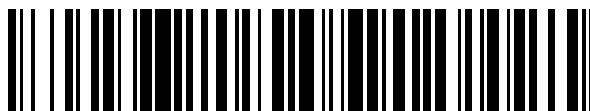


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 547 871**

51 Int. Cl.:

C07C 21/18 (2006.01)
C07C 17/087 (2006.01)
C07C 17/20 (2006.01)
C07C 17/25 (2006.01)
C07C 17/42 (2006.01)
C07C 19/10 (2006.01)
B01J 37/26 (2006.01)
B01J 23/86 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.12.2010 E 10814773 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.07.2015 EP 2516368**

54 Título: **Fluoración catalítica en fase gaseosa de 1230xa para dar 1234yf**

30 Prioridad:

23.12.2009 WO PCT/IB2009/056054

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

09.10.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PIGAMO, ANNE;
DEUR-BERT, DOMINIQUE y
WENDLINGER, LAURENT**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 547 871 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

Fluoración catalítica en fase gaseosa de 1230xa para dar 1234yf

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a la fluoración catalizada en fase gaseosa de 1,1,2,3-tetracloropropeno (1230xa) para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf). Más particularmente, la presente invención se refiere a procedimientos en los que 1230xa, que contiene opcionalmente un bajo nivel de inhibidor de polimerización, se pone en contacto con fluoruro de hidrógeno (HF) en una reacción en fase gaseosa, en presencia de un catalizador de fluoración para producir 1234yf. Se sabe que el producto deseado, 1234yf tiene utilidad como agente espumante, refrigerante, propelente de aerosoles, medio de transferencia de calor, extintor de incendios, etc. Además, se sabe
10 que 1234yf tiene un potencial de agotamiento del ozono (PAO) igual a cero y un potencial de calentamiento global (PCG) muy bajo de mucho menos de 150.

Antecedentes de la invención

15 El Protocolo de Montreal para la protección de la capa de ozono exigía la retirada progresiva del uso de los clorofluorocarbonos (CFC). Materiales más "respetuosos" con la capa de ozono, tales como los hidrofluorocarbonos (HFC), por ejemplo HFC-134a, sustituyeron a los clorofluorocarbonos. Se ha demostrado que estos últimos compuestos son gases de efecto invernadero, que provocan calentamiento global y quedaron regulados por el Protocolo de Kioto sobre Cambio climático. Con la preocupación continuada sobre el cambio climático global, existe una necesidad creciente de desarrollar tecnologías para sustituir aquellos compuestos con alto potencial de agotamiento del ozono (PAO) y alto potencial de calentamiento global (PCG). Aunque se han identificado los hidrofluorocarbonos (HFC), que son compuestos que no agotan el ozono, como alternativa a los clorofluorocarbonos (CFC) e hidrocloro-fluorocarbonos (HCFC) como disolventes, agentes de limpieza y fluidos de transferencia de calor, todavía tienden a presentar un PCG significativo. Se han identificado hidrofluoroolefinas (HFO) como posibles alternativas con PAO igual a cero y bajo PCG.

Así, numerosos documentos han proporcionado tales HFO.

25 Se conocen métodos de preparación de hidrofluoroalquenos. Por ejemplo, el documento WO2007/079431 da a conocer procedimientos para la producción de olefinas fluoradas, incluyendo hidrofluoropropenos. Los procedimientos que se describen ampliamente como una única reacción o dos o más reacciones implican la fluoración de un compuesto de fórmula $C(X)_m CCl(Y)_n C(X)_m$ para dar al menos un compuesto de fórmula $CF_3CF=CHZ$, en las que cada X, Y y Z es independientemente H, F, Cl, I o Br y cada m es independientemente 1, 2 ó 3 y n es 0 ó 1. Se prepara 1234yf mediante la fluoración de 1233xf para dar 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloropropano (HFC244bb), seguido por deshidrocloración. Se prepara 1233xf mediante la trifluoración del precursor clorado correspondiente ($CCl_2=CClCH_2Cl$).
30

El documento EP-A-939071 da a conocer, entre muchas posibilidades, la fluoración en fase gaseosa de un propeno halogenado (incluyéndose en la lista 1230xa) para dar un propeno fluorado (incluyéndose en la lista 1234yf).

35 El documento WO2008/054781 da a conocer una variedad de procedimientos para producir una variedad de fluoropropanos y halofluoropropenos haciendo reaccionar halopropanos o halopropenos con HF opcionalmente en presencia de un catalizador. Da a conocer un procedimiento para preparar 1234yf haciendo reaccionar 2,3-dicloro-1,1,1-trifluoropropano (243db) en presencia de HF, sobre un catalizador, especialmente Cr/Co 98/2. Los productos de reacción comprenden 1234yf y 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno (1233xf), siendo este último el producto principal; siendo otros productos 1-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno (1233zd) así como 245cb y 1234ze que también se forman.
40

El documento WO2008/002500 da a conocer un procedimiento para preparar una mezcla de 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO 1234yf) y 1,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO 1234ze) mediante la conversión catalítica de 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (HFC 245eb) sobre un catalizador de deshidrofluoración.

