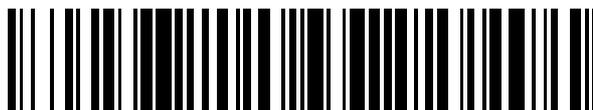


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 556 955**

51 Int. Cl.:

**C07C 17/20** (2006.01)  
**C07C 19/10** (2006.01)  
**C07C 21/18** (2006.01)  
**C07C 17/25** (2006.01)  
**C07C 17/42** (2006.01)  
**C07C 21/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.12.2009 E 09812442 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.10.2015 EP 2516367**

54 Título: **Fluoración catalítica en fase gaseosa de 243db para dar 1234yf**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**21.01.2016**

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)  
420, rue d'Estiennes d'Orves  
92705 Colombes, FR**

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

Observaciones :

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

**ES 2 556 955 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 243db para dar 1234yf

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a la fluoración catalizada en fase gaseosa de 2,3-dicloro-1,1,1-trifluoropropano (243db) para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf). Más particularmente, la presente invención se refiere a procedimientos en los que 243db, 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 conoce que el producto deseado, 1234yf, tiene utilidad como agente de soplado de espuma, refrigerante, propelente de aerosol, medio de transferencia de calor, agente extintor de incendios, etc.  
10 Además, se conoce que 1234yf tiene potencial de destrucción de ozono (ODP) cero y potencial de calentamiento global (GWP) 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 clorofluorocarbonos (CFC). Materiales más "respetuosos" con la capa de ozono, tales como los hidrofluorocarbonos (HFC), por ejemplo HFC-134a, reemplazaron a los clorofluorocarbonos. Estos últimos compuestos han demostrado ser gases de efecto invernadero, que producen calentamiento global y se regularon por el Protocolo de Kioto sobre el cambio climático. Al persistir la preocupación sobre el cambio climático global, hay una necesidad creciente de desarrollar tecnologías para reemplazar a aquéllas con alto potencial de destrucción de ozono (ODP) y alto potencial de calentamiento global (GWP). Aunque los hidrofluorocarbonos (HFC), al ser compuestos que no destruyen el  
20 ozono, se han identificado como alternativas a los clorofluorocarbonos (CFC) y los hidrocloro-fluorocarbonos (HCFC) como disolventes, agentes de limpieza y fluidos de transferencia de calor, todavía tienden a tener un GWP significativo. Se han identificado hidrofluoroolefinas (HFO) como alternativas potenciales con ODP cero y bajo GWP.

Por tanto, 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 compuesto de fórmula  $C(X)_m CCl(Y)_n C(X)_m$  para dar al menos un compuesto de fórmula  $CF_3CF=CHZ$ , donde 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. 1234yf se prepara fluorando 1233xf para dar 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloropropano (HFC244bb), seguido por  
30 deshidrocloración. 1233xf se prepara mediante trifluoración del precursor clorado correspondiente ( $CCl_2=CClCH_2Cl$ ).

El documento EP-A-939071 da a conocer, entre muchas posibilidades, fluoración en fase gaseosa de un propeno halogenado (según una lista muy larga) para dar un propeno fluorado (incluyendo en la lista 1234yf).

35 El documento WO 2008/054781 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 obtener 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 WO 2008/002500 da a conocer un procedimiento para obtener una mezcla de 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO 1234yf) y 1,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO 1234ze) mediante conversión catalítica de 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (HFC 245eb) sobre un deshidrocatalizador de fluoración.

45 El documento WO 2008/040969 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/óxido de cromo, 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 5 s) mediante lo cual se forma 1234yf.

50 El documento WO 2009/015317 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).

El documento US 2009/0240090 da a conocer un procedimiento para obtener 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (1234yf) partiendo de un compuesto de fórmula (I)  $CX_2=CClCH_2X$ , o fórmula (II)  $CX_3CCl=CH_2$  o fórmula (III)  $CX_3CHClCH_2X$  con  $X = F, Cl, Br, I$ . El procedimiento comprende tres etapas, que pueden ir seguidas por purificación. El procedimiento incluye etapas de recirculación que permite conversiones y rendimientos altos.

## 5 Sumario de la invención

La invención proporciona un procedimiento para preparar 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf), que comprende:

(i) poner en contacto 2,3-dicloro-1,1,1-trifluoropropano (243db) con fluoruro de hidrógeno HF en fase gaseosa en presencia de un catalizador de fluoración en condiciones suficientes para producir una mezcla de reacción;

10 (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).

