

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 794 404**

51 Int. Cl.:

C07C 17/20 (2006.01)

C07C 17/25 (2006.01)

C07C 17/383 (2006.01)

C07C 17/42 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.01.2011 E 16189218 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.04.2020 EP 3135658**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno mediante fluoración en fase gaseosa de pentacloropropano**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.11.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DEUR-BERT, DOMINIQUE;
DOUCET, NICOLAS;
PIGAMO, ANNE y
WENDLINGER, LAURENT**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones:

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

ES 2 794 404 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

Procedimiento para la fabricación de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno mediante fluoración en fase gaseosa de pentacloropropano

Campo de la invención

- 5 El objetivo de la invención es la fluoración catalítica en fase gaseosa del producto 1,1,1,2,3-pentacloropropano (HCC 240db) y/o 1,1,2,2,3-pentacloropropano (HCC 240aa) hasta el producto 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HCFO 1234yf).

Antecedentes técnicos

- 10 El protocolo de Montreal para la protección de la capa de ozono condujo al final del uso de los clorofluorocarbonos (CFC). Compuestos menos agresivos para la capa de ozono, tales como los hidrofluorocarbonos (HFC), p. ej. HFC-134a, reemplazaron a los clorofluorocarbonos. En efecto, se mostró que estos últimos compuestos proporcionan gases con efecto invernadero. Existe una necesidad de desarrollar tecnologías que presenten un bajo ODP (potencial de agotamiento de ozono, por sus siglas en inglés) y un bajo GWP (potencial de calentamiento mundial, por sus siglas en inglés). Aunque los hidrofluorocarbonos (HFC), que son compuestos que no afectan a la capa de ozono, fueron identificados como candidatos interesantes, exhiben un valor de GWP relativamente alto. Todavía
- 15 existe una necesidad de encontrar compuestos que exhiban un valor de GWP bajo. Las hidrofluoroolefinas (HFO) se identificaron como posibles alternativas con valores de ODP y GWP muy bajos.

Se desarrollaron varios procedimientos para la producción de compuestos de HFO, en particular de propenos. Se desean particularmente los dos compuestos 1233xf (2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno) y 1234yf (2,3,3,3-tetrafluoropropeno).

- 20 El documento US2009/0240090 divulga la reacción en fase gaseosa de 1,1,1,2,3-pentacloropropano (HCC 240db) hasta el producto 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO 1233xf) (en ausencia de oxígeno). El catalizador usado en el Ejemplo 3 es Cr_2O_3 fluorado. El producto 1233xf así producido se convierte a continuación en el producto 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropeno (244bb) en una reacción en fase líquida.

- 25 El documento WO2009/015317 divulga la reacción de un compuesto clorado, que puede ser 1,1,2,3-tetracloro-1-propeno (1230xa), 1,1,1,2,3-pentacloropropano (240db) o 2,3,3,3-tetracloro-1-propeno (1230xf), con HF, en fase gaseosa, sobre un catalizador y en presencia de al menos un estabilizante. Este procedimiento permite obtener 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno (1233xf). No se proporciona ningún trabajo con 240db como materia prima. Se dice que el estabilizante mejora la duración del catalizador. También se menciona que se considera una regeneración periódica.

- 30 El documento WO2005/108334, ejemplo 3, divulga que 240db se hace pasar a través de un reactor de flujo durante un tiempo de contacto de aproximadamente 5 a 50 segundos a aproximadamente 250-400°C en presencia de un exceso molar de 5 de HF sobre un lecho de catalizador de 50 g de Cr_2O_3 de 0,3 cm (1/8 de pulgada) para dar 244db (2-cloro-1,1,1,3-tetrafluoropropeno). También se indica que el 244db se deshidroclora a continuación al hacerlo pasar sobre un catalizador de Cr_2O_3 (50 g) a 425-550°C con un tiempo de contacto de 25 a 30 segundos para
- 35 proporcionar el producto 1234ze (1,3,3,3-tetrafluoropropeno).

El documento GB-A-1091103 divulga un procedimiento para fabricar un catalizador de fluoración de cromo. Se indican numerosos compuestos que se pueden fluorar usando este catalizador: se menciona el pentacloropropano entre otros, aunque sin ser el compuesto preferido.

