

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 616 097**

51 Int. Cl.:

**C07C 17/20** (2006.01)

**C07C 21/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.06.2012 PCT/JP2012/066633**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.01.2013 WO2013015068**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.06.2012 E 12735344 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.02.2017 EP 2736864**

54 Título: **Procedimiento para preparar 2,3,3,3-tetrafluoropropeno**

30 Prioridad:

**26.07.2011 US 201161511663 P**

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

**09.06.2017**

73 Titular/es:

**DAIKIN INDUSTRIES, LTD. (100.0%)  
Umeda Center Building, 4-12, Nakazaki-Nishi 2-  
chome  
Kita-ku, Osaka-shi, Osaka 530-8323, JP**

72 Inventor/es:

**NOSE, MASATOSHI y  
KOMATSU, YUZO**

74 Agente/Representante:

**FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás**

**ES 2 616 097 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 preparar 2,3,3,3-tetrafluoropropeno

**5 Campo técnico**

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf).

**Técnica anterior**

10 El 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, que es un halopropeno de fórmula química:  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$  (HFO-1234yf), es un compuesto útil como refrigerante. El 2,3,3,3-tetrafluoropropeno tiene potencial de agotamiento de la capa de ozono (PAO) igual a cero y un potencial de calentamiento global extremadamente bajo (PCG), y está atrayendo por tanto la atención como componente, por ejemplo, de refrigerantes y refrigerantes mixtos que pueden usarse como una alternativa para el clorofluorocarbono. Además, el 2,3,3,3-tetrafluoropropeno es útil no sólo como propelente, medio de transferencia de calor o agente de extinción de incendios, sino también como un componente monomérico en un polímero.

20 Como procedimiento de preparación para preparar HFO-1234yf, por ejemplo, el documento WO 2008/054781 divulga un procedimiento de preparación en el que un compuesto representado por  $\text{CX}_3\text{CHClCH}_2\text{X}$  (X es cualquier halógeno seleccionado de F, Cl, Br, e I, y cada X puede ser el mismo o diferente) se hace reaccionar con un catalizador de Cr en fase gaseosa, produciendo directamente de ese modo HFO-1234yf como componente de un producto que contiene  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$  (HFO-1234yf). Sin embargo, este procedimiento no es práctico porque su rendimiento es bajo debido a la formación de muchas impurezas y por tanto son necesarias mejoras, y también porque el catalizador se deteriora en un breve periodo de tiempo.

30 Adicionalmente, el documento WO 2007/079431 divulga un procedimiento para preparar HFO-1234yf en el que HCC-1230xa representado por  $\text{CH}_2\text{ClCCl}=\text{CCl}_2$  como material de partida se hace reaccionar con HF en presencia de un catalizador fluorado para preparar de ese modo HCFC-1233xf representado por  $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ , y adicionalmente, HFO-1234yf se prepara mediante HCFC-244bb representado por  $\text{CF}_3\text{CFCICH}_3$ . Sin embargo, este procedimiento genera problemas económicos ya que las etapas son complicadas y largas con muchas fases.

35 Además, el documento US 2009/0240090 divulga un procedimiento en el que HCC-240db representado por  $\text{CCl}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$  como material de partida se hace reaccionar con HF en fase gaseosa a una temperatura de reacción de 255 °C en presencia de un catalizador de Cr fluorado. Sin embargo, este procedimiento no se considera que sea un procedimiento de preparación práctico de HFO-1234yf ya que HFO-1234yf se produce sólo en una cantidad del 0,5 % en combinación con HFC-245cb, y el producto principal es HCFC-1233xf (producción del 98,3 %).

40 Adicionalmente, el documento WO 2009/158321 divulga un procedimiento para preparar HFO-1234yf en el que HCC-1230xa representado por  $\text{CH}_2\text{ClCCl}=\text{CCl}_2$  como material de partida se hace reaccionar con HF en fase gaseosa con arrastre de oxígeno en presencia de un catalizador fluorado activado mediante HF a una presión de 150 psi o superior, preparando de ese modo HFO-1234yf mediante una reacción en una única etapa. Sin embargo, puesto que se usa HCC-1230xa como material de partida en este procedimiento, el catalizador se deteriora debido a los avances de la polimerización de olefinas, y se requieren tanto arrastre de oxígeno como un estabilizador, tal como un inhibidor de polimerización, con el fin de inhibir el deterioro. Esto origina un aumento en el coste económico.

50 Tal como se describió anteriormente, todos estos procedimientos generan problemas y por tanto requieren mejoras adicionales. No se considera que sean procedimientos eficaces para el HFO-1234yf que se prepara industrialmente.

**Sumario de Invención****Problema técnico**

55 La presente invención se completa en vista de la situación actual de las técnicas convencionales descritas anteriormente. Un objeto principal de la presente invención es proporcionar un procedimiento para preparar 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) de manera eficiente mediante un procedimiento simple y económicamente ventajoso que sea adecuado para su implementación a escala industrial.

