(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 395 146**

(51) Int. CI.:

C07C 17/04 (2006.01)
C07C 19/10 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.04.2009 E 09730627 (8)**

(97) Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **23.02.2011 EP 2285761**

(54) Título: **Proceso de preparación de 1,1,1-trifluoro-2,3-dicloropropano**

(30) Prioridad:

09.04.2008 GB 0806419

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.02.2013

(73) Titular/es:

MEXICHEM AMANCO HOLDINGS S.A. DE C.V. (100.0%)
Rio San Javier No. 10 Fraccionamiento Viveros del Rio
Tlalnepantla,Estado de Mexico C.P. 54060, MX

(72) Inventor/es:

SMITH, JOHN, WILLIAM;
MCGUINESS, CLAIRE y
SHARRATT, ANDREW, PAUL

(74) Agente/Representante:

URÍZAR ANASAGASTI, José Antonio

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

Proceso de preparación de 1,1,1-trifluoro-2,3-dicloropropano.

[0001] La invención se refiere a un procedimiento para preparar 1,1,1-trifluoro-2,3-dicloropropano. En particular, la invención se refiere a un proceso para preparar 1,1,1-trifluoro-2,3-dicloropropano a partir de tetracloruro de carbono y etileno incluyendo la etapa de clorar 3,3,3-trifluoropropeno.

[0002] La invención proporciona un proceso para preparar 1,1,1-trifluoro-2,3-dicloropropano, cuyo proceso comprende poner en contacto 3,3,3-trifluoropropeno con cloro (Cl_2) en presencia de un catalizador para producir 1,1,1-trifluoro-2,3-dicloropropano, en el que el catalizador comprende carbón activo o es un catalizador de zinc/óxido de cromo.

[0003] El proceso de la invención proporciona un medio sorprendentemente limpio y eficiente para preparar 1,1,1-trifluoro-2,3 dicloropropano a partir de 3,3,3-trifluoropropeno. Por ejemplo, utilizando un catalizador que comprende carbón activo, alúmina y/o un óxido de un metal de transición, se pueden utilizar temperaturas más bajas en comparación con la no utilización de tal catalizador. Esto se cree que da como resultado menos subproductos y aumenta el rendimiento de 1,1,1-trifluoro-2 ,3-dicloropropano.

[0004] 1,1,1-trifluoro-2 ,3-dicloropropano es también conocido como HFC-243db o sólo 243db. A menos que se indique lo contrario, a 1,1,1 trifluoro-2,3-dicloropropano se hará referencia en lo sucesivo como 243db. 3,3,3-trifluoropropeno se conoce también como HFO-1243zf o simplemente 1243zf. A menos que se indique lo contrario, a 3,3,3-trifluoropropeno se hará referencia en lo sucesivo como 1243zf.

[0005] Para evitar dudas, por un catalizador que comprende carbón activo, alúmina y/o un óxido de un metal de transición, se incluyen catalizadores que son esencialmente sólo carbón activo, alúmina y/o un óxido de un metal de transición y catalizadores que son carbón activo, alúmina y/o un óxido de un metal de transición modificado, por ejemplo, por la adición de uno o más metales (por ejemplo, metales de transición) y/o compuestos de los mismos.

[0006] Por "carbón activo", se incluye cualquier carbono con un área superficial relativamente alta, tal como de unos 50 a unos 3000 m^2 o de unos 100 a unos 2000 m^2 (por ejemplo, de unos 200 a unos 1500 m^2 o unos 300 a unos 1000 m^2). El carbón activo puede ser derivado de cualquier material carbonoso, tal como carbón (por ejemplo, carbón vegetal), cáscaras (por ejemplo, coco) y madera. Cualquier forma de carbón activo puede ser utilizada, tales como polvo, granulados y bolitas de carbón activo. Puede usarse carbón activo que ha sido modificado (por ejemplo, impregnado) mediante adición de Cr, Mn, Au, Fe, Sn, Ta, Ti, Sb, Al, Co, Ni, Mo, Ru, Rh, Pd y/o Pt y/o un compuesto (por ejemplo, un haluro) de uno o más de estos metales.

[0007] Puede usarse alúmina que ha sido modificada mediante adición de Cr, Mn, Au, Fe, Sn, Ta, Ti, Sb, Al, Co, Ni, Mo, Ru, Rh, Pd y/o Pt y/o un compuesto (por ejemplo, un haluro) de uno o más de estos metales.