El documento WO2010/123148 divulga la fluoración de 240db hasta 1233xf, en ausencia de catalizador.

- 40 El documento US2007/197842 divulga un procedimiento en tres etapas para la producción de olefinas fluoradas, preferiblemente $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$.

El documento WO2007/079431 divulga también procedimientos en tres etapas para la producción de olefinas fluoradas tales como HFO-1234yf a partir de $\text{CCl}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$.

Así, todavía existe una necesidad de procedimientos para la producción del compuesto 1234yf.

Compendio de la invención

- 45 La invención proporciona un procedimiento para la fluoración catalítica en fase gaseosa del producto 1,1,1,2,3-pentacloropropano o/y 1,1,2,2,3-pentacloropropano hasta el producto 2,3,3,3-tetrafluoropropeno que se lleva a cabo a una presión de $3 \cdot 10^5$ a $20 \cdot 10^5$ Pa (3 a 20 bar) y en presencia de oxígeno o cloro en una cantidad de 0,5 a 10% en moles de oxígeno o cloro por molécula de pentacloropropano. El procedimiento se lleva a cabo en presencia de un
- 50 catalizador, donde el procedimiento preferiblemente es continuo.

El procedimiento es un procedimiento en un solo paso, preferiblemente llevado a cabo en un reactor, más preferiblemente en un lecho catalítico.

ES 2 794 404 T3

Las realizaciones son como sigue:

- El producto 2,3,3,3-tetrafluoropropeno está presente en una concentración de al menos 1%, preferiblemente más de 2%, más preferiblemente más de 3%.
- El catalizador es un catalizador de cromo, soportado o no soportado, preferiblemente no soportado.
- 5 - El catalizador comprende además un cocatalizador seleccionado de Ni, Co, Zn, Mn, Mg o sus mezclas, preferiblemente níquel o magnesio, y en donde dicho cocatalizador está presente preferiblemente en una cantidad de 1-10% en peso de dicho catalizador de fluoración.
- El procedimiento se lleva a cabo en presencia de un catalizador que comprende Ni-Cr, preferiblemente soportado.
- 10 - El catalizador está soportado sobre un soporte seleccionado de alúmina fluorada, cromia fluorada, carbono activado fluorado o carbono grafito.
- El catalizador de fluoración se activa como un compuesto que contiene flúor, preferiblemente fluoruro de hidrógeno.
- El 1,1,1,2,3-pentacloropropano contiene hasta 40% en moles del isómero 1,1,2,2,3-pentacloropropano.
- 15 - El procedimiento se lleva a cabo a una presión de $5 \cdot 10^5$ a $15 \cdot 10^5$ Pa (5 a 15 bar), más preferiblemente $7 \cdot 10^5$ a $10 \cdot 10^5$ Pa (7 a 10 bar).
- El procedimiento se lleva a cabo a una temperatura de 200 a 450°C, preferiblemente de 300 a 430°C, más preferiblemente de 320 a 420°C.
- El procedimiento se lleva a cabo con un tiempo de contacto de 6 a 100 s, preferiblemente de 10 a 80 s, más preferiblemente de 15 a 50 s.
- 20 - El procedimiento se lleva a cabo con una relación molar HF:HCC-240db o HF:HCC-240aa de 3:1 a 150:1, preferiblemente de 4:1 a 70:1, más preferiblemente de 5:1 a 50:1.
- El procedimiento se lleva a cabo en presencia de un inhibidor de la polimerización, preferiblemente elegido del grupo que consiste en p-metoxifenol, t-amilfenol, limoneno, d,l-limoneno, quinonas, hidroquinonas, epóxidos, aminas y sus mezclas.
- 25 - El procedimiento comprende las etapas de:
 - (i) poner en contacto 1,1,1,2,3-pentacloropropano (HCC 240db) y/o 1,1,2,2,3-pentacloropropano (HCC 240aa) con fluoruro de hidrógeno HF en fase gaseosa en presencia de un catalizador de fluoración bajo condiciones suficientes para producir una mezcla de reacción que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf);
 - 30 (ii) separar la mezcla de reacción en una primera corriente que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf) y una segunda corriente que comprende 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno (1233xf) y 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (245cb);
 - (iii) reciclar al menos una parte de la segunda corriente al menos en parte de nuevo a la etapa (i).
- 35 - El procedimiento comprende las etapas de:
 - (i) poner en contacto 1,1,1,2,3-pentacloropropano (HCC 240db) y/o 1,1,2,2,3-pentacloropropano (HCC 240aa) con fluoruro de hidrógeno HF en fase gaseosa en presencia de un catalizador de fluoración bajo condiciones suficientes para producir una mezcla de reacción que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf);
 - 40 (ii) separar la mezcla de reacción en una primera corriente que comprende HCl, 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf) y una segunda corriente que comprende HF, 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno (1233xf) y 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (245cb);
 - (iii) reciclar al menos una parte de la segunda corriente al menos en parte de nuevo a la etapa (i).
- La primera corriente se puede separar además en HCl y 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf), preferiblemente en una etapa de destilación.
- 45 - El procedimiento comprende las etapas de:
 - (i) poner en contacto 1,1,1,2,3-pentacloropropano (HCC 240db) y/o 1,1,2,2,3-pentacloropropano (HCC