45 El documento WO2008/040969 da a conocer un procedimiento que comprende la deshidrocloración de 243db para dar 1233 (xf así como zd), seguido por una reacción que implica la formación de 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloropropano (244bb) y la formación posterior del 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno deseado a través de deshidrocloración. El ejemplo 1 de dicho documento da a conocer una reacción en fase gaseosa a presión atmosférica de 243db con HF sobre un catalizador de Zn/cromita, mediante lo cual se forman 1234yf y 1233xf, junto con una pequeña cantidad de 245cb. El ejemplo 2 de dicho documento da a conocer una reacción en fase gaseosa a presión atmosférica de 245cb en presencia de HF sobre el mismo catalizador (tiempo de contacto de 5 s) mediante lo cual se forma 1234yf.
50

El documento WO2009/015317 da a conocer la reacción de un compuesto clorado que puede ser 1,1,2,3-tetracloro-1-propeno (1230xa), 1,1,1,2,3-pentacloropropano (240db) o 2,3,3,3-tetracloro-1-propeno (1230xf) con HF, en fase

gaseosa, sobre un catalizador y en presencia de al menos un estabilizador. Este procedimiento permite obtener 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno (1233xf).

5 El documento US2009/0240090 da a conocer un procedimiento para preparar 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (1234yf) partiendo de un compuesto de fórmula (I) $CX_2=CClCH_2X$, o de fórmula (II) $CX_3CCl=CH_2$ o de fórmula (III) $CX_3CHClCH_2X$ con $X = F, Cl, Br, I$. El procedimiento comprende tres etapas, que pueden ir seguidas de purificación. El procedimiento incluye etapas de recirculación que permiten mayores conversiones y rendimientos.

10 El documento WO 2009/003084 da a conocer un procedimiento para la síntesis de hidroc fluoroolefinas (HCFO) y/o hidrof fluoroolefinas (HFO). El procedimiento de dicho documento se basa en las siguientes etapas de fluoración no catalítica en fase líquida de hidroc loropropenos para formar hidroc lorofluoropropenos y/o hidrof fluoropropenos, seguido por fluoración no catalítica en fase gaseosa de los hidroc lorofluoropropenos para formar hidrof fluoropropenos.

15 El documento EP 0 939 071 da a conocer un método para producir un propano fluorado. Este método incluye las etapas de (a) fluorar un propano halogenado y/o un propeno halogenado mediante fluoruro de hidrógeno en una fase gaseosa en presencia de un primer catalizador de fluoración, para obtener de ese modo un gas de reacción que contiene un propeno fluorado; y (b) fluorar el propeno fluorado mediante fluoruro de hidrógeno en una fase gaseosa transfiriendo el gas de reacción obtenido mediante la etapa (a) a una zona de reacción en la que está presente un segundo catalizador de fluoración que tiene un carbono activado que soporta sobre el mismo un haluro de un metal de alta valencia, para obtener de ese modo el propano fluorado.

20 El documento US 2009/030245 da a conocer un método para preparar 2,3,3,3-tetrafluoropropeno que comprende poner en contacto un reactante que comprende $CCl_2=CFCH_2Cl$ con un agente de fluoración, tal como HF, en condiciones eficaces para producir un producto de reacción que comprende $CF_3CF=CH_2$.

25 Se considera que el documento WO 2009/158321 está comprendido en el estado de la técnica según el Artículo 54(3) CPE. Este documento da a conocer un procedimiento catalizado en fase gaseosa, en un reactor, para la fluoración de 1,1,2,3-tetracloropropeno (1230xa) para producir 1,1,1,2-tetrafluoropropeno (1234yf). El procedimiento de este documento es una fluoración catalítica en fase gaseosa que usa un catalizador activado a alta presión que está soportado o no soportado, en el que se producen productos de fluoración de fórmula CF_3R , en la que R se selecciona de $-CCl=CH_2$, $-CF=CH_2$, $-CF_2-CH_3$, $-CFCl-CH_3$ y mezclas de los mismos; los materiales producidos conjuntamente se separan del producto deseado y se recirculan al mismo reactor.

Sumario de la invención

30 La invención se refiere por tanto a un procedimiento para preparar 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf), que comprende :

(i) poner en contacto 1,1,2,3-tetracloropropeno (1230xa) con fluoruro de hidrógeno HF en fase gaseosa en presencia de un catalizador de fluoración en condiciones suficientes para producir una mezcla de reacción;

35 (ii) separar la mezcla de reacción en una primera corriente que comprende HCl, 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf) y una segunda corriente que comprende HF, 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno (1233xf) y 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (245cb);

(iii) recircular al menos una parte de la segunda corriente al menos en parte de vuelta a la etapa (i).

