

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 707 632**

51 Int. Cl.:

C09K 5/04

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.12.2013 PCT/FR2013/052977**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.07.2014 WO14102479**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.12.2013 E 13821859 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.12.2018 EP 2938695**

54 Título: **Composición que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno**

30 Prioridad:

26.12.2012 FR 1262766

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

04.04.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**COLLIER, BERTRAND;
DEUR-BERT, DOMINIQUE y
WENDLINGER, LAURENT**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 707 632 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

Composición que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno

La presente invención se refiere a composiciones que comprenden 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, útiles en numerosos campos de aplicación tales como la refrigeración, agente de expansión, disolventes y aerosoles.

- 5 Un parámetro muy importante en la elección de una composición útil en los campos de la refrigeración, del aire acondicionado y de las bombas de calor es su impacto sobre el medio ambiente.

La fabricación del 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) acompañada por una multitud de subproductos que tienen un punto de ebullición próximo al del HFO-1234yf, lleva a etapas de purificación bastante complejas y costosas. La dificultad encontrada en el transcurso de la purificación del HFO-1234yf generalmente implica una pérdida importante del producto deseado. Además, estos subproductos pueden formar composiciones binarias o ternarias azeotrópicas con el HFO-1234yf haciendo imposible la separación por destilación sencilla.

10 El documento US 2011/031436 describe una composición que comprende HFO-1234yf y al menos un compuesto adicional seleccionado entre el grupo que consiste en HFO-1234ze, HFO-1243zf, HCFC-243 db, HCFC-244 db, HFC-245cb, HFC-245fa, HCFO-1233xf, HCFO-1233zd, HCFC-253fb, HCFC-234ab, HCFC-243fa, etileno, HFC-23, CFC-13, HFC-143a, HFC-152a, HFC-236fa, HCO-1130, HCO-1130a, HFO-1336, HCFC-133a, HCFC-254fb, HCFC-1131, HFO-1141, HCFO-1242zf, HCFO-1223xd, HCFC-233ab, HCFC-226ba y HFC-227ca. El documento WO 2012/098420 describe un procedimiento catalítico de fluoración en fase gaseosa del 1,1,1,2,3-pentacloropropano y/o el 1,1,2,2,3-pentacloropropano a 2,3,3,3-tetrafluoropropeno. El documento US 2007/0112227 describe una composición que comprende 23% molar de HFO-1234yf e impurezas. El documento US 2007/0112229 describe la producción de HFO-1234yf a partir de HFC-235cb. El documento EP 2.837.613 describe una composición azeotrópica de HFO-1234yf y HCC-40.

15 La presente invención tiene como objetivo una composición que comprende HFO-1234yf, HCC-40 y al menos un compuesto elegido entre HFO-1234ze, HFC-134a, HCFC-115, HFC-152a y HFO-1243zf; comprendiendo dicha composición al menos 99% en peso de HFO-1234yf y como máximo 1% en peso de la totalidad de los compuestos adicionales.

25 Preferentemente, la totalidad de los compuestos adicionales representa como máximo 1% en peso de la composición que comprende el HFO-1234yf y ventajosamente como máximo 0,5% en peso.

Los compuestos tales como el HCFC-115, HFC-152a y HCC-40 tienen un punto de ebullición particularmente próximo al del HFO-1234yf.

- 30 Según un modo de realización de la invención, la composición comprende el compuesto HFO-1234yf, el HCC-40 y al menos otro compuesto adicional elegido entre el HCFC-115 y el HFC-152a, preferentemente el HFC-152a.

Ventajosamente, el HCFC-115 y/o el HFC-152a y/o el HCC-40, cuando está(n) presente(s) en la composición, representa(n) como máximo 500 ppm y particularmente preferido como máximo 50 ppm.

35 Según este modo de realización, la composición puede comprender además al menos un compuesto elegido entre el HCFC-240db, HCFO-1233xf, HCFC-243db, HCFO-1233zd, HCFC-114a, HCFC-122, HCFC-123, HCFC-124, HCFC-124a, HFC-125, HCFC-133a, HCFC-142, HCFC-143, HCFC-243ab, HCFC-244eb, HFC-281ea, HCO-1110, HCFO-1111, HCFO-1113, HCFO-1223xd y HCFO-1224xe.

Cualquiera que sea el modo de realización, la totalidad de los compuestos adicionales representa como máximo 1% en peso de la composición que comprende el HFO-1234yf y ventajosamente como máximo 0,5% en peso.

