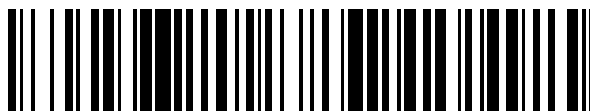


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 669 033**

51 Int. Cl.:

C07C 17/20 (2006.01)

C07C 17/25 (2006.01)

C07C 17/383 (2006.01)

C07C 17/42 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.10.2010 PCT/IB2010/003028**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.04.2012 WO12052797**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.10.2010 E 10810870 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.04.2018 EP 2630108**

54 Título: **Proceso para la preparación de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.05.2018

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

72 Inventor/es:
**WENDLINGER, LAURENT;
BONNET, PHILIPPE;
PIGAMO, ANNE y
DOUCET, NICOLAS**

74 Agente/Representante:
ELZABURU, S.L.P

ES 2 669 033 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 para la preparación de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a la preparación de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf). Más particularmente, la presente invención se refiere a un proceso de dos etapas en el que primero se pone en contacto pentacloropropano, que incluye 1,1,1,2,3-pentacloropropano (HCC 240db) y/o 1,1,2,2,3-pentacloropropano (HCC 240aa), con fluoruro de hidrógeno (HF), proporcionando esta primera etapa (a) 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HFO 1233xf), que a su vez es convertido en 1234yf en una segunda etapa (b).

10 El producto deseado, 1234yf es conocido por presentar utilidad como agente de soplado de espuma, refrigerante, propelente de aerosoles, medio de transferencia de calor, agente de extinción de fuego, etc. Además, el 1234yf es conocido por presentar un Potencial de Destrucción de Ozono (ODP, del inglés "Ozone Depletion Potential") nulo y un Potencial de Calentamiento Global (GWP, del inglés "Global Warming Potential") muy bajo, muy por debajo de 150.

Antecedentes técnicos

15 El protocolo de Montreal para la protección de la capa de ozono supuso el fin del uso de los clorofluorocarbonos (CFCs). Unos compuestos menos agresivos para la capa de ozono, tales como los hidrofluorocarbonos (HFCs), p.ej., HFC-134a, reemplazaron a los clorofluorocarbonos. Estos últimos compuestos demostraron de hecho ser gases de efecto invernadero. Existe una necesidad de desarrollar tecnologías que presenten un bajo ODP (potencial de destrucción de ozono) y un bajo GWP (potencial de calentamiento global). Aunque los hidrofluorocarbonos (HFCs), que son compuestos que no afectan a la capa de ozono, fueron identificados como candidatos interesantes, presentan un valor de GWP relativamente elevado. Por tanto, sigue existiendo la necesidad de encontrar compuestos que exhiban un bajo valor de GWP. Las hidrofluoroolefinas (HFO) han sido identificadas como posibles candidatos alternativos con valores de ODP y GWP muy bajos.

Se han desarrollado varios procesos de producción de compuestos HFOs, en particular de propenos.

25 El documento US2009/0240090 describe la reacción en fase gas de 1,1,1,2,3-pentacloropropano (HCC 240db) para dar el producto 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO 1233xf). El ejemplo 3 usa un catalizador que consiste en Cr_2O_3 fluorado. El producto 1233xf producido de este modo es convertido a continuación en el producto 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropeno (244bb) en una reacción en fase líquida. Dicho producto 244bb es convertido a continuación en el producto deseado 1234yf.

30 El documento WO2005/108334, ejemplo 3, describe que el 240db se hace pasar a través de un reactor tubular durante un tiempo de contacto de aproximadamente 5 a 50 segundos a aproximadamente 250-400°C en presencia de un exceso 5 molar de HF sobre un lecho catalítico de 50 g de Cr_2O_3 de 0,32 cm (1/8 de pulgada) para producir 244db (2-cloro-1,1,1,3-tetrafluoropropeno). Se indica además que el 244db a continuación es deshidroclorado haciéndolo pasar sobre un catalizador de Cr_2O_3 (50 g) a 425-550°C con un tiempo de contacto de 25 a 30 segundos para producir el producto 1234ze (1,3,3,3-tetrafluoropropeno).

35 El documento WO 2009/015317 describe un método para fabricar 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno haciendo reaccionar 1,1,2,3-tetracloropropeno, 1,1,1,2,3-pentacloropropano, y/o 2,3,3,3-tetracloropropeno con HF en fase vapor en presencia de un catalizador y un estabilizante. El documento WO 2009/003084 describe un proceso para producir hidrofluoroolefinas que incluye la fluoración no catalítica, en fase líquida, de hidroclorepropenos para formar hidroclorefluoropropenos y/o hidrofluoropropenos, seguida la fluoración no catalítica, en fase gas, de los hidroclorefluoropropenos para formar hidrofluoropropenos. El documento US 2009/0287026 describe un proceso para producir tetrafluoropropeno que comprende: a) fluorar catalíticamente al menos un tetrafluoropropeno en un primer reactor para producir HCFO-1233xf; (b) hacer reaccionar dicho HCFO-1233xf con HF en un segundo reactor para producir HCFC-244bb; (c) recircular al menos una porción de dicho HCFC-244bb de vuelta a dicho primer reactor como HCFC-244bb recirculado; y deshidroclorar dicho HCFC-244bb recirculado en dicho primer reactor para producir HFO-1234yf.

La bibliografía generalmente trata una estrategia que implica la preparación de 1234yf a través de la ruta del 244.

Sigue existiendo una necesidad de procesos adicionales de fabricación de 1234yf.

Sumario de la invención

50 La invención se basa en el descubrimiento de que es posible preparar el compuesto 1234yf a partir de pentacloropropano. En una realización, este proceso se lleva a cabo sin preparar en una etapa intermedia el producto 244bb (2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropeno).

Por lo tanto, la invención proporciona un proceso para preparar 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, que comprende las siguientes etapas:

- (a) reacción catalítica de 1,1,1,2,3-pentacloropropano y/o 1,1,2,2,3-pentacloropropano con HF para dar el producto 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno;
- (b) reacción catalítica del 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno obtenido de este modo para dar lugar a 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, en donde la etapa (b) comprende:
- 5 (i) poner en contacto 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno (1233xf) con fluoruro de hidrógeno HF en fase gas en presencia de un catalizador de fluoración y una corriente de alimentación conjunta de oxígeno o cloro en condiciones suficientes para producir una mezcla de reacción;
- 10 (ii) separar la mezcla de reacción de la etapa (i) en una primera corriente que comprende HCl, 2,2,2,3-tetrafluoropropeno (1234yf) y una segunda corriente que comprende HF, 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno no reaccionado (1233xf) y 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (245cb);
- o
- (iib) separar la mezcla de reacción de la etapa (i) en HCl y una corriente que contiene los productos fluorados;
- 15 (iib') separar dicha corriente (iib) que contiene los productos fluorados en una primera corriente que contiene 2,2,2,3-tetrafluoropropeno (1234yf) y una segunda corriente que comprende HF, 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno sin reaccionar (1233xf) y 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (245cb);
- (iii) recircular al menos una parte de la segunda corriente en parte de vuelta a la etapa (i).

Las realizaciones son las siguientes:

- 20 - la primera corriente es separada adicionalmente en HCl y 2,2,2,3-tetrafluoropropeno (1234yf), preferiblemente en una etapa de destilación.
- la etapa (b) se lleva a cabo en presencia de un catalizador que comprende Ni-Cr, preferiblemente soportado. Dicho catalizador puede soportarse en un soporte seleccionado entre alúmina fluorada, óxido de cromo fluorado, carbón activado o carbón grafito fluorado.
- la etapa (a) se lleva a cabo en fase líquida.
- 25 - la etapa (a) se lleva a cabo en un medio orgánico.
- el proceso se lleva a cabo en un disolvente. El disolvente puede seleccionarse entre 1,2-dicloroetano, 1,2,3-tricloropropano, 1-cloro-1-fluoroetano, 1,1-difluoroetano, 1,1-dicloroetano y 1,3-dicloro-1-fluorobutano, isómeros de tetraclorofluoropropano, isómeros de triclorodifluoropropano e isómeros de diclorotrifluoropropano, 1,1,1,3,3-pentafluorobutano y 1,1,2-tricloro-2,2-difluoroetano, disolventes nitrados que incluyen nitrometano y nitrobenzeno, sulfonas que incluyen tetrametilen sulfona y dimetil sulfona, 1,1,2-tricloro-2-fluoroetano o percloroetileno, o mezclas de los mismos, preferiblemente 1,1,2-tricloro-2,2-difluoroetano.
- 30 - el catalizador es un líquido iónico.
- el producto de la reacción es retirado en estado gaseoso.
- 35 - el proceso comprende:
- (i) poner en contacto 1,1,1,2,3-pentacloropropano o/y 1,1,2,2,3-pentacloropropano con fluoruro de hidrógeno en una fase líquida en un medio orgánico en condiciones suficientes para formar una mezcla de reacción que comprende 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno;
- 40 (ii) separar la mezcla de reacción en una primera corriente que comprende HCl, y una segunda corriente que comprende HF y 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno.
- la etapa (a) se lleva a cabo en fase gas.
- el proceso se lleva a cabo en presencia de oxígeno.
- la etapa (a) se lleva a cabo en presencia de un catalizador que comprende Ni-Cr, preferiblemente soportado. Dicho catalizador se puede soportar sobre un soporte seleccionado entre alúmina fluorada, óxido de cromo fluorado, carbón activado o carbón grafito activado.
- 45 - la temperatura de la etapa (b) es mayor que la temperatura de la etapa (a) en al menos 30°C.
- el 1,1,1,2,3-pentacloropropano contiene hasta un 40 %mol de isómero 1,1,2,2,3-pentacloropropano.

