

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 792 226**

51 Int. Cl.:

**C07C 17/25** (2006.01)

**C07C 17/20** (2006.01)

**C07C 17/21** (2006.01)

**C07C 19/08** (2006.01)

**C07C 21/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.10.2014 PCT/FR2014/052593**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.04.2015 WO15055927**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.10.2014 E 14796809 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.04.2020 EP 3057929**

54 Título: **Procedimiento de producción de compuestos fluorados**

30 Prioridad:

**17.10.2013 FR 1360101**

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

**10.11.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BONNET, PHILIPPE;  
COLLIER, BERTRAND;  
DEUR-BERT, DOMINIQUE;  
GARRAIT, DOMINIQUE;  
PIGAMO, ANNE y  
WENDLINGER, LAURENT**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 792 226 T3**

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

**DESCRIPCIÓN**

Procedimiento de producción de compuestos fluorados

**Campo de la presente divulgación**

5 La presente divulgación se refiere a un procedimiento de producción de compuestos fluorados, tales como hidrofluoroolefinas o hidrofluorocarbonos, por ejemplo, y una instalación adaptada para la realización de este procedimiento.

**Antecedentes técnicos**

10 Se conoce la producción de hidrofluoroolefinas o hidrofluorocarburos por fluoración de hidrocloroolefinas o hidroclorocarburos principalmente. Esta fluoración es generalmente una fluoración catalítica que utiliza ácido fluorhídrico como agente fluorante.

15 La reacción de fluoración se debe realizar generalmente a una temperatura elevada (más de 300°C) en fase gaseosa. Consecuentemente, se sabe calentar, vaporizar y sobrecalentar los reactivos antes de la reacción de fluoración, utilizando intercambiadores de calor. Por el documento CN101074185 se conoce la fluoración del 1,1,1,3-tetracloropropano en trifluoropropeno en presencia de HF precalentado a una temperatura de 120°C a 230°C. Igualmente, por el documento WO 2013/088195 se conoce la fluoración del 1,1,1,2,3-pentacloropropano en 2,3,3,3-tetrafluoropropeno. Por el documento WO 2014/159975 se conoce la preparación del 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno a partir del 1,1,2,3-tetracloropropeno. Igualmente, se conoce por el documento de Thakur *et al.*, *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 81, Nº 7, págs. 787-826 que se pueden utilizar mezcladores estáticos para mezclar fluidos.

20 Sin embargo, esta etapa preliminar de calentamiento, vaporización y sobrecalentamiento de los reactivos tiene tendencia a dar lugar a la producción de coque en los intercambiadores de calor.

Por lo tanto, es necesario poner a punto un procedimiento de producción de compuestos fluorados que limitan o evitan el problema de la coquización de la instalación.

**Resumen de la invención**

La invención se refiere en primer lugar a un procedimiento de producción de un compuesto fluorado que comprende:

- 25
- el suministro de un flujo gaseoso que comprende ácido fluorhídrico;
  - el suministro de al menos un flujo líquido de compuesto clorado y la vaporización de este por mezcla con dicho flujo gaseoso, siendo la mezcla resultante una mezcla gaseosa;
  - la fluoración catalítica del compuesto clorado con ácido fluorhídrico en fase gaseosa y la recogida de un flujo de producto;

30 caracterizado por que:

- la mezcla del flujo líquido de compuesto clorado con el flujo gaseoso que comprende ácido fluorhídrico se realiza en un mezclador estático;
- el flujo gaseoso que comprende ácido fluorhídrico está a una temperatura de 250°C a 380°C en el momento de su mezcla con el flujo líquido del compuesto clorado;
- 35 - el compuesto clorado se elige entre el 1,1,2-tricloroetano, el 1,1,1,2,3-pentacloropropano, el 1,1,1,3,3-pentacloropropano, el 1,1,2,2,3-pentacloropropano, el 2,3-dicloro-1,1,1-trifluoropropano, el percloroetileno, el 1,2-dicloroetileno, el 1,1,2,3-tetracloropropeno, el 2,3,3,3-tetracloropropeno, el 1,1,3,3-tetracloropropeno, el 1,3,3,3-tetracloropropeno, el 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, el 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y sus mezclas; y
- 40 - el compuesto fluorado se elige entre el pentafluoroetano, el 1-cloro-2,2-difluoroetano, el 1,3,3,3-tetrafluoropropeno, el 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, el 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, el 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y sus mezclas.

Según un modo de realización, el compuesto clorado es el percloroetileno y el compuesto fluorado es el pentafluoroetano, o el compuesto clorado es el 1,1,1,2,3-pentacloropropano y el compuesto fluorado es el 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.

45 Según otro modo de realización, el compuesto clorado es el 1,1,3,3-tetracloropropeno y el compuesto fluorado es el 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno; o el compuesto clorado es el 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y el compuesto fluorado es el 1,3,3,3-tetrafluoropropeno; o el compuesto clorado es el 1,1,2-tricloroetano y el compuesto fluorado es el 1-cloro-2,2-difluoroetano.

50 Según la invención, la mezcla del flujo líquido de compuesto clorado con el flujo gaseoso que comprende ácido fluorhídrico se realiza en un mezclador estático.

Según un modo de realización, el procedimiento comprende una o dos etapas de separación del flujo de producto, permitiendo recoger por una parte un flujo del compuesto fluorado y por otra parte un flujo de reciclaje.

Según un modo de realización, el flujo de reciclaje suministra el flujo gaseoso que comprende ácido fluorhídrico, eventualmente después de un aporte de ácido fluorhídrico.

5 Según un modo de realización, el procedimiento comprende una etapa de fluoración catalítica del flujo de reciclaje, si es necesario con un aporte de ácido fluorhídrico, recogándose el flujo gaseoso que comprende ácido fluorhídrico a la salida de esta etapa de fluoración.

Según un modo de realización, el procedimiento comprende una etapa de calentamiento del flujo líquido de compuesto clorado a una temperatura inferior a la temperatura de vaporización de este.

