre otros materiales. Solo se recuperaron 18 kg (40 lb) del 99,25 % en área por CG de HCFC-244bb de la destilación. Las impurezas incluían 1233xf, clorotetrafluoropropenos, 1233zd, 1223xd y 1243zf. Adicionalmente, se recuperaron 21 kPa (46 lb) de una mezcla del 94 % en área por CG de HCFC-244bb y el 5 % en área por CG de HCFO-1233xf, y contenía las mismas impurezas que anteriormente con la adición de 245cb y 3,3,3-trifluoropropino.

Ejemplo 3

35 El 99,25 % en área por CG de HCFC-244bb recuperado en el ejemplo 2 se utilizó como alimentación a un reactor que contenía un catalizador de deshidrocloración. La reacción fue muy selectiva con respecto a HFO-1234yf y se produjo un producto de HFO-1234yf bruto que contenía < 1,0 % del área por CG de impurezas diferentes a HCFC-244bb sin convertir. Utilizando HCFC-244bb relativamente puro como alimentación a la reacción de deshidrocloración también se mejoró la estabilidad del catalizador de deshidrocloración. La estabilidad del catalizador fue constante durante más de 1000 horas de tiempo de desarrollo en continuo en comparación con < 500 horas utilizando alimentación de 244bb impurificada.

Ejemplo 4

45 Una corriente de HCFC-244bb bruta compuesta por el 3,85 % en área por CG de HFC-245cb, el 91,2 % en área por CG de HCFC-244bb, el 2,46 % en área por CG de HCFO-1233xf, el 1,1 % en área por CG de HCFO-1223xd y el 1,4 % en área por CG de otros materiales, incluidos HCFO-1232xf, HFO-1243zf, isómeros de clorotetracloropropeno, HCFO-1223zd, HFO-1234ze, HFO-1225ye, HFC-254eb, HFC-254fb y 3,3,3-trifluoropropino entre otros materiales, se carga en un reactor de fotocloración con camisa en el que está presente y se conecta una fuente de luz ultravioleta de 450 vatios. Una corriente de Cl₂ se rocía en el reactor de fotocloración en el que se añade a los dobles enlaces de impurezas insaturadas, especialmente 3,3,3-trifluoropropino, HCFO-1233xf, HFO-1243zf y HCFO-1223xd produciendo productos de alto punto de ebullición que se separan fácilmente mediante destilación convencional. Se añade Cl₂ en un exceso del 20 % con respecto a la cantidad estequiométrica necesaria para convertir todos los compuestos insaturados en el material bruto. El reactor se opera a presión casi atmosférica (0-70 kPa de presión manométrica (0-10 psig)) y el contenido se enfría utilizando salmuera refrigerada en circulación a través de la camisa del reactor. El tiempo de reacción es de aproximadamente 2 a aproximadamente 4 horas. La toma de muestras regular y el subsiguiente análisis por CG de los contenidos del reactor confirman cuando se ha completado la reacción de cloración. Se añade al tanque de mezclado una solución ligeramente cáustica que contenía la cantidad de bisulfito requerida para neutralizar el cloro sin reaccionar en el reactor. La cantidad de bisulfito utilizada en la solución es de aproximadamente el 0,015 por ciento en peso y la cantidad de hidróxido de sodio utilizada en la solución es de aproximadamente el 0,2 %. La corriente de la mezcla de reacción abandona el reactor de fotocloración y se añade a la parte superior de la solución de bisulfito ligeramente cáustica en el tanque de mezclado. Los contenidos del tanque de mezclado se mezclan bien por medio de un agitador y cualquier exceso de Cl₂ o ácido clorhídrico (subproducto de la adición de Cl₂ a compuestos saturados) se neutraliza mediante el bisulfito y el producto cáustico, respectivamente.

