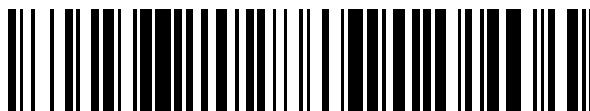


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 609 331**

51 Int. Cl.:

C07C 17/20 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

C01B 7/07 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.03.2010 PCT/IB2010/001114**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.09.2011 WO11110889**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.03.2010 E 10726568 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.09.2016 EP 2545021**

54 Título: **Proceso de fluoración en fase líquida**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.04.2017

73 Titular/es:
**ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR**

72 Inventor/es:
PIGAMO, ANNE

74 Agente/Representante:
CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

Observaciones :

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

ES 2 609 331 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

Proceso de fluoración en fase líquida

Campo de la invención

5 El objetivo de la invención es la fluoración en fase líquida de derivados clorados de propeno, y en particular la fluoración en fase líquida de 1,1,2,3-tetracloropropeno (HFO 1230xa) en 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (1233xf HFO).

Antecedentes técnicos

10 El protocolo de Montreal para la protección de la capa de ozono condujo al final de la utilización de los clorofluorocarbonos (CFC). Los compuestos menos agresivos para la capa de ozono, como los hidrofluorocarbonos (HFC), por ejemplo el HFC-134a, han reemplazado a los clorofluorocarbonos. Estos últimos compuestos de hecho han demostrado que producen gases de efecto invernadero. Existe una necesidad para el desarrollo de tecnologías que presenten un bajo PAO (potencial de agotamiento del ozono) y un bajo PCG (potencial de calentamiento global). Aunque los hidrofluorocarbonos (HFC), que son compuestos que no afectan a la capa de ozono, se identificaron como candidatos interesantes, presentan un valor de PCG relativamente alto. Todavía existe la necesidad de encontrar compuestos que presenten un valor de PCG bajo. Las hidrofluoroolefinas (HFO) se identificaron como posibles alternativas con valores de PAO y PCG muy bajos.

15 Se desarrollaron varios procesos de producción de compuestos HFO, especialmente de propenos.

20 El documento WO2009/018561 describe la fluoración de 1230xa en fase líquida continua en presencia de un catalizador, en particular $SbCl_5$. El producto deseado es la 244bb, que es el producto saturado, el producto 1233xf que representa solo una fracción baja. Las condiciones de reacciones seleccionadas son tales que el medio de reacción es únicamente el catalizador o una mezcla de catalizador/1230xa.

El documento US2009/0099396 describe la fluoración de 1230xa en 245eb en fase líquida, en un medio compuesto de catalizador, de nuevo $SbCl_5$.

El documento WO2007/079431 describe la fluoración en fase líquida a partir de 1233xf, para preparar 244bb, que es un compuesto saturado.

25 El documento WO2008/149011 describe la fluoración en fase líquida en presencia de un líquido iónico de un propeno. Se indica en general que 1233xf y/o 1234yf (2,3,3,3-tetrafluoropropeno) se pueden obtener por conversión de 1230xa.

El documento WO2009/003084 describe la fluoración en fase líquida en ausencia de catalizador de 1230xa en 1233xf.

30 En las patentes anteriores, en general, se analiza la fase gaseosa. No hay evaluación de la tasa de retención de los reactivos en fase líquida mientras que la fase líquida orgánica constituye una gran parte del balance de materiales. Sin embargo, se observaron fenómenos de polimerización en la fase líquida con la generación de una pérdida importante de la producción.

35 Por lo tanto, se busca limitar la polimerización de los productos de partida, preservando al mismo tiempo un alto rendimiento de la reacción. La limitación de la formación de polímero permitirá una operación continua, sin riesgo de obstrucción de las zonas de reacción y de los conductos de alimentación o las tuberías de extracción de los reactivos o productos.

Sumario de la invención y posterior divulgación

40 Así pues, la presente descripción proporciona un proceso de fluoración en fase líquida en un medio disolvente de un compuesto de fórmula II $CX_1X_2=CZCX_3X_4X_5$, en la que Z representa H, Cl o F, y cada X_i representa independientemente hidrógeno o cloro, dado que al menos uno de los X_i representa un cloro.

De acuerdo con una forma de realización en la fórmula II, los grupos X^i representan hidrógeno o cloro, con un número de átomos de cloro de 1 a 3; y/o Z es H o Cl. Preferentemente en la fórmula II, X_1 y X_2 representan cada uno un átomo de cloro y al menos uno de X_3 , X_4 y X_5 representa un átomo de cloro.

45 De acuerdo con una forma de realización, el producto de fluoración es un compuesto de fórmula I $CF_3CZ=CX_4X_5$, en el que Z, X_4 y X_5 tienen los significados anteriores.

El proceso de acuerdo con la presente divulgación es especialmente adecuado para las siguientes reacciones:

- (i) fluoración de 1,1,2,3-tetracloropropeno en 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno;
- (ii) fluoración de 1,1,3,3-tetracloropropeno en 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno;
- (iii) fluoración de 1,1,3-tricloro-2-fluoropropeno en 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.

5 De acuerdo con una forma de realización, el producto del disolvente se selecciona entre 1,2-dicloroetano, 1,2,3-tricloropropano, 1-cloro-1-fluoroetano, 1,1-difluoroetano, 1,1-dicloroetano y 1,3 dicloro-1-fluorobutano, 1,1,1,3,3-pentafluorobutano y 1,1,2-tricloro-2,2-difluoroetano, o una mezcla de los mismos, ventajosamente 1,1,2-tricloro-2,2 - difluoroetano. El disolvente puede estar presente en una cantidad para una relación de dilución de al menos 20 %, preferentemente entre 20 y 80 %, ventajosamente entre 40 % y 60 %.

