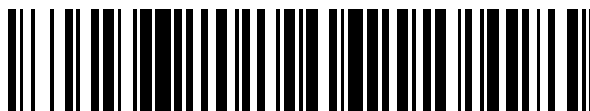


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 550 466**

51 Int. Cl.:

C07C 17/04 (2006.01)

C07C 17/087 (2006.01)

C07C 17/20 (2006.01)

C07C 17/25 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

C07C 51/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.09.2009 E 09786235 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.08.2015 EP 2334622**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de compuestos trifluorados y tetrafluorados**

30 Prioridad:

11.09.2008 FR 0805000

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

10.11.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PIGAMO, ANNE;
DEVIC, MICHEL y
WENDLINGER, LAURENT**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 550 466 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 para la preparación de compuestos trifluorados y tetrafluorados

5 Campo de la invención

La invención tiene por objeto un procedimiento para la preparación de compuestos fluorados, a saber, el compuesto 2,3-dicloro-1,1,1-trifluoropropano (243db), a partir del cual se puede fabricar el compuesto fluorado 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO 1234yf).

10 Técnica anterior

Los hidrofluorocarbonos (HFC) y, en particular, las hidrofluoro-olefinas, tales como el 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO 1234yf), son compuestos conocidos por sus propiedades como refrigerantes y fluidos termoportadores, extintores, propulsores, agentes espumantes, agentes de expansión, dieléctricos gaseosos, medio de polimerización o monómero, fluidos de soporte, agentes para abrasivos, agentes de secado y fluidos para la unidad de producción de energía. A diferencia de los CFC y de los HCFC, que son potencialmente peligrosos para la capa de ozono, los HFO no contienen cloro y, por tanto, no suponen un problema para la capa de ozono.

20 Se conocen diversos procedimientos para la fabricación del 1234yf.

El documento WO2007/079431 describe la preparación del 1234yf mediante un procedimiento que comprende las etapas de fluoración del 1233xf para dar el 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloro-propano (HFC244bb), seguida de una etapa de deshidrocloración. El producto 1233xf se prepara mediante la trifluoración del precursor clorado correspondiente (CCl₂=CClCH₂Cl).

El documento WO2008/054781 describe la preparación del 1234yf mediante la reacción del 2,3-dicloro-1,1,1-trifluoropropano (243db) en presencia de HF, sobre un catalizador, particularmente Cr/Co 98/2. Los productos de reacción comprenden el 1234yf y el 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno (1233xf), siendo éste último producto el mayoritario; se forman también otros productos: el 1-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno (1233zd), así como el 245cb y el 1234ze. Una temperatura más elevada favorece la producción del isómero 1233zd. El producto de partida, el 2,3-dicloro-1,1,1-trifluoropropano (243db), se indica que se obtiene mediante la cloración del trifluoro-1-propeno (TFP), sin ninguna otra precisión.

Los documentos WO2008/040969 y WO2008/075017 describen una preparación sensiblemente similar. Se indica que la reacción procede mediante la deshidrocloración del 243db para dar el 1233 (tanto el xf como el zd), seguida de una reacción que implica la formación del 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloro-propano y la formación posterior del 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno deseado mediante deshidrocloración. La relación HF : orgánicos es variada y se indica que la reacción de deshidrocloración para dar el 1233 (xf y zd) se ve favorecida por relaciones HF : orgánicos bajas, mientras que la reacción de preparación del compuesto final deseado se ve favorecida por relaciones HF : orgánicos elevadas. El producto de partida 2,3-dicloro-1,1,1-trifluoropropano (243db) se indica que se obtiene mediante la cloración del trifluoropropeno o del trifluorometilpropeno, sin ninguna otra precisión.