240aa) con fluoruro de hidrógeno HF en fase gaseosa en presencia de un catalizador de fluoración bajo condiciones suficientes para producir una mezcla de reacción que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf);

(ii) separar la mezcla de reacción en HCl y una corriente que contiene los productos fluorados;

5 (iii) separar dicha corriente que contiene los productos fluorados en una primera corriente que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf) y una segunda corriente que comprende HF, 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno (1233xf) y 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (245cb);

(iv) reciclar al menos una parte de la segunda corriente al menos en parte de nuevo a la etapa (i).

- La etapa de separación es una etapa de destilación.

10 - El procedimiento es continuo.

Breve divulgación de los dibujos

La Figura 1 es un esquema que representa el procedimiento llevado a cabo en la invención.

La Figura 2 es un esquema que representa el procedimiento llevado a cabo en la invención.

Descripción detallada de las realizaciones

15 La invención se basa en los hallazgos de que 240db (y/o 240aa) se puede fluorar catalíticamente en fase gaseosa en un solo paso hasta 1234yf, y que las condiciones del procedimiento se pueden seleccionar a fin de conseguir una reacción hasta el producto final. La corriente obtenida contiene típicamente al menos 1% de 1234yf, preferiblemente al menos 2%, más preferiblemente al menos 3% (en moles).

20 240db se hace reaccionar con HF en un solo reactor. El producto deseado es 1234yf, mientras que también se observa 1233xf durante la conversión. El 1233xf así formado sufre a su vez una serie de posibles reacciones. La reacción con HF puede conducir directamente a 1234yf. Este compuesto insaturado, durante la fluoración con HF, da 245cb. 1234yf y 245cb forman un equilibrio; la invención se basa en este hallazgo. Cualquier 245cb formado se puede reciclar a la primera zona de reacción, con lo que el equilibrio se desplaza (evitándose así la conversión adicional de 1234yf en 245cb). El caudal de 245cb en el circuito de reciclado (bien a la salida del reactor de fase gaseosa o bien en la segunda corriente que sale de nuevo de la columna de destilación y de nuevo al reactor de fase gaseosa) es así constante. Así, no tendrá lugar una acumulación de 245cb en el circuito de reciclado. En este caso, el 240db alimentado al reactor se convierte solamente en 1234yf (y posiblemente en 1233xf) puesto que el 245cb ya está presente en el circuito de reciclado.

30 El catalizador usado en la invención es por ejemplo un catalizador basado en un metal incluyendo un óxido de metal de transición o un derivado o haluro u oxihaluro de este metal. Los catalizadores son, p. ej., FeCl₃, oxifluoruro de cromo, óxidos de cromo (que opcionalmente se pueden someter a tratamientos de fluoración), fluoruros de cromo, y sus mezclas. Otros posibles catalizadores son los catalizadores soportados sobre catalizadores de carbono basados en antimonio, catalizadores basados en aluminio (como AlF₃ y Al₂O₃ y oxifluoruro de alúmina y fluoruro de aluminio). En general, catalizadores que se pueden usar son oxifluoruro de cromo, fluoruro de aluminio, y un catalizador soportado o no soportado que contiene un metal tal como Cr, Ni, Zn, Ti, V, Zr, Mo, Ge, Sn, Pb, Mg. También se puede hacer referencia a las divulgaciones del documento WO-A-2007/079431, en la página 7, líneas 1-5 y 28-32, el documento EP-A-939071, en el párrafo [0022], el documento WO2008/054781 en la página 9 línea 22 a la página 10 línea 34, el documento WO2008/040969 en la reivindicación 1.

