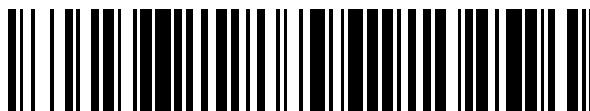


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 740 848**

51 Int. Cl.:

C07C 17/20 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

B01J 37/14 (2006.01)

B01J 37/26 (2006.01)

B01J 38/12 (2006.01)

B01J 23/94 (2006.01)

B01J 23/86 (2006.01)

B01J 27/125 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.01.2011** **E 17179561 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **19.10.2022** **EP 3257832**

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

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente modificada:
29.12.2022

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

DOUCET, NICOLAS;
WENDLINGER, LAURENT y
PIGAMO, ANNE

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 740 848 T5

DESCRIPCIÓN

Fluoración catalítica en fase gaseosa

Campo de la invención

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 notablemente a 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).

Se sabe que los productos obtenidos debido a la invención, tales como HFO-1234yf, tienen utilidad como agente espumante de expansión, refrigerante, propulsor de aerosol, medio de transferencia de calor, extintor de incendios, etc. Se sabe también que el HFO-1234yf tiene cero potencial de agotamiento del ozono (ODP) y un potencial de calentamiento global muy bajo (GWP) de mucho menos de 150.

Antecedentes de la invención

El Protocolo de Montreal para la protección de la capa de ozono imponía la eliminación del uso de clorofluorocarbonos (CFCs). Materiales más respetuosos con la capa de ozono, tales como hidrofluorocarbonos (HFCs), por ejemplo, HFC-134a, reemplazaron a los clorofluorocarbonos. Estos últimos compuestos han mostrado ser gases de efecto invernadero, que provocan el calentamiento global. Fueron regulados por el Protocolo de Kyoto sobre Cambio Climático. Con la constante preocupación por el cambio climático global, existe una creciente necesidad de desarrollar tecnologías para reemplazar aquellos con alto potencial de agotamiento del ozono (ODP) y alto potencial de calentamiento global (GWP). Aunque los hidrofluorocarbonos (HFCs), que no son compuestos que agotan la capa de ozono, han sido identificados como alternativas a los clorofluorocarbonos (CFCs) e hidroclorofluorocarbonos (HCFCs) como disolventes, agentes de limpieza y fluidos de transferencia de calor, aún tienden a tener un GWP significativo. Las hidrofluoroolefinas (HFO) han sido identificadas como alternativas potenciales con ODP cero y bajo GWP.

Por consiguiente, numerosos documentos enseñan procedimientos para preparar tales HFOs, que incluyen HFO-1234yf.

Por ejemplo, el documento WO 2007/079431 describe procedimientos para la producción de olefinas fluoradas, que incluyen hidrofluoropropenos. Los procedimientos 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 por lo menos un compuesto de fórmula $CF_3CF=CHZ$, en la que 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. El HFO-1234yf se prepara fluorando HFCO-1233xf en 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloropropano (HCFC-244bb), seguido de deshidrocloración. El HFCO-1233xf se prepara por fluoración del precursor clorado correspondiente ($CCl_2=CClCH_2Cl$).

El documento EP-A-939071 describe, entre muchas posibilidades, la fluoración en fase gaseosa de un propeno halogenado (según una lista muy larga) a un propeno fluorado (incluyendo en la lista HFO-1234yf).

El documento WO 2008/054781 describe varios procedimientos para producir una variedad de fluoropropanos y halofluoropropanos haciendo reaccionar halopropanos o halopropenos con HF, opcionalmente en presencia de un catalizador. Describe un procedimiento para preparar HFO-1234yf haciendo reaccionar 2,3-dicloro-1,1,1-trifluoropropano (HCFC-243db) en presencia de HF, sobre 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).

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

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

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, sobre un catalizador y en presencia de por lo menos un estabilizante. Este procedimiento hace posible obtener 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno (HFCO-1233xf).

El documento US 2009/0240090 describe un procedimiento para preparar 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO-1234yf) partiendo 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 procedimiento comprende tres etapas, que pueden ir seguidas de purificación. El procedimiento incluye etapas de reciclado que permiten mayores conversiones y rendimientos.