En estos documentos no se da detalle alguno sobre la preparación del producto de partida, el 243db. Si bien las reacciones de cloración y, particularmente, de cloración de olefinas, son conocidas, no hay, sin embargo, una descripción precisa en el estado de la técnica de una etapa de cloración del TFP para dar el 243db. El documento WO 2005108334 describe la adición de un compuesto X₁X₂ al trifluoropropeno, con X₁ y X₂ que pueden ser de modo independiente, cloro. Se indica de nuevo la adición de Cl₂ al TFP, como primera etapa antes de una reacción de fluoración. No obstante, los únicos ejemplos relativos al TFP se llevan a cabo con bromo o yodo y, además, en presencia de HF; y el compuesto 2,3-dibromado o el 2,3-diiodado ni se aísla ni se prepara en este documento.

La publicación de R.N. Haszeldine, *J.A.C.S.* 2495-2504 (1951) describe la síntesis del trifluorometilacetileno a partir del trifluoropropeno pasando por el 2,3-dicloro-1,1,1-trifluoropropano. No se indican las condiciones de operación, a parte de un ligero exceso de cloro introducido. Se trata de un ensayo en muy pequeñas cantidades, en tubos sellados. El rendimiento se sitúa entre el 80 y el 85 %. No se da información alguna para llevar a cabo el procedimiento a escala industrial.

La publicación de M. Büchner et col., *Chemistry A European Journal* 4, 1799-1809 (1998) describe la preparación del 1,2-dihalo-3,3,3-trifluoropropano y del 2-cloro-3,3,3-trifluoro-propano. La temperatura de reacción es de -30 °C a -40 °C. Sin embargo, no se mencionan las cantidades relativas del 3,3,3-trifluoro-1-propeno que se hacen reaccionar, ni tampoco se indica nada sobre un posible reciclado ni sobre las selectividades y los rendimientos obtenidos. Nada en estos documentos indica cómo hacer industrialmente rentable el procedimiento. La reacción eficaz de cloración del TFP para dar el 243db, por tanto, no se describe completamente en la literatura.

Existe la necesidad de un procedimiento para la preparación del 1234yf a partir de un producto de partida al que se pueda acceder fácilmente, y que conduzca al producto deseado con una selectividad elevada y, ventajosamente, con un rendimiento y/o una conversión elevados.

- 5 Existe también la necesidad de un procedimiento para la preparación del 243db, precursor útil para la preparación del 1234yf, a partir de un producto de partida al que se pueda acceder fácilmente, y que conduzca al producto deseado con una selectividad elevada y, ventajosamente, con un rendimiento y/o una conversión elevados.

Sumario de la invención

- 10 La invención proporciona, por tanto, un procedimiento para la preparación del 2,3-dicloro-1,1,1-trifluoropropano mediante la cloración del 3,3,3-trifluoropropeno a una presión superior a 2 bar, llevada a cabo en fase líquida y a una temperatura comprendida entre 20 y 200 °C.

- 15 De acuerdo con una realización, la presión está comprendida entre 4 y 50 bar, preferentemente entre 5 y 20 bar, ventajosamente bajo presión autógena.

De acuerdo con una realización, este procedimiento se lleva a cabo en ausencia de un catalizador añadido.

- 20 La invención tiene también por objeto un procedimiento para la preparación del 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno que comprende las etapas siguientes: (i) cloración del 3,3,3-trifluoropropeno para dar el 2,3-dicloro-1,1,1-trifluoropropano mediante el procedimiento descrito anteriormente en el presente documento para la preparación del 243db; (ii) deshidrocloración del 2,3-dicloro-1,1,1-trifluoropropano obtenido en la etapa anterior para dar 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno; y (iii) fluoración del 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno obtenido en la etapa anterior para dar el 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno.

De acuerdo con una realización, en este procedimiento la etapa (iii) es una fluoración catalítica directa.

- 30 De acuerdo con una realización, en este procedimiento, la etapa (iii) comprende una primera subetapa (iiia) de hidrofluoración para dar el 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloropropano y una segunda subetapa (iiib) de deshidrocloración para dar el 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno.

