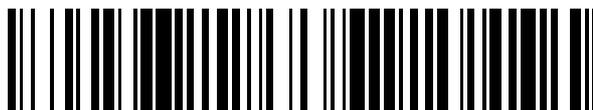


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 770 788**

51 Int. Cl.:

C07C 17/383 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

C07C 21/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.03.2017 PCT/FR2017/050475**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.09.2017 WO17149255**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.03.2017 E 17713724 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2020 EP 3423427**

54 Título: **Composición azeotrópica o casi azeotrópica que comprende trifluoropropino**

30 Prioridad:

04.03.2016 FR 1651833

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

03.07.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 770 788 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 azeotrópica o casi azeotrópica que comprende trifluoropropino

Campo técnico de la invención

5 La presente invención se refiere a una composición azeotrópica que comprende trifluoropropino. La presente invención se refiere también a un procedimiento de purificación de una composición que comprende trifluoropropino y 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.

Antecedentes tecnológicos de la invención

10 Los compuestos fluorados tales como las hidrofluoroolefinas se producen a través de reacciones de fluoración o deshidrofluoración de hidrofluorocarburos, hidroclorocarburos o hidroclorofluorocarburos. Estas reacciones se llevan a cabo generalmente en presencia de ácido fluorhídrico (HF) como agente de fluoración. Por ejemplo, el documento WO2013/088195 describe la preparación de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.

15 A lo largo de estas reacciones, se produce ácido clorhídrico. Este último se puede separar de los otros productos de la reacción por medio de una columna de destilación para recuperar al final el ácido clorhídrico sin impurezas fluoradas. En efecto, el ácido clorhídrico recuperado en forma gaseosa se absorbe a continuación en agua para producir soluciones acuosas de ácido clorhídrico que deben tener un bajo contenido de productos fluorados.

20 Además del ácido clorhídrico, se pueden formar también impurezas orgánicas ligeras a lo largo de las reacciones de fluoración. Especialmente, durante la producción de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf) las impurezas orgánicas ligeras son, por ejemplo, trifluoropropino, trifluorometano, pentafluoroetano, cloropentafluoroetano o 1,1,1-trifluoroetano. Estas impurezas orgánicas ligeras se extraen del producto deseado durante su purificación por medio de una columna de destilación dedicada a este efecto. La eliminación de estas impurezas orgánicas ligeras generalmente va acompañada por una pérdida del producto deseado, cuyo punto de ebullición a menudo es cercano al de las impurezas orgánicas ligeras. Por lo tanto, esto puede reducir el rendimiento global del procedimiento. Típicamente, la pérdida del producto deseado debido a la destilación intermedia de las impurezas orgánicas ligeras es del orden del 5 %.

25 Por lo tanto, siempre existe la necesidad de llevar a cabo un procedimiento de fluoración que permita minimizar las pérdidas del producto deseado a lo largo de su proceso de purificación.

Resumen de la invención

Según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona una composición azeotrópica o casi azeotrópica que comprende ácido clorhídrico y trifluoropropino.

30 Según un modo de realización particular, dicha composición azeotrópica o casi azeotrópica comprende de 85 % en peso a 99,999 % en peso de ácido clorhídrico y de 0,001 % en peso a 15 % en peso de trifluoropropino sobre la base del peso total de la composición; ventajosamente, dicha composición tiene un punto de ebullición de -60 °C a 0 °C; preferiblemente a una presión comprendida entre 3 y 26 bares absolutos.

35 Según un modo de realización preferido, dicha composición comprende también pentafluoroetano, cloropentafluoroetano o hexafluoroetano.

El solicitante ha establecido que la utilización de las composiciones azeotrópicas o casi azeotrópicas anteriores facilita la purificación de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, en particular favorece la separación entre el 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y el trifluoropropino que tienen puntos de ebullición relativamente próximos.

40 Según un segundo aspecto, la invención proporciona un procedimiento de separación de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y trifluoropropino a partir de una composición A que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y trifluoropropino, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

- i) puesta en contacto de dicha composición A con un compuesto inorgánico para formar una composición B,
 - ii) destilación de la composición B para formar un primer flujo B1 que comprende el trifluoropropino y el compuesto inorgánico; y un segundo flujo B2 que comprende el 2,3,3,3-tetrafluoropropeno; siendo dicho
- 45 compuesto inorgánico el ácido clorhídrico.

Según un modo de realización preferido, el trifluoropropino y el compuesto inorgánico forman una composición azeotrópica o casi azeotrópica.

50 Según un modo de realización preferido, la cantidad de trifluoropropino en dicho segundo flujo B2 es inferior a la cantidad inicial de trifluoropropino en la composición B; ventajosamente, la cantidad de trifluoropropino en el segundo flujo B2 puede ser inferior al 10 % de la cantidad inicial de trifluoropropino contenida en la composición B; preferiblemente dicho segundo flujo B2 comprende menos de 1000 ppm de trifluoropropino, de manera más preferible

dicho segundo flujo B2 comprende menos de 500 ppm de trifluoropropino, en particular dicho segundo flujo B2 comprende menos de 100 ppm, más particularmente dicho segundo flujo B2 comprende menos de 50 ppm; de manera privilegiada dicho segundo flujo B2 está exento de trifluoropropino.

5 Según un tercer aspecto, la invención proporciona un procedimiento de producción de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno que comprende las etapas de:

A) fluoración en presencia de un catalizador de un compuesto de la fórmula (I) $CX(Y)_2-CX(Y)_m-CH_mXY$ en la que X e Y representan independientemente un átomo de hidrógeno, de flúor o de cloro y $m = 0$ o 1 ; y/o fluoración catalítica en presencia de un catalizador de un compuesto de la fórmula $(CX_nY_{3-n})CH_pX_{1-p}CH_mX_{2-m}$ (II) en la que X es independientemente uno de otro Cl, F, I o Br; Y es independientemente uno de otro H, Cl, F, I o Br; n es 1, 2 o 3; y m es 0, 1 o 2; y p es 0 o 1;

B) recuperación de un flujo C que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, ácido clorhídrico y trifluoropropino;

C) destilación del flujo C recuperado en la etapa B) para formar un primer flujo D que comprende ácido clorhídrico y trifluoropropino; y un segundo flujo E que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.