- 40 A modo de ejemplo se pueden citar principalmente los siguientes compuestos cuyos acrónimos representan:

HCFC-240db: 1,1,1,2,3-pentacloropropano o $\text{CCl}_3\text{-CHCl-CH}_2\text{Cl}$

HCFO-1233xf: 3,3,3-trifluoro-2-cloropropeno o $\text{CF}_3\text{-CCl=CH}_2$

HCFC-243db: 1,1,1-trifluoro-2,3-dicloropropano o $\text{CF}_3\text{-CHCl-CH}_2\text{Cl}$

HCFO-1233zd: E/Z-3,3,3-trifluoro-1-cloropropeno o $\text{CF}_3\text{-CH=CHCl}$

- 45 HCC-40: clorometano o CH_3Cl

HCFC-114a: 1,1,1,2-tetrafluoro-2,2-dicloroetano o $\text{CF}_3\text{-CCl}_2\text{F}$

HCFC-115: 1,1,1,2,2-pentafluoro-2-cloroetano o $\text{CF}_3\text{-CClF}_2$

HCFC-122: 1,1,2-tricloro-2,2-difluoroetano o $\text{CHCl}_2\text{-CClF}_2$

- HCFC-123: 1,1,1-trifluoro-2,2-dicloroetano o $\text{CF}_3\text{-CHCl}_2$
 HCFC-124: 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloroetano o $\text{CF}_3\text{-CHClF}$
 HCFC-124a: 1,1,2,2-tetrafluoro-2-cloroetano o $\text{CHF}_2\text{-CClF}_2$
 HFC-125: 1,1,1,2,2-pentafluoroetano o $\text{CF}_3\text{-CHF}_2$
- 5 HCFC-133a: 1,1,1-trifluoro-2-cloroetano o $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{Cl}$
 HCFC-142: 1,1-difluoro-2-cloroetano o $\text{CHF}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$
 HCFC-143: 1,1,2-trifluoroetano o $\text{CHF}_2\text{-CH}_2\text{F}$
 HFC-152a: 1,1-difluoroetano o $\text{CHF}_2\text{-CH}_3$
 HCFC-243ab: 1,1,1-trifluoro-2,2-dicloropropano o $\text{CF}_3\text{-CCl}_2\text{-CH}_3$
- 10 HCFC-244eb: 1,1,1,2-tetrafluoro-3-cloropropano o $\text{CF}_3\text{-CHF-CH}_2\text{Cl}$
 HFC-281ea: 2-fluoropropano o $\text{CH}_3\text{-CFH-CH}_3$
 HCO-1110: 1,1,2,2-tetracloroetileno o $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$
 HCFO-1111: 1,1,2-tricloro-2-fluoroetileno o $\text{CCl}_2=\text{CClF}$
 HCFO-1113: 1,1,2-trifluoro-2-cloroetileno o $\text{CF}_2=\text{CClF}$
- 15 HCFO-1223xd: E/Z-3,3,3-trifluoro-1,2-dicloropropeno o $\text{CF}_3\text{-CCl=CHCl}$
 HCFO-1224xe: E/Z-1,3,3,3-tetrafluoro-2-cloropropeno o $\text{CF}_3\text{-CCl=CHF}$
 HFO-1234ze: E/Z-1,3,3,3-tetrafluoropropeno o $\text{CF}_3\text{-CH=CHF}$
 HFC-245cb: 1,1,1,2,2-pentafluoropropano o $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CH}_3$
 HFC-245eb: 1,1,1,2,3-pentafluoropropano o $\text{CF}_3\text{-CHF-CH}_2\text{F}$
- 20 HFC-245fa: 1,1,1,3,3-pentafluoropropano o $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{-CHF}_2$
 HFC-23: trifluorometano o CHF_3
 HFC-134a: 1,1,1,2-tetrafluoroetano o $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{F}$
 HFC-143a: 1,1,1-trifluoroetano o $\text{CF}_3\text{-CH}_3$
 HFC-236fa: 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano o $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{-CF}_3$
- 25 HCFC-244bb: 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloropropano o $\text{CF}_3\text{-CFCl-CH}_3$
 HCFC-244db: 1,1,1,3-tetrafluoro-2-cloropropano o $\text{CF}_3\text{-CHCl-CH}_2\text{F}$
 HFO-1132a: 1,2-difluoroetileno o CHF=CHF
 HFO-1223: 3,3,3-trifluoropropino o $\text{CF}_3\text{-C}\equiv\text{CH}$
 HFO-1225zc: E/Z-1,1,3,3,3-pentafluoropropeno o $\text{CF}_3\text{-CH=CF}_2$
- 30 HFO-1225ye: E/Z-1,2,3,3,3-pentafluoropropeno o $\text{CF}_3\text{-CF=CHF}$
 HCFO-1232xf: 3,3-difluoro-1,3-dicloropropeno o $\text{CClF}_2\text{-CCl=CH}_2$
 HFO-1243zf: 3,3,3-trifluoropropeno o $\text{CF}_3\text{-CH=CH}_2$.