De acuerdo con una realización, en este procedimiento las etapas (ii) y (iii) se llevan a cabo en fase gaseosa.

- 35 De acuerdo con una realización, en este procedimiento, la etapa (ii) se lleva a cabo en presencia de hidrógeno.

De acuerdo con una realización, en este procedimiento las reacciones de deshidrocloración se llevan a cabo en presencia de HF según una relación HF : producto de partida comprendida entre 1:1 y 5:1.

- 40 Descripción detallada de las realizaciones

La invención utiliza una etapa de cloración del 3,3,3-trifluoropropeno (1243zf) para dar el 2,3-dicloro-1,1,1-trifluoropropano (243db).

- 45 De acuerdo con la invención, esta etapa se lleva a cabo particularmente a una presión superior a 2 bar. Ventajosamente, la presión está comprendida entre 4 y 50 bar, particularmente entre 5 y 20 bar. Es posible trabajar bajo presión autógena (aprox. 6 bar), en presencia o en ausencia de un gas de lastre que lleva a una presión mayor en el medio. Este gas inerte puede ser en particular helio. Ventajosamente, no hay gas de lastre en el sistema.

- 50 La reacción se lleva a cabo en fase líquida. Bajo presión autógena (aproximadamente 6 bar); el TFP es líquido. Sin desear quedar ligado a teoría alguna, el solicitante cree que el TFP (líquido) desempeña un papel de disolvente en ese caso.

El producto de reacción es líquido (particularmente a temperatura ambiente).

- 55 La relación molar Cl_2 : TFP está comprendida entre 0,1:1 y 10:1, preferentemente de 0,2:1 a 5:1, ventajosamente entre 0,5:1 y 1:1. El interés de realizar la reacción en cantidades estequiométricas reside en evitar la pérdida de trifluoropropeno en exceso. Sin embargo, teniendo en cuenta la exotermia de la reacción, puede ser útil llevar a cabo la reacción con un exceso de TFP en el reactor, por ejemplo con una relación molar Cl_2 /TFP de 0,5. El trifluoropropeno en ese caso será reciclado.

La duración de la reacción de cloración es variable y puede estar comprendida entre 0,1 y 50 horas, preferentemente entre 0,3 y 5 horas, ventajosamente entre 0,5 y 3 horas.

- 65 La temperatura de reacción está comprendida entre 20 °C (sensiblemente temperatura ambiente) y 200 °C, preferentemente entre 20 °C y 150 °C, ventajosamente entre 40 °C y 100 °C.

