

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 708 131**

51 Int. Cl.:

C07C 17/20 (2006.01)
C07C 21/18 (2006.01)
B01J 23/94 (2006.01)
B01J 23/86 (2006.01)
B01J 38/12 (2006.01)
B01J 37/14 (2006.01)
B01J 37/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.01.2011 PCT/IB2011/000314**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **26.07.2012 WO12098421**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.01.2011 E 11710300 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.12.2018 EP 2665692**

54 Título: **Fluoración catalizada en fase gaseosa**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.04.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PIGAMO, ANNE;
DOUCET, NICOLAS y
WENDLINGER, LAURENT**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 708 131 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 catalizada en fase gaseosa

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a la fluoración catalizada en fase gaseosa de un compuesto clorado a un compuesto fluorado usando fluoruro de hidrógeno (HF), y especialmente la fluoración catalizada en fase gaseosa de 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno (HFCO-1233xf) o de 1,1,1,2,3-pentacloropropano para producir 2,2,2,3-tetrafluoropropano (HFO-1234yf).

10 Se sabe que los productos obtenidos debido a la invención, como HFO-1234yf, tienen utilidad como agente de soplado de espumas, refrigerante, propulsor de aerosoles, medios de transferencia de calor, extintor de incendios, etc. También se sabe que HFO-1234yf tiene cero potencial de agotamiento de ozono (ODP, por sus siglas en inglés) y un potencial de calentamiento global (GWP, por sus siglas en inglés) muy bajo, de mucho menos de 150.

Antecedentes de la invención

15 El Protocolo de Montreal para la protección de la capa de ozono ordenó la eliminación gradual del uso de clorofluorocarbonos (CFC). Materiales más respetuosos con la capa de ozono, como hidrofluorocarbonos (HFC), por ejemplo, HFC-134a, reemplazaron a los clorofluorocarbonos. Los últimos compuestos han demostrado ser gases de efecto invernadero, causando el calentamiento global. Fueron regulados por el Protocolo de Kioto sobre Cambio Climático. Debido a la continua preocupación por el cambio climático global, existe una creciente necesidad de desarrollar tecnologías para reemplazar aquellas con alto potencial de agotamiento de ozono (ODP) y alto potencial de calentamiento global (GWP). Si bien los hidrofluorocarbonos (HFC), siendo compuestos que no agotan la capa de ozono, se han identificado como alternativas a los clorofluorocarbonos (CFC) y los hidroclorofluorocarbonos (HCFC) como disolventes, agentes de limpieza y fluidos de transferencia de calor, aún tienden a tener un GWP significativo. Las hidrofluoroolefinas (HFO) se han identificado como alternativas potenciales con cero ODP y bajo GWP.

Por lo tanto, numerosos documentos enseñan procesos para hacer tales HFO, incluyendo HFO-1234yf.

25 Por ejemplo, el documento WO 2007/079431 describe procesos para la producción de olefinas fluoradas, incluyendo hidrofluoropropenos. Los procesos que se describen ampliamente como una sola reacción o dos o más reacciones implican la fluoración de un 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 es independientemente H, F, Cl, I o Br y cada m es independientemente 1, 2 o 3 y n es 0 o 1. HFO-1234yf se prepara fluorando HFCO-1233xf en 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloropropano (HCFC-244bb), seguido de deshidrocloración. HFCO-1233xf se prepara por fluoración del precursor clorado correspondiente ($CCl_2=CClCH_2Cl$).

30 La Patente EP-A-939071 describe, entre muchas posibilidades, la fluoración en fase gaseosa de un propeno halogenado (de acuerdo con una lista muy larga) en un propeno fluorado (el HFO-1234yf está incluido en la lista).

35 El documento WO 2008/054781 describe una variedad de procesos para producir una variedad de fluoropropenos y halofluoropropenos al hacer reaccionar halopropenos o halopropenos con HF, opcionalmente en presencia de un catalizador. Describe un proceso para hacer HFO-1234yf al hacer reaccionar 2,3-dicloro-1,1,1-trifluoropropano (HCFC-243db) en presencia de HF, en un catalizador, especialmente Cr/Co (98/2). Los productos de reacción comprenden HFO-1234yf y HFCO-1233xf, siendo este último el producto principal; otros productos son 1-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno (HFCO-1233zd), así como 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (HFC-245cb) y 1,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO-1234ze).

40 El documento WO 2008/002500 describe un proceso para hacer una mezcla de HFO-1234yf y HFO-1234ze por conversión catalítica de 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (HFC-245eb) en un catalizador de deshidrofluoración.

45 El documento WO 2008/040969 describe un proceso que comprende la deshidrocloración de HCFC-243db en HFCO-1233 (xf así como zd), seguido de una reacción que implica la formación de 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloropropano (HCFC-244bb) y la formación posterior del HFO-1234yf deseado a través de la deshidrocloración. El ejemplo 1 de dicho documento describe una reacción en fase gaseosa a presión atmosférica de HCFC-243db con HF en un catalizador de Zn/cromita, por lo que se forman HFO-1234yf y HFCO-1233xf, junto con una pequeña cantidad de HFC-245cb.

50 El documento WO 2009/015317 describe la reacción de un compuesto clorado que puede ser 1,1,2,3-tetracloro-1-propeno (HCO-1230xa), 1,1,1,2,3-pentacloropropano (HCC-240db) o 2,3,3,3-tetracloro-1-propeno (HCO-1230xf) con HF, en fase gaseosa, en un catalizador y en presencia de al menos un estabilizador. Este proceso hace posible obtener 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno (HFCO-1233xf).

El documento US 2009/0240090 describe un proceso para hacer 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO-1234yf) a partir de un compuesto de fórmula (I) $CX_2=CClCH_2X$, o fórmula (II) $CX_3CCl=CH_2$ o fórmula (III) $CX_3CHClCH_2X$ con X = F, Cl, Br, I. El proceso comprende tres etapas, a las que puede seguir la purificación. El proceso incluye etapas de reciclaje que permiten mayores conversiones y rendimientos.

