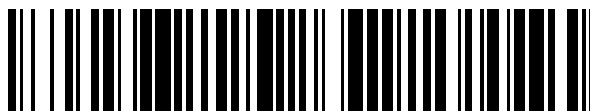


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 791 768**

51 Int. Cl.:

C07C 17/20 (2006.01)

C07C 17/25 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

C07C 17/087 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.10.2012** **PCT/US2012/059437**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.04.2013** **WO13055722**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.10.2012** **E 12840366 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.03.2020** **EP 2766330**

54 Título: **Proceso para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno**

30 Prioridad:

14.10.2011 US 201161547219 P

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

05.11.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

WANG, HAIYOU;
TUNG, HSUEH SUNG y
MERKEL, DANIEL C.

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 791 768 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

5 Campo de la invención

Esta invención se refiere a un proceso para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf).

Antecedentes de la invención

10 Las hidrofluoroolefinas (HFO), tales como tetrafluoropropenos (incluyendo 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf)), se sabe ahora que son refrigerantes efectivos, extintores de fuego, medios de transferencia de calor, propulsores, agentes espumantes, agentes de soplado, dieléctricos gaseosos, portadores esterilizantes, medios de
15 polimerización, fluidos de eliminación de partículas, fluidos portadores, agentes abrasivos tamponantes, agentes de secado por desplazamiento y fluidos de trabajo del ciclo de potencia. A diferencia de los clorofluorocarbonos (CFC) y los hidroclorofluorocarbonos (HCFC), ambos de los cuales dañan potencialmente la capa de ozono de la Tierra, los HFO no contienen cloro y, por tanto, no representan una amenaza para la capa de ozono. También se ha demostrado que el HFO-1234yf es un compuesto de bajo calentamiento global con baja toxicidad y, de este modo, puede cumplir los requisitos cada vez más estrictos para los refrigerantes en aire acondicionado móvil. Por
20 consiguiente, las composiciones que contienen HFO-1234yf se encuentran entre los materiales que se están desarrollando para su uso en muchas de las aplicaciones mencionadas anteriormente.

Se conocen varios métodos para preparar HFO. Por ejemplo, la Patente de EE. UU. N.º 4.900.874 (Ihara et al.) describe un método de fabricación de olefinas que contienen flúor poniendo en contacto gas hidrógeno con
25 alcoholes fluorados. Aunque este parece ser un proceso de rendimiento relativamente alto, la manipulación a escala comercial de gas hidrógeno a alta temperatura es peligrosa. También, el coste de producir comercialmente gas hidrógeno, tal como la construcción de una planta de hidrógeno en el sitio, es económicamente costoso.

La Patente de EE. UU. N.º 2.931.840 (Marquis) describe un método de fabricación de olefinas que contienen flúor por pirólisis de cloruro de metilo y tetrafluoroetileno o clorodifluorometano. Este proceso es un proceso de
30 rendimiento relativamente bajo y un porcentaje muy grande del material de partida orgánico se convierte en subproductos no deseados y/o no importantes, incluyendo una cantidad considerable de negro de carbono que tiende a desactivar el catalizador utilizado en el proceso. Los documentos US-2009/240090 y US-2010/331583 también se refieren a la producción de HFO-1234yf.

Se ha descrito la preparación de HFO-1234yf a partir de trifluoroacetilacetona y tetrafluoruro de azufre (véase Banks, et al., Journal of Fluorine Chemistry, Vol. 82, Iss. 2, págs. 171-174 (1997)). También, la Patente de EE. UU. N.º 5.162.594 (Krespan) divulga un proceso en donde el tetrafluoroetileno se hace reaccionar con otro etileno
40 fluorado en la fase líquida para producir un producto de polifluoroolefina.

Sin embargo, sigue existiendo la necesidad de un medio económico para producir hidrofluoroolefinas, tales como HFO-1234yf. La presente invención satisface esta necesidad, entre otras.

Sumario de la invención

45 La presente invención se refiere, en parte, al sorprendente descubrimiento de que, durante la deshidrocloración de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb) a HFO-1234yf en un reactor, las impurezas formadas por la haluración de los materiales del reactor conducen a una reducción de la tasa de producción de HFO-1234yf y/o al cambio de selectividad de HFO-1234yf a 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf). Por consiguiente, la presente
50 invención se refiere a métodos para mejorar la producción y selectividad de HFO-1234yf reduciendo la presencia de impurezas en el reactor y evitando, o al menos reduciendo, la formación de HCFO-1233xf.

En un aspecto, la presente invención se refiere a un proceso para preparar 2,3,3,3-tetrafluoropropeno que comprende:

- 55
- (a) proporcionar una reacción para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno por deshidrocloración de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoro-propano, teniendo lugar la reacción en un reactor, teniendo la reacción una primera selectividad para 2,3,3,3-tetrafluoropropeno;
 - (b) detectar una segunda selectividad para 2,3,3,3-tetrafluoropropeno a medida que avanza la reacción;
 - 60 (c) suspender la reacción;
 - (d) eliminar las impurezas de dicho reactor introduciendo un agente reductor o un agente oxidante, o por medios mecánicos, en condiciones efectivas para reducir las impurezas y mejorar la selectividad hacia 2,3,3,3-tetrafluoropropeno; y
 - (e) reanudar la reacción.
- 65

Como se usa en el presente documento, la definición de "sustancialmente libre" significa que la cantidad de

impurezas se reduce en el reactor para mejorar de manera considerable la tasa de producción de HFO-1234yf y/o la selectividad de la conversión de HCFC-244bb a HFO-1234yf. También puede significar la disminución en la conversión de HCFC-244bb a HCFO-1233xf. Las impurezas pueden incluir, pero sin limitación, haluros metálicos, óxidos metálicos y/o materiales carbonosos. Los haluros metálicos pueden comprender, por ejemplo, haluros de Ni, Cr, Fe, Mo, Nb, Cu y Co.