Según un modo de realización más particular, la composición según la invención puede comprender una mezcla ternaria, por ejemplo, una mezcla elegida entre:

- 35 - HFO-1234yf, HCC-40 y HFC-134a
 - HFO-1234yf, HCC-40 y HFO-1234ze
 - HFO-1234yf, HCC-40 y HFC-152a

- HFO-1234yf, HCC-40 y HCFC-115

Según un modo de realización más particular, la composición según la invención puede comprender una mezcla cuaternaria, por ejemplo, una mezcla elegida entre:

- HFO-1234yf, HFC-152a, HCC-40 y HFC-245cb
- 5 - HFO-1234yf, HFC-152a, HCC-40 y HFC-1234ze

No se sale del marco de la invención cuando la composición comprende una mezcla de más de cuatro compuestos.

Las composiciones preferidas y/o citadas anteriormente pueden además comprender al menos otro compuesto adicional elegido entre HCFC-240db, HCFO-1233xf, HCFC-243db, HCFO-1233zd, HCFC-114a, HCFC-122, HCFC-123, HCFC-124, HCFC-124a, HFC-125, HCFC-133a, HCFC-142, HCFC-143, HCFC-243ab, HCFC-244eb, HFC-281ea, HCO-1110, HCFO-1111, HCFO-1113, HCFO-1223xd, HFC-245eb, HFC-245fa, HFC-23, HFC-143a, HFC-236fa, HCFC-244bb, HCFC-244db, HFO-1132a, HFO-1223, HFO-1225zc, HFO-1225ye, HCFO-1232xf y HCFO-1224xe.

Cualquiera que sea el modo de realización, el compuesto HFO-1234yf representa preferentemente al menos 99% en peso en la composición y ventajosamente al menos 99,5% en peso.

15 La composición según la invención se puede obtener a partir del HCC-240db y recurriendo a una o varias etapas de reacción.

Así, el HCC-240db se puede someter a una etapa de reacción en fase gaseosa con un agente de fluoración, preferentemente el HF anhidro, para dar directamente el HFO-1234yf, eventualmente acompañado por productos intermedios elegidos entre el HCFO-1233xf, el HCFC-243db y el HCFO-1233zd. La reacción de fluoración se puede llevar a cabo en presencia de un catalizador y preferentemente a una temperatura comprendida entre 100°C y 500°C, más preferentemente comprendida entre 200 y 450°C. Después de la separación del HFO-1234yf, principalmente por decantación seguida de destilación, el(los) producto(s) intermedio(s) y, llegado el caso, el HCC-240db que no ha reaccionado se pueden reciclar a continuación en la etapa de reacción.

25 La composición según la invención también se puede obtener a partir del HCC-240db por medio de al menos dos etapas de reacción. La primera etapa consiste, de forma general, en someter el HCC-240db a una reacción en fase gaseosa con un agente de fluoración, preferentemente el HF anhidro, para dar al menos un producto intermedio, tal como el HCFO-1233xf. En una segunda etapa, el producto intermedio reacciona con un agente de fluoración, preferentemente el HF anhidro, para dar una composición que comprende el HFO-1234yf y al menos un compuesto adicional tal como se ha descrito anteriormente. Al finalizar la segunda etapa, la composición que comprende el HFO-1234yf y al menos un compuesto adicional se somete a una etapa de separación y/o de purificación.

30 Las dos etapas se pueden llevar a cabo en presencia de un catalizador, pudiendo ser el catalizador idéntico o diferente. Estas etapas se pueden llevar a cabo en un mismo reactor cuando la reacción se efectúa en fase gaseosa. En este caso, el reactor puede comprender un lecho catalítico superior diferente al del lecho inferior.

35 Cuando la preparación se efectúa por medio de dos etapas de reacción, la temperatura de reacción de la primera etapa en general es inferior a la de la segunda etapa y preferentemente está comprendida entre 100°C y 500°C, más preferentemente está comprendida entre 200 y 450°C.