El documento WO 2010/123154 se refiere a un procedimiento 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 o óxido de cromo fluorado.

El documento WO 2009/158321 A1 describe un procedimiento para preparar 1234yf mediante fluoración catalítica en fase gaseosa de 1230xa con fluoruro de hidrógeno en presencia de un agente oxidante que contiene oxígeno, usando un catalizador basado en cromo no soportado, que puede contener Co, Zn, Mn, Ni.

El documento EP 2 103 587 A2 describe un procedimiento para prepara 1233xf mediante fluoración catalítica en fase gaseosa de TCP con fluoruro de hidrógeno usando un catalizador basado en cromo fluorado no soportado, seguida de regeneración del catalizador con aire sintético.

El documento EP 2 151 425 A2 y el documento US 2010/331583 A1 describen la reacción de TCP para dar 1233xf usando Cr_2O_3 fluorado.

El documento WO 2009/003084 A1 describe la fluoración de 1233xf a 1234yf usando un catalizador de Cr_2O_3 no soportado.

El documento WO 2010/123254 A2 describe la fluoración de percloroetileno y 1-cloro-2,2,2-trifluoroetano usando catalizadores de óxido de cromo no soportados que comprende 3-5% de níquel.

El documento US 2002/0155947 A1 describe catalizadores de cromo no soportados que comprenden níquel, que puede ser útil en la fluoración de hidrocarburos halogenados.

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

Sumario de la invención

La presente invención proporciona un procedimiento de fluoración que comprende alternamente etapas de reacción y regeneración, en el que las etapas de reacción comprenden hacer reaccionar un compuesto clorado con fluoruro de hidrógeno en fase gaseosa en presencia de un catalizador de fluoración para producir un compuesto fluorado, y las etapas de regeneración comprenden poner en contacto el catalizador de fluoración con un flujo de gas que contiene agente oxidante, en donde las reacciones de fluoración son las siguientes: donde las reacciones de fluoración 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); - 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); - 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); - 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); el catalizador de fluoración es un catalizador de cromo no soportado de gran área superficial que además comprende un co-catalizador seleccionado entre Co, Zn, Mn, Ni o mezclas de los mismos en una cantidad entre 1 a 10% en peso y donde la temperatura durante la regeneración se encuentra en el intervalo de 250 a 500°C con un tiempo de contacto de 1 a 200s, durante 10 a 200 horas.

Según una realización, el procedimiento de fluoración comprende una etapa de activación preliminar que comprende poner en contacto el catalizador de fluoración con un flujo de gas que contiene un agente oxidante.

Según una realización, el flujo de gas que contiene el agente oxidante de la etapa de activación y/o las etapas de regeneración es un flujo de gas que contiene oxígeno.

Según una realización, la etapa de activación comprende poner en contacto el catalizador de fluoración con el flujo de gas que contiene el agente oxidante durante por lo menos 2 horas, preferentemente durante por lo menos 4 horas, más preferentemente durante por lo menos 10 horas e incluso más preferentemente durante por lo menos 15 horas.

Según 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 preferentemente de 2 a 98% en moles, y más preferentemente de 5 a 50% en moles, con relación a la cantidad total de agente oxidante y fluoruro de hidrógeno.

Según 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 preferentemente es aire.

Según una realización, la etapa de activación y/o las etapas de regeneración compenden poner en contacto el catalizador de fluoración con un flujo de gas de fluoruro de hidrógeno, bien:

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

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

Según 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.

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

15 El catalizador de fluoración comprende además un co-catalizador seleccionado entre Co, Zn, Mn, Ni o mezclas de los mismos, preferiblemente Ni, y donde dicho co-catalizador está presente en una cantidad de 1-10% en peso de dicho catalizador de fluoración.

Según 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, preferentemente de 4:1 a 70:1, más preferentemente de 5:1 a 50:1, e incluso más preferentemente de 10:1 a 30:1.

20 Según una realización, las etapas de reacción se llevan a cabo a una presión de 1 a 20 bares, preferentemente de 5 a 15 bares, más preferentemente de 7 a 10 bares.

Según una realización, las etapas de reacción se llevan a cabo a una temperatura de 200 a 450°C, preferentemente de 300 a 430°C, más preferentemente de 320 a 420°C e incluso más preferentemente de 340 a 380°C.