Realizaciones son las siguientes:

40 - la mezcla de reacción obtenida en la etapa (i) comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf) y 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (245cb) en una razón molar de 1:5 a 3:1, preferiblemente de 1:4 a 2:1.

- la mezcla de reacción obtenida en la etapa (i) comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf), 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (245cb) y 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloropropano (244bb) de tal manera que la razón molar de 245cb con respecto a 244bb es de desde 1:1 hasta 70:1, preferiblemente desde 1,5:1 hasta 65:1.

45 - la etapa (i) se lleva a cabo con una razón molar HF:1230xa de desde 3:1 hasta 150:1, preferiblemente de 4:1 a 70:1, más preferiblemente de 5:1 a 50:1.

- la etapa (i) se lleva a cabo a una presión de desde 3 hasta 20 bares, preferiblemente de 5 a 15 bares, más preferiblemente de 7 a 10 bares.

- la etapa (i) se lleva a cabo a una temperatura de desde 200 hasta 450°C, preferiblemente desde 300 hasta 430°C, más preferiblemente desde 320 hasta 420°C.

- la etapa (i) se lleva a cabo con un tiempo de contacto de desde 6 hasta 100 s, preferiblemente desde 10 hasta 80 s, más preferiblemente desde 15 hasta 50 s.

5 - la etapa (i) se lleva a cabo en presencia de O₂ y/o Cl₂.

- la razón de O₂ y/o Cl₂ con respecto a 1,1,2,3-tetracloropropeno (1230xa) es del 0,05 al 15% molar, preferiblemente del 0,5 al 10% molar.

- la etapa (ii) es una etapa de destilación.

10 - la primera corriente se separa adicionalmente en HCl y 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf), preferiblemente en una etapa de destilación.

- la etapa (i) se lleva a cabo en presencia de un inhibidor de polimerización, elegido preferiblemente del grupo que consiste en p-metoxifenol, t-amilfenol, limoneno, d,1-limoneno, quinonas, hidroquinonas, epóxidos, aminas y mezclas de los mismos.

- la etapa (i) se lleva a cabo en presencia de un catalizador que comprende Ni-Cr, preferiblemente soportado.

15 - dicho catalizador está soportado sobre un soporte seleccionado de alúmina fluorada, cromia fluorada, carbono de tipo grafito o carbono activado fluorado.

- la etapa (i) se lleva a cabo en presencia de un catalizador que es un catalizador de cromo, soportado o no soportado, preferiblemente no soportado.

20 - dicho catalizador comprende además un cocatalizador seleccionado de Ni, Co, Zn, Mn, Mg o mezclas de los mismos, preferiblemente níquel y magnesio, y en el que dicho cocatalizador está presente preferiblemente en una cantidad de aproximadamente el 1-10% en peso de dicho catalizador de fluoración.

- dicho catalizador de fluoración se activa con un compuesto que contiene flúor, preferiblemente fluoruro de hidrógeno, y preferiblemente a una presión superior a 10 bares.

- el procedimiento es continuo.

25 La invención también se refiere a una composición que contiene 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf), 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (245cb) y 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloropropano (244bb) de tal manera que la razón molar de 245cb con respecto a 244bb es de desde 1:1 hasta 70:1, y la razón molar de 1234yf:245cb es de desde 1:5 hasta 3:1.

Realizaciones son las siguientes:

30 - la razón molar de 245cb con respecto a 244bb es de desde 1,5:1 hasta 65:1, y la razón molar de 1234yf:245cb es de desde 1:4 hasta 2:1.

- la composición contiene además 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno (1233xf) y opcionalmente HF y HCl.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es un esquema que representa las posibles reacciones implicadas en la presente invención.

La figura 2 es un esquema que representa el procedimiento llevado a cabo en la invención.

35 Descripción detallada de realizaciones de la invención

La figura 1 proporciona un esquema de posibles reacciones implicadas en el presente procedimiento. La primera reacción es la hidrofluoración de 1230xa para dar 1233xf. Entonces, 1233xf experimenta una serie de posibles reacciones. La reacción con HF puede conducir directamente a 1234yf o a través de una reacción de adición a un compuesto saturado 244bb. Este compuesto saturado puede deshidroclorarse para dar 1234yf. 244bb también puede dar, tras fluoración con HF, 245cb. 1234yf y 245cb forman un equilibrio; la invención se basa en este hallazgo. Cualquier cantidad formada de 245cb puede recircularse a la primera zona de reacción, mediante lo cual

40

se desplaza el equilibrio (impidiéndose por tanto que 1234yf se convierta adicionalmente en 245cb). Por tanto, la velocidad de flujo de 245cb en el circuito de recirculación (o bien en la salida del reactor de fase gaseosa o bien en la segunda corriente que sale de vuelta de la columna de destilación y de vuelta al reactor de fase gaseosa) es sustancialmente constante. No tendrá lugar por tanto una acumulación de 245cb en el circuito de recirculación. En este caso, el 1230xa alimentado al reactor sólo se convierte en 1233xf y 1234yf puesto que ya está presente 245cb en el circuito de recirculación.