En caso necesario, después de la etapa de separación y/o de purificación anteriormente citada, el flujo que comprende el HFO-1234yf se puede someter a una etapa de destilación azeotrópica y/o de adsorción por carbón activo y/o tamiz molecular o a una etapa de fotocloración.

40 Según un modo de realización de la invención, la composición se obtiene mediante una serie de reacciones (figura 1). La figura 1 muestra una serie de reacciones para la producción de HFO-1234yf. La serie de reacciones comienza por una reacción de hidrofluoración del HCC-240db, con fluoruro de hidrógeno, a HCFO-1233xf. El compuesto HCFO-1233xf puede sufrir a su vez una reacción de hidrofluoración a HFO-1234yf. El compuesto HFO-1234yf puede a su vez sufrir una reacción de hidrofluoración a HFC-245cb. Se pueden obtener multitud de productos mediante reacciones paralelas a esta serie de reacciones, por ejemplo mediante reacciones de isomerización, de adición de HCl y de cloración.

Las reacciones descritas anteriormente se realizan preferentemente en presencia de un catalizador de fluoración soportado o no, preferentemente activado en presencia de fluoruro de hidrógeno y/o de aire, que comprende óxidos de cromo y eventualmente un co-catalizador a base, por ejemplo, de níquel, zinc, titanio, magnesio y estaño.

50 La(s) reacción(ones) de hidrofluoración puede(n) llevarse a cabo en fase gaseosa, eventualmente en presencia de una cantidad suficiente de oxígeno.

La producción de HFO-1234yf se puede llevar a cabo en uno o varios reactores en serie. La alimentación de HCC-240db se puede colocar a la entrada de uno de los reactores o a la entrada del primer reactor en serie, o en cada una de las entradas de cada uno de los reactores en serie.

La(s) reacción(ones) de hidrofluoración puede(n) llevarse a cabo en continuo o semicontinuo.

- 5 La producción de HFO-1234yf se puede llevar a cabo preferentemente a una presión absoluta comprendida entre 0,1 y 50 bares, más preferentemente entre 0,3 y 15 bares.

El tiempo de contacto en el reactor está comprendido entre 1 y 100 segundos, preferentemente está comprendido entre 5 y 50 segundos.

- 10 La relación molar entre el fluoruro de hidrógeno y los compuestos orgánicos está comprendida entre 4:1 y 100:1, preferentemente entre 5:1 y 50:1.

Las composiciones descritas según la invención pueden contener HF, HCl y gases inertes (nitrógeno, oxígeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono, etc.).

También se pueden realizar etapas de neutralización/eliminación del HF y del HCl. Las composiciones descritas según la invención también pueden no contener o contener trazas de HF y/o de HCl.

- 15 En presencia de un exceso grande de HF utilizado en la(s) etapa(s) de reacción, la fabricación del HFO-1234yf puede comprender, al menos una etapa de destilación para recuperar una parte del HF que se puede reciclar en la(s) etapa(s) de reacción.

- 20 Las composiciones según la invención son útiles en numerosos campos de aplicaciones, principalmente como fluido de transferencia de calor, propulsores, agentes espumantes, agentes hinchantes, dieléctricos gaseosos, medio de polimerización o monómero, fluidos soporte, agentes para abrasivos, agentes de secado y fluidos para una unidad de producción de energía.

REIVINDICACIONES

- 1.- Composición que comprende HFO-1234yf, HCC-40 y al menos un compuesto elegido entre el HFO-1234ze, HFC-134a, HCFC-115, HFC-152a y HFO-1243zf; comprendiendo dicha composición al menos 99% en peso de HFO-1234yf y como máximo 1% en peso de la totalidad de los compuestos adicionales.
- 5 2.- Composición según la reivindicación 1, caracterizada por que comprende además al menos otro compuesto adicional elegido entre HCFC-240db, HCFO-1233xf, HCFC-243db, HCFO-1233zd, HCFC-114a, HCFC-122, HCFC-123, HCFC-124, HCFC-124a, HFC-125, HCFC-133a, HCFC-142, HCFC-143, HCFC-243ab, HCFC-244eb, HFC-281ea, HCO-1110, HCFO-1111, HCFO-1113, HCFO-1223xd, HFC-245eb, HFC-245fa, HFC-23, HFC-143a, HFC-236fa, HCFC-244bb, HCFC-244db, HFO-1132a, HFO-1223, HFO-1225zc, HFO-1225ye, HCFO-1232xf y HCFO-10 1224xe.

FIGURA 1