10 Según un modo de realización, el procedimiento comprende, después de la etapa de mezcla del flujo líquido de compuesto clorado con el flujo gaseoso que comprende ácido fluorhídrico, y antes de la etapa de reacción catalítica del compuesto clorado con el ácido fluorhídrico:

- una etapa de calentamiento de la mezcla; o
- una etapa de enfriamiento de la mezcla.

La presente divulgación se refiere igualmente a una instalación de producción de un compuesto fluorado que comprende:

- 15
- un conducto de admisión de flujo líquido de compuesto clorado;
  - un conducto de admisión de flujo gaseoso que comprende ácido fluorhídrico;
  - una unidad de mezcla y de vaporización alimentada por el conducto de admisión de flujo líquido de compuesto clorado y el conducto de admisión de flujo gaseoso que comprende ácido fluorhídrico;
- 20
- un conducto de recogida de la mezcla gaseosa a la salida de la unidad de mezcla y de vaporización;
  - un reactor de fluoración catalítica alimentada por el conducto de recogida de la mezcla gaseosa; y
  - un conducto de recogida de flujo del producto a la salida del reactor de fluoración catalítica,

caracterizado por que la unidad de mezcla y de vaporización (4) es un mezclador estático.

Según un modo de realización, la instalación comprende:

- 25
- al menos una unidad de separación alimentada por el conducto de recogida del flujo de productos; y
  - un conducto de recogida del compuesto fluorado y un conducto de recogida del flujo de reciclaje a la salida de la o de las unidades de separación.

Según un modo de realización, el conducto de recogida del flujo de reciclaje y eventualmente un conducto de aporte de ácido fluorhídrico alimentan el conducto de admisión de flujo gaseoso que comprende ácido fluorhídrico.

30 Según un modo de realización, la instalación comprende un reactor de fluoración catalítica alimentado al menos en parte por el conducto de recogida del flujo de reciclaje, si es necesario con un aporte de ácido fluorhídrico, procediendo el conducto de admisión del flujo gaseoso que comprende ácido fluorhídrico del reactor de fluoración catalítica.

Según un modo de realización, la instalación comprende medios de calentamiento sobre el conducto de admisión del flujo líquido de compuesto clorado.

35 Según un modo de realización, la instalación comprende medios de calentamiento o medios de enfriamiento sobre el conducto de recogida de la mezcla gaseosa.

La presente invención permite superar los inconvenientes del estado de la técnica. Más particularmente, proporciona un procedimiento de producción de compuestos fluorados que limita o evita el problema de la coquización de la instalación.

40 Esto se obtiene vaporizando el reactivo principal (compuesto clorado destinado a ser fluorado) mezclándole con un flujo gaseoso caliente que contiene ácido fluorhídrico.

Así se evita vaporizar y sobrecalentar el reactivo principal en un intercambiador de calor, que presenta una superficie de contacto muy elevada así como puntos calientes, dos factores que llevan a una coquización grande (ya que el metal caliente tiene tendencia a catalizar la coquización).

45 Por otra parte, debido a esta etapa de mezcla, la presión parcial del compuesto clorado durante su vaporización es relativamente moderada y, por lo tanto, la temperatura de vaporización es igualmente relativamente moderada y, en cualquier caso, inferior a la temperatura de vaporización en la hipótesis en la que el compuesto clorado se vaporice de forma independiente. Esto permite principalmente limitar los riesgos de degradación del compuesto clorado.

De forma general, la temperatura del flujo gaseoso que comprende ácido fluorhídrico en el momento de su mezcla con el flujo líquido de compuesto clorado se elige:

- 50
- inferior o igual a la temperatura de la reacción catalítica;

- superior o igual a la temperatura de vaporización del flujo gaseoso que comprende ácido fluorhídrico, que es función de la presión y de la composición de este flujo (principalmente el contenido de HF).

5 Por ejemplo, en el marco de la producción de HFC-125 (tal como se describe más detalladamente a continuación), la temperatura del flujo gaseoso que comprende ácido fluorhídrico puede ser de aproximadamente 165°C. En el marco de la producción de HFO-1234yf (tal como se describe más detalladamente a continuación), la temperatura del flujo gaseoso que comprende ácido fluorhídrico puede ser de aproximadamente 320 a 380°C. Según la invención, el flujo gaseoso que comprende ácido fluorhídrico está a una temperatura de 250 a 380°C en el momento de su mezcla con el flujo líquido de compuesto clorado.

### Breve descripción de las figuras

10 La figura 1 representa de forma esquemática un modo de realización de la instalación según la presente divulgación.

La figura 2 representa de forma esquemática otro modo de realización de la instalación según la presente divulgación.

15 La figura 3 es un gráfico que muestra la evolución de la temperatura de un flujo de alimentación del reactor de fluoración principal después de la vaporización del compuesto clorado (véase el ejemplo 1). En la abscisa figura el caudal del flujo gaseoso que comprende HF, expresado en t/h; en la ordenada figura la temperatura del flujo después de la mezcla con el compuesto clorado y la vaporización de este, expresada en °C. Los puntos representados por  $\Delta$  corresponden a una temperatura inicial del compuesto clorado a 25°C, los representados por  $\blacksquare$  corresponden a una temperatura inicial del compuesto clorado de 70°C y los representados por  $\diamond$  corresponden a una temperatura inicial del compuesto clorado de 100°C. Los tres grupos de datos marcados 10, 20 y 30 en la gráfica corresponden a relaciones molares HF/compuestos orgánicos que son respectivamente 10, 20 y 30.

### 20 Descripción de los modos de realización de la presente divulgación

La presente divulgación se describe ahora más detalladamente y de forma no limitativa en la siguiente descripción.

La presente divulgación se refiere a la fluoración de un compuesto clorado con ácido fluorhídrico para formar un compuesto fluorado.

25 Por compuesto clorado se entiende un compuesto orgánico que comprende uno o varios átomos de cloro, y por compuesto fluorado se entiende un compuesto orgánico que comprende uno o varios átomos de flúor.

