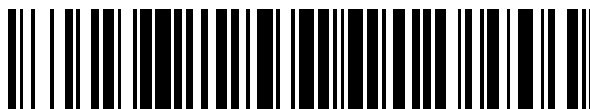


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 798 771**

51 Int. Cl.:

C07C 17/087 (2006.01)

C07C 17/10 (2006.01)

C07C 17/20 (2006.01)

C07C 17/25 (2006.01)

C07C 17/383 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

C01B 7/19 (2006.01)

C07C 19/10 (2006.01)

C01B 7/03 (2006.01)

C01B 7/07 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.03.2009** **E 12194295 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2020** **EP 2583959**

54 Título: **Procedimiento integrado para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno**

30 Prioridad:

20.03.2008 US 38327 P

13.03.2009 US 404130

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

14.12.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

MERKEL, DANIEL;
TUNG, HSUEH SUNG;
POKROVSKI, KONSTANTIN A.;
BEKTESEVIC, SELMA;
JOHNSON, ROBERT C. y
WANG, HAIYOU

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 798 771 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 integrado para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno

Antecedentes de la invención**(1) Campo de la invención**

- 5 Esta invención se refiere a nuevos métodos para preparar compuestos orgánicos fluorados, y más particularmente a métodos para producir olefinas fluoradas.

(2) Descripción de la técnica relacionada

- 10 Las hidrofluoroolefinas (HFOs), tales como los tetrafluoropropenos (que incluyen 2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-eno (HFO-1234yf)), son conocidos por ser efectivos refrigerantes, extintores de incendios, medios de transferencia de calor, propulsores, agentes espumantes, agentes de expansión, dieléctricos gaseosos, vehículos esterilizantes, medios de polimerización, fluidos de eliminación de partículas, líquidos transportadores, agentes abrasivos de pulido, agentes de secado por desplazamiento y fluidos de trabajo de ciclos de potencia. A diferencia de los clorofluorocarbonos (CFCs) y los hidroclorofluorocarbonos (HCFCs), que pueden dañar potencialmente la capa de ozono de la Tierra, los HFOs no contienen cloro y, por lo tanto, no representan una amenaza para la capa de ozono. Además, el HFO-1234yf es un compuesto de bajo calentamiento global con baja toxicidad y, por lo tanto, puede cumplir los requisitos cada vez más estrictos para los refrigerantes en equipos portátiles de aire acondicionado.

- 20 Se conocen varios métodos de preparación de HFOs. Por ej., la patente de EE.UU. No. 4.900.874 (Ihara et al.) describe un método para fabricar olefinas que contienen flúor poniendo en contacto gas hidrógeno con alcoholes fluorados. Aunque este parece ser un procedimiento de rendimiento relativamente alto, el manejo a escala comercial de gas hidrógeno a alta temperatura es peligroso. Además, el costo de producir comercialmente gas hidrógeno, tal como la construcción de una planta de hidrógeno en el sitio, es económicamente costoso.

- 25 La patente de EE.UU. No. 2.931.840 (Marquis) describe un método para fabricar olefinas que contienen flúor por pirólisis de cloruro de metilo y tetrafluoroetileno o clorodifluorometano. Este procedimiento es un procedimiento de rendimiento relativamente bajo y un porcentaje muy grande del material orgánico de partida se convierte en subproductos no deseados y/o no importantes, incluida una cantidad considerable de negro de humo que tiende a desactivar el catalizador utilizado en el procedimiento.

- 30 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, número 2, p. 171-174 (1997)). También, la patente de EE.UU. No. 5,162,594 (Krespan) describe un procedimiento en el que el tetrafluoroetileno se hace reaccionar con otro etileno fluorado en la fase líquida para producir un producto tipo polifluoroolefina.

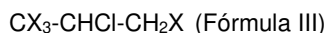
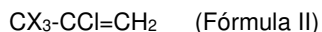
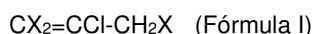
El documento WO 2007/079431 A2 describe un procedimiento para producir olefinas fluoradas, tales como HFO-1234yf.

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.

35 Sumario de la invención

- 40 Los solicitantes han encontrado un método para producir compuestos orgánicos fluorados, incluidos los hidrofluoropropenos, tales como HFO-1234yf. En un aspecto, la presente invención implica un procedimiento de fabricación integrado para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno a partir de un hidrocarburo clorado u olefina clorada. Preferiblemente, el procedimiento de fabricación integrado incluye tres etapas de reacción separadas que son cada una opcionalmente seguidas por uno o más procedimientos de purificación. La presente invención es ventajosa sobre otros procedimientos conocidos para producir HFO-1234yf porque el procedimiento incluye la capacidad de reciclar materiales de partida sin reaccionar para maximizar la utilización de las materias primas y los rendimientos del producto. También se caracteriza por la capacidad de aislar subproductos que son comercialmente valiosos.

- 45 Por consiguiente, se proporciona un método para preparar 2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-eno que comprende: (a) proporcionar una composición de partida que comprende al menos un compuesto que tiene una estructura seleccionada de las Fórmulas I, II y III:



- 50 en donde X se selecciona independientemente de F, Cl, Br y I, con la condición de que al menos un X no sea flúor; (b) poner en contacto dicha composición de partida con un primer agente fluorante para producir una primera composición

intermedia que comprende 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y un primer subproducto que contiene cloro; (c) poner en contacto dicha primera composición intermedia con un segundo agente fluorante para producir una segunda composición intermedia que comprende 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano; y (d) deshidroclorar al menos una porción de dicho 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano para producir un producto de reacción que comprende 2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-eno y un segundo subproducto que contiene cloro, en donde dichos primer y segundo agentes fluorantes son fluoruro de hidrógeno, dicho método comprende además la etapa de separar al menos una porción de dicho fluoruro de hidrógeno de dicho 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno posterior a, o concurrentemente con, la etapa (b) y antes de la etapa (c), y la etapa de separar al menos una porción de dicho fluoruro de hidrógeno de dicho 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano posterior a, o concurrentemente con, la etapa (c) y antes de la etapa (d), en donde dicho primer agente fluorante comprende al menos una porción de dicho fluoruro de hidrógeno separado de dicho 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y dicho segundo agente fluorante comprende al menos una porción de dicho fluoruro de hidrógeno separado de dicho 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano.

Breve descripción de los dibujos

La FIGURA 1 es un diagrama de flujo que muestra una primera realización preferida de una primera etapa de un procedimiento integrado de 3 etapas para producir HFO-1234yf a partir de 1,1,2,3-tetracloropropeno o 1,1,1,2,3-pentacloropropeno;

La FIGURA 2 es un diagrama de flujo que muestra una segunda realización preferida de una primera etapa de un procedimiento integrado de 3 etapas para producir HFO-1234yf a partir de 1,1,2,3-tetracloropropeno o 1,1,1,2,3-pentacloropropeno;

La FIGURA 3 es un diagrama de flujo que muestra una tercera realización preferida de una primera etapa de un procedimiento integrado de 3 etapas para producir HFO-1234yf a partir de 1,1,2,3-tetracloropropeno o 1,1,1,2,3-pentacloropropeno;

La FIGURA 4 es un diagrama de flujo que muestra una primera realización preferida de una segunda etapa de un procedimiento integrado de 3 etapas para producir HFO-1234yf a partir de 1,1,2,3-tetracloropropeno o 1,1,1,2,3-pentacloropropeno;

La FIGURA 5 es un diagrama de flujo que muestra una segunda realización preferida de una segunda etapa de un procedimiento integrado de 3 etapas para producir HFO-1234yf a partir de 1,1,2,3-tetracloropropeno o 1,1,1,2,3-pentacloropropeno;

La FIGURA 6 es un diagrama de flujo que muestra una primera realización preferida de una tercera etapa de un procedimiento integrado de 3 etapas para producir HFO-1234yf a partir de 1,1,2,3-tetracloropropeno o 1,1,1,2,3-pentacloropropeno; y

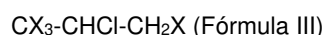
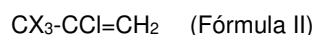
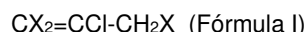
La FIGURA 7 es un diagrama de flujo que muestra una segunda realización preferida de una tercera etapa de un procedimiento integrado de 3 etapas para producir HFO-1234yf a partir de 1,1,2,3-tetracloropropeno o 1,1,1,2,3-pentacloropropeno.

La FIGURA 8 es un gráfico de HF en función de la temperatura para la recuperación de HF por separación de fases de la Etapa 2, Opción B, de una mezcla de HCFC-244bb/HCFO-1233xf/HF.

La FIGURA 9 es un gráfico de la selectividad de HFO-1234yf y el porcentaje de conversión de HCFC-244bb en función del tiempo de acuerdo con ciertas realizaciones de la invención a diversas temperaturas y presiones.

Descripción detallada de realizaciones preferidas de la invención

De acuerdo con una realización preferida, la presente invención comprende un procedimiento de fabricación integrado para preparar 2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-eno. El material de partida preferido 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 y I, con la condición de que al menos un X no sea flúor.

Preferiblemente, estos compuestos contienen al menos un cloro, más preferiblemente una mayoría de X es cloro, e incluso más preferiblemente todos los X son cloro.

Preferiblemente, el método generalmente comprende al menos tres etapas de reacción. En la primera etapa, una composición de partida, que comprende preferiblemente 1,1,2,3-tetracloropropeno (TCP) y/o 1,1,1,2,3-pentacloropropeno (HCC-240db), reacciona con HF anhidro en un primer reactor de fase de vapor (reactor de

fluoración) para producir una mezcla de HCFO-1233xf (2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno) y HCl. Preferiblemente, la reacción se produce en presencia de un catalizador, tal como un óxido de cromo fluorado. La reacción se lleva a cabo en un primer reactor de fase de vapor, preferiblemente a una temperatura de reacción de aproximadamente 200-400°C y una presión de reacción de aproximadamente 0-1380 kPa (0-200 psig). La corriente efluente que sale del reactor de fase de vapor puede comprender opcionalmente componentes adicionales, tales como HF sin reaccionar, compuestos intermedios pesados y HFC-245cb.

Esta reacción puede realizarse en cualquier reactor adecuado para una reacción de fluoración en fase de vapor. Preferiblemente, el reactor está construido con materiales que son resistentes a los efectos corrosivos del fluoruro de hidrógeno y del catalizador, tales como Hastelloy, Inconel, Monel. En el caso de un procedimiento en fase de vapor, el reactor se llena con un catalizador de fluoración en fase de vapor. En este procedimiento puede usarse cualquier catalizador de fluoración conocido en la técnica. Los catalizadores adecuados incluyen, pero no se limitan a, óxidos, hidróxidos, haluros, oxihaluros de cromo, aluminio, cobalto, manganeso, níquel y hierro, sales inorgánicas de los mismos y sus mezclas. 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 patente de EE.UU. No. 5.155.082. Se prefieren los óxidos de cromo (III), tales como óxido de cromo cristalino u 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 una variedad de tamaños de partículas. 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.

En la segunda etapa, el HCFO-1233xf se convierte en HCFC-244bb en un reactor de fase líquida, preferiblemente revestido con TFE o PFA. Preferiblemente, el procedimiento se realiza a aproximadamente 70-120°C y aproximadamente 350-830 kPa (50-120 psig).

En la invención se puede usar cualquier catalizador de fluoración en fase líquida. 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 tántalo, 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.