10 De acuerdo con una forma de realización, se usa un catalizador, preferentemente un líquido iónico. La relación molar de catalizador/disolvente puede estar comprendida entre 10 % molar y 50 % molar, preferentemente entre 15 % molar y 30 % molar.

De acuerdo con una forma de realización, se añade cloro durante la reacción, preferentemente de acuerdo con una relación molar de 0,05 a 15 % molar, preferentemente de 0,5 a 10 % molar de cloro por mol de compuesto de
15 partida.

De acuerdo con una forma de realización, la reacción se extrae en estado gaseoso.

De acuerdo con una forma de realización, se inyecta un gas, preferentemente HCl anhidro. El flujo de gas, en comparación con el flujo del producto de partida puede estar entre 0,5:1 y 5:1, de manera ventajosa, entre 1:1 y 3:1.

La invención actualmente reivindicada proporciona un proceso que comprende:

20 (i) poner en contacto 1,1,2,3-tetracloropropeno con fluoruro de hidrógeno en una fase líquida en un disolvente bajo condiciones suficientes para formar una mezcla de reacción que comprende 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, estando dicho seleccionado entre 1,2-dicloroetano, 1,2,3-tricloropropano, 1-cloro-1-fluoroetano, 1,1-difluoroetano, 1,1-dicloroetano y 1,3-dicloro-1-fluorobutano, 1,1,1,3,3-pentafluorobutano y 1,1,2-tricloro-2,2-difluoroetano, o una mezcla de los mismos;

25 (ii) separar la mezcla de reacción en una primera corriente que comprende HCl, y que comprende una segunda corriente de HF, 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloropropano.

De acuerdo con una forma de realización, la mezcla de reacción obtenida en la etapa (i) comprende, en composición molar, HCl entre 20 y 60 %, HF entre 10 y 40 %, 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno entre 5 y 20 %, 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloropropano entre 0,5 y 5 %, 2,3-dicloro-3,3-difluoropropeno por debajo del 2 % y disolvente por debajo del 2 %.

30 De acuerdo con una forma de realización, la etapa (ii) es una etapa de destilación.

De acuerdo con una forma de realización, la segunda corriente se separa aún más, preferentemente por decantación, en una corriente de HF que contiene principalmente HF, preferentemente con un contenido entre 75 y 99 %, y una corriente orgánica que contiene 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloropropano. La corriente orgánica se purifica o se envía a una etapa de proceso posterior para su conversión adicional,
35 preferentemente en 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.

De acuerdo con una forma de realización, el proceso comprende además una etapa de purga para la extracción de materiales pesados formados durante la etapa (i).

La invención también proporciona un proceso para la preparación de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, que comprende los pasos siguientes:

40 (i) la preparación de la fluoración de 1,1,2,3-tetracloropropeno en 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno de acuerdo con la invención como se define en el presente documento;

(ii) la conversión de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno en 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.

De acuerdo con una forma de realización, la conversión de la etapa (ii) es una conversión catalítica en fase gaseosa.

45 La presente divulgación también proporciona una composición que comprende, expresado como concentración molar, HCl entre 20 y 60 %, HF entre 10 y 40 %, 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno entre 5 y 20 %, 1,1,1,2-tetrafluoro-2-

cloropropano entre 0,5 y 5 %, 2,3-dicloro-3,3-difluoropropeno por debajo del 2 % y disolvente por debajo del 2 %.

Breve descripción de los dibujos

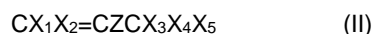
- La Figura 1 es una representación del dispositivo experimental usado en los ejemplos;
- La Figura 2 es una representación esquemática de un proceso de aplicación de la invención.

5 Descripción detallada de formas de realización de la invención y posterior divulgación

La invención se basa en el uso de una fase de disolvente, lo que hace posible evitar las reacciones de polimerización (en medio ácido) y la formación de materiales pesados. Para mantener el rendimiento, no es necesario utilizar grandes cantidades de catalizador.

10 De acuerdo con la presente divulgación, el compuesto de partida es un propeno sustituido con al menos un átomo de cloro, preferentemente al menos 3 átomos de cloro y ventajosamente 4 átomos de cloro.

El compuesto de partida tiene como fórmula II

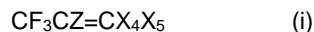


15 con Z que representa H, Cl o F, y los X_i que representan independientemente hidrógeno, cloro, dado que al menos una de los X_i representa un cloro. Ventajosamente, el X_i representa hidrógeno o cloro, con un número de átomos de cloro de 1 a 3.

Ventajosamente, Z es H o Cl.

De acuerdo con una forma de realización, X_1 y X_2 representan cada uno un átomo de cloro y al menos uno de X_3 , X_4 y X_5 representa un átomo de cloro.

20 Ventajosamente, el producto fluorado puede estar representado, de acuerdo con una forma de realización, por la fórmula I:



en la que Z, X_4 y X_5 tienen los significados anteriores.

De acuerdo con la invención actualmente reivindicada, el compuesto de partida es el 1230xa (1,1,2,3-tetracloropropeno) y el producto final es el 1233xf (2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno).

25 Según otra realización que no forma parte de la invención actualmente reivindicada, el compuesto de partida es el 1230za (1,1,3,3-tetracloropropeno) y el producto final es el 1233zd (1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno).

De acuerdo con una forma de realización que no forma parte de la invención actualmente reivindicada, el compuesto de partida es el 1240zf (3,3,3-tricloropropeno, $CCl_3-CH=CH_2$) y el producto final es el 1243zf (3,3,3-trifluoropropeno).

30 De acuerdo con una forma de realización que no forma parte de la invención actualmente reivindicada, el compuesto de partida es el 1240za (1,1,3-tricloropropeno, $CCl_2=CH-CH_2Cl$) y el producto final es el 1243zf (3,3,3-trifluoropropeno).