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

15 La invención también proporciona un procedimiento para preparar 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf), que comprende:

(i) poner en contacto 2,3-dicloro-1,1,1-trifluoropropano (243db) con fluoruro de hidrógeno HF en fase gaseosa en presencia de un catalizador de fluoración en condiciones suficientes para producir una mezcla de reacción;

(ii) separar la mezcla de reacción en HCl y una corriente que contiene los productos fluorados;

20 (iii) separar dicha corriente que contiene los productos fluorados en una primera corriente que comprende 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);

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

Las realizaciones son las siguientes:

25 - 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 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.

30 - La etapa (i) se lleva a cabo con una razón molar HF:243db 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.

35 - 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.

- La etapa (i) se lleva a cabo en presencia de  $O_2$  y/o  $Cl_2$ .

40 - La razón de  $O_2$  y/o  $Cl_2$  con respecto a 2,3-dicloro-1,1,1-trifluoropropano (243db) es del 0,05 al 15% en moles, preferiblemente del 0,5 al 10% en moles.

- La etapa de separar en una primera corriente y una segunda corriente es una etapa de destilación.

- La etapa (i) se lleva a cabo en presencia de un inhibidor de polimerización, preferiblemente escogido 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.

5 - Dicho catalizador está soportado sobre un soporte seleccionado de alúmina fluorada, óxido de cromo fluorado, carbón activado fluorado o carbón grafitizado.

- 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.

10 - Dicho catalizador comprende además un cocatalizador seleccionado de Ni, Co, Zn, Mn o mezclas de los mismos, preferiblemente níquel, y en el que dicho cocatalizador está presente preferiblemente en una cantidad de desde 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 por encima de 10 bares.

- El procedimiento es continuo.

### 15 **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.

La figura 3 es un esquema que representa el procedimiento llevado a cabo en la invención.

### **Descripción detallada de realizaciones de la invención**

20 La figura 1 proporciona un esquema de las reacciones potenciales implicadas en el presente procedimiento. 243db experimenta una serie de posibles reacciones; mediante deshidrocloración forma 1233xf. Mediante la adición de HF también puede formar 245eb que puede ser la forma de deshidrofluoración 1234yf. 1233xf es el producto principal de la primera serie de reacciones que experimenta 243db. 1233xf así formado experimenta a su vez 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 someterse a deshidrocloración 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 245cb formado puede recircularse a la primera zona de reacción, mediante lo cual el equilibrio se desplaza (evitándose así que 1234yf experimente conversión adicional para dar 245cb). 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 de vuelta que sale de la columna de destilación y de vuelta al reactor de fase gaseosa) es por tanto sustancialmente constante. Por tanto, no tendrá lugar acumulación de 245cb en el circuito de recirculación. En este caso, 243dbfed en el interior del reactor se convierte sólo en 1233xf y 1234yf puesto que 245cb ya está presente en el circuito de recirculación.

35 La figura 2 representa el procedimiento llevado a cabo en la invención. Se alimenta el reactor de fase gaseosa con 243db 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. Se destila de nuevo la fracción más ligera que contiene HCl, 1234yf (con HF) y cantidades minoritarias de otros productos. El flujo superior comprende HCl, mientras que el flujo inferior comprende 1234yf y HF, que puede separarse de nuevo usando métodos conocidos apropiados. Entre los métodos conocidos está 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  $\text{CaF}_2$  que debe desecharse). Las corrientes que salen de la decantación se tratan según métodos conocidos, incluyendo lavado y lavado químico y destilaciones.

50 La figura 3 representa otra realización, en la que se retira HCl en una primera etapa antes de que tenga lugar la destilación de los productos fluorados orgánicos. Se alimenta el reactor de fase gaseosa con 243db 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 una primera destilación para dar una corriente

que contiene principalmente HCl y otra corriente que contiene los otros productos. Esta otra corriente se separa mediante destilación en una primera corriente (productos ligeros) que comprende 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 1234yf (con HF) y cantidades minoritarias de otros productos se obtiene en la parte superior de la segunda torre de destilación. Este flujo superior puede separarse de nuevo usando métodos conocidos apropiados. Entre los métodos conocidos está la decantación, que produce un flujo de 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  $\text{CaF}_2$  que debe desecharse). Las corrientes que salen de la decantación se tratan según métodos conocidos, incluyendo lavado y lavado químico 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. Por tanto, 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 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 HF sin reaccionar y HCl.