15 Según un modo de realización preferido, el primer flujo D que comprende ácido clorhídrico y trifluoropropino se recupera en la cabeza de la columna de destilación.

Según un modo de realización preferido, la cantidad de trifluoropropino en dicho segundo flujo E es inferior a la cantidad inicial de trifluoropropino en el flujo C; ventajosamente, la cantidad de trifluoropropino en el segundo flujo E puede ser inferior al 10 % de la cantidad inicial de trifluoropropino contenida en el flujo C; preferiblemente dicho segundo flujo E comprende menos de 1000 ppm de trifluoropropino, de manera más preferible dicho segundo flujo E comprende menos de 500 ppm de trifluoropropino, en particular dicho segundo flujo E comprende menos de 100 ppm, más particularmente dicho segundo flujo E comprende menos de 50 ppm; de manera privilegiada dicho segundo flujo E está exento de trifluoropropino.

25 Según un modo de realización preferido, el primer flujo D comprende una composición azeotrópica o casi azeotrópica que comprende de 85 % en peso a 99,999 % en peso de ácido clorhídrico y de 0,001 % en peso a 15 % en peso de trifluoropropino sobre la base del peso total de la composición; ventajosamente, dicha composición tiene un punto de ebullición de -60 °C a 0 °C, preferiblemente a una presión comprendida entre 3 y 26 bares absolutos.

Según un modo de realización preferido, el flujo C recuperado en la etapa B) y el primer flujo D comprenden también pentafluoroetano (F125), cloropentafluoroetano (F115) o hexafluoroetano (F116).

30 Preferiblemente, el flujo C recuperado en la etapa B) y el primer flujo D comprenden también difluorometano (32), 1,1,1-trifluoroetano (143a) y/o ácido fluorhídrico.

Según un modo de realización preferido, el flujo C y el segundo flujo E comprenden también 1,1,1,2,2-pentafluoropropano, 1,3,3,3-tetrafluoropropeno y las impurezas que tienen un punto de ebullición inferior al punto de ebullición de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno; siendo destilado dicho segundo flujo E para formar un flujo G que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, 1,1,1,2,2-pentafluoropropano y 1,3,3,3-tetrafluoropropeno; y un flujo H que comprende las impurezas que tienen un punto de ebullición inferior al punto de ebullición del 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.

La utilización de una composición azeotrópica o casi azeotrópica de trifluoropropino y de ácido clorhídrico permite purificar fácilmente el 2,3,3,3-tetrafluoropropeno del trifluoropropino y del ácido clorhídrico producido a lo largo de la reacción de fluoración. Las pérdidas de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno se minimizan así eliminando con ácido clorhídrico al menos el trifluoropropino que tiene un punto de ebullición relativamente próximo al del 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.

40 Descripción detallada de la invención

La invención se describe ahora con más detalle y de forma no limitativa en la descripción que sigue.

Según un primer aspecto, la invención proporciona una composición azeotrópica o casi azeotrópica que comprende ácido clorhídrico y trifluoropropino.

45 El término "composición azeotrópica" designa una mezcla líquida de dos o más compuestos que se comportan como una sustancia única, y que hierve a una temperatura constante manteniendo una composición en fase líquida idéntica a la de la fase gaseosa. El término "composición casi azeotrópica" designa una mezcla líquida de dos o más compuestos que tiene un punto de ebullición constante o que tiene tendencia a no fraccionarse cuando es sometida a ebullición o evaporación.

50 Según un modo de realización preferido, la composición comprende de 85 % en peso a 99,999 % en peso de ácido clorhídrico y de 0,001 % en peso a 15 % en peso de trifluoropropino sobre la base del peso total de la composición. Ventajosamente, la composición comprende de 87 % en peso a 99,999 % en peso de ácido clorhídrico y de 0,001 % en peso a 13 % en peso de trifluoropropino sobre la base del peso total de la composición. Preferiblemente, la

composición comprende de 88 % en peso a 99,999 % en peso de ácido clorhídrico y de 0,001 % en peso a 12 % en peso de trifluoropropino sobre la base del peso total de la composición. En particular, la composición comprende de 90 % en peso a 99,999 % en peso de ácido clorhídrico y de 0,001 % en peso a 10 % en peso de trifluoropropino sobre la base del peso total de la composición.

- 5 Según un modo de realización preferido, dicha composición tiene un punto de ebullición de -60 °C a 0 °C, ventajosamente dicha composición tiene un punto de ebullición de -55 °C a 0 °C, preferiblemente dicha composición tiene un punto de ebullición de -50 °C a -5 °C.

- 10 Según un modo de realización preferido, dicha composición tiene un punto de ebullición de -60 °C a 0 °C, ventajosamente dicha composición tiene un punto de ebullición de -55 °C a 0 °C, preferiblemente dicha composición tiene un punto de ebullición de -50 °C a -5 °C a una presión de 3 a 26 bares absolutos.

Ventajosamente, dicha composición tiene un punto de ebullición de -60 °C a 0 °C, ventajosamente dicha composición tiene un punto de ebullición de -55 °C a 0 °C, preferiblemente dicha composición tiene un punto de ebullición de -50 °C a -5 °C a una presión de 4 a 26 bares absolutos.