35 La reacción se lleva a cabo en un medio disolvente líquido, la zona de reacción se carga al principio con la cantidad necesaria de disolvente, o se introduce continuamente con esta cantidad de disolvente (posiblemente con la mezcla preliminar con la materia prima). Se prefiere la primera alternativa; sin embargo si es necesario se pueden llevar a cabo inyecciones con el fin de ajustar la cantidad de disolvente.

40 La temperatura de reacción es tal que los reactivos son líquidos. De acuerdo con una forma de realización, los reactivos son líquidos, mientras que el producto de reacción es gaseoso (en particular a temperatura ambiente, 20 °C). El hecho de que los productos de reacción sean gaseosos permite su recuperación en una fase gaseosa a la salida de la zona de reacción. Por ejemplo, la reacción se puede llevar a cabo a una temperatura comprendida entre 10 °C y 200 °C, preferentemente entre 20 °C y 150 °C, ventajosamente entre 50 y 140 °C.

De acuerdo con la invención, esta etapa se implementó en particular a una presión superior a 2 bar (200 kPa). Ventajosamente, la presión se encuentra entre 4 y 50 bar (400-5000 kPa), en particular entre 5 y 10 bar (5000-10.000 kPa).

5 La relación molar HF:compuesto de partida se encuentra generalmente entre 3:1 y 50:1, preferentemente entre 5:1 y 10:1.

El tiempo medio de permanencia en la zona de reacción puede estar en el intervalo entre 1 y 50, preferentemente entre 6 y 20 horas.

10 El disolvente utilizado es un disolvente orgánico inerte bajo las condiciones de reacción. Dicho disolvente generalmente estará saturado, ventajosamente en C2 a C6, a fin de evitar las reacciones de adición. Dichos disolventes pueden ser, por ejemplo los mencionados en la solicitud de patente FR2733227. Dichos disolventes tienen un punto de ebullición (medido a presión atmosférica), por ejemplo superior a 40 °C, ventajosamente superior a 50 °C, en particular superior a 60 °C. Mayores temperaturas de reacción implican presiones más altas, de modo que el punto de ebullición bajo las condiciones de reacción es superior a la temperatura de realización de la reacción.

15 En particular, como disolvente se puede hacer mención a los compuestos saturados de etano, propano o butano, sustituidos con al menos dos átomos de halógeno, seleccionados entre cloro y flúor, o una mezcla de los mismos. De acuerdo con la invención actualmente reivindicada, se hace uso de 1,2-dicloroetano, 1,2,3-tricloropropano, 1-cloro-1-fluoroetano, 1,1-difluoroetano, 1,1-dicloroetano y 1,3-dicloro -1-fluorobutano, 1,1,1,3,3-pentafluorobutano y 20 1,1,2-tricloro-2,2-difluoroetano, o una mezcla de los mismos. Un disolvente preferido es el 1,1,2-tricloro-2,2-difluoroetano (F122). En formas de realización que no forman parte de la invención actualmente reivindicada, también se puede utilizar percloroetileno. En formas de realización adicionales que no forman parte de la invención actualmente reivindicada, también se puede utilizar disolventes posiblemente reactivos, en la medida en que el producto de su reacción sea un disolvente no reactivo. Por ejemplo, también se puede utilizar el precursor de F122, en concreto, F121 (CCl₂F-CHCl).

25 La cantidad de disolvente es tal que durante la reacción se alcanza una relación de dilución mínima. En particular, esta relación de dilución es de al menos 20 %, en particular entre 20 y 80 %, ventajosamente entre 40 % y 60 %, la relación de dilución que se define como la relación entre el volumen de disolvente y el volumen de líquido total en la zona de reacción.

30 La reacción puede no estar catalizada pero es ventajosa la presencia de un catalizador. Los catalizadores pueden ser catalizadores conocidos por el experto en materia de fluoración en fase líquida.

35 Se puede usar un ácido de Lewis, un catalizador que contiene un haluro de metal, en particular que contiene haluro de antimonio, estaño, tántalo, titanio, metales de transición tales como molibdeno, niobio, haluros de hierro, cesio, óxidos de metales de transición, haluros de metales del grupo IVb, haluros de metales del grupo Vb, un haluro de cromo fluorado, un óxido de cromo fluorado o una mezcla de ambos. Ventajosamente se pueden usar cloruros y fluoruros de metales. Ejemplos de tales catalizadores incluyen: SbCl₅, SbCl₃, TiCl₄, SnCl₄, TACl₅, NbCl₅, TiCl₄, FeCl₃, MoCl₆, CsCl, y sus correspondientes derivados fluorados. Son adecuados los haluros de metales pentavalentes.

40 Ventajosamente se utilizará un catalizador que contiene un líquido iónico. Estos líquidos iónicos son particularmente interesantes para la fluoración de HF en fase líquida. Se pueden mencionar los líquidos iónicos descritos en las solicitudes de patentes WO2008/149011 (en particular, de la página 4, línea 1 hasta la página 6 línea 15) y WO01/81353 a nombre del solicitante, así como la referencia "Fluoración de HF en fase líquida", Multiphase Homogeneous Catalysis, Ed. Wiley-VCH, (2002), 535.

Se puede operar con relaciones variables de catalizador/disolvente, pero en general se preferirá que esta relación molar esté entre 10 % molar y 50 % molar, preferentemente entre 15 % molar y 30 % molar.

45 Se puede utilizar una corriente de cloro para aumentar la vida útil del catalizador, normalmente en una cantidad de 0,05 a 15 % molar, preferentemente de 0,5 a 10 % molar de cloro por mol de compuesto de partida (en este caso 1230xa). El cloro se puede introducir puro o mezclado con un gas inerte tal como nitrógeno. El uso de un catalizador iónico permite el uso de pequeñas cantidades de cloro.

50 Si es necesario se puede utilizar un inhibidor de la polimerización; normalmente en una cantidad de 50 a 1000 ppm, preferentemente de 100 a 500 ppm. Este inhibidor de polimerización puede ser, por ejemplo, p-metoxifenol, t-amilfenol, limoneno, d,1-limoneno, quinonas, hidroquinonas, epóxidos, aminas y sus mezclas.

