

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 616 232**

51 Int. Cl.:

C07C 17/20 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

C07C 19/08 (2006.01)

C07C 17/087 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.12.2009 PCT/IB2009/056055**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.06.2011 WO2011077192**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.12.2009 E 09810828 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.11.2016 EP 2516366**

54 Título: **Fluoración catalítica en fase gaseosa de 1233XF hasta 1234YF**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.06.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DEUR-BERT, DOMINIQUE;
WENDLINGER, LAURENT y
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 2 616 232 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 1233XF hasta 1234YF

Campo de la invención

5 La presente invención se relaciona con la fluoración de 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno (1233xf) catalizada en fase gaseosa para producir 2,2,2,3-tetrafluoropropeno (1234yf). Más particularmente, la presente invención se relaciona con procesos en los que 1233xf; que opcionalmente contiene un bajo nivel de inhibidor de polimerización, es puesto en contacto con fluoruro de hidrógeno (HF) en una reacción en fase gaseosa, en la presencia de un catalizador de fluoración para producir 1234yf. Se sabe que el producto deseado, 1234yf tiene utilidad como un agente propelente, refrigerante, propelente en aerosol, medio para transferencia de calor, extintor de fuego, etc. Además, se sabe que
10 1234yf tiene un Potencial de Agotamiento de Ozono (ODP) de cero y muy bajo Potencial de Calentamiento Global (GWP), mucho inferior a 150.

Fundamento de la invención

El protocolo de Montreal para la protección de la capa de ozono ordenó reducir progresivamente el uso de clorofluorocarbonos (CFCs). Materiales más "amigables" con la capa de ozono, tales como hidrofluorocarbonos (HFCs), por ejemplo HFC-134a reemplazaron los clorofluorocarbonos. Estos últimos compuestos han probado ser gases de efecto invernadero, causantes de calentamiento global y fueron regulados por el protocolo de Kyoto sobre Cambio Climático. Con la permanente preocupación sobre el cambio climático global, existe la creciente necesidad para desarrollar tecnologías para reemplazar aquellos con elevado Potencial de Agotamiento de Ozono (ODP) y alto potencial de calentamiento global (GWP). Aunque los hidrofluorocarbonos (HFCs), siendo compuestos que no agotan el ozono, han sido identificados como alternativas a los clorofluorocarbonos (CFCs) e hidroclorofluorocarbonos (HCFCs) como solventes, agentes limpiadores y fluidos para transferencia de calor, ellos tienden todavía a tener un GWP significativo. Las hidrofluoroolefinas (HFO) han sido identificadas como potenciales alternativas con ODP cero y bajo GWP.

Por ello, numerosos documentos han suministrado tales HFOs.

25 Los métodos de preparación de hidrofluoroalquenos son conocidos. Por ejemplo, el documento WO 2007/079431 divulga procesos para la producción de olefinas fluoradas, incluyendo hidrofluoropropenos. Los procesos que están ampliamente descritos como una reacción individual o dos o más reacciones, involucran la fluoración de compuesto de la fórmula $C(X)_m CCl(Y)_n C(X)_m$ hasta por lo menos un compuesto de la fórmula $CF_3CF=CHZ$, donde cada X, Y Z es independientemente H, F, Cl, I o Br y cada m es independientemente 1, 2 o 3 y n es 0 o 1. 1234yf es preparado mediante fluoración de 1233xf hasta 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloropropano (HFC244bb), seguido por deshidrocloración. 1233xf es preparado mediante trifluoración del correspondiente precursor clorado ($CCl_2=CClCH_2Cl$).

El documento EP-A-939071 divulga, entre muchas posibilidades, fluoración en fase gaseosa de un propeno halogenado (de acuerdo con una lista muy larga) hasta un propeno fluorado (incluyendo en la lista 1234yf).

35 El documento WO 2008/054781 divulga una variedad de procesos para producir una variedad de fluoropropanos y halofluoropropanos mediante reacción de halopropanos o halopropenos con HF, opcionalmente en la presencia de un catalizador. Divulga un proceso para hacer 1234yf mediante reacción de 2,3-dicloro-1,1,1-trifluoropropano (243db) en la 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), donde este último es el producto principal; otros productos son 1-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno (1233zd) así como 245cb y 1234ze, los cuales se forman también.

40 El documento WO 2008/002500 divulga un proceso para hacer 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 catalizador de deshidrofluoración.