Si se desactivan, estos catalizadores pueden regenerarse fácilmente por cualquier medio conocido en la técnica. Un método adecuado para regenerar el catalizador implica hacer fluir una corriente de cloro a través del catalizador. Por ej., a la reacción en fase líquida se pueden agregar de aproximadamente 0,90 a aproximadamente 90 g (aproximadamente 0,002 a aproximadamente 0,2 lb) por hora de cloro por cada 0,454 kg (1 libra) de catalizador de fluoración en fase líquida. Esto puede hacerse, por ej., durante aproximadamente 1 a aproximadamente 2 horas o continuamente a una temperatura de aproximadamente 65°C a aproximadamente 100°C.

En la tercera etapa, el HCFC-244bb se alimenta a un segundo reactor de fase de vapor (reactor de deshidrocloración) para ser deshidroclorado para obtener el producto deseado HFO-1234yf (2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-eno). Este reactor contiene un catalizador que puede deshidroclorar catalíticamente HCFC-244bb para formar HFO-1234yf.

Los catalizadores pueden ser haluros metálicos, óxidos metálicos halogenados, un metal neutro (o estado de oxidación cero) o una aleación de metales, o carbón activado en masa o en forma soportada. Cuando se usan catalizadores de haluros metálicos u óxidos metálicos, preferiblemente son haluros metálicos mono, bi y trivalentes, óxidos y sus mezclas/combinaciones, y más preferiblemente haluros metálicos mono y bivalentes y sus mezclas/combinaciones. Los metales componentes incluyen, pero no se limitan a, Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pd^{2+} , Li^+ , Na^+ , K^+ y Cs^+ . Los componentes halógenos incluyen, pero no se limitan a, F, Cl, Br, y I. Los ejemplos de haluros metálicos mono o bivalentes útiles incluyen, pero no se limitan a, 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, y I_2 como la fuente de halogenación.

Cuando es neutro, es decir, valencia cero, se utilizan metales, aleaciones de metales y sus mezclas. Los metales útiles incluyen, pero no se limitan a, 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. Los ejemplos útiles de aleaciones metálicas incluyen, pero no se limitan a, SS 316, Monel 400, Inconel 825, Inconel 600 e Inconel 625.

Los catalizadores preferidos incluyen carbón activado, acero inoxidable (por ej., SS 316), aleaciones austeníticas a base de níquel (por ej., Inconel 625), níquel, CsCl 10% fluorado/MgO y CsCl 10%/MgF₂. La temperatura de reacción es preferiblemente de aproximadamente 300-550°C y la presión de reacción es preferiblemente de aproximadamente 0-1030 kPa (0-150 psig). Preferiblemente, el efluente del reactor se alimenta a una torre de lavado de gases con

solución cáustica o a una columna de destilación para eliminar el subproducto de HCl para producir un producto orgánico libre de ácido que, opcionalmente, puede experimentar una purificación adicional.

La ruta de reacción general se proporciona a continuación:

Etapa 1A: $\text{CCl}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$ (1,1,2,3-tetracloropropeno) + 3 HF $\rightarrow$ $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ + 3 HCl (HCFO-1233xf)

o

Etapa 1B: $\text{CCl}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ (2,3,3,3-tetracloropropeno) + 3 HF $\rightarrow$ $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ + 3 HCl (HCFO-1233xf)

o

Etapa 1C: $\text{CCl}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ (1,1,1,2,3-pentacloropropeno) + 3 HF $\rightarrow$ $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ + 4 HCl (HCFO-1233xf)

Etapa 2: $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ (HCFO-1233xf) + HF $\rightarrow$ $\text{CF}_3\text{CFCICH}_3$ (HCFC-244bb)

Etapa 3: $\text{CF}_3\text{CFCICH}_3$ (HCFC-244bb) $\rightarrow$ $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ + HCl (HFO-1234yf)

- 5 Además de estas tres etapas generales, dicho método comprende adicionalmente la etapa de separar al menos una porción de dicho fluoruro de hidrógeno de dicho 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno posterior a, o concurrentemente con, la etapa (b) y antes de la etapa (c), y la etapa de separar al menos una porción de dicho fluoruro de hidrógeno de dicho 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano posterior a, o concurrentemente con, la etapa (c) y antes de la etapa (d), en el que dicho primer agente fluorante comprende al menos una porción de dicho fluoruro de hidrógeno separado de dicho 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y dicho segundo agente fluorante comprende al menos una porción de dicho fluoruro de hidrógeno separado de dicho 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano. Las realizaciones preferidas comprenden una o más de las siguientes etapas:
- 10

Reciclaje de HF e intermedios sin reaccionar

- 15 Después de la Etapa (1) anterior, la corriente de efluente que sale del reactor de fase de vapor se alimenta a una primera columna de reciclaje. La mayoría de los compuestos intermedios pesados y del HF sin reaccionar se separan del fondo de la primera columna de reciclaje y se retroalimentan al reactor de fase de vapor. Los componentes más ligeros, que incluyen HCl, HCFO-1233xf, HCFC-244bb, HFC-245cb, y pequeñas cantidades de HF se alimentan a la siguiente operación unitaria como una primera corriente intermedia bruta.

Separación de HCl

- 20 El HCl en la corriente intermedia bruta se separa usando una columna de HCl. El HCl de alta pureza se aísla por la parte superior de la columna y se absorbe en agua desionizada como HCl concentrado que, opcionalmente, se puede recuperar para la venta. Los componentes restantes salen del fondo de la columna de HCl y se alimentan como una primera corriente intermedia purificada al reactor de fase líquida de la Etapa (2).

Reciclaje del HF en exceso

- 25 Después de la Etapa (2) anterior, una segunda corriente intermedia bruta que comprende el HCFC-244bb y HF como subproducto de reacción sale del reactor de fase líquida y se alimenta a una segunda columna de reciclaje para aislar el HF en exceso como el efluente de cola de la columna y reciclar las colas al reactor de fase líquida. La corriente de cabeza contiene principalmente HCFC-244bb y HF. La corriente de cabeza se alimenta a la siguiente operación unitaria.

30 Extracción de ácido sulfúrico o separación de fases para la recuperación/reciclaje de HF

- La corriente de cabeza de la columna de reciclaje de la fase líquida que contiene la mezcla de producto bruto de HCFC-244bb y aproximadamente 30% en peso de HF se alimenta a un extractor de ácido sulfúrico o un separador de fases para eliminar el HF de esta mezcla. El HF se disuelve en el ácido sulfúrico o se separa en fases de la mezcla orgánica. El HF se desorbe de la mezcla de ácido sulfúrico/HF mediante calentamiento y destilación y se recicla de nuevo al reactor. En caso de que se use un separador de fases, el HF se separa en fases y se recicla de nuevo al reactor. La mezcla orgánica, desde la cabeza del extractor de ácido sulfúrico o desde la capa inferior del separador de fases, se alimenta al reactor de deshidrocloración de la Etapa (3).
- 35

Purificación del producto final

- 40 El producto orgánico libre de ácido producido en la Etapa (3) se alimenta a una o más, preferiblemente dos, columnas de destilación para la purificación del producto final. La primera columna se usa para eliminar los componentes más ligeros y la segunda columna se usa para purificar el producto final, HFO-1234yf. Los compuestos HCFC-244bb y HCFO-1233xf sin reaccionar se aíslan del fondo de la segunda columna de destilación y se reciclan nuevamente a la

segunda etapa (hidrofluoración de HCFO-1233xf).

Con referencia a la Figura 1, se muestra una realización preferida de las operaciones 1 a 3. Aquí, TCP (o HCC-240db) y el exceso de HF se alimentan simultáneamente a un vaporizador HHX-1A-1 y luego a un reactor de fase de vapor R-1A-1. La temperatura de reacción es de aproximadamente 200-400°C y la presión de reacción es de aproximadamente 0-1380 kPa (0-200 psig). El catalizador en R-1A-1 es óxido de cromo fluorado. El efluente del reactor comprende TCP no reaccionado (o HCC-240db), productos intermedios y subproductos parcialmente fluorados, subproductos sobrefluorados, HF, HCFO-1233xf y HCl, luego entra en la columna de reciclaje D-1A-1 donde una corriente que comprende principalmente TCP sin reaccionar (o HCC-240db), productos intermedios parcialmente fluorados, y la mayoría del HF sale del fondo de la columna de reciclaje y se recicla nuevamente al reactor R-1A-1 de la Etapa 1 a través del vaporizador HX-1A-1. Una corriente que consiste principalmente en HCFO-1233xf, HF y HCl sale de la parte superior de la columna de reciclaje y entra en la columna D-1A-2 de HCl. Una corriente que consiste principalmente en el subproducto HCl sale de la parte superior de la columna de HCl y se alimenta a un sistema de recuperación de HCl. El subproducto HCl recuperado puede venderse para obtener beneficios. Las colas de la columna de HCl que consisten principalmente en HCFO-1233xf y HF se alimentan luego a un sistema de recuperación de HF. El sistema de recuperación de HF comienza con la corriente de HCFO-1233xf/HF que se vaporiza en el intercambiador de calor HX-1A-2 y se alimenta a la columna A-1A-1 de absorción de HF. Aquí, una corriente líquida de SO_4H_2 al 50-80% entra en contacto con la corriente gaseosa de HCFO-1233xf/HF y absorbe la mayoría de la HF. La corriente que sale del fondo de A-1A-1 consiste en HF/ H_2SO_4 / H_2O y se alimenta al intercambiador de calor HX-1A-3 donde se calienta a una temperatura suficiente para evaporar instantáneamente la mayor parte del HF junto con pequeñas cantidades de H_2O y H_2SO_4 . Esta corriente se alimenta a la columna D-1A-3 de destilación de recuperación de HF. El líquido que queda después del HF se separa por evaporación instantánea en HX-1A-3 que consiste principalmente en H_2SO_4 y H_2O (con 0-4% de HF) se enfría en HX-1A-4 y se recicla de nuevo a la columna A-1A-1 de absorción de HF. Las colas de la columna de recuperación de HF, D-1A-3, que consisten principalmente de H_2SO_4 y H_2O se reciclan de nuevo al intercambiador de calor HX-1A-3. El HF anhidro se recupera por la parte superior de la columna de recuperación de HF, D-1A-3, y se recicla nuevamente al reactor R-1A-1 de la Etapa 1 a través del vaporizador IIX-1A-1. La corriente que sale de la parte superior de la columna A-1A-1 de absorción de HF que consiste principalmente en HCFO-1233xf (trazas de HF) se envía a la Etapa 2. Opcionalmente, antes de enviarla a la Etapa 2, la corriente se alimenta a un sistema de pulido A-1A-2 donde la corriente gaseosa entra en contacto con agua o una solución cáustica para separar las trazas de HF y posteriormente se seca con un desecante. Después de la desactivación del catalizador en el reactor R-1A-1, se puede regenerar in situ por calentamiento a 300-400°C y pasando un agente oxidante como O_2 o Cl_2 sobre él por un período de tiempo prescrito.