- 15 Preferiblemente, dicha composición tiene un punto de ebullición de -60 °C a 0 °C, ventajosamente dicha composición tiene un punto de ebullición de -55 °C a 0 °C, preferiblemente dicha composición tiene un punto de ebullición de -50 °C a -5 °C a una presión de 5 a 23 bares absolutos.

- 20 Según un modo de realización preferido, dicha composición comprende también pentafluoroetano (F125) y/o cloropentafluoroetano (F115) y/o hexafluoroetano (F116). Ventajosamente, la proporción total de pentafluoroetano (F125), cloropentafluoroetano (F115) o hexafluoroetano (F116) en dicha composición es inferior al 2 % en peso sobre la base del peso total de dicha composición. La proporción total se refiere a la suma de las proporciones individuales de pentafluoroetano (F125), de cloropentafluoroetano (F115) y de hexafluoroetano (F116). Preferiblemente, la proporción total de pentafluoroetano (F125), cloropentafluoroetano (F115) o hexafluoroetano (F116) en dicha composición es inferior al 1 % en peso sobre la base del peso total de dicha composición, en particular inferior a 0,5 % en peso, más particularmente inferior a 0,1 % en peso sobre la base del peso total de dicha composición.

- 25 Según un segundo aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento de separación del 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y del trifluoropropino a partir de una composición A que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y trifluoropropino, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

- 30 i) puesta en contacto de dicha composición A con un compuesto inorgánico para formar una composición B,
ii) purificación, preferiblemente destilación, de la composición B para formar un primer flujo B1 que comprende trifluoropropino y el compuesto inorgánico; y un segundo flujo B2 que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.

- 35 El compuesto inorgánico puede estar en forma líquida o en forma gaseosa. Preferiblemente, el primer flujo B1 que comprende trifluoropropino y el compuesto inorgánico forma una composición azeotrópica o casi azeotrópica. El primer flujo B1 puede comprender de 85 % en peso a 99,999 % en peso del compuesto inorgánico y de 0,001 % en peso a 15 % en peso de trifluoropropino sobre la base del peso total del primer flujo B1; ventajosamente de 87 % en peso a 99,999 % en peso de compuesto inorgánico y de 0,001 % en peso a 13 % en peso de trifluoropropino; preferiblemente de 88 % en peso a 99,999 % en peso de compuesto inorgánico y de 0,001 % en peso a 12 % en peso de trifluoropropino; en particular de 90 % en peso a 99,999 % en peso de compuesto inorgánico y de 0,001 % en peso a 10 % en peso de trifluoropropino.

- 40 Según un modo de realización preferido, dicho compuesto inorgánico es el ácido clorhídrico. Por lo tanto, el primer flujo B1 puede comprender una composición azeotrópica o casi azeotrópica que comprende trifluoropropino y ácido clorhídrico. La formación privilegiada de la composición azeotrópica o casi azeotrópica que comprende trifluoropropino y ácido clorhídrico facilita la separación entre el trifluoropropino y el 2,3,3,3-tetrafluoropropeno contenido en la composición A. De este modo, el primer flujo B1 puede comprender por lo tanto, en forma azeotrópica o casi azeotrópica, de 85 % en peso a 99,999 % en peso de ácido clorhídrico y de 0,001 % en peso a 15 % en peso de trifluoropropino sobre la base del peso total del primer flujo B1; ventajosamente de 87 % en peso a 99,999 % en peso de ácido clorhídrico y de 0,001 % en peso a 13 % en peso de trifluoropropino; preferiblemente de 88 % en peso a 99,999 % en peso de ácido clorhídrico y de 0,001 % en peso a 12 % en peso de trifluoropropino; en particular, de 90 % en peso a 99,999 % en peso de ácido clorhídrico y de 0,001 % en peso a 10 % en peso de trifluoropropino.

- 50 El primer flujo B1 puede tener un punto de ebullición de -60 °C a 0 °C, ventajosamente de -55 °C a 0 °C, preferiblemente de -50 °C a -5 °C a una presión de 3 a 26 bares absolutos. Ventajosamente, el primer flujo B1 puede tener un punto de ebullición de -60 °C a 0 °C, ventajosamente de -55 °C a 0 °C, preferiblemente de -50 °C a -5 °C a una presión de 4 a 26 bares absolutos. Preferiblemente, el primer flujo B1 puede tener un punto de ebullición de -60 °C a 0 °C, ventajosamente dicha composición tiene un punto de ebullición de -55 °C a 0 °C, preferiblemente dicha composición tiene un punto ebullición de -50 °C a -5 °C a una presión de 5 a 23 bares absolutos.

El segundo flujo B2 que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno puede contener una pequeña cantidad de trifluoropropino. La cantidad de trifluoropropino en el segundo flujo B2 es inferior a la cantidad inicial de trifluoropropino, expresada en moles, en la composición B. La cantidad de trifluoropropino en el segundo flujo B2 puede ser inferior al 50 % de la cantidad inicial de trifluoropropino contenida en composición B. Ventajosamente, la cantidad de trifluoropropino en el segundo flujo B2 puede ser inferior al 25 % de la cantidad inicial de trifluoropropino contenida en la composición B. Preferiblemente, la cantidad de trifluoropropino en el segundo flujo B2 puede ser inferior al 10 % de la cantidad inicial de trifluoropropino contenida en la composición B. En particular, la cantidad de trifluoropropino en el segundo flujo B2 puede ser inferior al 5 % de la cantidad inicial de trifluoropropino contenida en la composición B. Más particularmente, la cantidad de trifluoropropino en el segundo flujo B2 puede ser inferior al 1 % de la cantidad inicial de trifluoropropino contenida en la composición B.