El documento WO 2010/123154 se enfoca en un proceso para producir HFO-1234yf a partir de HFCO-1233xf, haciéndolo reaccionar con HF en presencia de oxígeno y un catalizador que comprende óxido de cromo u óxido de cromo fluorado.

5 Sin embargo, todavía existe la necesidad de proporcionar un proceso mejorado para hacer fluoroolefinas tales como HFO-1234yf, que tenga en particular una tasa de conversión mejorada y/o una selectividad mejorada y/o que sea eficaz durante un período de tiempo más largo.

Sumario de la invención

La presente invención proporciona un proceso de fluoración para la producción de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, que comprende:

10 - proporcionar un catalizador de fluoración que es oxifluoruro de cromo u óxidos de cromo que comprenden un cocatalizador seleccionado entre Co, Zn, Mn, Mg, Ni o mezclas de los mismos, y en donde dicho cocatalizador está presente preferiblemente en una cantidad de aproximadamente 1-10% en peso de dicho catalizador de fluoración;

15 - una etapa de activación que comprende poner en contacto el catalizador de fluoración con un flujo de gas que contiene un agente oxidante que es un flujo de gas que contiene oxígeno durante al menos una hora;

y

20 - al menos una etapa de reacción que comprende hacer reaccionar un compuesto clorado seleccionado entre 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno, 1,1,1,2,3-pentacloropropano, 1,1,2,2,3-pentacloropropano, 2,3-dicloro-1,1,1-trifluoropropano, 2,3,3,3 tetracloro-1-propeno y 1,1,2,3 tetracloro-1-propeno con fluoruro de hidrógeno en fase gaseosa en presencia del catalizador de fluoración activado, para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.

De acuerdo con una realización, el proceso comprende una pluralidad de etapas de reacción que se alternan con una pluralidad de etapas de regeneración, en donde las etapas de reacción comprenden hacer reaccionar el compuesto clorado con fluoruro de hidrógeno en fase gaseosa en presencia del catalizador de fluoración, y las etapas de regeneración comprenden poner en contacto el catalizador de fluoración con un flujo de gas que contiene agente oxidante.

De acuerdo con la presente invención, el flujo de gas que contiene agente oxidante de la etapa de activación es un flujo de gas que contiene oxígeno. De acuerdo con una realización, el flujo de gas que contiene agente oxidante de las etapas de regeneración es un flujo de gas que contiene oxígeno.

De acuerdo con una realización, la etapa de activación y/o las etapas de regeneración comprenden poner en contacto el catalizador de fluoración con el flujo de gas que contiene el agente oxidante durante al menos 2 horas, preferiblemente durante al menos 4 horas, más preferiblemente durante al menos 10 horas, e incluso más preferiblemente durante al menos 15 horas.

De acuerdo con una realización, el flujo de gas que contiene el agente oxidante de la etapa de activación y/o las etapas de regeneración contiene fluoruro de hidrógeno además del agente oxidante, y la proporción de agente oxidante en el flujo de gas que contiene el agente oxidante de la etapa de activación y/o las etapas de regeneración es preferiblemente de 2 a 98% en moles, y más preferiblemente de 5 a 50% en moles, con respecto a la cantidad total de agente oxidante y fluoruro de hidrógeno.

De acuerdo con una realización, el flujo de gas que contiene el agente oxidante de la etapa de activación y/o las etapas de regeneración no contiene fluoruro de hidrógeno, y preferiblemente es aire.

De acuerdo con una realización, la etapa de activación y/o las etapas de regeneración comprenden poner en contacto el catalizador de fluoración con un flujo de gas de fluoruro de hidrógeno, ya sea:

- antes de poner en contacto el catalizador de fluoración con el flujo de gas que contiene el agente oxidante;

45 - después de poner en contacto el catalizador de fluoración con el flujo de gas que contiene el agente oxidante.

De acuerdo con una realización, la etapa de activación comprende una etapa preliminar de hacer reaccionar el compuesto clorado con fluoruro de hidrógeno en fase gaseosa en presencia del catalizador de fluoración, antes de poner en contacto el compuesto clorado con el flujo de gas que contiene el agente oxidante.

De acuerdo con una realización, el flujo de gas que contiene agente oxidante se pone en contacto con el catalizador de fluoración durante la etapa de activación y/o las etapas de regeneración a una temperatura de 250 a 500 °C, preferiblemente de 300 a 400 °C, más preferiblemente de 350 a 380 °C.

De acuerdo con una realización, el compuesto clorado es 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno.

De acuerdo con una realización, el catalizador de fluoración es un catalizador con soporte, y se soporta preferiblemente sobre un soporte seleccionado de alúmina fluorada, cromia fluorada, carbón activado fluorado o carbono de grafito.

De acuerdo con una realización, el catalizador de fluoración es un catalizador sin soporte.

5 De acuerdo con una realización, el catalizador de fluoración es un catalizador mixto de cromo/níquel, la relación atómica de níquel a cromo es preferiblemente de 0,5 a 2 y más preferiblemente de aproximadamente 1.

De acuerdo con una realización, la relación molar de fluoruro de hidrógeno a 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno es de 3:1 a 150:1, preferiblemente de 4:1 a 70:1, más preferiblemente de 5:1 a 50:1, e incluso más preferiblemente de 10:1 a 30:1.

10 De acuerdo con una realización, las etapas de reacción se llevan a cabo a una presión de $1 \cdot 10^5$ Pa a $2 \cdot 10^6$ Pa (de 1 a 20 bares), preferiblemente de $5 \cdot 10^5$ Pa a $15 \cdot 10^5$ Pa (de 5 a 15 bares), más preferiblemente de $7 \cdot 10^5$ Pa a $1 \cdot 10^6$ Pa (de 7 a 10 bares).

