(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 702 823**

(51) Int. Cl.:

C07C 17/25 (2006.01)
C07C 17/38 (2006.01)
C07C 21/18 (2006.01)
C01B 7/19 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.06.2012 PCT/FR2012/051327**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **17.01.2013 WO13007906**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.06.2012 E 12731567 (9)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.11.2018 EP 2729409**

(54) Título: **Procedimiento de separación y recuperación de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y ácido fluorhídrico**

(30) Prioridad:

08.07.2011 FR 1156208

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.03.2019

(73) Titular/es:

ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR

(72) Inventor/es:

DEUR-BERT, DOMINIQUE y
COLLIER, BERTRAND

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 702 823 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de separación y recuperación de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y ácido fluorhídrico

La presente invención se refiere a un procedimiento de separación de una composición que contiene 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y ácido fluorhídrico y recuperación del 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y el ácido fluorhídrico así separados.

La elección de un fluido de transferencia de calor está impuesta, por una parte, por las propiedades termodinámicas del fluido y, por otra parte, por restricciones suplementarias. Así, un criterio particularmente importante es el del impacto del fluido considerado sobre el ambiente.

Los problemas planteados por las sustancias que disminuyen la capa de ozono atmosférico se han tratado en Montreal, donde se ha firmado el protocolo que impone una reducción de la producción y la utilización de clorofluorocarbonos (CFC). Este protocolo ha sido objeto de enmiendas que han impuesto el abandono de los CFC y han extendido la reglamentación a otros productos, como los hidroclorofluorocarbonos (HCFC).

La industria de la refrigeración y la climatización ha invertido mucho en la sustitución de estos fluidos refrigerantes y es así como se han comercializado los hidrofluorocarbonos (HFC).

En la industria del automóvil, los sistemas de climatización de los vehículos comercializados en numerosos países han pasado de un fluido refrigerante de clorofluorocarbono (CFC-12) al de hidrofluorocarbono (1,1,1,2-tetrafluoroetano : HFC-134a), menos nocivo para la capa de ozono. Sin embargo, a la vista de los objetivos fijados por el protocolo de Kioto, se considera que el HFC-134a (PCG = 1430) tiene un poder de calentamiento elevado. La contribución al efecto invernadero de un fluido se cuantifica por un criterio, el PCG (potencial de calentamiento global) que resume el poder de calentamiento que adquiere un valor de referencia 1 para el dióxido de carbono.

El 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf), debido a su bajo PCG, se considera un candidato potencial para el reemplazo del HFC-134a en la climatización de automóviles.

El 2,3,3,3-tetrafluoropropeno se prepara, en general, haciendo reaccionar un compuesto hidrocarbonado clorado o fluoroclorado en presencia de una cantidad mayor que la estequiométrica de ácido fluorhídrico (Patente Internacional WO 2008/054781; Patente Internacional WO 2008/040969). Así, el flujo al término de esta reacción no solo contiene HFO-1234yf sino también HF en una cantidad no despreciable.

El documento de Patente Internacional WO 2011/059078 propone recuperar el HFO-1234yf de la mezcla a la salida de la reacción de hidrofluoración por enfriamiento de dicha mezcla para obtener una fase superior concentrada en HF y una fase inferior concentrada en HFO-1234yf, después por destilación azeótropa de la fase inferior.

Este documento no atañe más que a la purificación del HFO-1234yf. O, se advierte que la parte superior concentrada en HF contiene una cantidad importante de HFO-1234yf. Por consiguiente, esta parte superior debe someterse igualmente a un tratamiento si se desea recuperar el HF para reutilizarse en la reacción de hidrofluoración sin reciclar inútilmente el HFO-1234yf.

Por otra parte, el documento de Patente Internacional WO 2008/008519 describe en el ejemplo 5, la separación de una composición azeótropa de HFO-1234yf y HF por extracción líquido-líquido con la ayuda de un isómero del 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno a una temperatura de -40 °C. El compuesto utilizado para la extracción es muy tóxico. El documento de Patente Internacional WO 2009/105512 describe un procedimiento de separación de mezclas que contienen HF y HFO-1234yf en presencia de activadores.