Según un modo de realización preferido, dicho segundo flujo B2 comprende menos de 1000 ppm de trifluoropropino; ventajosamente, dicho segundo flujo B2 comprende menos de 500 ppm de trifluoropropino; preferiblemente dicho segundo flujo B2 comprende menos de 100 ppm de trifluoropropino; de manera más preferible, dicho segundo flujo B2 comprende menos de 50 ppm; en particular, dicho segundo flujo B2 está exento de trifluoropropino. El término "exento", como se usa en la presente memoria, se refiere a una cantidad de trifluoropropino en dicho segundo flujo B2 inferior a 20 ppm, ventajosamente inferior a 10 ppm, preferiblemente inferior a 1 ppm.

Según un tercer aspecto, la invención proporciona un procedimiento de producción de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno. Dicho procedimiento comprende las etapas de:

- A) fluoración en presencia de un catalizador de un compuesto de la fórmula (I) $CX(Y)_2-CX(Y)_m-CH_mXY$ en la que X e Y representan independientemente un átomo de hidrógeno, de flúor o de cloro y $m = 0$ o 1 ; y/o fluoración en presencia de un catalizador de un compuesto de la fórmula $(CX_nY_{3-n})CH_pX_{1-p}CH_mX_{2-m}$ (II) en la que X es independientemente uno de otro Cl, F, I o Br; Y es independientemente uno de otro H, Cl, F, I o Br; n es $1, 2$ o 3 ; y m es $0, 1$ o 2 ; y p es 0 o 1 ;
- B) recuperación de un flujo C que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, ácido clorhídrico y trifluoropropino;
- C) purificación, preferiblemente destilación, del flujo C recuperado en la etapa B) para formar un primer flujo D que comprende ácido clorhídrico y trifluoropropino; y un segundo flujo E que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.

Según un modo de realización preferido, la etapa A) del presente procedimiento se puede llevar a cabo en presencia de un catalizador a partir de un compuesto de la fórmula (I) o (II) seleccionado entre el grupo que consiste en 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno (HFCO-1233xf), 1,1,1,2,3-pentacloropropano (HCC-240db), 1,1,2,2,3-pentacloropropano (HCC-240aa), 2,3-dicloro-1,1,1-trifluoropropano (HCFC-243db), 1,1,2,3-tetracloro-1-propeno (HCO-1230xa), 2,3,3,3-tetracloro-1-propeno (HCO-1230xf), 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb), 1,1,1,3,3-pentacloropropano (HCC-240fa), 1,1,3,3-tetracloropropano (HCO-1230za), 1,3,3,3-tetracloropropano (HCO-1230zd), 1-cloro-3,3,3-trifluoropropano (HCFO-1233zd), 1,1,1,3-tetracloropropano (HCC-250fb), 1,1,3-tricloropropano (HCO-1240za), 3,3,3-tricloropropano (HCO-1240zf). Preferiblemente, la etapa A) del presente procedimiento se puede llevar a cabo en presencia de un catalizador a partir de un compuesto de la fórmula (I) o (II) seleccionado entre el grupo que consiste en 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno (HFCO-1233xf), 1,1,1,2,3-pentacloropropano (HCC-240db), 1,1,2,2,3-pentacloropropano (HCC-240aa), 2,3-dicloro-1,1,1-trifluoropropano (HCFC-243db), 1,1,2,3-tetracloro-1-propeno (HCO-1230xa), 2,3,3,3-tetracloro-1-propeno (HCO-1230xf), 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb).

Preferiblemente, la fluoración catalítica se realiza en fase gaseosa.

El catalizador utilizado en el presente procedimiento de producción de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno puede ser, por ejemplo, a base de un metal que comprende un óxido de metal de transición o un derivado o un halogenuro o un oxihalogenuro de dicho metal. Se pueden citar, por ejemplo, $FeCl_3$, oxifluoruro de cromo, óxidos de cromo (eventualmente sometidos a tratamientos de fluoración), fluoruros de cromo y sus mezclas. Otros catalizadores posibles son los catalizadores soportados sobre carbón, los catalizadores a base de antimonio, los catalizadores a base de aluminio (por ejemplo, AlF_3 y Al_2O_3 , el oxifluoruro de aluminio y el fluoruro de aluminio).

En general, se puede utilizar un oxifluoruro de cromo, un fluoruro o un oxifluoruro de aluminio, o un catalizador con soporte o sin soporte que contenga un metal tal como Cr, Ni, Fe, Zn, Ti, V, Zr, Mo, Ge, Sn, Pb, Mg, Sb.

Se puede hacer referencia a este respecto al documento WO 2007/079431 (en las páginas 7, 1.1-5 y 28-32), al documento EP 939071 (párrafo [0022]), al documento WO 2008/054781 (en la página 9 1.22-página 10 1.34), y al documento WO 2008/040969 (reivindicación 1), a los cuales se hace referencia expresa.

El catalizador de manera más particularmente preferida es a base de cromo y se trata más particularmente de un catalizador mixto que comprende cromo.

Según un modo de realización, se utiliza un catalizador mixto que comprende cromo y níquel. La relación molar Cr/Ni (basada en el elemento metálico) es generalmente de 0,5 a 5, por ejemplo de 0,7 a 2, por ejemplo de aproximadamente 1. El catalizador puede contener de 0,5 a 20 % en peso de níquel.

5 El metal puede estar presente en forma metálica o en forma de un derivado, por ejemplo, un óxido, halogenuro u oxihalogenuro. Estos derivados se obtienen preferiblemente por activación del metal catalítico.

El soporte está constituido preferiblemente de aluminio, por ejemplo, de alúmina, de alúmina activada o de derivados de aluminio, tales como los halogenuros de aluminio y oxihalogenuros de aluminio, por ejemplo, descritos en documento US 4.902.838, u obtenidos por el procedimiento de activación descrito anteriormente.

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

Se puede consultar el documento WO 2009/118628 (en particular página 4, l.30-página 7 l.16), al que se hace referencia expresa en la presente memoria.