También es posible separar el producto de la reacción usando un gas ligero que permita su conducción por arrastre. Dicho gas con su efecto de separación por arrastre también hace que sea posible limitar la cantidad de compuestos

orgánicos insaturados en el medio.

Si se prefiere que el producto de reacción sea gaseoso, también es posible, ya que está en forma más bien líquida a la presión de reacción. La extracción continua del producto de reacción puede llegar a ser delicada; el uso de un gas ligero de separación facilita la extracción por arrastre mecánico (o la formación de un azeótropo). La adición de un compuesto gaseoso puede ser ventajosa para el rendimiento de la reacción, que se puede ver favorecida, por ejemplo, al mejorar la agitación (burbujeo). La adición de un compuesto gaseoso también permite, de manera sorprendente, disminuir la formación de materiales pesados (polímeros). Sin desear estar ligado por una teoría, el solicitante cree que el compuesto gaseoso potencia el desplazamiento de la reacción química y, posiblemente, la formación de compuestos saturados. Este gas puede ser inerte como el nitrógeno o el helio o el gas puede ser preferentemente HCl.

Ventajosamente, este gas añadido es ácido clorhídrico anhidro. El flujo del gas de arrastre se determina de acuerdo con las condiciones operativas. Por ejemplo, el flujo de HCl, en comparación con el flujo de producto de partida es tal que la relación molar de HCl:producto de partida se encuentra entre 0,5:1 y 5:1, de manera ventajosa, entre 1:1 y 3:1.

El proceso de fluoración en fase líquida de acuerdo con la invención se puede implementar de forma continua o semi-continua. De acuerdo con una forma de realización preferida, el proceso es continuo. El HF se puede introducir parcialmente con el catalizador durante la carga de la zona de reacción.

Los reactivos (producto de partida y HF) y otros compuestos usados en la reacción (cloro, HCl anhidro) se pueden introducir en el reactor en el mismo lugar o en diferentes lugares del reactor. Una forma de realización preferida es aquella en la que los compuestos gaseosos se inyectan en la parte inferior del reactor, en particular, con el fin de mejorar el arrastre mecánico.

Si se utiliza reciclaje, se puede reciclar directamente a la entrada del reactor o en un conducto de alimentación.

La reacción se lleva a cabo en un reactor dedicado para reacciones que implican halógenos. Dichos reactores son conocidos por el experto en la materia y pueden comprender recubrimientos que contienen Hastelloy®, Inconel®, Monel® o fluoropolímeros. El reactor puede estar equipado con medios para la transferencia de calor.

El proceso de acuerdo con la invención también hace posible la preparación de un compuesto de partida en la síntesis del 1234yf. A continuación hay una segunda etapa.

La segunda etapa del método de preparación del 1234yf es una reacción de fluoración del 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno (1233xf) obtenido en la etapa anterior en 2,3,3,3- tetrafluoro-1-propeno, el producto deseado.

Las dos etapas se pueden implementar de manera continua o de manera discontinua, con el almacenamiento intermedio del 1233xf.

Esta segunda etapa puede comprender la fluoración directa en presencia de HF, en un catalizador, en fase gaseosa. Los catalizadores de fluoración probables a utilizar son, por ejemplo, oxifluoruro de cromo, fluoruro y oxifluoruro de aluminio, catalizador soportado que contiene un metal tal como Cr, Zn, Ti, V, Zr, Mo, Ge, Sn, Pb, Ni. Las temperaturas, presiones y tiempos de contacto se determinan fácilmente por el experto en la materia.

Dicho proceso se describe, en referencia al compuesto 1233zd que da lugar al compuesto 1234ze, en la solicitud de patente EP-A-1067106, (en particular en el Ejemplo 1). La aplicación del proceso al compuesto de partida 1233xf dará lugar a la formación del producto 1234yf. Es posible la formación concomitante del producto de hidroflocuación, aunque no es deseable. El producto de reacción saturado entonces se puede deshidrohalogenar, en condiciones similares a las de la segunda etapa de este proceso, para dar lugar al producto deseado.

Esta segunda etapa también puede comprender dos sub-etapas, una primera sub-etapa de formación del producto de 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloropropano (244bb), y a continuación una segunda sub-etapa de deshidrocloración de este producto en el 1234yf deseado.

La primera sub-etapa comprende la hidroflocuación del 1233xf, que se puede realizar en condiciones conocidas. Por ejemplo, la reacción se puede realizar en fase gaseosa o líquida, en un catalizador que puede ser un ácido de Lewis, o un haluro de un metal, tal como por ejemplo SbCl₅, SbCl₃, SbF₅, SnCl₄, TiCl₄, FeCl₃, etc. La temperatura puede estar comprendida entre 50 °C y 400 °C, por ejemplo de 150 °C a 300 °C, en particular a una temperatura que no es muy diferente de la de la primera etapa. El tiempo de contacto se determina de acuerdo a la conversión y selectividad deseadas. La primera sub-etapa, en particular, se describe en el documento WO2007/079431, de la página 8, línea 17 a la página 10, línea 16 y en los Ejemplos 5A, 5B y 6. También se puede consultar el documento de WO2008/040969, páginas 16 y 17. En esta reacción, la relación HF:1233xf preferentemente es superior a 5:1, y

en general oscila entre 5:1 y 50:1, o entre 15:1 y 30:1, con el fin de mejorar la reacción de fluoración.

La segunda sub-etapa es una etapa de deshidrocloración, que se implementa en las condiciones descritas anteriormente para la reacción de deshidrocloración de la segunda etapa del método de preparación del 1234yf. Para esta segunda subetapa se puede consultar el documento WO2007/079431, página 10, línea 18 a la página 12, línea 14 y el Ejemplo 6. También se puede consultar el documento de WO2008/040969, páginas 16 y 17.

