

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 688 622**

51 Int. Cl.:

C07C 17/00 (2006.01)
C07C 17/20 (2006.01)
C07C 21/18 (2006.01)
C07C 17/21 (2006.01)
C07C 19/10 (2006.01)
C07C 19/08 (2006.01)
C07C 17/383 (2006.01)
C07C 17/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.06.2009 PCT/US2009/048214**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **30.12.2009 WO09158321**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.06.2009 E 09770855 (6)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.08.2018 EP 2294039**

54 Título: **Fluoración catalítica en fase gaseosa de 1230xa a 1234yf**

30 Prioridad:

26.06.2008 US 75804

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.11.2018

73 Titular/es:

**ARKEMA INC. (100.0%)
 900 First Avenue, Bldg. 4-2
 King of Prussia PA 19406, US**

72 Inventor/es:

**ELSHEIKH, MAHER, Y. y
 BONNET, PHILIPPE**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones :

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

ES 2 688 622 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 1230xa a 1234yf

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a la fluoración catalizada en fase gaseosa de 1,1,2,3-tetracloropropeno (1230xa) para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf). Más particularmente, la presente invención se refiere a procesos en los que 1230xa; que contiene opcionalmente un bajo nivel de inhibidor de la polimerización, se pone en contacto con fluoruro de hidrógeno (en lo sucesivo denominado "HF") en una reacción en fase gaseosa, en presencia de un catalizador de fluoración para producir 1234yf. Se sabe que el producto deseado, 1234yf, tiene utilidad como agente espumante, refrigerante, propulsor de aerosoles, medio de transferencia de calor, extinguidor de fuego, etc. Además, se sabe que 1234yf tiene potencial de agotamiento del ozono (ODP) cero y muy bajo potencial de calentamiento global (GWP) de mucho menos de 150.

Antecedentes de la invención

15 El Protocolo de Montreal para la protección de la capa de ozono estipuló la eliminación gradual del uso de clorofluorocarbonos (CFC). Materiales más "amigables" para la capa de ozono, tales como los hidrofluorocarbonos (HFC), por ejemplo, HFC-134a reemplazó a los clorofluorocarbonos. Se han demostrado que los últimos compuestos son gases de invernadero, que causan el calentamiento global y fueron regulados por el Protocolo de Kyoto sobre Cambio climático. Con la preocupación continua por el cambio climático global, existe una creciente necesidad de desarrollar tecnologías para reemplazar aquellas con un alto potencial de agotamiento del ozono (ODP) y un alto potencial de calentamiento global (GWP). Aunque los hidrofluorocarbonos (HFC), que son compuestos que no reducen el ozono, se han identificado como alternativas a los clorofluorocarbonos (CFC) e hidroclorofluorocarbonos (HCFC) como solventes, agentes de limpieza y fluidos de transferencia de calor, todavía tienden a tener un GWP significativo. Las hidrofluoroolefinas se han identificado como alternativas potenciales con cero PAO y bajo GWP.

25 Se conocen procedimientos para preparar hidrofluoroalquenos. Por ejemplo, el documento WO2007/079431 describe procesos para la producción de olefinas fluoradas, que incluyen hidrofluoropropenos. Los procesos que se describen ampliamente como una reacción única o dos o más reacciones implican la fluoración del compuesto de fórmula $C(X)_m CCl(Y)_n C(X)_m$ a al menos un compuesto de fórmula $CF_3CF=CHZ$, donde cada X, Y y Z son independientemente H, F, Cl, I o Br y cada m es independientemente 1, 2 o 3 y n es 0 o 1.

30 El documento WO2008/054781 describe una variedad de procesos para producir una variedad de fluoropropano y halofluoropropenos mediante la reacción de halopropanos o halopropenos con HF opcionalmente en presencia de un catalizador.

El documento US 2007/197842 describe procesos para la producción de olefinas fluoradas. Se usan tres etapas en las que una materia prima de $CCl_2=CClCH_2Cl$ está fluorada para sintetizar un compuesto tal como $CF_3CCl=CH_2$. El $CF_3CCl=CH_2$ se convierte en $CF_3CFCICH_3$ usando un $SbCl_5$ como el catalizador que luego se transforma selectivamente en 1234yf.

Sumario de la invención

La presente invención se dirige hacia un proceso catalizado en fase gaseosa en reactor para la fluoración de 1,1,2,3-tetracloropropeno (1230xa) para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf). El proceso de la presente invención es una fluoración en fase gaseosa catalítica.