Antes de su uso, el catalizador se somete a activación, típicamente con HF, bajo condiciones adecuadas.

40 Una realización preferida usa un catalizador particular, que es un catalizador mixto, que contiene tanto cromo como 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, en peso, de 0,5 a 20% de cromo y de 0,5 a 20% de níquel, preferiblemente entre 2 y 10% de cada metal.

45 El metal puede estar presente en forma metálica o como derivados, incluyendo óxido, haluro u oxihaluro. Estos derivados, incluyendo el haluro y los óxidos de haluro, se obtienen mediante la activación del metal catalítico. Aunque la activación del metal no es necesaria, se prefiere.

50 El soporte está hecho preferiblemente de aluminio. Existen varios posibles portadores 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-P-4902838, u obtenidos mediante el procedimiento de activación descrito posteriormente.

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

Se puede hacer referencia al documento WO2009/118628, y especialmente a la divulgación del catalizador de la página 4, línea 30 a la página 7, línea 16.

5 El catalizador también puede ser un catalizador basado en Cr de gran superficie específica que preferiblemente no está soportado. El catalizador puede contener opcionalmente un bajo nivel de uno o más cocatalizadores tales como una sal de Co, Zn, Mn, Mg y Ni. Un cocatalizador preferido es níquel o magnesio. Otro cocatalizador preferido es el Zn. Otro cocatalizador preferido es el Mg. Una divulgación del catalizador basado en Cr de gran superficie específica se puede encontrar en el documento WO2009/158321, páginas 4 y 6.

El procedimiento de la presente invención preferiblemente se efectúa continuamente, lo que desde un punto de vista industrial es muy deseable.

10 El presente procedimiento de fluoración implica poner en contacto 240db con HF en la zona de reacción en fase gaseosa, bajo condiciones suficientes para convertir el 240db en productos de fluoración que comprenden principalmente 1234yf.

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

15 típicamente, el procedimiento de la invención se lleva a cabo a una presión de $3 \cdot 10^5$ a $20 \cdot 10^5$ Pa(bar), preferiblemente $5 \cdot 10^5$ a $15 \cdot 10^5$ Pa (bar), más preferiblemente $7 \cdot 10^5$ a $10 \cdot 10^5$ Pa (bar).

20 típicamente, el procedimiento de la invención se lleva a cabo a una temperatura de 200 a 450°C, preferiblemente de 300 a 430°C, más preferiblemente de 320 a 420°C. La temperatura del lecho puede ser uniforme en el reactor o se puede ajustar a lo largo de la trayectoria de la corriente, disminuyéndose o incrementándose a lo largo de la dirección del flujo.

Los tiempos de contacto (volumen de catalizador dividido por el caudal total de reaccionantes y coalimentaciones, ajustado a la presión y la temperatura de trabajo) son típicamente de 6 a 100 s, preferiblemente de 10 a 80 s, más preferiblemente de 15 a 50 s.

25 Las condiciones se seleccionarán a fin de promover la formación del producto completamente fluorado. Cuando se usan relaciones de HF:compuestos orgánicos bajas, generalmente se usarán tiempos de contacto más largos y una presión superior, y especialmente temperaturas superiores. Se prefieren generalmente temperaturas altas, típicamente por encima de 360°C, con alta presión, típicamente por encima de $5 \cdot 10^5$ Pa (bar). Condiciones de fluoración suaves pueden proporcionar el producto 1233xf, como se indica en la solicitud de patente del propio solicitante PCT/FR2010/052277

30 Una coalimentación de oxígeno o cloro se usa para prolongar la duración del catalizador, en una cantidad de 0,5 a 10% en moles de oxígeno o cloro por molécula de pentacloropropano. El oxígeno se puede introducir como un gas que contiene oxígeno tal como aire, oxígeno puro o una mezcla de oxígeno/nitrógeno.