Se comprende que el compuesto clorado puede comprender uno o varios átomos de flúor y que el compuesto fluorado puede comprender uno o varios átomos de cloro. De forma general, el número de átomos de cloro del compuesto fluorado es inferior al número de átomos de cloro del compuesto clorado; y el número de átomos de flúor del compuesto fluorado es superior al número de átomos de flúor del compuesto clorado.

30 El compuesto clorado puede ser un alcano o un alqueno que tiene eventualmente sustituyentes elegidos entre F, Cl, I y Br (preferentemente entre F y Cl) y que comprende al menos un sustituyente Cl.

El compuesto fluorado puede ser un alcano o un alqueno que tiene eventualmente sustituyentes elegidos entre F, Cl, I y Br (preferentemente entre F y Cl) y que comprende al menos un sustituyente F.

35 El compuesto clorado puede ser principalmente un alcano con uno o varios sustituyentes cloro (hidroclorocarburo o clorocarburo) o un alcano con uno o varios sustituyentes cloro y flúor (hidroclorofluorocarburo o clorofluorocarburo) o un alqueno con uno o varios sustituyentes cloro (cloroolefina o hidrocloroolefina) o un alqueno con uno o varios sustituyentes cloro y flúor (hidroclorofluoroolefina o clorofluoroolefina).

40 El compuesto fluorado puede ser principalmente un alcano con uno o varios sustituyentes flúor (fluorocarburo o hidrofluorocarburo) o un alcano con uno o varios sustituyentes cloro y flúor (hidroclorofluorocarburo o clorofluorocarburo) o un alqueno con uno o varios sustituyentes flúor (fluoroolefina o hidrofluoroolefina) o un alqueno con uno o varios sustituyentes cloro y flúor (hidroclorofluoroolefina o clorofluoroolefina).

El compuesto clorado y el compuesto fluorado pueden ser lineales o ramificados, preferentemente lineales.

Según un modo de realización, el compuesto clorado y el compuesto fluorado comprenden un solo átomo de carbono.

Según un modo de realización, el compuesto clorado y el compuesto fluorado comprenden dos átomos de carbono.

45 Según un modo de realización, el compuesto clorado y el compuesto fluorado comprenden tres átomos de carbono.

Según un modo de realización, el compuesto clorado y el compuesto fluorado comprenden cuatro átomos de carbono.

Según un modo de realización, el compuesto clorado y el compuesto fluorado comprenden cinco átomos de carbono.

La presente divulgación encuentra aplicación principalmente para las reacciones de fluoración siguientes:

- fluoración del percloroetileno (PER) en pentafluoroetano (HFC-125);
- fluoración del 1,1,1,2,3-pentacloropropano (HCC-240db) en 1 ó 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf);
- 5 - fluoración del 1,1,1,2,3-pentacloropropano (HCC-240db) en 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf);
- fluoración del 1,1,1,3,3-pentacloropropano (HCC-240fa) en 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze);
- fluoración del 1,1,1,3,3-pentacloropropano (HCC-240fa) en 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233zd);
- fluoración del 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf) en 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf);
- fluoración del 1,1,2,2,3-pentacloropropano (HCC-240aa) en 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf);
- 10 - fluoración del 1,1,2,2,3-pentacloropropano (HCC-240aa) en 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf);
- fluoración del 2,3-dicloro-1,1,1-trifluoropropano (HCFC-243db) en 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf);
- fluoración del 2,3-dicloro-1,1,1-trifluoropropano (HCFC-243db) en 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233zd);
- fluoración del 2,3-dicloro-1,1,1-trifluoropropano (HCFC-243db) en 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze);
- 15 - fluoración del 2,3-dicloro-1,1,1-trifluoropropano (HCFC-243db) en 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf);
- fluoración del 1,1,2,3-tetracloropropeno (HCO-1230xa) en 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf);
- fluoración del 1,1,2,3-tetracloropropeno (HCO-1230xa) en 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf);
- fluoración del 2,3,3,3-tetracloropropeno (HCO-1230xf) en 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf);
- fluoración del 2,3,3,3-tetracloropropeno (HCO-1230xf) en 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf);
- 20 - fluoración del 1,1,3,3-tetracloropropeno (HCO-1230za) en 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233zd);
- fluoración del 1,1,3,3-tetracloropropeno (HCO-1230za) en 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze);
- fluoración del 1,3,3,3-tetracloropropeno (HCO-1230zd) en 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233zd);
- fluoración del 1,3,3,3-tetracloropropeno (HCO-1230zd) en 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze);
- fluoración del 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233zd) en 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze);
- 25 - fluoración del 1,1,2-tricloroetano en 1-cloro,2,2-difluoroetano (HCFC-142);
- fluoración del 1,2-dicloroetileno en 1-cloro,2,2-difluoroetano (HCFC-142).

La conversión de compuesto clorado en compuesto fluorado puede ser una conversión directa (con una sola etapa de reacción o con un solo conjunto de condiciones de reacción) o una conversión indirecta (con dos o más de dos etapas de reacción o utilizando dos o más de dos conjuntos de condiciones de reacción).

30 La reacción de fluoración se puede realizar:

- con una relación molar HF/compuesto clorado de 3:1 a 150:1, preferentemente de 4:1 a 100:1 y de forma más particularmente preferida de 5:1 a 50:1;
- con un tiempo de contacto de 1 a 100 s, preferentemente de 1 a 50 s y más particularmente de 2 a 40 s (volumen del catalizador dividido por el flujo de entrada total, ajustado a la temperatura y a la presión de funcionamiento);
- 35 - a una presión absoluta que va de 0,1 a 50 bares, preferentemente de 0,3 a 15 bares;
- a una temperatura (temperatura del lecho del catalizador) de 100 a 500°C, preferentemente de 200 a 450°C, más particularmente de 300 a 400°C.