- el proceso es continuo.

La invención se refiere también a los productos obtenidos mediante las siguientes etapas del proceso descrito en la presente memoria, en particular una mezcla que contiene principalmente 1234yf e impurezas y/o reactivos de partida sin reaccionar y/o co-productos.

5 Breve descripción de las figuras

- La Figura 1 es una representación esquemática de un proceso que implementa la etapa (b);
- La Figura 2 es una representación esquemática de un proceso que implementa la etapa (b);
- La Figura 3 es una representación del dispositivo experimental usado en los ejemplos para la primera etapa de la reacción en fase líquida;
- 10 - La Figura 4 es una representación esquemática de un proceso que implementa la etapa (a) en fase líquida.

Descripción detallada de realizaciones

Reacción en fase gas de 1233xf para dar lugar a 1234yf

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 previa para obtener 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno, el producto deseado.

- 15 Las dos etapas pueden implementarse continuamente o de un modo discontinuo, con almacenamiento intermedio del 1233xf.

Esta segunda etapa puede comprender la fluoración directa en presencia de HF, sobre un catalizador, en fase gas.

- 20 Dicha reacción en fase gas se lleva a cabo en presencia de un catalizador de fluoración. La reacción se lleva a cabo en un único reactor en fase gas. Las temperaturas, presiones y tiempos de contacto son fácilmente determinadas por el especialista en la técnica. A continuación se presentan las condiciones típicas.

El nivel de conversión y selectividad del producto deseado puede variar según las condiciones de procesado. El catalizador puede estar presente en cualquier forma adecuada, tal como un lecho fijo o fluidizado, preferiblemente en un lecho fijo. La dirección del flujo puede ser descendente o ascendente.

- 25 Dicho catalizador es, por ejemplo, un catalizador basado en un metal que incluye un óxido metálico de transición o un derivado o haluro u oxihaluro de dicho metal. Los catalizadores son, p.ej., FeCl₃, oxifluoruro de cromo, óxidos de cromo (que pueden estar sometidos opcionalmente a tratamientos de fluoración), fluoruros de cromo, y mezclas de los mismos. Otros catalizadores posibles son los catalizadores soportados sobre carbón, los catalizadores basados en antimonio, los catalizadores basados en aluminio (tal como AlF₃ y Al₂O₃ y oxifluoruro de alúmina y fluoruro de aluminio). Hablando de forma general, los catalizadores que se pueden usar son oxifluoruro de cromo, fluoruro y oxifluoruro de aluminio, y catalizadores soportados o no soportados que contienen un metal tal como Cr, Ni, Fe, Zn, Ti, V, Zr, Mo, Ge, Sn, Pb, Mg, Sb. También se puede hacer referencia a las descripciones de los documentos WO-A-2007/079431, en la página 7, líneas 1-5 y 28-32, EP-A-939071, en el párrafo [0022], WO2008/054781 en la página 9 línea 22 hasta la página 10 línea 34, WO2008/040969 en la reivindicación 1.

- 35 Antes de su uso, el catalizador es sometido a activación, típicamente con HF a alta presión, típicamente por encima de aproximadamente 10 bares (típicamente a una presión por encima de la presión usada en el proceso de fase gas), tal como se describe en el documento US-A-7485598. También serían apropiadas cualesquier condiciones adecuadas.

- 40 Una realización preferida usa un catalizador particular, que es un catalizador mixto, que contiene tanto cromo como níquel. La ratio molar Cr:Ni, con respecto al elemento metálico generalmente está entre 0,5 y 5, por ejemplo entre 0,7 y 2, incluyendo un valor próximo a 1. El catalizador puede contener en peso entre 0,5 y 20% de cromo y entre 0,5 y 20% de níquel, preferiblemente entre 2 y 10% de cada metal.

El metal puede estar presente en forma metálica o como derivados, que incluyen óxido, haluro u oxihaluro. Estos derivados, que incluyen haluros y óxidos de haluros, se obtienen por activación del metal catalítico. Aunque la activación del metal no es necesaria, es preferible.

- 45 El soporte preferiblemente se prepara con aluminio. Existen varios soportes posibles, tal como alúmina, alúmina activada o derivados de aluminio. Dichos derivados incluyen haluros de aluminio y óxido-haluros de aluminio, por ejemplo descritos en la patente US-P-4902838, u obtenidos mediante el proceso de activación descrito más adelante.

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

Se puede hacer referencia a la patente WO2009/118628, y especialmente a la descripción del catalizador de la página 4, línea 30 hasta la página 7, línea 16.

Como es sabido en la técnica, se puede llevar a cabo una etapa de activación, usando compuestos fluorados, típicamente HF.

- 5 Esta etapa del proceso de la presente invención, así como el proceso completo, preferiblemente se lleva a cabo de forma continua.

El proceso de fluoración de 1233xf implica poner en contacto 1233xf con HF en la zona de reacción en fase gas, en condiciones suficientes para convertir el 1233xf en los productos de fluoración, que comprenden 1234yf y 245cb. Dichas condiciones se muestran más adelante. Adicionalmente, el 1233xf no reaccionado y otros intermedios sub-fluorados producidos simultáneamente que puedan estar presentes en cantidades menores también son recirculados al reactor.

10

La corriente de recirculación contiene la fracción pesada de la corriente de reacción que ha sido separada en la etapa de destilación.

15 Típicamente, esta etapa se lleva a cabo con una ratio molar HF:1233xf de 3:1 a 150:1, preferiblemente de 4:1 a 70:1, más preferiblemente de 5:1 a 50:1.

Típicamente, esta etapa se lleva a cabo a una presión de entre 1 y 20 bares, preferiblemente de 5 a 15 bares, más preferiblemente de 7 a 10 bares.

20 Típicamente, esta etapa se lleva a cabo a una temperatura de entre 200 y 450°C, preferiblemente entre 300 y 430°C, más preferiblemente entre 320 y 420°C. La temperatura del lecho puede ser sustancialmente uniforme en el reactor o puede ajustarse a lo largo del recorrido de la corriente, disminuyendo o aumentando en la dirección del flujo.

Los tiempos de contacto (volumen de catalizador dividido por el caudal total de reactivos y co-alimentaciones, ajustado a la presión y temperatura de operación) típicamente están entre 6 y 100 segundos, preferiblemente entre 10 y 80 s, más preferiblemente entre 15 y 50 s.

25 Se puede usar una co-alimentación de oxígeno o una co-alimentación de cloro para extender la vida del catalizador, típicamente en una cantidad entre 0,05 y 15 %mol, preferiblemente de 0,5 a 20 %mol de oxígeno o de cloro referido a 1233xa. El oxígeno se puede introducir en forma de gas que contiene oxígeno, tal como aire, oxígeno puro o una mezcla de oxígeno/nitrógeno. El cloro se puede introducir en forma de gas que contiene cloro, tal como cloro puro o como una mezcla de cloro/nitrógeno.

30 Los reactivos se pueden alimentar al reactor en la misma localización, en diferentes localizaciones o usando una alimentación secuencial en localizaciones separadas a lo largo del reactor. Un sistema de alimentación preferido es introducir a presión los reactivos gaseosos en la parte inferior del reactor. La recirculación se puede realizar a la entrada del reactor o en una etapa intermedia del reactor; preferiblemente en la entrada del reactor.

