

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 929 391**

51 Int. Cl.:

C09K 5/04

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.12.2013** **E 18207547 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.08.2022** **EP 3492548**

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

30 Prioridad:

26.12.2012 FR 1262766

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

28.11.2022

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 929 391 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

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

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

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

10 La fabricación de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) que viene acompañada de una multitud de subproductos, que tienen un punto de ebullición próximo al HFO-1234yf, conduce a etapas de purificación bastante complejas y costosas. La dificultad encontrada a lo largo de la purificación del HFO-1234yf implica, generalmente, una pérdida significativa de producto buscado. Además, estos subproductos pueden formar composiciones binarias o ternarias azeotrópicas con el HFO-1234yf, haciendo que la separación por destilación simple sea imposible.

El documento US-2011/031436 describe una composición que comprende HFO-1234yf y al menos un compuesto adicional seleccionado del grupo que consiste en HFO-1234ze, HFO-1243zf, HCFC-243 db, HCFC-244 db, HFC-245cb, HFC-245fa, HCFO-1233xf, HCFO-1233zd, HCFC-253fb, HCFC-234ab, HCFC-243fa, etileno, HFC-23, CFC-13, HFC-143a, HFC-152a, HFC-236fa, HCO-1130, HCO-1130a, HFO-1336, HCFC-133a, HCFC-254fb, HCFC-1131, HFO-1141, HCFO-1242zf, HCFO-1223xd, HCFC-233ab, HCFC-226ba y HFC-227ca. El documento WO 2021/098420 describe un procedimiento catalítico de fluoración en fase gaseosa de 1,1,1,2,3-pentacloropropano y/o 1,1,2,2,3-pentacloropropano, para dar 2,3,3,3-tetrafluoropropeno. El documento US-2007/112227 describe una composición que comprende el 23 % en moles de HFO-1234yf e impurezas. El documento US-2007/112229 describe la producción de HFO-1234yf a partir de HFC-235cb. El documento EP 2 837 613 describe una composición azeotrópica de HFO-1234yf y HCC-40. El documento WO 2009/125200 describe un procedimiento de preparación de HCFC-243db mediante puesta en contacto entre HFO-1243zf y cloro, en presencia de un catalizador de tipo carbono activado, alúmina y/o un óxido de un metal de transición. El documento WO 2009/137658 describe composiciones que comprenden HCFC-243db, HCFO-1233xf, HCFC-244bb y/o HFO-1234yf, y al menos un compuesto adicional. El documento WO 2013/032908 describe composiciones que comprenden HFO-1234yf. El documento US-2012/0065437 describe una composición que comprende el 99,96 % de HFO-1234yf producido a partir de HCFC-244bb en presencia de un catalizador de CsCl/MgF₂.

35 La presente invención tiene por objeto una composición que comprende el compuesto HFO-1234yf, HFO-1243zf y HCFC-115; representando el compuesto HFO-1234yf al menos el 99 % en peso en la composición.

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

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

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

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

50 Independientemente de la realización, la totalidad del (de los) compuesto(s) adicional(es) representa como máximo el 1 % en peso de la composición que comprende HFO-1234yf, y ventajosamente como máximo el 0,5 % en peso.

55 A modo de ejemplo, pueden mencionarse, concretamente, los siguientes compuestos cuyos acrónimos representan:

- HCFC-240db: 1,1,1,2,3-pentacloropropano o $\text{CCl}_3\text{-CHCl-CH}_2\text{Cl}$
- HCFO-1233xf: 3,3,3-trifluoro-2-cloropropeno o $\text{CF}_3\text{-CCl=CH}_2$
- HCFC-243db: 1,1,1-trifluoro-2,3-dicloropropano o $\text{CF}_3\text{-CHCl-CH}_2\text{Cl}$
- HCFO-1233zd: E/Z-3,3,3-trifluoro-1-cloropropeno o $\text{CF}_3\text{-CH=CHCl}$
- HCC-40: clorometano o CH_3Cl