40 Con el fin de evitar una desactivación rápida del catalizador durante la reacción, se puede añadir un agente de oxidación (por ejemplo, oxígeno o cloro), por ejemplo en una relación molar agente de oxidación/compuestos orgánicos de 0,005 a 2, preferentemente de 0,01 a 1,5. Por ejemplo, se puede utilizar un flujo de oxígeno puro o de cloro puro, o una mezcla de oxígeno/nitrógeno o cloro/nitrógeno.

45 El catalizador utilizado puede ser, por ejemplo, a base de un metal que comprende un óxido de un metal de transición o un derivado o un halogenuro o un oxihalogenuro de dicho metal. Se pueden citar, por ejemplo, el  $\text{FeCl}_3$ , el oxifluoruro de cromo, los óxidos de cromo (eventualmente sometidos a tratamientos de fluoración), los fluoruros de cromo y sus mezclas. Otros catalizadores posibles son los catalizadores sobre soporte de carbono, los catalizadores a base de antimonio, los catalizadores a base de aluminio (por ejemplo,  $\text{AlF}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , el oxifluoruro de aluminio y el fluoruro de aluminio).

50 Se puede utilizar en general un oxifluoruro de cromo, un fluoruro o un oxifluoruro de aluminio, o un catalizador sobre soporte o no que contenga un metal, tal como Cr, Ni, Fe, Zn, Ti, V, Zr, Mo, Ge, Sn, Pb, Mg y Sb.

A este respecto se puede hacer referencia al documento WO 2007/079431 (en la pág. 7, l. 1-5 y 28-32), en el documento EP 939071 (párrafo [0022]), en el documento WO 2008/054781 (en la pág. 9 l. 22-pág. 10 l. 34) y en el documento WO 2008/040969 (reivindicación 1), a los que se hace referencia expresamente.

55 Antes de su utilización, el catalizador se somete preferentemente a una activación con aire, oxígeno o cloro y/o con HF.

Antes de su utilización, el catalizador se somete preferentemente a una activación con aire, oxígeno o HF a una temperatura de 100 a 500°C, preferentemente de 250 a 500°C y más particularmente de 300 a 400°C. La duración de la activación es preferentemente de 1 a 200 horas y más particularmente de 1 a 50 horas.

Esta activación puede ir seguida de una etapa de activación de fluoración final en presencia de un agente de oxidación, de HF y de compuestos orgánicos.

5 La relación molar HF/compuestos orgánicos es preferentemente de 2 a 40 y la relación molar agente de oxidación/compuestos orgánicos es preferentemente de 0,04 a 25. La temperatura de la activación final es preferentemente de 300 a 400°C y su duración es preferentemente de 6 a 100 horas.

El catalizador es preferentemente a base de cromo y se trata más particularmente de un catalizador mixto que comprende cromo.

10 Según un modo de realización, se utiliza un catalizador mixto que comprende cromo y níquel. La relación molar Cr/Ni (sobre la base del elemento metálico) es generalmente de 0,5 a 5, por ejemplo de 0,7 a 2, por ejemplo de aproximadamente 1. El catalizador puede contener de 0,5 a 20% en peso de cromo y de 0,5 a 20% en peso de níquel, preferentemente de 2 a 10% de cada uno.

El metal puede estar presente en forma metálica o en forma de derivado, por ejemplo un óxido, halogenuro u oxihalogenuro. Estos derivados se obtienen preferentemente por activación del metal catalítico.

15 El soporte está constituido preferentemente por aluminio, por ejemplo alúmina, alúmina activada o derivados del aluminio, tales como los halogenuros de aluminio y los oxihalogenuros de aluminio, por ejemplo descritos en el documento US 4.902.838, u obtenidos mediante el procedimiento de activación descrito anteriormente.

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

20 Se puede remitir al documento WO 2009/118628 (principalmente en la pág. 4, l. 30-pág. 7, l. 16), al que se hace referencia expresamente aquí.

Otro modo de realización preferido se basa en un catalizador mixto que contiene cromo y al menos un elemento elegido entre Mg y Zn. La relación atómica de Mg o Zn/Cr es preferentemente de 0,01 a 5.

25 Con referencia a la figura 1, se describe ahora un modo de realización de la invención en el caso particular de un procedimiento de producción de HFO-1234yf a partir de HCC-240db, entendiéndose que sirve de forma análoga para otras parejas de compuestos clorados/compuestos fluorados.

30 La instalación según la presente divulgación comprende un conducto 2 de admisión del flujo líquido de HCC-240db y un conducto 5 de admisión del flujo gaseoso que comprende HF, que alimentan un reactor 8 de fluoración catalítica. El conducto 2 de admisión del flujo líquido de HCC-240db proviene de una reserva de HCC-240db líquido 1. El conducto 5 de admisión del flujo gaseoso que comprende HF puede transportar un flujo de HF puro (eventualmente en combinación con un agente de oxidación, tal como se ha descrito anteriormente) o, alternativamente, una mezcla de HF y de compuestos orgánicos, principalmente de compuestos orgánicos clorados y/o fluorados, como es el caso en el ejemplo ilustrado, y como se describirá más detalladamente a continuación.

35 Una unidad 4 de mezcla y de vaporización es alimentada a la vez por el conducto 2 de admisión del flujo líquido de HCC-240db y el conducto 5 de admisión del flujo gaseoso que comprende HF. Esta unidad está adaptada para mezclar el flujo gaseoso y el flujo líquido. Se trata preferentemente de un mezclador estático con el fin de permitir un procedimiento de tipo continuo. En esta unidad, el flujo gaseoso que comprende HF cede calor al flujo líquido de HCC-240db, lo que permite la vaporización del HCC-240db.

40 La mezcla de HCC-240db, HF y eventualmente compuestos suplementarios se recoge en un conducto 6 de recogida de la mezcla gaseosa, a la salida de la unidad de 4 de mezcla y vaporización, que transporta la mezcla hasta el reactor 8 de fluoración catalítica.