45 El documento WO 2008/040969 divulga un proceso que comprende la deshidrocloración de 243db hasta 1233 (xf así como zd), seguido por una reacción que involucra la formación de 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloropropano (244bb) y posterior formación del deseado 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno a través de deshidrocloración. El ejemplo 1 de dicho documento divulga una reacción en fase gaseosa de 243db a presión atmosférica con HF sobre un catalizador de Zn/cromia, con lo cual se forman 1234yf y 1233xf, junto con una pequeña cantidad de 245cb. El ejemplo 2 de dicho documento divulga una reacción en fase gaseosa de 245cb a presión atmosférica en presencia de HF sobre el mismo catalizador (tiempo de contacto 5 segundos) con lo que se forma 1234yf.

50 El documento WO 2009/015317 divulga 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 la presencia de por lo menos un estabilizante. Este proceso permite la obtención de 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno (1233xf).

El documento US 2009/0240090 divulga un proceso para hacer 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (1234yf) partiendo de un compuesto de la 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 proceso comprende tres pasos, que pueden ser seguidos por purificación. El proceso incluye pasos de reciclaje que permiten mayores conversiones y rendimientos.

5 El documento WO 2009/003084 está relacionado con hidrofluoropropenos, y describe una síntesis de 2 pasos, desde 1234yf (2,3,3,3-tetrafluoropropeno) hasta 1230xa (1,1,2,3-tetracloropropeno). En un primer paso: una fluoración no catalítica de 1230xa en fase líquida conduce a 1233xf. En el segundo paso, se describe la fluoración catalítica en fase gaseosa de la corriente del primer paso que comprende 1233xf, para formar 1234yf. El producto de reacción de este segundo paso contiene también 1233xf que no reaccionó, y coproductos tales como 245cb y/o 244bb, que pueden ser separados del hidrofluoropropeno (1234yf) deseado, y los subproductos son reciclados de vuelta a la reacción de fluoración catalítica en fase gaseosa del segundo paso. No se da más información, sino la posible separación y reciclaje hasta la fase gaseosa. En ninguna parte de este documento previo se da una información a favor de la importancia de este posible reciclaje.

15 El documento WO 2009/137658 está relacionado con composiciones que comprenden cloro fluoro propanos o cloro fluoro propenos HCFC-243db, HCFO-1233xf, HCFC-244db y/o HFO-1234yf. 1234yf es preparado directamente desde 1233xf a través de fluoración. 1233xf puede ser producido desde 243db y entonces puede convertirse 1233xf directamente hasta 1234yf. Sin embargo no se hace descripción de un proceso totalmente continuo que incluya el reciclaje.

20 El documento US 2009/124837 se relaciona con una síntesis de 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno 1234yf en fase gaseosa desde 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno 1233xf. Describe un proceso de varios pasos: (a) poner en contacto un material de partida que comprende 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno con fluoruro de hidrógeno en la presencia de un primer catalizador activado seleccionado del grupo que consiste en haluros de antimonio, haluros de hierro, haluros de titanio, y haluros de estaño, para producir una composición intermedia; y (b) poner en contacto dicha composición intermedia con un segundo catalizador de carbón activado, para producir un producto final que comprende 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno. No se describe un proceso completo conducido de manera continua.

Resumen de la invención

La presente invención suministra un proceso para la preparación de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf), que comprende:

30 (i) poner en contacto 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno (1233xf) con fluoruro de hidrógeno HF en fase gaseosa en la presencia de un catalizador de fluoración, bajo condiciones suficientes para producir una mezcla de reacción;

(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) que no reaccionó y 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (245cb);

(iii) reciclar por lo menos una parte de la segunda corriente por lo menos en parte de retorno al paso (i),

35 en el que el paso (i) es llevado a cabo en la presencia de O_2 y/o Cl_2 , y en el que el proceso es continuo.

En una realización, la primera corriente es separada adicionalmente en HCl y 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf), preferiblemente en un paso de destilación.

La presente invención suministra también un proceso para preparar 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf), que comprende:

40 (i) poner en contacto 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno (1233xf) con fluoruro de hidrógeno HF en fase gaseosa en la presencia de un catalizador de fluoración bajo condiciones suficientes para producir una mezcla de reacción;

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

45 (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) que no reaccionó y 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (245cb);

(iv) reciclar por lo menos una parte de la segunda corriente por lo menos en parte de retorno al paso (i), en el que el paso (i) es llevado a cabo en la presencia de O_2 y/o Cl_2 , y en el que el proceso es continuo.