**Solución al problema**

60 Los presentes inventores realizaron estudios extensos para conseguir el objeto anterior y, como resultado, se encontró sorprendentemente que el HFO-1234yf deseado puede prepararse con un alto rendimiento mediante el uso de una reacción en una única etapa mediante un procedimiento en el que se usa 1,1,1,2,3-pentacloropropano (HCC-240db) como material de partida y se hace reaccionar con HF en fase gaseosa con calentamiento en presencia de oxígeno, en presencia de un catalizador de óxido crómico específico. Adicionalmente, los presentes inventores

encontraron que es posible preparar HFO-1234yf de manera eficiente a escala industrial eliminando los problemas en los procedimientos de preparación de HFO-1234yf convencionales, y se completó la presente invención. En la presente invención, la expresión "catalizador de óxido crómico" puede referirse a óxido crómico u óxido crómico fluorado obtenido mediante la fluoración de óxido crómico.

5 Además, los estabilizadores, tales como los inhibidores de polimerización, no se requieren en la presente invención debido al uso de 1,1,1,2,3-pentacloropropano (HCC-240db) como material de partida. Adicionalmente, entre los productos a la salida del reactor, al menos uno de los compuestos (materiales utilizables) representado por la fórmula estructural:  $CF_3R$  (un compuesto (HCFC-1233xf) en el que R es  $-CCl=CH_2$ , y un compuesto (HFC-245cb) en el que R es  $-CF_2CH_3$ ) y fluoruro de hidrógeno (HF) se recirculan en un reactor. Esto hace posible que se prepare HFO-1234yf de manera eficiente mediante un procedimiento simple.

15 Específicamente, la presente invención proporciona un procedimiento para preparar 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) que comprende la etapa de (1) hacer reaccionar, en un reactor y en fase gaseosa en el intervalo de temperatura de 320-390 °C, 1,1,1,2,3-pentacloropropano (HCC-240db) con 10-100 moles de HF por mol de HCC-240 db, y en presencia de

20 - óxido crómico de la fórmula de composición:  $CrOm$  ( $1,5 < m < 3$ ) u óxido crómico fluorado obtenido mediante la fluoración del óxido crómico; y

- 0,02-1 moles de oxígeno por mol de HCC-240db;

para obtener un producto de reacción que contiene HFO-1234yf.

25 Las realizaciones preferidas de este procedimiento son como las definidas en la siguiente descripción detallada y/o reivindicaciones dependientes adjuntas. El procedimiento de la presente invención se describe específicamente a continuación.

30 (1) Compuesto de partida

En la presente invención, se usa 1,1,1,2,3-pentacloropropano (HCC-240db) como compuesto de partida. El HFO-1234yf deseado puede prepararse con un alto rendimiento mediante un procedimiento de reacción de una única etapa usando el compuesto anterior como material de partida para hacer reaccionar con HF según las últimas condiciones descritas. El HCC-240db es un compuesto de partida ventajoso en cuanto a fácil disponibilidad y coste bajo.

(2) Método de reacción

40 El procedimiento de preparación de la presente invención es un procedimiento en el que, en un reactor, el HCC-240db se hace reaccionar con HF en fase gaseosa con calentamiento en presencia de oxígeno, en presencia de un catalizador de óxido crómico específico. Específicamente, el procedimiento de la presente invención para preparar HFO-1234yf se caracteriza porque comprende la etapa de:

45 (1) en un reactor,

(1-1) hacer reaccionar 1,1,1,2,3-pentacloropropano (HCC-240db) con HF en una cantidad de 10-100 moles por mol de HCC-240db;

50 (1-2) en presencia de óxido crómico de la fórmula de composición:  $CrOm$  ( $1,5 < m < 3$ ) u óxido crómico fluorado obtenido mediante la fluoración del óxido crómico;

(1-3) en presencia de oxígeno en una cantidad de 0,02-1 moles por mol de HCC-240db; y

55 (1-4) en fase gaseosa dentro de un intervalo de temperatura de 320-390 °C, obteniendo de ese modo un producto de reacción que contiene HFO-1234yf.

El HFO-1234yf deseado puede obtenerse con alta selectividad mediante un procedimiento de reacción de una única etapa, haciendo reaccionar el compuesto de partida con HF en tales condiciones.

60 En el procedimiento de preparación de la presente invención, es importante que el compuesto de partida descrito anteriormente se haga reaccionar con HF en fase gaseosa. La forma del reactor usada en el procedimiento de la presente invención no se limita particularmente. Por ejemplo, pueden usarse un reactor adiabático empaquetado con un catalizador, un reactor multitubular en el que se usa un medio de calentamiento para eliminar calor y homogeneizar la distribución de temperatura en el reactor, y otros tipos de reactores. Con respecto al material del reactor se usa preferiblemente, un reactor formado por un material que sea resistente a la acción corrosiva de HF, tal como Hastelloy, Inconel, Monel e Incoloy.

5 El HF puede suministrarse habitualmente en fase gaseosa a un reactor junto con un compuesto de partida. La cantidad de HF suministrado está en el intervalo de 10-100 moles, preferiblemente 15-50 moles, y más preferiblemente 15-35 moles, por mol del compuesto de partida HCC-240db descrito anteriormente. La formación de impurezas puede reducirse fijándose la cantidad de HF suministrado dentro del intervalo anterior, haciendo posible la recuperación de HFO-1234yf del producto con alta selectividad y alto rendimiento.