Otro modo de realización preferido se basa en un catalizador mixto que contiene cromo y al menos un elemento elegido entre Mg y Zn. La relación atómica de Mg o Zn/Cr es preferiblemente de 0,01 a 5.

15 Antes de su utilización, el catalizador se somete preferiblemente a una activación con aire, oxígeno o cloro y/o con HF. Por ejemplo, el catalizador se somete preferiblemente a una activación con aire o con oxígeno y con HF a una temperatura de 100 a 500 °C, preferiblemente de 250 a 500 °C y más particularmente de 300 a 400 °C. La duración de la activación es preferiblemente de 1 a 200 h y más particularmente de 1 a 50 h. Esta activación puede ir seguida de una etapa de activación de fluoración final en presencia de un agente oxidante, de HF y de compuestos orgánicos.
20 La relación molar de HF/compuestos orgánicos es preferiblemente de 2 a 40 y la relación molar de agente oxidante/compuestos orgánicos es preferiblemente de 0,04 a 25. La temperatura de la activación final es preferiblemente de 300 a 400 °C y su duración preferiblemente de 6 a 100 h.

La reacción de fluoración en fase gaseosa se puede llevar a cabo:

- 25 - con una relación molar de HF/compuesto de la fórmula (I) y/o (II) de 3:1 a 150:1, preferiblemente de 4:1 a 125:1 y de manera más particularmente preferible de 5:1 a 100:1;
- con un tiempo de contacto de 3 a 100 s, preferiblemente de 4 a 75 s y más particularmente de 5 a 50 s (volumen de catalizador dividido por el flujo entrante total, ajustado a la temperatura y a la presión de funcionamiento);
- 30 - a una presión que varía de la presión atmosférica a 20 bares, preferiblemente de 2 a 18 bares y más particularmente de 3 a 15 bares;
- a una temperatura (temperatura del lecho del catalizador) de 200 a 450 °C, preferiblemente de 250 a 400 °C, y más particularmente de 280 a 380 °C.

La duración de la etapa de reacción es típicamente de 10 a 8000 horas, preferiblemente de 50 a 5000 horas y de manera más particularmente preferible de 70 a 1000 horas.

35 Se puede añadir eventualmente un agente oxidante, preferiblemente oxígeno, durante la reacción de fluoración. La relación molar de oxígeno/compuestos orgánicos puede ser de 0,005 a 2, preferiblemente de 0,01 a 1,5. El oxígeno se puede introducir puro o en forma de aire o de una mezcla de oxígeno/nitrógeno. También se puede reemplazar el oxígeno por el cloro.

40 Preferiblemente, el primer flujo D que comprende el ácido clorhídrico y el trifluoropropino se recupera en la cabeza de la columna de destilación. Preferiblemente, el primer flujo D es una composición azeotrópica o casi azeotrópica de ácido clorhídrico y trifluoropropino.

45 La formación de una composición azeotrópica o casi azeotrópica de ácido clorhídrico y de trifluoropropino permite mejorar la separación entre el trifluoropropino y el 2,3,3,3-tetrafluoropropeno. Por lo tanto, el flujo E que comprende el 2,3,3,3-tetrafluoropropeno estará exento de trifluoropropino o lo contendrá en cantidades suficientemente pequeñas para facilitar su posterior purificación.

50 Según un modo de realización preferido, el primer flujo D puede comprender, en forma azeotrópica o casi azeotrópica, de 85 % en peso a 99,999 % en peso de ácido clorhídrico y de 0,001 % en peso a 15 % en peso de trifluoropropino sobre la base del peso total del primer flujo D; ventajosamente de 87 % en peso a 99,999 % en peso de ácido clorhídrico y de 0,001 % en peso a 13 % en peso de trifluoropropino; preferiblemente de 88 % en peso a 99,999 % en peso de ácido clorhídrico y de 0,001 % en peso a 12 % en peso de trifluoropropino; en particular de 90 % en peso a 99,999 % en peso de ácido clorhídrico y de 0,001 % en peso a 10 % en peso de trifluoropropino.

El primer flujo D puede tener un punto de ebullición de -60 °C a 0 °C, ventajosamente de -55 °C a 0 °C, preferiblemente de -50 °C a -5 °C a una presión de 3 a 26 bares absolutos. Ventajosamente, el primer flujo D puede tener un punto de ebullición de -60 °C a 0 °C, ventajosamente de -55 °C a 0 °C, preferiblemente de -50 °C a -5 °C a una presión de 4 a 26 bares absolutos. Preferiblemente, el primer flujo D puede tener un punto de ebullición de -60 °C a 0 °C, ventajosamente de -55 °C a 0 °C, preferiblemente de -50 °C a -5 °C a una presión de 5 a 23 bares absolutos.

Preferiblemente, la etapa C) del presente procedimiento se lleva a cabo en condiciones operativas capaces de permitir la formación del primer flujo D que comprende ácido clorhídrico y uno o varios compuestos que forman azeótropos o casi azeótropos con el ácido clorhídrico. Además del azeótropo o casi azeótropo de HCl/trifluoropropino, la etapa C) se puede efectuar de manera que se recupere en dicho primer flujo D, el azeótropo o casi azeótropo HCl/pentafluoroetano (F125), HCl/cloropentafluoroetano (F115) y/o HCl/hexafluoroetano (F116). Así, además del trifluoropropino, se pueden recuperar con el ácido clorhídrico otras impurezas orgánicas ligeras. Por lo tanto, la destilación dedicada a la eliminación de las impurezas orgánicas ligeras puede ser eliminada o al menos facilitada de manera que se minimizan las pérdidas de 2,3,3,3-tetrafluoropropano.