15 De acuerdo con una realización, las etapas de reacción se llevan a cabo a una temperatura de 200 a 450 °C, preferiblemente de 300 a 430 °C, más preferiblemente de 320 a 420 °C e incluso más preferiblemente de 340 a 380 °C.

De acuerdo con una realización, el tiempo de contacto entre el fluoruro de hidrógeno y el compuesto clorado durante las etapas de reacción es de 6 a 100 s, preferiblemente de 10 a 80 s, más preferiblemente de 15 a 50 s.

20 De acuerdo con una realización, las etapas de reacción se llevan a cabo en presencia de un agente oxidante como el oxígeno, siendo la relación de oxígeno preferiblemente de 0,05 a 15% en moles, más preferiblemente de 0,5 a 10% en moles, y más preferiblemente de 5 a 10% en moles, con respecto a la cantidad total de compuesto clorado y oxígeno.

La presente invención satisface la necesidad expresada en la técnica anterior. En particular, proporciona un proceso mejorado para preparar fluoroolefinas como HFO-1234yf.

25 Por ejemplo, la tasa de conversión de HFCO-1233xf se mejora en relación con la información del documento WO 2010/123154.

Los resultados anteriores son posibles debido al sorprendente hallazgo hecho por los presentes inventores de que los rendimientos de la reacción aumentan cuando el catalizador de fluoración se activa en presencia de un agente oxidante como el oxígeno.

Descripción detallada de realizaciones de la invención

30 La invención se describirá ahora con más detalle, sin limitación, en la siguiente descripción.

Como se usa en este documento, los porcentajes son porcentajes molares a menos que se especifique lo contrario.

Reacción de fluoración

En el presente documento se describe una reacción de fluoración en donde un compuesto clorado se convierte en un compuesto fluorado mediante una reacción con fluoruro de hidrógeno (HF) en presencia de un catalizador.

35 El "*compuesto clorado*" puede ser cualquier molécula que tenga un átomo de cloro, y el "*compuesto fluorado*" puede ser cualquier molécula que tenga un átomo de flúor.

Preferiblemente, el compuesto clorado es un compuesto alcano o alqueno C2 o C3 o C4 o C5, que es lineal o ramificado (preferiblemente lineal), que tiene uno o más sustituyentes seleccionados entre F, Cl, I y Br (preferiblemente de F y Cl), siendo al menos uno de los sustituyentes Cl.

40 Preferiblemente, el compuesto fluorado es un compuesto alcano o alqueno C2 o C3 o C4 o C5 (preferiblemente alqueno), que es lineal o ramificado (preferiblemente lineal), que tiene uno o más sustituyentes seleccionados entre F, Cl, I y Br (preferiblemente de F y Cl), siendo al menos uno de los sustituyentes F.

45 Más preferiblemente, el compuesto clorado es un compuesto alcano o alqueno C3 que tiene uno o más sustituyentes seleccionados entre F, Cl, I y Br (preferiblemente F y Cl), siendo al menos uno de los sustituyentes Cl; y el compuesto fluorado es un compuesto alqueno C3 que tiene uno o más sustituyentes seleccionados entre F, Cl, I y Br (preferiblemente F y Cl), siendo al menos uno de los sustituyentes F.

Alternativamente, el compuesto clorado puede ser un compuesto alcano o alqueno C4 que tiene uno o más sustituyentes seleccionados entre F, Cl, I y Br (preferiblemente F y Cl), siendo al menos uno de los sustituyentes Cl; y

el compuesto fluorado es un compuesto alqueno C4 que tiene uno o más sustituyentes seleccionados entre F, Cl, I y Br (preferiblemente F y Cl), siendo al menos uno de los sustituyentes F.

De acuerdo con una realización, el compuesto fluorado es una hidrofluorolefina (y, por lo tanto, no tiene sustituyente cloro).

5 Preferiblemente, durante la reacción, al menos un sustituyente Cl del compuesto clorado se reemplaza por un sustituyente F.

La conversión del compuesto clorado en el compuesto fluorado comprende la conversión directa (es decir en una sola etapa de reacción o bajo esencialmente un conjunto de condiciones de reacción) y conversión indirecta (es decir a través de dos o más etapas de reacción o utilizando más de un conjunto único de condiciones de reacción).

10 Las reacciones de fluoración de acuerdo con la presente invención son las siguientes:

- 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno (HFCO-1233xf) a 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO-1234yf);

- 1,1,1,2,3-pentacloropropano (HCC-240db) a 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO-1234yf);

- 1,1,2,2,3-pentacloropropano (HCC-240aa) a 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO-1234yf);

- 2,3-dicloro-1,1,1-trifluoropropano (HCFC-243db) a 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO-1234yf);

15 - 1,1,2,3-tetracloro-1-propeno (HCO-1230xa) a 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO-1234yf);

- 2,3,3,3 tetracloro-1-propeno (HCO-1230xf) a 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO-1234yf);

Otras reacciones de fluoración descritas en este documento son las siguientes:

- 1,1,1,2,3-pentacloropropano (HCC-240db) a 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno (HFCO-1233xf);

- 1,1,2,2,3-pentacloropropano (HCC-240aa) a 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno (HFCO-1233xf);

20 - 2,3-dicloro-1,1,1-trifluoropropano (HCFC-243db) a 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno (HFCO-1233xf);

- 1,1,2,3 tetracloro-1-propeno (HCO-1230xa) a 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno (HFCO-1233xf);

- 2,3,3,3 tetracloro-1-propeno (HCO-1230xf) a 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno (HFCO-1233xf).

25 La reacción de fluoración se puede llevar a cabo con una relación molar de HF típicamente de 3:1 a 150:1, en un tiempo de contacto de 6 a 100 s y una presión desde la presión atmosférica hasta $2 \cdot 10^6$ Pa (20 bares). La temperatura del lecho del catalizador puede ser de 200 a 450 °C.