10 El oxígeno se suministra habitualmente en una cantidad de 0,02-1 mol por mol de HCC-240db como compuesto de partida. El oxígeno se suministra preferiblemente en el intervalo de 0,05-0,5 moles, y más preferiblemente 0,05-0,4 moles, por mol de HCC-240db. La cantidad de oxígeno suministrado se ajusta dentro del intervalo anterior, haciendo de ese modo posible que se evite el deterioro del catalizador y se mantenga una alta actividad catalítica. Como forma de suministro de oxígeno, el oxígeno puede suministrarse individualmente o el oxígeno puede diluirse con un gas inerte tal como nitrógeno (que puede suministrarse como aire), helio o argón.

15 Adicionalmente, la temperatura de reacción (es decir, la temperatura en el reactor) está en el intervalo de 320-390 °C, y más preferiblemente 330-380 °C. Éstos son los intervalos de temperatura en los que se lleva a cabo la reacción en fase gaseosa. Cuando la temperatura es superior a los intervalos de temperatura anteriores, se disminuye la selectividad de HFO-1234yf; mientras que cuando la temperatura es inferior a los intervalos de temperatura anteriores, se acorta el período durante el cual puede mantenerse una buena actividad catalítica. Por tanto, no es preferible en ningún caso.

20 En las condiciones de reacción descritas anteriormente y en presencia de un catalizador de óxido crómico específico (que se describirá más adelante), es posible obtener un producto de reacción que contenga HFO-1234yf a la salida del reactor, y que pueda separarse HFO-1234yf y recuperarse del producto de reacción.

25 Además de HFO-1234yf, el producto de reacción obtenido en la etapa (1) contiene cloruro de hidrógeno (HCl) formado a partir del compuesto de partida, es decir, HCC-240db, y el HF que se suministró. Adicionalmente, hay un caso en el que el producto de reacción contiene al menos un compuesto seleccionado de CF<sub>3</sub>CCI=CH<sub>2</sub> (2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, HCFC-1233xf) y CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (1,1,1,2,2-pentafluoropropano, HFC-245cb).

30 En este caso, después de que se separe HFO-1234yf y se recupere de estos componentes y se retire cloruro de hidrógeno (HCl), al menos un compuesto (material utilizable) seleccionado de HCFC-1233xf y HFC-245cb y HF se recirculan preferiblemente en el reactor usado en la etapa (1) (etapa (2)). Realizando adicionalmente esta operación de recirculación, es posible preparar HFO-1234yf con un alto rendimiento.

35 Cuando se recircula el material utilizable (etapa (2)), las condiciones tales como las cantidades de HF y oxígeno suministradas, el tipo de catalizador usado, tal como óxido crómico y la temperatura de reacción, son preferiblemente tal como se describen en la etapa (1).

40 También es posible preparar HFO-1234yf a partir de al menos un compuesto (material utilizable) seleccionado de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFC-1233xf) y 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (HFC-245cb), suministrando el material utilizable a un reactor diferente.

45 En cuanto a la presión durante la reacción en el reactor, la reacción puede llevarse a cabo a la presión descrita anteriormente a la que HCC-240db y HF pueden existir en la fase gaseosa, y la reacción puede llevarse a cabo a una presión normal, aumentada o reducida, preferiblemente dentro del intervalo de 0,08 a 0,8 MPa.

50 Aunque el tiempo de reacción no se limita particularmente, el tiempo de contacto representado por  $W/F_0$ , es decir, una proporción de la cantidad de catalizador empaquetado  $W(g)$  con respecto a la velocidad de flujo total  $F_0$  (una velocidad de flujo a 0°C, 0,10133 MPa (1 atm):  $cm^3/s$ ) de los gases de material de partida suministrados al reactor, pueden ajustarse generalmente hasta un intervalo de 2-30  $g \cdot s/cm^3$ , y preferiblemente de 4-20  $g \cdot s/cm^3$ . Fijándose el tiempo de reacción ( $W/F_0$ ) dentro del intervalo anterior, es posible mantener una alta selectividad de HFO-1234yf.

55 La presión descrita anteriormente durante la reacción y el tiempo de reacción en el reactor pueden aplicarse tanto a la etapa (1) como a la (2).

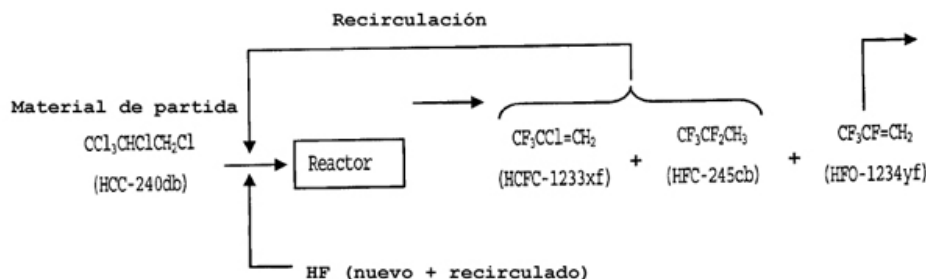
60 Adicionalmente, en el procedimiento de preparación de la presente invención, puede prepararse HFO-1234yf con un rendimiento mejor realizando las etapas (1) y (2) de manera continua. Por ejemplo, las etapas (1) y (2) pueden realizarse como una operación continua de la siguiente manera: (i) se realiza la reacción de etapa (1); (ii) se separa HCl y se retira de los componentes de salida del reactor; (iii) entonces se separa HFO-1234yf; y posteriormente, (iv) se recircula al menos un compuesto de HFC-245cb y HCFC-1233xf, y HF.