La solicitante ha puesto a punto ahora un procedimiento de separación de una composición que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y HF y recuperación no solamente del 2,3,3,3-tetrafluoropropeno sino también del HF. Este procedimiento no presenta los inconvenientes de la técnica anterior.

La presente invención tiene pues como primer objeto un procedimiento de separación y recuperación de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y HF a partir de una composición que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y HF, caracterizado por que comprende una etapa de enfriamiento de dicha composición en presencia de una cantidad añadida de al menos un compuesto (C1) para proporcionar una fase superior rica en HF y una fase orgánica inferior rica en HFO-1234yf y compuesto C1; en el que la temperatura de enfriamiento está comprendida entre -20 ºC y 40 °C y preferiblemente entre -5 °C y 35 °C y en el que el compuesto C1 se elige entre 1,1,1,2,3-pentacloropropano, 1,1,2,3-tetracloro-1-fluoropropano, 1,2-dicloro-3,3,3-trifluoropropano, 1,1,2,3-tetracloropropeno, 1,1,1,2-tetracloropropeno y 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno.

Esta etapa de enfriamiento en presencia de al menos un compuesto C1 permite obtener una fase superior más rica en HF con una cantidad muy baja de HFO-1234yf, susceptible de utilizarse sin ninguna etapa de purificación. El HF así recuperado puede reciclarse directamente a una etapa de reacción de hidrofluoración.

La fase orgánica inferior comprende el compuesto C1, HFO-1234yf y posiblemente impurezas orgánicas. Esta fase orgánica puede someterse a una etapa de destilación para separar el compuesto C1 y el HFO-1234yf. El compuesto

C1 puede reciclarse a la etapa de enfriamiento y/o a la etapa de reacción que conduce a la formación del HFO-1234yf.

La razón molar de HFO-1234yf/HF en la composición que se tiene que separar está comprendida preferiblemente entre 0,5 y 2,5 y está comprendida ventajosamente entre 1,1 y 2,1.

El 2,3,3,3-tetrafluoropropeno está presente preferiblemente en cantidad azeótropa o cuasiazeótropa con HF en la composición que se tiene que separar.

Ventajosamente, la composición que se tiene que separar proviene de una etapa de hidrofluoración o deshidrofluoración.

Preferiblemente, el compuesto que se tiene que añadir es el mismo que el que ha reaccionado con HF para proporcionar HFO-1234yf o el compuesto que se tiene que añadir es un compuesto intermedio de la reacción de hidrofluoración que conduce a la fabricación del HFO-1234yf.

Por ejemplo, cuando el HFO-1234yf se prepara por la reacción de hidrofluoración del HCC-240db, el compuesto C1 es preferiblemente HCC-240db o HCFO-1233xf.

Igualmente, cuando el HFO-1234yf se prepara por la reacción de hidrofluoración del HFO-1233xf, el compuesto C1 es preferiblemente HFO-1233xf.

Cuando el HFO-1234yf se prepara por la reacción de hidrofluoración del HFO-1230xa, el compuesto C1 es preferiblemente HFO-1230xa o HCFO-1233xf.

La cantidad de compuesto C1 que se tiene que añadir puede representar de 5 % a 95 % en peso con respecto a la mezcla HFO-1234yf - HF y preferiblemente de 10 % a 80 % en peso con respecto a la mezcla HFO-1234yf - HF.

La composición que se tiene que separar se enfría preferiblemente a una temperatura comprendida entre -20 ºC y 40 °C y ventajosamente a una temperatura comprendida entre -5 ºC y 35 °C. La temperatura de enfriamiento depende a la vez de la naturaleza y de la cantidad del compuesto C1 que se tiene que añadir. Así, en el caso de adición de una cantidad baja de HCC-240db, la temperatura de la etapa de enfriamiento está preferiblemente próxima a 0 °C, mientras que puede alcanzar la temperatura ambiente (es decir, 25 °C) en presencia de una cantidad más importante de adición del compuesto C1.

La presión a la que se aplica esta etapa de enfriamiento está comprendida entre 0 MPa y 4 MPa (0 bar y 40 bar), preferiblemente está comprendida entre 0,03 MPa y 2,5 MPa (0,3 bar y 25 bar) y ventajosamente está próxima a la de la etapa de reacción.