45 El HCC-240db puede someterse a una etapa de calentamiento preliminar antes de la mezcla con el flujo gaseoso que comprende HF. En este caso, este calentamiento preliminar se realiza a una temperatura inferior a la temperatura de vaporización del HCC-240db (y a una temperatura inferior a la temperatura de degradación o de descomposición de este compuesto). A este efecto, se pueden prever medios de calentamiento 3 sobre el conducto 2 de admisión del flujo líquido de HCC-240db.

50 Entre la mezcla del HCC-240db con el flujo que comprende HF y la reacción de fluoración se puede, según el caso, prever un calentamiento complementario de la mezcla o, por el contrario, un enfriamiento de esta, previendo bien medios de calentamiento o bien, como se muestra en la figura, medios de enfriamiento 7 sobre el conducto 6 de recogida de la mezcla gaseosa. La elección del calentamiento o del enfriamiento depende de la temperatura deseada para la reacción de fluoración, en comparación con la temperatura de la mezcla gaseosa procedente de la unidad 4 de mezcla y vaporización.

A la salida del reactor 8 de fluoración catalítica se conecta un conducto 9 de recogida del flujo de productos. Este alimenta una unidad 10 de separación (o varias unidades de separación sucesivas) que permite principalmente separar el producto de interés (compuesto fluorado, en este caso el HFO-1234yf) del resto del flujo de productos. A este

5 respecto, se puede utilizar principalmente una o varias columnas de destilación, o unidades de decantación, extracción, lavado u otras. Este producto de interés se recupera en un conducto 11 de recogida del compuesto fluorado a la salida de la unidad 10 de separación. Por otra parte, se recupera un flujo de reciclaje en un conducto 12 de recogida del flujo de reciclaje. Por otra parte, otros productos no deseados pueden ser eliminados en este momento (principalmente el ácido clorhídrico generado durante la reacción de fluoración).

10 El flujo de reciclaje puede contener principalmente reactivos que no han reaccionado, a saber HF y el compuesto clorado (en este caso, el HCC-240db). Igualmente puede contener productos secundarios procedentes de la reacción, es decir productos fluorados obtenidos por fluoración del compuesto clorado (HCC-240db) y otros diferentes del compuesto fluorado deseado. En el caso mostrado, el flujo de reciclaje contiene principalmente HCFO-1233xf y eventualmente HFC-245cb (1,1,1,2,2-pentafluoropropano), obtenidos por fluoración del HCC-240db.

Según un modo de realización posible, el flujo de reciclaje se puede hacer volver directamente hacia el reactor 8 de fluoración catalítica. Según otro modo de realización posible, puede ser objeto de un tratamiento completamente distinto, incluso una valorización separada. Según otro modo de realización posible, se hace volver parcialmente al reactor 8 de fluoración catalítica.

15 Según otro modo de realización, que se muestra aquí, el flujo de reciclaje se somete a una fluoración complementaria antes de hacerle volver hacia el reactor 8 de fluoración catalítica principal.

20 Así, el conducto 12 de recogida del flujo de reciclaje alimenta un reactor 16 de fluoración catalítica complementaria. Un conducto 13 de aporte de HF se puede conectar, si es necesario, como se ha ilustrado, en este con el fin de aportar HF reciente. Un conducto 14 de aporte de agente oxidante también se puede conectar, si es necesario, como se ha ilustrado, al conducto 12 de recogida del flujo de reciclaje con el fin de asegurar un aporte de agente oxidante limpio para mantener la actividad catalítica del catalizador.

Se pueden prever medios 15 de calentamiento y de vaporización sobre el conducto 12 de recogida del flujo de reciclaje con el fin de llevar el flujo a la temperatura deseada para la reacción de fluoración complementaria, que se realiza en el reactor 16 de fluoración catalítica complementaria.

25 En el ejemplo ilustrado, el conducto 5 de admisión del flujo gaseoso que comprende HF (descrito anteriormente) procede directamente del reactor 16 de fluoración catalítica complementaria. Así, el flujo gaseoso que comprende HF contiene, además del HF (y, si es necesario, el agente oxidante) productos fluorados procedentes de la reacción de fluoración complementaria.

30 Se pueden añadir un aporte de HF reciente y/o un aporte de agente oxidante en el conducto 5 de admisión del flujo gaseoso que comprende HF, si es necesario.

El principio de un procedimiento de producción que comprende dos etapas distintas de fluoración catalítica, realizándose la alimentación en reactivo clorado (HCC-240db) entre estas dos etapas, se describe detalladamente en el documento WO 2013/088195, al cual se remite como referencia.

35 En la descripción anterior, el flujo gaseoso que comprende HF (que se usa para vaporizar el flujo líquido de compuesto clorado) corresponde a un flujo procedente de una reacción de fluoración complementaria de un flujo de reciclaje.

Son posibles otras variantes:

- el flujo gaseoso que comprende HF puede ser un flujo procedente de una reacción de fluoración complementaria de un flujo de reciclaje, con HF suplementario y/o agente de oxidación suplementario añadidos;
- 40 - el flujo gaseoso que comprende HF puede ser directamente un flujo de reciclaje o un flujo parcial de reciclaje (sin etapa de reacción de fluoración complementaria);
- el flujo gaseoso que comprende HF puede ser directamente un flujo de reciclaje (sin etapa de reacción de fluoración complementaria), con HF suplementario y/o agente de oxidación suplementario añadidos;
- 45 - el flujo gaseoso que comprende HF puede ser un flujo de HF reciente que comprende eventualmente un agente de oxidación reciente.

En este último caso, si hay presente un flujo de reciclaje, se puede introducir después de la etapa de mezcla del flujo gaseoso que comprende HF con el flujo líquido del compuesto clorado; y, si se realiza una reacción de fluoración complementaria de un flujo de reciclaje, el flujo procedente de esta reacción se puede introducir después de la etapa de mezcla del flujo gaseoso que comprende HF con el flujo líquido de compuesto clorado.

50 A continuación se describe otro modo de realización haciendo referencia a la figura 2: se trata de un procedimiento de producción de HFC-125 a partir de PER (así como la instalación que permite su realización).