ES 2 929 391 T3

- HCFC-114a: 1,1,1,2-tetrafluoro-2,2-dicloroetano o $\text{CF}_3\text{-CCl}_2\text{F}$
- HCFC-115: 1,1,1,2,2-pentafluoro-2-cloroetano $\text{CF}_3\text{-CClF}_2$
- 5 - HCFC-122: 1,1,2-tricloro-2,2-difluoroetano o $\text{CHCl}_2\text{-CClF}_2$
- HCFC-123: 1,1,1-trifluoro-2,2-dicloroetano o $\text{CF}_3\text{-CHCl}_2$
- 10 - HCFC-124: 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloroetano o $\text{CF}_3\text{-CHClF}$
- HCFC-124a: 1,1,2,2-tetrafluoro-2-cloroetano o $\text{CHF}_2\text{-CClF}_2$
- HFC-125: 1,1,1,2,2-pentafluoroetano o $\text{CF}_3\text{-CHF}_2$
- 15 - HCFC-133a: 1,1,1-trifluoro-2-cloroetano o $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{Cl}$
- HCFC-142: 1,1-difluoro-2-cloroetano o $\text{CHF}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$
- HCFC-143: 1,1,2-trifluoroetano o $\text{CHF}_2\text{-CH}_2\text{F}$
- 20 - HFC-152a: 1,1-difluoroetano o $\text{CHF}_2\text{-CH}_3$
- HCFC-243ab: 1,1,1-trifluoro-2,2-dicloropropano o $\text{CF}_3\text{-CCl}_2\text{-CH}_3$
- 25 - HCFC-244eb: 1,1,1,2-tetrafluoro-3-cloropropano o $\text{CF}_3\text{-CHF-CH}_2\text{Cl}$
- HFC-281ea: 2-fluoropropano o $\text{CH}_3\text{-CFH-CH}_3$
- HCO-1110: 1,1,2,2-tetracloroetileno o $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$
- 30 - HCFO-1111: 1,1,2-tricloro-2-fluoroetileno o $\text{CCl}_2=\text{CClF}$
- HCFO-1113: 1,1,2-trifluoro-2-cloroetileno o $\text{CF}_2=\text{CClF}$
- 35 - HCFO-1223xd: E/Z-3,3,3-trifluoro-1,2-dicloropropeno o $\text{CF}_3\text{-CCl=CHCl}$
- HCFO-1224xe: E/Z-1,3,3,3-tetrafluoro-2-cloropropeno o $\text{CF}_3\text{-CCl=CHF}$
- HFO-1234ze: E/Z-1,3,3,3-tetrafluoropropeno o $\text{CF}_3\text{-CH=CHF}$
- 40 - HFC-245cb: 1,1,1,2,2-pentafluoropropano o $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CH}_3$
- HFC-245eb: 1,1,1,2,3-pentafluoropropano o $\text{CF}_3\text{-CHF-CH}_2\text{F}$
- 45 - HFC-245fa: 1,1,1,3,3-pentafluoropropano o $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{-CHF}_2$
- HFC-23: trifluorometano o CHF_3
- HFC-134a: 1,1,1,2-tetrafluoroetano o $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{F}$
- 50 - HFC-143a: 1,1,1-trifluoroetano o $\text{CF}_3\text{-CH}_3$
- HFC-236fa: 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano o $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{-CF}_3$
- 55 - HCFC-244bb: 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloropropano o $\text{CF}_3\text{-CFCl-CH}_3$
- HCFC-244db: 1,1,1,3-tetrafluoro-2-cloropropano o $\text{CF}_3\text{-CHCl-CH}_2\text{F}$
- HFO-1132a: 1,2-difluoroetileno o CHF=CHF
- 60 - HFO-1223: 3,3,3-trifluoropropino o $\text{CF}_3\text{-C}\equiv\text{CH}$
- HFO-1225zc: E/Z-1,1,3,3,3-pentafluoropropeno o $\text{CF}_3\text{-CH=CF}_2$
- 65 - HFO-1225ye: E/Z-1,2,3,3,3-pentafluoropropeno o $\text{CF}_3\text{-CF=CHF}$

- HCFO-1232xf: 3,3-difluoro-1,3-dicloropropeno o $\text{CClF}_2\text{-CCl=CH}_2$
- HFO-1243zf: 3,3,3-trifluoropropeno o $\text{CF}_3\text{-CH=CH}_2$

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

- HFO-1234yf, HFO-1243zf, HCFC-115

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

Independientemente de la realización, el compuesto HFO-1234yf representa preferiblemente al menos el 99 % en peso en la composición, y ventajosamente al menos el 99,5 % en peso.

20 La composición según la invención, puede obtenerse a partir de HCC-240db y recurriendo a una o varias etapas de reacción.

Por tanto, el HCC-240db puede someterse a una etapa de reacción en fase gaseosa con un agente de fluoración, preferiblemente HF anhidro, para dar directamente HFO-1234yf, eventualmente acompañado por productos intermedios, elegidos de HCFO-1233xf, HCFC-243db y HCFO-1233zd. La reacción de fluoración puede ponerse en práctica en presencia de catalizador y, preferiblemente a una temperatura comprendida entre 100 °C y 500 °C, más preferiblemente comprendida entre 200 y 450 °C. Tras la separación del HFO-1234yf, concretamente, mediante decantación, seguida por destilación, el (los) producto(s) intermedio(s) y, dado el caso, el HCC-240db no reaccionado, pueden recircularse posteriormente a la etapa de reacción.