La figura 2 representa el procedimiento llevado a cabo en la invención. El reactor de fase gaseosa se alimenta con 1230xa y HF. La mezcla de reacción que sale del reactor comprende HCl, 1233xf, HF sin reaccionar, 1234yf, 245cb y una cantidad minoritaria de 244bb. Esta corriente de reacción se separa mediante destilación en una primera corriente (productos ligeros) que comprende HCl, 1234yf (posiblemente con una pequeña cantidad de HF, formando de ese modo una mezcla azeotrópica) y cantidades minoritarias de 245cb y 1233xf. Se obtiene una segunda corriente, más pesada, en la parte inferior de la columna de destilación, y comprende HF, 1233xf, 245cb y cantidades minoritarias de 244bb. La fracción más ligera que contiene HCl, 1234yf (con HF) y cantidades minoritarias de otros productos se destila de nuevo. El flujo superior comprende HCl, mientras que el flujo inferior comprende 1234yf y HF, que pueden separarse de nuevo usando métodos conocidos apropiados. Entre los métodos conocidos se encuentra la decantación, que produce un flujo rico en HF que puede recircularse al reactor de fase gaseosa. Esto disminuye el contenido en flúor aguas abajo en el procedimiento, generando menos productos secundarios (por ejemplo, CaF_2 que debe desecharse). Las corrientes que salen de la decantación se tratan según métodos conocidos, incluyendo lavado y depuración y destilaciones.

El solicitante ha encontrado que la corriente que sale del reactor de fase gaseosa tiene una composición específica, debido a la recirculación de 245cb. Así, la invención proporciona también una composición que contiene 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf), 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (245cb) y 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloropropano (244bb) de tal manera que la razón molar de 245cb con respecto a 244bb es de desde 1:1 hasta 70:1, y la razón molar de 1234yf:245cb es de desde 1:5 hasta 3:1; preferiblemente la razón molar de 245cb con respecto a 244bb es de desde 1,5:1 hasta 65:1, y la razón molar de 1234yf:245cb es de desde 1:4 hasta 2:1. La composición también puede comprender 1233xf, y opcionalmente otros compuestos tales como HCl y HF sin reaccionar.

La reacción en fase gaseosa se lleva a cabo en presencia de un catalizador de fluoración. La reacción se lleva a cabo en un único reactor de fase gaseosa.

El nivel de la conversión y la selectividad del producto deseado pueden variar según las condiciones de procesamiento. El catalizador puede estar presente en cualquier forma adecuada, tal como lecho fijo o fluidizado, preferiblemente en un lecho fijo. El sentido de flujo puede ser descendente o ascendente.

Este catalizador es, por ejemplo, un catalizador basado en un metal, incluyendo un óxido de metal de transición o un derivado o haluro u oxihaluro de tal metal. Catalizadores son, por ejemplo, FeCl_3 , oxifluoruro de cromo, óxidos de cromo (que pueden someterse opcionalmente a tratamientos de fluoración), fluoruros de cromo, y mezclas de los mismos. Otros posibles catalizadores son los catalizadores soportados sobre carbono, catalizadores basados en antimonio, catalizadores basados en aluminio (como AlF_3 y Al_2O_3 y oxifluoruro de alúmina y fluoruro de aluminio). En términos generales, catalizadores que pueden usarse son oxifluoruro de cromo, fluoruro y oxifluoruro de aluminio, y catalizador soportado o no soportado que contiene un metal tal como Cr, Ni, Zn, Ti, V, Zr, Mo, Ge, Sn, Pb, Mg. También puede hacerse referencia a las divulgaciones del documento WO-A-2007/079431, en la página 7, líneas 1-5 y 28-32, el documento EP-A-939071, en el párrafo [0022], el documento WO2008/054781 en la página 9, línea 22 a la página 10 línea 34, el documento WO2008/040969 en la reivindicación 1, todos incorporados al presente documento como referencia.

Antes de su uso, el catalizador se somete a activación con HF a alta presión, normalmente por encima de aproximadamente 10 bares (normalmente a una presión superior a la presión usada en el procedimiento en fase gaseosa), tal como se describe en el documento US-A-7485598, incorporado al presente documento como referencia.