Después del mezclado, el agitador se desconecta y los contenidos del tanque de mezclado se dejan separar en fases en una fase acuosa superior y una fase de HCFC-244bb bruto inferior. La fase de HCFC-244bb bruto se retira después desde el fondo del tanque de mezclado. Después de retirar la fase de HCFC-244bb bruto, la fase acuosa se retira para el tratamiento. Después, la corriente de HCFC-244bb bruta exenta de ácido y Cl_2 penetra en una columna de secado en la que se elimina el agua residual o disuelta con un desecante.

El HCFC-244bb bruto secado que abandona la columna de secado penetra en una columna de destilación convencional para la separación de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano de las impurezas. Las impurezas de bajo punto de ebullición tales como HFC-245cb se eliminan en primer lugar, seguidas de un porcentaje en peso superior al 99,8 de corriente de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano que contiene menos de 500 ppm de hidrocarburos halogenados insaturados.

Ejemplo 5

Este ejemplo ilustra la reacción de hidrogenación en fase vapor en continuo de HCFC-244bb bruto para convertir impurezas insaturadas en halocarburos saturados que se separan fácilmente del HCFC-244bb mediante cualquier medio conocido en la técnica tal como destilación. La hidrogenación se realiza utilizando un reactor de Monel (ID: 1 cm (0,5 pulgadas), longitud: 81 cm (32 pulgadas)) equipado con un vaporizador y un precalentador (ID: 3 cm (1 pulgada), longitud: 81 cm (32 pulgadas)) que está relleno con una malla de níquel para potenciar la transferencia de calor. El reactor se rellena con 50 mililitros de catalizador de hidrogenación de $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ al 1 % en peso. La malla de níquel se dispone en la parte superior y en el fondo del reactor para soportar el catalizador. Se inserta un termopar multipunto en el centro del reactor. Una corriente de HCFC-244bb bruta compuesta por el 3,85 % en área por CG de HFC-245cb, el 91,2 % en área por CG de HCFC-244bb, el 2,46 % en área por CG de HCFO-1233xf, el 1,1 % en área por CG de HCFO-1223xd y el 1,4 % en área por CG de otros materiales, incluidos HCFO-1232xf, HFO-1243zf, isómeros de clorotetracloropropeno, HCFO-1223zd, HFO-1234ze, HFO-1225ye, HFC-254eb, HFC-254fb y 3,3,3-trifluoropropino entre otros materiales, se vaporiza y se alimenta a una velocidad de 500 g/h (1 lb/h). Se alimenta conjuntamente hidrógeno a una velocidad que da como resultado un exceso del 20-80 % en moles de la cantidad estequiométrica requerida para hidrogenar completamente las impurezas insaturadas presentes en la alimentación de HCFC-244bb bruto. Se añade hidrógeno a los dobles enlaces de impurezas insaturadas, especialmente 3,3,3-trifluoropropino, HCFO-1232xf, HCFO-1233xf, HFO-1243zf, HCFO-1223xd, isómeros de clorotetracloropropeno, HCFO-1223zd, HFO-1234ze y HFO-1225ye, que producen productos tanto de bajo como de alto punto de ebullición que se separan fácilmente del HCFC-244bb mediante destilación convencional. El reactor se calienta a 200 °C por medio de un horno eléctrico. La reacción se desarrolla a una presión de aproximadamente 310 kPa (45 psia).

El HCFC-244bb bruto hidrogenado se carga en una columna de destilación en lotes convencional para la separación de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano de las impurezas. Las impurezas de bajo punto de ebullición tales como HFC-245cb (-18 °C) y 263fb (PE: -13 °C) se eliminan en primer lugar, seguidas de un porcentaje en peso superior al 99,8 de corriente de destilado de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano que contiene menos de 500 ppm de hidrocarburos halogenados insaturados.

Ejemplo 6

Este ejemplo ilustra el efecto negativo de impurezas en el material de alimentación de 244bb sobre la estabilidad de un catalizador de deshidrohalogenación basado en MgF_2 .