Con el fin de evitar una rápida desactivación del catalizador durante la reacción de fluoración, se puede agregar un agente oxidante (como oxígeno o cloro), por ejemplo a una velocidad de 0,05 a 15% en moles, con respecto a la mezcla de agente oxidante más el compuesto clorado.

Catalizador

30 El catalizador de fluoración usado en la presente invención puede ser con soporte o sin soporte.

Los catalizadores son oxifluoruro de cromo u óxidos de cromo (que opcionalmente pueden someterse a tratamientos de fluoración).

35 Una realización preferida utiliza un catalizador particular, que es un catalizador mixto con soporte, que contiene cromo y níquel. La relación molar Cr:Ni, con respecto al elemento metálico, está generalmente entre 0,5 y 5, por ejemplo entre 0,7 y 2, incluyendo cerca de 1. El catalizador puede contener de 0,5 a 20% de cromo y 0,5 a 20% de níquel en peso, preferiblemente entre 2 y 10% de cada metal.

El metal del catalizador se convierte en derivados de metal durante la activación (o regeneración), incluyendo óxidos, haluros u óxidos de haluros.

40 En lo que respecta a los catalizadores con soporte, el soporte del catalizador puede seleccionarse entre materiales conocidos en la técnica que son compatibles con HF a temperaturas y presiones más altas. Por ejemplo, la alúmina fluorada, el carbón activado prefluorado, el grafito o el grafito fluorado son soportes adecuados para catalizadores.

El soporte está hecho preferentemente de aluminio. Hay varios portadores posibles, tales como alúmina, alúmina activada o derivados de aluminio. Estos derivados incluyen haluros de aluminio y óxidos de haluro de aluminio, por ejemplo, descritos en el documento US 4 902 838, u obtenidos por el proceso de activación.

Se puede hacer referencia al documento WO 2009/118628, y especialmente a la descripción del catalizador de la página 4, línea 30 a la página 7, línea 16.

De acuerdo con otra realización, el proceso utiliza un catalizador basado en Cr de alta superficie específica que preferiblemente sin soporte. Un catalizador preferido es un catalizador de óxido de cromo sin soporte de alta superficie específica.

El catalizador utilizado en la presente invención comprende un cocatalizador seleccionado entre Co, Zn, Mn, Mg, Ni o mezclas de los mismos. Un cocatalizador preferido es níquel. Otro cocatalizador preferido es el magnesio.

El catalizador de cromo sin soporte preferido puede contener niveles bajos de uno o más cocatalizadores seleccionados entre cobalto, níquel, zinc o manganeso, preparados por procesos conocidos en la técnica, tales como impregnación, polvo mixto y similares.

La cantidad de cocatalizador se puede variar entre 1 a 10% en peso, preferiblemente entre 1 a 5% en peso. El cocatalizador se puede agregar al catalizador mediante procesos conocidos en la técnica, tales como la adsorción de una disolución acuosa u orgánica, seguido de la evaporación del disolvente. El catalizador preferido en esta realización es óxido de cromo puro con níquel o zinc 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 con soporte en alúmina fluorada. El documento US 5 731 481 describe un método para la preparación de este catalizador alternativo.

El catalizador, antes de la activación, se somete a una etapa de secado, preferiblemente comprende pasar un gas de secado, preferiblemente nitrógeno. La etapa de secado se puede llevar a cabo a una presión desde la presión atmosférica hasta $2 \cdot 10^6$ Pa (20 bares). La temperatura del catalizador durante la etapa de secado puede variar desde temperatura ambiente hasta 400 °C, preferiblemente desde aproximadamente 100 °C a aproximadamente 200 °C en un tiempo de contacto de aproximadamente 1 a 100 s, preferiblemente de aproximadamente 10 a 40 s, durante aproximadamente 1 a 50 horas, preferiblemente entre 5 a 20 horas.

Después de la etapa de secado, es necesario activar el catalizador para alcanzar el mejor nivel de actividad del catalizador.

Activación del catalizador.

Los presentes inventores han descubierto que la activación de los catalizadores anteriores utilizando un flujo de gas que contiene un agente oxidante hace posible mejorar significativamente la eficacia del proceso de fluoración.

El proceso de activación comprende la activación del catalizador utilizando un agente de activación o dos agentes de activación, en dos etapas o en una sola etapa. Uno de los agentes activadores es un agente oxidante, como el oxígeno o una mezcla de oxígeno/nitrógeno o aire. El otro agente activador (si está presente) puede ser HF.

De acuerdo con una realización, el proceso de activación es un proceso de activación en dos etapas, primero con el agente oxidante como primer agente de activación, y luego con HF como segundo agente de activación. Primero, el catalizador reciente se trata con el agente oxidante. La temperatura durante esta etapa de activación puede variar entre aproximadamente 250 y aproximadamente 500 °C, preferiblemente entre aproximadamente 300 a aproximadamente 400 °C, con un tiempo de contacto de aproximadamente 1 a aproximadamente 200 s, durante aproximadamente 10 a aproximadamente 200 horas. Luego, el catalizador se trata con HF. La temperatura de la etapa de activación con HF como agente activador puede variar de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 450 °C, preferiblemente de aproximadamente 200 a aproximadamente 300 °C, con un tiempo de contacto de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 s, durante aproximadamente 1 a aproximadamente 50 horas.

De acuerdo con otra realización, el proceso de activación es un proceso de activación en dos etapas, primero con HF como primer agente de activación, luego con el agente oxidante como segundo agente de activación. Primero se trata el catalizador reciente con HF. La temperatura de la etapa de activación con HF como agente activador puede variar de aproximadamente 100 a aproximadamente 450 °C, preferiblemente de aproximadamente 200 a aproximadamente 300 °C, con un tiempo de contacto de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 s, durante aproximadamente 1 a aproximadamente 50 horas. Luego, el catalizador se trata con el agente oxidante. La temperatura de esta etapa de activación puede variar de aproximadamente 250 a aproximadamente 500 °C, preferiblemente de aproximadamente 300 a aproximadamente 400 °C, con un tiempo de contacto de aproximadamente 1 a aproximadamente 200 s, durante aproximadamente 10 a aproximadamente 200 horas.