65 De esta manera, puede conseguirse un excelente procedimiento de preparación de HFO-1234yf en condiciones de reacción en los intervalos descritos anteriormente y mediante el uso de un catalizador descrito a continuación. El HFO-1234yf obtenido mediante separación y recuperación puede recuperarse después de que se purifique el HFO-1234yf mediante destilación o similar para retirar las impurezas formadas por la reacción, y puede usarse como está

en la aplicación prevista o convertirse en un compuesto diferente.

El concepto de la presente invención para preparar HFO-1234yf a partir de HCC-240db se muestra en el siguiente esquema.

5



Entre los catalizadores específicos usados en la presente invención, un ejemplo de óxido cromo utilizable se representa por la fórmula de composición  $\text{CrO}_m$ , en la que  $m$  está en el intervalo de  $1,5 < m < 3$ , preferiblemente 2-2,75, y más preferiblemente 2-2,3. No se limita la forma de catalizador de óxido cromo. Siempre que la forma sea adecuada para la reacción, puede usarse un catalizador de óxido cromo en cualquier forma, tal como polvos o gránulos, siendo particularmente preferible con gránulos.

El catalizador de óxido cromo descrito anteriormente puede prepararse, por ejemplo, mediante el procedimiento divulgado en el documento JP-A-H05-146680. Adicionalmente, también puede prepararse óxido cromo fluorado mediante el procedimiento divulgado en JP-A\_H05-146680. Por ejemplo, se somete a fluoración el óxido cromo obtenido mediante el procedimiento descrito anteriormente (tratamiento de HF) con HF, obteniendo de ese modo óxido cromo fluorado. La temperatura para la fluoración es, por ejemplo, 100-460 °C.

El área de superficie del catalizador se disminuye mediante el tratamiento de fluoración. Generalmente, el catalizador se hace más activo cuando el área de superficie específica es superior. El área de superficie específica cuando se somete a fluoración es preferiblemente 25-130  $\text{m}^2/\text{g}$  y más preferiblemente 40-100  $\text{m}^2/\text{g}$ ; sin embargo, no se limita a este intervalo.

La reacción de fluoración del óxido cromo puede realizarse antes de la implementación del procedimiento de la presente invención (que se describirá más adelante) suministrando HF a un reactor empaquetado con óxido cromo. Después de que el óxido cromo se somete a fluoración mediante este procedimiento, la reacción de formación de HFO-1234yf puede avanzar suministrando HCC-240db como material de partida al reactor.

El grado de fluoración no se limita particularmente. Por ejemplo, puede usarse adecuadamente óxido cromo que contiene el 10-30 % de flúor.

Adicionalmente, la presente invención también puede usar, como catalizador de óxido de cromo o catalizador de óxido de cromo fluorado, el catalizador a base de cromo amorfo divulgado en el documento JP-A-H11-171806, que comprende principalmente un compuesto de cromo que contiene al menos un elemento metálico seleccionado de indio, galio, cobalto, níquel, cinc y aluminio, en el que el cromo en el compuesto de cromo tiene un número de valencia promedio de +3,5 o superior y +5,0 o menor.

El catalizador de fluoración descrito anteriormente que comprende óxido cromo u óxido cromo fluorado puede usarse soportado en un portador, tal como alúmina o carbón activado.

Puesto que la presente invención usa óxido cromo tratado con fluoración para la reacción, el uso de óxido cromo fluorado es particularmente preferible.

45 Efectos ventajosos de la invención

Según la presente invención, puede prepararse HFO-1234yf en un tiempo de contacto relativamente corto con alta selectividad y alto rendimiento mediante el uso de una reacción en una única etapa usando HCC-240db como material de partida. Adicionalmente, según el procedimiento de la presente invención, puede obtenerse HFO-1234yf con un alto rendimiento, y también pueden obtenerse materiales utilizables, tales como  $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$  (HCFC-1233xf) y  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$  (HFC-245cb), que son compuestos distintos de HFO-1234yf y son precursores de HFO-1234yf, con alta selectividad y alto rendimiento. Adicionalmente, pueden reciclarse materiales utilizables, tales como HCFC-1233xf y HFC-245cb, de modo que puedan usarse como materiales de partida de HFO-1234yf.

50

Además, el procedimiento de preparación de la presente invención puede realizarse en condiciones suaves, tales como presión normal, presión reducida y similares. Es un procedimiento de preparación que utiliza la fase gaseosa, que es adecuada para la producción continua.

5 Adicionalmente, según el procedimiento de la presente invención, puede obtenerse el HFO-1234yf deseado mientras se mantiene la larga duración de un catalizador, eliminando los inconvenientes de los procedimientos de producción convencional que usan catalizadores.

10 Por tanto, el procedimiento de la presente invención es muy útil industrialmente como procedimiento para preparar HFO-1234yf.