Así, según un modo de realización particular, el flujo C recuperado en la etapa B) y dicho primer flujo D comprenden también pentafluoroetano (F125) y/o cloropentafluoroetano (F115) y/o hexafluoroetano (F116). Ventajosamente, la proporción total del pentafluoroetano (F125), del cloropentafluoroetano (F115) o del hexafluoroetano (F116) en dicho primer flujo D es inferior al 2 % en peso sobre la base del peso total de dicha composición. Preferiblemente, la proporción total del pentafluoroetano (F125), del cloropentafluoroetano (F115) o del hexafluoroetano (F116) en dicho primer flujo D es inferior al 1 % en peso sobre la base del peso total de dicho primer flujo D, en particular inferior a 0,5 % en peso, más particularmente inferior a 0,1 % en peso.

Según un modo de realización particular, el flujo C recuperado en la etapa B) y el primer flujo D comprenden también difluorometano (F32) y/o 1,1,1-trifluoroetano (F143a) y/o ácido fluorhídrico. Ventajosamente, la proporción total de difluorometano y/o 1,1,1-trifluoroetano y/o ácido fluorhídrico es inferior al 0,5 % en peso sobre la base del peso total del primer flujo D.

Según un modo de realización particular, el primer flujo D puede ser purificado para formar una composición que comprende ácido clorhídrico en la que el contenido de trifluoropropino es inferior a 20 ppm, ventajosamente inferior a 10 ppm, preferiblemente inferior a 1 ppm. La purificación de dicho primer flujo D se puede efectuar mediante la realización de una etapa de hidrólisis catalítica; de lavado con una solución ácida; y/o una o más etapas de adsorción de impurezas por un adsorbente.

Preferiblemente, la etapa de hidrólisis catalítica se puede realizar poniendo en contacto dicho primer flujo D con un lecho catalítico, que preferiblemente es un lecho de carbón activo, en presencia de agua. La temperatura de la etapa de hidrólisis catalítica es preferiblemente de 100 a 200 °C, en particular de 120 a 170 °C, y más particularmente de 130 a 150 °C. La presión es preferiblemente de 0,5 a 3 bares relativos, especialmente de 1 a 2 bares relativos. El tiempo de contacto es preferiblemente de 1 s a 1 min, en particular de 2 s a 30 s, más particularmente de 4 s a 15 s, y muy particularmente de 5 s a 10 s. La cantidad de agua en dicho primer flujo D sometido a hidrólisis catalítica se ajusta de modo que la relación molar de agua con respecto a la suma de los compuestos distintos del ácido clorhídrico en dicho primer flujo D sea superior a 1, preferiblemente superior o igual a 2, o a 3, o a 4, o a 5, o a 6 o a 6,5. Puede estar previsto un aporte de agua si fuera necesario. La etapa de hidrólisis catalítica se puede realizar para hidrolizar compuestos tales como COF₂, COFCl, CF₃COF si estos están presentes en el flujo C y en el primer flujo D. Después de esta etapa de hidrólisis catalítica, se recupera un flujo F1. Este flujo F1 comprende, además de ácido clorhídrico, trifluoropropino y eventualmente pentafluoroetano (F125), cloropentafluoroetano (F115), hexafluoroetano (F116), difluorometano (F32), 1,1,1-trifluoroetano (F143a) y/o ácido fluorhídrico y opcionalmente el ácido trifluoroacético resultante de la hidrólisis de CF₃COF. La etapa de lavado con una solución ácida se puede realizar en una columna de platos, tal como una columna de platos perforados, o de campanas, o de válvulas o de tipo Dualflow®. También puede ser una columna con relleno. El lavado del flujo gaseoso F1 se lleva a cabo preferiblemente contracorriente: el flujo gaseoso F1 es alimentado en el pie, y una solución ácida es alimentada en la cabeza de la columna. Como solución ácida, se puede utilizar especialmente una solución de HCl, a una concentración másica que puede ir, por ejemplo, de 5 a 60 %, especialmente de 10 a 50 %, más preferiblemente de 20 a 45 % y en particular de 30 a 35 %. El lavado con la solución ácida se realiza preferiblemente a una temperatura de 5 a 50 °C, y más particularmente de 7 a 40 °C; y/o a una presión de 0,1 a 4 bares relativos, preferiblemente de 0,3 a 2 bares relativos, más preferiblemente de 0,5 a 1,5 bares relativos. También se puede realizar una adición de ácido bórico en la etapa de lavado con la solución ácida con el fin de complejar los iones fluoruro. Por ejemplo, la adición de 2000 a 8000 ppm de H₃BO₃ permite mejorar la eliminación de ciertos compuestos fluorados. El flujo gaseoso lavado F2 procedente de la etapa de lavado se puede someter a una etapa de adsorción sobre un lecho de carbón activo para formar un flujo F3. Las impurezas adsorbidas por el lecho de carbón activo son, en primer lugar, trifluoropropino y eventualmente pentafluoroetano (F125), cloropentafluoroetano (F115), hexafluoroetano (F116), difluorometano (F32) o 1,1,1-trifluoroetano (F143a). La etapa de adsorción sobre un lecho de carbón activo se puede llevar a cabo en los intervalos de presión y temperatura que ya se han indicado anteriormente en relación con la etapa de lavado con una solución ácida. El flujo gaseoso purificado F3 se somete a una etapa de absorción adiabática o isotérmica que permite absorber el ácido clorhídrico del flujo gaseoso F3 en una solución acuosa para formar una solución acuosa de ácido clorhídrico F4. Esta solución acuosa puede ser simplemente agua desmineralizada o, alternativamente, puede ser una solución ácida.