35 Se puede usar un inhibidor de la polimerización para prolongar la duración del catalizador, típicamente en una concentración de 50-1.000 ppm, más preferiblemente entre 100-500 ppm. El inhibidor de la polimerización puede ser p-metoxifenol, t-amilfenol, limoneno, d,l-limoneno, quinonas, hidroquinonas, epóxidos, aminas y sus mezclas. El inhibidor de la polimerización preferido es p-metoxifenol o t-amilfenol. La coalimentación de un bajo nivel de un inhibidor de la polimerización puede controlar esta copolimerización de cloroolefinas y prolongar la duración del catalizador según se describe en el documento US5714651.

40 El 1233xf se puede producir junto con 1234yf, y la separación y el reciclado de 1233xf y 245cb en el reactor de fase gaseosa es una realización de la invención.

De ahí que la invención también proporcione un procedimiento que comprende las etapas de:

- 45
- (i) poner en contacto 1,1,1,2,3-pentacloropropano (HCC 240db) y/o 1,1,2,2,3-pentacloropropano (HCC 240aa) con fluoruro de hidrógeno HF en fase gaseosa en presencia de un catalizador de fluoración bajo condiciones suficientes para producir una mezcla de reacción que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropano (1234yf);
 - (ii) separar la mezcla de reacción en una primera corriente que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropano (1234yf) y una segunda corriente que comprende 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno (1233xf);
 - (iii) reciclar al menos una parte de la segunda corriente al menos en parte de nuevo a la etapa (i).

Este reciclado puede tomar diversas formas, como se representa en las siguientes figuras.

50 La Figura 1 representa una realización del procedimiento llevado a cabo en la invención. El reactor de fase gaseosa se alimenta con 240db y HF. La mezcla de reacción que sale del reactor comprende principalmente HCl, 1233xf, HF sin reaccionar, 1234yf y 245cb. Esta corriente de reacción se separa mediante destilación en una primera corriente

(productos ligeros) que comprende HCl, 1234yf (posiblemente con una pequeña cantidad de HF formando de ese modo una mezcla azeotrópica) y cantidades menores de 245cb y 1233xf. Una segunda corriente más pesada se obtiene en el fondo de la columna de destilación, y comprende principalmente HF, 1233xf y 245cb. La fracción más ligera que contiene HCl, 1234yf (con HF) y cantidades menores de otros productos se destila de nuevo. El flujo superior comprende HCl, mientras que el flujo inferior comprende 1234yf y HF, que se puede separar de nuevo usando métodos conocidos apropiados. Entre los métodos conocidos está la decantación, que produce un flujo rico en HF que se puede reciclar al reactor de fase gaseosa. Esto disminuye el contenido de flúor aguas abajo en el procedimiento, generando menos producto secundario (p. ej. CaF₂ que se debe descartar). Las corrientes que salen de la decantación se tratan según métodos conocidos, incluyendo lavado y depuración y destilaciones.

La Figure 2 representa otra realización, en la que se retira HCl en una primera etapa antes de que tenga lugar la destilación de los productos orgánicos fluorados. El reactor de fase gaseosa se alimenta con 240db y HF. La mezcla de reacción que sale del reactor comprende principalmente HCl, 1233xf, HF sin reaccionar, 1234yf y 245cb. Esta corriente de reacción se separa mediante una primera destilación en una corriente que contiene principalmente HCl y otra corriente que contiene los otros productos. Esta otra corriente se separa mediante destilación en una primera corriente (productos ligeros) que comprende 1234yf (posiblemente con una pequeña cantidad de HF, formando de ese modo una mezcla azeotrópica) y cantidades menores de 245cb y 1233xf. Se obtiene una segunda corriente más pesada en el fondo de la columna de destilación, y comprende principalmente HF, 1233xf y 245cb. La fracción más ligera que contiene 1234yf (con HF) y cantidades menores de otros productos se obtiene en la parte superior de la segunda torre de destilación. Este flujo superior se puede separar de nuevo usando métodos conocidos apropiados. Entre los métodos conocidos está la decantación, que produce un flujo de HF que se puede reciclar al reactor de fase gaseosa. Esto disminuye el contenido de flúor aguas abajo en el procedimiento, generando menos producto secundario (p. ej. CaF₂ que se puede descartar). Las corrientes que salen de la decantación se tratan según métodos conocidos, incluyendo lavado y depuración y destilaciones.