La instalación comprende un conducto 25 de admisión del flujo gaseoso que comprende HF y un conducto 21 de admisión del flujo líquido de PER, que alimentan ambos una unidad 22 de mezcla y de vaporización, que es un

mezclador estático. A la salida de éste, se conecta un conducto 23 de recogida de mezcla gaseosa que alimenta un o una serie de varios reactores de fluoración (no representados).

Se prevén medios 26a, 26b y 26c de calefacción sobre el conducto 25 de admisión del flujo gaseoso que comprende HF. Se prevén medios 24a, 24b sobre el conducto 23 de recogida de la mezcla gaseoso.

- 5 Según un modo de realización, el flujo gaseoso que comprende HF se obtiene por calentamiento y, si es necesario, vaporización de un flujo de reciclaje recogido después del tratamiento y separación de un flujo de productos procedentes de la reacción de fluoración catalítica.

Algunos de los medios 26a, 24a de calefacción empleados pueden ser intercambiadores economizadores de calor.

- 10 Los parámetros importantes para tener en cuenta de forma general en la realización del procedimiento de la presente divulgación son los siguientes:

- el caudal de flujo gaseoso que comprende HF debe ser superior al caudal del compuesto clorado, y suficientemente grande con respecto a este con el fin de permitir una vaporización completa del compuesto clorado y evitar una condensación parcial del flujo gaseoso que comprende HF; así, preferentemente, la relación entre los caudales máxicos del flujo gaseoso que comprende HF y el fujo de compuesto clorado es de 1 a 30, preferentemente de 1,2 a 25 y de forma más particularmente preferida de 1,5 a 20;
- la temperatura del fujo gaseoso que comprende HF debe ser suficientemente elevada, por las mismas razones (debe ser superior, en cualquier caso, a la temperatura de vaporización del compuesto clorado, a la presión considerada);
- el diferencial entre la temperatura del flujo gaseoso que comprende HF y la temperatura de la mezcla gaseosa después de la vaporización del compuesto clorado debe seguir siendo relativamente pequeña, preferentemente inferior o igual a 50°C, o inferior o igual a 30°C o a 25°C.

- 25 Cuando la temperatura del fujo gaseoso que comprende HF es relativamente pequeña (del orden de 150 o 200°C, por ejemplo), es necesaria una relación másica de caudal (flujo gaseoso/flujo líquido) relativamente elevada, para asegurar una vaporización completa del compuesto clorado. Pero el diferencial de temperatura que resulta es relativamente pequeño. En este régimen, el calor generado por la oligomerización del HF se utiliza para vaporizar el compuesto clorado.

- 30 Cuando la temperatura del fujo gaseoso que comprende HF es relativamente grande (del orden de 250 o 300°C, por ejemplo), es necesaria una relación másica de caudal más pequeña, pero el diferencial de temperatura obtenido es relativamente grande. En este régimen, el vapor de HF no está en forma de oligómero, y el calor de vaporización del compuesto clorado es suministrado por el enfriamiento del HF sobrecalentado.

## EJEMPLOS

Los ejemplos siguientes ilustran la invención sin limitarla.

### **Ejemplo 1: Estudio de la disminución de la temperatura del flujo de HF relacionada con la mezcla con el compuesto clorado**

- 35 Para este estudio, se considera una reacción de fluoración del HCC-240db en HFO-1234yf según el esquema de la figura 1.

- 40 Se considera una productividad en HFO-1234yf de 1.600 kg/h, se realiza una reacción de fluoración (reactor 8) realizada a 4, 5 ó 7 bares absolutos según el caso, una relación molar HF/compuesto clorado de 10, 20 ó 30 según el caso, y una tasa de conversión del HCFO-1233xf de 60 ó 70% según el caso. El caudal de alimentación en HCC-240db es de 3.100 kg/h en cualquier caso.

Se considera que la reacción de fluoración preliminar (reactor 16) se realiza a una temperatura de 350°C y, por lo tanto, el flujo gaseoso que comprende HF (conducto 5) está a esta temperatura de 350°C.

Se consideran tres hipótesis referidas a la temperatura del flujo de HCC-240db: 25°C (ausencia de precalentamiento del flujo), 70°C o 100°C.

- 45 A partir del conjunto de estas hipótesis, se calcula en cada caso la temperatura del flujo después de la mezcla entre el flujo que comprende HF y el flujo líquido de HCC-240db, a partir de los datos disponibles sobre la presión de vapor en función de la temperatura para el HCC-240db. Los resultados se representan en la figura 3.

- 50 Se constata que la influencia del precalentamiento del flujo de HCC-240db sobre la temperatura final es relativamente pequeña (diferencia de 2,4 a 8°C sobre la temperatura final del flujo después de la mezcla, según que el flujo de HCC-240db esté precalentado o no). La necesidad de prever un calentamiento complementario (o, por el contrario, un enfriamiento) de la mezcla antes de la reacción depende de la temperatura de reacción deseada.

Se constata, de forma general, que la disminución de temperatura relacionada con la mezcla con el HCC-240db y con la vaporización de este es moderada y compatible con la realización del procedimiento.

**Ejemplo 2: Estudio de la relación másica del caudal necesario entre el flujo gaseoso que comprende HF y el flujo de compuesto clorado**

- 5 Para este estudio se utilizan las mismas hipótesis de base que en el ejemplo 1, tomando una presión de 7 bares absolutos. Se consideran en este caso flujos de HF (puro) a diferentes temperaturas, a saber 150, 200, 250 ó 300°C. Según el caso, se admite una disminución mayor o menor de la temperatura después de la mezcla con el HCC-240db (indicada como  $\Delta T$ , en valor absoluto), y de ello se deduce la relación másica de caudal (R) correspondiente (caudal másico del flujo gaseoso que comprende HF con respecto al caudal másico de HCC-240db).
- 10 Igualmente se calculan los valores límites de  $\Delta T$  y de R que permiten la vaporización completa de HCC-240db (sin producir condensación de flujo gaseoso que comprende HF). Los resultados se resumen en la tabla siguiente:

	$\Delta T = 50^{\circ}\text{C}$	$\Delta T = 30^{\circ}\text{C}$	$\Delta T = 25^{\circ}\text{C}$	Límite para la vaporización completa
Flujo de HF a 150°C	Imposible	Imposible	R = 2,9	R = 2,6 (es decir $\Delta T = 26^{\circ}\text{C}$ )
Flujo de HF a 200°C	R = 2,9	R = 5,6	R = 6,9	R = 1,8 (es decir $\Delta T = 66^{\circ}\text{C}$ )
Flujo de HF a 250°C	R = 4,3	R = 7,6	R = 9,4	R = 1,3 (es decir $\Delta T = 109^{\circ}\text{C}$ )
Flujo de HF a 300°C	R = 5,1	R = 9,0	R = 10,9	R = 1,1 (es decir $\Delta T = 152^{\circ}\text{C}$ )

**Ejemplo 3: Estudio piloto**

- 15 Un flujo gaseoso procedente de un reactor de fluoración que comprende HF se mezcla con un flujo líquido de 240db previamente precalentado. El caudal del flujo gaseoso que comprende HF procedente del reactor de fluoración es de 20 a 50 kg/h. Este flujo gaseoso está a una temperatura de 320°C a 350°C y a una presión de 3 a 5 bares. El caudal del flujo líquido de 240db es de 3 a 4 kg/h. Este flujo líquido de 240db se precalienta a una temperatura de 100°C a 120°C a una presión de 4 a 6 bares.
- 20 Cuando se mezclan los dos flujos, el flujo líquido de 240db es vaporizado instantáneamente por el flujo que comprende HF y la temperatura del flujo gaseoso que resulta de la mezcla de estos dos flujos es de 280°C a 330°C, a 3 a 5 bares. Este flujo resultante puede ser recalentado eventualmente a una temperatura de 350°C a 380°C antes de alimentar otro reactor de fluoración en el que se realiza la fluoración del 240db en 1233xf.

**REIVINDICACIONES**

1.- Procedimiento de producción de un compuesto fluorado que comprende:

- el suministro de un flujo gaseoso que comprende ácido fluorhídrico;
- el suministro de al menos un flujo líquido de compuesto clorado y la vaporización de este por mezcla con dicho flujo gaseoso, siendo la mezcla resultante una mezcla gaseosa;
- la fluoración catalítica del compuesto clorado con ácido fluorhídrico en fase gaseosa para formar dicho compuesto fluorado y la recogida de un flujo de producto;

caracterizado por que:

- la mezcla del flujo líquido de compuesto clorado con el flujo gaseoso que comprende ácido fluorhídrico se realiza en un mezclador estático;
- el flujo gaseoso que comprende ácido fluorhídrico está a una temperatura de 250°C a 380°C en el momento de su mezcla con el flujo líquido de compuesto clorado;
- el compuesto clorado se elige entre el 1,1,2-tricloroetano, el 1,1,1,2,3-pentacloropropano, el 1,1,1,3,3-pentacloropropano, el 1,1,2,2,3-pentacloropropano, el 2,3-dicloro-1,1,1-trifluoropropano, el percloroetileno, el 1,2-dicloroetileno, el 1,1,2,3-tetracloropropano, el 2,3,3,3-tetracloropropano, el 1,1,3,3-tetracloropropano, el 1,3,3,3-tetracloropropano, el 2-cloro-3,3,3-trifluoropropano, el 1-cloro-3,3,3-trifluoropropano y sus mezclas; y
- el compuesto fluorado se elige entre el pentafluoroetano, el 1-cloro-2,2-difluoroetano, el 1,3,3,3-tetrafluoropropano, el 2,3,3,3-tetrafluoropropano, el 2-cloro-3,3,3-trifluoropropano, el 1-cloro-3,3,3-trifluoropropano y sus mezclas.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el compuesto clorado es el percloroetileno y el compuesto fluorado es el pentafluoroetano, o el compuesto clorado es el 1,1,1,2,3-pentacloropropano y el compuesto fluorado es el 2,3,3,3-tetrafluoropropano.

3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 2, que comprende una o varias etapas de separación del flujo de producto, permitiendo recoger por una parte un flujo del compuesto fluorado y por otra parte un flujo de reciclaje.

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, en el que el flujo de reciclaje suministra el flujo gaseoso que comprende ácido fluorhídrico, eventualmente después de un aporte de ácido fluorhídrico.

5.- Procedimiento según la reivindicación 3, que comprende una etapa de fluoración catalítica del flujo de reciclaje, si es preciso con un aporte de ácido fluorhídrico, recogándose el flujo gaseoso que comprende ácido fluorhídrico a la salida de esta etapa de fluoración

6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende una etapa de calentamiento del flujo líquido de compuesto clorado a una temperatura inferior a la temperatura de vaporización de este.

7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende después de la etapa de mezcla del flujo líquido de compuesto clorado con el flujo gaseoso que comprende ácido fluorhídrico, y antes de la etapa de reacción catalítica del compuesto clorado con el ácido fluorhídrico:

- una etapa de calentamiento de la mezcla; o
- una etapa de enfriamiento de la mezcla.