#### Descripción de realizaciones

15 La presente invención se describe en mayor detalle a continuación con referencia a los ejemplos de preparación de HCC-240db como material de partida y los ejemplos de la presente invención. Las velocidades de flujo en unidades de  $\text{cm}^3/\text{min}$  usadas en los siguientes ejemplos son velocidades de flujo a 0 °C y 0,10133 MPa (1 atm), si no se indica de otro modo.

#### Ejemplo de preparación 1

20 Las siguientes etapas (1) - (3) se realizan de manera secuencial, preparando de ese modo HCC-240db.

#### (1) Preparación de 1,1,1,3-tetracloropropano (HCC-250fb)

25 Se colocan polvo de hierro dulce (9,72 g, 171 mmol), fosfato de trietilo (48 g, 260 mmol), cloruro férrico (200 mg), y tetracloruro de carbono (810 g, 5,26 mol) en un autoclave (1.000 ml) equipado con un termómetro, una línea de vacío, una línea de purga de nitrógeno, una línea de alimentación, un manómetro, y una válvula de apertura a presión. Se purgó la mezcla con nitrógeno 5 veces y con etileno 1 vez. Se evacuó el interior del autoclave y se alimentó etileno hasta que la presión efectiva fue de 0,4 MPa mientras se agitaba. La reacción empezó cuando se calentó el autoclave hasta 110 °C. Se elevó la temperatura interna hasta 134 °C, y se bajó la presión desde 0,8 MPa hasta 0,25 MPa. Mientras se mantenía la presión de etileno a 0,8 MPa, se agitó la mezcla a una temperatura interna de 120 °C durante 9 horas. Posteriormente, se inyectó fosfato de trietilo (24 g, 130 mmol), y adicionalmente se llevó a cabo la reacción a 120 °C durante 7 horas.

35 Tras completarse la reacción, se analizó el producto bruto mediante cromatografía de gases, y se confirmó un consumo completo de tetracloruro de carbono. Se lavó el producto bruto dos veces con agua en una cantidad de tres veces el volumen del producto bruto, y se secó la fase orgánica sobre sulfato de magnesio, obteniendo de ese modo HCC-250fb que tenía una pureza de cromatografía de gases del 79,8 %. Un subproducto fue un oligómero en el que el HCl se une a etileno.

40 Se destiló el producto bruto obtenido de ese modo a presión reducida (1.333 kPa (10 mmHg) para recoger las fracciones de 70 a 74 °C, obteniendo de ese modo HCC-250fb (814 g, 4,94 mol, rendimiento del 91 %) teniendo una pureza del 98 % o superior.

#### (2) Preparación de 1,1,3-tricloropropeno (HCC-1240za) y 3,3,3-tricloropropeno (HCC-1240zf)

50 Se colocan HCC-250fb (540 g, 3,0 mol) obtenido en la etapa (1), disolución acuosa de KOH al 40 % (630 g), y un catalizador de transferencia de fase (Aliquat 336, 10 g) en un matraz de cuatro cuellos (1.000 ml) equipado con un termómetro y un tubo de enfriamiento. Mientras se agitaba, se hizo reaccionar la mezcla en un baño de aceite a 80 °C durante 3 horas. Tras completarse la reacción, se enfrió el producto de reacción y se destiló a presión reducida (1.333-2.666 kPa (10-20 mmHg) para recoger las fracciones de 67,7-81,9 °C, obteniendo de ese modo una mezcla (390 g, 2,68 mol, rendimiento del 89,3 %) que tenía una proporción de HCC-1240zf :HCC-1240za = 62:38.

#### (3) Preparación de 1,1,1,2,3-pentacloropropano (HCC-240db)

55 Se colocó la mezcla (265 g) de 1,1,3-tricloropropeno (HCC-1240za) y 3,3,3-tricloropropeno (HCC-1240zf), que se obtuvo en la etapa (2), en un matraz (500 ml) equipado con una lámpara de vapor de mercurio de alta presión, un agitador magnético, y dos entradas de gas, seguido por enfriamiento hasta 0 °C en un baño de hielo. Se agitó el contenido mientras se irradiaba con luz ultravioleta, y se introdujo gas de cloro a 20-120 ml/min desde una entrada de gas hasta el espacio por encima de la superficie líquida del contenido. Se tomaron muestras ocasionalmente de la mezcla de reacción para analizar la mezcla de reacción mediante análisis de cromatografía de gases de manera que se midiese el grado de cloración. Tres horas más tarde, se consumieron todos los tricloropropenos, y se obtuvieron 370 g de un producto. Se destiló el producto obtenido de ese modo a presión reducida (400 Pa (3 mmHg) para recoger las fracciones de 51-53 °C, obteniendo de ese modo HCC-240db (330 g) con una pureza del 99,6 %.

65

#### **Ejemplo 1**

5 Se empaquetaron 17,2 g de un catalizador (que contenía aproximadamente el 17,0 % de flúor) obtenido mediante la fluoración de óxido crómico que comprendía una composición de  $\text{CrO}_{2.0}$  en un reactor tubular hecho de Hastelloy que tenía un diámetro interno de 15 mm y una longitud de 1 m. En el interior del reactor, se insertaron los tubos de inserción desde la parte superior para medir la temperatura en el interior del reactor de lecho fijo catalítico en tres puntos, y el promedio de estas temperaturas se consideró como la temperatura de reacción.