35 En otra realización, la corriente de entrada que sale del reactor en fase gas puede recircularse en parte al reactor, antes de ser sometida a la separación en una primera corriente ligera y una segunda corriente pesada. La ratio de recirculación puede alcanzar valores de hasta 0,7. Esta recirculación permite la dilución del 1233xf, que es muy reactivo, y evita la polimerización.

Esta etapa se puede llevar a cabo en un aparato como el representado en las Figuras 1 ó 2.

40 La Figura 1 representa el proceso llevado a cabo en una realización de la invención. El reactor en fase gas es alimentado con 1233xf y HF. La mezcla de reacción que sale del reactor comprende HCl, 1233xf sin reaccionar, HF sin reaccionar, 1234yf, 245cb y una cantidad menor de 244bb. Dicha corriente de reacción es separada mediante destilación para generar una primera corriente (productos ligeros) que comprende HCl, 1234yf (posiblemente con una pequeña cantidad de HF, con el que formaría 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. La fracción más ligera, que contiene HCl, 1234yf (con HF) y cantidades menores de otros productos, se vuelve a destilar. La corriente de salida por cabeza comprende HCl, mientras que la corriente de salida por fondo comprende 1234yf y HF, que puede volver a separarse usando métodos conocidos apropiados. Entre los métodos conocidos se encuentra la decantación, que produce una corriente rica en HF que puede ser recirculada al reactor en fase gas. Las corrientes que salen de la decantación son tratadas de acuerdo a métodos conocidos, que incluyen lavado y tratamiento húmedo y destilaciones.

50 La Figura 2 representa otra realización, en la que el HCl es eliminado en una primera etapa antes de que tenga lugar la destilación de los productos orgánicos fluorados. El reactor en fase gas es alimentado con 1233xf y HF. La mezcla de reacción que sale del reactor comprende HCl, 1233xf sin reaccionar, HF sin reaccionar, 1234yf, 245cb y una cantidad menor de 244bb. Esta corriente de reacción es separada en una primera destilación para generar una corriente que contiene principalmente HCl y otra corriente que contiene el resto de productos. Esta otra corriente es

5 separada mediante destilación para dar lugar a una primera corriente (productos ligeros) que comprende 1234yf (posiblemente con una pequeña cantidad de HF, con el que formaría una mezcla azeotrópica) y cantidades menores de 245cb y 1233xf. Se obtiene una segunda corriente, más pesada, en la parte inferior de la columna de destilación, y comprende HF, 1233xf, 245cb y cantidades menores de 244bb. La fracción más ligera que contiene 1234yf (con HF) y cantidades menores de otros productos, se obtiene por cabeza de la segunda torre de destilación. Este corriente de salida por cabeza pueden volver a ser separada usando métodos conocidos apropiados. Entre los métodos conocidos se encuentra la decantación, que produce una corriente rica en HF que puede ser recirculada al reactor en fase gas. Las corrientes de salida de la decantación son tratadas de acuerdo a métodos conocidos, que incluyen lavado y tratamiento húmedo y destilaciones.

10 La presión no tiene porqué ser la misma en las etapas (a) y (b). Preferiblemente la presión en el segundo reactor es inferior a la presión en el primero, para optimizar en términos de bombeo en la unidad. El resto de condiciones del proceso tampoco tienen porqué ser las mismas en las etapas (a) y (b).

Reacción en fase líquida de 240 para producir 1233xf

15 La invención se basa en los descubrimientos de que 240db/240aa pueden ser fluorados en fase líquida para dar lugar a 1233xf, y de que las condiciones del proceso se pueden seleccionar de tal modo que se dé la reacción una selectividad sustancial hacia el producto deseado.

20 En una realización preferida, el proceso en fase líquida se lleva a cabo en una fase orgánica. El uso de una fase orgánica en lugar de una fase HF favorece la reacción para producir 1233xf. La técnica anterior revisada antes describe mezclas de reacción que comprenden una parte sustancial de HF, por tanto una fase ácida. En una fase ácida, solo se producen productos saturados. El solicitante ha descubierto que, de manera sorprendente, existen condiciones que permiten la fluoración para dar lugar a 1233xf. Cabe destacar que cuando la reacción se lleva a cabo en una fase orgánica (consistente en el material de partida 240 y/o disolvente), entonces se puede formar 1233xf. Cuando se añade HF al medio inicial, no permanecerá en el medio, ya que reacciona y la cantidad de HF (o su concentración) será muy baja en comparación con el resto de productos.

25 El término "fase orgánica" puede definirse por tanto en referencia a una fase de reacción que comprende el catalizador y el material de partida y posiblemente un disolvente, si se usa, pero sustancialmente libre de HF. Especialmente el proceso llevado a cabo en una "fase orgánica" se refiere al proceso en el que la carga inicial no comprende nada de HF, al contrario que en la técnica anterior.

30 Debido a las condiciones de operación particulares, el 1233xf gaseoso puede eliminarse del reactor en fase gas, manteniendo las reacciones de polimerización a un nivel bajo.

La fluoración en fase líquida de 240db/240aa para producir 1233xf se lleva a cabo en presencia de un catalizador.

35 La reacción se puede implementar en un medio disolvente líquido, siendo cargada la zona de reacción al principio con la cantidad inicial de orgánico (el material de partida) y/o con la cantidad necesaria de disolvente, o alimentándose en continuo con dicha cantidad de disolvente (posiblemente mezclado preliminarmente con el material de partida). Cuando se lleva a cabo con disolvente, se prefiere que el disolvente sea cargado al principio; sin embargo se pueden realizar inyecciones con vistas a ajustar la cantidad de disolvente, si es necesario.

40 Las condiciones de reacción (de forma destacada la presión) son tales que los reactivos se encuentran en fase líquida. Según una realización, los reactivos son líquidos mientras que el producto de reacción es gaseoso. El hecho de que los productos de reacción sean gaseosos permite su recuperación en fase gaseosa a la salida de la zona de reacción. El producto intermedio, especialmente el compuesto 242 (triclorodifluoropropano), preferiblemente es líquido en las condiciones de reacción, incluso aunque puede ser retirado con el flujo de gas.

Según la invención, esta etapa es implementada en particular a una presión superior a 2 bar. De forma ventajosa, la presión se encuentra entre 4 y 50 bar, en particular entre 5 y 25 bar.

45 Por ejemplo, la reacción se puede implementar a una temperatura que oscila entre 30°C y 200°C, preferiblemente entre 40°C y 170°C, de forma ventajosa entre 50°C y 150°C.

La ratio molar HF:compuesto de partida se haya generalmente entre 0,5:1 y 50:1, preferiblemente entre 3:1 y 20:1. De forma ventajosa se puede usar valores de aproximadamente 5:1. La cantidad de HF añadida corresponderá a la estequiometría de la reacción (aquí 3), a la cual se añadirá la cantidad de HF que está presente en las corrientes de salida (HF y productos orgánicos) que normalmente son mezclas azeotrópicas.

50 El resto de condiciones de reacción, de forma destacada los caudales, pueden ser determinadas por el especialista en la técnica en base a los conocimientos generales, dependiendo de la temperatura, presión, catalizador, ratios de reactivos, y similares. Se debería tener cuidado para evitar que se produzcan reacciones de fluoración adicionales, de tal modo que el 1233xf sea el principal producto obtenido (aparte de los productos intermedios).