En ciertas realizaciones, la etapa de eliminar las impurezas del reactor comprende introducir un agente reductor en el reactor en condiciones efectivas para convertir cualquier haluro metálico u óxido metálico en metales metálicos. Tales agentes reductores pueden incluir, pero sin limitación, H₂, NH₃, CO, hidrocarburos C₁C₁₂, y combinaciones de estos. El agente reductor puede estar en forma pura o diluida, p. ej., diluido con gases inertes. La dilución puede ser tan alta como sea posible en la práctica, por ejemplo, aproximadamente del 0,1 % en volumen de agente reductor. Esta etapa puede realizarse en solitario o junto con cualquier otra etapa para eliminar impurezas. En ciertas realizaciones, la reducción ocurre en condiciones de flujo continuo de agente reductor. En una realización, el reactor así sometido a reducción puede mantenerse luego bajo presión positiva o sellarse, con agente reductor y/o gas inerte.

En realizaciones alternativas, la etapa de eliminar las impurezas del reactor comprende introducir un agente oxidante en el reactor en condiciones efectivas para quemar los materiales carbonosos en el reactor. El agente oxidante, por ejemplo, puede comprender, pero sin limitación, H₂O, CO₂, O₂ (oxígeno), aire, O₃, Cl₂, N₂O, y combinaciones de estos. Esta etapa puede realizarse en solitario o junto con cualquier otra etapa para eliminar impurezas. En una realización, la oxidación ocurre en condiciones de flujo continuo de agente oxidante. En otra realización, el agente oxidante se diluye o se proporciona en forma diluida. Los diluyentes adecuados incluyen gases inertes, que incluyen, por ejemplo, He, Ar, N₂ y combinaciones de estos. En una práctica de esta realización, el agente oxidante es el oxígeno presente en el aire y se diluye con nitrógeno. La dilución puede ser tan alta como sea posible en la práctica, por ejemplo, aproximadamente el 0,1 % en volumen de agente oxidante.

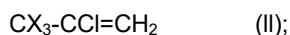
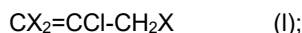
En ciertas realizaciones, la introducción de un agente oxidante se realiza inmediatamente antes de la introducción del agente reductor; en ciertas realizaciones de esta práctica, hay una etapa de purga entre la oxidación y la reducción. En ciertas realizaciones, la etapa de purga implica la introducción de gas inerte en el reactor, incluyendo los gases inertes, por ejemplo, He, Ar, N₂ y combinaciones de estos. En ciertas realizaciones, el reactor se purga con el gas inerte a una temperatura de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 700 °C, de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 600 °C, de aproximadamente 300 °C a aproximadamente 500 °C, o de aproximadamente 400 °C a aproximadamente 500 °C. En una realización, la purga se realiza en condiciones de flujo continuo de gas inerte. En otra realización, el reactor se presuriza con gas inerte y luego se despresuriza varias veces lo suficiente como para lograr la purga. También se pueden implementar combinaciones de estas realizaciones.

En realizaciones alternativa adicionales, la etapa de eliminar las impurezas del reactor comprende eliminar físicamente los materiales carbonosos y los haluros metálicos del reactor. La eliminación física se puede lograr mediante, por ejemplo, pulido eléctrico y/o pulido mecánico de la superficie interior del reactor. En otro ejemplo, estos depósitos de impurezas se pueden lavar con un alto caudal de agua o vapor. Esta etapa puede realizarse en solitario o junto con cualquier otra etapa para eliminar impurezas.

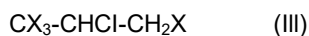
En ciertas realizaciones, una composición de partida que comprende HCFC-244bb se pone en contacto con un catalizador de deshidrocloración que se produce en la fase vapor. El catalizador, por ejemplo, puede seleccionarse del grupo que consiste en (i) uno o más haluros, (ii) uno o más óxidos metálicos halogenados, (iii) uno o más metales de valencia cero/aleaciones metálicas, y (iv) una combinación de dos o más de estos. En ciertas realizaciones, la selectividad para HFO-1234yf es al menos 90 % o mayor, 95 % o mayor o 97 % o mayor.

En otros aspectos más, la presente invención se refiere a un proceso para preparar HFO-1234yf

(i) proporcionando una composición de partida que incluye un compuesto de Fórmulas I, II o III:



o



en donde X se selecciona independientemente de F, Cl, Br e I, siempre que al menos un X no sea flúor;
 (ii) poniendo en contacto la composición de partida con un primer agente de fluoración para producir una primera composición intermedia que incluye 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno;
 (iii) poniendo en contacto la primera composición intermedia con un segundo agente de fluoración para producir una segunda composición intermedia que incluye 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano; y
 (iv) deshidroclorando al menos una parte del 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano para producir un producto de

reacción que incluye 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, en donde la etapa de deshidrocloración se realiza de conformidad con la materia objeto descrita en las reivindicaciones.

Las realizaciones y ventajas adicionales de la presente invención serán fácilmente evidentes para un experto en la materia, basadas en la divulgación proporcionada en el presente documento.

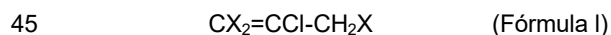
Breve descripción de las figuras

- La FIG. 1 ilustra la conversión de HCFC-244bb y la selectividad del producto.
- La FIG. 2 ilustra la conversión de HCFC-244bb durante la deshidrocloración en un reactor de 1,9 cm (3/4") de Inconel 625 X 0,89 mm (0,035") (450 °C, 12 g-orgánico/h, alimentación orgánica: 99,4 % de área de GC de 244bb/0,4 % de área de GC de 1233xf).
- La FIG. 3 ilustra la conversión de HCFC-244bb y la selectividad del producto durante la deshidrocloración de HCFC-244bb en un reactor reducido de 1,9 cm (3/4") de Inconel 625 X 0,89 mm (0,035") (480 °C, 0 MPag (0 psig), 12 g-orgánico/h, alimentación orgánica: 99,4 % de área de GC de 244bb/0,4 % de área de GC de 1233xf).