Aparte de HFO-1234yf y HF, la composición que se tiene que separar puede comprender impurezas orgánicas tales como HCFC-243db, HCFO-1233xf, 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (HFC-245cb), 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze), 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HFO-1233zd) y 3,3,3-trifluoropropeno (HFO-1243zf).

Estas impurezas son, en general, subproductos de la etapa de reacción.

La presente invención tiene por objeto también un procedimiento de purificación de HFO-1234yf. Después de la etapa de enfriamiento, el HFO-1234yf se separa del compuesto C1 de la fase orgánica, por ejemplo por destilación. El compuesto C1 puede reciclarse, a continuación, a la etapa de enfriamiento y/o a la etapa de reacción cuando el compuesto C1 es un reactivo o un compuesto intermedio de la etapa de reacción que conduce a la formación del HFO-1234yf.

El HFO-1234yf así separado, puede someterse, a continuación, a una etapa de purificación para eliminar las impurezas y posiblemente las trazas de HF.

Así, cuando el HFO-1234yf se separa por destilación de la fase orgánica que comprende C1, el efluente gaseoso que comprende mayoritariamente HFO-1234yf procedente de la columna de destilación, puede someterse a un lavado en columnas de lavado con agua, después agua sodada para eliminar las trazas de ácido. El HFO-1234yf desprovisto de su acidez puede secarse, comprimirse y licuarse a continuación y finalmente purificarse con ayuda de varias columnas de destilación, que permite eliminar las impurezas ligeras o pesadas que provengan de etapas precedentes.

El interés de la etapa de enfriamiento (decantación) según la presente invención es en parte maximizar la recuperación de HF y minimizar la cantidad de HF contenido en la fase orgánica, lo que se traduce en una minimización de efluentes que contienen HF. También tiene interés minimizar la cantidad de HFO-1234yf reciclado a la etapa de reacción en la fase enriquecida en HF. Por otra parte, esta decantación puede aplicarse a temperatura ambiente, lo que permite evitar enfriar la mezcla a temperaturas muy bajas y utilizar un grupo frío, lo que presenta una clara ventaja energética.

La presente invención tiene además, por objeto, un procedimiento de fabricación del HFO-1234yf que comprende (i) al menos una etapa durante la cual al menos un compuesto hidrocarbonado saturado o insaturado con tres átomos de carbono que comprende al menos un átomo de cloro reacciona con HF en presencia de un catalizador de fluoración, (ii) una etapa de eliminación de HCl coproducido durante la etapa (i), (iii) una etapa de enfriamiento según el primer

objeto de la invención y (iv) al menos una etapa de purificación de HFO-1234yf de la fase orgánica obtenida en (iii).

Preferiblemente, el compuesto hidrocarbonado saturado o insaturado con tres átomos de carbono se elige entre HCC-240db, HCFO-1233xf y HCO-1230xa.

La etapa de reacción con HF se aplica preferiblemente en fase gaseosa.

Según un modo de realización preferido de la presente invención, el procedimiento de fabricación del HFO-1234yf comprende: (i) al menos una etapa de reacción durante la cual el HCC-240db reacciona en fase gaseosa con HF en presencia de un catalizador de fluoración para proporcionar un flujo que comprende HFO-1234yf y sus compuestos intermedios, por ejemplo HCFO-1233xf, HCl y HF en exceso; (ii) una etapa de eliminación de HCl del flujo que sale de la etapa (i); (iii) una etapa de enfriamiento en presencia de adición de un compuesto C1, preferiblemente del HCC-240db o HCFO-1233xf, para proporcionar una fase superior concentrada en HF y una fase inferior concentrada en HFO-1234yf y que comprende el compuesto C1; (iv) una etapa de separación del HFO-1234yf del compuesto C1 y posiblemente reciclado del compuesto C1 a la etapa de enfriamiento (iii) o a la etapa (i); (v) una etapa de purificación del HFO-1234yf y (vi) posiblemente reciclado de la fase superior rica en HF en la etapa (i).