- La reacción es una reacción exotérmica (el calor de reacción se ha estimado en $\Delta H = -200$ kJ/mol). La temperatura de la reacción puede estar controlada o no. Si se desea controlar la temperatura de la reacción, se puede utilizar un reactor con un sistema de regulación (por ejemplo una doble camisa) y regulando la temperatura preestablecida. Esta puede variar, por ejemplo, entre 20 °C y 100 °C, ventajosamente entre 30 °C y 80 °C. El carácter exotérmico de la reacción lleva generalmente a un aumento rápido de la temperatura al inicio de la reacción, por ejemplo, hasta una temperatura de 100 °C, y después baja a continuación hasta la temperatura preestablecida del reactor. La utilización de un reactor de doble camisa o de un sistema equivalente es convencional y bien conocida por el experto en la materia.
- La reacción se puede llevar a cabo en presencia de un catalizador, por ejemplo a base de hierro (en forma metálica o como FeCl_3). Ventajosamente, la reacción se lleva a cabo en ausencia de un catalizador añadido, lo que simplifica la reacción.
- El producto de reacción se puede someter a etapas de separación tales como una destilación, un lavado, etc., de un modo convencional conocido por experto en la materia.
- De acuerdo con una realización, el producto bruto se somete a una filtración (después de dejar reposar el producto de reacción bruto). La filtración permite recuperar un posible depósito sólido presente en el medio de reacción. Esta filtración se lleva a cabo sobre una membrana, por ejemplo del tipo Millipore®, de un tamaño variable, por ejemplo de entre 0,01 y 5 μm ; preferentemente de entre 0,05 y 1 μm , ventajosamente de entre 0,1 y 0,5 μm . Este tiempo de reposo del producto de reacción bruto está comprendido entre 1 y 30 días, preferentemente entre 2 y 10 días. La filtración se puede llevar a cabo mediante aspiración al vacío. Así se obtiene solamente el 243db, eliminando la mayor parte del TFP (la aspiración al vacío permite, por ejemplo a temperatura ambiente, extraer el TFP cuyo punto de ebullición es inferior a 0° C a presión normal).
- La reacción de cloración en fase líquida) a presión, puede llevarse a cabo, por tanto, en condiciones extremadamente simples (particularmente sin catalizador, con posibilidad de trabajar bajo presión autógena) y es muy eficaz. La selectividad para el 243db es, en general, superior al 90 %, preferentemente superior al 95 %, ventajosamente superior al 98 %, incluso superior al 99 %. La conversión del cloro en 243db es, en general, superior al 80 %, ventajosamente superior al 90 %, incluso superior al 95 %.
- En otro aspecto, la invención es un procedimiento para la preparación del 1234yf en tres etapas, siendo la primera la etapa de cloración del TFP descrita anteriormente en el presente documento.
- Las reacciones pueden ser en serie, llevarse a cabo de un modo continuo o no, en fase líquida o gaseosa (llevando a cabo la primera etapa en fase líquida), enviando los productos de reacción a la etapa siguiente, opcionalmente después de haber sido sometidos a un tratamiento, por ejemplo de separación, en caso necesario.
- La segunda etapa del procedimiento es una reacción de deshidrocloración del 2,3-dicloro-1,1,1-trifluoropropano (243db) obtenido en la etapa anterior para dar el 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno (1233xf).
- Las reacciones de deshidrocloración se llevan a cabo de un modo convencional por el experto en la materia.
- La reacción de deshidrocloración se lleva a cabo, preferentemente, con un catalizador de deshidrocloración. Este catalizador, por ejemplo, es un catalizador a base de un metal, particularmente un metal de transición o un derivado óxido u oxihalogenuro de tal metal. Los catalizadores son, por ejemplo, FeCl_3 , oxifluoruro de cromo, Ni (incluyendo las redes de malla de Ni), NiCl_2 , CrF_3 , y mezclas de los mismos, por ejemplo Ni-Cr/ AlF_3 . Otros catalizadores posibles son los catalizadores soportados sobre carbono, los catalizadores a base de antimonio, los catalizadores a base de aluminio (tal como el AlF_3 y el Al_2O_3 y el oxifluoruro de aluminio y el aluminio fluorado), de paladio, de platino, de rodio y de rutenio. Se puede hacer referencia a la lista dada en el documento US-P5396000, desde la columna 1, línea 50, hasta la columna 2, línea 2, o a la lista dada en el documento WO 2007/056194, página 16, líneas 13-23. Se pueden utilizar también los catalizadores descritos en el documento WO 2008/040969 y, particularmente, el Zn sobre óxido de cromo, tratado mediante HF.
- Esta etapa de deshidrocloración se lleva a cabo a una temperatura comprendida, por ejemplo, entre 220 y 400 °C, preferentemente entre 250 y 380 °C.
- El tiempo de contacto (la relación entre el volumen del catalizador y el flujo total de la carga) está comprendido, en general, entre 0,1 y 100 segundos, preferentemente entre 1 y 50 segundos.
- Esta reacción se puede llevar a cabo en fase gaseosa (opcionalmente en presencia de un gas inerte diluyente) o en fase líquida. Se prefiere la fase gaseosa.
- Cuando la reacción de deshidrocloración se lleva a cabo en fase líquida, el agente de deshidrocloración es en particular el KOH. Este KOH está disponible particularmente en forma de solución acuosa con un contenido de KOH

del 10 al 50 % en peso. La temperatura está comprendida entre -10 y 10 °C. El calor puede ser retirado mediante un dispositivo apropiado. El tiempo de reacción puede estar comprendido entre 1 y 50 horas.