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

- De acuerdo con una realización, la presente invención se refiere a un proceso de fabricación para fabricar HFO-1234yf usando un material de partida o intermedio que comprende HCFC-244bb en un reactor que está sustancialmente libre de impurezas. Los solicitantes han encontrado, sorprendentemente, que la presencia de impurezas, tales como haluros metálicos, óxidos metálicos y materiales carbonosos, disminuye la tasa de conversión y la selectividad de HCFC-244bb hacia HFO-1234yf. Aunque sin desear quedar ligados a teoría alguna, se cree que ciertas impurezas, tales como haluros de Ni, Cr, Fe, Mo, Nb, Cu y Co, se forman mediante la haluración de los componentes metálicos correspondientes del reactor, y que tales impurezas contribuyen catalíticamente a la formación de HCFO-1233xf. Por consiguiente, la presente invención proporciona métodos para eliminar impurezas del reactor para mejorar la eficiencia global del proceso de producción de HFO-1234yf.
- En ciertos aspectos, la preparación de HFO-1234yf generalmente incluye, al menos, tres etapas de reacción, de la siguiente manera:
- (i) $(CX_2=CCl-CH_2X \text{ o } CX_3-CCl=CH_2 \text{ o } CX_3-CHCl-CH_2X) + HF \rightarrow 2\text{-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf) + HCl}$ en un reactor de fase vapor cargado con un catalizador sólido;
 - (ii) $2\text{-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf) + HF} \rightarrow 2\text{-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb)}$ en un reactor de fase líquida cargado con un catalizador líquido de hidrofluoración; y
 - (iii) $2\text{-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb)} \rightarrow 2,3,3,3\text{-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf)}$ en un reactor de fase vapor.
- en donde X se selecciona independientemente de F, Cl, Br e I, siempre que al menos un X no sea flúor.

El material de partida en la primera etapa de reacción es uno o más compuestos clorados de acuerdo con las Fórmulas I, II y/o III:



en donde X se selecciona independientemente de F, Cl, Br e I, siempre que al menos un X no sea flúor. En ciertas realizaciones, estos compuestos contienen al menos un cloro, la mayoría de X es cloro, o todo el X es cloro.

- En la primera etapa, la composición inicial (que, en ciertas realizaciones comprende 1,1,2,3-tetracloropropeno (HCO-1230xa), 2,3,3,3-tetracloropropeno (HCO-1230xf) y/o 1,1,1,2,3-pentacloropropano (HCC-240db), reacciona con HF anhidro en un primer reactor de fase vapor (reactor de fluoración) para producir una mezcla de al menos HCFO-1233xf (2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno) y HCl. La reacción se puede llevar a cabo a una temperatura de aproximadamente 200-400 °C y una presión de aproximadamente 0-1,4 MPag (0-200 psig). La corriente efluente que sale del reactor de fase vapor puede comprender, opcionalmente, componentes adicionales, tales como HF sin reaccionar, composiciones de partida sin reaccionar, intermedios pesados, HFC-245cb, o similares.

- Esta reacción puede realizarse en cualquier reactor adecuado para una reacción de fluoración en fase vapor. El reactor puede estar construido con materiales que sean resistentes a los efectos corrosivos del fluoruro de hidrógeno y el catalizador, tales como Hastalloy, Inconel, Monel. En caso de un proceso en fase vapor, el reactor se llena con un catalizador de fluoración en fase vapor. En este proceso, puede usarse cualquier catalizador de fluoración conocido en la técnica. Los catalizadores adecuados incluyen, pero sin limitación, óxidos de cromo, aluminio,

cobalto, manganeso, níquel y hierro, hidróxidos, haluros, oxihaluros, sales inorgánicas de los mismos y sus mezclas, cualquiera de las cuales puede estar opcionalmente halogenada. Las combinaciones de catalizadores adecuados para la presente invención incluyen, no exclusivamente, Cr_2O_3 , FeCl_3/C , $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3$, $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{carbono}$, $\text{CoCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoCl}_2/\text{AlF}_3$, $\text{NiCl}_2/\text{AlF}_3$ y mezclas de los mismos. Los catalizadores de óxido de cromo/óxido de aluminio se describen en la Pat. de EE. UU. N.º 5.155.082. Se prefieren los óxidos de cromo (III) tales como el óxido de cromo cristalino o el óxido de cromo amorfo, siendo el más preferido el óxido de cromo amorfo. El óxido de cromo (Cr_2O_3) es un material disponible en el mercado que se puede comprar en diversos tamaños de partícula. Se prefieren los catalizadores de fluoración que tienen una pureza de al menos 98 %. El catalizador de fluoración está presente en exceso pero en al menos una cantidad suficiente para impulsar la reacción.

Esta primera etapa de la reacción no se limita necesariamente a una reacción en fase vapor, y también puede realizarse usando una reacción en fase líquida o una combinación de fases líquida y vapor, como la que se divulga en la Solicitud de Patente Publicada de EE. UU. N.º 20070197842. También se contempla que la reacción se pueda llevar a cabo de forma discontinua, continua, o una combinación de estas. Para realizaciones en las que la reacción comprende una reacción en fase líquida, la reacción puede ser catalítica o no catalítica. Catalizadores ácidos de Lewis, tales como catalizadores de haluros metálicos, incluidos los haluros de antimonio, haluros de estaño, haluros de talio, haluros de hierro y combinaciones de dos o más de estos, pueden emplearse. En ciertas realizaciones, se emplean cloruros metálicos y fluoruros metálicos, que incluyen, pero sin limitación, SbCl_5 , SbCl_3 , SbF_5 , SnCl_4 , TiCl_4 , FeCl_3 y combinaciones de dos o más de estos.

En la segunda etapa del proceso para formar 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, HCFO-1233xf se convierte en HCFC-244bb. En una realización, esta etapa puede realizarse en la fase líquida en un reactor de fase líquida, que puede estar revestido de TFE o PFA. Tal proceso puede realizarse en un intervalo de temperatura de aproximadamente 70-120 °C y de aproximadamente 0,3-0,8 MPa (50-120 psig).