Son realizaciones las siguientes:

- la mezcla de reacción obtenida en el paso (i) comprende 2,3,3, 3-tetrafluoropropeno (1234yf) y 1,1,1,2,2-

pentafluoropropano (245cb) en una relación molar de 1:5 a 3:1, preferiblemente 1:4 a 2:1.

- la mezcla de reacción obtenida en el paso (i) comprende 2,3,3, 3-tetrafluoropropeno (1234yf), 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (245cb) y 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloropropano (244bb), tal que la relación molar de 245cb a 244bb es de 1:1 a 70:1, preferiblemente de 1.5:1 a 65:1.

5 - el paso (i) es llevado a cabo con una relación molar HF:1233xf de 3:1 a 150:1, preferiblemente 4:1 a 70:1, más preferiblemente 5:1 a 50:1.

- el paso (i) es llevado a cabo a una presión de 3 a 20 bar, preferiblemente 5 a 15 bar, más preferiblemente 7 a 10 bar.

10 - el paso (i) es llevado a cabo a una temperatura desde 200 a 450°C, preferiblemente desde 300 a 430°C, más preferiblemente desde 320 to 420°C.

- el paso (i) es llevado a cabo con un tiempo de contacto de 6 a 100 segundos, preferiblemente de 10 a 80 segundos, más preferiblemente de 15 a 50 segundos.

- la relación de O₂ y/o Cl₂ respecto a 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno (1233xf) es 0.05 a 15 % molar, preferiblemente 0.5 a 10 % molar.

15 - el paso de separación en una primera corriente y una segunda corriente es un paso de destilación.

- el paso (i) es llevado a cabo en la presencia de un inhibidor de polimerización, elegido preferiblemente del grupo que consiste en de p-metoxifenol, t-amilfenol, limoneno, d,1-limoneno, quinonas, hidroquinonas, epóxidos, aminas y mezclas de ellos.

- el paso (i) es llevado a cabo en la presencia de un catalizador que comprende Ni-Cr, soportado o no soportado.

20 - dicho catalizador es soportado sobre un soporte seleccionado de alúmina fluorada, cromia fluorada, carbón activado o carbón grafito fluorados.

Breve discusión de los dibujos

Figura 1 es un esquema que representa las posibles reacciones involucradas en la presente invención.

Figura 2 es un esquema que representa el proceso llevado a cabo en la invención.

25 Figura 3 es un esquema que representa el proceso llevado a cabo en la invención.

Descripción detallada de las realizaciones de la invención

La Figura 1 suministra un esquema de reacciones potenciales involucradas en el proceso actual. 1233xf soporta 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 ser deshidroclorado para dar 1234yf. 244bb puede también, mediante fluoración con HF, dar 245cb. 1234yf y 245cb forman un equilibrio; la invención está basada en este hallazgo. Cualquier 245cb formado puede ser reciclado hasta la primera zona de reacción, con lo que se desplaza el equilibrio (1234yf previniéndose así una nueva conversión hasta 245cb). La rata de flujo de 245cb del circuito de reciclaje (bien sea a la salida del reactor de fase gaseosa o en la segunda corriente de retorno de salida a la columna de destilación y de retorno al reactor de fase gaseosa) es así, sustancialmente constante. Así, no tendrá lugar formación de 245cb en el circuito de reciclaje. En este caso, 1233xf alimentado dentro del reactor se convierte principalmente en 1234yf, dado que 245cb ya está presente en el circuito de reciclaje.

La Figura 2 representa el proceso llevado a cabo en la invención. El reactor en fase gaseosa es alimentado con 1233xf y HF. La mezcla de reacción que sale del reactor comprende HCl, 1233xf que no reaccionó, HF que no reaccionó, 1234yf, 245cb y una cantidad menor de 244bb. Esta corriente de reacción es separada mediante destilación en una primera corriente (productos livianos) que comprende HCl, 1234yf (posiblemente con pequeñas cantidades de HF formando así una mezcla azeotrópica) y menores cantidades de 245cb y 1233xf. Una segunda corriente, más pesada, es obtenida en el fondo de la columna de destilación, y comprende HF, 1233xf, 245cb y cantidades menores de 244bb. La fracción más liviana que contiene HCl, 1234yf (con HF) y cantidades menores de otros productos es destilada nuevamente. El flujo superior comprende HCl, mientras el flujo del fondo comprende 1234yf y HF, que pueden ser separados nuevamente usando métodos conocidos apropiados. Entre los métodos conocidos está la decantación, que produce un flujo rico en HF, el cual puede ser reciclado hasta el reactor de fase gaseosa. Esto reduce el contenido de flúor corriente abajo en el proceso, generando menos productos secundarios (por ejemplo CaF₂ el cual tiene que ser descartado). Las corrientes que abandonan la decantación son tratadas de

acuerdo con métodos conocidos, incluyendo lavado y burbujeo y destilaciones.