10 Se mantuvo el interior del reactor a presión atmosférica (1 atm) y 300 °C, y se suministraron 160  $\text{cm}^3/\text{min}$  de HF anhidro y 100  $\text{cm}^3/\text{min}$  de nitrógeno ( $\text{N}_2$ ) al reactor durante 2 horas. Posteriormente, se paró el suministro de nitrógeno ( $\text{N}_2$ ), se cambió la temperatura del reactor hasta 360 °C, y se suministró oxígeno ( $\text{O}_2$ ) al reactor a 2,0  $\text{cm}^3/\text{min}$  durante una hora adicional. Entonces, se suministró HCC-240db (pureza del 99,6 %) a una velocidad de 10,0  $\text{cm}^3/\text{min}$ , y se empezó la reacción en este punto. La proporción molar de HF con respecto a HCC-240db fue de 16, y el tiempo de contacto ( $W/F_0$ ) fue de 6,0  $\text{g}\cdot\text{s}/\text{cm}^3$ .

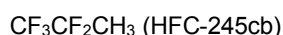
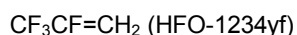
15 De los productos de reacción, se cuantificaron los productos de alto punto de ebullición que tenían un punto de ebullición de 50 °C o superior de la manera descrita a continuación. Específicamente, HCFC-225 en el que se disolvió una cantidad predeterminada de percloroetileno como material de patrón interno se mezcló con agua helada para conseguir una separación líquida. Se burbujearon los componentes de salida del reactor dentro de la fase de HCFC-225 durante un determinado periodo de tiempo para extraer así los materiales orgánicos de la fase de HCFC-225, y el contenido ácido en HF y se disolvió HCl en agua helada.

20 Se calentó el extracto hasta 20 °C, y se analizó la fase de HCFC-225 mediante cromatografía de gases (FID) usando una columna capilar DB-624 (60 m) como columna. La cantidad de producción de cada producto se convirtió en una proporción molar basada en la proporción del área detectada de percloroetileno como material patrón interno para el área detectada de cada producto, considerando el coeficiente de cada producto en la cromatografía de gases.

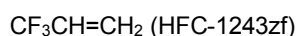
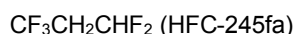
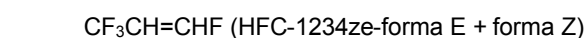
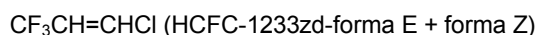
30 Por otro lado, se cuantificaron los productos de bajo punto de ebullición que tenían un punto de ebullición de 50 °C o inferior de la manera descrita a continuación. Específicamente, se acoplaron a la salida del reactor dos columnas de lavado que se conectaron en serie y se llenaron con agua y se sumergieron en un baño de agua para calentarse previamente hasta 60 °C. Posteriormente, se introdujo el efluente del reactor dentro de las columnas de lavado y se sometieron a burbujeo para lavar el contenido ácido. Entonces, se recogió el componente gaseoso deshidratado a través de un tubo de  $\text{CaCl}_2$  y se analizó mediante cromatografía de gases (FID). En ese momento, se introdujo una cantidad predeterminada de HFC-32 como material patrón interno junto con el efluente del reactor del lado de salida del reactor a las columnas de lavado. Se usó una columna capilar GS-GasPro (60 m) como columna. La cantidad de producción de cada producto se convirtió en una proporción molar basada en la proporción del área detectada de HFC-32 como material patrón interno para el área detectada de cada producto, considerando el coeficiente de cada producto en la cromatografía de gases.

40 Usando el procedimiento anterior, se cuantificaron los componentes de salida del reactor en el transcurso del tiempo desde el inicio de la reacción. La tabla 1 muestra los resultados obtenidos a las 22 horas y las 165 horas después del inicio de la reacción como los ejemplos 1-1 y 1-2, respectivamente.

45 Los productos obtenidos en este ejemplo son como sigue. De los cuatro compuestos siguientes, todos los compuestos excepto el compuesto deseado (es decir, HFO-1234yf) son precursores de HFO-1234yf y se considera que son materiales utilizables puesto que pueden recircularse y usarse como materiales de partida.



Los siguientes compuestos se consideran como impurezas formadas en esta reacción.



65 **Ejemplo 2**

5 Se llevó a cabo una reacción en condiciones similares a las del ejemplo 1, excepto porque se cambió la cantidad de catalizador empaquetado usada a 39,0 g; se suministró HF anhidro al reactor a 224 cm<sup>3</sup>/min; se suministró oxígeno (O<sub>2</sub>) al reactor a 0,8 cm<sup>3</sup>/min; se suministró HCC-240db (pureza del 99,6 %) al reactor a 8,0 cm<sup>3</sup>/min; y la temperatura de reacción se cambió hasta 355 °C. La proporción molar de HF con respecto a HCC-240db fue de 28, y el tiempo de contacto (W/F<sub>0</sub>) fue de 10,1 g·s/cm<sup>3</sup>. La tabla 1 muestra los resultados del análisis en el punto de tiempo de 39 horas tras el inicio de la reacción.