5 La reacción de deshidrocloración (particularmente en fase gaseosa) se puede llevar a cabo en ausencia de HF, o en presencia de HF. Si se usa HF, puede ser en una relación molar inferior a 5:1 con relación a la carga orgánica (243db), o también en una relación comprendida entre 5:1 y 15:1. Se pueden contemplar relaciones superiores, por ejemplo de 5:1 a 50:1. Se prefieren relaciones bajas comprendidas, por ejemplo, entre 1:1 y 5:1.

10 La presencia de HF (en relaciones variables) durante la reacción de deshidrocloración puede llevar, particularmente cuando la temperatura está comprendida entre 280 y 380 °C, a la producción directa del producto final 1234yf deseado, además del producto 1233xf.

15 También es posible que se obtenga el 1,1,1,2,2-pentafluoropentano; este compuesto puede ser sometido fácilmente a una reacción de deshidrofluoración para dar el producto final 1234yf deseado; a este respecto se puede hacer referencia, por ejemplo, al ejemplo 2 del documento WO 2008/040969.

Se pueden considerar también etapas de regeneración del catalizador, de un modo conocido.

20 La presión en las diferentes reacciones, en fase gas, puede ser la atmosférica, o inferior o superior a esta presión atmosférica.

25 La reacción de deshidrocloración puede llevar a dos compuestos, isómeros de posición, el 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno (1233xf) y el 1-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno (1233zd). El isómero no deseado, en caso de estar presente, se puede separar en esta fase de la mezcla de reacción. También se puede dejar en el medio de reacción, y los productos de reacción posteriores se pueden separar opcionalmente más tarde, si fuera necesario.

30 De modo preferente, la reacción de deshidrocloración produce preferentemente el compuesto 1233xf. De modo preferente, la selectividad es superior al 80 %, ventajosamente superior al 90 % y, más ventajosamente, superior al 95 %. De acuerdo con una realización en la que se produce simultáneamente el 1234yf, la selectividad se expresa teniendo en cuenta los dos compuestos, el 1233xf y el 1234yf.

Se puede operar también en presencia de hidrógeno para mejorar la selectividad con respecto al producto 1233xf.

35 De modo preferente, la conversión es también muy elevada, superior al 50 %, ventajosamente superior al 70 %, preferentemente superior al 90 %, incluso superior al 95 %.

40 En general, se puede inyectar hidrógeno con la carga de partida, por ejemplo de modo continuo. La relación molar H₂/carga de partida puede variar dentro de un amplio intervalo, particularmente entre 0,3 y 30, particularmente entre 0,5 y 20, ventajosamente entre 1 y 10.

La realización de las reacciones de deshidrocloración en presencia de hidrógeno permite, por tanto, una selectividad elevada. La presencia de hidrógeno permite también reducir la producción de pesados durante la reacción.

45 Un ejemplo de reacción de deshidrocloración del 243db para dar el 1233xf (y el 1234yf) se da en los documentos citados anteriormente, por ejemplo los documentos WO2008/054781, WO2008/040969 y WO2008/075017. Particularmente, se puede hacer referencia al documento WO 2008/040969 y, en particular, a las páginas 16 y 17, ruta A, y el ejemplo 1.

50 La tercera etapa del procedimiento para la preparación del 1234yf es una reacción de fluoración del 2-cloro3,3,3-trifluoro-1-propeno (1233xf) obtenido en la etapa anterior para dar el 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno, el producto deseado.