En presencia de un gran exceso de HF empleado en la etapa de reacción, el procedimiento de fabricación del HFO-1234yf según la presente invención puede comprender, antes de la etapa de eliminación de HCl, una etapa de destilación para recuperar una parte de HF que puede reciclarse a la etapa de reacción.

La figura 1 descrita a continuación representa un modo de realización preferido de la presente invención.

Se introducen HCC-240db (1) y HF (2), posiblemente precalentados, en el reactor (101) que contiene un catalizador de fluoración mantenido a una temperatura comprendida entre 300 ºC y 450 °C. El flujo (102) a la salida del reactor que comprende HCl, HF, HFO-1234yf, HCFO-1233xf y HFC-245cb se envía a una primera columna de destilación de HF (103) para proporcionar en la cabeza de la columna un flujo (104) que comprende HCl, HFO-1234yf, HF y HFC-245cb y en el pie de la columna un flujo (105) que comprende HF, HCFO-1233xf y HFC-245cb.

El flujo (104) se envía a una segunda columna de destilación (106) para proporcionar el HCl en la cabeza y un flujo (107) en el pie que comprende HF, HFO-1234yf y HFC-245cb.

El flujo (105) se recicla al reactor (101).

El decantador (108) mantenido a una temperatura comprendida entre -5 ºC y 35 °C se alimenta por el flujo (107) y por el flujo (110) que comprende HCC-240db.

La fase inferior (109) del decantador que comprende HFO-1234yf y HCC-240db se envía a una columna de destilación (112) para proporcionar en la cabeza un flujo que comprende principalmente HFO-1234yf (113) y en el pie un flujo (110) que comprende principalmente HCC-240db.

El flujo (110) se recicla al reactor (101) y/o al decantador (108).

La fase superior (111) del decantador enriquecida en HF se recicla al reactor (101).

El flujo (113) se envía a las columnas de lavado (114) para proporcionar en la cabeza un flujo (115) desprovisto de acidez.

El flujo (115) se envía finalmente a la etapa de purificación (116) para proporcionar HFO-1234yf puro.

Parte experimental

Una composición líquida que contiene un 40 % molar de HF y 60 % en moles de HFO-1234yf (u 89,5 % en peso) se enfría a presión atmosférica a una temperatura ligeramente superior a 15 °C. No hay decantación.

A una temperatura inferior a 15 °C, se obtiene una fase orgánica inferior que contiene más del 92 % en peso de HFO-1234yf y una fase superior que contiene solamente un 71 % en peso de HF.

A -30 °C, la fase superior contiene solamente un 78 % en peso de HF y 22 % en peso de HFO-1234yf, lo que sigue siendo muy importante. La fase orgánica inferior contiene un 98,5 % en peso de HFO-1234yf y 1,5 % en peso de HF. La eficacia de la decantación es pues mediocre incluso a baja temperatura.

Ejemplos según la invención

Ejemplo 1

Se enfría una composición líquida que contiene un 32,6 % en peso de HFO-1234yf, 3,9 % en peso de HF (razón molar HFO-1234yf/HF = 1,48) y 63,5 % en peso de HCC-240db.

A una temperatura de enfriamiento de 20 °C, se obtiene una fase orgánica inferior que contiene un 0,2 % en peso de

HF y una fase superior que contiene un 88 % en peso de HF y 10 % en peso de HFO-1234yf.

A una temperatura de enfriamiento de 0 °C, se obtiene una fase orgánica inferior que contiene un 0,1 % en peso de HF y una fase superior que contiene un 89 % en peso de HF y 9 % en peso de HFO-1234yf.

Ejemplo 2

Se enfría una composición líquida que contiene un 36,5 % en peso de HFO-1234yf, 4,3 % en peso de HF (razón molar HFO-1234yf/HF = 1,5) y 59,2 % en peso de HCC-1230xa.

A una temperatura de enfriamiento de 20 °C, se obtiene una fase orgánica inferior que contiene un 0,2 % en peso de HF y una fase superior que contiene un 86 % en peso de HF y 11 % en peso de HFO-1234yf.