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 conversión y selectividad del producto deseado puede 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 a base de metal incluyendo un óxido de metal de transición o un derivado o haluro u oxihaluro de tal metal. Los catalizadores son por ejemplo  $\text{FeCl}_3$ , 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 catalizadores de carbono a base de antimonio, catalizadores a base de aluminio (como  $\text{AlF}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y oxifluoruro de alúmina y fluoruro de aluminio). En general, los 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, al documento EPA-939071, en el párrafo [0022], al documento WO 2008/054781 de la página 9, línea 22 a la página 10, línea 34, al documento WO 2008/040969 en la reivindicación 1.

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 por encima de la presión usada en el procedimiento en fase gaseosa), tal como se describe en el documento US-A-7485598.

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 de entre 0,7 y 2, incluyendo valores próximos 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 y 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 posibles portadores 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 más adelante.

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

Puede hacerse referencia al documento WO2009/118628, y especialmente a la divulgación del catalizador desde la página 4, línea 30 hasta la página 7, línea 16.

Según otra realización, el procedimiento usa un catalizador a base de Cr de alta área superficial que es preferiblemente no soportado. El catalizador puede contener opcionalmente un bajo nivel de uno o más

cocatalizadores tales como sal de Co, Zn, Mn, Mg y Ni. Un cocatalizador preferido es níquel. Otro cocatalizador preferido es Zn.

5 El catalizador de cromo no soportado preferido puede contener opcionalmente bajos niveles de uno o más cocatalizadores seleccionados de cobalto, níquel, cinc o manganeso, preparados mediante procedimientos conocidos en la técnica, tal como impregnación, polvo mixto y similares. El catalizador puede estar soportado o no soportado. Para el catalizador soportado, el soporte de catalizador puede seleccionarse de materiales conocidos en la técnica por ser compatible con HF a temperatura y presión superiores. Por ejemplo, alúmina fluorada, carbón activado prefluorado, 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 de catalizador normalmente comprende un procedimiento a alta presión, por encima de 10 bares, en el que se calienta el lecho de catalizador hasta aproximadamente 370-380°C, preferiblemente con un flujo de nitrógeno continuo, tras lo cual se alimenta una mezcla de volúmenes aproximadamente iguales de HF y aire o nitrógeno (preferiblemente nitrógeno) sobre el lecho de catalizador. El procedimiento de activación de catalizador puede ser tal como se describe en el documento US7485598, incorporado al presente documento como referencia. Para la activación pueden usarse otros compuestos orgánicos fluorados tales como CHF<sub>2</sub>Cl, CHF<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>F, CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Cl y similares. Normalmente, el procedimiento de activación de catalizador a alta presión dura aproximadamente 18 horas.

20 El catalizador activado a alta presión resultante tiene un gran área superficial, tal como de desde aproximadamente 20 hasta aproximadamente 250 metros cuadrados por gramo. El contenido en flúor normalmente varía entre aproximadamente el 20 y el 25% en peso. El volumen de poro tiene un valor promedio de entre 0,1 y 0,4 m<sup>3</sup>/g. La resistencia a la compresión es normalmente de entre aproximadamente 8 y 15 kg/g. El desgaste en porcentaje es normalmente como 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.

25 El nivel del cocatalizador, cuando está presente, puede variarse entre el 1 y el 10% en peso, de manera preferible entre el 1 y el 5% en peso. El cocatalizador puede añadirse al catalizador mediante procedimientos conocidos en la técnica tales como adsorción a partir de una disolución acuosa u orgánica, seguido por evaporación del disolvente. El catalizador preferido en esta realización es óxido de cromo puro con níquel o cinc 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 US 5731481, 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.

35 Por ejemplo, un catalizador que puede usarse en la invención puede prepararse tal como sigue. Se activó un catalizador de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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.

Contenido en %F, % en peso	22,2
Área superficial, m <sup>2</sup> /g <sup>1</sup>	43,9
Volumen de poro, m <sup>3</sup> /g <sup>2</sup>	0,19
Resistencia a la compresión, kg/g <sup>3</sup>	10,6
Contenido en Cr <sup>+VI</sup> , ppm	201
Desgaste en % <sup>4</sup>	3,9

1. El área superficial se determinó mediante el área superficial BET mediante un dispositivo Micrometrics ASAP 2400
2. El volumen de poro se evaluó usando una medición de porosidad de xileno.
3. La resistencia a la compresión se evaluó aplicando una velocidad de compresión específica, hasta que la integridad del catalizador se ve comprometida.
4. El desgaste en porcentaje se evaluó usando el método de prueba de la norma ASTM D-4058-92 para el desgaste.