### Ejemplo 3

10 Se llevó a cabo una reacción en condiciones similares a las del ejemplo 1, excepto porque se cambió la cantidad de catalizador empaquetado usada a 34,0 g; se suministró HF anhidro al reactor a 192 cm<sup>3</sup>/min; se suministró HCC-240db (pureza del 99,6 %) al reactor a 8,0 cm<sup>3</sup>/min; y la temperatura de reacción se cambió hasta 345 °C. La proporción molar de HF con respecto a HCC-240db fue de 24, y el tiempo de contacto (W/F<sub>0</sub>) fue de 10,1 g·s/cm<sup>3</sup>. La tabla 1 muestra los resultados del análisis en el punto de tiempo de 28 horas tras el inicio de la reacción.

15 Los ejemplos comparativos se muestran a continuación para comparar las características de la presente invención.

### Ejemplo comparativo 1

20 Se llevó a cabo una reacción en condiciones similares a las del ejemplo 1, excepto porque el oxígeno (O<sub>2</sub>) se suministró al reactor a 4,0 cm<sup>3</sup>/min y la temperatura de reacción se cambió hasta 305 °C. La proporción molar de HF con respecto a HCC-240db fue de 16, y el tiempo de contacto (W/F<sub>0</sub>) fue de 5,9 g·s/cm<sup>3</sup>. La tabla 2 muestra los resultados obtenidos a las 166 horas tras el inicio de la reacción como ejemplo comparativo 1.

25 Además de los productos descritos en los ejemplos, se formaron compuestos que servían como productos intermedios en este ejemplo comparativo. Estos compuestos son como sigue:

CCl<sub>2</sub>=CClCH<sub>2</sub>Cl (HCC-1230xa)

30 CF<sub>2</sub>ClCCl=CH<sub>2</sub> (HCFC-1232xf)

CFCl<sub>2</sub>CCl=CH<sub>2</sub> (HCFC-1231xf)

35 CF<sub>2</sub>ClCHClCH<sub>2</sub>Cl (HCFC-242dc)

CFCl<sub>2</sub>CHClCH<sub>2</sub>Cl (HCFC-241db)

### Ejemplo comparativo 2

40 Se llevó a cabo una reacción en condiciones similares a las del ejemplo 1, excepto porque se cambió la temperatura hasta 405 °C. La proporción molar de HF con respecto a HCC-240db fue de 16, y el tiempo de contacto (W/F<sub>0</sub>) fue de 6,0 g·s/cm<sup>3</sup>. La tabla 2 muestra los resultados obtenidos a las 12 horas tras el inicio de la reacción como ejemplo comparativo 2.

### Ejemplo comparativo 3

45 Se llevó a cabo una reacción en condiciones similares a las del ejemplo 1, excepto porque no se suministró oxígeno (O<sub>2</sub>) al reactor y se cambió la temperatura hasta 355 °C. La proporción molar de HF con respecto a HCC-240db fue de 16, y el tiempo de contacto (W/F<sub>0</sub>) fue de 6,1 g·s/cm<sup>3</sup>. La tabla 2 muestra los resultados obtenidos a las 24 y las 190 horas tras el inicio de la reacción como ejemplos comparativos 3-1 y 3-2, respectivamente.

### Ejemplo comparativo 4

55 Se llevó a cabo una reacción en condiciones similares a las del ejemplo 1, excepto porque se cambió la cantidad de catalizador empaquetado usada a 15,2 g; se suministró HF anhidro al reactor a 80 cm<sup>3</sup>/min; se suministró oxígeno (O<sub>2</sub>) al reactor a 1,0 cm<sup>3</sup>/min; y se cambió la temperatura de reacción hasta 355 °C. La proporción molar de HF con respecto a HCC-240db fue de 8, y el tiempo de contacto (W/F<sub>0</sub>) fue de 10,0 g·s/cm<sup>3</sup>. La tabla 2 muestra los resultados en el punto de tiempo de 16 horas tras el inicio de la reacción como ejemplo comparativo 4.

60 En la tabla, "proporción molar (HF/240db)" indica la proporción molar de HF con respecto a HCC-240db. Por ejemplo, la tabla muestra que se suministran 16 moles de HF por mol de HCC-240db en el ejemplo 1-1.

65 En la tabla, "O<sub>2</sub>/240db (% en moles)" indica la proporción de O<sub>2</sub> con respecto a HCC-240db en % en moles. Por ejemplo, la tabla muestra que se suministran 20 moles de O<sub>2</sub> con respecto a 100 moles de HCC-240db (en otras palabras, se suministran 0,2 moles de O<sub>2</sub> por mol de HCC-240db) en el ejemplo 1-1.



En las tablas 1 y 2 HFC-245cd debe leerse como HFC-245cb.