Con referencia a la Figura 2, se muestra otra realización preferida de las operaciones 1 a 3. Aquí, TCP (o HCC-240db) y el exceso de HF se alimentan simultáneamente a un vaporizador HX-1B-1 y luego a un reactor R-1B-1 de fase de vapor. La temperatura de reacción es de aproximadamente 200-400°C y la presión de reacción es de aproximadamente 0-1380 kPa (0-200 psig). El catalizador en R-1B-1 es óxido de cromo fluorado. El efluente del reactor que consiste en TCP sin reaccionar (o HCC-240db), productos intermedios y subproductos parcialmente fluorados, subproductos sobrefluorados, HF, HCFO-1233xf y HCl, entra a continuación en la columna de reciclaje D-1B-1 donde una corriente que consiste principalmente en TCP sin reaccionar (o HCC-240db), productos intermedios parcialmente fluorados, y la mayoría del HF sale del fondo de la columna de reciclaje y se recicla de nuevo al reactor R-1B-1 de la Etapa 1 a través del vaporizador HX-1B-1. Una corriente que consiste principalmente en HCFO-1233xf, HF y HCl sale de la parte superior de la columna de reciclaje y entra en la columna D-1B-2 de HCl. Una corriente que consiste principalmente en subproductos de HCl sale de la parte superior de la columna de HCl y se alimenta a un sistema de recuperación de HCl. El subproducto de HCl recuperado puede venderse para obtener beneficios. Las colas de la columna de HCl que consisten principalmente en HCFO-1233xf y HF se alimentan luego a un sistema de recuperación de HF. El sistema de recuperación de HF comienza con la alimentación de la corriente HCFO-1233xf/HF al sistema de separación de fases PS-1B-1. Aquí, la corriente se enfría a -40-0°C. La capa superior rica en HF (< 10% HCFO-1233xf) se recicla nuevamente a la columna de reciclaje D-1B-1. La capa de fondo rica en productos orgánicos que contiene principalmente en HCFO-1233xf (< % HF) se envía a la Etapa 2. Opcionalmente, antes de enviarla a la Etapa 2, la corriente se alimenta a una columna de destilación D-1B-3. Una corriente que consiste principalmente en el azeótropo HCFO-1233xf/HF sale de la parte superior de la columna y se recicla nuevamente al separador de fases de la Etapa 1, PS-1B-1. Las colas de la columna que consiste principalmente en HCFO-1233xf se envían a la Etapa 2. Después de la desactivación del catalizador en el reactor R-1B-1, se puede regenerar in situ calentando a 300-400°C y pasando un agente oxidante como O_2 o Cl_2 sobre él por un período de tiempo prescrito.

Con referencia a la Figura 3, se muestra otra realización preferida de las operaciones 1 a 3. Aquí, TCP (o HCC-240db) y el exceso de HF se alimentan simultáneamente a un vaporizador HX-1C-1 y luego a un reactor de fase de vapor R-1C-1. La temperatura de reacción es de aproximadamente 200-400°C y la presión de reacción es de aproximadamente 0-1380 kPa (0-200 psig). El catalizador en R-1C-1 es óxido de cromo fluorado. El efluente del reactor que consiste en TCP sin reaccionar (o HCC-240db), productos intermedios y subproductos parcialmente fluorados, subproductos sobrefluorados, HF, HCFO-1233xf y HCl, entra a continuación en la columna de reciclaje D-1C-1 donde una corriente que consiste principalmente en TCP sin reaccionar (o HCC-240db), productos intermedios parcialmente fluorados, y la mayoría del HF sale del fondo de la columna de reciclaje y se recicla nuevamente al reactor R-1C-1 de la Etapa 1 a través del vaporizador HX-1C-1. Una corriente que consiste principalmente en HCFO-1233xf, HF y HCl sale de la parte superior de la columna de reciclaje y entra en la columna D-1C-2 de HCl. Una corriente que consiste principalmente

en subproductos de HCl sale de la parte superior de la columna de HCl y se alimenta a un sistema de recuperación de HCl. El subproducto HCl recuperado puede venderse para obtener beneficios. Las colas de la columna de HCl que consiste principalmente en HCFO-1233xf y HF se envían a la Etapa 2 sin eliminar HF. Después de la desactivación del catalizador en el reactor R-1C-1, puede regenerarse in situ calentándolo a 300-400°C y pasando un agente oxidante como O₂ o Cl₂ sobre él por un período de tiempo prescrito.

Con referencia a la Figura 4, se muestra una realización preferida de las operaciones 4 a 6. Aquí, la corriente de la Etapa 1 que contiene HCFO-1233xf, Opciones A, B o C, y el exceso de HF se alimentan simultáneamente a un vaporizador HX-2A-1 y luego a un reactor de fase líquida R-2A-1. R-2A-1 es un reactor de fase líquida revestido con TFE o PFA, que funciona a 70-120°C y 350-830 kPa (50-120 psig). El catalizador en R-2A-1 es SbCl₅ u otro catalizador tipo ácido de Lewis. Una columna CS-2A-1 de recuperación del catalizador está conectada al reactor, R-2A-1, y sirve para detener y devolver el catalizador arrastrado, algo de HF y algo de HCFO-1233xf sin reaccionar al reactor para una reacción adicional. También se puede alimentar Cl₂ al reactor para mantener activo el catalizador. Se puede alimentar de forma continua o discontinua según sea necesario. La corriente que sale de la parte superior del separador CS-2A-1 de catalizador que consiste principalmente en HCFC-244bb y HF (más pequeñas cantidades de HCFO-1233xf y también puede estar presente Cl₂ sin reaccionar) se alimenta a una columna de reciclaje D-2A-1 donde una corriente que consiste principalmente en HF (trazas de productos orgánicos) sale del fondo de la columna de reciclaje y se recicla de nuevo al reactor R-2A-1 de la Etapa 2 a través del vaporizador HX-2A-1. Una corriente que consiste principalmente en HCFC-244bb y HF (más pequeñas cantidades de HCFO-1233xf y también puede estar presente Cl₂ sin reaccionar) sale de la parte superior de la columna de reciclaje y luego se alimenta a un sistema de recuperación de HF. El sistema de recuperación de HF comienza con la corriente gaseosa de HCFC-244bb y HF (más pequeñas cantidades de HCFO-1233xf y también puede estar presente Cl₂ sin reaccionar)₂ que se alimenta a la columna A-2A-1 de absorción de HF. Aquí, una corriente líquida de H₂SO₄ al 50-80% entra en contacto con la corriente gaseosa de HCFC-244bb/HF y absorbe la mayoría del HF. La corriente que sale del fondo de A-2A-1 consiste en HF/H₂SO₄/H₂O y se alimenta al intercambiador de calor HX-2A-2 donde se calienta a una temperatura suficiente para evaporar instantáneamente la mayor parte del HF junto con pequeñas cantidades de H₂O y H₂SO₄. Esta corriente se alimenta a la columna D-2A-3 de destilación de recuperación de HF. El líquido que queda después de que se haya separado el HF por evaporación instantánea en HX-2A-2, que consiste principalmente en H₂SO₄ y H₂O (con HF al 0-4%) se enfría en HX-2A-3 y se recicla nuevamente a la columna A-2A-1 de absorción de HF. La corriente de cola de la columna de recuperación de HF, D-2A-3, que consiste principalmente en H₂SO₄ y H₂O se recicla de nuevo al intercambiador de calor HX-2A-2. El HF anhidro se recupera por la parte superior de la columna de recuperación de HF, D-2A-3, y se recicla nuevamente al reactor R-2A-1 de la Etapa 2 a través del vaporizador HX-2A-1. La corriente que sale de la parte superior de la columna A-2A-1 de absorción de HF que consiste principalmente en HCFC-244bb (más pequeñas cantidades de HCFO-1233xf y también puede estar presente Cl₂ sin reaccionar) se envía a la Etapa 3. Opcionalmente, antes de enviarse a la Etapa 3, la corriente se alimenta a un sistema de pulido A-2A-2 donde la corriente gaseosa entra en contacto con agua o una solución cáustica (y bisulfito cuando sea necesario para destruir Cl₂) para separar las trazas de HF y posteriormente se seca con un desecante.

Otra opción es agregar una columna de destilación, D-2A-2, para la recuperación de Cl₂, y un intercambiador de calor HX-2A-4 después de la columna de reciclaje D-2A-1 y antes de la recuperación de HF. La corriente que sale por la parte superior de la columna de reciclaje se alimenta a la columna de recuperación de Cl₂ y el Cl₂ se toma de la cabeza y se recicla de nuevo al reactor R-2A-1 de la Etapa 2. La corriente de cola de la columna de recuperación de Cl₂ que consiste principalmente en HCFC-244bb y HF (más una pequeña cantidad de HCFO-1233xf sin reaccionar) se vaporiza en el intercambiador de calor HX-2A-4 y se alimenta al sistema de recuperación de HF descrito anteriormente. Esto elimina la necesidad de bisulfito en el sistema opcional de pulido de HCFC-244bb.

Con referencia a la Figura 5, se muestra otra realización preferida de las operaciones 4 a 6. Aquí, la corriente de la Etapa 1 que contiene HCFO-1233xf, Opciones A, B o C, y el exceso de HF se alimentan simultáneamente a un vaporizador HX-2B-1 y luego en un reactor de fase líquida R-2B-1. R-2B-1 es un reactor de fase líquida revestido con TFE o PFA, que funciona a 70-120°C y 350-830 kPa (50-120 psig). El catalizador en R-2B-1 es SbCl₅ u otro catalizador tipo ácido de Lewis. Una columna CS-2B-1 de recuperación del catalizador está conectada al reactor R-2B-1 y sirve para detener y devolver el catalizador arrastrado, algo de HF y algo de HCFO-1233xf sin reaccionar al reactor para una reacción adicional. También se puede alimentar Cl₂ al reactor para mantener activo el catalizador. Se puede alimentar de forma continua o discontinua según sea necesario. La corriente que sale de la parte superior del separador CS-2B-1 de catalizador que consiste principalmente en HCFC-244bb y HF (más pequeñas cantidades de HCFO-1233xf y también puede estar presente Cl₂ sin reaccionar) se alimenta a una columna de reciclaje D-2B-1 donde una corriente que consiste principalmente en HF (trazas de productos orgánicos) sale del fondo de la columna de reciclaje y se recicla de nuevo al reactor R-2B-1 de la Etapa 2 a través del vaporizador HX-2B-1. Una corriente que consiste principalmente en HCFC-244bb y HF (más pequeñas cantidades de HCFO-1233xf y también puede estar presente Cl₂ sin reaccionar) sale por la parte superior de la columna de reciclaje y luego se alimenta a una columna de destilación, D-2B-2, para la recuperación de Cl₂. La corriente que sale por la parte superior de la columna de reciclaje se alimenta a la columna de recuperación de Cl₂ y el Cl₂ se toma de la cabeza y se recicla de nuevo al reactor R-2B-1 de la Etapa 2. La corriente de cola de la columna de recuperación de Cl₂ que consiste principalmente en HCFC-244bb y HF (más una pequeña cantidad de HCFO-1233xf sin reaccionar) se alimenta a un sistema de recuperación de HF. El sistema de recuperación de HF comienza con la alimentación de HCFC-244bb/HF al sistema de separación de fases PS-2B-1. Aquí, la corriente se enfría a -40-0°C. La capa superior rica en HF (< 10% HCFC-244bb) se recicla

nuevamente a la columna de reciclaje D-2B-1. La capa de fondo rica en materia orgánica que contiene principalmente HCFC-244bb (< 4% HF + una pequeña cantidad de HCFO-1233xf) se envía a la Etapa 3. Opcionalmente, antes de enviarla a la Etapa 3, la corriente se alimenta a una columna de destilación D-2B-3. Una corriente que consiste principalmente en el azeótropo HCFC-244bb/HF (más una pequeña cantidad de HCFO-1233xf) sale por la parte superior de la columna y se recicla nuevamente al reactor, R-2B-1, de la Etapa 2 a través de un vaporizador HX-2B-1.