Estas sub-etapas todavía pueden comprender una etapa de formación del compuesto 245cb (1,1,1,2,2-pentafluoropropano) mediante la adición de HF al producto 244bb, que a su vez puede dar lugar a 1234yf por deshidrofluoración.

La Figura 2 es una representación esquemática de un proceso de acuerdo con una forma de realización de la invención. En la Figura 2, el disolvente indicado es el 122, pero se puede utilizar otro disolvente. De la misma manera, el proceso se describe en relación con el producto de partida 1230, pero se puede utilizar otro producto de partida.

El reactor (equipado con una columna de arrastre del catalizador, que no se muestra en la figura) para la reacción en fase líquida se carga con disolvente, y a continuación, se suministra con 1230xa, y HF; se inyecta una corriente de Cl₂ en la zona de reacción. También se podría inyectar una corriente de HCl anhidro. La corriente que se extrae de la zona de reacción está en forma gaseosa y principalmente comprende 1233xf, 244bb, HCl, HF, así como trazas del disolvente eliminado 122 y 1232xf (2,3-dicloro-3,3-difluoropropeno). La composición molar normalmente puede ser de la siguiente manera: HCl entre 20 y 60 %, HF entre 10 y 40 %, 1233xf entre 5 y 20 %, 244bb entre 0,5 y 5 %, y disolvente (en este caso 122) por debajo del 2 % (normalmente entre 0,5 y 2 %), 1232xf por debajo del 2 % (normalmente entre 0,5 y 2 %). Esta corriente se introduce en una columna de destilación de HCl. En la parte superior de la columna se extrae una corriente de HCl; en la parte inferior de la columna se extrae una corriente que contiene 1233xf, 244bb, HF, así como trazas de 122 y 1232xf. Esta corriente se envía hacia una etapa de separación por decantación. Esta decantación da lugar a dos corrientes. La primera corriente comprende HF y compuestos orgánicos solubles (1233xf, 244bb, 1232xf y 122, el contenido de HF que está entre 75 y 99 %) que se devuelve a la reacción de fluoración. La segunda corriente comprende 1233xf, 244bb, aún una cantidad de HF, así como trazas de 122 y 1232xf. Esta corriente se envía a una columna de destilación para separarla allí. Las trazas de 122 y 1232xf se recuperan en la parte inferior y se devuelven hacia el reactor de fluoración. El 1232xf no se acumulara, ya que es un compuesto intermedio. Una corriente que contiene HF, 1233xf y 244bb se extrae en la parte superior. Esta corriente de cabeza puede separarse más o se puede enviar directamente hacia la siguiente etapa, que puede ser una reacción de fluoración catalítica en fase gaseosa, en donde tiene lugar la conversión en 1234yf. En la parte inferior del reactor se extrae una corriente que contiene los materiales pesados. Sin desear estar ligado por la teoría, se cree que los materiales pesados comprenden oligómeros de tipo C₆F₈H₂Cl₂. La parte inferior del reactor de fluoración se purga con un flujo y una frecuencia tales que se evita la acumulación de materiales pesados (la tasa de purga que se define tanto por un flujo como por la frecuencia de purga, como puede determinar fácilmente el experto). Esta corriente se trata en una columna de recuperación de los materiales pesados. Estos materiales pesados se eliminan en la parte inferior de esta columna. En la parte superior de la columna se recupera una corriente que contiene HF, 122 y 1232xf; esta corriente se recicla hacia el reactor de fluoración.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran la invención sin limitarla.

El equipo utilizado se describe con referencia a la Figura 1. Consiste en un autoclave de una capacidad de 1 litro con un sobre doble, fabricado de acero inoxidable 316L, que se agitó usando un agitador magnético. Está equipado con un medidor de presión y temperatura. Las aberturas en la cabeza del autoclave permiten la introducción de los reactivos y su desgasificación. Comprende un condensador en la parte superior, así como una válvula para regular la presión. Se controla la temperatura del condensador usando un baño termostatzado independiente. Para todas las pruebas, la temperatura del baño termostatzado se establece en 90 °C.

Los productos de la reacción se extraen de forma continua durante la reacción. Entran en un frasco lavador de agua que recoge hidrácidos HF y HCl y a continuación se atrapan en fríos en nitrógeno líquido. El aumento de peso del frasco lavador y de la trampa hace posible establecer un balance de materia. A continuación se realiza el análisis por cromatografía en fase gaseosa sobre una muestra de líquido expandido. El análisis por cromatografía se lleva a cabo usando una columna CP Sil 8, dimensiones 50m * 0,32 mm * 5µm. La programación de la temperatura del horno es el siguiente: 40 °C durante 10 min y a continuación pendiente de 4 °C/min hasta 200 °C.

Al final del período de reacción, el medio de reacción se desgasifica con el fin de evacuar el HF residual. Para este período de desgasificación, los compuestos orgánicos posiblemente extraídos también quedan atrapados, siempre después de haber atravesado el frasco lavador que hace posible la eliminación del HF y el HCl del flujo de gas. En una última etapa, se abre el autoclave y se drena, se analiza una muestra de la fase orgánica después de haber

hidrolizado y se extrae el catalizador con una solución de ácido clorhídrico.

En los ejemplos, se determina la tasa de retención que hace que sea posible determinar si los reactivos (y los materiales pesados) no se acumulan en el reactor. Idealmente, esta tasa de retención es nula, lo que significa que el nivel de la fase líquida se mantiene constante. Cuanto mayor sea esta tasa de retención, más ineficaz es la reacción. Se señala que la tasa de retención se define como:

$$\text{Tasa de retención} = 1 - (\text{masa de gas a la salida})/(\text{masa en la entrada})$$

Ejemplo 1.