Una realización preferida usa un catalizador particular, que es un catalizador mixto, que contiene tanto cromo como níquel. La razón molar Cr: Ni, con respecto al elemento metálico es generalmente de entre 0,5 y 5, por ejemplo entre 0,7 y 2, incluyendo próxima a 1. El catalizador puede contener en peso desde el 0,5 hasta el 20% de cromo y del 0,5 al 20% de níquel, preferiblemente entre el 2 y el 10% de cada metal.

El metal puede estar presente en forma metálica o como derivados, incluyendo óxido, haluro u oxihaluro. Estos derivados, incluyendo haluro y óxidos de haluro, se obtienen mediante la activación del metal catalítico. Aunque no es necesaria la activación del metal, se prefiere.

El soporte está compuesto preferiblemente por aluminio. Hay varios portadores posibles tales como alúmina, alúmina activada o derivados de aluminio. Estos derivados incluyen haluros de aluminio y óxidos de haluro de

aluminio, por ejemplo los descritos en el documento US-P-4902838, u obtenidos mediante el procedimiento de activación descrito a continuación.

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

- 5 Puede hacerse referencia al documento WO2009/118628, y especialmente a la divulgación del catalizador de la página 4, línea 30 a la página 7, línea 16, que se incorpora al presente documento como referencia.

Según otra realización, el procedimiento usa un catalizador basado en Cr de alta área superficial que está preferiblemente no soportado. El catalizador puede contener opcionalmente un bajo nivel de uno o más cocatalizadores tales como una sal de Ni, Co, Zn, Mn y Mg. Un cocatalizador preferido es níquel. Otro cocatalizador preferido es Zn.

El catalizador de cromo no soportado preferido puede contener opcionalmente bajos niveles de uno o más cocatalizadores seleccionados de cobalto, níquel, zinc, manganeso o magnesio, preparados mediante procedimientos conocidos en la técnica, tales como impregnación, polvo mixto y similares. El catalizador puede estar soportado o no soportado. Para un catalizador soportado, el soporte de catalizador puede seleccionarse de materiales conocidos en la técnica que sean compatibles con HF a mayor temperatura y presión. Por ejemplo, alúmina fluorada, carbono activado fluorado previamente, grafito o grafito fluorado son soportes de catalizador adecuados. Un catalizador de cromo preferido es un catalizador de óxido de cromo no soportado de alta área superficial. El catalizador se activa antes de su uso. La activación del catalizador comprende normalmente un procedimiento a alta presión, superior a 10 bares, en el que el lecho del catalizador se calienta hasta aproximadamente 370-380°C, preferiblemente con un flujo continuo de nitrógeno, tras lo cual una mezcla de volúmenes aproximadamente iguales de HF y aire o nitrógeno (preferiblemente nitrógeno) se alimenta sobre el lecho del catalizador. El procedimiento de activación del catalizador puede ser tal como se describe en el documento US7485598, incorporado al presente documento como referencia. Otros compuestos orgánicos fluorados tales como CHF₂Cl, CHF₃, CF₃CH₂F, CF₃CH₂Cl y similares pueden usarse para la activación. Normalmente, el procedimiento de activación del catalizador a alta presión lleva aproximadamente 18 horas.

El catalizador activado a alta presión resultante tiene una alta área superficial, tal como de desde aproximadamente 20 hasta aproximadamente 250 metros cuadrados por gramo. El contenido en flúor varía normalmente entre aproximadamente el 20 y el 25% en peso. El volumen de poros tiene un valor promedio de entre 0,1 y 0,4 m³/g. La resistencia al aplastamiento es normalmente de entre aproximadamente 8 y 15 kg/g. El porcentaje de desgaste por rozamiento es normalmente en promedio de entre el 1 y el 5% en peso. El nivel de Cr^(VI) está normalmente en el intervalo de 100 a 300 ppm.

El nivel del cocatalizador, cuando está presente, puede variarse entre el 1 y el 10% en peso, preferiblemente entre el 1 y el 5% en peso. Puede añadirse cocatalizador al catalizador mediante procedimientos conocidos en la técnica tales como adsorción a partir de una disolución acuosa u orgánica, seguida por evaporación del disolvente. El catalizador preferido en esta realización es óxido de cromo puro con níquel o zinc como cocatalizador. Alternativamente, el cocatalizador puede mezclarse físicamente con el catalizador a través de molienda para producir una mezcla íntima. Un catalizador alternativo es un catalizador mixto de cromo/níquel soportado sobre alúmina fluorada. El documento US5731481, incorporado al presente documento como referencia, da a conocer un método de preparación de este catalizador alternativo que se activaría tal como se describió anteriormente en el presente documento.