55 Esta tercera etapa puede comprender la fluoración directa en presencia de HF, sobre un catalizador, en fase gaseosa. Los catalizadores de fluoración que se pueden usar son, por ejemplo, oxifluoruro de cromo, fluoruro y oxifluoruro de aluminio, un catalizador soportado que contiene un metal tal como Cr, Zn, Ti, V, Zr, Mo, Ge, Sn, Pb. Las temperaturas, las presiones y los tiempos de contacto son fácilmente determinables por el experto en la materia.

60 Tal procedimiento se describe, en relación con el compuesto 1233zd que lleva al compuesto 1234ze, en la solicitud de patente EP-A-1067106 (particularmente el ejemplo 1), a la que se hace referencia. La aplicación del procedimiento al producto de partida 1233xf llevará a la formación del producto 1234yf. La formación simultánea del producto de hidrofluoración es posible, si bien no es deseado. El producto de reacción saturado, por tanto, puede ser deshidrohalogenado en condiciones similares a las de la segunda etapa del presente procedimiento, para llevar al producto deseado.

Esta tercera etapa puede comprender también dos subetapas, una primera subetapa de formación del producto 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloro-propano (244bb), más una segunda subetapa de deshidrocloración del producto para dar el 1234yf deseado.

La primera subetapa comprende la hidrofluoración del 1233xf, que se puede llevar a cabo en condiciones conocidas. Por ejemplo, la reacción se puede realizar en fase gaseosa o líquida, sobre un catalizador que puede ser un ácido de Lewis, o un halogenuro de un metal como, por ejemplo, SbCl_5 , SbCl_3 , SbF_5 , SnCl_4 , TiCl_4 , FeCl_3 , etc. La temperatura puede estar comprendida entre 50 °C y 400 °C, por ejemplo de 150 °C a 300 °C. El tiempo de contacto se determina en función de la conversión y la selectividad deseadas. La primera subetapa se describe particularmente en el documento WO 2007/079431, de la página 8, línea 17, a la página 10, línea 16, y los ejemplos 5A, 5B y 6, al que se hace referencia. Se puede hacer referencia también al documento WO 2008/040969, páginas 16 y 17. En esta reacción, la relación HF : 1233xf es preferentemente superior a 5:1 y, en general, está comprendida entre 5:1 y 50:1, o también entre 15:1 y 30:1, a fin de favorecer la reacción de fluoración.

La segunda subetapa es una etapa de deshidrocloración, que se lleva a cabo en las condiciones descritas anteriormente en el presente documento para la reacción de deshidrocloración de la segunda etapa del procedimiento para la preparación del 1234yf. Para esta segunda subetapa, se puede hacer referencia al documento WO 2007/079431, de la página 10, línea 18, a la página 12, línea 14, y el ejemplo 6, al que se hace referencia. Se hace referencia también al documento WO 2008/040969, páginas 16 y 17.

Cuando la segunda etapa del procedimiento conduce a la formación del compuesto 1233zd, este compuesto opcionalmente se puede someter a las condiciones de la tercera etapa, cuando esta se lleva a cabo con las dos subetapas. En tal caso, la primera subetapa conduce al compuesto $\text{CF}_3\text{-CHF-CH}_2\text{Cl}$ (244eb) que, a su vez, se somete a deshidrocloración para dar el producto deseado. Esta última reacción está cubierta también por la descripción genérica hecha en el documento WO 2007/056194 ya mencionado anteriormente.

Las reacciones se llevan a cabo en uno o más reactores diseñados para las reacciones que implican halógenos. Tales reactores son conocidos por el experto en la materia y pueden comprender revestimientos internos a base, por ejemplo, de Hastelloy®, Inconel®, Monel® o fluoropolímeros. El reactor puede comprender también medios de intercambio de calor, si fuera necesario.

La alimentación de los reactivos se hace generalmente de modo continuo, pero se puede hacer de modo discontinuo, llegado el caso. Los puntos para la separación o separaciones, el reciclado o reciclados opcionales, son variables, al inicio del procedimiento o en niveles intermedios.

Ejemplos

Los ejemplos siguientes ilustran la invención sin limitarla (las presiones son en bar).