Se utilizó un reactor de Monel cilíndrico de 2 cm ($\frac{3}{4}$ " de diámetro inmerso en un horno eléctrico de 3 zonas. Las temperaturas del proceso se registraron utilizando un termopar multipunto dispuesto en el interior del reactor y dentro del lecho de catalizador. La distancia entre dos puntos de sondeo adyacentes fue de 10 cm (4"). El catalizador se cargó de forma que su lecho se encontrara dentro de dos puntos de sondeo adyacentes. Se alimentó 244bb en el fondo del reactor montado verticalmente y se vaporizó antes de alcanzar el lecho de catalizador. Se hicieron pasar gases efluentes a través de un tubo de muestreo de gases y el progreso de la reacción se supervisó periódicamente mediante análisis de CG de los contenidos del tubo de muestreo de gases. Se cargaron 20 ml de catalizador y la velocidad de flujo del producto orgánico fue de 6 g/h en un desarrollo típico. Como se muestra en la figura 1, con el 89,7 % de 244bb/7,3 % de 1233xf/3 % de otras alimentaciones, la conversión de 244bb se redujo de más del 50 % inicialmente a menos del 40 % después de solo 24 horas en operación. Las impurezas en la alimentación provocaron la desactivación prematura del catalizador de deshidrocloración.

Ejemplo comparativo 6

Este ejemplo comparativo muestra que la utilización de un material de alimentación de 244bb tiene un efecto positivo sobre la estabilidad de un catalizador de deshidrohalogenación basado en MgF_2 . Se utilizaron el mismo montaje y las mismas condiciones de reacción que en el ejemplo 6. El material de alimentación de 244bb tenía el 99,0 % de pureza, siendo la mayor impureza 1233xf con el 0,8 %. La figura del catalizador 2 muestra que el catalizador de deshidrocloración es estable durante más de 450 horas de tiempo en operación.

Ejemplo 7

Este ejemplo ilustra la reacción de deshidrocloración de 244bb muy selectiva para producir 1234yf en un reactor de Inconel 625.

5 Se utilizó un reactor de Inconel 625 cilíndrico de 2 cm (3/4") de diámetro inmerso en un horno eléctrico de 3 zonas. Las temperaturas del proceso se registraron utilizando un termopar multipunto dispuesto dentro del reactor. El material de alimentación de 244bb tenía una pureza del 99,37 % de área por CG y contenía algunas impurezas, siendo la mayor impureza HCFO-1233xf con aproximadamente el 0,5 % de área por CG y aproximadamente el 0,13 % de otros compuestos insaturados. El material se había purificado solo mediante destilación, que no fue capaz
10 de eliminar determinados compuestos insaturados. Se alimentó 244bb en el fondo del reactor montado verticalmente y se vaporizó antes de alcanzar la zona de reacción. Se hicieron pasar gases efluentes a través de un tubo de muestreo de gases y el progreso de la reacción se supervisó periódicamente mediante análisis de CG de los contenidos del tubo de muestreo de gases. Como se muestra en la figura 3, las conversiones de 244 bb a 480 °C y 170 kPa (25 psig) fueron en general de entre el 50 y el 55 % (52,5 % en promedio) y no se advirtió ningún tipo de
15 desactivación durante el periodo de tiempo del ensayo que duró aproximadamente 1000 horas. La selectividad con respecto a 1234yf continuó siendo elevada con aproximadamente el 99,8 % durante la reacción.

Se tomó una muestra en una bolsa de gases a 480 °C y 170 kPa (25 psig) y se analizó por medio de CG-EM. Para fines de comparación, también se analizó la alimentación. Como se muestra en la tabla 1, aparte de cantidades traza de subproductos C₁, C₂ y C₄, que se produjeron de la forma más probable mediante la escisión de 244bb y/u otras moléculas, no se formó ningún otro subproducto durante la reacción. Además, especies insaturadas (tales como 1233 y 1224) incluidas en el material de alimentación permanecieron presentes en la corriente producto, lo que indica que no se produjo ninguna reacción en las especies insaturadas durante la deshidrocloración de 244bb en el reactor de Inconel 625.