Según 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, preferentemente de 10 a 80 s, más preferentemente de 15 a 50 s.

25 Según una realización, las etapas de reacción se llevan a cabo en presencia de un agente oxidante tal como oxígeno, siendo la proporción de oxígeno preferentemente de 0,05 a 15% en moles, más preferentemente de 0,5 a 10% en moles, y lo más preferentemente de 5 a 10% en moles, con respecto a la cantidad total de compuesto clorado y oxígeno.

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

Por ejemplo, la tasa de conversión de HFCO-1233xf se mejora con respecto a la enseñanza del documento WO 2010/123154.

35 Los resultados anteriores son posibles gracias al hallazgo sorprendente hecho por los presentes inventores de que los rendimientos de la reacción se incrementan durante un periodo de tiempo prolongado cuando el catalizador de fluoración se regenera en presencia de un agente oxidante tal como oxígeno

Descripción detallada de realizaciones de la invención

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

Como se usan aquí, los porcentajes son en porcentaje molar, a menos que se especifique lo contrario.

Reacción de Fluoración

40 Las reacciones de fluoración de la invención son las siguientes:

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

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

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

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

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

- de 2,3,3,3-tetracloro-1-propeno (HCO-1230xf) a 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO-1234yf);
- de 1,1,1,2,3-pentacloropropano (HCC-240db) a 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno (HFCO-1233xf);
- de 1,1,2,2,3-pentacloropropano (HCC-240aa) a 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno (HFCO-1233xf);
- de 2,3-dicloro-1,1,1-trifluoropropano (HCFC-243 db) a 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno (HFCO-1233xf);
- 5 de 1,1,2,3 tetracloro-1-propeno (HCO-1230xa) a 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno (HFCO-1233xf);
- de 2,3,3,3 tetracloro-1-propeno (HCO-1230xf) a 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno (HFCO-1233xf).

La reacción de fluoración se puede llevar a cabo con una relación molar de HF típicamente de 3:1 a 150:1, con un tiempo de contacto de 6 a 100 s y una presión desde la presión atmosférica hasta 20 bar. La temperatura del lecho de catalizador puede ser de 200 a 450°C.

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

Catalizador

El catalizador de fluoración usado en la presente invención es no soportado.

- 15 En general, los catalizadores descritos en el estado de la técnica son oxifluoruro de cromo, fluoruro y oxifluoruro de aluminio, y 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 descripciones del documento WO-A-2007/079431, en la página 7, líneas 1-5 y 28-32, documento EP-A-939071, en el párrafo [0022], documento WO 2008/054781 en la página 9 línea 22 a la página 10, línea 34, documento WO 2008/040969 en la reivindicación 1.

- 20 El procedimiento según la invención usa un catalizador basado en Cr de elevada área superficial, que es no soportado. Un catalizador preferido es un catalizador de óxido de cromo no soportado de elevada área superficial.

El catalizador contiene un bajo nivel de uno o más cocatalizadores tales como Co, Zn, Mn y sal de Ni. Un cocatalizador preferido es níquel.

- 25 El catalizador de cromo no soportado preferido contiene niveles bajos de uno o más cocatalizadores seleccionados entre cobalto, níquel, zinc o manganeso, preparado por procedimientos conocidos en la técnica, tales como impregnación, polvo mixto y similares.

- 30 La cantidad de cocatalizador, se varía entre 1 y 10% en peso, preferentemente entre 1 y 5% en peso. El cocatalizador se puede añadir al catalizador por procedimientos conocidos en la técnica tales como adsorción de una disolución acuosa u orgánica, seguido de evaporación del disolvente. El catalizador preferido en esta realización es óxido de cromo puro con níquel o cinc como cocatalizador. Alternativamente el cocatalizador se puede mezclar físicamente con el catalizador vía molienda para producir una mezcla íntima.

- 35 El catalizador, antes de la activación, se somete a una etapa de secado, que comprende preferentemente hacer pasar un gas de secado, preferentemente nitrógeno. La etapa de secado se puede llevar a cabo a una presión desde la presión atmosférica hasta 20 bares. La temperatura del catalizador durante la etapa de secado puede variar desde la temperatura ambiente hasta 400°C, preferentemente desde alrededor de 100°C hasta alrededor de 200°C con un tiempo de contacto de alrededor de 1 a 100 s, preferentemente de alrededor de 10 a 40 s, de alrededor de 1 a 50 horas, preferentemente entre 5 y 20 horas.