Los reaccionantes se pueden alimentar al reactor en la misma posición, en posiciones diferentes o usando alimentación escalonada en posiciones escalonadas a lo largo del reactor. Un sistema de alimentación preferido es inyectar los reaccionantes gaseosos en el fondo del reactor. El reciclado se puede realizar en la entrada del reactor o en una fase intermedia del reactor; preferiblemente en la entrada del reactor. También es posible reciclar parte de la corriente que sale del reactor.

Las reacciones se ponen en práctica en un reactor especializado para reacciones que implican halógenos. Tales reactores son conocidos por los expertos en la técnica y pueden incluir revestimientos basados, p. ej., en Hastelloy®, Inconel®, Monel® o fluoropolímeros. El reactor también puede incluir medios de intercambio térmico, si es necesario.

El producto final se recupera fácilmente por cualquier medio conocido en la técnica, tal como depuración, lavado, extracción, decantación y preferiblemente destilación. También se puede purificar adicionalmente mediante técnicas de destilación.

Ejemplos

El equipo usado consiste en un reactor tubular de un diámetro interno de 28 mm, hecho de aleación INCONEL® 600 rodeado por un horno tubular. La homogeneidad de temperatura se asegura mediante corindón fluidizado que rellena el espacio entre el reactor y el horno. También está equipado con un controlador de presión y temperatura. Los reaccionantes, preliminarmente vaporizados gracias a un calentador, se introducen en fase gaseosa en el fondo del reactor. Después del reactor, una válvula reguladora de la presión permite trabajar en un intervalo de presión entre atmosférica y $16 \cdot 10^5$ Pa (bar) absolutos.

A la salida del dispositivo, los productos de la reacción se lavan a través de una depuradora de agua para retirar los hidrácidos. Se toma una muestra para ser analizada fuera de línea mediante una cromatografía en fase gaseosa. Son necesarios dos análisis de GC diferentes para detectar la amplia gama de posibles productos: el punto de ebullición puede variar de -28,3°C para el 1234yf a 192°C para la materia prima, 240db.

El análisis mediante cromatografía se lleva a cabo usando una columna CP Sil 8CB, dimensiones 50m*0,32mm*5µm, para la detección de productos más pesados como 240db. La programación de la temperatura del horno es la siguiente: 70°C durante 10 min. y a continuación elevación progresiva de 10°C/min. hasta 250°C.

El análisis mediante cromatografía se lleva a cabo usando una columna Carbowpack B 1%SP1000-60/80 malla-5m para la cuantificación y una mejor separación de los productos más ligeros. La programación de la temperatura del horno es la siguiente: 40°C durante 10 min. y a continuación elevación progresiva de 4°C/min hasta 180°C.

La composición resultante se da en % molar.

La relación molar de HF (MR HF) se define como la relación entre el caudal molar de HF y el caudal molar de 1,1,1,2,3-pentacloropropano.

Ejemplo 1 (no según la invención).

ES 2 794 404 T3

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

5 El catalizador usado es un catalizador mixto de níquel/cromo de relación atómica de Ni/Cr = 1, soportado sobre fluoruro de alúmina y se prepara al impregnar soluciones de níquel y anhídrido crómico (CrO₃). Después de la impregnación y el secado, el sólido se trata a una temperatura entre 320°C y 390°C en presencia de una mezcla de ácido fluorhídrico y nitrógeno (concentración en volumen de 5 a 10% de este ácido en nitrógeno).

10 El reactor fue alimentado continuamente con 15 g/h de HF anhidro y 4,5 g/h de 1,1,1,2,3-pentacloropropano a presión atmosférica a lo largo de 86 h. Así, el tiempo de contacto es 7,4 segundos, la relación molar de HF a 240 es 36, y la temperatura de reacción es 340°C. La cantidad de oxígeno es 4% en moles con respecto al 240db. Los resultados se dan en la tabla 1.

Ejemplo 2 (no según la invención).