Se puede usar cualquier catalizador de fluoración en fase líquida en la invención. Una lista no exhaustiva incluye ácidos de Lewis, haluros de metales de transición, óxidos de metales de transición, haluros de metales del grupo IVb, haluros de metales del grupo Vb, o combinaciones de los mismos. Ejemplos no exclusivos de catalizadores de fluoración en fase líquida son un haluro de antimonio, un haluro de estaño, un haluro de tantalio, un haluro de titanio, un haluro de niobio y haluro de molibdeno, un haluro de hierro, un haluro de cromo fluorado, un óxido de cromo fluorado o combinaciones de los mismos. Ejemplos no exclusivos específicos de catalizadores de fluoración en fase líquida son SbCl_5 , SbCl_3 , SbF_5 , SnCl_4 , TaCl_5 , TiCl_4 , NbCl_5 , MoCl_6 , FeCl_3 , una especie fluorada de SbCl_5 , una especie fluorada de SbCl_3 , una especie fluorada de SnCl_4 , una especie fluorada de TaCl_5 , una especie fluorada de TiCl_4 , una especie fluorada de NbCl_5 , una especie fluorada de MoCl_6 , una especie fluorada de FeCl_3 , o combinaciones de los mismos. El pentacloruro de antimonio es el más preferido.

Estos catalizadores pueden regenerarse fácilmente por cualquier medio conocido en la técnica si se desactivan. Un método adecuado para regenerar el catalizador implica hacer fluir una corriente de cloro a través del catalizador. Por ejemplo, se pueden añadir de 0,9 g a 90 g (de 0,002 a 0,2 lb) por hora de cloro a la reacción en fase líquida por cada libra de catalizador de fluoración en fase líquida. Esto se puede hacer, por ejemplo, durante aproximadamente 1 a aproximadamente 2 horas o continuamente a una temperatura de aproximadamente 65 °C a aproximadamente 100 °C.

Esta segunda etapa de la reacción no se limita necesariamente a una reacción en fase líquida, y también se puede realizar usando una reacción en fase vapor o una combinación de fases líquida y vapor, como la que se divulga en la Solicitud de Patente Publicada de EE. UU. N.º 20070197842. Con este fin, la corriente de alimentación que contiene HCFO-1233xf se precalienta a una temperatura de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 400 °C, y se pone en contacto con un catalizador y agente de fluoración. Los catalizadores pueden incluir agentes de fase vapor convencionales usados para tal reacción y los agentes de fluoración pueden incluir aquellos generalmente conocidos en la técnica, tales como, pero sin limitación, fluoruro de hidrógeno.

En la tercera etapa de la producción de HFO-1234yf, el HCFC-244bb se alimenta a un segundo reactor de fase vapor (reactor de deshidrocloración) para deshidroclorarlo para obtener el producto deseado 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf). Este reactor contiene un catalizador que puede deshidroclorar catalíticamente HCFC-244bb para formar HFO-1234yf.

Los catalizadores pueden ser haluros metálicos, óxidos metálicos halogenados, metal neutro (o con estado de oxidación cero) o aleación de metal, o carbón activado a granel o en forma soportada. Los catalizadores de haluro metálico u óxido metálico pueden incluir, pero sin limitación, haluros metálicos mono, bi, y trivalentes, óxidos y sus mezclas/combinaciones y, más preferentemente, haluros metálicos mono y bivalentes y sus mezclas/combinaciones. Los metales componentes incluyen, pero sin limitación, Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pd^{2+} , Li^+ , Na^+ , K^+ y Cs^+ . Los halógenos componentes incluyen, pero sin limitación, F^- , Cl^- , Br^- , e I^- . Los ejemplos de haluros metálicos mono o bivalentes útiles incluyen, pero sin limitación, LiF , NaF , KF , CsF , MgF_2 , CaF_2 , LiCl , NaCl , KCl y CsCl . Los tratamientos de halogenación pueden incluir cualquiera de los conocidos en la técnica anterior, particularmente aquellos que emplean HF , F_2 , HCl , Cl_2 , HBr , Br_2 , HI e I_2 como la fuente de halogenación.

Se pueden utilizar 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 como aleaciones o mezclas. El catalizador puede estar soportado o no soportado. Ejemplos útiles de aleaciones metálicas incluyen, pero sin limitación, SS 316, Monel 400, Inconel 825, Inconel 600 e Inconel 625. Tales catalizadores pueden proporcionarse como elementos discretos soportados o no soportados y/o como parte del reactor y/o las paredes del reactor.

Se prefiere, pero no es limitativo, que los catalizadores incluyan carbón activado, acero inoxidable (p. ej., SS 316), aleaciones austeníticas a base de níquel (p. ej., Inconel 625), níquel, CsCl/MgO al 10 % fluorado y CsCl/MgF₂ al 10 %. Una temperatura de reacción adecuada es de aproximadamente 300-550 °C y una presión de reacción adecuada puede estar entre 0-1 MPag (0-150 psig). El efluente del reactor puede alimentarse a un depurador cáustico o a una columna de destilación para eliminar el subproducto de HCl para producir un producto orgánico libre de ácido que, opcionalmente, puede someterse a una purificación adicional usando una o cualquier combinación de técnicas de purificación que se conocen en la técnica.

La reacción puede llevarse a cabo en un intervalo de temperatura de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 800 °C, de aproximadamente 300 °C a aproximadamente 600 °C, o de aproximadamente 400 °C a aproximadamente 500 °C. Las presiones adecuadas del reactor varían de 0-1,4 MPag (0-200 psig), de 0,07-0,7 MPag (10-100 psig) o de 0,14-0,5 MPag (20-70 psig).