El medio de reacción de partida consiste en un compuesto orgánico como disolvente, el 1,1,2-tricloro-2,2-difluoroetano, o F122 (152,7 g o 0,9 mol) y de un catalizador (0,197 mol de cloruro de etilmetilimidazolio asociados a 0,399 mol con SbCl_5 , es decir 0,197 mol de catalizador de complejo fluorado $\text{emim}^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$), es decir, una relación molar de catalizador/F122 de 21,8 % molar. La temperatura y la presión se ajustan a los valores deseados que se indican en la tabla. El cloro se introduce de forma continua con un caudal de 0,7 g/h durante la primera hora de fluoración del catalizador y después se reduce a un flujo de 0,1 g/h gracias a las propiedades especiales del catalizador líquido iónico. Los reactivos HF y 1230xa se introducen entonces continuamente. La Tabla 1 describe los resultados obtenidos para diferentes condiciones operativas analizadas de acuerdo con el mismo modo de presentación que en la Tabla 1. El alto porcentaje de 122 se debe a la conducción por los materiales ligeros.

Tabla 1

Edad del catalizador	P	T	Flujo de HF	Flujo de 1230xa	RM HF/1230xa	Tasa de retención	Rendimiento molar 1233xf (%)	Rendimiento molar 244bb (%)	Análisis de la fase gaseosa a la salida (% mol) *								
									1230xa	1233xf	244 **	1232 ***	C ₆ F ₆ H ₂ Cl ₂	122			
hora	100 kPa	°C	g/h	g/h		% en peso											
5	10	106	10,8	9,0	10,8	46,7	9,6	1,3		0,02	33,0	10,0	0,2	0			46,6
10	10	106	7,6	9,6	7,1	20,4	6,8	6,0		0,02	17,1	27,3	0,1	0			45,1
15	10	106	5,6	8,0	6,3	22,7	7,1	5,5		0,02	19,9	25,9	0,08	0			44,6
20	8	104	7,6	10,2	6,7	13,5	13,9	3,5		0,01	32,8	14,3	0,08	0			44,5
25	8	132	8,0	11,6	6,2	2,8	43,5	1,6		0,01	64,0	4,0	0,7	0			26,8
30	8	132	8,4	10,0	7,6	23,2	35,2	0,6		0,007	64,2	2,1	1,1	0			27,7
35	8	134	7,2	8,8	7,4	15,1	39,5	0,3		0,008	61,8	1,0	1,8	0			31,4
45	8	134	6,8	11,2	5,5	34,4	29,9	0,2		0,02	65,5	0,8	1,9	0			29,5
50	8	134	6,2	13,2	4,2	35,5	29,8	0,2		0	69,8	0,6	2,2	0			25,8
55	8	134	4,8	12,6	3,4	43,5	26,1	0,09		0	75,2	0,4	4,2	0			19,0
60	8	135,6	4,2	14,6	2,6	44,5	22,5	0,06		0	75,1	0,3	6,3	0,01			16,0
65	8	136	4,6	14,6	2,8	49,3	25,3	0,06		0	76,9	0,2	6,9	0,09			9,5

* Otros productos no identificados complementan el análisis

** isómero supuesto 244bb

*** isómero supuesto 1232xf

Después de estas pruebas, se drenó el reactor. La fase orgánica contenía 20 % de 1230xa sin reaccionar, y el resto estaba compuesto de materiales pesados. El balance de materia total de todo el experimento es del 94 % en peso. El rendimiento molar máximo de 1233xf expresado en número de moles de 1233xf extraídos del reactor en comparación con el número de moles de 1230xa introducidos en el mismo período es del 43 %. Por tanto estas condiciones, en el medio disolvente son favorables.

Ejemplo 2

El medio de reacción de partida consiste en compuestos orgánicos por lo que es posible usar como disolvente el 1,1,2-tricloro-2,2-difluoroetano, o F122 (154,6 g o 0,91 mol) y un catalizador (0,198 mol de cloruro de etilmetilimidazolo asociado a 0,404 mol con SbCl_5 , o 0,198 mol de catalizador de complejo fluorado $\text{emim}^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$), que es una relación molar de catalizador/F122 del 21,8 % molar. La temperatura y la presión se ajustan a los valores deseados que se indican en la tabla. El cloro se introduce de forma continua con un caudal de 0,7 g/h durante la primera hora de fluoración del catalizador y a continuación se reduce a un flujo de 0,1 g/h gracias a las propiedades especiales de catalizador líquido iónico. Los reactivos HF y 1230xa se introducen entonces continuamente, así como el ácido clorhídrico anhidro. La Tabla 4 describe los resultados obtenidos para diferentes condiciones operativas analizadas de acuerdo con el mismo modo de presentación como en los ejemplos anteriores. En este caso se aplica la misma observación que para el ejemplo 1 con respecto al 122.

Tabla 2

Edad del catalizador	P	T	Flujo de HF	Flujo de 1230xa	RM HF/1230xa	Tasa de retención	Rendimiento molar 1233xf (%)	Rendimiento molar 244bb (%)	Análisis de la fase gaseosa a la salida (% mol) *					
									1230xa	1233xf	244 **	1232 ***	C ₆ F ₈ H ₂ Cl ₂	122
hora	100 kPa		g/h	g/h		% en peso			1230xa	1233xf	244 **	1232 ***	C ₆ F ₈ H ₂ Cl ₂	122
5	8	133,2	6,2	9,6	5,8	18,7	25,5	6,6	0	48,7	12,6	0,1	0	32,0
10	8	132,2	4,8	9,6	4,5	-2,9	50,1	4,7	0	60,8	5,7	0,1	0	27,9
15	8	132,1	6,4	11,0	5,2	9,2	61,3	1,2	0	75,8	1,4	0,4	0	19,2
20	8	132,1	6,2	10,2	5,5	-16,4	72,6	0,8	0	67,4	0,7	0,4	0,009	27,3
25	8	132,5	10,6	18,0	5,3	13,0	45,6	0,2	0	63,2	0,3	1,4	0,13	30,8
30	8	133,6	12,0	22,4	4,8	16,4	34,2	0,1	0,02	56,9	0,1	3,4	1,8	32,1
35	8	133,6	5,4	10,2	4,8	13,0	42,1	0,1	0,09	66,2	0,2	2,8	4,5	20,3
45	8	143,1	5,4	8,8	5,5	3,6	53,9	0,1	0,05	72,5	0,1	4,3	7,2	10,0
50	8	135,4	6,2	11,0	5,1	15,3	33,4	0,1	0,14	67,8	0,2	3,2	16,8	3,4
55	8	145,1	5,8	10,0	5,2	10,8	37,1	0	0,37	67,5	0,1	7,1	15,3	1,0