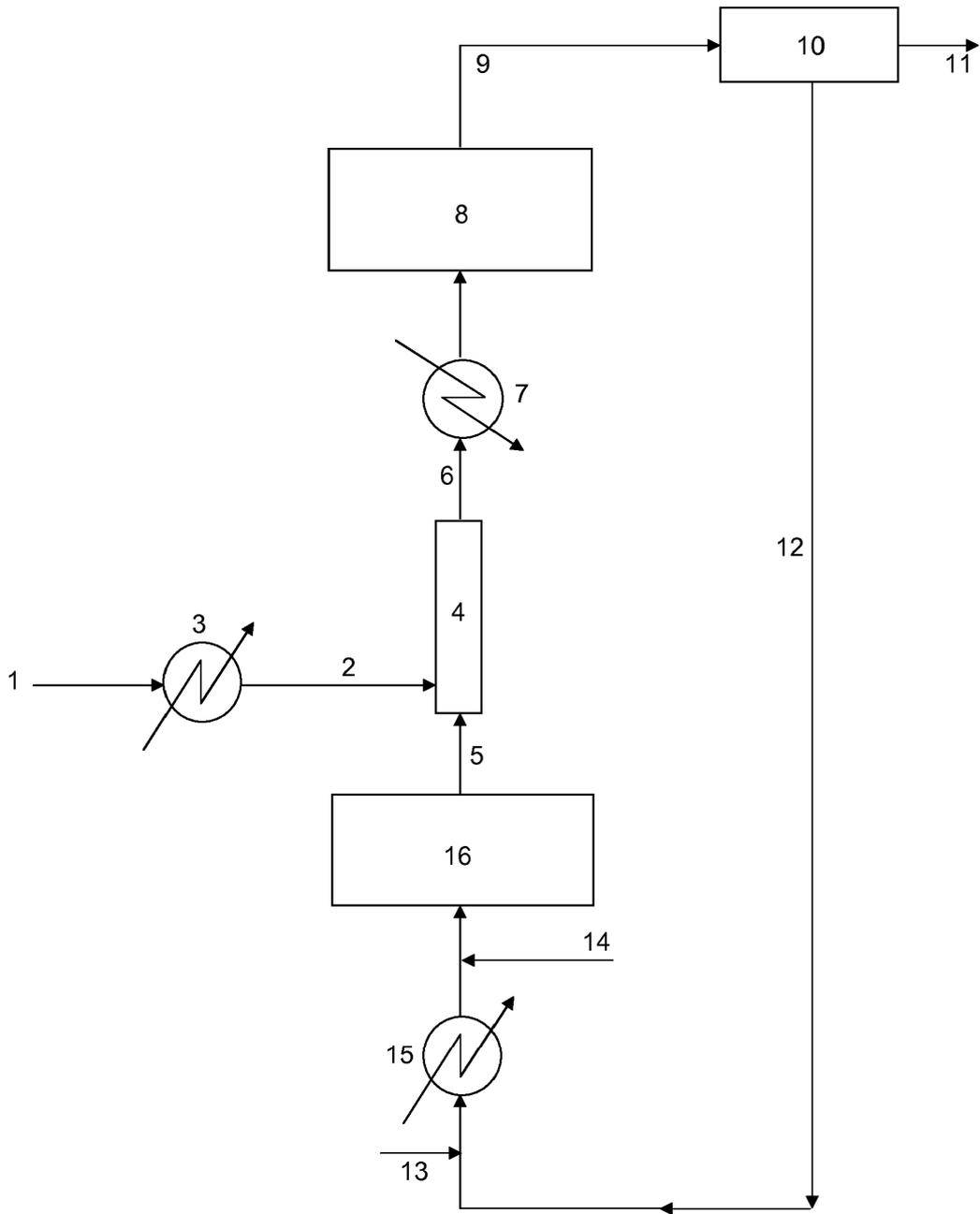


Fig. 1

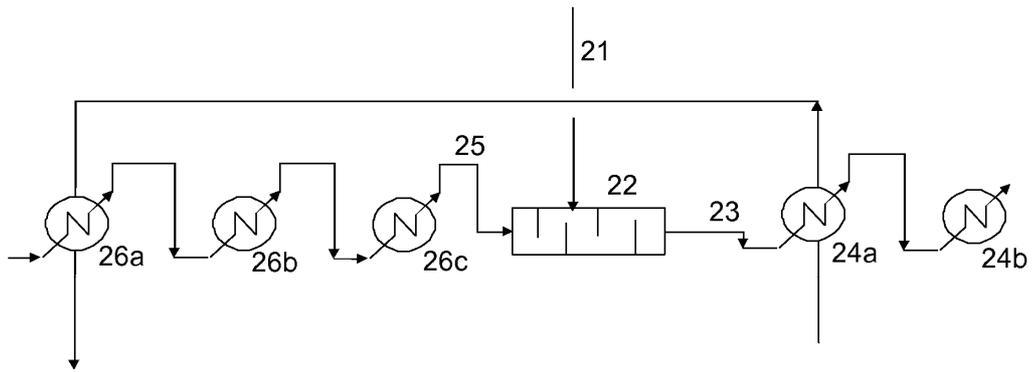


Fig. 2

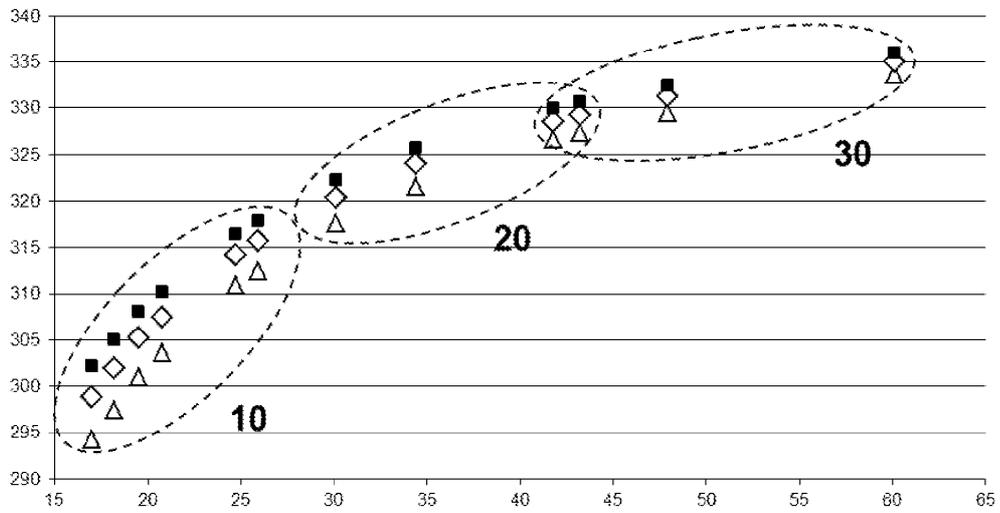


Fig.3