En la deshidrocloración de HCFC-244bb en fase vapor, la alimentación de HCFC-244bb, que se puede formar a partir de la hidrofluoración de HCFO-1233xf como se describe en el documento US 20090240090, se alimenta continuamente a un vaporizador y la alimentación vaporizada a un reactor. Debido a la conversión incompleta de HCFO-1233xf y su punto de ebullición cercano al de HCFC-244bb, así como a la formación de azeótropo o composición similar a azeótropo de HCFC-244bb y HCFO-1233xf en ciertas condiciones, es difícil la separación de estos dos compuestos. Por este motivo, la alimentación de HCFC-244bb generalmente contiene cierta cantidad de HCFO-1233xf. La reacción de deshidrocloración puede llevarse a cabo en condiciones para lograr una conversión de HCFC-244bb de aproximadamente 5 % o mayor, aproximadamente 20 % o mayor, o aproximadamente 30 % o mayor. La reacción puede realizarse a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 800 °C, de aproximadamente 300 °C a aproximadamente 600 °C, o de aproximadamente 400 °C a aproximadamente 500 °C; la presión del reactor puede estar en el intervalo de aproximadamente 0 a aproximadamente 1 MPag (de aproximadamente 0 psig a aproximadamente 200 psig), de aproximadamente 70 a aproximadamente 700 kPag (de aproximadamente 10 psig a aproximadamente 100 psig), o de aproximadamente 140 a aproximadamente 500 kPag (de aproximadamente 20 a aproximadamente 70 psig).

En general, el efluente del reactor de deshidrocloración puede procesarse para lograr los grados deseados de separación y/u otro procesamiento. Además del HFO-1234yf producido, el efluente generalmente contiene HCl, HCFC-244bb y HCFO-1233xf no convertidos (que se transfieren principalmente de la etapa anterior de la hidrofluoración de HCFO-1233xf). Opcionalmente, el HCl luego se recupera del resultado de la reacción de deshidrocloración. La recuperación de HCl se realiza por destilación convencional, donde este se elimina del destilado. Como alternativa, el HCl puede recuperarse o eliminarse usando agua o depuradores cáusticos. Cuando se usa un extractor de agua, el HCl se elimina como una solución acuosa. Cuando se usa una solución cáustica, el HCl se elimina del sistema como una sal de cloruro en solución acuosa. Después de la recuperación o eliminación de HCl, la corriente orgánica puede enviarse a una columna de destilación para su separación. El HFO-1234yf, recogido de la parte superior de la columna, puede ser enviado a otra columna para una mayor purificación, mientras que una fracción de la mezcla de HCFO-1233xf y HCFC-244bb, acumulada en el calderín, puede enviarse de vuelta al reactor de deshidrocloración para el reciclaje de HCFC-244bb, y el resto al reactor de hidrofluoración de HCFO-1233xf para el reciclaje de HCFO-1233xf.

Los solicitantes han descubierto sorprendentemente que, durante la deshidrocloración de HCFC-244bb para formar HFO-1234yf, la presencia de impurezas en el reactor disminuye la selectividad hacia HFO-1234yf y aumenta la selectividad hacia HCFO-1233xf, que es un subproducto no deseado. Los solicitantes han descubierto además que las mismas impurezas también pueden aumentar la desactivación del catalizador, causando así una reducción de la tasa de conversión. Aunque sin pretender quedar ligados a teoría alguna, se cree que los haluros metálicos tales como NiX₂ (X = F o Cl), CrX₃, FeX₃, MoX₃, NbX₃, COX₂, y similares, se forman incidentalmente por haluración de los componentes metálicos del reactor (p. ej., Inconel 625) y materiales carbonosos por la pirólisis de los compuestos orgánicos presentes en el reactor. Estos haluros metálicos, especialmente haluros metálicos trivalentes, actúan como catalizadores de deshidrofluoración que convierten HCFC-244bb en HCFO-1233xf. En otros aspectos, los haluros metálicos y/o materiales carbonosos bloquean los sitios metálicos catalíticamente activos que convierten HCFC-244bb en HFO-1234yf. La presente invención proporciona una solución a este problema reduciendo el contenido de impurezas en el reactor, mejorando así la selectividad de HFO-1234yf y reduciendo de manera similar la formación de HCFO-1233xf.

Con este fin, las impurezas en el reactor se eliminan de manera que el reactor esté sustancialmente libre de impurezas. Como se usa en el presente documento, el término "impurezas" incluye cualquier compuesto o

combinación de compuestos que (1) reducen la selectividad de HCFC-244bb a HFO-1234yf, (2) aumentan el cambio de selectividad de HFO-1234yf a HCFC-1233xf, y/o (3) disminuyen la tasa de conversión de HCC-244bb a HFO-1234yf. Tales impurezas pueden incluir, pero sin limitación, haluros metálicos, óxidos metálicos y materiales carbonosos. Como se usa en el presente documento, la definición de "sustancialmente libre" significa que la cantidad de impurezas está reducida en el reactor para mejorar de manera considerable la selectividad de la conversión de HCFC-244bb a HFO-1234yf, disminuir la selectividad en la conversión de HCFC-244bb a HCFO-1233xf, y/o aumentar la tasa de conversión de HCFC-244bb a HFO-1234yf. Si bien la definición de "sustancialmente libre" puede ser como se define en el presente documento, en un aspecto, la eliminación de impurezas mejora la selectividad de HCFC-244bb a HFO-1234yf a al menos 90 % o mayor, 95 % o mayor, o 97 % o mayor, o 99 % o mayor, o 99,5 % o mayor. La selectividad puede calcularse por el número de moles de producto (HFO-1234yf) formado, dividido por el número de moles de reactivo consumido o, de lo contrario, usando métodos convencionales conocidos en la técnica.