La presente invención proporciona un proceso para preparar 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, que comprende:

40 poner en contacto 1,1,2,3-tetracloropropeno con fluoruro de hidrógeno en fase gaseosa en presencia de un catalizador de fluoración de cromo, y un agente oxidante que contiene oxígeno que es gas oxígeno puro o gas que contiene oxígeno en una cantidad de 0,005 a 3% en mol de oxígeno relativo a 1,1,2,3-tetracloropropeno, en condiciones suficientes para producir directamente, en un reactor único, una mezcla de reacción que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y al menos un compuesto de fórmula CF_3R , donde R se selecciona de $-CCl=CH_2$, $-CF_2-CH_3$, $-CFCICH_3$ y $CHF-CH_2F$;

45 eliminar HCl de dicha mezcla de reacción;

separar 2,3,3,3-tetrafluoropropeno de dicha mezcla de reacción; y

reciclar en el fluoruro de hidrógeno del reactor, al menos un compuesto de fórmula CF_3R , donde R se selecciona de $-CCl=CH_2$, $-CF_2-CH_3$, $-CFCICH_3$ y $-CHF-CH_2F$

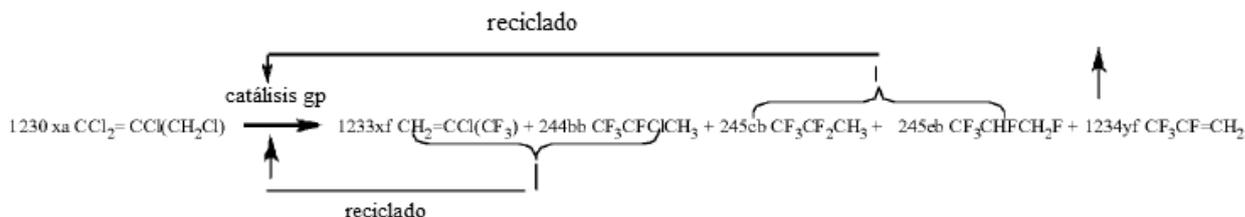
50 en el que dicho catalizador de fluoración se activa con fluoruro de hidrógeno a una presión superior a 10,34 bar (150 psi).

El proceso de la invención emplea un catalizador a base de Cr de alta área superficial que no está

soportado o soportado (tal como en alúmina fluorada, carbón activado, grafito o grafito fluorado). El catalizador puede contener opcionalmente un bajo nivel de uno o más cocatalizadores tales como sales de Co, Zn, Mn y Ni. Un cocatalizador preferido es níquel. Antes de su uso, el catalizador se somete a activación con HF a alta presión, superior a aproximadamente 10,34 bar (150 psi), como se describe en la Patente U.S. Núm. 7.485.598.

Se descubrió que el catalizador activado resultante inducía catalíticamente dos procesos químicos diferentes en forma concurrente: añadir HF a una olefina tal como 1230xa y eliminar HF de un compuesto saturado tal como 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloropropano (244bb), 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (245cb) y/o 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (245eb). El nivel de conversión y selectividad del producto deseado puede variar de acuerdo con las condiciones de procesamiento. Una característica de la presente invención es el uso de un catalizador único en un reactor único que puede desfluorar los coproductos tales como 245cb y/o 245eb en una corriente de reciclado en el producto deseado, 1234yf. Además, otros compuestos intermedios fluorados coproducidos tales como 1233xf y 244bb que se producen como parte de la reacción de fluoración también se pueden reciclar al reactor. El proceso de la presente invención se puede ejecutar continuamente. El deterioro o la desactivación del catalizador se minimiza mediante el uso de un nivel bajo de oxígeno alimentado al reactor como aire u otro gas que contiene oxígeno. La materia prima es cloroolefina. Las cloroolefinas son vulnerables a la polimerización que puede causar la desactivación del catalizador. La coalimentación de un nivel bajo de un inhibidor de la polimerización, tal como p-metoxifenol, puede controlar dicha polimerización y extender la vida del catalizador como se describe en la Patente U.S. Núm. 5.714.651, incorporada en la presente como referencia. La presencia de un nivel bajo de un inhibidor de la polimerización tal como el p-metoxifenol puede inhibir la polimerización de cloroolefinas tales como 1,1-dicloroetileno. El proceso de la presente invención se dirige a la preparación de productos de fluoración de la fórmula CF₃R, donde R se selecciona de -CCl=CH₂, -CF=CH₂, -CF₂-CH₃, -CFCl-CH₃, -CHF-CH₂F y mezclas en estos.