[0008] Puede usarse nn óxido de un metal de transición que ha sido modificado mediante adición de Cr, Mn, Au, Fe, Sn, Ta, Ti, Sb, Al, Co, Ni, Mo, Ru, Rh, Pd y/o Pt y/o un compuesto (por ejemplo, un haluro) de uno o más de estos metales.

[0009] Un óxido preferido de un metal de transición es un óxido de Cr, Ti, V, Zr o Fe. Por ejemplo, óxido de cromo solo (Cr_2O_3) o óxido de cromo que ha sido modificado por la adición de Zn, Mn, Zr, Ni, Al y/o Mg y/o un compuesto de uno o más de estos metales pueden usarse. Adecuados catalizadores basados en óxido de cromo incluyen los descritos en el documento EP-A-0502605, EP-A-0773061,EP-A-957074, WO 98/10862 y WO 2006/106353. Un catalizador preferido a base de óxido de cromo es un catalizador de zinc/óxido de cromo.

[0010] Un grupo preferido de catalizadores son catalizadores que comprenden carbón activo, alúmina y/o óxido de cromo. El carbón activo es actualmente un catalizador preferido porque es barato, fácilmente disponible, eficaz y robusto. El carbón activo está comercialmente disponible, por ejemplo, de Sutcliffe-Speakman.

[0011] El proceso de la invención puede realizarse en fase de vapor y/o líquida, preferentemente en fase de vapor. El procedimiento se puede realizar en fase líquida utilizando el producto 243db como disolvente. El calor de reacción en tal proceso puede ser eliminado por ebullición del producto/disolvente 243db.

[0012] Normalmente, el proceso se lleva a cabo a una temperatura de unos -100 a unos 400 ° C, tal como de unos -80 a unos 300 ° C o -50 a unos 250 ° C, por ejemplo de unos 0 a unos 200ºC o de unos 50 a unos 150 ° C. El proceso puede realizarse a una presión de unos 0 a unos 30 bar absolutos, tal como de unos 0,1 a unos 20 bar absolutos o de unos 0,5 a unos 10 bar absolutos, por ejemplo de unos 1 a unos 5 bar absolutos.

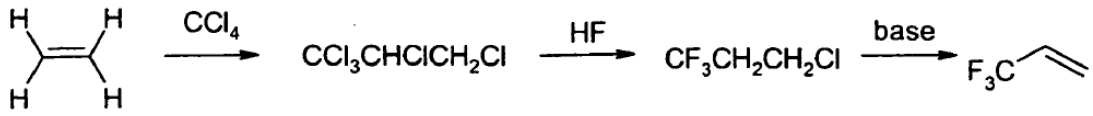
[0013] El procedimiento de la invención se puede llevar a cabo en cualquier aparato adecuado, tal como un mezclador estático, un reactor tubular, un reactor de tanque agitado o un recipiente de separación vapor-líquido agitado. Preferiblemente, este o cualquier otro aparato descrito aquí se hace de uno o más materiales que son resistentes a la corrosión, por ejemplo Hastelloy ® o Inconel ®. El proceso puede realizarse de forma continua o por lotes.

[0014] Normalmente, la relación molar de 1243zf: cloro en el proceso de cloración es de unos 10:1 a unos 1:5, tal como de unos 5:1 a unos 1:2, por ejemplo de unos 3:1 a unos 1.5:1 (por ejemplo, unos 2.5:1 a unos 1:1).

[0015] El proceso de cloración de la invención puede realizarse fotoquímicamente, por ejemplo mediante la exposición de los reactivos a la radiación UV de una longitud de onda adecuada, normalmente de unos 190 a unos 420 nm (tal como la radiación monocromática, por ejemplo, 254 nm). Cualquier catalizador adecuado de la invención seleccionado de carbón activo, alúmina, y/o un óxido de un metal de transición puede usarse en el proceso fotoquímico. Los catalizadores actualmente preferidos incluyen carbón activo y óxido de zinc.