Con referencia a la Figura 6, se muestra una realización preferida de las operaciones 7 a 8. Aquí, la corriente de la Etapa 2 que contiene HCFC-244bb, Opciones A o B, se alimenta a un vaporizador HX-3A-1 y luego a un reactor R-3A-1 de fase de vapor. La temperatura de reacción es de aproximadamente 350-550°C y la presión de reacción es de aproximadamente 0-1040 kPa (0-150 psig). Se ha demostrado que los siguientes catalizadores tienen una alta selectividad para producir HFO-1234yf en el intervalo de temperaturas mencionado anteriormente y se pueden usar en R-3A-1: carbón activado, acero inoxidable (por ej., SS 316), aleaciones austeníticas a base de níquel (por ej., Inconel 625), níquel, CsCl 10% fluorado/MgO y CsCl 10%/MgF₂. El efluente del reactor consiste en HCFC-244bb, HCFO-1233xf, HFO-1234yf, HCl sin reaccionar (más HF y/o Cl₂ si se emplearon ciertas opciones de la Etapa 2), entonces entra en el sistema A-3A-1 de absorción de ácidos donde la corriente gaseosa entra en contacto con agua o una solución cáustica (y bisulfato para destruir el Cl₂ si está presente) para separar HCl (y HF si está presente) y posteriormente se seca con un desecante. El gas que sale de la parte superior del absorbedor de ácidos se alimenta a una columna de destilación, D-3A-1, de "productos ligeros". Los productos no condensables y los subproductos que tienen puntos de ebullición más bajos que el HFO-1234yf salen por la parte superior de la columna de "productos ligeros" y se alimentan a un oxidante térmico y se eliminan/destruyen. Las colas de la columna de "productos ligeros" se alimentan a una columna D-3A-2 de producto HFO-1234yf. El producto grado HFO-1234yf sale por la parte superior de la columna para almacenar el producto. Las colas de la columna del producto consisten principalmente en HCFC-244bb y HCFO-1233xf sin reaccionar y se reciclan de nuevo al reactor R-2A-1 o al R-2B-1 de la Etapa 2 dependiendo de la opción que se esté empleando.

Con referencia a la Figura 7, se muestra otra realización preferida de las operaciones 7 a 8. Aquí, la corriente de la etapa 2 que contiene HCFC-244bb, Opciones A o B, se alimenta a un vaporizador HX-3A-1 y luego a un reactor de fase de vapor R-3B-1. La temperatura de reacción es de aproximadamente 350-550°C y la presión de reacción es de aproximadamente 0-1040 kPa (0-150 psig). Se ha demostrado que los siguientes catalizadores tienen una alta selectividad para producir HFO-1234yf en el intervalo de temperaturas mencionado anteriormente y se pueden usar en R-3B-1: carbón activado, acero inoxidable (por ej., SS 316), aleaciones austeníticas a base de níquel (Inconel 625), níquel, CsCl₂ 10% fluorado/MgO y CsCl₂ 10%/MgF₂. El efluente del reactor consiste en HCFC-244bb, HCFO-1233xf, HFO-1234yf, HCl sin reaccionar (más HF y/o Cl₂ si se emplearon ciertas opciones de la Etapa 2) entra en la columna D-3B-1 de HCl. Una corriente que consiste principalmente en subproducto HCl sale por la parte superior de la columna de HCl y se alimenta a un sistema de recuperación de HCl. El subproducto HCl recuperado puede venderse para obtener beneficios. Las colas de las columnas de HCl consisten principalmente en HCFC-244bb, HCFO-1233xf y HFO-1234yf sin reaccionar (más HF y/o Cl₂ si se emplearon ciertas opciones de la Etapa 2) se alimentan a una columna de destilación D-3B-2 "de productos ligeros". Los subproductos que tienen puntos de ebullición más bajos que el HFO-1234yf salen por la parte superior de la columna de "productos ligeros" y se alimentan a un oxidante térmico y se eliminan/destruyen. Los fondos de la columna de "productos ligeros" se alimentan a una columna D-3B-3 de producto HFO-1234yf. El producto grado HFO-1234yf sale por la parte superior de la columna para almacenar el producto. Las colas de la columna del producto consisten principalmente en HCFC-244bb y HCFO-1233xf sin reaccionar y se reciclan de nuevo al reactor R-2A-1 o al R-2B-1 de la Etapa 2 dependiendo de la opción que se esté empleando.

Opcionalmente, si HF y/o Cl₂ están presentes en la columna de HCl, D-3B-1, saldrán por la parte inferior de la columna. Luego, la corriente de cola se vaporiza en HX-3B-2 y se alimenta al sistema A-3B-1 de absorción de ácidos, donde la corriente gaseosa entra en contacto con agua o una solución cáustica (y bisulfito para destruir Cl₂ si está presente) para eliminar HF (y HCl si está presente) y posteriormente se seca con un desecante. El gas que sale por la parte superior del absorbedor de ácidos se alimenta a la columna D-3B-2 de "productos ligeros".

La invención se describe adicionalmente en términos de los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplos

Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra la Etapa 1 de la reacción de fluoración continua en fase de vapor de 1,1,2,3-tetracloropropeno (TCP) + 3HF → 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf) + 3HCl. El catalizador de fluoración para el experimento fue Cr₂O₃ fluorado.

Para estudiar la reacción se utilizó un sistema continuo de reacción de fluoración en fase de vapor que consiste en N₂, HF y sistemas de alimentación de productos orgánicos, vaporizador de la alimentación, sobrecalentador, reactor de Monel con diámetro interno de 10 cm (4 pulgadas), torre de lavado de ácidos, secador y sistema de recolección de productos. El reactor se cargó con 9415,2 gramos de catalizador de Cr₂O₃ pretratado que equivale a aproximadamente 6,5 litros de catalizador. El reactor se calentó luego a una temperatura de reacción de aproximadamente 235°C con una purga de N₂ que pasaba sobre el catalizador después de que el reactor había sido instalado en un baño de arena a temperatura constante. El reactor estaba a aproximadamente 20 kPa (3 psig) de presión. La alimentación de HF se

introdujo en el reactor (a través del vaporizador y el sobrecalentador) como una alimentación conjunta con el N₂ durante 15 minutos cuando se paró el flujo de N₂. El caudal de HF se ajustó a 640 g/h (1,4 lb/h) y luego se inició la alimentación de 1,1,2,3-tetracloropropeno (TCP) al reactor (a través del vaporizador y el sobrecalentador). La velocidad de alimentación de TCP se mantuvo estable a aproximadamente 360 g/h (0,8 lb/h) y la alimentación de HF se mantuvo estable a 640 g/h (1,4 lb/h) para una relación molar de HF a TCP de aproximadamente 15 a 1. Una vez que la reacción comenzó, la temperatura del lecho del catalizador aumentó a un intervalo de 250-260°C. Se calculó que el tiempo de contacto a 250-260°C, 20 kPa (3 psig) y los caudales de alimentación anteriores fue aproximadamente 16 segundos. La composición promedio del material que se recolectó durante 500 horas de tiempo en operación fue de aproximadamente HCFO-1233xf 97,2% en área por GC, HCFC-244bb 1,6% en área por GC, HFO-1234yf/HFC-245cb 0,6% en área por GC, HCFO-1223xd 0,1% en área por GC, y HCFO-1231 0,08% en área por GC. Después de 500 horas, comenzó a aparecer un producto intermedio con bajo contenido de flúor, 2,3-dicloro-3,3-difluoropropeno (HCFO-1232xf), a medida que la selectividad del HCFO-1233xf disminuyó cuando el catalizador comenzó a perder actividad. Cuando la selectividad del HCFO-1233xf disminuyó a aproximadamente 83% y la selectividad del producto intermedio HCFO-1232xf con bajo contenido de flúor aumentó a aproximadamente 15% después de 650 horas de tiempo en operación, la reacción se detuvo debido a la pérdida de actividad del catalizador. La conversión de TCP se mantuvo en > 99% a lo largo de todo el tiempo de operación.

Ejemplo 2

El catalizador de Cr₂O₃ fluorado desactivado después de 650 horas de tiempo en operación que se describió en el Ejemplo 1 se regeneró mediante el siguiente procedimiento.

El reactor se calentó a 300°C mientras se hizo fluir N₂ a razón de 5000 cc/min. Después de estabilizar las temperaturas del reactor, se introdujo aire sintético. El flujo de aire se inició con una caudal que dio 0,5% de O₂. Gradualmente, con incrementos de O₂ de 0,25%, el flujo de aire se incrementó para lograr una concentración de O₂ de 2,0%. Luego, el punto caliente del reactor se llevó a 360°C. Y luego el flujo de aire fue aumentado gradualmente, con incrementos de 0,5–1,0%, para lograr una concentración de O₂ del 5,0%. Se necesitaron ajustes cuidadosos de la temperatura del calentador del reactor para evitar el sobrecalentamiento del reactor por encima de 380°C.

La temperatura del reactor se mantuvo a una temperatura del punto caliente del lecho catalítico de 360-375°C mientras se hacía fluir O₂ 5%/N₂ hasta que el punto caliente alcanzó la parte superior del lecho de catalizador. Luego, sin cambiar la temperatura del calentador del reactor, el flujo de O₂ se mantuvo hasta que la temperatura del reactor se acercó a la del punto de ajuste del calentador del reactor. Luego, el reactor se purgó con N₂ durante 5 horas para eliminar el oxígeno residual y la humedad. Eso completó la regeneración del catalizador y el reactor se llevó a 200°C para prepararlo para la refluoración con HF.

La reacción $\text{TCP} + 3\text{HF} \rightarrow \text{HCFO-1233xf} + 3\text{HCl}$ se reinició en las mismas condiciones de funcionamiento descritas en el Ejemplo 1. La selectividad de HCFO-1233xf aumentó a 98,5% después de la regeneración y no se detectó el producto intermedio HCFO-1232xf en los productos de reacción. La conversión de TCP fue 100%.

Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra la reacción de fluoración continua en fase de vapor de la Etapa 1 de 1,1,1,2,3-pentacloropropano (HCC-240db) + 3HF → 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf) + 4HCl. El catalizador de fluoración para el experimento fue Cr₂O₃ fluorado.

Para el Ejemplo 3 se usó el mismo sistema de reacción de fluoración en fase de vapor continuo que se describe en el Ejemplo 1. La reacción $\text{HCC-240db} + 3\text{HF} \rightarrow \text{HCFO-1233xf} + 4\text{HCl}$ se realizó a una relación molar HF a HCC-240db de 15:1, tiempo de contacto de 15 segundos y una temperatura de reacción de 255°C. El análisis por GC del efluente del reactor mostró una conversión del 100% de HCC-240db y una selectividad del 98,3% de HCFO-1233xf en base molar. Los detalles del Ejemplo 3 se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1

Exp nº 71 HCC-240db + 3HF ----> HCFO-1233xf + 4 HCl					
Catalizador de Cr ₂ O ₃ fluorado, relación molar HF a HCC-240db 15:1, tiempo de contacto 15 segundos, temperatura de reacción = 255°C.					
Componente	HFO-1234yf/HFC-245cb	HCFC-244bb	HCFO-1233xf	* HCC-240db	Otros
Selectividad	0,5	0,6	98,3	100,0	0,6

*Conversión

Ejemplo 4

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

experimento fue SbCl_5 .

Aproximadamente 5618 gramos de SbCl_5 estaban contenidos en un reactor de fase líquida revestido con Teflon™ equipado con una columna compacta de 5 cm (2 pulgadas) de ID (diámetro interno) y un condensador. El reactor era de 7 cm (2,75 pulgadas) ID x 91,44 cm (36 pulgadas) L (longitud). Inicialmente, se añadió al reactor una relación molar mayor de HF de 5:1 para fluorar el catalizador. Luego se agregó al reactor una mayor relación molar de Cl_2 de 3:1 para asegurar que el catalizador volviera a un estado pentavalente. El reactor se calentó a aproximadamente 85°C-87°C. Primero, se inició la alimentación de HF. Cuando se agregaron 680 g (1,5 lb) adicionales de HF, se inició la alimentación de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno. La pureza del material de alimentación de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno fue de aproximadamente 97,3% por área de GC (cromatógrafo de gases). El experimento se hizo funcionar continuamente durante aproximadamente 162 horas. Para este experimento, se alimentó cloro discontinuamente aproximadamente cada 4 horas a lo largo de la operación para mantener activo el catalizador.