Generalmente, esta etapa de absorción se realiza sobre una columna de puesta en contacto a contracorriente, siendo alimentada la solución acuosa en la cabeza y el flujo gaseoso en el pie. Como la reacción de absorción del ácido clorhídrico en agua es exotérmica, es preferible limitar la presión a la que se realiza esta operación. En general, la presión es inferior a 2 bares relativos y preferiblemente inferior a 1,5 bares relativos. De esta manera, la temperatura de absorción no supera los 130 °C, y preferiblemente los 120 °C. Para resistir la corrosión, la columna puede ser o bien de grafito o bien de acero recubierto con politetrafluoroetileno (PTFE). Los elementos internos de la columna pueden ser, por ejemplo, o bien de grafito o bien de polifluoruro de vinilideno (PVDF). Un flujo gaseoso desacidificado F5 se recoge en la cabeza. Este flujo puede ser o bien descargado a la atmósfera a través de una columna de seguridad de neutralización o bien enviado a un incinerador. Una solución de ácido clorhídrico F4 se recoge en el pie. La concentración másica de ácido clorhídrico en la solución F4 puede ser de 5 a 50 %, preferiblemente de 15 a 40 %, y más particularmente de 30 a 35 %. Si la pureza de la solución de ácido clorhídrico F4 recogida no es suficiente, y especialmente si el contenido de HF permanece por encima del umbral deseado, es posible realizar otra etapa de tratamiento, a saber, una etapa de adsorción sobre un gel de sílice. La temperatura de la solución de ácido clorhídrico F4 también debe ser lo más baja posible y, por ejemplo, inferior o igual a 35 °C, porque la adsorción sobre el gel de sílice es exotérmica. Por encima de esta temperatura, la eficacia de adsorción disminuye en gran medida. El tiempo de contacto está comprendido entre algunos minutos y algunas horas (preferiblemente entre 10 y 60 min). Las velocidades de paso son lentas y están comprendidas entre 1 y 20 m/h, y preferiblemente entre 3 y 10 m/h. La presión de funcionamiento es de algunos bares (de 1 a 7 bares relativos y preferiblemente de 1 a 5 bares relativos). El gel de sílice típicamente tiene un tamaño de poro de 50 Å, mientras que los geles convencionales generalmente tienen tamaños de poro de 20 Å como máximo. El contenido en fluoruros de la solución de HCl de entrada es preferiblemente inferior o igual a 100 ppm para evitar cualquier riesgo de degradación del gel de sílice.

Según un modo de realización preferido, el segundo flujo E recuperado en la etapa C) del presente procedimiento que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno puede contener una pequeña cantidad de trifluoropropino. Preferiblemente, la cantidad de trifluoropropino en el segundo flujo E puede ser inferior al 10 % de la cantidad inicial de trifluoropropino contenida en el flujo C. En particular, la cantidad de trifluoropropino en el segundo flujo E puede ser inferior al 5 % de la cantidad inicial de trifluoropropino contenida en el flujo C. Más particularmente, la cantidad de trifluoropropino en el segundo flujo E puede ser inferior al 1 % de la cantidad inicial de trifluoropropino contenida en el flujo C.

Según un modo de realización preferido, dicho segundo flujo E comprende menos de 1000 ppm de trifluoropropino; ventajosamente, dicho segundo flujo E comprende menos de 500 ppm de trifluoropropino; preferiblemente dicho segundo flujo E comprende menos de 100 ppm de trifluoropropino; en particular, dicho segundo flujo E está exento de trifluoropropino. El término "exento", como se usa en la presente memoria, se refiere a una cantidad de trifluoropropino en dicho segundo flujo E inferior a 20 ppm, ventajosamente inferior a 10 ppm, preferiblemente inferior a 1 ppm.

Según un modo de realización preferido, el flujo C y el segundo flujo E comprenden también 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (245cb), 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234ze) y las impurezas que tienen un punto de ebullición inferior al punto de ebullición del 2,3,3,3-tetrafluoropropeno; siendo destilado dicho segundo flujo E para formar un flujo G que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf), 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (245cb) y 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234ze); y un flujo H que comprende las impurezas que tienen un punto de ebullición inferior al punto de ebullición del 2,3,3,3-tetrafluoropropeno. Las impurezas que tienen un punto de ebullición inferior al punto de ebullición del 2,3,3,3-tetrafluoropropeno pueden ser trifluorometano (F23) y/o monofluorometano (F41). Además, el segundo flujo E puede comprender difluorometano (F32), pentafluoroetano (F125), 1,1,1-trifluoroetano (F143a), trifluoropropino o 1-cloro-pentafluoroetano (F115) en cantidades muy pequeñas. Por lo tanto, el segundo flujo E comprende menos de 10 ppm de difluorometano (F32), menos de 10 ppm de pentafluoroetano (F125), menos de 10 ppm de 1,1,1-trifluoroetano (F143a), menos de 10 ppm de trifluoropropino y/o menos de 10 ppm de 1-cloro-pentafluoroetano (F115).

Según un modo de realización preferido, el flujo G que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, 1,1,1,2,2-pentafluoropropano y 1,3,3,3-tetrafluoropropeno contiene menos de 1 ppm de difluorometano (F32), menos de 1 ppm de pentafluoroetano (F125), menos de 1 ppm de 1,1,1-trifluoroetano (F143a), menos de 1 ppm de trifluoropropino y/o menos de 1 ppm de 1-cloro-pentafluoroetano (F115), si el segundo flujo E contenía uno de estos compuestos.

El solicitante ha puesto así en evidencia que la eliminación combinada de ácido clorhídrico y trifluoropropino permite minimizar las pérdidas de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno eliminándolos o facilitando la destilación dedicada a la eliminación de las impurezas orgánicas ligeras teniendo en cuenta los bajos contenidos de impurezas orgánicas ligeras incluidos en el segundo flujo E.

Ejemplo

La formación del azeótropo o casi azeótropo de ácido clorhídrico/trifluoropropino ha sido simulada con el software Aspen. Los resultados se presentan en la Tabla 1 a continuación.