25 Tabla 1: Análisis por CG-EM de productos formados a partir de la deshidrohalogenación de 244bb en un reactor de Inconel 625

Nº de pico	Especie identificada	
	Materia prima	Productos formados a 480 °C ¹
1		G23
2		134a
3		1234yf
4		HCl
5		347
6	244bb	244bb
7	142b	142b
8	1224	1224
9	1233xf	1233xf
10	1224	1224
11	1233zd	1233zd
12	1224 iso	1224 iso
13	142	
14	G30	

¹Otras condiciones de reacción: ~170 kPa (~25 psig), 12 g de producto orgánico/h, y 99,4 % de área por CG de 244bb/0,4 % de área por CG de 1233xf

30 **Ejemplo 8**

Este ejemplo ilustra la dificultad de obtener 1234yf de alta pureza utilizando una columna de destilación convencional en continuo y material de 1234yf bruto producido a partir del material de alimentación 244bb que contenía > 8 % de impurezas que incluían el 3,85 % de área por CG de HFC-245cb, el 2,46 % de área por CG de HCFO-1233xf, el 1,1 % de área por CG de 1223xd y el 1,4 % de área por CG de otros materiales, incluidos HCFO-1232xf, HFO-1243zf, isómeros de clorotetracloropropeno, HCFO-1223zd, HFO-1234ze, HFO-1225ye, HFC-254eb, 254fb y 3,3,3-trifluoropropino, entre otros materiales. El HFO-1234yf bruto producido se alimentó en continuo a una depuradora cáustica para eliminar subproductos de HCl. Después, la corriente de producto se hizo pasar a través de una columna rellena con desecante para eliminar la humedad residual. Se utilizó un compresor sin aceite

para alimentar el producto bruto en la columna de destilación que se mantuvo a 21-31 kPa (30 - 45 psig) de presión. La columna de destilación consistía en un recalentador de 10 galones, columna de 5 cm (2 pulgadas) de ID por 3 m (10 pies) empaquetada con 0,6 cm (1/4") de empaquetamiento Propak y un intercambiador de calor de carcasa y tubo para un condensador. La columna tenía aproximadamente 30 platos teóricos. La columna de destilación estaba equipada con transmisores de temperatura, presión y presión diferencial. La destilación se realizó en modo continuo y la tasa de extracción fue igual a la tasa de producción de HFO-1234yf en el reactor. La pureza del HFO-1234yf destilado fue de solo el 99,0 % de área por CG. El análisis por CG del destilado mostró la presencia de impurezas tanto de bajo punto de ebullición como de alto punto de ebullición que incluían 3,3,3-trifluoropropino, HFO-1243zf, isómeros de clortetracloropropeno, HCFO-1223zd, HFO-1234ze, HFC-245cb, HCFO-1233xf y HCFC-244bb. No se detectó ni HCFO-1223xd ni HCFO-1232xf. Los residuos del fondo de la columna de destilación se descargaron y se reciclaron al reactor de deshidrocloración.

Ejemplo 9

El material de cabeza de la destilación recogido de la destilación en continuo del ejemplo 7 necesitaba una purificación adicional mediante destilación por lotes para cumplir con una especificación interna del producto 1234yf de Honeywell. Se utilizó el mismo equipo de destilación que se describe en el ejemplo 7, pero se operó en modo de lotes. La destilación por lotes se realizó a 50 psig de presión y una D/P en el intervalo de 50-89 cm (20-35 pulgadas) de H₂O, lo que significa que la separación requirió una corriente de reflujo enorme. La pureza inicial de HFO-1234yf era de aproximadamente el 99 % de CG. La velocidad de extracción fue de 0,2 kg/h (0,5 lb/h) para el corte ligero y de 0,2-0,5 kg/h (0,5-1,0 lb/h) para el corte principal. En ambos casos el corte ligero fue de aproximadamente el 7 % en peso de la cantidad inicial de material cargado en el recalentador. Se cargaron 20 kg (50 lb) de material en el recalentador. El peso del corte ligero fue de 1,6 kg (3,5 lb) (el corte ligero se recogió hasta que la pureza de HFO-1234yf superó el 99,9 %). El peso del corte de HFO-1234yf principal fue de 16,6 kg (36,5 lb). La pureza de HFO-1234yf en el corte principal fue superior al 99,96 % de CG. Se detuvo la destilación debido al bajo nivel en el recalentador. La tabla 2 es el análisis por CG del HFO-1234yf purificado.