La conversión fue inmediatamente superior al 98%, y se mantuvo así durante el resto de la operación. Los caudales de alimentación promedio de HF y HCFO-1233xf fueron 410 y 400 g/h (0,91 y 0,88 lb/h) respectivamente. Las adiciones de cloro ascendieron hasta aproximadamente el 3,0% en peso del caudal de alimentación promedio de compuestos orgánicos. Se recogieron aproximadamente 56 kg (123 libras) de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano bruto libre de ácidos.

El intervalo de temperaturas del reactor para los experimentos fue 78°C-86°C y el intervalo de presiones fue 480 kPa (70 psig)-720 kPa (105 psig). La reacción se controló muestreando periódicamente la corriente efluente del reactor. Las muestras se analizaron en un cromatógrafo de gases. La conversión promedio de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf) fue aproximadamente 98% y la siguiente selectividad promedio del producto fue: HCFC-244bb = 90%, HCFO-1223xd = 1% y HFC-245cb = 8%.

Ejemplo 5

Este ejemplo ilustra la recuperación de HF anhidro de una mezcla de HF y HCFC-244bb de acuerdo con ciertas realizaciones preferidas de la presente invención.

Una mezcla que consiste en aproximadamente 75% en peso de HCFC-244bb y aproximadamente 25% en peso de HF se vaporiza y alimenta por el fondo de una columna empaquetada a un caudal de alimentación de aproximadamente 1,3 kg/h (2,9 lb por hora) durante aproximadamente 4 horas. Una corriente de aproximadamente 80% en peso de ácido sulfúrico ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ 80/20) con aproximadamente HF al 2% disuelto en la misma se alimenta continuamente por la parte superior de la misma columna empaquetada a un caudal de alimentación de aproximadamente 2,5 kg/h (5,6 lb por hora) durante el mismo período de tiempo. Una corriente gaseosa que sale por la parte superior de la columna comprende HCFC-244bb con menos que 1,0% en peso de HF en la misma.

La concentración de HF en el ácido sulfúrico en las colas de la columna aumenta de 2,0% en peso a aproximadamente 15% en peso.

Las colas de la columna que contienen ácido sulfúrico y aproximadamente 15% en peso de HF se recogen y se cargan en un recipiente de teflón de 9 litros (2 galones). La mezcla se calienta a aproximadamente 140°C para vaporizar y separar por evaporación instantánea el producto HF, que se recoge. El producto HF recogido contiene aproximadamente 6000 ppm de agua y 500 ppm de azufre.

El HF recogido de la destilación instantánea se destila en una columna de destilación y se recupera HF anhidro. El HF anhidro recuperado contiene menos que 50 ppm de impurezas de azufre y menos que 100 ppm de agua.

Ejemplo 6

Este ejemplo demuestra la destilación opcional de recuperación de HF de la Etapa 1, Opción B, después de la recuperación de la mayoría del HF por separación de fases. La alimentación de la columna de destilación es una mezcla de HF, HCFO-1233xf y HCFC-244bb.

Después de la separación de fases, se cargaron en una columna de destilación 17,0 kg (37,4 libras) de una mezcla que contenía 3 por ciento en peso de HF, 43,1 por ciento en peso de HCFC-244bb y 53,9 por ciento en peso de HCFO-1233xf. La columna de destilación consistía en un calderín de 46 litros (10 galones), una columna ProPack de 5 cm (2 pulgadas) de diámetro interno por 3 m (10 pies), y un condensador de carcasa y tubos. La columna tenía alrededor de 30 platos teóricos. La columna de destilación estaba equipada con transmisores de temperatura, presión y presión diferencial. La destilación se realizó a una presión de aproximadamente 260-274 kPa (37,7-39,7 psia). Se tomó una muestra del destilado, se tituló para determinar la concentración de HF y se analizó por GC a intervalos regulares. La titulación mostró una concentración de HF en el intervalo de 25-33% en peso (usando la titulación con KOH 0,1 N). Las concentraciones orgánicas basadas en el % en área por GC fueron HCFC-244bb aproximadamente 17-21% en área por GC y HCFO-1233xf aproximadamente 79-83% en área por GC. A 257 kPa (37,7 psia), la temperatura de la cabeza de la columna para esta composición fue de aproximadamente 23°C. Cuando se agotó el HF, según se confirmó por la titulación, la temperatura de la cabeza de la columna fue de aproximadamente 40°C a 160 kPa (23 psig). Se recogieron en un DIT 3,6 kg (8,0 libras) de destilado que contenía HF y se extrajeron del calderín 13,3 kg

(29,4 libras) de mezcla HCFO-1233xf/HCFC-244bb libre de HF.

Ejemplo 7

Este ejemplo muestra la columna de reciclaje de la Etapa 2, Opciones A y B.

Se cargó en una columna de destilación una mezcla de efluentes del reactor de un experimento de la Etapa 2 de reacción. La columna de destilación consistía en un calderín de 46 litros (10 galones), una columna ProPack de 5 cm (2 pulgadas) de diámetro interno por 3 m (10 pies), y un condensador de carcasa y tubos. La columna tenía alrededor de 30 platos teóricos. La columna de destilación estaba equipada con transmisores de temperatura, presión y presión diferencial. La mezcla de alimentación de la columna de destilación fue de aproximadamente 71,5% en peso de HF y 28,5% en peso de producto orgánico. El producto orgánico era principalmente una mezcla de HCFO-1233xf y HCFC-244bb, pero contenía algunas impurezas ligeras y pesadas y algo de compuesto intermedio HCFO-1232xf. La destilación se realizó a una presión de aproximadamente 690 kPa (100 psig). Se tomó una muestra del destilado, se tituló para determinar la concentración de HF y se analizó por GC a intervalos regulares. La titulación mostró una concentración de HF en el intervalo de 20-30% en peso (usando la titulación con KOH 0,1 N). En total se recogieron 17 kg (38 lb) de destilado que contenía aproximadamente 20-30% en peso de HF. El resto hasta 100% fue producto orgánico con un contenido analítico promedio por GC de 54,5% de HCFO-1233xf, 44,5% de HCFC-244bb y 1% de impurezas ligeras con solo valores de ppm de impurezas de punto de ebullición mayor. Las colas del calderín se drenaron a un cilindro separado de 45 kg (100 lb) con un conjunto de válvula doble Ceodeux y un tubo de inmersión. Se recuperaron 28 kg (62 lb) de principalmente HF. Se observaron algo de producto intermedio HCFO-1232xf e impurezas de alto punto de ebullición. El HF recuperado (colas del calderín) se usó para demostrar el reciclado en una reacción posterior de la Etapa 2 y funcionó satisfactoriamente.

Ejemplo 8

Este ejemplo demuestra la recuperación de HF por separación de fases de la Etapa 2, Opción B, de una mezcla HCFC-244bb/HCFO-1233xf/HF.

La separación de las capas orgánica y de HF se probó en el intervalo de temperatura de +10°C a -30°C. La concentración más alta de HF en la capa orgánica se detectó a +10°C (2,23 ± 0,30% en peso), la concentración más baja de HF en la capa orgánica se detectó a -30°C (0,76 ± 0,09% en peso). La concentración de HF en la capa de HF fue de aproximadamente 90 ± 5% en peso. El análisis por GC de las capas orgánica y de HF indicó que no hay diferencia en la composición de productos orgánicos entre la capa orgánica y la capa de HF.

La separación de fases de la mezcla que contenía HCFC-244bb, HCFO-1233xf y HF se realizó en el intervalo de temperatura de -30°C a +10°C. Para el estudio se usó un cilindro de muestra de SS de 500 mL. La temperatura del cilindro se controló con etanol circulando a través del serpentín envuelto alrededor del cilindro. Se conectó un termopar a la pared exterior del cilindro (entre el serpentín de enfriamiento y la pared del cilindro) y se colocó en el medio del cilindro para medir la temperatura. El cilindro también estaba equipado con válvulas de muestreo en la parte inferior y superior del cilindro. En el cilindro se cargaron 98,7 g de HF anhidro y 233 g de una mezcla de 93,0% de HCFC-244bb en área por GC/5,0% de HCFO-1233xf en área por GC. La relación en peso de HF a material orgánico fue 29,8:70,2. El cilindro se llenó con nitrógeno a 83 kPa (12 psig) a -30°C para permitir el muestreo. Se tomaron muestras del fondo del cilindro en bolsas Tedlar para muestreo de gases que contenían 5 gramos de agua destilada con el fin de absorber el HF. La primera muestra se tomó dos horas después de que el cilindro alcanzara la temperatura deseada. Después de esto, se mezclaron los contenidos del cilindro y se tomó una segunda muestra cinco minutos después de la mezcla. La concentración de HF se determinó mediante valoración con KOH 0,1 N de la fase acuosa de las bolsas de muestra. La concentración de HF en muestras tomadas después de 2 horas a la temperatura dada se presenta en la Tabla 2. La concentración de HF en muestras tomadas 5 minutos después de mezclar los contenidos del cilindro a la temperatura dada se presenta en la Tabla 3.

La concentración de HF en la capa de HF se analizó después de separar la capa orgánica del sistema. La valoración con KOH mostró que la concentración de HF en la capa de ácido era de aproximadamente 90 ± 5%. La distribución de compuestos orgánicos en la capa de HF fue la misma que en la capa de compuestos orgánicos.

Tabla 2

Concentración de HF en las muestras de la fase inferior (orgánica) tomadas después de equilibrar el contenido del separador de fases durante 2 horas a la temperatura dada.		
Temperatura (°C)	Concentración de HF en la fase inferior (orgánica) (% en peso)	Desviación Estándar
-30	0,76	0,09
-20	0,89	0,13
-10	1,25	0,11
0	1,63	0,15
10	2,23	0,30

Tabla 3

Concentración de HF en las muestras de la fase inferior (orgánica) tomada 5 minutos después de mezclar el contenido del separador de fases.		
Temperatura (°C)	Concentración de HF en la fase inferior (orgánica) (% en peso)	Desviación Estándar
-30	0,84	0,08
-20	1,05	0,26
-10	1,37	0,07
0	1,71	0,22
10	2,61	0,35

La concentración de HF se muestra gráficamente en la figura 8.

5 Ejemplo 9

Este ejemplo ilustra la reacción de deshidrocloración continua en fase de vapor de la Etapa 3 de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb) $\rightarrow$ 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) + HCl. El catalizador de deshidrocloración para el experimento fue CsCl 10% en peso/MgF₂ 90% en peso.