* Otros productos no identificados complementan el análisis

** isómero supuesto 244bb

*** isómero supuesto 1232xf

ES 2 609 331 T3

Después de estas pruebas, se drenó el reactor. La fase orgánica contenía 18 % de 1230xa sin reaccionar, y el resto estaba compuesto de materiales pesados. El balance de materia total de todo el experimento es del 94 % en peso. El rendimiento molar máximo de 1233xf expresado en número de moles de 1233xf extraídos del reactor en comparación con el número de moles de 1230xa introducidos en el mismo período es del 73 %. Por tanto estas condiciones, en el medio disolvente con una co-alimentación de HCl anhidro son favorables.

5

REIVINDICACIONES

1. Proceso de fluoración de que comprende 1,1,2,3-tetracloropropeno:
 - (i) poner en contacto 1,1,2,3-tetracloropropeno con fluoruro de hidrógeno en una fase líquida en un disolvente bajo condiciones suficientes para formar una mezcla de reacción que comprende 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, estando dicho seleccionado entre 1,2-dicloroetano, 1,2,3-tricloropropeno, 1-cloro-1-fluoroetano, 1,1-difluoroetano, 1,1-dicloroetano y 1,3-dicloro-1-fluorobutano, 1,1,1, 3,3-pentafluorobutano y 1,1,2-tricloro-2,2-difluoroetano, o una mezcla de los mismos;
 - (ii) separar la mezcla de reacción en una primera corriente que comprende HCl, y que comprende una segunda corriente de HF, 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloropropano.
2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en el que el disolvente es 1,1,2-tricloro-2,2-difluoroetano.
3. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el disolvente está presente en una cantidad para una relación de dilución de al menos 20 %, preferentemente entre 20 y 80 %, ventajosamente entre 40 % y 60 %, la relación de dilución que se define como la relación entre el volumen de disolvente y el volumen total de líquido en la zona de reacción.
4. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que se usa un catalizador, preferentemente un líquido iónico.
5. Proceso de acuerdo con la reivindicación 4, en el que la relación molar de catalizador/disolvente está comprendida entre 10 % molar y 50 % molar, preferentemente entre 15 % molar y 30 % molar.
6. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5 en el que se añade cloro durante la reacción, preferentemente de acuerdo con una relación molar de 0,05 a 15 % molar, preferentemente de 0,5 a 10 % molar de cloro por mol de compuestos de partida.
7. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el producto de la reacción se extrae en estado gaseoso.
8. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que se inyecta un gas, preferentemente HCl anhidro.
9. Proceso de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el flujo de HCl, en comparación con el flujo del producto de partida es tal que la relación molar de HCl:producto de partida se encuentra entre 0,5:1 y 5:1, de manera ventajosa, entre 1:1 y 3:1.
10. Proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 9, en el que la mezcla de reacción obtenida en la etapa (1) comprende, expresado como concentración molar, HCl entre 20 y 60 %, HF entre 10 y 40 %, 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno entre 5 y 20 %, 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloropropano entre 0,5 y 5 %, 2,3-dicloro-3,3-difluoropropeno por debajo del 2 % y disolvente por debajo del 2 %.
11. Proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 10, en el que la etapa (ii) es una etapa de destilación.
12. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la segunda corriente se separa adicionalmente, preferentemente por decantación, en una corriente de HF que contiene principalmente HF, preferentemente con un contenido de entre 75 y 99 %, y una corriente orgánica que contiene 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloropropano.
13. Proceso de acuerdo con la reivindicación 12, en el que la corriente orgánica se purifica adicionalmente.
14. Proceso de acuerdo con la reivindicación 12, en el que la corriente orgánica se envía a una etapa de proceso posterior para su conversión adicional, preferentemente en 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.
15. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 14, que comprende además una etapa de purga para la extracción de materiales pesados formados durante la etapa (i).
16. Proceso para la preparación de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, que comprende las etapas siguientes:
 - (i) fluoración de 1,1,2,3-tetracloropropeno en 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 15;

(ii) conversión de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno en 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.

17. Proceso de acuerdo con la reivindicación 16, en el que la conversión de la etapa (ii) es una conversión catalítica en fase gaseosa.