15 La fluoración de la mezcla de 65,9% en moles de 240db o 1,1,1,2,3-pentacloropropano y 34,9% en moles de 240aa o 1,1,2,2,3-pentacloropropano se realiza según el ejemplo 1 descrito anteriormente. El reactor se alimentó continuamente con 16 g/h de HF anhidro y 5,1 g/h de 1,1,1,2,3-pentacloropropano a presión atmosférica. Así, el tiempo de contacto es 6,9 segundos, la relación molar es 34 y la temperatura de reacción es 340°C. La cantidad de oxígeno es 4% en moles con respecto al número total de moles de 1,1,1,2,3-pentacloropropano y 1,1,2,2,3-pentacloropropano. Los resultados se dan en la tabla 1.

Ejemplos 3 y 4 (no según la invención).

El ejemplo 2 se repite a diferentes temperaturas según se indica en la tabla 1.

	Temp.	Composición molar del gas de salida (%)			
	°C	pentacloropropano	1234yf + 245cb	1233xf	Otros
Ej. 1	340	0	1,6	98,3	0
Ej. 2	340	0	0,5	72,0	25,6
Ej. 3	360	0	0,5	72,0	25,1
Ej. 4	380	0	0,6	74,3	22,8

20 Tabla 1.

El uso de una baja presión junto con una temperatura bastante baja no permite que se produzca 1234yf en una cantidad significativa.

Ejemplo 5

25 La fluoración de 240db (1,1,1,2,3-pentacloropropano) se realiza en el reactor descrito anteriormente con 150 cm³ de catalizador de Ni-Cr soportado sobre AlF₃.

El catalizador usado es un catalizador mixto de níquel/cromo de relación atómica de Ni/Cr = 1, soportado sobre fluoruro de alúmina y se prepara al impregnar soluciones de níquel y anhídrido crómico (CrO₃). Después de la impregnación y el secado, el sólido se trata a una temperatura entre 320°C y 390°C en presencia de una mezcla de ácido fluorhídrico y nitrógeno (concentración en volumen de 5 a 10% de este ácido en nitrógeno).

30 El reactor fue alimentado continuamente con 33 g/h de HF anhidro y aproximadamente 8,9 g/h de 1,1,1,2,3-pentacloropropano a 3·10⁵ Pa (3 bar) absolutos a lo largo de 550 h. Así, el tiempo de contacto es 20 segundos, la relación molar de HF a 240 es 40, y la temperatura de reacción es 300°C. La cantidad de oxígeno es 4% en moles con respecto al 240db. Los resultados se dan en la tabla 2.

Duración del catalizador (h)	Composición molar del gas de salida (%)					
	CO ₂	245cb	1234yf	1233xf	243db	X*
23	0,41	2,2	2,2	92,6	0,05	2,54
49	0,39	1,4	1,9	93,7	0,54	2,07
71	0,37	0,92	1,7	94,2	0,67	2,14

ES 2 794 404 T3

96	0,29	0,69	1,4	94,8	0,74	2,08
----	------	------	-----	------	------	------

Tabla 2. Composición del gas de salida con el tiempo.

Los productos X incluyen 143a, 1234ze, 245fa, 152a, 1233zd, 243ab, 1232xf, 1223xd. Nunca se detectaba 240db.

Ejemplo 6.

5 El ejemplo 5 se repite a diferentes temperaturas según se indica en la tabla 3. Los puntos se registran después de 200 h de prueba.

T (°C)	Composición molar del gas de salida (%)				
	245cb	1234yf	1233xf	243db	X
326	0,40	1,46	95,3	0,33	1,69
350	0,88	2,29	94,3	0,14	1,15
374	0,79	2,81	93,4	0,13	1,68

Los productos X incluyen 143a, 1234ze, 245fa, 152a, 1233zd, 243ab, 1232xf, 1223xd. Nunca se detectaba 240db.

Tabla 3. Impacto de la temperatura de la reacción sobre la composición del gas.

El incremento de la temperatura ayuda a la fluoración hacia 1234yf y 245cb.

10 Ejemplo 7.

Este ejemplo proporciona el efecto del reciclado.