Después de la etapa de secado, el catalizador necesita ser activado para alcanzar el mejor nivel de actividad del catalizador.

- 40 Activación del catalizador

Los presentes inventores han encontrado que la activación (opcional) de los catalizadores anteriores usando un flujo de gas que contiene un agente oxidante hace posible mejorar significativamente la eficiencia del procedimiento de fluoración.

- 45 El procedimiento de activación comprende activar el catalizador usando un agente de activación o dos agentes de activación, en dos etapas o en una sola etapa. Uno de los agentes de activación es un agente oxidante, tal como oxígeno o una mezcla de oxígeno/nitrógeno o aire o cloro. El otro agente de activación (si está presente) puede ser HF.

- 50 Según una realización, el procedimiento de activación es un procedimiento de activación de dos etapas, en primer lugar con el agente oxidante como primer agente de activación, y a continuación con HF como un segundo agente de activación. En primer lugar, el catalizador de nueva aportación se trata con el agente oxidante. La temperatura durante esta etapa de activación puede variar de alrededor de 250 a alrededor de 500°C, preferentemente de

alrededor de 300 a alrededor de 400°C, con un tiempo de contacto de alrededor de 1 a alrededor de 200 s, de alrededor de 10 a alrededor de 200 horas. A continuación, el catalizador se trata con HF. La temperatura de la etapa de activación con HF como agente de activación puede variar de alrededor de 100°C a alrededor de 450°C, preferentemente de alrededor de 200 a alrededor de 300°C, con un tiempo de contacto de alrededor de 1 a alrededor de 100 s, durante de alrededor de 1 a alrededor de 50 horas.

Según otra realización, el procedimiento de activación es un procedimiento de activación de dos etapas, en primer lugar con HF como primer agente de activación, a continuación con el agente oxidante como un segundo agente de activación. En primer lugar, el catalizador de nueva aportación se trata con HF. La temperatura de la etapa de activación con HF como agente de activación puede variar de alrededor de 100 a alrededor de 450°C, preferentemente de alrededor de 200 a alrededor de 300°C, con un tiempo de contacto de alrededor de 1 a alrededor de 100 s, durante de alrededor de 1 a alrededor de 50 horas. A continuación, el catalizador se trata con el agente oxidante. La temperatura de esta etapa de activación puede variar de alrededor de 250 a alrededor de 500°C, preferentemente de alrededor de 300 a alrededor de 400°C, con un tiempo de contacto de alrededor de 1 a alrededor de 200 s, durante de alrededor de 10 a alrededor de 200 horas.

Según otra realización, el procedimiento de activación es un procedimiento de activación de dos etapas que comprende una activación realizada efectuando la reacción de fluoración durante un período de tiempo inicial, seguido por la activación con el agente oxidante. La reacción de fluoración se puede llevar a cabo durante de alrededor de 6 a alrededor de 100 horas (por ejemplo durante menos de 50 horas). La relación molar de HF durante la reacción de fluoración puede variar de alrededor de 2 a alrededor de 40. La temperatura de la etapa de activación con el agente oxidante puede variar de alrededor de 250 a alrededor de 500°C, preferentemente de alrededor de 300 a alrededor de 400°C, con un tiempo de contacto de alrededor de 1 a alrededor de 200 s, durante de alrededor de 10 a alrededor de 100 horas. Ambas etapas se pueden repetir hasta que la actividad del catalizador alcance su mejor nivel.

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

Según otra realización, el procedimiento de activación es un procedimiento de activación de un solo paso con sólo el agente oxidante (sin HF). La temperatura de esta etapa de activación puede variar de alrededor de 250 a alrededor de 500°C, preferentemente de alrededor de 300 a alrededor de 400°C, con un tiempo de contacto de alrededor de 1 a alrededor de 200 s, durante de alrededor de 10 a alrededor de 300 horas.

Los procedimientos de activación anteriores se pueden llevar a cabo a una presión desde la presión atmosférica hasta alrededor de 20 bares.