Tabla 1

Azeótropo de HCl-trifluoropropino			
Temperatura	Presión	Composición azeotrópica	
°C	bares absolutos	% en peso de HCl	% en peso de trifluoropropino
-60	3,72	93	7
-55	4,33	94	6
-50	5,29	95	5
-45	6,4	97	3
-42	7,15	97,5	2,5
-41	7,41	97,5	2,5
-40	7,69	98,5	1,5
-39	7,96	98,5	1,5
-38	8,25	99	1
-37	8,54	99	1

REIVINDICACIONES

1. Composición azeotrópica o casi azeotrópica que comprende ácido clorhídrico y trifluoropropino.
2. Composición según la reivindicación 1, que comprende de 85 % en peso a 99,999 % en peso de ácido clorhídrico y de 0,001 % en peso a 15 % en peso de trifluoropropino sobre la base del peso total de la composición; ventajosamente, dicha composición tiene un punto de ebullición de -60 °C a 0 °C, preferiblemente a una presión de 3 a 26 bares absolutos.
3. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que comprende también pentafluoroetano, cloropentafluoroetano o hexafluoroetano.
4. Procedimiento de separación del 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y del trifluoropropino a partir de una composición A que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y trifluoropropino, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:
 - i) puesta en contacto de dicha composición A con un compuesto inorgánico para formar una composición B,
 - ii) destilación de la composición B para formar un primer flujo B1 que comprende el trifluoropropino y el compuesto inorgánico; y un segundo flujo B2 que comprende el 2,3,3,3-tetrafluoropropeno;
 siendo dicho compuesto inorgánico el ácido clorhídrico.
5. Procedimiento según la reivindicación precedente, caracterizado por que dicho primer flujo B1 que comprende el trifluoropropino y el compuesto inorgánico forma una composición azeotrópica o casi azeotrópica.
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 4 o 5, caracterizado por que la cantidad de trifluoropropino de dicho segundo flujo B2 es inferior a la cantidad inicial de trifluoropropino en la composición B; ventajosamente, la cantidad de trifluoropropino en el segundo flujo B2 puede ser inferior al 10 % de la cantidad inicial de trifluoropropino contenida en la composición B; preferiblemente dicho segundo flujo B2 comprende menos de 1000 ppm de trifluoropropino, de manera más preferible dicho segundo flujo B2 comprende menos de 500 ppm de trifluoropropino, en particular dicho segundo flujo B2 comprende menos de 100 ppm, más particularmente dicho segundo flujo B2 comprende menos de 50 ppm; de manera privilegiada dicho segundo flujo B2 está exento de trifluoropropino.
7. Procedimiento de producción de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno que comprende las etapas de:
 - A) fluoración en presencia de un catalizador de un compuesto de la fórmula (I) $CX(Y)_2-CX(Y)_m-CH_mXY$ en la que X e Y representan independientemente un átomo de hidrógeno, de flúor o de cloro y $m = 0$ o 1 ; y/o fluoración catalítica en presencia de un catalizador de un compuesto de la fórmula $(CX_nY_{3-n})CH_pX_{1-p}CH_mX_{2-m}$ (II) en la que X es independientemente uno de otro Cl, F, I o Br; Y es independientemente uno de otro H, Cl, F, I o Br; n es 1, 2 o 3; y m es 0, 1 o 2; y p es 0 o 1;
 - B) recuperación de un flujo C que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, ácido clorhídrico y trifluoropropino;
 - C) destilación del flujo C recuperado en la etapa B) para formar un primer flujo D que comprende ácido clorhídrico y trifluoropropino; y un segundo flujo E que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.
8. Procedimiento según la reivindicación precedente, caracterizado por que el primer flujo D que comprende ácido clorhídrico y trifluoropropino se recupera en la cabeza de la columna de destilación.
9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes 7 u 8, caracterizado por que la cantidad de trifluoropropino de dicho segundo flujo E es inferior a la cantidad inicial de trifluoropropino en el flujo C; ventajosamente, la cantidad de trifluoropropino en el segundo flujo E puede ser inferior al 10 % de la cantidad inicial de trifluoropropino contenida en el flujo C; preferiblemente dicho segundo flujo E comprende menos de 1000 ppm de trifluoropropino; de manera más preferible, dicho segundo flujo E comprende menos de 500 ppm de trifluoropropino; en particular, dicho segundo flujo E comprende menos de 100 ppm; más particularmente, dicho segundo flujo E comprende menos de 50 ppm; de manera privilegiada, dicho segundo flujo E está exento de trifluoropropino.
10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, caracterizado por que el primer flujo D comprende una composición azeotrópica o casi azeotrópica que comprende de 85 % en peso a 99,999 % en peso de ácido clorhídrico y de 0,001 % en peso a 15 % en peso de trifluoropropino sobre la base del peso total del primer flujo D; ventajosamente, dicha composición tiene un punto de ebullición de -60 °C a 0 °C, preferiblemente a una presión entre 3 y 26 bares absolutos.
11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, caracterizado por que el flujo C recuperado en la etapa B) y el primer flujo D comprenden también pentafluoroetano (F125), cloropentafluoroetano (F115) o hexafluoroetano (F116).

12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, caracterizado por que el flujo C recuperado en la etapa B) y el primer flujo D comprenden también difluorometano (32), 1,1,1-trifluoroetano (143a) y/o ácido fluorhídrico.

5 13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 12, caracterizado por que el flujo C y el segundo flujo E comprenden también 1,1,1,2,2-pentafluoropropano, 1,3,3,3-tetrafluoropropeno y las impurezas que tienen un punto de ebullición inferior al punto de ebullición del 2,3,3,3-tetrafluoropropeno; siendo destilado dicho segundo flujo E para formar una flujo G que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, 1,1,1,2,2-pentafluoropropano y 1,3,3,3-tetrafluoropropeno; y un flujo H que comprende las impurezas que tienen un punto de ebullición inferior al punto de ebullición del 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.