- El disolvente, si se emplea, es un disolvente orgánico inerte en las condiciones de reacción. Dicho disolvente generalmente estará saturado, de forma ventajosa en C2 a C6, a fin de evitar las reacciones de adición. Dichos disolventes, por ejemplo, pueden ser los mencionados en la solicitud de patente FR2733227. Dichos disolventes presentan un punto de ebullición (medido a presión atmosférica), por ejemplo superior a 40°C, de forma ventajosa superior a 50°C, en particular superior a 60°C. Mayores temperaturas de reacción implicarán mayores presiones, de tal modo que el punto de ebullición del disolvente en las condiciones de reacción es superior a la temperatura de implementación de la reacción.
- Se pueden mencionar particularmente como disolventes los compuestos saturados de etano, propano o butano, sustituidos con al menos dos átomos de halógeno, elegidos entre cloro y flúor, o una mezcla de los mismos. A modo de ejemplo se puede mencionar el 1,2-dicloroetano, el 1,2,3-tricloropropano, el 1-cloro-1-fluoroetano, el 1,1,-difluoroetano, el 1,1,-dicloroetano y el 1,3-dicloro-1-fluorobutano, los isómeros de tetraclorofluoropropano, los isómeros de triclorodifluoropropano y los isómeros de diclorotrifluoropropano, el 1,1,1,3,3-pentafluorobutano y el 1,1,2-tricloro-2,2-difluoroetano, o una mezcla de los mismos. También se puede utilizar disolventes nitrados tales como el nitrometano o el nitrobenzono, y sulfonas tales como la tetrametil sulfona (también conocida como sulfolano) o la dimetil sulfona. Un disolvente preferido es el 1,1,2-tricloro-2,2-difluoroetano (F122). También se pueden usar posiblemente disolventes reactivos, siempre que el producto de su reacción sea un disolvente no reactivo. Por ejemplo, se puede usar también el precursor de F122, a saber, F121 (CCl₂F-CHCl, 1,1,2-tricloro-2-fluoroetano) o percloroetileno.
- El disolvente puede estar presente en una cantidad correspondiente a una ratio de dilución de al menos el 20%, preferiblemente entre el 20% y el 80%, de forma ventajosa entre el 40% y el 60%.
- La reacción está catalizada. Los catalizadores pueden ser catalizadores conocidos por los especialistas en la técnica de las fluoraciones en fase líquida.
- Se puede usar un ácido de Lewis, un catalizador que contenga un haluro metálico, en particular que contenga un 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. Se pueden usar de forma ventajosa cloruros y fluoruros metálicos. Los ejemplos de dichos catalizadores incluyen: SbCl₅, SbCl₃, TiCl₄, SnCl₄, TaCl₅, NbCl₅, TiCl₄, FeCl₃, MoCl₆, CsCl y sus correspondientes derivados fluorados. Los haluros metálicos pentavalentes son adecuados.
- De forma ventajosa se usará un catalizador que contiene un líquido iónico. Estos líquidos iónicos son particularmente interesantes para la fluoración con HF en fase líquida. Se pueden mencionar los líquidos iónicos descritos en las solicitudes de patente WO2008/149011 (en particular desde la página 4, línea 1, hasta la página 6 línea 15, y WO01/81353 a nombre del solicitante, así como la referencia "liquid-phase HF Fluorination", Multiphase Homogeneous Catalysis, Ed. Wiley-VCH, (2002), 535.
- Se puede trabajar con ratios variables de catalizador/compuesto orgánico (que incluye el disolvente, si se usa), pero en general se preferirá que dicha ratio molar esté entre 2 %mol y 90 %mol, preferiblemente entre 4 %mol y 80 %mol y más preferiblemente entre 6 %mol y 75 %mol.
- El material de partida puede ser 240db sustancialmente puro, y/o 240aa sustancialmente puro, o puede ser una mezcla de los dos. En una realización, el material de partida es 240db sustancialmente puro. En otra realización, el material de partida puede ser una alimentación de 240db típica, es decir una que contenga el isómero 240aa en una cantidad de hasta el 40%, típicamente de hasta el 20 %.
- Se puede usar una corriente de cloro para aumentar la vida del catalizador, típicamente en una cantidad de entre 0,05 y 20 %mol, preferiblemente de 0,5 a 15 %mol de cloro por mol de compuesto 240db/240aa de partida. El cloro se puede introducir puro o mezclado con un gas inerte tal como nitrógeno. El uso de un catalizador iónico permite usar cantidades pequeñas de cloro.
- Se puede usar un estabilizante del material de partida si es necesario; típicamente en una cantidad de 5-1000 ppm, preferiblemente de 10-500 ppm. Dicho estabilizante habitualmente es un inhibidor de polimerización.
- También es posible que el producto de la reacción sea separado usando un gas ligero que permita conducirlo con un dispositivo mecánico. La retirada del 1233xf gaseoso del reactor de fase líquida mantiene las reacciones de polimerización en un nivel bajo (ya que el material polimerizable se encuentra en una cantidad pequeña en el medio) así como las reacciones laterales (tal como la reacción de adición al doble enlace del 1233xf). La adición de un compuesto gaseoso puede ser ventajosa para la reacción, que puede favorecerse por ejemplo mejorando la agitación (burbujeo).
- Este gas puede ser inerte como el nitrógeno o el helio, o el gas puede ser preferiblemente HCl. Cuando se usa HCl, la reacción se produce a pesar de la adición al mendo de HCl, que es un producto de la reacción.

De forma ventajosa, dicho gas añadido es ácido clorhídrico anhidro. El flujo del gas de arrastre se determina según las condiciones de operación. Por ejemplo, el flujo de HCl, en comparación con el flujo del producto de partida, es tal que la ratio molar HCl:producto de partida se encuentra entre 0,5:1 y 5:1, de forma ventajosa, entre 1:1 y 3:1.

5 El proceso de fluoración en fase líquida según la invención puede implementarse de forma continua o semicontinua. Según la realización preferida, el proceso es continuo.

Los reactivos (producto de partida y HF) y otros compuestos usados en la reacción (cloro, HCl anhidro) pueden ser alimentados al reactor en el mismo lugar o en diferentes lugares del reactor. Una reacción preferida es cuando los compuestos gaseosos son inyectados en la parte inferior del reactor, en particular para potenciar el arrastre mecánico y la mezcla.

10 Si se emplea una recirculación, se puede recircular directamente a la entrada del reactor o en tubería sumergida separada.

15 La Figura 4 es una representación esquemática de un proceso según una realización de la invención. El reactor (equipado con una columna de arrastre de catalizador, no mostrada en la figura) para la reacción en fase líquida es cargado con el catalizador, pentacloropropano y disolvente, si se usa. A continuación se suministra de forma continua pentacloropropano y HF. También se podría inyectar una corriente de HCl anhidro.

20 La corriente que se retira de la zona de reacción está en forma gaseosa y comprende principalmente 1233xf, HCl, HF y trazas de disolvente 122 arrastrado, si lo hay, y otros subproductos que incluyen isómeros de 242, y posiblemente 243 (diclorotrifluoropropano) especialmente 243db (1,1,1-trifluoro-2,3-dicloropropano). Esta corriente es introducida en una columna de destilación de HCl. Por la parte superior de la columna se retira una corriente de HCl; por la parte inferior de la columna se retira una corriente que contiene 1233xf, 242, HF y trazas de 122 y 243db. Típicamente, dicha corriente de fondo comprenderá entre 30 %mol y 70 %mol de 1233xf, entre 30 %mol y 70 %mol de HF y cantidades menores, típicamente inferiores al 10 %mol, preferiblemente inferiores al 5 %mol, de los compuestos de las series 242, 243 (especialmente 243db). Esta corriente es enviada a una etapa de separación por decantación. Dicha decantación produce dos corrientes. La primera corriente comprende HF y compuestos orgánicos solubles y disolvente, si lo hay. Esta corriente rica en HF se devuelve a la reacción de fluoración. La segunda corriente comprende 1233xf, 242, todavía una cantidad de HF y trazas de 122 y 243db. Esta corriente se envía a una columna de destilación para ser separada en ella. Las trazas de 122 y 243db son recuperadas por la parte inferior y se devuelven al reactor de fluoración. El producto 242 (y generalmente los productos fluorados superiores saturados de la serie 240) no se desarrollará, ya que es un compuesto intermedio. Por la parte superior se retira una corriente que contiene HF y 1233xf. Dicha corriente de cabeza puede ser separada adicionalmente o puede enviarse directamente a la siguiente etapa. Los isómeros de 242 y/o 243db pueden recircularse en el proceso de la invención.

35 En la parte inferior del reactor en fase líquida se retira una corriente que contiene los pesados. Se cree que, sin pretender establecer una teoría, que los pesados comprenden oligómeros del tipo $C_6F_6H_2Cl_2$. La parte inferior del reactor de fluoración es purgada con un caudal y una frecuencia tales que se evita la acumulación de pesados (estando definida la velocidad de purga por un caudal y una frecuencia de purga que el especialista puede determinar fácilmente). Esta corriente es tratada en una columna de recuperación de pesados. Dichos pesados son eliminados por el fondo de dicha columna. En la parte superior de la columna se recupera una corriente que contiene HF, 122 e isómeros de 242 y 243db; esta corriente es recirculada al reactor de fluoración.

40 Reacción en fase gas de 240 para producir 1233xf

La invención se basa en el descubrimiento de que el 240db (y/o 240aa) se puede fluorar catalíticamente en fase gas para producir 1233xf. En una realización, las condiciones del proceso pueden seleccionarse de tal modo que se produzca una reacción con una vida de catalizador mejorada, cuando se alimenta conjuntamente oxígeno con el 240.

45 El catalizador usado en la invención es, por ejemplo, el mismo tipo de catalizador usado en la etapa (b) descrita anteriormente.