La Figura 3 representa otra realización, en donde el HCl es retirado en un primer paso antes de que tenga lugar la destilación de los productos orgánicos fluorados. El reactor en fase gaseosa es alimentado con 1233xf y HF. La mezcla de reacción que sale del reactor comprende HCl, 1233xf que no reaccionó, HF que no reaccionó, 1234yf, 245cb y una cantidad menor de 244bb. Esta corriente de reacción es separada mediante una primera destilación en una corriente que contiene principalmente HCl y otra corriente que contiene los otros productos. Esta otra corriente es separada mediante destilación en una primera corriente (productos livianos) que comprende 1234yf (posiblemente con una pequeña cantidad de HF formando con ello una mezcla azeotrópica) y cantidades menores de 245cb y 1233xf. Se obtiene una segunda corriente, más pesada, en el fondo de la columna de destilación, y comprende HF, 1233xf, 245cb y cantidades menores de 244bb. En la cabeza de la segunda torre de destilación se obtiene la fracción más liviana que contiene 1234yf (con HF) y cantidades menores de otros productos. Este flujo superior puede ser separado nuevamente usando métodos conocidos apropiados. Entre estos métodos está la decantación, que produce un flujo de HF, el cual puede ser reciclado al reactor de fase gaseosa. Esto reduce el contenido de flúor corriente abajo en el proceso, generando menos productos secundarios (por ejemplo CaF_2 el cual tiene que ser descartado). Las corrientes que salen de la decantación son tratadas de acuerdo con métodos conocidos, incluyendo lavado y burbujeo y destilaciones.

Se ha hallado que la corriente que sale del reactor de fase gaseosa tiene una composición específica, debida al reciclaje de 245cb. Por ello, la invención suministra también una composición que contiene 2,2,2,3-tetrafluoropropeno (1234yf), 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (245cb) y 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloropropano (244bb), tal que la relación molar de 245cb to 244bb es de 1:1 a 70:1, y la relación molar de 1234yf:245cb es de 1:5 a 3:1; preferiblemente la relación molar de 245cb a 244bb es de 1.5:1 a 65:1, y la relación molar de 1234yf:245cb es de 1:4 a 2:1. La composición puede comprender también 1233xf, y opcionalmente otros compuestos tales como HF que no reaccionó y HCl.

La reacción en fase gaseosa es llevada a cabo en la presencia de un catalizador de fluoración. La reacción es llevada a cabo en un reactor individual en fase gaseosa.

El nivel de la conversión y selectividad del producto deseado puede variar, de acuerdo con las condiciones de procesamiento. El catalizador puede estar presente en cualquier forma adecuada, tal como lecho fijo o fluido, preferiblemente en un lecho fijo. La dirección de flujo puede ser hacia abajo o hacia arriba.

Este catalizador es por ejemplo un catalizador basado en un metal, incluyendo un óxido de metal de transición o un derivado o haluro u oxihaluro de tal metal. Los catalizadores son por ejemplo FeCl_3 , oxifluoruro de cromo, óxidos de cromo (que pueden ser sometidos opcionalmente a tratamientos de fluoración), fluoruros de cromo, y mezclas de ellos. Otros posibles catalizadores son los catalizadores soportados sobre catalizadores de carbón basados en antimonio, catalizadores basados en aluminio (como AlF_3 y Al_2O_3 y oxifluoruro de alúmina y fluoruro de aluminio). Generalmente hablando, los catalizadores que pueden ser usados son oxifluoruro de cromo, fluoruro y oxifluoruro de aluminio, y catalizadores soportados o no soportados que contienen un metal tal como Cr, Ni, Zn, Ti, V, Zr, Mo, Ge, Sn, Pb, Mg. Puede hacerse referencia también a las divulgaciones de los documentos WO-A-2007/079431, en la página 7, líneas 1-5 y 28-32, EPA-939071, en el parágrafo [0022], WO 2008/054781 en la página 9 línea 22 a la página 10 línea 34, WO 2008/040969 en la reivindicación 1.

Antes de su uso, el catalizador es sometido a activación con HF a alta presión, típicamente por encima de aproximadamente 10 bar (típicamente a una presión por encima de la presión usada en el proceso de fase gaseosa), 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 relación molar Cr: Ni, respecto al elemento metálico está generalmente entre 0.5 y 5, por ejemplo entre 0.7 y 2, incluyendo cerca a 1. El catalizador puede contener, en peso, de 0.5 a 20% de cromo y 0.5 a 20% de níquel, preferiblemente entre 2 y 10% de cada metal.