De acuerdo con otra realización, el proceso de activación es un proceso de activación en dos etapas que comprende una activación realizada mediante la ejecución de la reacción de fluoración durante un período de tiempo inicial, seguida de la activación con el agente oxidante. La reacción de fluoración se puede llevar a cabo durante aproximadamente 6 a aproximadamente 100 horas (por ejemplo, durante menos de 50 horas). La relación molar de HF durante la reacción de fluoración puede variar de aproximadamente 2 a aproximadamente 40. La temperatura de la etapa de activación con el agente oxidante puede variar de aproximadamente 250 a aproximadamente 500 °C, preferiblemente de aproximadamente 300 a aproximadamente 400 °C, con un tiempo de contacto de

aproximadamente 1 a aproximadamente 200 s, durante aproximadamente 10 a aproximadamente 100 horas. Ambas etapas pueden repetirse, hasta que la actividad del catalizador alcance su mejor nivel.

5 De acuerdo con otra realización, el proceso de activación es un proceso de activación de una sola etapa con HF más el agente oxidante. La proporción de agente oxidante en la mezcla de HF y agente oxidante puede variar de aproximadamente 2 a aproximadamente 98% en moles. La temperatura de la etapa de activación puede variar de aproximadamente 200 a aproximadamente 450 °C, con un tiempo de contacto de aproximadamente 1 a aproximadamente 200 s, durante aproximadamente 10 a aproximadamente 200 horas.

10 De acuerdo con otra realización, el proceso de activación es un proceso de activación de una sola etapa con el agente oxidante solo (sin HF). La temperatura de esta etapa de activación puede variar de aproximadamente 250 a aproximadamente 500 °C, preferiblemente de aproximadamente 300 a aproximadamente 400 °C, con un tiempo de contacto de aproximadamente 1 a aproximadamente 200 s, durante aproximadamente 10 a aproximadamente 300 horas.

Los procesos de activación anteriores pueden llevarse a cabo a una presión desde la presión atmosférica hasta aproximadamente $2 \cdot 10^6$ Pa (20 bares).

15 Con respecto a las etapas de activación anteriores con HF, HF se puede alimentar al sistema con un gas inerte como el nitrógeno. La proporción de HF puede variar desde aproximadamente 1 a aproximadamente 100% en moles de la mezcla.

20 Con respecto a las etapas de activación anteriores con el agente oxidante, el agente oxidante puede alimentarse al sistema con un gas inerte como el nitrógeno. La proporción de oxígeno o cloro puede variar de aproximadamente 1 a 100% en moles de la mezcla.

25 La activación con el flujo de gas que contiene el agente oxidante se debe realizar preferiblemente durante al menos 1 hora, preferiblemente al menos 2 horas, más preferiblemente al menos 4 horas, incluso más preferiblemente al menos 10 horas, lo más preferiblemente al menos 15 horas, a una temperatura de 250 a 500 °C, preferiblemente de 300 a 400 °C, más preferiblemente de 350 a 380 °C. Una temperatura de aproximadamente 370 °C es apropiada, por ejemplo.

Cuando el proceso de activación comprende dos etapas (como una con un primer agente de activación y la otra con un segundo agente de activación), estas etapas se pueden repetir una, dos o más veces de manera alternada.

Regeneración del catalizador.

30 Los presentes inventores también han encontrado que la eficacia de la reacción de fluoración tiende a disminuir con el tiempo, pero que puede incrementarse nuevamente hasta, e incluso por encima, la eficacia inicial, al someter el catalizador a etapas de regeneración en donde se pone en contacto con un flujo de gas que contiene agente oxidante, de manera similar a la etapa de activación inicial.

35 De acuerdo con una realización, cada etapa de regeneración es una etapa de regeneración de una etapa, que se lleva a cabo con oxígeno o aire o una mezcla de oxígeno/nitrógeno. La temperatura durante la etapa de regeneración puede variar entre aproximadamente 250 y aproximadamente 500 °C, con un tiempo de contacto de aproximadamente 1 a aproximadamente 200 s, durante aproximadamente 10 a aproximadamente 200 horas. La etapa de regeneración se puede llevar a cabo a una presión desde la presión atmosférica hasta aproximadamente $2 \cdot 10^6$ Pa (20 bares).

40 De acuerdo con otra realización, cada etapa de regeneración es una etapa de regeneración de una sola etapa, que se lleva a cabo con oxígeno o aire o una mezcla de oxígeno/nitrógeno y HF. La temperatura durante la etapa de regeneración puede oscilar entre aproximadamente 250 y aproximadamente 500 °C, con un tiempo de contacto de aproximadamente 1 a aproximadamente 200 s, durante aproximadamente 10 a aproximadamente 200 horas. La etapa de regeneración se puede llevar a cabo a una presión desde la presión atmosférica hasta aproximadamente $2 \cdot 10^6$ Pa (20 bares). La proporción de oxígeno puede variar desde aproximadamente 2 a aproximadamente 98% en moles con respecto a la mezcla de oxígeno más HF, y desde aproximadamente 20 a aproximadamente 100% en moles con respecto a la mezcla de oxígeno más nitrógeno.

45 Cuando las etapas de reacción se alternan con las etapas de regeneración, la duración de cada etapa de reacción puede ser de 50 a 2000 horas, preferiblemente de 200 a 1000 horas, y la duración de cada etapa de regeneración puede ser de 10 a 200 horas, preferiblemente de 15 a 60 horas. .

Ejemplos

50 Los siguientes ejemplos ilustran la invención sin limitarla.

El equipo utilizado comprende un reactor tubular de un diámetro interno de 19 mm, hecho de aleación INCONEL® 600 rodeado por un horno tubular. También está equipado con controladores de presión y temperatura. Los reactivos, previamente mezclados por un calentador de agitador estático, se introducen en fase gaseosa en la parte superior del reactor.