El presente proceso de fluoración implica poner en contacto 240db con HF en la zona de reacción en fase gas, en condiciones suficientes para convertir el 240db en productos de fluoración que comprenden principalmente 1233xf.

50 Típicamente, el proceso de la invención se lleva a cabo con una ratio molar HF:240 de 3:1 a 150:1, preferiblemente de 4:1 a 70:1, más preferiblemente de 5:1 a 50:1.

Típicamente, el proceso de la invención se lleva a cabo a una presión de 1 a 20 bares, preferiblemente de 3 a 15 bares, más preferiblemente de 5 a 10 bares.

Típicamente, el proceso de la invención se lleva 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 ajustarse a lo largo del recorrido de la corriente, disminuyendo o aumentando en la dirección del flujo.

La temperatura de esta etapa (a) normalmente es inferior a la temperatura de la etapa (b), preferiblemente en al menos 30°C.

- 5 Los tiempos de contacto (volumen de catalizador dividido entre el caudal total de reactivos y co-alimentaciones, ajustado a la presión y temperatura del proceso) típicamente se encuentran entre 6 y 100 segundos, preferiblemente entre 10 y 80 s, más preferiblemente entre 15 y 50 s.

10 Se usa una co-alimentación de oxígeno para extender la vida del catalizador, típicamente en una cantidad de entre 0,05 y 15 %mol, preferiblemente de 0,5 a 10 %mol de oxígeno o cloro por molécula de pentacloropropano. El oxígeno se puede introducir como un gas que contiene oxígeno tal como aire, oxígeno puro, o una mezcla oxígeno/nitrógeno.

También se puede usar una co-alimentación de cloro en lugar de la co-alimentación de oxígeno (con las mismas condiciones de operación).

15 Los reactivos se pueden alimentar al reactor en la misma localización, en diferentes localizaciones, o usando una alimentación escalonada en localizaciones distribuidas a lo largo del reactor. Un sistema de alimentación preferido es impulsar los reactivos gaseosos a la parte inferior del reactor. La recirculación se puede realizar a la entrada del reactor o en una etapa intermedia del reactor; preferiblemente a la entrada del reactor. También es posible recircular parte de la corriente que sale del reactor.

20 Se puede usar un inhibidor de polimerización en cualquiera de las etapas del proceso para extender la vida del catalizador, típicamente en una concentración de aproximadamente 50-1000 ppm, más preferiblemente 100-500 ppm. El inhibidor de polimerización puede ser p-metoxifenol, t-amilfenol, limoneno, d,1-limoneno, quinonas, hidroquinonas, epóxidos, aminas y mezclas de los mismos. El inhibidor de polimerización preferido es p-metoxifenol o t-amilfenol. La co-alimentación de un nivel bajo de un inhibidor de polimerización puede controlar dicha polimerización de cloroolefinas y extender la vida del catalizador, como se describe en la patente US5714651.

25 Los productos finales e intermedios son recuperados fácilmente empleando cualquier medio conocido en la técnica, tal como lavado húmedo, extracción, decantación y preferiblemente destilación. Cualquier corriente puede ser purificada también adicionalmente mediante técnicas de destilación.

30 Las reacciones se implementan en un reactor específico para reacciones que implican halógenos. Dichos reactores son conocidos por los especialistas en la técnica y pueden incluir recubrimientos basados, p.ej., en Hastelloy®, Inconel®, Monel® o fluoropolímeros. El reactor también puede incluir medios de intercambio de calor, si es necesario.

Tal como se usa en la presente memoria, los porcentajes están en tanto por ciento molar, a menos que se especifique lo contrario.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención sin limitarla.

35 Ejemplos

Ejemplos dirigidos a la preparación de 1234yf a partir de 1233xf.

40 En los siguientes ejemplos, se emplea un catalizador de Ni-Cr/AlF₃ que se obtiene de la siguiente manera. El catalizador usado es un catalizador mixto de níquel/cromo con una ratio atómica de Ni/Cr = 1, soportado sobre fluoruro de alúmina, y se prepara impregnando disoluciones de níquel y anhídrido crómico (CrO₃). Tras impregnación y secado, el sólido es tratado a una temperatura de entre 320°C y 390°C en presencia de una mezcla de ácido fluorhídrico y nitrógeno (concentración en volumen de 5 a 10% de dicho ácido en nitrógeno). El lecho de catalizador se coloca sobre una parrilla soldada a la parte inferior del reactor. El reactor está equipado con una medición de temperatura en tres localizaciones a lo largo del lecho catalítico.

Ejemplo 1. Fluoración de 1233xf.

45 Se introducen 150 mL de catalizador Ni-Cr/AlF₃ en el reactor. El reactor se alimentó con 16,4 g/h de HF y 4,1 g/h de 1233xf. La temperatura de reacción es de 352°C y presión atmosférica. La ratio molar HF/1233xf es de 26,9 y el tiempo de contacto 4,9 segundos. La tasa de conversión entonces es del 10,3%. Las selectividades (cantidad de producto dividida entre la suma de todos los productos de reacción, es decir sin 1233xf) fueron de 71,4% en 1234yf, 22,7% en 245cb. Otros compuestos menores detectados son: 244bb, 1234ze y 245fa. (El gas de salida contenía un 89,13 %mol de 1233xf, 7,75 %mol de 1234yf, 2,47 %mol de 245cb y 0,65 %mol de otros).

50

Ejemplos 2 a 6.

La reacción de fluoración de 1233xf se lleva a cabo según el ejemplo 1 descrito anteriormente. Los caudales de HF y 1233xf se ajustan para obtener una ratio molar HF/1233xf próxima a 5, pero con tiempos de contacto variables: 9,5, 18,8, 26,7, 37,9 y 39 segundos. Los productos que se obtienen principalmente son 1234yf y 245cb (si se excluye el 1233xf, no convertido completamente). Las composiciones molares de 1234yf y 245cb se resumen en la tabla 1.

	Tiempo de contacto	1234yf	245cb
	(s)	(%)	(%)
Ejemplo 2	9,5	72,53	27,47
Ejemplo 3	18,8	69,13	30,87
Ejemplo 4	26,7	66,49	33,51
Ejemplo 5	37,9	66,28	33,72
Ejemplo 6	39	66,18	33,82

5 Ejemplo 7.

La reacción de fluoración de 1233xf se lleva a cabo según la realización descrita en el Ejemplo 1 con una cantidad de 60 mL de catalizador introducida en el reactor de 60 mL. Se añade el 245cb a la alimentación. El caudal de 245cb es de 2,1 g/h, el caudal de 1233xf es de 4,5 g/h y el caudal de HF es de 16,2 g/h. Por tanto, se usan 100 moles de 1233xf con 47 moles de 245cb. La ratio molar HF/1233xf es igual a 24,5 y el tiempo de contacto es igual a 4,8 s. Se añade aire continuamente a fin de preservar la vida del catalizador. La cantidad de oxígeno introducida se expresa en ratio molar $O_2/(1233xf + 245cb)$ y es igual a 0,5%. La composición molar del gas de salida es analizada mediante cromatografía de gases: 60,6% de 1233xf, 26,6% de 1234yf, 12,4% de 245cb y algunas otras impurezas. (89,08 moles de 1233xf; 39,07 moles de 1234yf; 18,17 moles de 245cb y 0.72 moles de otros).

Ejemplos dirigidos a la preparación de 1233xf a partir de 240 mediante la ruta líquida.

15 El equipamiento usado se describe en referencia a la figura 3. Consiste en un autoclave encamisado con una capacidad de 1 litro, fabricado en acero inoxidable 316L, que es agitado usando un agitador magnético. Está equipado con indicadores de presión y temperatura. Las aperturas de la parte superior del autoclave permiten la introducción de los reactivos y la desgasificación. Comprende en la parte superior un condensador, así como una válvula para regular la presión. La temperatura del condensador se controla usando un baño termostatzado independiente.

Los productos de la reacción son extraídos continuamente durante la reacción. Entran en un lavador de gases que captura los hidrácidos HF y HCl y a continuación son atrapados en frío en nitrógeno líquido. El aumento de peso del lavador y de la trampa hace posible establecer un balance de masas.

25 Al final del periodo de reacción, el medio de reacción es desgasificado a fin de evacuar el HF residual. Para este periodo de desgasificación, los compuestos orgánicos posiblemente retirados también son atrapados, siempre después de haber atravesado el lavador de gases, que posibilita la eliminación de HF y HCl del caudal de gas. En una última etapa, el autoclave es abierto y drenado, se analiza una muestra de la fase orgánica después de haber hidrolizado y extraído el catalizador con una disolución de ácido clorhídrico.