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

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

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

Cuando el procedimiento de activación comprende dos etapas (tal 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 una manera alternada.

Regeneración del Catalizador

Los presentes inventores han encontrado también que la eficiencia de la reacción de fluoración tiende a disminuir con el tiempo, pero que se puede aumentar de nuevo hasta, e incluso por encima, de la eficiencia inicial, sometiendo al catalizador a etapas de regeneración en las que se pone en contacto con un flujo de gas que contiene un agente oxidante, de manera similar a como durante la etapa de activación inicial.

Según una 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. La temperatura durante la etapa de regeneración varía de 250 a 500°C, con un tiempo de contacto de 1 a 200 s, durante 10 a 200 horas. La etapa de regeneración se puede llevar a cabo a una presión desde la presión atmosférica hasta 20 bares.

Según 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 varía de 250 a 500°C, con un tiempo de contacto de 1 a 200 s, durante 10 a 200 horas. La etapa de regeneración se puede llevar a cabo a una presión desde la presión atmosférica hasta 20 bares. La proporción de oxígeno puede variar de 2 a 98% en moles con relación a la mezcla de oxígeno más HF y de 20 a 100% en moles con relación a la mezcla de oxígeno más nitrógeno.

Cuando las etapas de reacción se alternan con las etapas de regeneración, la duración de cada etapa de reacción puede ser de 50 a 2.000 horas, preferentemente de 200 a 1.000 horas, y la duración de cada etapa de regeneración es de 10 a 200 horas, preferentemente de 15 a 60 horas.

10 Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran la descripción sin limitarla.

El equipo usado comprende un reactor tubular de un diámetro interno de 19 mm, realizado en aleación INCONEL® 600 rodeado por un horno tubular. También está equipado con controladores de presión y temperatura. Los reactantes, mezclados preliminarmente con 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 por medio de una precolumna y se analiza en línea mediante cromatografía en fase gaseosa equipada con una columna capilar de baja polaridad.

El análisis se lleva a cabo mediante cromatografía en fase gaseosa usando una columna CP Sil 8CB, dimensiones 50 m x 0,32 mm x 5 µm y una columna empacada, SP1000 al 1%/carbopack B, malla 60/80, 5 m de longitud. La programación de la temperatura del horno es la primera: 40°C durante 10 min a continuación una pendiente de 10°C/min hasta 250°C y la segunda: 40°C durante 20 min a continuación una pendiente de 10°C/min hasta 180°C.

Considerando que x_i es la cantidad inicial de moles de materia prima y x_f la cantidad total final 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 que es el resultado de la reacción de la materia prima.

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

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

Ejemplo 1: fluoración de HFCO-1233xf, activación con una reacción de fluoración inicial y a continuación un tratamiento con aire (no conforme a la invención)

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

El catalizador usado era un catalizador mixto de níquel/cromo que tiene una relación atómica Ni/Cr de 1, soportado sobre fluoruro de alúmina y preparado impregnando 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 de 5 a 10% de este ácido en nitrógeno).

El procedimiento de activación consistió en 1) fluoración del catalizador realizada efectuando la reacción de fluoración durante 46 horas a 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.

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

Ejemplo 2: fluoración de HFCO-1233xf, catalizador del ejemplo 1 reutilizado después de la regeneración (no conforme a la invención)

Con el mismo catalizador descrito en el ejemplo 1, se realizó una etapa de regeneración con un tratamiento en aire a 1,5 l/h, 370°C durante 16 h. A continuación, 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. De este modo, el tiempo de contacto era de 22,4 s, la relación molar de HF era de 24 y la temperatura de reacción era de 350°C. La cantidad de oxígeno era 9% en moles con respecto a la cantidad de HFCO-1233xf. La conversión era del 64,4%, pero se observó una desactivación del catalizador con el tiempo y la conversión finalmente llegó al 33,4%. Los resultados completos se proporcionan en la

Tabla 1 a continuación.

Ejemplo 3: fluoración de HFCO-1233xf, activación con una reacción de fluoración Inicial y a continuación un tratamiento con aire (no conforme a la invención)

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

El procedimiento de activación consistió en cinco ciclos de: 1) fluoración del catalizador realizada efectuando la reacción de fluoración durante 6 y 30 horas en las condiciones expuestas a continuación, seguido por 2) un tratamiento del catalizador con aire a 370°C y 1,5 l/h durante 16 y 64 horas.