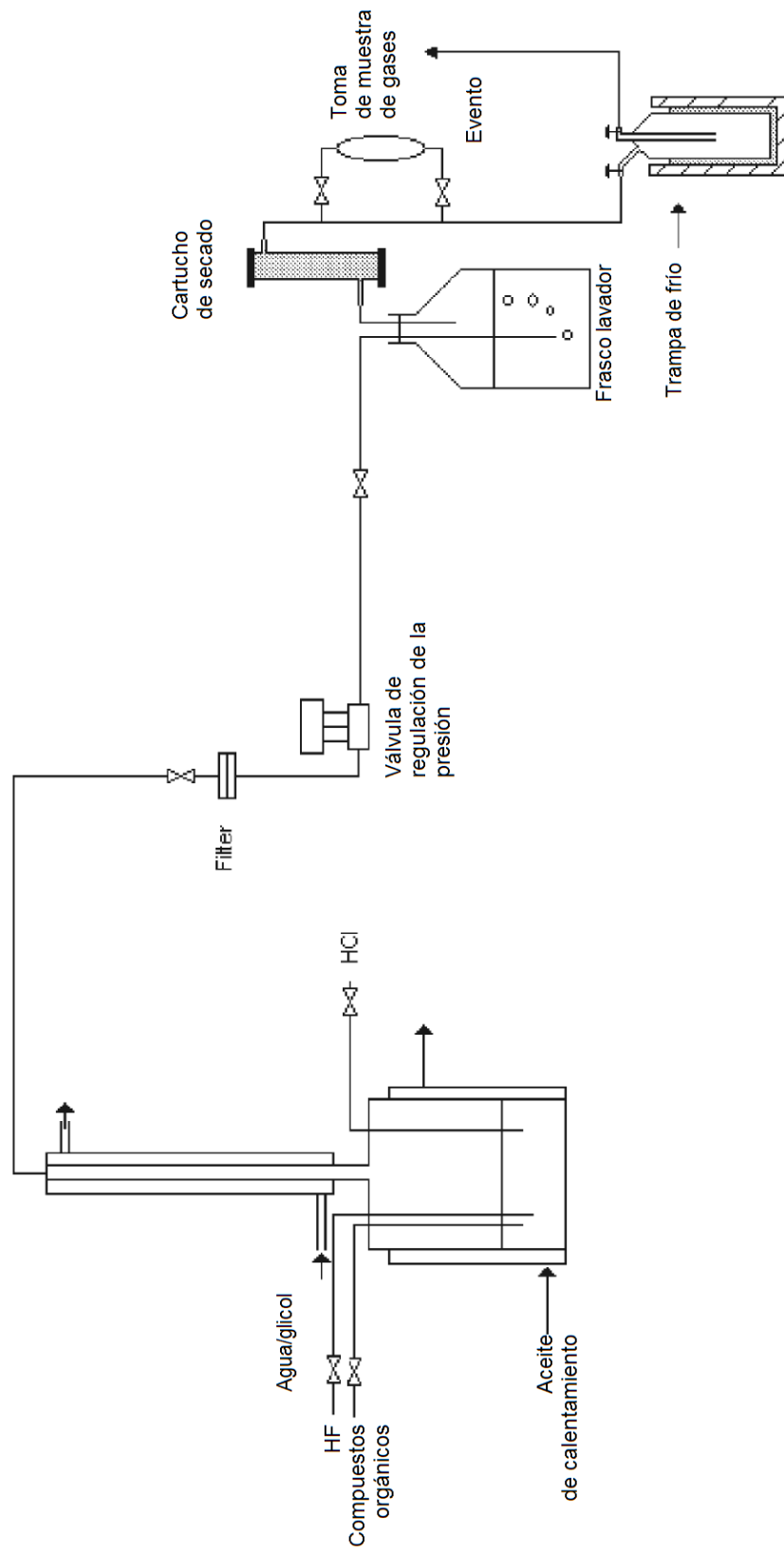


Figura 1

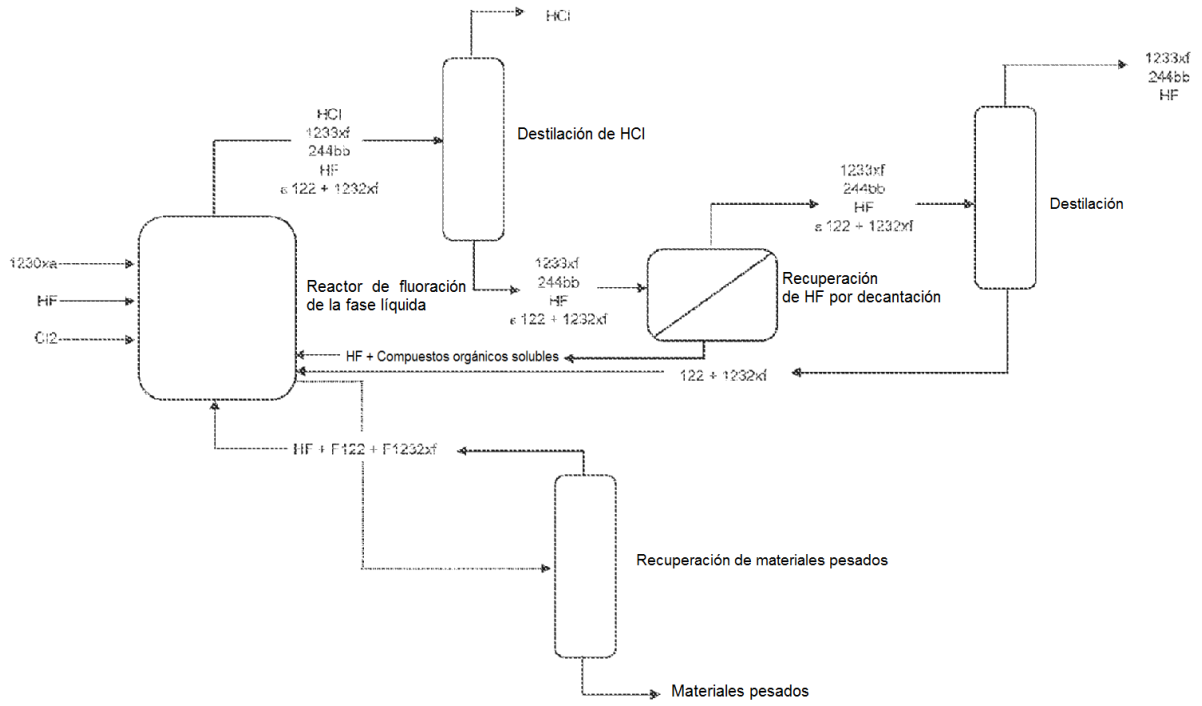


Figura 2