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

Preferiblemente el soporte es hecho de aluminio. Existen varios posibles vehículos tales como alúmina, alúmina activada o derivados de aluminio. Estos derivados incluyen haluros de aluminio y óxidos de haluro de aluminio, descritos por ejemplo en el documento US-P-4902838, u obtenidos mediante el proceso de activación descrito posteriormente.

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

Puede hacerse referencia al documento WO 2009/118628, y especialmente a la divulgación del catalizador de la página 4, línea 30 a página 7, línea 16.

De acuerdo con otra realización, el proceso usa un catalizador de elevada área superficial a base de Cr, que preferiblemente no está soportado. Opcionalmente, el catalizador puede contener un bajo nivel de uno o más cocatalizadores tales como sales de Co, Zn, Mn, Mg y Ni. Un cocatalizador preferido es níquel. Otro cocatalizador preferido es Zn.

El catalizador de cromo no soportado preferido puede contener opcionalmente bajos niveles de uno o más cocatalizadores seleccionados de entre cobalto, níquel, zinc o manganeso, preparados por procesos conocidos en la técnica, tales como impregnación, polvo mixto y similares. El catalizador puede estar soportado o no soportado. Para catalizador soportado, el soporte de catalizador puede ser seleccionado de entre materiales conocidos en la técnica, que son compatibles con HF a elevadas temperatura y presión. Por ejemplo, son soportes de catalizador adecuados alúmina fluorada, carbón activado prefluorado, grafito o grafito fluorado. Un catalizador preferido de cromo es un catalizador de óxido de cromo no soportado de elevada área superficial. El catalizador es activado antes del uso. La activación del catalizador comprende típicamente un procedimiento de elevada presión, por encima de 10 bar, en el que se calienta el lecho de catalizador a aproximadamente 370-380° C, preferiblemente con un flujo continuo de nitrógeno, después de lo cual se alimenta una mezcla de volúmenes aproximadamente iguales de HF y aire o nitrógeno (preferiblemente nitrógeno) sobre el lecho de catalizador. El proceso de activación de catalizador puede ser como se describe en el documento US7485598. Para la activación pueden usarse otros compuestos orgánicos fluorados tales como CHF₂Cl, CHF₃, CF₃CH₂F, CF₃CH₂Cl y similares. Típicamente el procedimiento de activación de catalizador por alta presión toma aproximadamente 18 horas.

El catalizador resultante activado por alta presión tiene una elevada área superficial, tal como desde aproximadamente 20 a aproximadamente 250 metros cuadrados por gramo. Típicamente, el contenido de flúor varía entre aproximadamente 20 y 25 % en peso. El volumen de poro tiene un valor promedio entre 0.1 y 0.4 m³/g. La fortaleza de trituración está típicamente entre aproximadamente 8 y 15 kg/g. El porcentaje de desgaste está típicamente en promedio entre 1 y 5 % en peso. El nivel de Cr (VI) está típicamente en el intervalo de 100 a 300 ppm.

El nivel de cocatalizador, cuando está presente, puede variar entre 1 y 10 % en peso, preferiblemente entre 1 y 5 % en peso. El cocatalizador puede ser añadido al catalizador mediante procesos conocidos en la técnica, tales como adsorción desde una solución acuosa u orgánica, seguida por evaporación del solvente. El catalizador preferido en esta realización es óxido de cromo puro con níquel o zinc como un cocatalizador. De modo alternativo, el cocatalizador puede estar físicamente mezclado con el catalizador mediante molienda, para producir una mezcla íntima. Un catalizador alternativo es un catalizador mixto de cromo/níquel, soportado sobre alúmina fluorada. El documento US 5731481 divulga un método de preparación de este catalizador alternativo, el cual sería activado como se describió aquí anteriormente.

Por ejemplo, un catalizador que puede ser usado en la invención puede ser preparado como sigue. Se activó un catalizador de Cr₂O₃ a 16 bar y 350°C usando HF y nitrógeno gaseoso. En la tabla a continuación se muestran las propiedades físicas y químicas del catalizador resultante.