El proceso de la presente invención se puede resumir con el siguiente esquema:



25 Fluoración de la fase gaseosa de 1230xa

El proceso comprende poner en contacto 1230xa, opcionalmente con un inhibidor de la polimerización, con HF en la fase gaseosa en presencia de un catalizador a base de cromo, soportado o no soportado, para obtener el producto deseado 1234yf. El catalizador a base de cromo, soportado o no soportado, de la presente invención se activa por contacto con HF a alta presión que es una presión superior a 10,34 bar (150 psi). El catalizador a base de cromo puede incluir opcionalmente uno o más cocatalizadores seleccionados de cobalto, níquel, zinc y manganeso. Un agente oxidante que contiene oxígeno se alimenta al reactor para mantener la actividad del catalizador. El oxígeno se puede alimentar como un gas puro o como un gas que contiene oxígeno, tal como el aire. Un inhibidor de polimerización también se puede alimentar al reactor para mantener la actividad del catalizador. Los coproductos producidos por la reacción de fluoración tal como F245cb (CF₃-CF₂-CH₃), F1233xf (CF₃-CCl=CH₂), F244bb (CF₃-CFCl-CH₃), 245eb (CF₃-CHF-CH₂F) y material sin reaccionar tal como HF y F1230xa se puede reciclar al mismo reactor. El proceso se puede llevar a cabo a través de un proceso continuo o por lotes. El producto deseado 1234yf se sabe que tiene utilidad como un agente espumante, refrigerante, propelente de aerosol, medios de transferencia de calor, extinguidor de fuego etc. Además, el producto 1234yf se sabe que tiene una potencia de agotamiento de ozono (ODP) de cero y muy bajo potencial de calentamiento global (GWP) de mucho menos de 150, baja inflamabilidad y no tóxico.

Descripción detallada de la invención

El proceso de la presente invención comprende la fase gaseosa, fluoración catalizada de 1230xa. El catalizador es un catalizador a base de cromo que puede contener opcionalmente bajos niveles de uno o más cocatalizadores seleccionados de cobalto, níquel, zinc o manganeso, preparados mediante procesos conocidos en la técnica, tales como impregnación, polvo mixto. El catalizador puede ser soportado o no soportado. Para el catalizador soportado, el soporte del catalizador se puede seleccionar a partir de materiales conocidos en la técnica que sean compatibles con HF a mayor temperatura y presión. Por ejemplo, alúmina fluorada, carbono activado prefluorado, grafito o grafito fluorado son soportes de catalizador adecuados. Un catalizador preferido es un catalizador de óxido de cromo no soportado de gran área superficial. El catalizador se activa antes del uso. La activación del catalizador comprende

un procedimiento a alta presión, superior a 10,34 bar (150 psi), en el que el lecho del catalizador se calienta a aproximadamente 370-380 °C, preferentemente con un flujo continuo de nitrógeno, después de lo cual se mezcla aproximadamente volúmenes iguales de HF y aire o nitrógeno (preferentemente nitrógeno) se alimentan sobre el lecho de catalizador. El proceso de activación del catalizador es como se describe en la Patente U.S. Núm. 7.485.598.

Se pueden usar otros compuestos orgánicos fluorados tales como CHF_2Cl , CHF_3 , $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ y similares para la activación. Típicamente, el procedimiento de activación del catalizador a alta presión tarda aproximadamente 18 horas.

El catalizador activado a alta presión resultante tiene un área superficial alta, tal como de aproximadamente 20 a aproximadamente 250 metros cuadrados por gramo. El contenido de flúor varía entre aproximadamente 20 a 25% en peso. El volumen de poro tiene un valor promedio entre 0,1 a 0,4 m^3/g . La resistencia a la compresión es de entre 20 y 30 lb/gm. El porcentaje de atrición es en promedio entre 1 a 5% en peso y el nivel de Cr (vi) debe estar en el rango de 100 a 300 ppm. El nivel del cocatalizador, cuando está presente, puede variar entre 1 y 10% en peso, preferentemente entre 1 a 5% en peso. El cocatalizador se puede añadir al catalizador mediante procesos conocidos en la técnica, tales como la adsorción a partir de una solución acuosa u orgánica, seguido de la evaporación del disolvente. Un catalizador preferido es óxido de cromo puro con níquel como cocatalizador. Alternativamente, el cocatalizador se puede mezclar físicamente con el catalizador mediante molienda para producir una mezcla íntima. Un catalizador alternativo es un catalizador mixto de cromo/níquel soportado en alúmina fluorada. La Patente U.S. Núm 5.731.481, describe un procedimiento de preparación de este catalizador alternativo que se puede activar como se describió anteriormente.