Por ejemplo, un catalizador que puede usarse en la invención puede prepararse de la siguiente manera. Se activó un catalizador de Cr₂O₃ a 16 bares y 350°C usando HF y gas nitrógeno. Las propiedades químicas y físicas del catalizador resultante se muestran en la tabla a continuación.

% de contenido en F, % en peso	22,2
Área superficial, m ² /g ¹	43,9
Volumen de poros, m ³ /g ²	0,19
Resistencia al aplastamiento, kg/g ³	10,6
Contenido en Cr ^{+VI} , ppm	201

(continuación)

% de desgaste por rozamiento ⁴	3,9
<p>1. Se determinó el área superficial mediante el área superficial BET de Micrometrics ASAP 2400</p> <p>2. Se evaluó el volumen de poros usando la medición de porosidad con xileno.</p> <p>3. Se evaluó la resistencia al aplastamiento aplicando una tasa de compresión especificada, hasta que se ve comprometida la integridad del catalizador.</p> <p>4. Se evaluó el porcentaje de desgaste por rozamiento usando el método de prueba para el desgaste por rozamiento de la norma ASTM D-4058-92.</p>	

El procedimiento de la presente invención se ejecuta preferiblemente de manera continua.

5 El procedimiento de fluoración de 1230xa implica poner en contacto 1230xa con HF en la zona de reacción en una fase gaseosa, en condiciones suficientes para convertir el 1230xa en productos de fluoración que comprenden 1233xf, 1234yf y 245cb. Tales condiciones se facilitan a continuación. Además, otros productos intermedios subfluorados producidos conjuntamente tales como 1233xf (y 244bb que puede estar presente en cantidades minoritarias) que se producen como parte de la reacción de fluoración también se recirculan al reactor. La corriente de recirculación contiene la fracción pesada de la corriente de reacción que se ha separado en la etapa de destilación, y especialmente el 245cb equilibrado.

Normalmente, la etapa (i) se lleva a cabo con una razón molar HF:1230xa de desde 3:1 hasta 150:1, preferiblemente de 4:1 a 70:1, más preferiblemente de 5:1 a 50:1.

15 Normalmente, la etapa (i) se lleva a cabo a una presión de desde 3 hasta 20 bares, preferiblemente de 5 a 15 bares, más preferiblemente de 7 a 10 bares.

Normalmente, la etapa (i) se lleva a cabo a una temperatura de desde 200 hasta 450°C, preferiblemente desde 300 hasta 430°C, más preferiblemente desde 320 hasta 420°C. La temperatura del lecho puede ser sustancialmente uniforme en el reactor o puede ajustarse a lo largo de la trayectoria de la corriente, disminuyendo o aumentando a lo largo del sentido de flujo.

20 Los tiempos de contacto (volumen de catalizador dividido entre la velocidad de flujo de reactantes y coalimentaciones, ajustado a la presión y temperatura de funcionamiento) son normalmente de desde 6 hasta 100 s, preferiblemente desde 10 hasta 80 s, más preferiblemente desde 15 hasta 50 s.

25 Puede usarse una coalimentación de oxígeno o coalimentación de cloro para ampliar la vida útil del catalizador, normalmente en una cantidad de desde el 0,05 hasta el 15% molar, preferiblemente del 0,5 al 10% molar de oxígeno o cloro por 1230xa. El oxígeno puede introducirse como un gas que contiene oxígeno tal como aire, oxígeno puro, o una mezcla de oxígeno/nitrógeno. El cloro puede introducirse como un gas que contiene cloro tal como cloro puro, o una mezcla de cloro/nitrógeno.

30 Puede usarse un inhibidor de polimerización para ampliar la vida del catalizador, normalmente en una concentración de desde aproximadamente 50-1000 ppm, más preferiblemente entre 100-500 ppm. El inhibidor de polimerización puede ser p-metoxifenol, t-amilfenol, limoneno, d,1-limoneno, quinonas, hidroquinonas, epóxidos, aminas y mezclas de los mismos. El inhibidor de polimerización preferido es p-metoxifenol o t-amilfenol. La coalimentación de un bajo nivel de un inhibidor de polimerización puede controlar tal polimerización de cloroolefinas y ampliar la vida del catalizador tal como se describe en el documento US5714651, incorporado al presente documento como referencia.

35 La conversión de 1230xa es normalmente mayor del 90%, preferiblemente mayor del 95% y más preferiblemente mayor del 97%.

Los reactantes pueden alimentarse al reactor en la misma ubicación, en diferentes ubicaciones o usando alimentación gradual en ubicaciones graduales a lo largo del reactor. Un sistema de alimentación preferido es insuflar los reactantes gaseosos en la parte inferior del reactor. La recirculación puede realizarse en la entrada del reactor o en una estación intermedia del reactor; preferiblemente en la entrada del reactor.