La conversión de HCFC-244bb en HFO-1234yf se realizó utilizando un reactor de Monel (ID 5 cm (2 pulgadas), longitud 81 cm (32 pulgadas)) equipado con un precalentador de Monel (ID 2 cm (1 pulgada), longitud 81 cm (32 pulgadas)) que se rellenó con malla de níquel para mejorar la transferencia de calor. El reactor se llenó con 2,0 litros de catalizador de deshidrocloración CsCl 10% en peso/MgF₂ 90% en peso. Se colocó una malla de níquel en la parte superior y en la parte inferior del reactor para soportar el catalizador. Se insertó un termopar multipunto en el centro del reactor. El catalizador se pretrató en un flujo de N₂ seco durante 6 horas a la temperatura de 480°C. Luego, se introdujo en el reactor la alimentación con la composición de 95% por GC de HCFC-244bb/3,1% por GC de HCFO-1233xf/0,35% por GC de HFC-245cb a un caudal de 450 g/h (1,0 lb/h). La alimentación se vaporizó antes de entrar en el precalentador del reactor. El caudal de alimentación se mantuvo constante en 450 g/h (1,0 lb/h) y se variaron tanto la temperatura como la presión. El gradiente de temperatura en todo el reactor nunca excedió 3-5°C. La productividad del catalizador se estimó en 50-100 kg/h/m³ (3-6 libras/hora/pie³). La productividad más alta se observó a 470°C y 310 kPa (45 psig), y la productividad más baja se observó a 480°C y 20 kPa (3 psig). Los productos de reacción se alimentaron a una torre de lavado con solución cáustica para eliminar el subproducto HCl. Luego, la corriente del producto se pasó a través de una columna llena de desecante para eliminar la humedad residual. Se usó un compresor sin aceite para alimentar el producto bruto a la columna de destilación que se mantuvo a una presión de 210-310 kPa (30-45 psig). La destilación se realizó en un modo continuo y el caudal de extracción fue igual al caudal de producción de HFO-1234yf en el reactor. La pureza del HFO-1234yf destilado fue 99,9+% en área por GC. El análisis por GC del destilado mostró la presencia de cantidades de impurezas ligeras en ppm. Las colas de la columna de destilación se descargaron y se reciclaron en el reactor de deshidrocloración.

480°C a 20 kPa (3 psig) - conversión de HCFC-244bb - 30%, selectividad de HFO-1234yf - 97%

480°C a 140 kPa (20 psig) - conversión de HCFC-244bb - 47%, selectividad de HFO-1234yf - 96%

30 470°C a 140 kPa (20 psig) - conversión de HCFC-244bb - 36%, selectividad de HFO-1234yf - 97%

470°C a 310 kPa (45 psig) - conversión de HCFC-244bb - 53%, selectividad de HFO-1234yf - 96%

460°C a 310 kPa (45 psig) - conversión de HCFC-244bb - 38%, selectividad de HFO-1234yf - 98%

35 Condiciones de reacción: Alimentación = aproximadamente 95% por GC de HCFC-244bb; aproximadamente 3,1% por GC de HCFO-1233xf; y aproximadamente 0,35% por GC de HFC-245cb; 2,0 litros de catalizador CsCl 10% en peso/MgF₂ 90% en peso; Caudal de alimentación 450 g/h (1,0 lb/h). Los datos de reacción se representan gráficamente en la figura 9.

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar 2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-eno, que comprende:

a. Proporcionar una composición de partida que comprende al menos un compuesto que tiene una estructura seleccionada de las Fórmulas I, II y III:

5 $CX_2=CCl-CH_2X$ (Fórmula I)

$CX_3-CCl=CH_2$ (Fórmula II)

$CX_3-CHCl-CH_2X$ (Fórmula III)

en donde X se selecciona independientemente de F, Cl, Br y I, con la condición de que al menos un X no sea flúor;

10 b. Poner en contacto dicha composición de partida con un primer agente fluorante para producir una primera composición intermedia que comprende 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y un primer subproducto que contiene cloro;

c. Poner en contacto dicha primera composición intermedia con un segundo agente fluorante para producir una segunda composición intermedia que comprende 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano; y

15 d. Deshidroclorar al menos una porción de dicho 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano para producir un producto de reacción que comprende 2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-eno y un segundo subproducto que contiene cloro,

20 en donde dichos primer y segundo agentes fluorantes son fluoruro de hidrógeno, dicho método comprende además la etapa de separar al menos una porción de dicho fluoruro de hidrógeno de dicho 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno posterior a, o concurrentemente con, la etapa (b) y antes de la etapa (c), y la etapa de separar al menos una porción de dicho fluoruro de hidrógeno de dicho 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano posterior a, o concurrentemente con, la etapa (c) y anterior a la etapa (d),

en donde dicho primer agente fluorante comprende al menos una porción de dicho fluoruro de hidrógeno separado de dicho 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y dicho segundo agente fluorante comprende al menos una porción de dicho fluoruro de hidrógeno separado de dicho 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano.

25 2. El método según la reivindicación 1, en donde dicho compuesto que tiene una estructura de Fórmula I es 1,1,2,3-tetracloropropeno, y/o en donde dicho compuesto que tiene una estructura de Fórmula II es 2,3,3,3-tetracloropropeno, y/o en donde dicho compuesto tiene una estructura de Fórmula III es 1,1,1,2,3-pentacloropropano

3. El método según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde la composición de partida comprende al menos un compuesto que tiene una estructura de Fórmula I.

30 4. El método según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde la composición de partida comprende al menos un compuesto que tiene una estructura de Fórmula II.

35 5. El método según la reivindicación 1, que comprende además la etapa de separar al menos una porción de dicho primer subproducto que contiene cloro de dicha primera composición intermedia posterior a, y/o concurrentemente con, dicha etapa de contacto (b) y la etapa de separar al menos una porción de dicho segundo subproducto que contiene cloro de dicho producto posterior a, y/o concurrentemente con, dicha etapa (d).

6. El método según la reivindicación 1, en donde dicha etapa de contacto (b) comprende una fluoración catalítica en fase de vapor de dicho compuesto que tiene una estructura de acuerdo con las Fórmulas I, II o III, en donde opcionalmente dicha etapa de contacto (b) se realiza a una presión de reacción de 0 a 1380 kPa (0 a 200 psig) y una temperatura de reacción de 200 a 400°C.

40 7. El método según la reivindicación 6, en el que dicha etapa de contacto (b) se produce en presencia de un catalizador de óxido de cromo fluorado.

45 8. El método según la reivindicación 1, en donde dicha etapa de contacto (c) comprende una fluoración en fase líquida de dicho 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno en presencia de un catalizador, en donde opcionalmente dicha etapa de contacto (c) se realiza a una presión de reacción de 350 a 830 kPa (50 a 120 psig) y una temperatura de reacción de 70 a 120°C.

9. El método según la reivindicación 8, en donde el catalizador es pentacloruro de antimonio.

10. El método según la reivindicación 1, en donde dicha deshidrocloración se realiza en la fase de vapor y en la presencia de un catalizador, en donde opcionalmente la temperatura de reacción de deshidrocloración es 300-550°C y la presión de reacción es 0-1040 kPa (0-150 psig).

11. El método según la reivindicación 10, en donde el catalizador se selecciona de carbón activado; acero inoxidable, opcionalmente SS 316; aleaciones austeníticas a base de níquel, opcionalmente Inconel 625; níquel, CsCl 10% fluorado/MgO y CsCl 10%/MgF₂.
- 5 12. El método según la reivindicación 1, en el que la mayoría del HF y los productos intermedios pesados sin reaccionar se separan de dicho 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno usando una primera columna de reciclaje para producir una primera corriente bruta de productos intermedios.
13. El método según la reivindicación 12, que comprende además la separación de HCl de la primera corriente intermedia bruta usando una columna de HCl.
- 10 14. Método según la reivindicación 1, en el que la etapa de separar al menos una porción de dicho fluoruro de hidrógeno de dicho 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano posterior a, o concurrentemente con, la etapa (c) y antes de la etapa (d) se lleva a cabo utilizando una segunda columna de reciclaje, un extractor de ácido sulfúrico o un separador de fases.
- 15 15. Método según la reivindicación 1, en el que dicho 2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-eno se purifica mediante una o más columnas de destilación y cualquier HCFC-244bb y HCFO-1233xf sin reaccionar se recicla de nuevo a la etapa (c).

FIGURA 1

Primera etapa (opción A) de un procedimiento integrado de 3 etapas para la fabricación de 1,1,1,2,3-pentacloropropano (240db) 1,1,2,3-tetracloropropano (TCP) o 1,1,1,2,3-pentacloropropano (240db)