Tabla 2: Resumen de resultados de GC para la muestra de HFO-1234yf producida a partir de HCFC-244bb utilizando catalizador de CsCl/MgF₂ y destilada dos veces.

Compuesto	Concentración (% en peso)
HFO-1234yf	99,9671 %
Hexafluorobutino	8 ppm
R-245cb	4 ppm
R-134a	68 ppm
3,3,3-Trifluoropropino	< 1 ppm
R-1243zf	198 ppm
R-1234ze	11 ppm
R-1113	3 ppm
R-12	13 ppm
R-1131	6 ppm
R-1122a	3 ppm
R-1140	7 ppm
R-244bb	3 ppm
R-1233xf	< 1 ppm
Desconocido	3 ppm

Productos insaturados totales (diferentes a HFO-1234yf): 237 ppm

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir un producto de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno que tiene más del 99,5 por ciento en peso de pureza y que contiene menos de 500 partes por millón de cualquier otro fluorocarbono saturado que comprende:
- 5 proporcionar una corriente de alimentación de destilación inseparable de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano y por lo menos una impureza en una cantidad superior a 500 partes por millón;
- 10 tratar la corriente de alimentación hasta que no haya más del 5 % del peso total de la, por lo menos una, impureza,
- 15 en el que la etapa de tratamiento comprende someter la corriente de alimentación a por lo menos una reacción de fotocloración y una reacción de hidrogenación y
- deshidrohalogenar la corriente de alimentación para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.
2. El proceso de la reivindicación 1 en el que las impurezas se seleccionan del grupo que consiste en 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (HFC-245cb), 1,1,1,2-tetrafluoropropano (HFC-254eb), 1,1,1,3-tetrafluoropropano (HFC-254fb), 3,3,3-trifluoropropeno (HFO-1243zf), 2,3-dicloro-3,3-difluoropropeno (HCFO-1232xf), 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf), 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233zd), 1,2-dicloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1223xd), clorotetrafluoropropenos (isómeros de HCFO-1224), 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (HFO-1225ye (isómeros cis y trans)), 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze (isómeros cis y trans)) y 3,3,3-trifluoropropino y combinaciones de los mismos.
- 25 3. El proceso de la reivindicación 2 en el que las impurezas se proporcionan en la corriente de alimentación en las cantidades siguientes: de 0 a 400 partes por millón (ppm) de 3,3,3-trifluoropropeno (HFO-1243zf), de 0 a 200 ppm de 2,3-dicloro-3,3-difluoropropeno (HCFO-1232xf), de 0 a 200 ppm de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf), de 0 a 200 ppm de 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233zd), de 0 a 200 ppm de 1,2-dicloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1223xd), de 0 a 200 ppm de clorotetrafluoropropenos (isómeros de HCFO-1224), de 0 a 200 ppm de 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (HFO-1225ye (isómeros cis y trans)), de 0 a 200 ppm de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze (isómeros cis y trans)), de 0 a 200 ppm de 1,1,1,2-pentafluoropropano (HFC-245cb), de 0 a 200 ppm de 1,1,1,2-tetrafluoropropano (HFC-254eb), de 0 a 200 ppm de 1,1,1,3-tetrafluoropropano (HFC-254fb) y de 0 a 200 ppm de 3,3,3-trifluoropropino.
- 35 4. El proceso de la reivindicación 1 en el que la etapa de tratamiento comprende someter la corriente de alimentación a una reacción de fotocloración.
- 40 5. El proceso de la reivindicación 1 en el que la etapa de tratamiento comprende someter la corriente de alimentación a una reacción de hidrogenación.
6. Un procedimiento para eliminar una o más impurezas de una alimentación de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano que comprende:
- 45 someter dicha corriente de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano a un proceso de fotocloración y
- purificar el 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano para producir 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano sustancialmente puro.
- 50 7. El procedimiento de la reivindicación 6 en el que dicha reacción de fotocloración comprende hacer reaccionar las impurezas con cloro (Cl₂) en presencia de radiación electromagnética.
8. El procedimiento de la reivindicación 7 en el que la radiación electromagnética se encuentra en el espectro de la luz ultravioleta.
- 55 9. Un procedimiento para eliminar una o más impurezas de una alimentación de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano que comprende:
- 60 someter dicha alimentación de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano a un proceso de hidrogenación y
- purificar la alimentación de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano para producir 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano sustancialmente puro.
- 65 10. El procedimiento de la reivindicación 9 en el que el proceso de hidrogenación comprende hacer reaccionar las impurezas con hidrógeno (H₂) en presencia de uno o más catalizadores.