30 El análisis se realiza mediante cromatografía en fase gas de una muestra de líquido expandido. El análisis mediante cromatografía se lleva a cabo usando una columna CP Sil 8, dimensiones 50 m * 0,32mm * 5 µm. El programa de temperatura del horno es el siguiente: 40°C durante 10 minutos, a continuación rampa de 4°C/min hasta 200°C.

Considerando que x_i es la cantidad inicial de moles de material de partida y x_f la cantidad total final de moles de material de partida, la conversión (%) es: $(x_i - x_f) / x_i * 100$. La selectividad a un producto se calcula a través de la ratio entre la cantidad de moles recuperados de dicho producto y la cantidad total de moles de productos de reacción.

35 Ejemplos 8 y 9.

Se introducen en el autoclave 0,5 moles de 240db o 1,1,1,2,3-pentacloropropano y 0,2 moles de catalizador (0,2 moles de cloruro de etilmetilimidazolio asociado a 0,4 moles de $SbCl_5$, proporcionando 0,2 moles de catalizador de complejo fluorado $emim^+Sb_2F_{11}^-emimCl$). En un caso se añaden 151 g de F122 o 1,1,2-tricloro-2,2-dicloroetano al autoclave como disolvente. Se añade entonces HF de forma continua con un caudal constante de 1 mol/h durante 5 horas. La temperatura es 133°C y la presión absoluta es 9 bar. El punto de consigna de la regulación del condensador siempre se establece en 90°C. En ambos casos, se hizo pasar HCl a través del autoclave para mejorar la mezcla y ayudar en el arrastre de productos. La ratio molar de HCl a 240db es próxima a 2:1.

	Ejemplo 8	Ejemplo 9
F122	-	151 g
Conversión	99,1%	99,7%
Selectividad a 1233xf (%)	19,4	54,2
Selectividad a 242 (%)	27,5	15,5
Selectividad a C ₆ F ₆ H ₂ Cl ₂ * (%)	2,9	4,2
otros (%)	43,6	18,1
Balance total de masa	91,9 %p/p	91 %p/p

*: estructura de C₆F₆H₂Cl₂ identificada mediante RMN como CF₃-CCI=CH-CH=CCI-CF₃

Por tanto, se puede producir 1233xf en cantidades sustanciales. Es obtenido en un medio que no es un medio ácido sino más bien un medio orgánico.

Ejemplos 10 y 11.

- 5 Se usa el mismo aparato de los ejemplos anteriores. Se introducen en el autoclave 0,5 moles de muestra de material de partida (240db o 240db con un 10% de 240aa), 0,2 moles de catalizador (0,2 moles de cloruro de etilmetilimidazolio asociado a 0,4 moles de SbCl₅, o también representado como 0,2 moles de catalizador de complejo fluorado emim⁺Sb₂F₁₁⁻emimcl) y 2 moles de F122. Se añade entonces HF de forma continua con un caudal constante de 1 mol/h durante 5 horas. La temperatura es 135°C y la presión absoluta es 9 bar. El punto de consigna de la regulación del condensador siempre se establece en 90°C. En ambos casos, se hizo pasar helio a través del autoclave para mejorar la mezcla y ayudar en el arrastre de productos. El caudal de helio es de 5 L/h.
- 10

	Ejemplo 10	Ejemplo 11
Material de partida	240db con 10% de 240aa	240db puro
Conversión	97,6%	99,8%
143a (%)	0,03	0,03
1233xf (%)	38,7	43,7
1223xd (%)	1,2	1,65
1232xf (%)	0,25	0,22
243db (%)	1,37	1,26
233ab (%)	0,65	3,95
C ₆ F ₆ H ₂ Cl ₂ * (%)	2,81	2,77
242 (%)	34,5	29,6
C ₆ H ₄ F ₄ Cl ₄ (%)	3,14	2,79
otros (%)	15,43	14,1
Balance total de masa	91 %p/p	93 %p/p

Ejemplos dirigidos a la preparación de 1233xf partiendo de 240 mediante la ruta gaseosa.

- 15 El equipamiento usado, no mostrado, consiste en un reactor tubular con un diámetro interno de 19 mm, fabricado en aleación INCONEL® 600 y rodeado por un horno tubular. También está equipado con controlador de presión y temperatura. Los reactivos, vaporizados preliminarmente gracias a un calentador, son introducidos en fase gas por la parte superior del reactor.

A la salida del reactor, se toma una muestra de los productos de la reacción, se lava mediante una pre-columna y se analiza en línea mediante cromatografía de fase gas equipada con una columna capilar de baja polaridad.

El análisis mediante cromatografía se lleva a cabo como se ha indicado anteriormente.

ES 2 669 033 T3

Ejemplo 12.

La fluoración de 240db (1,1,1,2,3-pentacloropropano) se lleva a cabo en el reactor descrito anteriormente con 79,4 cm³ de catalizador de Ni-Cr soportado sobre AlF₃.

El catalizador usado es el mismo del ejemplo 1.

- 5 El reactor se alimenta de forma continua con 15 g/h de HF anhidro y aproximadamente 4,5 g/h de 1,1,1,2,3-pentacloropropano a presión atmosférica durante 86 h. De este manera, el tiempo de contacto es de 7,4 segundos, la ratio molar de HF a 240 es de 36, y la temperatura de reacción es 340°C. La cantidad de oxígeno es aproximadamente de 4 %mol con respecto a la de 240db. Los resultados se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 13.

- 10 La fluoración de la mezcla de 65,9 % de 240db o 1,1,1,2,3-pentacloropropano y 34,9% de 240aa o 1,1,2,2,3-pentacloropropano se lleva a cabo según el ejemplo 1 descrito anteriormente. El reactor fue alimentado de forma continua con 16 g/h de HF anhidro y aproximadamente 5,1 g/h de 1,1,1,2,3-pentacloropropano a presión atmosférica. De esta manera, el tiempo de contacto es de 6,9 segundos, la ratio molar es 34 y la temperatura de reacción es a partir de 340°C. La cantidad de oxígeno es aproximadamente 4 %mol respecto al número total de moles de 1,1,1,2,3-pentacloropropano y 1,1,2,2,3-pentacloropropano. Los resultados se muestran en la tabla 1.

- 15 Ejemplos 14 y 15.

El ejemplo 13 se repite a diferentes temperaturas como se indica en la tabla 1.

Tabla 1

	Temperatura	Conversión	Selectividad (Área (%))		
			1234yf + 245cb	1233xf	Otros
	°C	%			
Ejemplo 12	340	100%	1,6	98,3	0
Ejemplo 13	340	100%	0,5	72,0	25,6
Ejemplo 14	360	100%	0,5	72,0	25,1
Ejemplo 15	380	100%	0,6	74,3	22,8

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, que comprende las siguientes etapas:
- (a) reacción catalítica de 1,1,1,2,3-pentacloropropano y/o 1,1,2,2,3-pentacloropropano con HF para dar lugar al producto 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno;
- 5 (b) reacción catalítica del 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno así obtenido para generar 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, en donde la etapa (b) comprende:
- (i) poner en contacto 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno (1233xf) con fluoruro de hidrógeno HF en fase gas en presencia de un catalizador de fluoración y una co-alimentación de oxígeno o cloro en condiciones suficientes para producir una mezcla de reacción;
- 10 (ii) separar la mezcla de reacción de la etapa (i) en una primera corriente que comprende HCl, 2,2,2,3-tetrafluoropropeno (1234yf) y una segunda corriente que comprende HF, 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno (1233xf) sin reaccionar y 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (245cb);
- o
- (iib) separar la mezcla de reacción de la etapa (i) en HCl y una corriente que contiene los productos fluorados;
- 15 (iib') separar dicha corriente (iib) que contiene los productos fluorados en una primera corriente que comprende 2,2,2,3-tetrafluoropropeno (1234yf) y una segunda corriente que comprende HF, 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno (1233xf) sin reaccionar y 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (245cb);
- (iii) recircular al menos una parte de la segunda corriente al menos en parte de vuelta a la etapa (i).
- 20 2. El proceso según la reivindicación 1, en donde la primera corriente de la etapa (iia) es separada adicionalmente en HCl y 2,2,2,3-tetrafluoropropeno (1234yf), preferiblemente en una etapa de destilación.
3. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en donde la etapa (b) se lleva a cabo en presencia de un catalizador que comprende Ni-Cr, preferiblemente soportado.
4. El proceso según la reivindicación 3, en donde dicho catalizador está soportado sobre un soporte seleccionado entre alúmina fluorada, óxido de cromo fluorado, carbón activado o carbón grafito fluorado.
- 25 5. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la etapa (a) se lleva a cabo en fase líquida.
6. El proceso según la reivindicación 5, en donde la etapa (a) se lleva a cabo en un medio orgánico.
7. El proceso según la reivindicación 6, llevado a cabo en un disolvente.
- 30 8. El proceso según la reivindicación 7, en el que el 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, isómeros de triclorodifluoropropano e isómeros de diclorotrifluoropropano, 1,1,1,3,3-pentafluorobutano y 1,1,2-tricloro-2,2-difluoroetano, disolventes nitrados que incluyen nitrometano y nitrobenzono, sulfonas que incluyen tetrametilen sulfona y dimetil sulfona, 1,1,2-tricloro-2-fluoroetano o percloroetileno, o mezclas de los mismos, preferiblemente 1,1,2-tricloro-2,2-difluoroetano.
- 35 9. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8 en el que el catalizador es un líquido iónico.
10. El proceso según una de las reivindicaciones 5 a 9, en el que el producto de la reacción es retirado en estado gaseoso.
11. El proceso según una de las reivindicaciones 5 a 10, que comprende:
- 40 (i) poner en contacto 1,1,1,2,3-pentacloropropano o/y 1,1,2,2,3-pentacloropropano con fluoruro de hidrógeno en fase líquida en un medio orgánico en condiciones suficientes para formar una mezcla de reacción que comprende 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno;
- (ii) separar la mezcla de reacción en una primera corriente que comprende HCl, y una segunda corriente que comprende HF y 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno.
- 45 12. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la etapa (a) se lleva a cabo en fase gas.
13. El proceso según la reivindicación 12, llevado a cabo en presencia de oxígeno.

14. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 13, en donde la etapa (a) se lleva a cabo en presencia de un catalizador que comprende Ni-Cr, preferiblemente soportado.
- 5 15. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, en donde dicho catalizador está soportado sobre un soporte seleccionado entre alúmina fluorada, óxido de cromo fluorado, carbón activado o carbón grafito fluorado.
16. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15, en donde la temperatura de la etapa (b) es superior a la temperatura de la etapa (a) en al menos 30°C.
17. El proceso según una de las reivindicaciones 1 a 16, en el que el 1,1,1,2,3-pentacloropropano contiene hasta un 40 %mol de isómero 1,1,2,2,3-pentacloropropano.
- 10 18. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes que es continuo.

Fig. 1

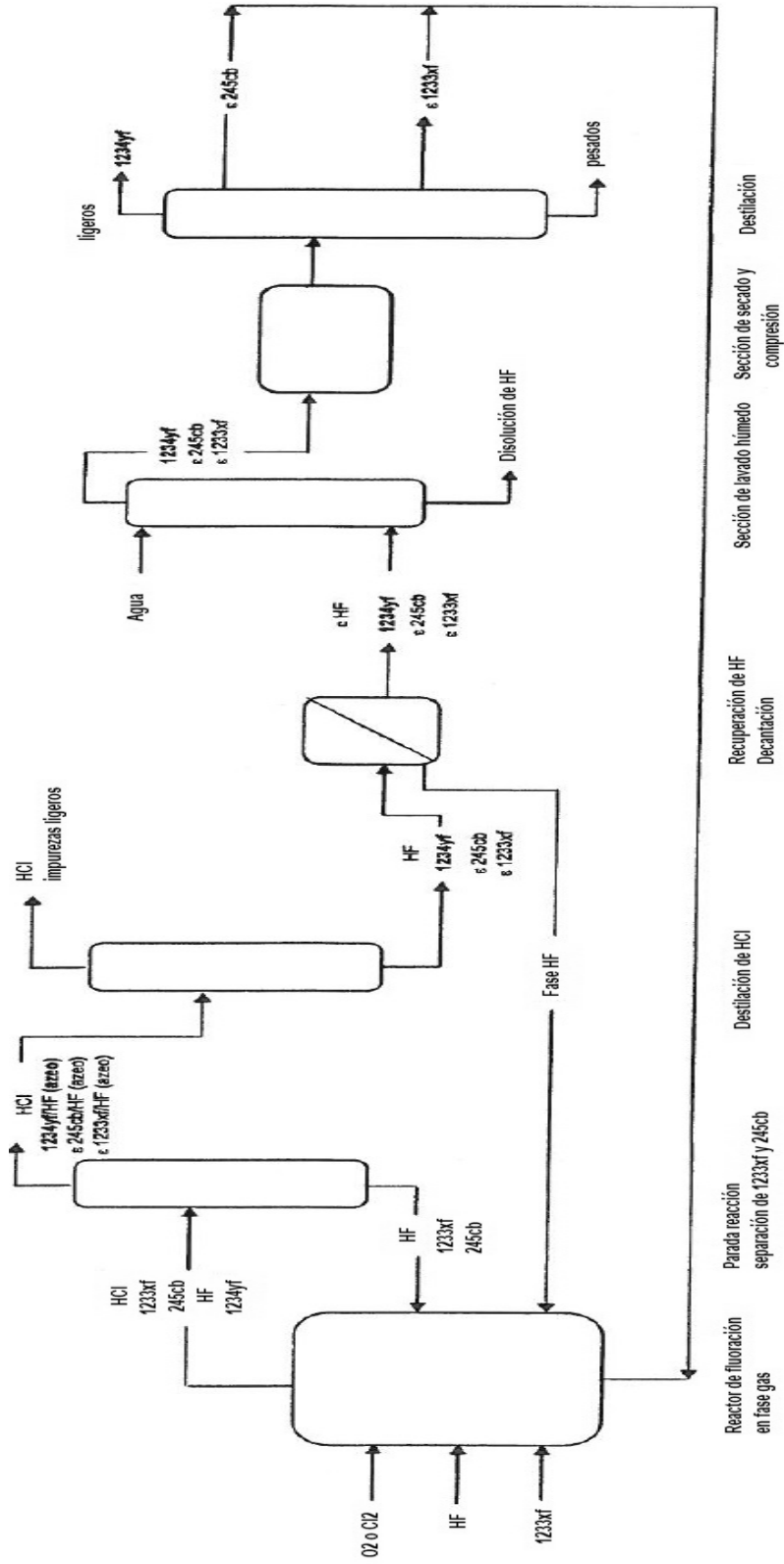
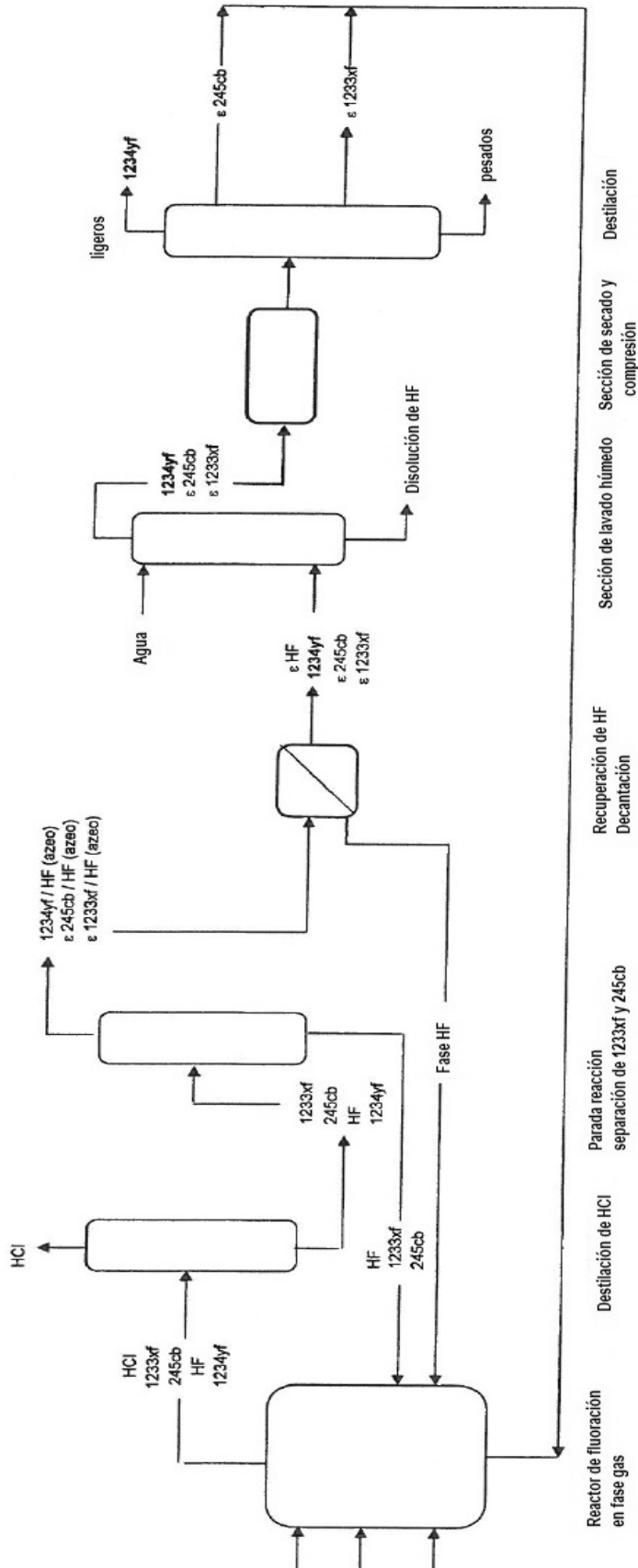