A una temperatura de enfriamiento de 0 °C, se obtiene una fase orgánica inferior que contiene un 0,15 % en peso de HF y una fase superior que contiene un 87 % en peso de HF y 11 % en peso de HFO-1234yf.

Ejemplo 3

Se enfría una composición líquida que contiene un 38,1 % en peso de HFO-1234yf, 4,5 % en peso de HF y 57,4 % en peso de HCFC-243db.

A una temperatura de enfriamiento de 20 °C, se obtiene una fase orgánica inferior que contiene un 0,1 % en peso de HF y una fase superior que contiene un 85 % en peso de HF y 9 % en peso de HFO-1234yf.

A una temperatura de enfriamiento de -20 °C, se obtiene una fase orgánica inferior que contiene menos de 0,1 % en peso de HF y una fase superior que contiene un 88 % en peso de HF y 9 % en peso de HFO-1234yf.

Ejemplo 4

Se enfría una composición líquida que contiene un 43,6 % en peso de HFO-1234yf, 5,2 % en peso de HF y 51,2 % en peso de HCFC-1233xf.

A una temperatura de enfriamiento de 0 °C, se obtiene una fase orgánica inferior que contiene un 2 % en peso de HF y una fase superior que contiene un 77 % en peso de HF y 11 % en peso de HFO-1234yf.

Ejemplo 5

Se enfría una composición líquida que contiene un 40,4 % en peso de HFO-1234yf, 4,8 % en peso de HF y 54,8 % en peso de HCFC-244bb.

A una temperatura de enfriamiento de 20 °C, se obtiene una fase orgánica inferior que contiene un 1,5 % en peso de HF y una fase superior que contiene un 82 % en peso de HF y 10 % en peso de HFO-1234yf.

A una temperatura de enfriamiento de 0 °C, se obtiene una fase orgánica inferior que contiene un 1 % en peso de HF y una fase superior que contiene un 84 % en peso de HF y 9 % en peso de HFO-1234yf.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de separación y recuperación de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y HF a partir de una composición que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y HF, caracterizado por que comprende una etapa de enfriamiento de dicha composición en presencia de una cantidad añadida de al menos un compuesto (C1) para proporcionar una fase superior rica en HF y una fase orgánica inferior rica en HFO-1234yf y compuesto C1; en el que la temperatura de enfriamiento está comprendida entre -20 ºC y 40 °C y preferiblemente entre -5 ºC y 35 °C y en el que el compuesto C1 se elige entre: 1,1,1,2,3-pentacloropropano, 1,1,2,3-tetracloro-1-fluoropropano, 1,2-dicloro-3,3,3-trifluoropropano, 1,1,2,3-tetracloropropeno, 1,1,1,2-tetracloropropeno y 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la razón molar de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno / HF está comprendida entre 0,5 y 2,5, preferiblemente está comprendida entre 1,1 y 2,1.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que una cantidad de compuesto C1 que se tiene que añadir representa de 5 % a 95 % en peso con respecto a la mezcla HFO-1234yf - HF, preferiblemente de 10 % a 80 % en peso con respecto a la mezcla HFO-1234yf- HF.

4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la composición que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y HF proviene de una reacción de hidrofluoración de al menos un compuesto hidrocarbonado saturado o insaturado con tres átomos de carbono, que comprende al menos un átomo de cloro, en presencia de un catalizador de fluoración.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por que el compuesto hidrocarbonado saturado o insaturado con tres átomos de carbono se elige entre: 1,1,1,2,3-pentacloropropano, 1,1,2,3-tetracloropropeno y 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno.

6. Procedimiento según la reivindicación 4 o 5, caracterizado por que el flujo procedente de la etapa de hidrofluoración se somete a una etapa de eliminación de HCl antes de la etapa de enfriamiento.

7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, caracterizado por que el compuesto C1 es el mismo que el que ha reaccionado con HF en la etapa de hidrofluoración.

8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 7, caracterizado por que la parte enriquecida en HF después de la etapa de enfriamiento se recicla a la etapa de hidrofluoración.

9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el 2,3,3,3-tetrafluoropropeno se separa de la parte orgánica enriquecida en 2,3,3,3-tetrafluoropropeno después de la etapa de enfriamiento.