% F contenido en % en peso	22.2
Área superficial m ² /g ¹	43.9
Volumen de poro m ³ /g ²	0.19
Fortaleza de trituración kg/g ³	10.6
Contenido de Cr ^{+VI} ppm	201
% de desgaste ⁴	3.9
1. Se determinó el área superficial mediante el área superficial BET por Micrometrics ASAP 2400 2. El volumen de poro fue evaluado usando la medida de porosidad de xileno. 3. La fortaleza de trituración fue evaluada aplicando una rata especificada de compresión, hasta que se comprometió la integridad del catalizador. 4. Se evaluó el porcentaje de desgaste usando el método estándar ASTM D-4058-92 para desgaste	

El proceso de la presente invención es corrido de manera continua.

El proceso de fluoración de 1233xf involucra el contacto de 1233xf con HF en la zona de reacción en una fase gaseosa, bajo condiciones suficientes para convertir el 1233xf a productos de fluoración, que comprenden 1233xf que no reaccionó, 1234yf y 245cb. Posteriormente se dan tales condiciones. Adicionalmente, se reciclan también al reactor otros productos intermedios coproducidos subfluorados tales como 244bb, que pueden estar presentes en cantidades menores y 1233xf que no reaccionó, que son producidos como parte de la reacción de fluoración. La corriente de reciclaje contiene la fracción pesada de la corriente de reacción que ha sido separada en el paso de destilación, y especialmente el 245cb equilibrado.

Típicamente, el paso (i) es llevado a cabo con una relación molar HF:1233xf de 3:1 a 150:1, preferiblemente 4:1 a 70:1, más preferiblemente 5:1 a 50:1.

Típicamente el paso (i) es llevado a cabo a una presión de 3 a 20 bar, preferiblemente 5 a 15 bar, más preferiblemente 7 a 10 bar.

Típicamente el paso (i) es llevado a cabo a una temperatura de 200 a 450°C, preferiblemente de 300 a 430°C, más preferiblemente de 320 a 420°C. La temperatura del lecho puede ser sustancialmente uniforme en el reactor o puede ser ajustada a lo largo de la ruta de la corriente, descendiendo o aumentando a lo largo de la dirección de flujo.

Los tiempos de contacto (volumen de catalizador dividido por la rata de flujo total de reactivos y productos coalimentados, ajustados a la temperatura y presión de operación) son típicamente de 6 a 100 segundos, preferiblemente de 10 a 80 segundos, más preferiblemente de 15 a 50 segundos.

Se usa una coalimentación de oxígeno o coalimentación de cloro para extender la vida útil del catalizador, típicamente en una cantidad desde 0.05 a 15 % molar, preferiblemente 0.5 a 10 % molar de oxígeno o cloro por 1230xa. El oxígeno puede ser introducido como un gas que contiene oxígeno, tal como aire, oxígeno puro o una mezcla de oxígeno/nitrógeno. El cloro puede ser introducido como gas que contiene cloro, tal como cloro puro o una mezcla de cloro/nitrógeno.

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

Los reactivos pueden ser alimentados al reactor en el mismo sitio, en diferentes sitios, o usando alimentación en etapas en ubicaciones por etapas a lo largo del reactor. Un sistema preferido de alimentación es soplar los reactivos gaseosos en el fondo del reactor. El reciclaje puede ser realizado a la entrada del reactor o en un sitio intermedio del reactor; preferiblemente a la entrada del reactor.

En otra realización, la corriente de reacción que sale del reactor en fase gaseosa puede ser reciclada en parte al reactor, antes de someterla a la separación en la primera corriente, liviana y una segunda corriente, pesada. La relación de reciclaje puede ser tan alta como 0.7. Este reciclaje permite la dilución de 1233xf, el cual es muy reactivo, y evita la polimerización.

Las reacciones son puestas en práctica en un reactor dedicado para reacciones que involucran halógenos. Tales reactores son conocidos por aquellos expertos en la técnica, y pueden incluir revestimientos a base de por ejemplo Hastelloy®, Inconel®, Monel® o fluoropolímeros. El reactor puede incluir también medios de intercambio de calor, si es necesario.

Como se usan aquí, los porcentajes son por porcentaje molar, a menos que se especifique de otro modo.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención sin limitarla.

45 Ejemplos.

En los siguientes ejemplos se hace uso de un catalizador Ni-Cr/AlF₃ el cual es obtenido como sigue. El catalizador usado es un catalizador mixto de níquel/cromo de relación atómica de Ni/Cr = 1, soportado sobre fluoruro de alúmina y es preparado mediante impregnación de soluciones de níquel y anhídrido crómico (CrO₃). Después de la impregnación y secado, se trata el sólido a una temperatura entre 320°C y 390°C en la presencia de una mezcla de ácido fluorhídrico y nitrógeno (concentración en volumen de 5 a 10% de este ácido en nitrógeno). El lecho de catalizador es colocado sobre una malla 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.