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

5 El análisis se lleva a cabo mediante cromatografía en fase gaseosa utilizando una columna CP Sil 8CB, dimensiones 50 mx0,32 mm × 5 µm y una columna empaquetada, 1% SP1000/carbopack B, malla 60/80 de 5 m de longitud. La programación de la temperatura del horno es la primera: 40 °C durante 10 min, luego una pendiente de 10 °C/min hasta 250 °C y la segunda: 40 °C durante 20 min y luego una pendiente de 10 °C/min hasta 180 °C.

10 Teniendo en cuenta que x_i es la cantidad inicial de moles de materia prima y x_f la cantidad final total de moles de materia prima, la conversión (%) es: $(x_i - x_f) / x_i \times 100$. La selectividad de un producto se calcula por la relación entre la cantidad de moles recuperados de este producto y la cantidad total de moles de productos como resultado de la reacción de la materia prima.

Se añade algo de aire para mantener la actividad del catalizador.

15 El tiempo de contacto se define como la relación del volumen de lecho de catalizador con el caudal de volumen total en las condiciones experimentales de temperatura y presión. La relación molar de HF se define como la relación entre la caudal molar de HF y la caudal molar de HFCO-1233xf. La relación molar de oxígeno se define como la relación entre la caudal molar de oxígeno y la caudal molar de HFCO-1233xf.

Ejemplo 1: fluoración de HFCO-1233xf, activación con una reacción de fluoración inicial y luego un tratamiento con aire

La fluoración de HFCO-1233xf se realizó en el reactor descrito anteriormente con 73 cm³ de catalizador de Ni-Cr con soporte en AlF₃.

20 El catalizador utilizado fue un catalizador mixto de níquel/cromo con una relación atómica Ni/Cr de 1, con soporte en fluoruro de alúmina y preparado por impregnación de disoluciones de níquel y anhídrido crómico (CrO₃). Después de la impregnación y el secado, el sólido se trató a una temperatura entre 320 °C y 390 °C en presencia de una mezcla de ácido fluorhídrico y nitrógeno (concentración en volumen del 5 al 10% de este ácido en nitrógeno).

25 El proceso de activación comprendió 1) la fluoración del catalizador realizada mediante la ejecución de la reacción de fluoración durante 46 horas a una temperatura de 340 °C, un tiempo de contacto de 6 y 12 s, una relación molar de HF de 23 y 4% en moles de oxígeno por mol de HFCO 1233xf; y 2) tratamiento en aire a 370 °C y 1,5 L/h durante 64 horas.

30 El reactor se alimentó continuamente con 8,1 g/h de HF anhidro y 2,2 g/h de HFCO-1233xf a presión atmosférica. Por lo tanto, el tiempo de contacto fue de 12,2 s, la relación molar de HF fue de 24 y la temperatura de reacción fue de 350 °C. La cantidad de oxígeno fue del 4% en moles con respecto a la cantidad de HFCO-1233xf. La conversión de HFCO 1233xf fue de 40,8%. Los resultados completos se proporcionan en la Tabla 1 debajo.

Ejemplo 2: fluoración de HFCO-1233xf, catalizador del ejemplo 1 reutilizado después de la regeneración

35 Con el mismo catalizador descrito en el ejemplo 1, se realizó una etapa de regeneración con un tratamiento bajo aire a 1,5 L/h, 370 °C durante 16 h. Luego, el reactor se alimentó continuamente durante 100 h con 4,4 g/h de HF anhidro y 1,2 g/h de HFCO-1233xf a presión atmosférica. Por lo tanto, el tiempo de contacto fue de 22,4 s, la relación molar de HF fue de 24 y la temperatura de reacción fue de 350 °C. La cantidad de oxígeno fue del 9% en moles con respecto a la cantidad de HFCO-1233xf. La conversión fue del 64,4%, pero se observó una desactivación del catalizador a lo largo del tiempo y la conversión finalmente alcanzó el 33,4%. Los resultados completos se proporcionan en la Tabla 1 debajo.

40 Ejemplo 3: fluoración de HFCO-1233xf, activación con una reacción de fluoración inicial y luego un tratamiento con aire

La fluoración de HFCO-1233xf se realizó en el reactor descrito anteriormente con 73 cm³ de catalizador de Ni-Cr con soporte en AlF₃ descrito en el ejemplo 1.

45 El proceso de activación comprendió cinco ciclos de: 1) fluoración del catalizador realizada mediante la ejecución de la reacción de fluoración durante 6 y 30 horas en las condiciones que se detallan a continuación, seguido de 2) un tratamiento del catalizador con aire a 370 °C y 1,5 L/h durante 16 y 64 horas.

50 Para los fines de la reacción de fluoración, el reactor se alimentó continuamente durante 32 h con 3,4 g/h de HF anhidro y 1 g/h de HFCO-1233xf a presión atmosférica. Por lo tanto, el tiempo de contacto fue de 29 s, la relación molar de HF fue de 22 y la temperatura de reacción fue de 350 °C. La cantidad de oxígeno fue de 7 a 8% en moles con respecto a la cantidad de HFCO-1233xf. La conversión fue de 69,7% y disminuyó con el tiempo hasta el 54,7%. Luego, se realizó una etapa de regeneración a 1,5 l/h de aire a 370 °C durante 16 h. Después de esta etapa, se recuperó una tasa de conversión aún más alta que la observada inicialmente (72,4%).

Los resultados completos se proporcionan en la Tabla 1 debajo.

Ejemplo 4 (ejemplo comparativo): fluoración de HFCO-1233xf, solo activación con HF

La fluoración de HFCO-1233xf se realizó en el reactor descrito anteriormente con 73 cm³ de catalizador de Ni-Cr con soporte en AlF₃ descrito en el ejemplo 1.