Se ha encontrado que los catalizadores a base de cromo, activados a través del proceso de alta presión descrito anteriormente, son útiles para fluorar 1230xa en un proceso de fluoración en fase gaseosa catalizado para producir el producto deseado, 1234yf, con alta conversión de 1230xa. El proceso de fluoración 1230xa implica poner en contacto 1230xa, preferentemente inhibido con un inhibidor de polimerización, con HF en la zona de reacción en una fase gaseosa, en condiciones suficientes para convertir el 1230xa en productos de fluoración tales como CF_3R , donde R se selecciona de $-\text{CCl}=\text{CH}_2-\text{CF}=\text{CH}_2$, $-\text{CF}_2-\text{CH}_3$, $-\text{CFCl}-\text{CH}_3$, $-\text{CHF}-\text{CH}_2\text{F}$ y mezclas de los mismos, HF y HCl. La relación molar de HF: 1230xa es típicamente de aproximadamente 2:1 a 50:1, pero es preferentemente de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 30:1. Las temperaturas del lecho de catalizador pueden variar de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 410 °C y son preferentemente de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 350 °C. Las presiones son típicamente de aproximadamente atmosférica a aproximadamente 27,58 bar (400 psig), preferentemente de aproximadamente 1,38 a aproximadamente 20,68 bar (de 20 a 300 psig). Se usa una coalimentación de oxígeno para extender la vida útil del catalizador, típicamente en una cantidad de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 3% moles de oxígeno por 1230xa. El oxígeno se puede introducir como un gas que contiene oxígeno, tal como aire, oxígeno puro o una mezcla de oxígeno/nitrógeno. Se puede usar un inhibidor de polimerización para extender la vida del catalizador, típicamente en una concentración de aproximadamente 50-1000 ppm, más preferentemente entre 100-500 ppm. El inhibidor de la 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.

Los tiempos de contacto (volumen del catalizador dividido por el caudal de flujo total de los reactivos y las coalimentaciones, ajustados a la presión y temperatura de funcionamiento) son preferentemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 500 segundos, más preferentemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 180 segundos.

El producto deseado, 1234yf, se puede separar de los otros productos coproducidos presentes en la mezcla de reacción por medios conocidos en la técnica tales como destilación (que incluyen destilación extractiva) o adsorción. Un método preferido para separar el producto preferido comprende extraer HCl de la mezcla de reacción que sale del reactor en una columna de destilación. Posteriormente, en una segunda zona de destilación, el producto de menor punto de ebullición 1234yf se puede separar de los productos sin reaccionar tales como HF y F1230xa, compuestos intermedios tales como F1233xf y 244bb y coproductos tales como F245cb y 245eb, todos estos últimos reciclados al reactor del proceso de reactor único. Esta segunda zona de destilación puede usar destilación en una etapa o múltiples etapas. Como se usa la presente, el porcentaje es en porcentaje en peso, a menos que se especifique lo contrario.

Ejemplo 1. Activación de alta presión del catalizador Cr_2O_3

Se activó un catalizador de Cr_2O_3 a 16,20 bar (235 psig) y 350 °C usando HF y gas nitrógeno. Las propiedades químicas y físicas del catalizador resultante se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Resumen de las propiedades físicas y químicas del catalizador activado de alta presión

ES 2 688 622 T3

% contenido F	22,2% (peso)
Área superficial m ² /g ¹	43,9
Volumen del poro m ³ /g ²	0,19
Resistencia a la compresión lb ³	23,30
Cr ^{nivel+6}	201,00 ppm
% Atrición ⁴	3,9

1. El área superficial fue determinada por el área superficial BET por Micrometrics ASAP 2400
2. El volumen de poro se evaluó usando la medición de porosidad de xileno.
3. La resistencia a la compresión se evaluó aplicando una tasa de compresión específica, hasta que se compromete la integridad del catalizador.
4. El porcentaje de atrición se evaluó mediante el uso del método de prueba estándar ASTM D-4058-92 para la atrición