La etapa de eliminar las impurezas del reactor puede llevarse a cabo utilizando cualquier método para eliminar tales impurezas de conformidad con las reivindicaciones, particularmente las impurezas proporcionadas en el presente documento. En una realización, se puede lograr esto introduciendo un agente reductor en el reactor en condiciones efectivas para convertir cualquier haluro metálico u óxido metálico en metales metálicos. Tales agentes reductores pueden incluir, pero sin limitación, H₂, NH₃, CO, y combinaciones de estos. Esta etapa de reducción puede llevarse a cabo en agente reductor puro o diluido, p. ej., hidrógeno, a un intervalo de temperatura de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 700 °C, de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 600 °C, de aproximadamente 300 °C a aproximadamente 500 °C, o de aproximadamente 400 °C a aproximadamente 500 °C. Los diluyentes adecuados incluyen gases inertes tales como N₂, Ar y He. Cuando se usa un agente reductor diluido, la dilución puede ser tan alta como sea posible en la práctica, por ejemplo, aproximadamente 0,1 % en volumen de agente reductor. En una realización preferida, la concentración del agente reductor después de la dilución varía de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 20 % en volumen, preferentemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 % en volumen, y más preferentemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 2,5 % en volumen.

Se puede lograr otro método para eliminar impurezas del reactor introduciendo un agente oxidante en el reactor en condiciones efectivas para quemar los materiales carbonosos en el reactor. El agente oxidante, por ejemplo, puede comprender, pero sin limitación, H₂O, CO₂, O₂ (oxígeno), aire, O₃, Cl₂, N₂O, y combinaciones de estos. Esta etapa de oxidación puede llevarse a cabo en un agente oxidante puro o diluido, p. ej., oxígeno a una temperatura de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 700 °C, de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 600 °C, de aproximadamente 300 °C a aproximadamente 500 °C, o de aproximadamente 400 °C a aproximadamente 500 °C. Cuando se usa un agente oxidante diluido, la dilución puede ser tan alta como sea posible en la práctica, por ejemplo, aproximadamente 0,1 % en volumen de agente oxidante. En una realización preferida, la concentración del agente oxidante después de la dilución varía de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 21 % en volumen, preferentemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 % en volumen, y más preferentemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 3 % en volumen. En otra realización preferida, se usa aire como fuente de oxígeno y se usa aire diluido. En otra realización preferida más, el aire se usa junto con vapor en un proceso de descoquización con vapor-aire, en el cual el aire se usa para quemar los materiales carbonosos y el vapor se usa para mantener bajas las temperaturas de combustión, de modo que no excedan las temperaturas máximas tolerables. Esta etapa se puede utilizar de forma independiente o en combinación con cualquiera de los métodos alternativos del presente documento. En ciertas realizaciones, después de eliminar las impurezas utilizando el agente oxidante, el reactor se trata después con un agente reductor de conformidad con las enseñanzas anteriores.

En otra realización más, la etapa de eliminar las impurezas del reactor puede lograrse eliminando físicamente los materiales carbonosos y los haluros metálicos del reactor. Esta etapa de eliminación física puede incluir, por ejemplo, pulido eléctrico y pulido mecánico. En otro ejemplo, estos depósitos de impurezas se pueden lavar con un alto caudal de agua o vapor. De nuevo, esta etapa se puede utilizar de forma independiente o en combinación con cualquiera de los métodos alternativos del presente documento.

En ciertas realizaciones no limitantes, las etapas específicas utilizadas en el proceso de eliminación de las impurezas pueden estar dirigidas a mejorar la selectividad o la actividad del catalizador. Con respecto a mejorar la selectividad y prevenir el cambio de selectividad, por ejemplo, la etapa de reducción puede realizarse con el fin de eliminar sustancialmente las impurezas de las paredes del reactor. Con respecto a la actividad del catalizador, esta puede recuperarse o regenerarse mediante un tratamiento de oxidación seguido de un tratamiento de reducción. Como alternativa, la selectividad o la actividad catalítica pueden mejorarse mediante el tratamiento de pulido.

El proceso de la invención puede emplearse tras la detección de niveles de selectividad preestablecidos o determinados de otra manera, por ejemplo, al alcanzar una selectividad no deseada de HFO-1234_{yf} o HCFO-1233_{xf}. En una realización, la invención se dirige a un proceso para mejorar la selectividad para 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, donde el proceso es como se describe en el presente documento, que comprende: (a) proporcionar una reacción para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, teniendo lugar la reacción en un reactor, teniendo la reacción una primera selectividad para 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, primera selectividad que, en una realización, es al menos 90 % o mayor como se describe en el presente documento; (b) detectar una segunda selectividad para 2,3,3,3-tetrafluoropropeno a medida que avanza la reacción, por ejemplo, la segunda selectividad es más baja que la primera selectividad e

incluye, sin limitación, selectividad indeseable para fines comerciales, selectividad que en una realización es menor del 90 %, incluyendo aproximadamente 50 % o menos; (c) suspender la reacción; (d) eliminar las impurezas de un reactor, de modo que el reactor esté sustancialmente libre de impurezas; la eliminación de impurezas a este respecto incluye la eliminación mediante (i) la introducción de un agente reductor, (ii) la introducción de un agente oxidante, o (iii) por eliminación mecánica, o mediante combinaciones de (i), (ii) o (iii) como se describe en el presente documento. En una realización, la eliminación de impurezas se realiza introduciendo un agente reductor en el reactor en condiciones efectivas para reducir las impurezas; y (e) reanudar la reacción después de la etapa de eliminación de impurezas. En una realización a este respecto, la reacción reanudada tiene una tercera selectividad para 2,3,3,3-tetrafluoropropeno que se detecta, siendo la tercera selectividad para 2,3,3,3-tetrafluoropropeno mayor que la segunda selectividad para 2,3,3,3-tetrafluoropropeno; en una práctica a este respecto, la tercera selectividad para 2,3,3,3-tetrafluoropropeno es sustancialmente la misma que la primera selectividad. En una práctica de esta realización, el proceso comprende además, después de la etapa (c) y antes de introducir el agente reductor, introducir un agente oxidante en el reactor en condiciones efectivas para oxidar las impurezas. En otra práctica de esta realización, el proceso comprende, además, purgar el reactor con un gas inerte después de que las impurezas se oxiden, y antes de introducir el agente reductor. En otra práctica de esta realización, la eliminación física de impurezas, p. ej., un método de pulido e hidráulico y similares, puede tener lugar antes o después de la reducción y/o antes o después de la purga y/o antes o después de la oxidación.