5 Después de una activación del catalizador con HF a presión atmosférica y 350 °C, sin tratamiento con aire, el reactor se alimentó continuamente con 7,6 g/h de HF anhidro y 2,2 g/h de HFCO-1233xf a presión atmosférica. Por lo tanto, el tiempo de contacto fue de 12,7 s, la relación molar de HF fue de 23 y la temperatura de reacción fue de 350 °C. La cantidad de oxígeno fue del 4% en moles con respecto a la cantidad de HFCO-1233xf. La conversión de HFCO 1233xf fue del 9,1%.

Tabla 1: Resultados

	Ex. 1	Ex. 2		Ex. 3		Ex. 4		
Volumen de catalizador (cm ³)	73	73	73	73	73	Regeneración del catalizador	73	73
Relación molar del HF	24	24	24	22	22		22	23
Tiempo de contacto (s)	12,2	22,4	22,4	29	29		29	12,7
Relación molar O ₂ /HFCO-1233xf	0,04	0,09	0,09	0,08	0,08		0,08	0,04
Tiempo de operación del catalizador con HFCO-1233xf (h)	5,9	5,7	101	7	33		34,5	1
Conversión (GC % en área)	40,8	64,4	33,4	69,7	54,7		72,4	9,1
Selectividad en HFO-1234yf	66,4	63,9	63,8	65,7	64,6		65,1	63,7
Selectividad en HFC-245cb	31,4	31,9	31,9	32,8	32,3		32,6	31,8

10

Ejemplo 5 (ejemplo comparativo): fluoración de HFCO-1233xf sin activación específica

La fluoración de HFO-1233xf se realizó en el reactor descrito anteriormente con 73 cm³ de catalizador de Ni-Cr con soporte en AlF₃ descrito en el ejemplo 1.

15 Después de cargar el catalizador en el reactor, el catalizador se secó con nitrógeno a 220 °C durante 16 horas. Luego, la temperatura del reactor se llevó a 350 °C y el reactor se alimentó continuamente con 4,5 g/h de HF anhidro y 1,2 g/h de HFCO-1233xf y aire a presión atmosférica y 350 °C. El tiempo de contacto fue de 22 s, y el HF MR fue de 24. La cantidad de oxígeno fue de 9% en moles con respecto a la cantidad de HFCO-1233xf. La conversión de HFCO 1233xf alcanzó el 14,8% después de 24 horas de reacción.

Los resultados completos se proporcionan en la Tabla 2 debajo.

20 Ejemplo 6: fluoración de HFCO-1233xf, activación solo con aire

La fluoración de HFCO-1233xf se realizó en el reactor descrito anteriormente, con 73 cm³ de catalizador de Ni-Cr con soporte en AlF₃ descrito en el ejemplo 1.

25 Primero, el catalizador se secó con nitrógeno a 220 °C durante 16 horas. Luego, se detuvo la alimentación de nitrógeno y se introdujo aire en el reactor durante 2 horas. Después de eso, la temperatura del horno se llevó a 370 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 64 horas. Después de esta activación del catalizador, la temperatura del horno y el caudal de aire se ajustaron para el siguiente experimento. El reactor se alimentó continuamente con 5,0 g/h de HF anhidro y 1,1 g/h de HFCO-1233xf a presión atmosférica. El tiempo de contacto fue de 20 s, el HF MR fue de 30 y la temperatura de reacción fue de 350 °C. La cantidad de oxígeno fue del 9% en moles con respecto a la cantidad de HFCO-1233xf. La conversión de HFCO 1233xf alcanzó el 18,5% después de 22 horas de reacción.

30 Los resultados completos se proporcionan en la Tabla 2 debajo.

Ejemplo 7: fluoración de HFCO-1233xf, activación con HF y luego aire

La fluoración de HFCO-1233xf se realizó en el reactor descrito anteriormente, con 73 cm³ de catalizador de Ni-Cr con soporte en AlF₃ descrito en el ejemplo 1.

35 Primero, el catalizador se secó a presión atmosférica con nitrógeno a 220 °C durante 16 horas. Luego, se introdujo HF y se mantuvo durante 2 horas. La temperatura del horno se llevó a 350 °C y se mantuvo con HF durante 3 horas. A continuación, se reemplazó el HF por aire a 1,5 l/h y la temperatura del horno se llevó a 370 °C y se mantuvo durante

ES 2 708 131 T3

5 16 horas. Después de eso, la temperatura del horno y el caudal de aire se ajustaron para el siguiente experimento y se introdujeron HF y HFCO-1233xf en el reactor. El reactor se alimentó continuamente con 4,1 g/h de HF anhidro y 1,0 g/h de HFCO-1233xf a presión atmosférica. El tiempo de contacto fue de 24 s, el HF MR fue de 26 y la temperatura de reacción fue de 350 °C. La cantidad de oxígeno fue del 8% en moles con respecto a la cantidad de HFCO-1233xf. La conversión de HFCO-1233xf alcanzó el 58,6% después de 10 horas de reacción.

Los resultados completos se proporcionan en la Tabla 2 debajo.

Tabla 2: Resultados

	Ex. 5	Ex. 6	Ex. 7
Volumen del catalizador (cm ³)	73	73	73
Relación molar de HF	24	30	26
Tiempo de contacto (s)	22	20	24
Relación molar O ₂ / HFCO-1233xf	0,09	0,09	0,08
Tiempo de operación del catalizador con HFCO-1233xf (h)	24	22	10
Conversión (GC % en área)	14,8	18,5	58,6
Selectividad en HFO-1234yf + HFC-245cb	98,6	97,3	97,3

REIVINDICACIONES

1. Un proceso de fluoración para la producción de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, que comprende:

5 - proporcionar un catalizador de fluoración que sea oxifluoruro de cromo u óxidos de cromo que comprenden un cocatalizador seleccionado entre Co, Zn, Mn, Mg, Ni o mezclas de los mismos, y en donde dicho cocatalizador está presente preferiblemente en una cantidad de aproximadamente 1 a 10% en peso de dicho catalizador de fluoración;

- una etapa de activación que comprende poner en contacto el catalizador de fluoración con un flujo de gas que contiene un agente oxidante que es un flujo de gas que contiene oxígeno durante al menos una hora; y

10 - al menos una etapa de reacción que comprende hacer reaccionar un compuesto clorado seleccionado entre 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno, 1,1,1,2,3-pentacloropropano, 1,1,2,2,3 -pentacloropropano, 2,3-dicloro-1,1,1-trifluoropropano, 2,3,3,3-tetracloro-1-propeno y 1,1,2,3 tetracloro-1-propeno con fluoruro de hidrógeno en fase gaseosa en presencia del catalizador de fluoración activado, para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.