Ejemplos 2-3 Fluoración de 1230xa usando catalizador activado a presión alta, en presencia del inhibidor de la polimerización

- 10 Un catalizador, obtenido a partir del Ejemplo 1 (52,4 gramos, densidad 1,22 g/cc) se puede colocar en un reactor de lecho fijo vertical de 1" x 12 hecho de Hastelloy C. El reactor se puede calentar usando un horno de tubo eléctrico de tres zonas. Los accesorios de entrada del reactor pueden incluir entradas para gas HF, alimentación orgánica (1230xa) y aire. La alimentación de HF líquido se puede medir y controlar usando un controlador del medidor de flujo másico líquido. El HF líquido se puede vaporizar usando un precalentador antes de alimentar el reactor. El compuesto orgánico (1230xa, que contiene p-metoxifenol 200 ppm) se puede alimentar usando una bomba ISCO de alta presión. La alimentación de aire se puede controlar y medir usando controladores del medidor de flujo másico de gas. La relación molar de HF a 1230xa puede variar de 20/1 a 30/1 en presencia de oxígeno (3% en volumen). Los reactivos se pueden alimentar al reactor a 330 °C. La presión se se puede ajustar a 10,34 bar (150 psig), usando un regulador de corriente abajo. Los productos de reacción se pueden eliminar continuamente del reactor. Después de lavar el ácido con una solución de KOH 15% y secar los productos orgánicos, utilizando un lecho de CaSO₄ anhidro, se puede analizar el producto orgánico seco, utilizando GC. La Tabla 2 resume los resultados esperados del análisis cromatográfico de gases de los productos. Se espera que el aumento de la relación molar de 20/1 a 30/1 muestre un aumento en el nivel de 1234yf y 245cb producidos, con una disminución en 1233xf producida. La Tabla 2 resume los resultados esperados.

- 25 Tabla 2. Fluoración en fase gaseosa de una etapa de 1230xa a 1234yf

Catalizador, Cr₂O₃ activado a alta presión, oxígeno 0,5% en volumen, p-metoxifenol 200 ppm

Ejemplo	2	3
Temperatura (°C)	330	330
Presión (bar)	10,34 (150 psi)	10,34 (150 psi)
Tiempo de contacto (seg)	28	19
Relación molar (HF/1230xa)	20/1	30/1
Alimentación O ₂ (% en peso)	0,5	0,5
% Conversión	100	100
1234yf	11,5	15,5
245cb	20,7	31,2

ES 2 688 622 T3

Ejemplo	2	3
1233xf	66,6	51,5
244bb	0,7	0,5
245eb	0,1	0,4
otros	0,4	0,9

1234yf es $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$; 245cb es $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$; 1233xf es $\text{CF}_3\text{CCI}=\text{CH}_2$; 244bb es $\text{CF}_3\text{CFCICH}_3$; 245eb es $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$

5 Ejemplo 4 Fluoración de 1230xa en ausencia de coalimentación de oxígeno y en presencia de un inhibidor de la polimerización

10 El proceso descrito en el Ejemplo 2 se puede llevar a cabo en la ausencia de coalimentación de oxígeno en la presencia del inhibidor de la polimerización, 200 ppm de p-metoxifenol. Se puede esperar que la conversión disminuya desde un máximo de aproximadamente 99% a menos del 50% después de funcionar continuamente durante 100 horas debido a la desactivación del catalizador. Se puede esperar que el producto y la codistribución fueran similares a la selectividad descrita en la Tabla 2.

Ejemplo 5 Fluoración de 1230xa, en ausencia del inhibidor de la polimerización, y en presencia de la coalimentación de oxígeno.

15 La fluoración de 1230xa se puede repetir como en el Ejemplo 4. No se puede añadir el inhibidor de la polimerización y la coalimentación de oxígeno puede ser de 0,5% en volumen. En este caso, se puede esperar que la conversión disminuya de aproximadamente 99% a menos del 50% en aproximadamente 18 horas. Se puede esperar que el nivel de coproductos identificados como cetonas fluoradas aumente a aproximadamente 0,5%.