Tabla 1

	Ejemplo 1-1	Ejemplo 1-2	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Temperatura de reacción (°C)	360	360	355	345
Proporción molar (HF/240db)	16	16	28	24
W/F <sub>0</sub> (g·s/cm <sup>3</sup> )	6,0	6,0	10,1	10,1
O <sub>2</sub> /240db (% en moles)	20	20	10	25
Tiempo (h) tras el inicio de la reacción	22	165	39	28
Conversión (%) del material de partida	100	100	100	100
Selectividad (%) de materiales utilizables				
HFO-1234yf	13,6	13,7	16,3	12,5
HCFC-1233xf	79,9	79,6	77,2	82,6
HFC-245cd	2,4	2,5	4,3	3,4
Selectividad (%) de impurezas				
HCFC-1223xd	2,1	2,1	1,0	0,7
HCFC-1233zd	0,3	0,3	0,2	0,1
HFO-1234ze	0,2	0,2	0,1	0,1
HFC-245fa	0,1	0,1	0,1	0
HFC-1243zf	0,2	0,2	0,1	0,1
Otros	1,2	1,3	0,7	0,5

En el ejemplo comparativo 1, la temperatura de reacción fue menor de 320 °C, y la actividad catalítica no podía mantenerse de manera suficiente. Por tanto, la selectividad de HFO-1234yf fue baja.

5 Adicionalmente, en el ejemplo comparativo 2, la temperatura de reacción excedió 390 °C. La selectividad de los materiales utilizables fue baja, y la selectividad de impurezas fue alta.

En los ejemplos comparativos 3-1 y 3-2, se llevó a cabo la reacción sin suministro de oxígeno, y se disminuyó la actividad catalítica en un breve periodo de tiempo. Por tanto, la selectividad de HFO-1234yf fue baja.

10 En el ejemplo comparativo 4, la cantidad de HF suministrada por mol de HCC-240db fue menor de 10 moles, y la selectividad de impurezas fue alta. Por consiguiente, la selectividad de HFO-1234yf fue baja.

15 Por el contrario, en los ejemplos, se obtuvo HFO-1234yf usando HCC-240db como material de partida mediante un procedimiento en el que HCC-240db se hace reaccionar con una cantidad específica de HF con calentamiento en presencia de una cantidad específica de oxígeno con respecto a HCC-240db, en presencia de un catalizador de óxido cromo específico. Se preparó HFO-1234yf con alta selectividad y alto rendimiento. Adicionalmente, en los ejemplos, también se obtuvieron materiales utilizables tales como  $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$  (HCFC-1233xf) y  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$  (HFC-245cb), es decir, compuestos distintos de HFO-1234yf y precursores de HFO-1234yf, con alta selectividad y alto rendimiento. Estos materiales utilizables pudieron recircularse y usarse como materiales de partida.

20

Tabla 2

	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3-1	Ejemplo comparativo 3-2	Ejemplo comparativo 4
Temperatura de reacción (°C)	305	405	355	355	355
Proporción molar (HF/240db)	16	16	16	16	8
W/F <sub>0</sub> (g·s/cm <sup>3</sup> )	5,9	6,0	6,1	6,1	10,0
O <sub>2</sub> /240db (% en moles)	40	20	0	0	10
Tiempo (h) tras el inicio de la reacción	166	12	24	190	16
Conversión (%) del material de partida	93,2	100	99,6	83,5	100
Selectividad (%) de materiales utilizables					
HFO-1234yf	0,2	17,2	1,6	0,2	14,2
HCFC-1233xf	88,2	66,8	93,5	81,0	71,7
HFC-245cd	0,1	1,9	0,4	0,1	2,8
Selectividad (%) de otros productos intermedios					
HCC-1230xa	3,0	0	1,2	7,9	1,6
HCFC-1232xf	1,8	0	0,5	5,5	0,9
HCFC-1231xf	0,4	0	0	1,0	0,2
HCFC-242dc	0,5	0	0	0,4	0,6
HCFC-241db	0,3	0	0,1	1,8	0
Selectividad (%) de impurezas					
HCFC-1223xd	1,9	4,3	0,4	0,3	2,1
HCFC-1233zd	0,4	1,3	0,3	0,3	1,4
HFO-1234ze	0,1	0,6	0,2	0,2	0,5
HFC-245fa	0	0,2	0	0	0,2
HFC-1243zf	0,1	0,6	0,2	0,2	0,4
Otros	3,0	7,1	1,6	1,1	3,4

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para preparar 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) que comprende la etapa de: (1) hacer reaccionar, en un reactor y en la fase gaseosa en el intervalo de temperatura de 320-390 °C, 1,1,1,2,3-pentacloropropano (HCC-240db) con 10-100 moles de HF por mol de HCC-240 db, y en presencia de
- 5 - óxido crómico de fórmula:  $\text{CrO}_m$  ( $1,5 < m < 3$ ) u óxido crómico fluorado obtenido mediante la fluoración del óxido crómico; y
- 10 - 0,02-1 mol de oxígeno por mol de HCC-240db;
- para obtener un producto de reacción que contiene HFO-1234yf.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el producto de reacción obtenido en la etapa (1) contiene HCl, HF, HFO-1234yf, y al menos uno de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y 1,1,1,2,2- pentafluoropropano; y el procedimiento comprende adicionalmente la etapa de (2) recircular al menos uno de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y 1,1,1,2,2-pentafluoropropano en el producto de reacción y HF en el reactor.
- 15
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que la cantidad de HF es 15-50 moles por mol de HCC-240db.
- 20
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que la presión de reacción del reactor es 0,08-0,8 MPa.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2-4, en el que la etapa (1) y etapa (2) se realizan continuamente.
- 25