15 Se realiza fluoración en el reactor descrito anteriormente con 100 cm³ de catalizador de Ni-Cr soportado sobre AlF₃. La presión es 8·10⁵ Pa (8 bar) absolutos y la temperatura es 350°C. El tiempo de contacto es 20 s, la relación molar de HF a la suma de los compuestos orgánicos es 40 y la relación molar de oxígeno a la suma de los compuestos orgánicos es 4%. La composición molar entre la entrada y la salida se da en la tabla 4. Los productos que se reciclan contienen 1233xf y 245cb. La tabla 4 contiene los datos esperados obtenidos mediante reciclado.

% en moles	240db	1233xf	1234yf	245cb	243db	otros
Entrada	50	47,5	0,3	0,1	0,7	1,4
Salida	0	86,0	3,8	5,2	1,3	3,7

Tabla 4.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de fluoración catalítica en fase gaseosa del producto 1,1,1,2,3-pentacloropropano y/o 1,1,2,2,3-pentacloropropano hasta el producto 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, que se lleva a cabo a una presión de $3 \cdot 10^5$ a $20 \cdot 10^5$ Pa (3 a 20 bar) y en presencia de oxígeno o cloro en una cantidad de 0,5 a 10% en moles de oxígeno o cloro por molécula de pentacloropropano.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, llevado a cabo en un solo paso.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que el producto 2,3,3,3-tetrafluoropropeno está presente en una concentración de al menos 1%.
- 10 4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dicho catalizador es un catalizador de cromo, soportado o no soportado.
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que dicho catalizador comprende además un cocatalizador seleccionado de Ni, Co, Zn, Mn, Mg o sus mezclas y en el que dicho cocatalizador está presente en una cantidad de 1-10% en peso de dicho catalizador de fluoración.
- 15 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que dicho catalizador está soportado sobre un soporte seleccionado de alúmina fluorada, cromia fluorada, carbono activado fluorado o carbono grafito.
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que dicho catalizador de fluoración se activa con un compuesto que contiene flúor.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el 1,1,1,2,3-pentacloropropano contiene hasta 40% en moles del isómero 1,1,2,3-pentacloropropano.
- 20 9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, llevado a cabo a una temperatura de 200 a 450°C.
10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, llevado a cabo con un tiempo de contacto de 6 a 100 s.
- 25 11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, llevado a cabo con una relación molar HF:HCC-240db o HF:HCC-240aa de 3:1 a 150:1.
12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende las etapas de:
- 30 (i) poner en contacto 1,1,1,2,3-pentacloropropano (HCC 240db) y/o 1,1,2,2,3-pentacloropropano (HCC 240aa) con fluoruro de hidrógeno HF en fase gaseosa en presencia de un catalizador de fluoración bajo condiciones suficientes para producir una mezcla de reacción que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf);
- (ii) separar la mezcla de reacción en una primera corriente que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf) y una segunda corriente que comprende 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno (1233xf) y 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (245cb);
- (iii) reciclar al menos una parte de la segunda corriente al menos en parte de nuevo a la etapa (i),
- 35 13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende las etapas de.
- (i) poner en contacto 1,1,1,2,3-pentacloropropano (HCC 240db) y/o 1,1,2,2,3-pentacloropropano (HCC 240aa) con fluoruro de hidrógeno HF en fase gaseosa en presencia de un catalizador de fluoración bajo condiciones suficientes para producir una mezcla de reacción que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf);
- 40 (ii) separar la mezcla de reacción en una primera corriente que comprende HCl, 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf) y una segunda corriente que comprende HF, 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno (1233xf) y 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (245cb);
- (iii) reciclar al menos una parte de la segunda corriente al menos en parte de nuevo a la etapa (i).
14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende las etapas de:
- 45 (i) poner en contacto 1,1,1,2,3-pentacloropropano (HCC 240db) y/o 1,1,2,2,3-pentacloropropano (HCC 240aa) con fluoruro de hidrógeno HF en fase gaseosa en presencia de un catalizador de fluoración bajo condiciones suficientes para producir una mezcla de reacción que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf);

ES 2 794 404 T3

- (ii) separar la mezcla de reacción en HCl y una corriente que contiene los productos fluorados;
 - (iii) separar dicha corriente que contiene los productos fluorados en una primera corriente que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf) y una segunda corriente que comprende HF, 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno (1233xf) y 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (245cb);
- 5 (iv) reciclar al menos una parte de la segunda corriente al menos en parte de nuevo a la etapa (i).

Fig 1