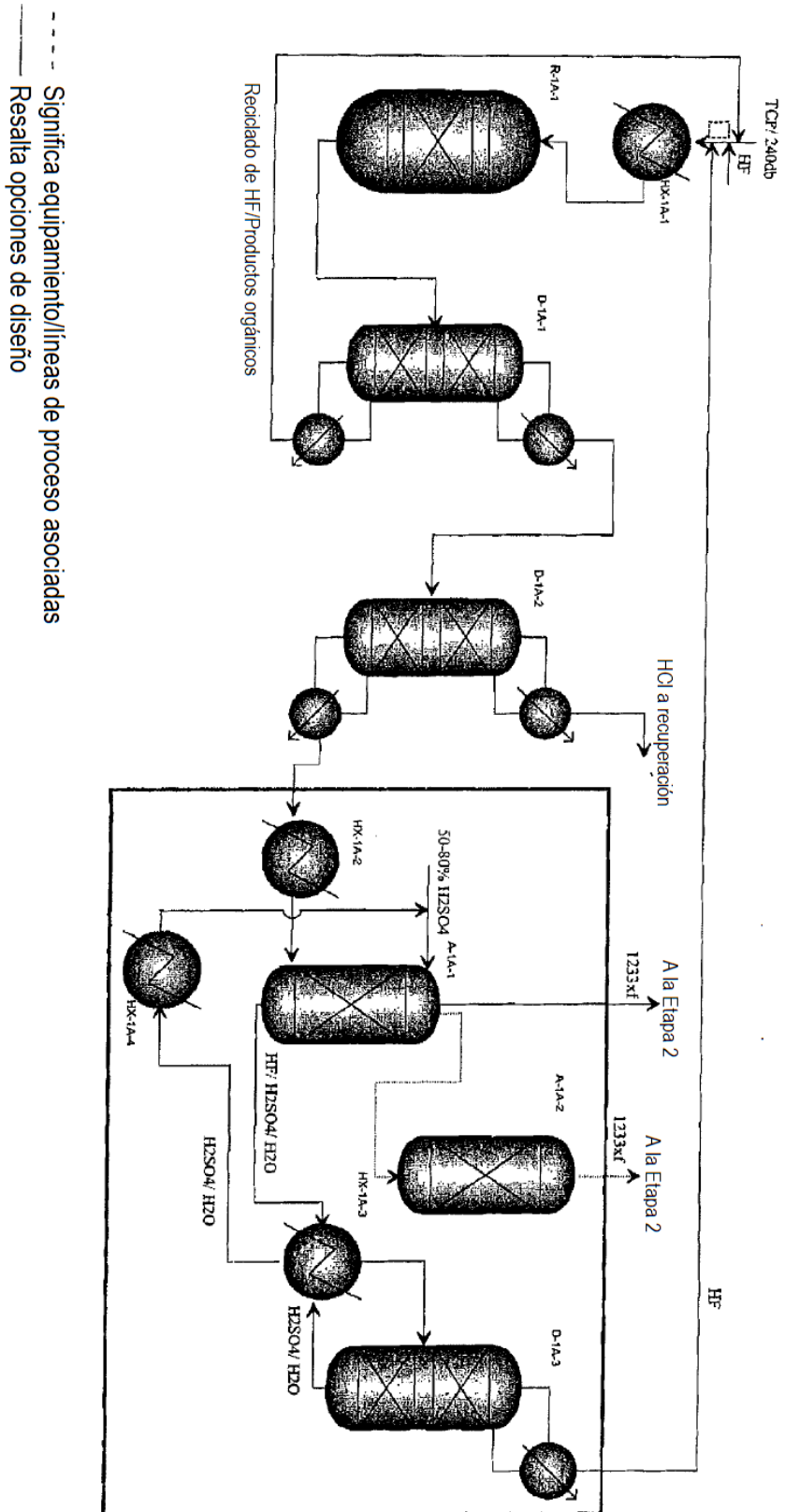
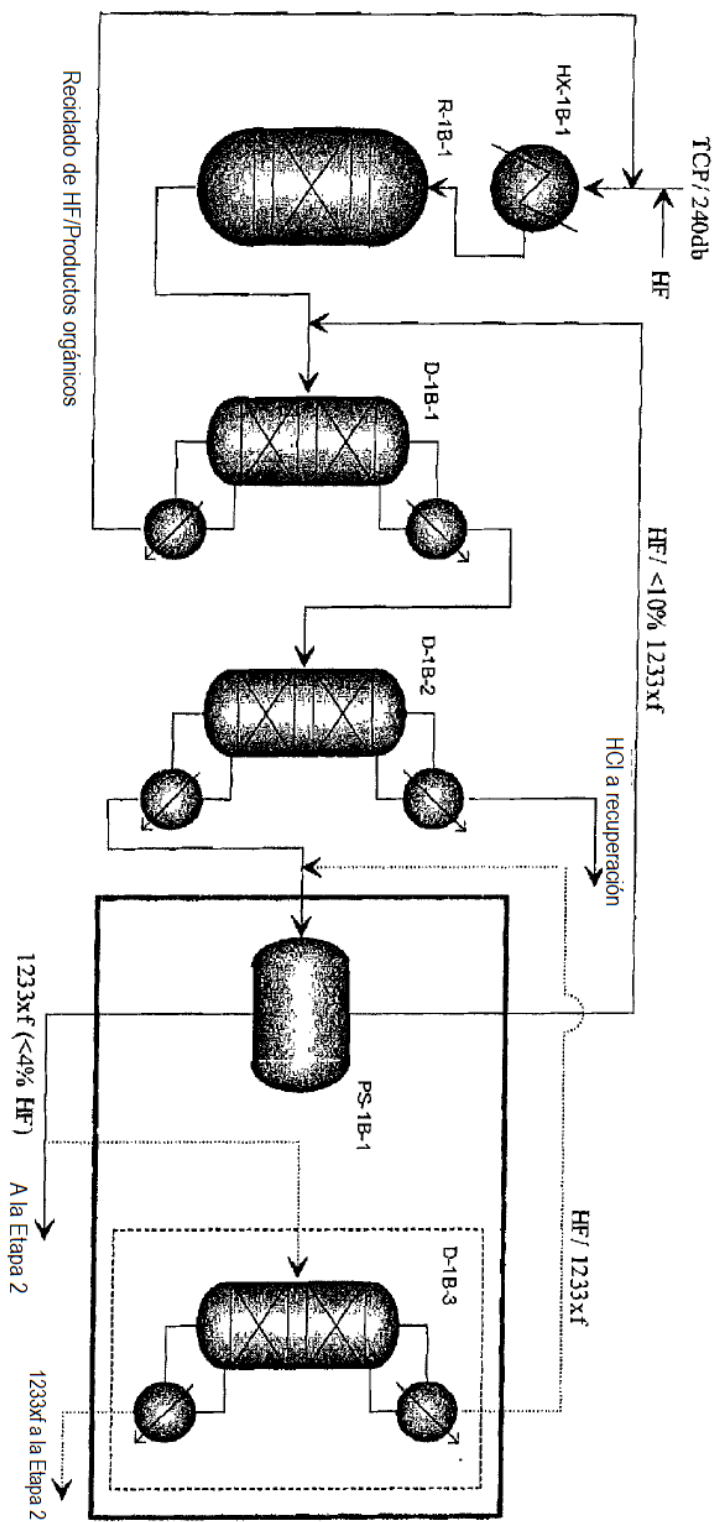


FIGURA 2

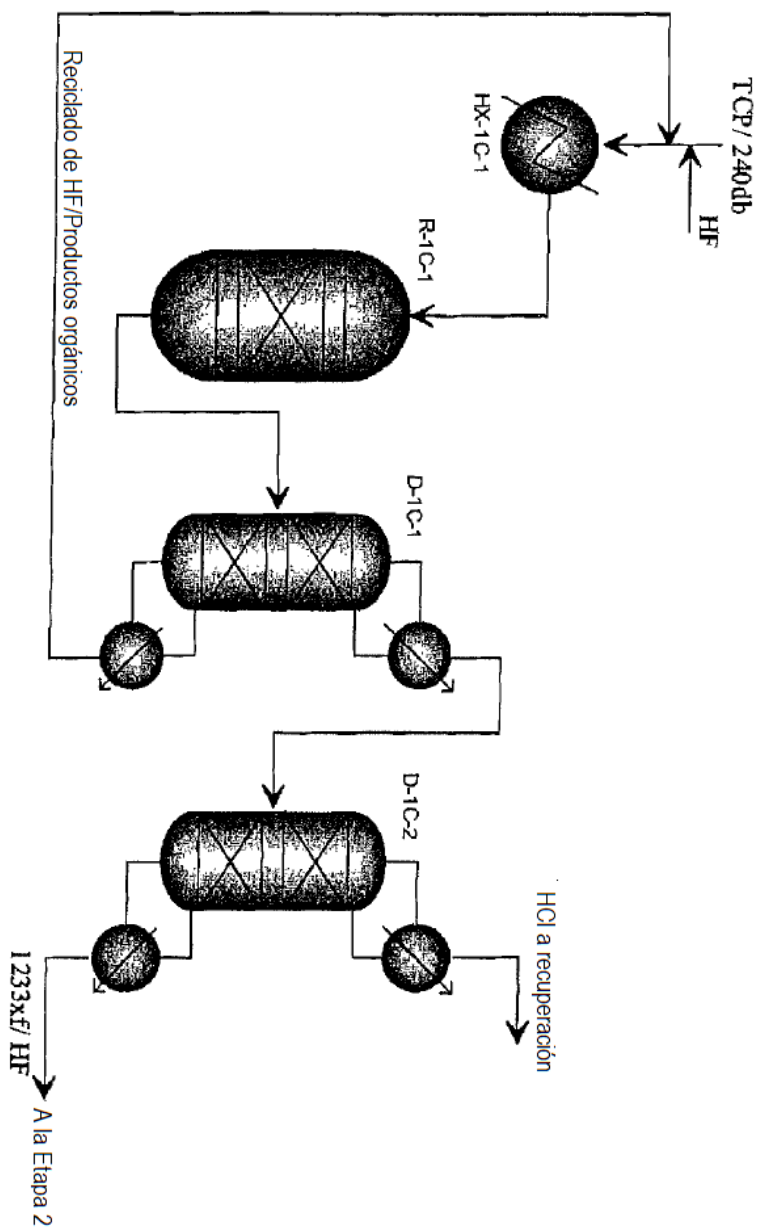
Primera etapa (opción B) de un procedimiento integrado de 3 etapas para la fabricación de 1234yf partiendo de 1,1,2,3-tetracloropropeno (TCP) o 1,1,1,2,3-pentacloropropeno (240db)



--- Significa equipamiento/lineas de proceso asociadas
 — Resalta opciones de diseño

FIGURA 3

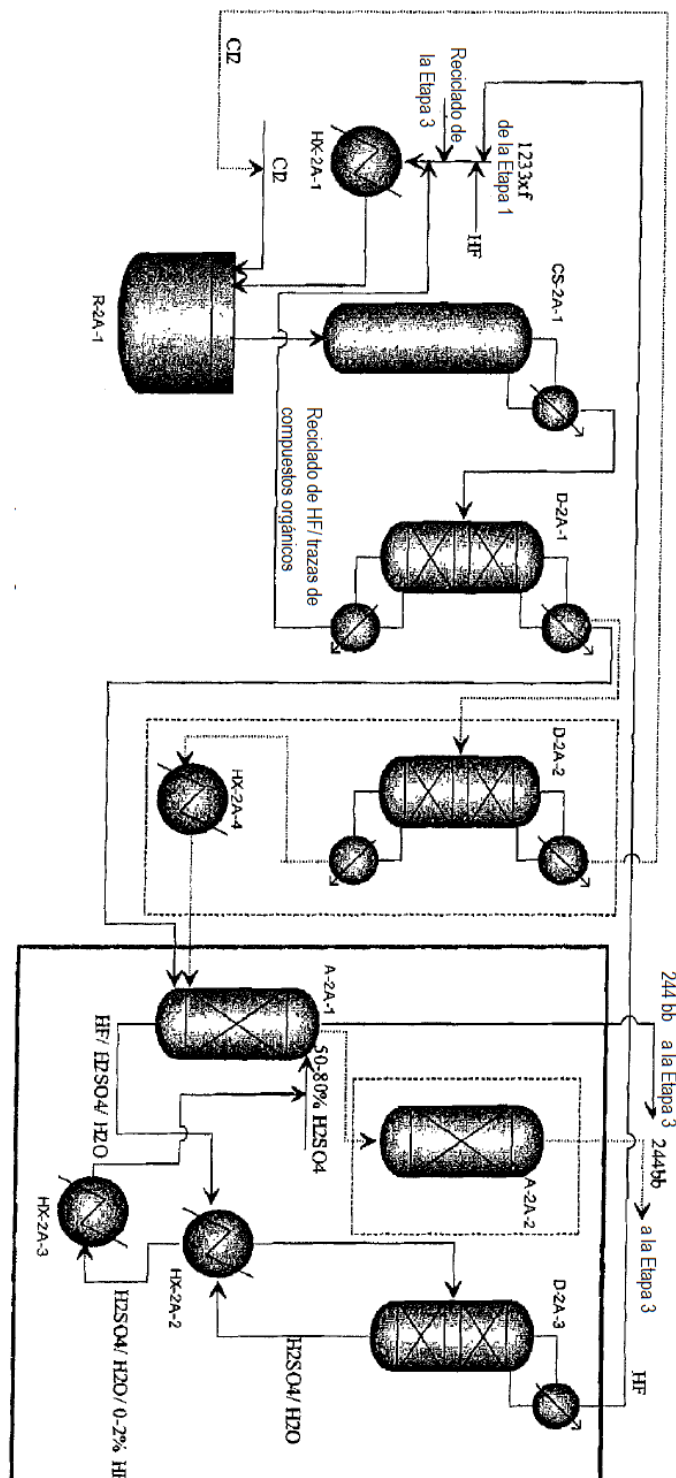
Primera etapa (opción C) de un procedimiento integrado de 3 etapas para la fabricación de 1234yf partiendo de 1,1,2,3-tetracloropropeno (TCP) o 1,1,1,2,3-pentacloropropeno (240db)



----- Significa equipamiento/líneas de proceso asociadas
 ————— Resalta opciones de diseño