10 Para el propósito 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. De este modo, el tiempo de contacto era de 29 s, la relación molar de HF era de 22 y la temperatura de reacción era de 350°C. La cantidad de oxígeno era de 7 a 8% en moles con respecto a la cantidad de HFCO-1233xf. La conversión era 69,7% y disminuyó con el tiempo hasta el 54,7%. A continuación, se realizó una etapa de regeneración en 1,5 l/h de aire a 370°C durante 16 h. Después de esta etapa, se recuperó una tasa de conversión aún mayor que la observada inicialmente (72,4%).

15 Los resultados completos se proporcionan en la Tabla 1 a continuación.

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

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

20 Después de una activación del catalizador con HF a presión atmosférica y 350°C, sin tratamiento en 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. De este modo, el tiempo de contacto era de 12,7 s, la relación molar de HF era de 23 y la temperatura de reacción era de 350°C. La cantidad de oxígeno era de 4% en moles con respecto a la cantidad de HFCO-1233xf. La conversión de HFCO 1233xf era de 9,1%.

Tabla 1: resultados

	Ej. 1	Ej. 2		Ej. 3				Ej. 4
Volumen de catalizador (cm ³)	73	73	73	73	73	Regeneración de catalizador en aire a 1,5 l/h y a 370°C durante 16 h	73	73
Relación molar de 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 funcionamiento del catalizador con HFCO-1233xf (h)	5,9	5,7	101	7	33		34,5	1
Conversión (GC %area)	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

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 soportado sobre AlF₃ descrito en el ejemplo 1.

Después de cargar el catalizador en el reactor, el catalizador se secó con nitrógeno a 220°C durante 16 horas. A

continuación se llevó la temperatura del reactor 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 era de 22 s, y la relación molar, MR, de HF era 24. La cantidad de oxígeno era 9% en moles con respecto a la cantidad de HFCO-1233xf. La conversión de HFCO 1233xf llegó al 14,8% después de 24 horas de reacción.

5 Los resultados completos se proporcionan en la Tabla 2 a continuación.

Ejemplo 6: fluoración de HFCO-1233xf, activación sólo con aire (no conforme a la invención)

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

10 En primer lugar, el catalizador se secó con nitrógeno a 220°C durante 16 horas. A continuación, se detuvo la alimentación de nitrógeno y se introdujo aire en el reactor durante 2 horas. Después de esto, 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 era de 20 s, el HF MR era de 30 y la temperatura de reacción era de 350°C. La cantidad de oxígeno era de 9% en moles con respecto a la cantidad de HFCO-1233xf. La conversión de HFCO 1233xf llegó al 18,5% después de 22 horas de reacción.

Los resultados completos se proporcionan en la Tabla 2 a continuación.

Ejemplo 7: fluoración de HFCO-1233xf, activación con HF y a continuación aire (no conforme a la invención)

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

25 En primer lugar, el catalizador se secó a presión atmosférica con nitrógeno a 220°C durante 16 horas. A continuación, 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 16 horas. Después de eso, se ajustaron la temperatura del horno y el caudal de aire 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 era de 24 s, el HF MR era de 26 y la temperatura de reacción era de 350°C. La cantidad de oxígeno era de 8% en moles con respecto a la cantidad de HFCO-1233xf. La conversión de HFCO-1233xf llegó al 58,6% después de 10 horas de reacción.

30 Los resultados completos se proporcionan en la Tabla 2 a continuación.

Tabla 2: resultados

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

REIVINDICACIONES

- 1 Un procedimiento de fluoración que comprende alternamente etapas de reacción y regeneración, en el que las etapas de reacción comprenden hacer reaccionar un compuesto clorado con fluoruro de hidrógeno en fase gaseosa en presencia de un catalizador de fluoración para producir un compuesto fluorado, y las etapas de regeneración comprenden poner en contacto el catalizador de fluoración con un flujo de gas que contiene agente oxidante, en donde las reacciones de fluoración 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);
 - 10 - 2,3-dicloro-1,1,1-trifluoropropano (HCFC-243db) a 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO-1234yf);
 - 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);
 - 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);
 - 15 - 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); y