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

Ejemplos

Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra la ocurrencia del cambio de selectividad de HFO-1234yf a HCFO-1233xf durante la reacción de deshidrocloración en fase vapor de HCFC-244bb. Se usó un reactor cilíndrico de Inconel 625 de 1,9 cm (3/4") de diámetro sumergido en un horno eléctrico de 3 zonas. Las temperaturas del proceso se registraron usando un termopar multipunto situado dentro del reactor. La pared interna del reactor de Inconel 625 sirve como catalizador de deshidrocloración. Una alimentación que contenía 99,4 % de área de GC de HCFC-244bb y 0,4 % de área de GC de HCFO-1233xf se alimentó al fondo del reactor montado verticalmente y se vaporizó antes de alcanzar la zona de reacción. La reacción se realizó en condiciones de 450 °C, 0 y 170 kPag (0 y 25 psig), y 12 g-orgánico/h. Los gases efluentes se hicieron pasar a través de un tubo de muestreo de gases, de modo que el progreso de la reacción se controló periódicamente a través de un análisis GC del contenido del tubo de muestreo de gases. Como se muestra en la FIG. 1 y la FIG. 2, después de aproximadamente 20 horas en la corriente a 450 °C y aproximadamente 170 kPag (aproximadamente 25 psig), la conversión de HCFC-244bb aumentó drásticamente de aproximadamente 30 % inicialmente a casi 100 %, mientras que la selectividad de HFO-1234yf disminuyó drásticamente de aproximadamente 99,5 % inicialmente a menos de 10 % (simultáneamente, la selectividad de HCFO-1233xf aumentó de menos de 0,5 % a más de 90 %), indicando la ocurrencia del cambio de selectividad de HFO-1234yf a HCFO-1233xf. Después de esto, a pesar de que la selectividad para HCFO-1233xf comenzó a disminuir, permaneció en aproximadamente un 50 % al final del experimento.

Ejemplo 2

Este ejemplo es una continuación del Ejemplo 1. Después de la ocurrencia del cambio de selectividad de HFO-1234yf a HCFO-1233xf, se redujo el flujo de hidrógeno (200 ml/min) al reactor durante 2 horas a 480 °C, y después se reinició la reacción de deshidrocloración de HCFC-244bb. Como se muestra en la Figura 3, la selectividad para HFO-1234yf fue casi del 100 % y la conversión de HCFC-244 fue superior al 40 % después del tratamiento de reducción.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar 2,3,3,3-tetrafluoropropeno que comprende:

- 5 (a) proporcionar una reacción para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno por deshidrocloración de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano, teniendo lugar la reacción en un reactor, teniendo la reacción una primera selectividad para 2,3,3,3-tetrafluoropropeno;
- (b) detectar una segunda selectividad para 2,3,3,3-tetrafluoropropeno a medida que avanza la reacción;
- (c) suspender la reacción;
- 10 (d) eliminar las impurezas de dicho reactor introduciendo un agente reductor o un agente oxidante, o por medios mecánicos, en condiciones efectivas para reducir las impurezas y mejorar la selectividad hacia 2,3,3,3-tetrafluoropropeno; y
- (e) reanudar la reacción.

15 2. El proceso de la reivindicación 1, en donde las impurezas en el reactor se seleccionan del grupo que consiste en haluros metálicos, óxidos metálicos y materiales carbonosos, opcionalmente en donde los haluros metálicos comprenden haluros de Ni, Cr, Fe, Mo, Nb, Cu y Co.

3. El proceso de las reivindicaciones 1-2, en donde la primera selectividad para 2,3,3,3-tetrafluoropropeno es al menos del 90 % o mayor.

4. El proceso de las reivindicaciones 1-3, en donde la segunda selectividad para 2,3,3,3-tetrafluoropropeno es menor del 90 %, o del 50 % o menor.

25 5. El proceso de las reivindicaciones 1-4, en donde la reacción reanudada tiene una tercera selectividad para 2,3,3,3-tetrafluoropropeno que se detecta, siendo la tercera selectividad mayor que la segunda selectividad.

6. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en donde la etapa de eliminar impurezas del reactor comprende introducir un agente reductor en el reactor en condiciones efectivas para convertir cualquier haluro metálico u óxido metálico en metales metálicos, preferentemente en donde el agente reductor se selecciona del grupo que consiste en H₂, NH₃, CO, Hidrocarburos C₁-C₁₂ y combinaciones de estos.

7. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en donde la etapa de eliminar impurezas del reactor comprende introducir un agente oxidante en el reactor en condiciones efectivas para quemar los materiales carbonosos en el reactor, preferentemente en donde el agente oxidante se selecciona del grupo que consiste en H₂O, CO₂, O₂, aire, O₃, Cl₂, N₂O y combinaciones de estos y, más preferentemente, en donde el agente oxidante comprende oxígeno.

8. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en donde la etapa de eliminar impurezas del reactor comprende eliminar físicamente los materiales carbonosos, óxidos metálicos y haluros metálicos del reactor, preferentemente en donde la etapa de eliminar físicamente los materiales carbonosos, los óxidos metálicos y los haluros metálicos del reactor se selecciona del grupo que consiste en pulido eléctrico, pulido mecánico, métodos hidráulicos y combinaciones de estos.

9. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-2 o 6-8, en donde la selectividad hacia 2,3,3,3-tetrafluoropropeno es al menos del 90 % o mayor, preferentemente al menos del 95 % o mayor y, más preferentemente, al menos del 97 % o mayor.

10. Un proceso para preparar 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, que comprende:

- 50 (a) proporcionar una reacción para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, teniendo lugar la reacción en un reactor, teniendo la reacción una primera selectividad para 2,3,3,3-tetrafluoropropeno;
- (b) detectar una segunda selectividad para 2,3,3,3-tetrafluoropropeno a medida que avanza la reacción;
- (c) suspender la reacción;
- 55 (d) eliminar las impurezas de dicho reactor de modo que el reactor esté sustancialmente libre de impurezas introduciendo un agente reductor en el reactor para mejorar de manera considerable la tasa de producción de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y/o la selectividad de la conversión de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano a 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, o para disminuir la conversión de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano a 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno; y
- 60 (e) reanudar la reacción.