FIGURA 4

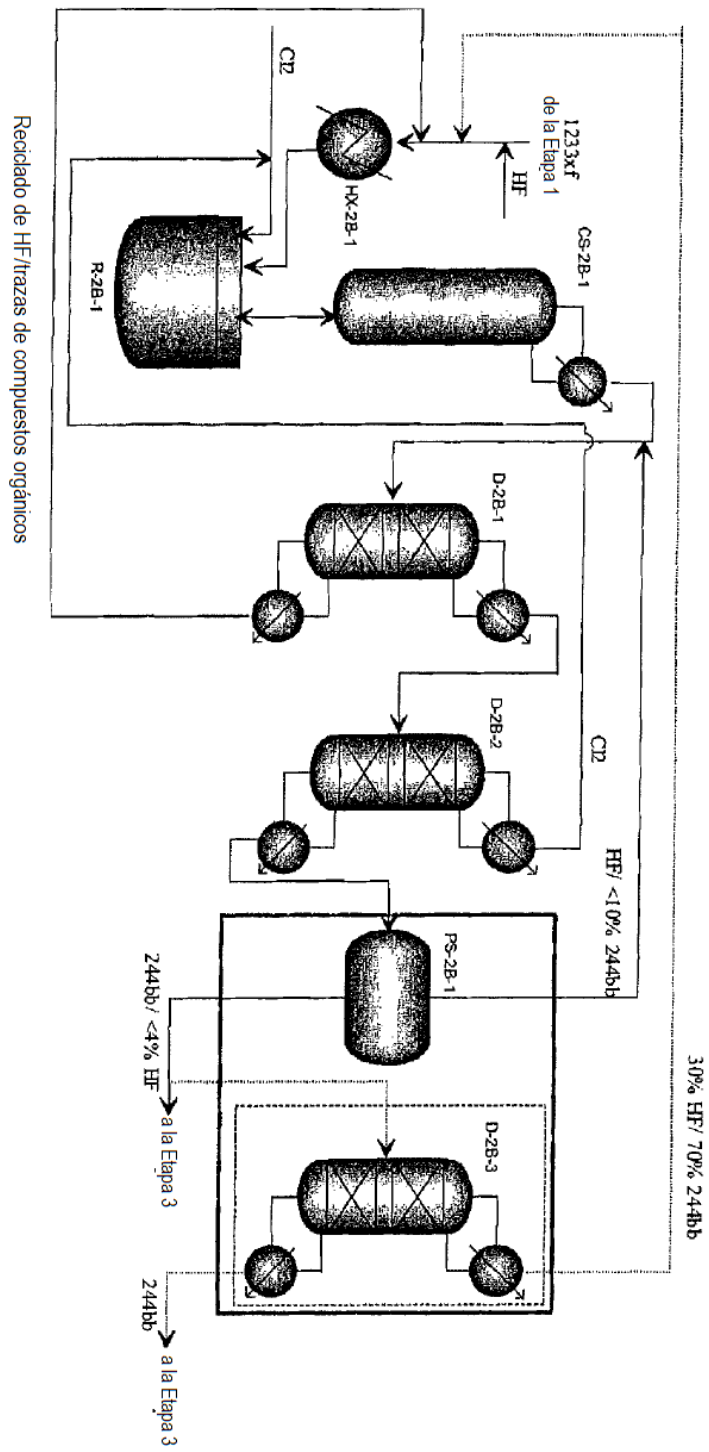
Segunda etapa (opción A) de un procedimiento integrado de 3 etapas para la fabricación de 1234yf partiendo de 1,1,2,3-tetracloropropeno (TCP) o 1,1,1,2,3-pentacloropropeno (240db)



--- Significa equipamiento/lineas de proceso asociadas
 ——— Resalta opciones de diseño

FIGURA 5

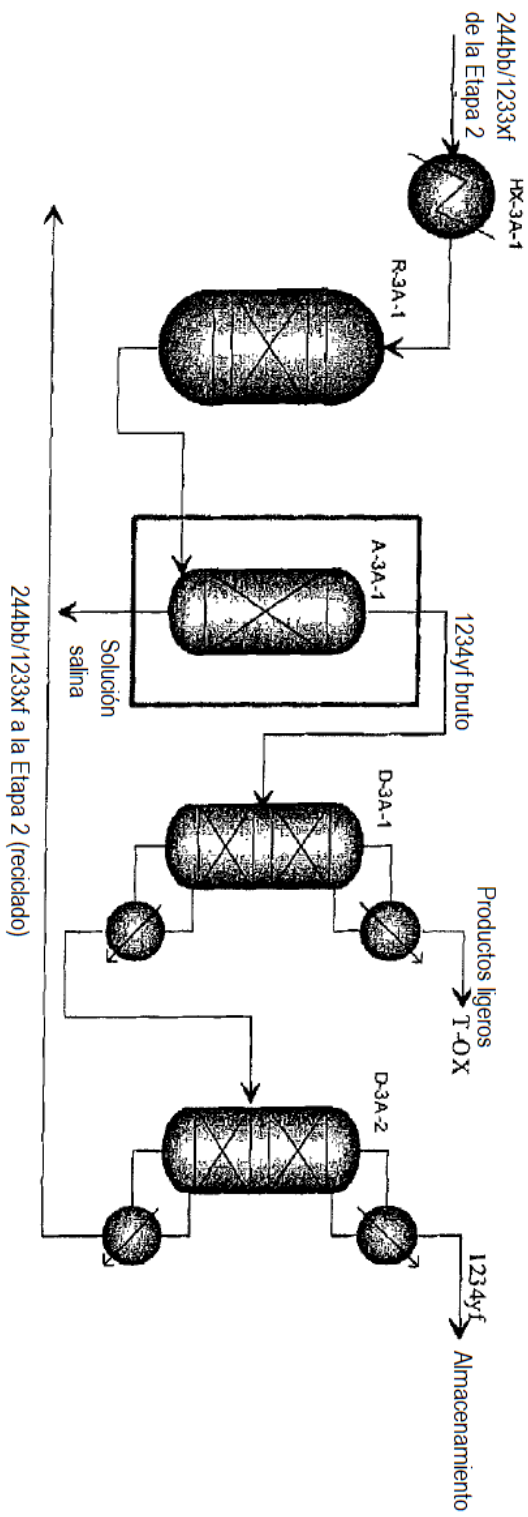
Segunda etapa (opción B) de un procedimiento integrado de 3 etapas para la fabricación de 1234yf partiendo de 1,1,2,3-tetracloropropeno (TCP) o 1,1,1,2,3-pentacloropropeno (240db)



Significa equipamiento/líneas de proceso asociadas
Resalta opciones de diseño

FIGURA 6

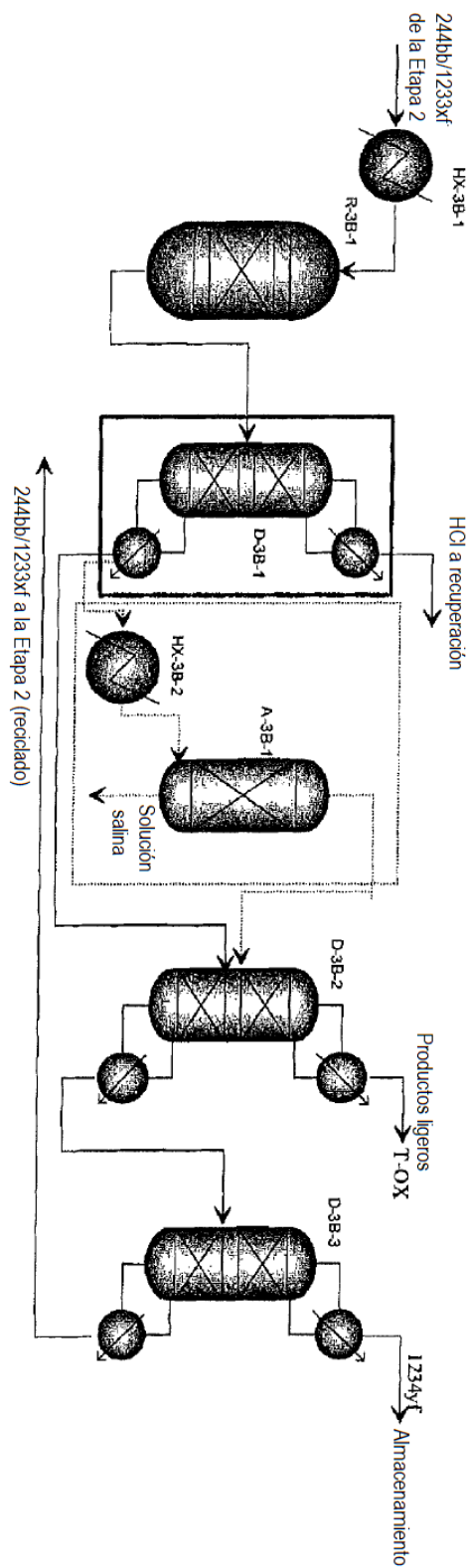
**Tercera etapa (opción A) de un procedimiento integrado de 3 etapas
para la fabricación de 1234yf partiendo de
1,1,2,3-tetracloropropano (TCP) o 1,1,1,2,3-pentacloropropano (240db)**



--- Significa equipamiento/líneas de proceso asociadas
— Resalta opciones de diseño

FIGURA 7

Tercera etapa (opción B) de un procedimiento integrado de 3 etapas para la fabricación de 1234yf partiendo de 1,1,2,3-tetracloropropano (TCP) o 1,1,1,2,3-pentacloropropano (240db)



- - - - - Significa equipamiento/lineas de proceso asociadas
- Resalta opciones de diseño

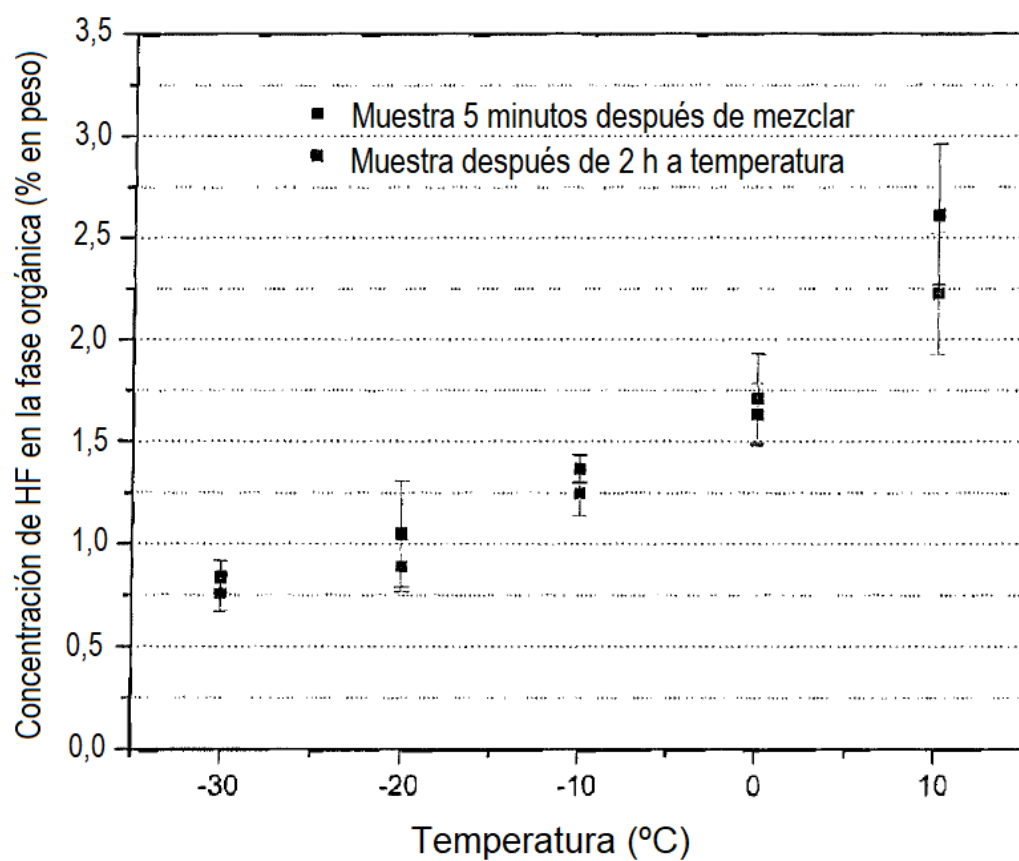
FIGURA 8

FIGURA 9