40 En otra realización, la corriente de reacción que sale del reactor de fase gaseosa puede recircularse en parte al

reactor, antes de que se someta a la separación en una primera corriente ligera y una segunda corriente pesada. La razón de recirculación puede ser de hasta 0,7. Esta recirculación permite la dilución de 1230xa que es muy reactivo y evita la polimerización.

- 5 Se implementan reacciones en un reactor dedicado para reacciones que implican halógenos. Tales reactores los conocen los expertos en la técnica y pueden incluir revestimientos basados, por ejemplo, en Hastelloy®, Inconel®, Monel® o fluoropolímeros. El reactor también puede incluir medios de intercambio de calor, si es necesario.

Tal como se usa en el presente documento, los porcentajes son en tanto por ciento molar a menos que se especifiquen de otro modo.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención sin limitarla.

10 Ejemplos

- 15 En los siguientes ejemplos, se hace uso de un catalizador Ni-Cr/AlF₃ que se obtiene de la siguiente manera. El catalizador usado es un catalizador mixto de níquel/cromo de razón atómica de Ni/Cr = 1, soportado sobre fluoruro de alúmina y se prepara mediante la impregnación de disoluciones de níquel y anhídrido crómico (CrO₃). Tras la impregnación y el secado, se trata el sólido a una temperatura de entre 320°C y 390°C en presencia de una mezcla de ácido fluorhídrico y nitrógeno (concentración en volumen del 5 al 10% de este ácido en nitrógeno). Se coloca el lecho del catalizador sobre una rejilla soldada al extremo inferior del reactor. El reactor está equipado con una medición de temperatura en tres ubicaciones a lo largo del lecho del catalizador.

Ejemplos 1 a 5. 1234yf/245cb en equilibrio.

- 20 Se introducen 150 ml de catalizador Ni-Cr/AlF₃ en el reactor. La temperatura de reacción es de 352°C y la presión atmosférica. Se ajustan los flujos de HF y 1233xf para obtener una razón molar HF/1233xf próxima a 5 pero con un tiempo de contacto variable: 9,5, 18,8, 26,7, 37,9 y 39 segundos. Los productos que se obtienen principalmente son 1234yf y 245cb (si se excluye el 1233xf, no convertido por completo). En la tabla 1, se resumen las composiciones molares de 1234yf y 245cb. Puede concluirse que tiene lugar un equilibrio entre 1234yf y 245cb.

	Tiempo de contacto	1234yf	245cb
	(s)	(%)	(%)
Ej. 2	9,5	72,53	27,47
Ej. 3	18,8	69,13	30,87
Ej. 4	26,7	66,49	33,51
Ej. 5	37,9	66,28	33,72
Ej. 6	39	66,18	33,82

25 Ejemplo 6. Fluoración de 1230xa.

- 30 Usa un reactor que consiste en un tubo de Inconel® de diámetro interno de 28 mm y longitud de 640 mm, colocado verticalmente en un horno tubular. El lecho del catalizador consiste en una capa inferior de 40 mm de corindón, y una capa de catalizador de 85 mm (volumen = 50 cm³, masa = 42,1 g). Se introducen los reactivos de manera continua por la parte inferior del reactor y se precalientan a la temperatura del horno. Los productos gaseosos salen por el extremo superior del reactor a través de una válvula de control; se analizan mediante cromatografía de gases.

Las condiciones de funcionamiento en el reactor de fluoración son:

- Temperatura de 340°C;
- Presión absoluta de 7 bar;
- Razón molar HF/1230xa = 40;

ES 2 547 871 T3

- Razón molar $O_2/(HF + 1230xa) = 0,1\%$

- Tiempo de contacto = 11 s y 22 s.

Tras 200 horas de reacción, en la siguiente tabla se proporciona el resultado del análisis de los productos gaseosos (hidrácidos exteriores) del reactor:

	Tiempo de contacto 11 s	Tiempo de contacto 22 s
Tasa de conversión de 1230xa	99,7%	100,0%
Selectividad de 1234yf	0,45%	2,42%
Selectividad de 245cb	0,29%	2,85%
Selectividad de 1233xf	97,7%	92,7%
Selectividad de 244bb	1,1%	1,1%
Selectividad de 243db	0,1%	0,15%
Selectividad de "otros"	0,36%	0,78%

5

Se observará que el contenido en 244bb es sustancialmente constante; este compuesto parece ser un compuesto intermedio formado durante la reacción entre 1233xf y 1234yf (además de la reacción de 1230xa para dar 1233xf) por un lado y durante la reacción con 1234yf y 245cb por otro lado. Un mayor tiempo de contacto favorecerá la formación de 1234yf, cuando se alcanza el equilibrio con 245cb.