Fig 2



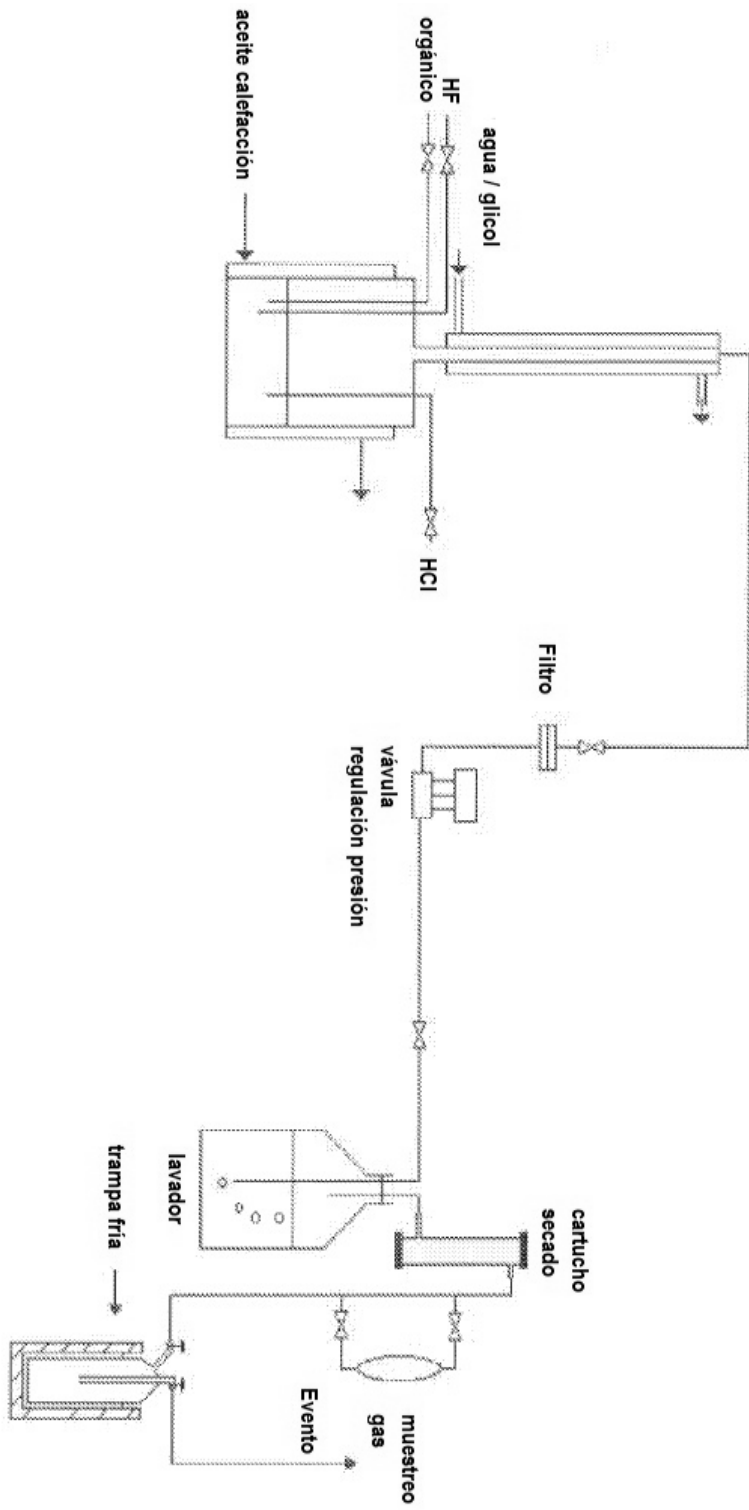


Fig 3

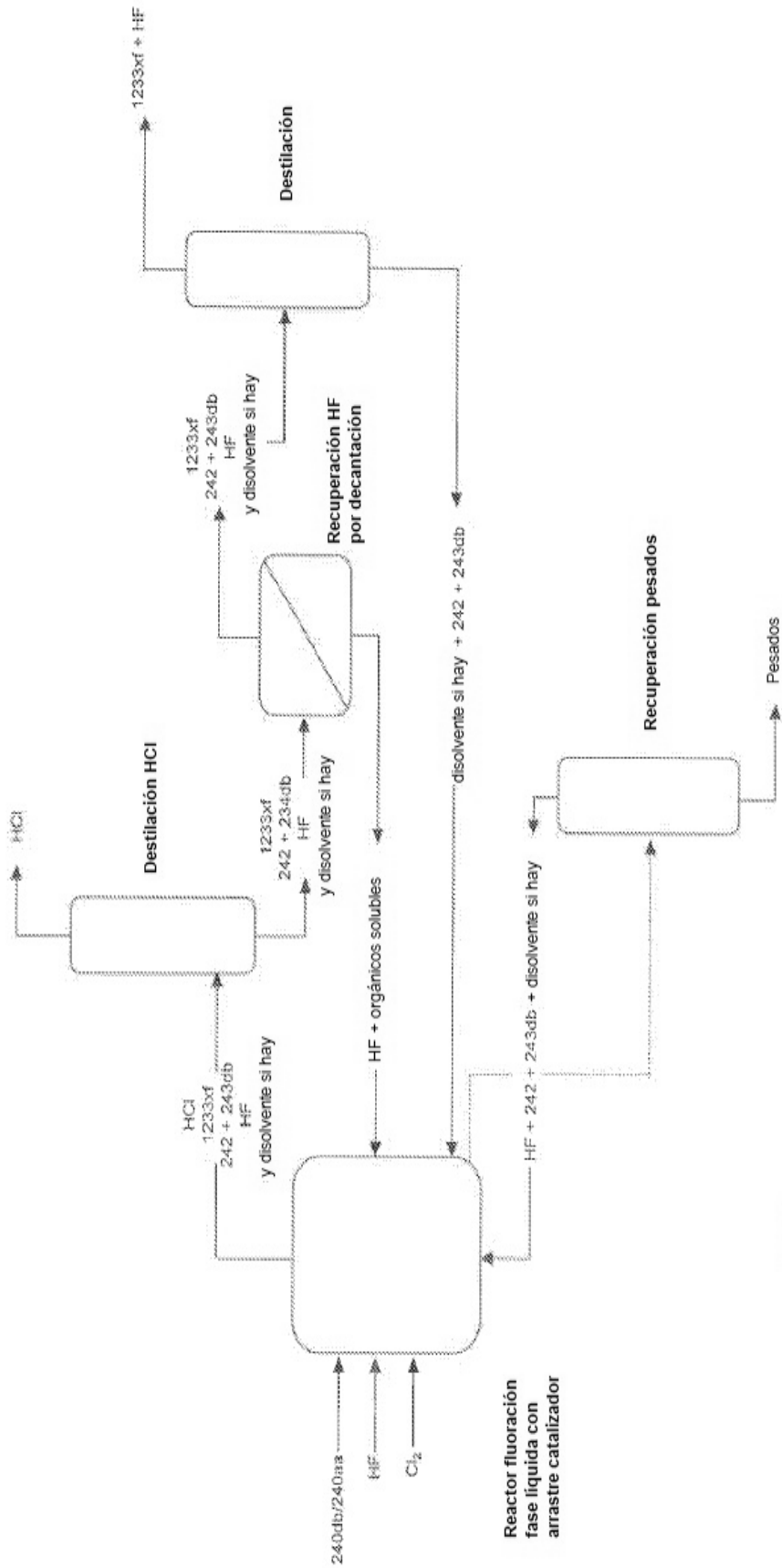


FIG 4