11. El procedimiento de la reivindicación 10 en el que el catalizador se selecciona del grupo que consiste en Pt, Pd, Ni y mezclas de los mismos y está o bien no soportado o bien soportado sobre un soporte inerte.

5 12. El procedimiento de la reivindicación 11 en el que el soporte se selecciona del grupo que consiste en carbono activado, alúmina, diferentes óxidos metálicos, zeolitas, aluminosilicatos y tamices moleculares.

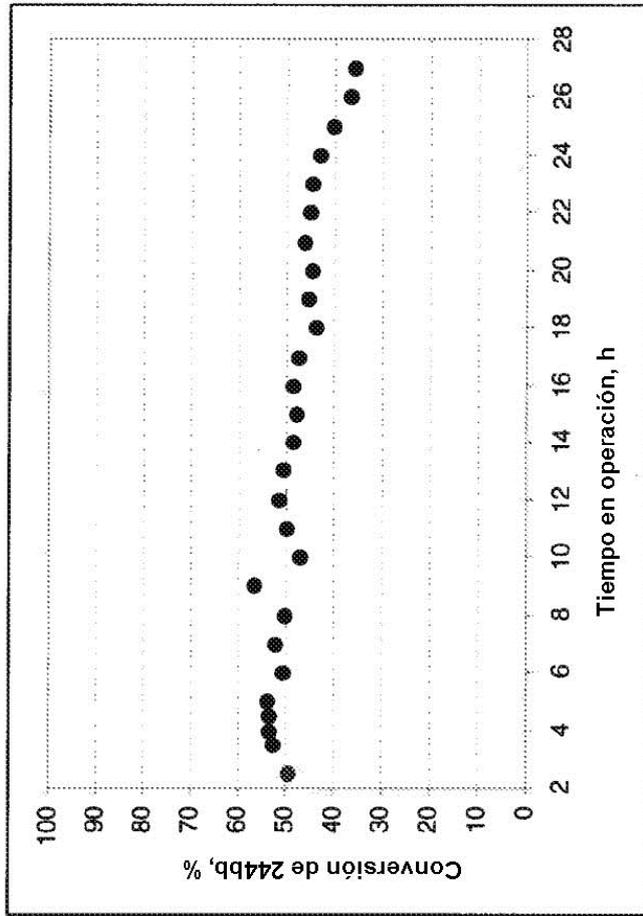
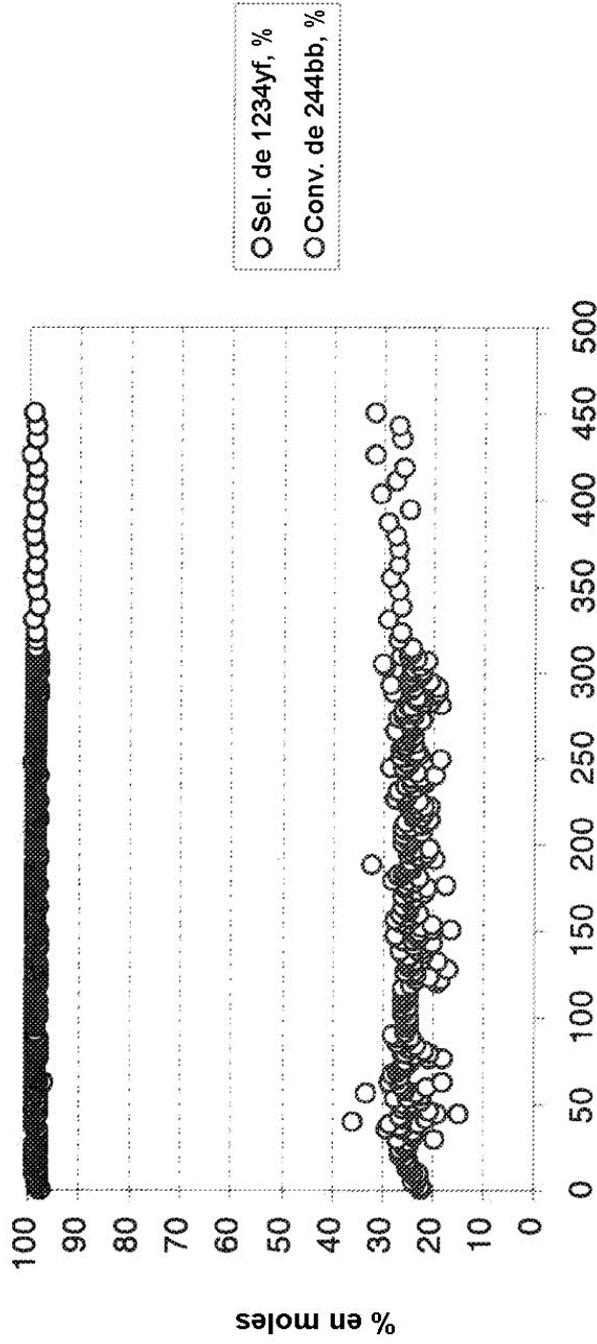