10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por que la parte orgánica, después de la separación del 2,3,3,3-tetrafluoropropeno se recicla a la etapa de enfriamiento y/o a la etapa de reacción.

11. Procedimiento de fabricación del 2,3,3,3-tetrafluoropropeno que comprende: (i) al menos una etapa de reacción durante la cual el 1,1,1,2,3-pentacloropropano reacciona en fase gaseosa con HF en presencia de un catalizador de fluoración para proporcionar un flujo que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y sus compuestos intermedios, HCl y HF en exceso; (ii) una etapa de eliminación de HCl del flujo que sale de la etapa (i); (iii) una etapa de enfriamiento en presencia de adición de 1,1,1,2,3-pentacloropropano según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, para proporcionar una fase superior rica en HF y una fase orgánica inferior rica en 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y que comprende 1,1,1,2,3-pentacloropropano; (iv) una etapa de separación de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno de la fase inferior y posiblemente reciclaje de 1,1,1,2,3-pentacloropropano a la etapa de enfriamiento (iii) y/o a la etapa de reacción (i); (v) una etapa de purificación de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y (vi) posiblemente reciclaje de la fase superior rica en HF a la etapa (i).

12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado por que comprende una etapa de destilación de HF antes de la etapa de eliminación de HCl.

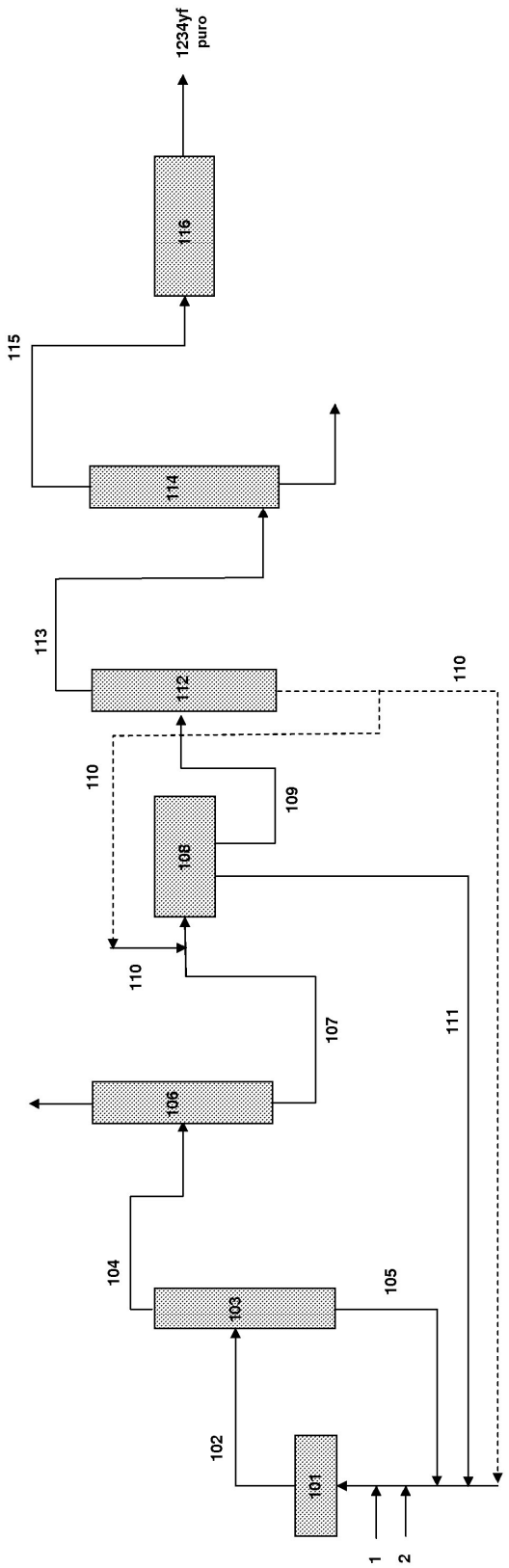
1234yf
puro
116
115
114
113
112
110
110
109
108
110
107
111
106
104
105
103
102
101
1
2

Figura 1