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

40 Las dos etapas pueden ponerse en práctica en presencia de un catalizador, pudiendo el catalizador ser idéntico o diferente. Estas etapas pueden ponerse en práctica en un mismo reactor, cuando la reacción se realiza en fase gaseosa. En este caso, el reactor puede comprender un lecho catalítico superior, diferente del lecho inferior.

45 Cuando la preparación se realiza con la ayuda de dos etapas de reacción, la temperatura de reacción de la primera etapa es, en general, inferior a la de la segunda etapa, y está preferiblemente comprendida entre 100 °C y 500 °C, más preferiblemente comprendida entre 200 y 450 °C.

En caso de necesidad, después de la etapa de separación y/o purificación, anteriormente mencionada, el flujo que comprende HFO-1234yf puede someterse a una etapa de destilación azeotrópica y/o de adsorción mediante carbón activo y/o tamiz molecular, o a una etapa de fotocloración.

50 Según una realización de la invención, la composición se obtiene mediante una serie de reacciones (Figura 1). La Figura 1 ilustra una serie de reacciones para la producción de HFO-1234yf. La serie de reacción comienza por una reacción de hidrofluoración de HCC-240db, con ácido fluorhídrico, para dar HCFO-1233xf. El compuesto HCFO-1233xf puede someterse, a su vez, a una reacción de hidrofluoración, para dar HFO-1234yf. El compuesto HFO-1234yf puede someterse, a su vez, a una reacción de hidrofluoración, para dar HFC-245cb. Pueden obtenerse multitudes de productos mediante reacciones paralelas a esta serie de reacciones, por ejemplo, mediante reacciones de isomerización, de adición de HCl y de cloración.

60 Las reacciones descritas anteriormente, se realizan, preferiblemente, en presencia de catalizador de fluoración soportado o no, preferiblemente, activado en presencia de ácido fluorhídrico y/o de aire, que comprende óxidos de cromo y, eventualmente, un cocatalizador a base, por ejemplo, de níquel, de cinc, de titanio, de magnesio y de estaño.

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

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

5 La(s) reacción/reacciones de hidrofluoración puede(n) realizarse de manera continua, semicontinua.

La producción de HFO-1234yf puede realizarse preferiblemente a una presión absoluta comprendida entre 0,1 y 50 bar, más preferiblemente entre 0,3 y 15 bar.

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

La razón molar entre el ácido fluorhídrico y los compuestos orgánicos está comprendida entre 4:1 y 100:1, preferiblemente entre 5:1 y 50:1.

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

20 También pueden realizarse etapas de neutralización/eliminación de HF y HCl. Las composiciones descritas según la invención, también pueden no contener o contener trazas de HF y/o de HCl.

En presencia de un gran exceso de HF implementado en la(s) etapa(s) de reacción, la fabricación de HFO-1234yf puede comprender al menos una etapa de destilación para recuperar una parte de HF, que puede recircularse a la(s) etapa(s) de reacción.

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

30 En presencia de un gran exceso de HF implementado en la(s) etapa(s) de reacción, la fabricación de HFO-1234yf puede comprender al menos una etapa de destilación para recuperar una parte de HF, que puede recircularse a la(s) etapa(s) de reacción.

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

REIVINDICACIONES

1. Composición que comprende el compuesto HFO-1234yf, HFO-1243zf y HCFC-115; representando el compuesto HFO-1234yf al menos el 99 % en peso en la composición.
2. Composición según la reivindicación anterior, **caracterizada por que** comprende, además, al menos otro compuesto adicional, elegido de HCFC-240db, HCFO-1233xf, HCFC-243db, HCFO-1233zd, HCFC-114a, HCFC-122, HCFC-123, HCFC-124, HCFC-124a, HFC-125, HCFC-133a, HCFC-142, HCFC-143, HCFC-243ab, HCFC-244eb, HFC-281ea, HCO-1110, HCFO-1111, HCFO-1113, HCFO-1223xd, HFC-245eb, HFC-245fa, HFC-23, HFC-143a, HFC-236fa, HCFC-244bb, HCFC-244db, HFO-1132a, HFO-1223, HFO-1225zc, HFO-1225ye, HCFO-1232xf y HCFO-1224xe.

Figura 1