Ejemplo 1.

El aparato utilizado está constituido por un autoclave con doble camisa y con una capacidad de 1 litro, de acero inoxidable 316L, agitado. Está equipado con un medidor de la presión y la temperatura. Los tubos en la parte superior del autoclave permiten la introducción de los reactivos y la desgasificación. Se efectúa una prueba de estanqueidad después de haber introducido el catalizador sólido, a saber, un cupón metálico de 46 g de hierro, decapado previamente en una solución de ácido clorhídrico. Se introducen 1,098 mol (78 g) de cloro en el reactor previamente colocado al vacío y refrigerado con nitrógeno líquido. A continuación se añaden 1,098 mol (105,5 g) de trifluoropropeno. La presión autógena es de aproximadamente 6 bar. El reactor se presuriza hasta 1 MPa (10 bar) con helio. El medio de reacción se deja en agitación durante 4 horas. Seguidamente, el reactor se despresuriza lentamente. De este modo se recuperan 163,4 g de un líquido turbio de coloración ligeramente amarilla en el fondo del reactor. La naturaleza de este líquido se analiza mediante un cromatógrafo de gases equipado con una columna Carbo-pack® B 1% SP-1000. El líquido recuperado está constituido mayoritariamente por el 243db (98,0 % molar) y por el TFP (1,4 % molar) residual (disuelto en el 243db). Las impurezas en muy baja cantidad resultantes de un mecanismo de reacción por radicales, no obstante, se han podido identificar: $\text{CF}_3\text{-CCl=CH}_2$, $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$, $\text{CF}_3\text{-CHCl-CH}_2\text{Cl}$. La fase gas se ha analizado también y contiene un 22 % de TFP y un 77,4 % de 243db. Teniendo en cuenta el volumen del cielo del reactor (800 ml), la presión de 0,60MPa (6 bar) y la temperatura de desgasificación, se calculan 0,038 mol de TFP en la fase gas y 0,134 mol de 243db. La conversión del TFP, por tanto, es del 95,3 % y la selectividad respecto al 243db superior al 99 %.

La filtración sobre una membrana Millipore de 0,22 μm permite obtener un líquido transparente y eliminar, al mismo tiempo, una parte del trifluoropropeno residual. La solución de 243db resultante tiene una pureza del 99,05 % con un 0,7 % de trifluoropropeno.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la preparación del 2,3-dicloro-1,1,1-trifluoropropano mediante la cloración del 3,3,3-trifluoropropeno a una presión superior a 2 bar, llevada a cabo en fase líquida y a una temperatura comprendida entre 20 y 200 °C.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la presión está comprendida entre 4 y 50 bar, preferentemente entre 5 y 20 bar, ventajosamente bajo presión autógena.
- 10 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, llevado a cabo en ausencia de un catalizador añadido.
4. Procedimiento para la preparación del 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno que comprende las etapas siguientes:
- 15 (i) cloración del 3,3,3-trifluoropropeno para dar el 2,3-dicloro-1,1,1-trifluoropropano mediante el procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores;
- (ii) deshidrocloración del 2,3-dicloro-1,1,1-trifluoropropano obtenido en la etapa anterior para dar 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno;
- 20 (iii) fluoración del 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno obtenido en la etapa anterior para dar el 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno.
5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que la etapa (iii) es una fluoración catalítica directa.
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que la etapa (iii) comprende una primera subetapa (iiia) de hidrofluoración para dar el 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloropropano y una segunda subetapa (iiib) de deshidrocloración para dar el 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno.
- 25 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 4 a 6, en el que las etapas (ii) y (iii) se llevan a cabo en fase gaseosa.
- 30 8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 4 a 7, en el que la etapa (ii) se lleva a cabo en presencia de hidrógeno.
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 4 a 8, en el que las reacciones de deshidrocloración se llevan a cabo en presencia de HF en una relación HF : producto de partida comprendida entre 1:1 y 5:1.