Ejemplo 1. Fluoración de 1233xf.

- 5 Se introducen en el reactor 150 ml de catalizador Ni-Cr/AlF₃. Se alimenta del reactor con 16.4 g/hr de HF y 4.1 g/h de 1233xf. La temperatura de reacción es 352°C y presión atmosférica. La relación molar HF/1233xf es 26.9 y el tiempo de contacto es de 4.9 segundos. La rata de conversión es entonces 10.3%. Las selectividades (cantidad de un producto dividida por la suma de todos los productos de reacción, eso quiere decir sin 1233xf) fueron 71.4% en 1234yf, 22.7% en 245cb. Otros compuestos menores detectados son: 244bb, 1234ze y 245fa. (El flujo de gas de salida contenía 89.13 % molar de 1233xf, 7.75 % molar de 1234yf, 2.47 % molar de 245cb y 0.65 % molar de otros).

Ejemplos 2 a 6. Equilibrio 1234yf/245cb.

- 10 La reacción de fluoración de 1233xf es realizada de acuerdo con el ejemplo 1 descrito anteriormente. Se ajustan los flujos de HF y 1233xf para obtener una relación molar HF/1233xf cercana a 5, pero variando el tiempo de contacto: 9.5, 18.8, 26.7, 37.9 y 39 segundos. Los productos que son obtenidos principalmente son 1234yf y 245cb (si se excluye el 1233xf, no totalmente convertido). En la tabla 1 se resumen las composiciones molares de 1234yf y 245cb. Puede concluirse que tiene lugar un equilibrio entre 1234yf y 245cb.

	Tiempo de contacto	1234yf	245cb
	(s)	(%)	(%)
Ex. 2	9.5	72.53	27.47
Ex. 3	18.8	69.13	30.87
Ex. 4	26.7	66.49	33.51
Ex. 5	37.9	66.28	33.72
Ex. 6	39	66.18	33.82

15

Ejemplo 7.

- 20 La reacción de fluoración de 1233xf es ejecutada de acuerdo con la realización descrita en el ejemplo 1 con una cantidad de 60 ml de catalizador introducidos en el reactor de 60 ml. Se añade el 245cb a la alimentación. El flujo de 245cb es 2.1 g/hr, el flujo de 1233xf es 4.5 g/hr y el flujo de HF es 16.2 g/hr. Por ello, se usan 100 mol de 1233xf con 47 mol de 245cb. La relación molar de HF/1233xf es igual a 24.5 y el tiempo de contacto es igual a 4.8 s. Se añade aire continuamente con objeto de preservar la vida del catalizador. La cantidad introducida de oxígeno es expresada en relación molar O₂/(1233xf + 245cb) y es igual a 0.5%. La composición molar del gas saliente es analizada mediante un cromatógrafo de gases: 60.6% de 1233xf, 26.6% de 1234yf, 12.4% de 245cb y algunas otras impurezas. (89.08 mol de 1233xf; 39.07 mol de 1234yf; 18.17 mol de 245cb y 0.72 mol de otros).