el catalizador de fluoración es un catalizador de cromo no soportado de gran área superficial que además comprende un co-catalizador seleccionado entre Co, Zn, Mn, Ni o mezclas de los mismos; en una cantidad entre 1 a 10% en peso; y donde la temperatura durante la etapa de regeneración se encuentra en el intervalo de 250 a 500°C con un tiempo de contacto de 1 a 200s, durante 10 a 200 horas.
2. El procedimiento de fluoración de la reivindicación 1, que comprende una etapa de activación preliminar que comprende poner en contacto el catalizador de fluoración con un flujo de gas que contiene un agente oxidante.
3. El procedimiento de la reivindicación 1 o 2, en el que el flujo de gas que contiene agente oxidante de la etapa de activación y/o las etapas de regeneración es un flujo de gas que contiene oxígeno.
4. El procedimiento de una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la etapa de activación comprende poner en contacto el catalizador de fluoración con el flujo de gas que contiene agente oxidante durante por lo menos 2 horas, preferentemente durante por lo menos 4 horas, más preferentemente durante por lo menos 10 horas, e incluso más preferentemente durante por lo menos 15 horas.
5. El procedimiento de una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el flujo de gas que contiene agente oxidante de la etapa de activación y/o las etapas de regeneración contiene fluoruro de hidrógeno además del agente oxidante, y en el que la proporción de agente oxidante en el flujo de gas que contiene agente oxidante de la etapa de activación y/o las etapas de regeneración es preferentemente de 2 a 98% en moles, y más preferentemente de 5 a 50% en moles, con relación a la cantidad total de agente oxidante y fluoruro de hidrógeno.
6. El procedimiento de una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el flujo de gas que contiene agente oxidante de la etapasde regeneración no contiene fluoruro de hidrógeno, y preferentemente es aire.
7. El procedimiento de una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la etapa de regeneración comprenden poner en contacto el catalizador de fluoración con un flujo de gas de fluoruro de hidrógeno, bien:
 - antes de poner en contacto el catalizador de fluoración con el flujo de gas que contiene agente oxidante; o
 - 40 -después de poner en contacto el catalizador de fluoración con el flujo de gas que contiene agente oxidante.
8. El procedimiento de una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que 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 fluorado, antes de poner en contacto el compuesto clorado con el flujo de gas que contiene agente oxidante.
9. El procedimiento de una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que 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, preferentemente de 300 a 400°C, más preferentemente de 350 a 380°C.

10. El procedimiento de una de las reivindicaciones 1 a 9, en el que dicho co-catalizador está presente preferiblemente en una cantidad de 1-5% en peso de dicho catalizador de fluoración.
- 5 11. El procedimiento de una de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la relación molar de fluoruro de hidrógeno a 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno es de 3:1 a 150:1, preferentemente de 4:1 a 70:1, más preferentemente de 5:1 a 50:1, e incluso más preferentemente de 10:1 a 30:1.
12. El procedimiento de una de las reivindicaciones 1 a 11, en el que las etapas de reacción se llevan a cabo a una presión de 1 a 20 bares, preferentemente de 5 a 15 bares, más preferentemente de 7 a 10 bares.
- 10 13. El procedimiento de una de las reivindicaciones 1 a 12, en el que las etapas de reacción se llevan a cabo a una temperatura de 200 a 450°C, preferentemente de 300 a 430°C, más preferentemente de 320 a 420°C e incluso más preferentemente de 340 a 380°C.
14. El procedimiento de una de las reivindicaciones 1 a 13, en el que el tiempo de contacto entre el fluoruro de hidrógeno y el compuesto clorado durante las etapas de reacción es de 6 a 100 s, preferentemente de 10 a 80 s, más preferentemente de 15 a 50 s.
- 15 15. El procedimiento de una de las reivindicaciones 1 a 14, en el que las etapas de reacción se llevan a cabo en presencia de un agente oxidante tal como oxígeno, siendo la proporción de oxígeno preferentemente de 0,05 a 15% en moles, más preferentemente de 0,5 a 10% en moles, y lo más preferentemente de 5 a 10% en moles, con respecto a la cantidad total de compuesto clorado y oxígeno.