Ejemplo 6 — 7 Fluoración de 1230xa con 1233xf, 244bb, 245cb y 245eb

20 El proceso descrito en los Ejemplos 2 y 3 se puede repetir con una alimentación de 1230xa 76% en peso, en combinación con materiales infrafluorados 1233xf 8% en peso, 244bb 6% en peso, 245cb 4% en peso y 245eb 6% en peso usando el catalizador y las condiciones procesamiento, descritas en el Ejemplo 2 y 3. La Tabla 3 resume los resultados esperados

Tabla 3

Ejemplo	6	7
T C	330	330
P (bar)	10,34 (150 psi)	10,34 (150 psi)
CT sec	28	19
MR HF/ orgánico	20/ 1	30/ 1
02 %	3%	3%
%Conversión	100	100
1234yf	18,5	20,5
245cb	8,5	11,5
1233xf	56	52
244bb	15,5	13,5
245eb	1	1,6
otros	0,5	0,8

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, que comprende
 - 5 poner en contacto 1,1,2,3-tetracloropropeno con fluoruro de hidrógeno en fase gaseosa en presencia de un catalizador de fluoración de cromo, y un agente oxidante que contiene oxígeno que es gas oxígeno puro o gas que contiene oxígeno, dicho agente oxidante que está en una cantidad de 0,005 a 3% en mol de oxígeno relativo a 1,1,2,3-tetracloropropeno, en condiciones suficientes para producir directamente, en un reactor único, una mezcla de reacción que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y al menos un compuesto de fórmula CF_3R , donde R se selecciona de $-CCI=CH_2$, $-CF_2-CH_3$, $-CFCICH_3$ y $CHF-CH_2F$;
 - eliminar el HCl de dicha mezcla de reacción;
 - 10 separar 2,3,3,3-tetrafluoropropeno de dicha mezcla de reacción; y
 - reciclar el fluoruro de hidrógeno del reactor, al menos un compuesto de fórmula CF_3R , donde R se selecciona de $-CCI=CH_2$, $-CF_2-CH_3$, $-CFCICH_3$ y $-CHF-CH_2F$
 - en el que dicho catalizador de fluoración se activa con fluoruro de hidrógeno a una presión superior a 10,34 bar (150 psi).
- 15 2. El proceso de la reivindicación 1 en el que dicho catalizador de fluoración de cromo está soportado o no soportado.
3. El proceso de la reivindicación 2 en el que dicho catalizador de fluoración de cromo está soportado en un soporte seleccionado de alúmina fluorada, cromia fluorada, carbono activado o carbono de grafito fluorado.
4. El proceso de la reivindicación 1 en el que dicho catalizador de fluoración de cromo además comprende un cocatalizador seleccionado de Ni, Co, Zn, Mn o mezclas de estos.
- 20 5. El proceso de la reivindicación 1 en el que dicho 1,1,2,3-tetracloropropeno incluyen un inhibidor de la polimerización.
6. El proceso de la reivindicación 5 en el que dicho inhibidor de la polimerización se selecciona del grupo que consiste en p-metoxifenol, t-amilfenol, limoneno, d, 1-limoneno, quinonas, hidroquinonas, epóxidos, aminas y mezclas de los mismos.
- 25 7. El proceso de la reivindicación 4 en el que dicho cocatalizador está presente en una cantidad de 1-10% en peso de dicho catalizador de fluoración.
8. El proceso de la reivindicación 1 en el que dicho catalizador de fluoración de cromo comprende catalizador de cromo soportado con cocatalizador de níquel.
- 30 9. El proceso de la reivindicación 1 en el que dicho agente oxidante se selecciona de aire u oxígeno.
10. El proceso de la reivindicación 9 en el que dicho agente oxidante se añade en una cantidad de 0,05 a 1% en mol de oxígeno relativo a 1230xa.
11. El proceso de la reivindicación 1 en el que dicha separación es por medio de una o más operaciones de destilación.
- 35 12. El proceso de la reivindicación 1 en el que la relación molar de HF a 1230xa es de 2:1 a 50:1, preferentemente de 5:1 a 30:1.
13. El proceso de la reivindicación 1 en el que la temperatura del catalizador de fluoración de cromo varía de 30 °C a 410 °C, preferentemente de 100 °C a 350 °C.
- 40 14. El proceso de la reivindicación 1 en el que la presión varía de presión atmosférica a 27,58 bar (400 psig), preferentemente de 1,38 a 20,68 bar (de 20 psig a 300 psig).
15. El proceso de la reivindicación 1 en el que dicho contacto es una operación continua.