25

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la preparación de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf), que comprende:
- (i) poner en contacto 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno (1233xf) con fluoruro de hidrógeno HF en fase gaseosa en la presencia de un catalizador de fluoración, bajo 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) que no reaccionó y 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (245cb);
- (iii) reciclar por lo menos una parte de la segunda corriente por lo menos en parte de retorno al paso (i), en el que el paso (i) es llevado a cabo en la presencia de O₂ y/o Cl₂, y en el que el proceso es continuo.
- 10 2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la primera corriente es separada adicionalmente en HCl y 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf).
3. Un proceso para preparar 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf), que comprende:
- (i) poner en contacto 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno (1233xf) con fluoruro de hidrógeno HF en fase gaseosa en la presencia de un catalizador de fluoración bajo condiciones suficientes para producir una mezcla de reacción;
- 15 (ii) separar la mezcla de reacción en HCl y una corriente que contiene los productos fluorados;
- (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) que no reaccionó y 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (245cb);
- (iv) reciclar por lo menos una parte de la segunda corriente por lo menos en parte de retorno al paso (i), en el que el paso (i) es llevado a cabo en la presencia de O₂ y/o Cl₂, y en el que el proceso es continuo.
- 20 4. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la mezcla de reacción separada en el paso (ii) comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf) y 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (245cb) en una relación molar de 1:5 to 3:1.
5. Proceso de acuerdo con la reivindicación 4, en el que la mezcla de reacción separada en el paso (ii) comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf), 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (245cb) y 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloropropano (244bb) tal que la relación molar de 245cb a 244bb es de 1:1 a 70:1.
- 25 6. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el paso (i) es llevado a cabo con una relación molar HF:1233xf de 3:1 a 150:1.
7. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el paso (i) es llevado a cabo a una presión de 3 a 20 bar.
- 30 8. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el paso (i) es llevado a cabo a una temperatura de desde 200 a 450°C.
9. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 to 8, en el que el paso (i) es llevado a cabo con un tiempo de contacto de 6 a 100 segundos.
- 35 10. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la relación de O₂ y/o Cl₂ respecto a 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno (1233xf) es 0.05 a 15 % molar.
11. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el paso de separación en una primera corriente y una segunda corriente, es un paso de destilación.
- 40 12. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 to 11, en el que el paso (i) es llevado a cabo en la presencia de un inhibidor de polimerización.
13. Proceso de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el inhibidor de polimerización es elegido de entre el grupo consistente en p-metoxifenol, t-amilfenol, limoneno, d,1-limoneno, quinonas, hidroquinonas, epóxidos, aminas y mezclas de ellos.
- 45 14. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que el paso (i) es llevado a cabo en la presencia de un catalizador, soportado o no, de Ni-Cr.

15. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que dicho catalizador está soportado sobre un soporte seleccionado de entre alúmina fluorada, cromia fluorada, carbón activado o carbón grafito fluorados.

Fig 1

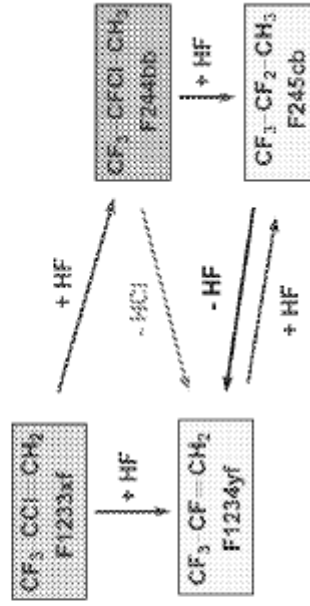


Fig 2

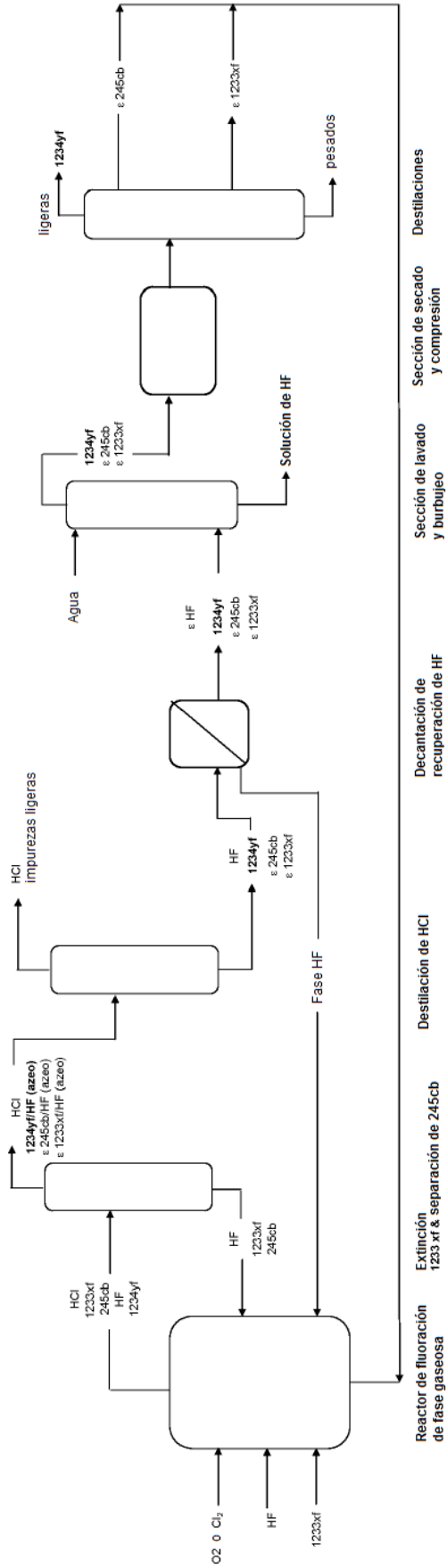


Fig 3