FIG. 1



Condiciones de reacción: 20 cc de catal., 5-6 g/h de 244bb al 99,0 %, 1233xf al 0,8 %, 450 °C, 1 atm

FIG. 2

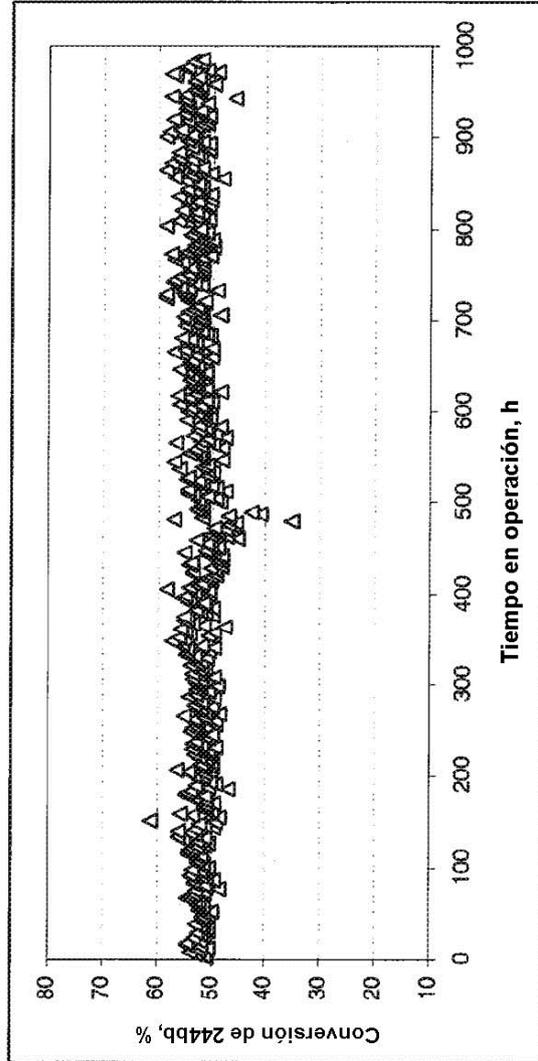


FIG. 3