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

45 El procedimiento de fluoración de 243db procedimiento implica poner en contacto 243db con HF en la zona de reacción en fase gaseosa, en condiciones suficientes para convertir el 243db en productos de fluoración que comprenden 1233xf, 1234yf y 245cb. Tales condiciones se facilitan a continuación. Además, también pueden recircularse al reactor otros productos intermedios menos fluorados producidos conjuntamente tales como 244bb

que puede estar presentes en cantidades minoritarias y 1233xf que se produce como parte de la reacción de fluoración. 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.

5 Normalmente, la etapa (i) se lleva a cabo con una razón molar HF:243db de desde 3:1 hasta 150:1, preferiblemente de 4:1 a 70:1, más preferiblemente de 5:1 a 50:1.

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.

10 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.

Los tiempos de contacto (volumen de catalizador dividido entre la velocidad de flujo total de reactivos y alimentaciones conjuntas, 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.

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

20 Puede usarse un inhibidor de polimerización para prolongar la vida útil 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 alimentación conjunta de bajo nivel de un inhibidor de polimerización puede controlar tal polimerización de cloroolefinas y prolongar la duración del catalizador tal como se describe en el documento US5714651.

25 La conversión de 243db normalmente es superior al 90%, preferiblemente superior al 95% y más preferiblemente superior al 97%.

30 Los reactivos pueden alimentarse al reactor en la misma ubicación, en diferentes ubicaciones o usando alimentación escalonada en ubicaciones escalonadas a lo largo del reactor. Un sistema de alimentación preferido es soplar los reactivos gaseosos en la parte inferior del reactor. La recirculación puede realizarse en la entrada del reactor o en un punto intermedio del reactor; preferiblemente en la entrada del reactor.

35 En otra realización, la corriente de reacción que sale del reactor de fase gaseosa puede recircularse en parte al reactor, antes de someterse 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 243db que es muy reactivo y evita la polimerización.

Las reacciones se implementan en un reactor especializado para reacciones que implican halógenos. Los expertos en la técnica conocen tales reactores 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.

40 Tal como se usa en el presente documento, los porcentajes son porcentajes molares a menos que se especifique otra cosa.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención sin limitarla.

### Ejemplos.

45 En los siguientes ejemplos, se hace uso de un catalizador de Ni-Cr/AlF<sub>3</sub> que se obtiene de la siguiente forma. 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 impregnando disoluciones de níquel y anhídrido crómico (CrO<sub>3</sub>). 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). El lecho de catalizador se coloca 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 de catalizador.

**Ejemplos 1 a 5. Equilibrio 1234yf/245cb.**

5 Se introducen 150 ml de catalizador Ni-Cr/ $\text{AlF}_3$  en el reactor. La temperatura de reacción es de  $352^\circ\text{C}$  y la presión atmosférica de. Se ajustan los flujos de HF y 1233xf para obtener una razón molar HF/1233xf próxima a 5 pero variando el tiempo de contacto: 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 completamente). Las composiciones molares de 1234yf y 245cb se resumen en la tabla 1. 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

**Ejemplo 6.**

10 Se realiza la reacción de fluoración de 243db según la realización descrita en el ejemplo 1, con las siguientes condiciones de funcionamiento indicadas en la tabla a continuación. CT es el tiempo de contacto en segundos, T es la temperatura en  $^\circ\text{C}$ , RM es la razón molar HF/243db de la alimentación. Conv. es la conversión en % de 243db.

CT	T	RM	Conv.	Selectividades		
				1234yf + 245cb	1233xf	244bb
9,4	349	9,8	100	5,8	89,8	0
9,6	320	10,2	98,8	3,4	93,2	0
10,1	297	9,6	93	2,2	89,6	0
9,4	349	9,8	100	5,8	89,8	0
8,7	349	18	100	7,4	89	0
9,3	347	39,9	100	11,4	86,8	0

**Ejemplo 7.**

15 Se realiza la reacción de fluoración de 243db según la realización descrita en el ejemplo 1 (el catalizador que se usa es sustancialmente el catalizador a granel dado a conocer anteriormente), con las siguientes condiciones de funcionamiento indicadas en la tabla a continuación. CT es el tiempo de contacto en segundos, T es la temperatura en  $^\circ\text{C}$ , RM es la razón molar HF/243db de la alimentación. Conv. es la conversión en % de 243db.