10

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf), que comprende:
 - (i) poner en contacto 1,1,2,3-tetracloropropeno (1230xa) con fluoruro de hidrógeno HF en fase gaseosa en presencia de un catalizador de fluoración en condiciones suficientes para producir una mezcla de reacción;
 - 5 (ii) separar la mezcla de reacción en una primera corriente que comprende HCl, 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf) y una segunda corriente que comprende HF, 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno (1233xf) y 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (245cb);
 - (iii) recircular al menos una parte de la segunda corriente al menos en parte de vuelta a la etapa (i).
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la mezcla de reacción obtenida en la etapa (i) comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf) y 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (245cb) en una razón molar de 1:5 a 3:1.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que la etapa (i) se lleva a cabo con una razón molar HF:1230xa de desde 3:1 hasta 150:1.
- 15 4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la etapa (i) se lleva a cabo a una presión de desde 3 hasta 20 bares, y/o a una temperatura de desde 200 hasta 450°C.
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la etapa (i) se lleva a cabo con un tiempo de contacto de desde 6 hasta 100 s.
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la etapa (i) se lleva a cabo en presencia de O₂ y/o Cl₂.
- 20 7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la etapa (ii) es una etapa de destilación.
8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la primera corriente se separa adicionalmente en HCl y 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf).
- 25 9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la etapa (i) se lleva a cabo en presencia de un inhibidor de polimerización.
10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la etapa (i) se lleva a cabo en presencia de un catalizador que comprende Ni-Cr.
11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la etapa (i) se lleva a cabo en presencia de un catalizador que es un catalizador de cromo, soportado o no soportado.
- 30 12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que dicho catalizador de fluoración se activa con un compuesto que contiene flúor.
13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que es continuo.

Fig 1

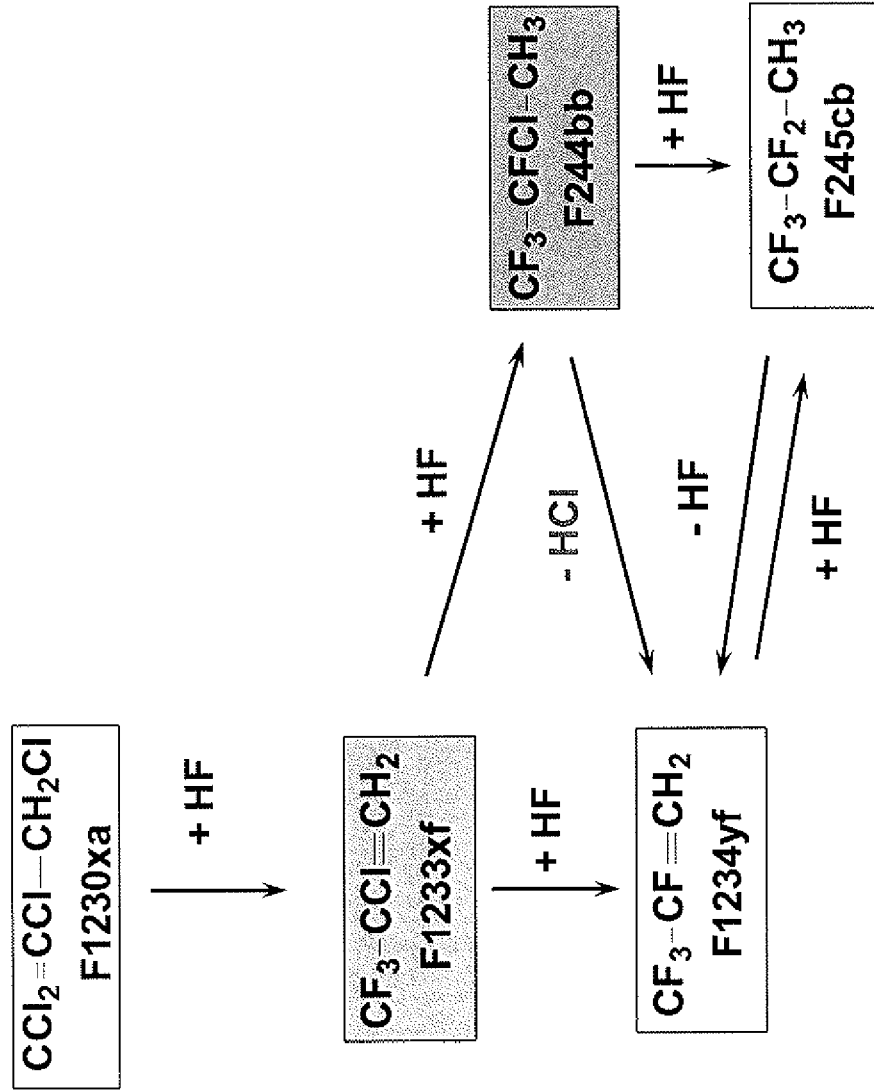


Fig 2