15 2. El proceso de la reivindicación 1, que comprende una pluralidad de etapas de reacción que alternan con una pluralidad de etapas de regeneración, en donde las etapas de reacción comprenden hacer reaccionar el compuesto clorado con fluoruro de hidrógeno en fase gaseosa en presencia del catalizador de fluoración, y las etapas de regeneración comprenden poner en contacto el catalizador de fluoración con un flujo de gas que contiene agente oxidante.

3. El proceso de la reivindicación 1 o 2, en donde el flujo de gas que contiene agente oxidante de las etapas de regeneración es un flujo de gas que contiene oxígeno.

20 4. El proceso de una de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la etapa de activación y/o las etapas de regeneración comprenden poner en contacto el catalizador de fluoración con el flujo de gas que contiene el agente oxidante durante al menos 2 horas, preferiblemente durante al menos 4 horas, más preferiblemente durante al menos 10 horas, e incluso más preferiblemente durante al menos 15 horas.

25 5. El proceso de una de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el flujo de gas que contiene el agente oxidante de la etapa de activación y/o las etapas de regeneración contiene fluoruro de hidrógeno además del agente oxidante, y en donde la proporción de agente oxidante en el flujo de gas que contiene el agente oxidante de la etapa de activación y/o las etapas de regeneración es preferiblemente de 2 a 98% en moles, y más preferiblemente de 5 a 50% en moles, con respecto a la cantidad total de agente oxidante y fluoruro de hidrógeno.

30 6. El proceso de una de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el flujo de gas que contiene el agente oxidante de las etapas de activación o regeneración no contiene fluoruro de hidrógeno, y preferiblemente es aire.

7. El proceso de una de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la etapa de activación y/o las etapas de regeneración comprenden poner en contacto el catalizador de fluoración con un flujo de gas de fluoruro de hidrógeno, ya sea:

- antes de poner en contacto el catalizador de fluoración con el flujo de gas que contiene el agente oxidante;
o

35 - después de poner en contacto el catalizador de fluoración con el flujo de gas que contiene el agente oxidante.

8. El proceso de una de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la etapa de activación comprende una etapa preliminar de reacción del compuesto clorado con fluoruro de hidrógeno en fase gaseosa en presencia del catalizador de fluoración, antes de poner en contacto el compuesto clorado con el flujo de gas que contiene agente oxidante.

40 9. El proceso de una de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el flujo de gas que contiene agente oxidante se pone en contacto con el catalizador de fluoración durante la etapa de activación y/o las etapas de regeneración a una temperatura de 250 a 500 °C, preferiblemente de 300 a 400 °C, más preferiblemente de 350 a 380 °C.

10. El proceso de una de las reivindicaciones 1 a 9, en donde el compuesto clorado es 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno.

45 11. El proceso de una de las reivindicaciones 1 a 10, en donde el catalizador de fluoración es un catalizador con soporte, y se soporta preferiblemente sobre un soporte seleccionado entre alúmina fluorada, cromia fluorada, carbón activado fluorado o carbono de grafito.

12. El proceso de una de las reivindicaciones 1 a 10, en donde el catalizador de fluoración es un catalizador sin soporte.

50 13. El proceso de una de las reivindicaciones 1 a 12, en donde el catalizador de fluoración es un catalizador mixto de cromo/níquel, la relación atómica de níquel a cromo es preferiblemente de 0,5 a 2 y más preferiblemente aproximadamente 1.

14. El proceso de una de las reivindicaciones 1 a 13, en donde la relación molar de fluoruro de hidrógeno a 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno es de 3:1 a 150:1, preferiblemente de 4:1 a 70:1, más preferiblemente de 5:1 a 50:1, e incluso más preferiblemente de 10:1 a 30:1.
- 5 15. El proceso de una de las reivindicaciones 1 a 14, en donde las etapas de reacción se llevan a cabo a una presión de $1 \cdot 10^5$ a $2 \cdot 10^6$ Pa (de 1 a 20 bares), preferiblemente de $5 \cdot 10^5$ a $15 \cdot 10^5$ Pa (de 5 a 15 bares), más preferiblemente de $7 \cdot 10^5$ a $1 \cdot 10^6$ Pa (de 7 a 10 bares).
16. El proceso de una de las reivindicaciones 1 a 15, en donde las etapas de reacción se llevan a cabo a una temperatura de 200 a 450 °C, preferiblemente de 300 a 430 °C, más preferiblemente de 320 a 420 °C y aún más preferiblemente de 340 °C a 380 °C.
- 10 17. El proceso de una de las reivindicaciones 1 a 16, en donde el tiempo de contacto entre el fluoruro de hidrógeno y el compuesto clorado durante las etapas de reacción es de 6 a 100 s, preferiblemente de 10 a 80 s, más preferiblemente de 15 a 50 s.
- 15 18. El proceso de una de las reivindicaciones 1 a 17, en donde las etapas de reacción se llevan a cabo en presencia de un agente oxidante tal como oxígeno, siendo la proporción de oxígeno preferiblemente de 0,05 a 15% en moles, más preferiblemente de 0,5 a 10% en moles. y lo más preferiblemente de 5 a 10% en moles, con respecto a la cantidad total de compuesto clorado y oxígeno.