11. El proceso de la reivindicación 10 que comprende además, después de la etapa (c) y antes de introducir el agente reductor, introducir un agente oxidante en el reactor en condiciones efectivas para oxidar las impurezas.

12. El proceso de la reivindicación 11, que comprende además purgar el reactor con un gas inerte después de que se oxiden las impurezas y antes de introducir el agente reductor.

- 5 13. El proceso de la reivindicación 10, en donde la reacción reanudada tiene una tercera selectividad para 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, siendo la tercera selectividad para 2,3,3,3-tetrafluoropropeno mayor que la segunda selectividad para 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, preferentemente en donde la tercera selectividad para 2,3,3,3-tetrafluoropropeno es al menos del 90 % o mayor, más preferentemente al menos del 95 % o mayor, e incluso más preferentemente al menos del 97 % o mayor.
- 10 14. El proceso de la reivindicación 11, en donde el agente oxidante se selecciona del grupo que consiste en H₂O, CO₂, O₂, aire, O₃, Cl₂, N₂O y combinaciones de estos.
15. El proceso de la reivindicación 10, en donde el agente reductor se selecciona del grupo que consiste en H₂, NH₃, CO, hidrocarburos C₁-C₁₂ y combinaciones de estos.

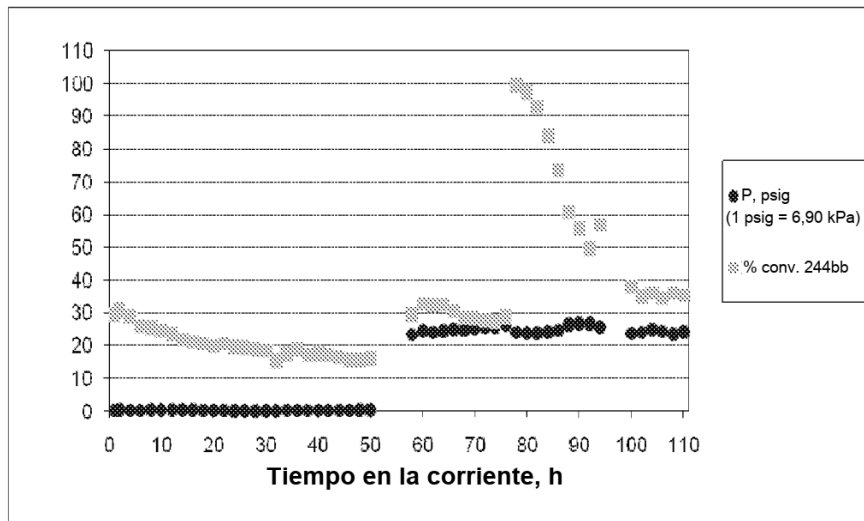


FIG. 1

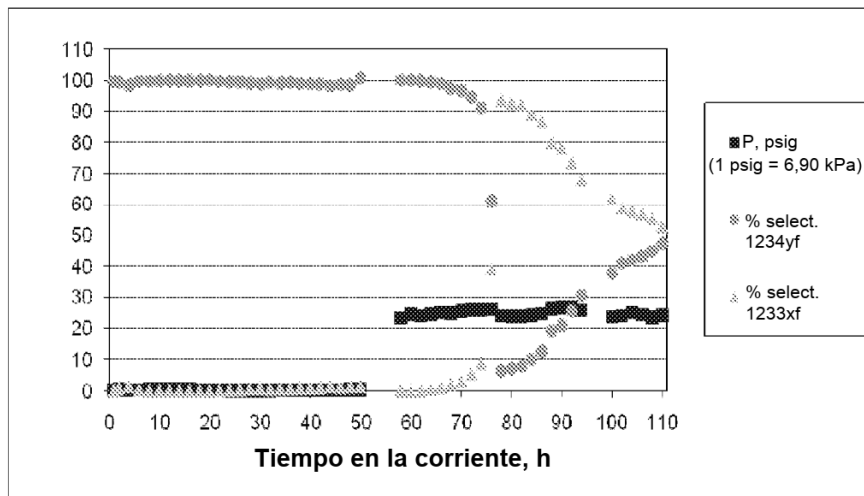


FIG. 2

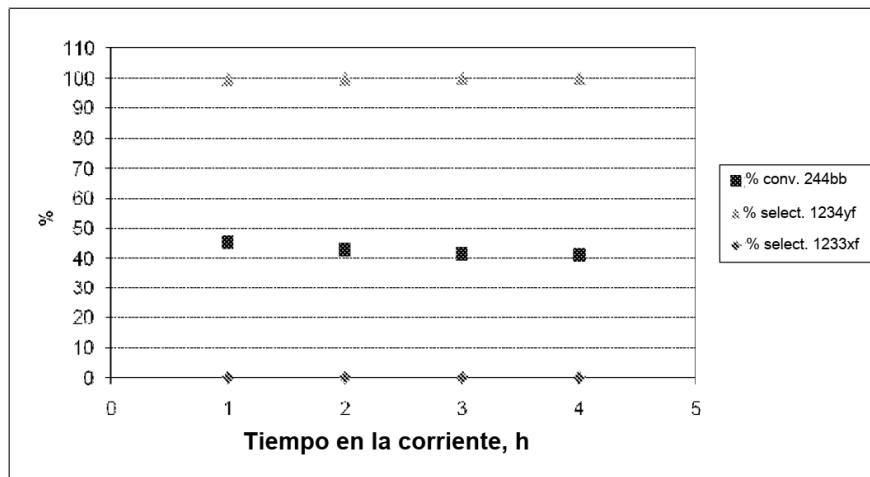


FIG. 3