CT	T	RM	Conv.	Selectividades		
				1234yf + 245cb	1233xf	244bb
9,3	349	9,7	99,9	8,6	84,3	0,2
9,4	349	19,9	99,7	8,7	86,2	0,2
9,7	347	39	100	11,4	84,1	0,2
9	348	10	100	13,3	78,4	0,2
9,1	375	10,8	100	12,6	78,6	0,1
9,1	374	20,8	100	12,9	78,4	0,1
9,3	375	39,2	100	16,2	74,8	0,1

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para preparar 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf), que comprende:
  - (i) poner en contacto 2,3-dicloro-1,1,1-trifluoropropano (243db) 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 primera corriente se separa adicionalmente en HCl y 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf).
3. Procedimiento para preparar 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf), que comprende:
  - (i) poner en contacto 2,3-dicloro-1,1,1-trifluoropropano (243db) con fluoruro de hidrógeno HF en fase gaseosa en presencia de un catalizador de fluoración en condiciones suficientes para producir una mezcla de reacción;
  - (ii) separar la mezcla de reacción en HCl y una corriente que contiene los productos fluorados;
  - 15 (iii) separar dicha corriente que contiene los productos fluorados en una primera corriente que comprende 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);
  - (iv) recircular al menos una parte de la segunda corriente al menos en parte de vuelta a la etapa (i).
- 20 4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, 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.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que 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 manera que la razón molar de 245cb con respecto a 244bb es de desde 1:1 hasta 70:1.
- 25 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la etapa (i) se lleva a cabo con una razón molar HF:243db de desde 3:1 hasta 150:1.
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la etapa (i) se lleva a cabo a una presión de desde 3 hasta 20 bares.
- 30 8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la etapa (i) se lleva a cabo a una temperatura de desde 200 hasta 450°C.
9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la etapa (i) se lleva a cabo con un tiempo de contacto de desde 6 hasta 100 s.
10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la etapa (i) se lleva a cabo en presencia de O<sub>2</sub> y/o Cl<sub>2</sub>.
- 35 11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que la razón de O<sub>2</sub> y/o Cl<sub>2</sub> con respecto a 2,3-dicloro-1,1,1-trifluoropropano (243db) es del 0,05 al 15% en moles.
12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la etapa de separar en una primera corriente y una segunda corriente es una etapa de destilación.
- 40 13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que la etapa (i) se lleva a cabo en presencia de un inhibidor de polimerización.
14. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que la etapa (i) se lleva a cabo en presencia de un inhibidor de

polimerización escogido del grupo que consiste en p-metoxifenol, t-amilfenol, limoneno, d,1-limoneno, quinonas, hidroquinonas, epóxidos, aminas y mezclas de los mismos.

15. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que la etapa (i) se lleva a cabo en presencia de un catalizador que comprende Ni-Cr, soportado o no soportado.

- 5 16. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en el que dicho catalizador está soportado sobre un soporte seleccionado de alúmina fluorada, óxido de cromo fluorado, carbón activado fluorado o carbón grafitizado.

Fig 1

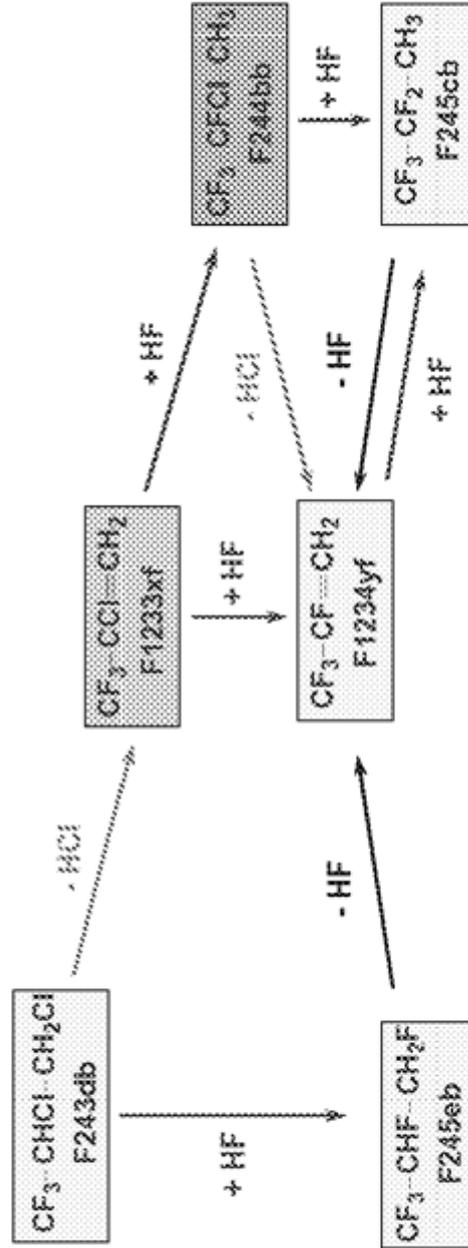




Fig 3