[0016] 1243zf está disponible comercialmente (por ejemplo, de Apollo Scientific Ltd, UK). Alternativamente, 1243zf también se puede preparar a través de una vía de síntesis a partir de la barata materia prima tetracloruro de carbono (CCl_4) y etileno (ver el esquema de reacción que se expone a continuación). Estos dos materiales de partida pueden telomerizarse para producir 1,1,1,3-tetracloropropano (también conocido como HCC-250fb, o simplemente 250fb) (véase, por ejemplo, J. Am. Chem.. Soc. vol. 70, p2529, 1948)

[0017] 250fb puede luego fluorarse para producir 1243zf y/o 1,1,1-trifluoro-3-cloropropano (por ejemplo, usando HF, opcionalmente en presencia de un catalizador de óxido de cromo que contiene, preferiblemente, un catalizador de zinc/óxido de cromo como se describe aquí). La deshidrohalogenación de 1,1,1-trifluoro-3-cloropropano (por ejemplo usando NaOH o KOH) produce 1243zf. Alternativamente (no se muestra), 250FB puede deshidroclorarse a 3,3,3-tricloropropeno, seguido de fluoración a 1243zf.



[0018] Así, en un aspecto adicional de la invención, se proporciona un proceso para preparar 1,1,1-trifluoro-2,3–dicloropropano (243db), procedimiento que comprende:

(a) telomerizar etileno y tetracloruro de carbono (CCl_4) para producir 1,1,1,3-tetracloropropano (250FB);

(b) convertir 250FB a 3,3,3-trifluoropropeno; y

(c) poner en contacto 3,3,3-trifluoropropeno con cloro (Cl_2) en presencia de un catalizador para producir 1,1,1-trifluoro-2,3 dicloropropano (1243zf), en el que el catalizador comprende carbón activo o es un catalizador de zinc/óxido de cromo.

[0019] La etapa (a) del proceso anterior normalmente comprende poner en contacto etileno con CCl_4 en fase líquida y/o vapor en presencia de un catalizador en condiciones adecuadas para producir 1,1,1,3-tetracloropropano.

[0020] Cualquier catalizador adecuado puede usarse en la etapa (a), tal como un catalizador que comprende hierro, cobre y/o peróxido.

[0021] Los catalizadores que comprenden peróxido incluyen peróxido de benzoilo y peróxido de di-t-butilo. Los catalizadores que comprenden hierro incluyen polvo de hierro y haluros férricos/ferrosos (por ejemplo, cloruros). Catalizadores que comprenden cobre incluyen sales de cobre tales como haluros de cobre (por ejemplo, $CuCl_2$), sulfato de cobre y/o cianuro de cobre.

[0022] Normalmente, los catalizadores que comprenden cobre y hierro se utilizan con un co-catalizador o ligando. Adecuados cocatalizadores incluyen ortoformiato de trietilo (HC $(OEt)_3$), ligandos que contienen nitrógeno/fósforo, y/o sales de amonio / fosfonio. Los ligandos preferidos que contienen nitrógeno incluyen aminas (por ejemplo, aminas primarias y secundarias), nitrilos y amidas. Los ligandos que contienen fósforo preferidos incluyen fosfatos, fosfitos (por ejemplo, fosfito de trietilo) y fosfinas. Las sales de amonio y fosfonio preferidas incluyen haluros de amonio y fosfonio (por ejemplo, cloruros).

[0023] El catalizador para la etapa (a) se usa normalmente en una cantidad de unos 0,01 a unos 50 mol% (por ejemplo, unos 0,1 a unos 10%), en base a la suma molar de tetracloruro de carbono y etileno presente. Generalmente se utiliza un exceso de tetracloruro de carbono sobre etileno. Por ejemplo, la relación molar de CCl_4: C_2H_4 normalmente es de unos 1:1 a unos 50:1, tal como de unos 1,1:1 a unos 20:1, por ejemplo de unos 1,2:1 a unos 10:1, o unos 1,5:1 a unos 5:1.

[0024] La temperatura de reacción para la etapa (a) normalmente está en el intervalo de 20 a 300 °C, preferiblemente de unos 30 a unos 250 °C, tal como de unos 40 a unos 200 °C, por ejemplo de unos 50 a unos 150 °C.

[0025] La presión de reacción para la etapa (a) normalmente está dentro del intervalo de 0 hasta unos 40 bar absolutos, preferiblemente de unos 1 a unos 30 bar absolutos.

[0026] El tiempo de reacción para la etapa (a) generalmente es de cerca de 1 segundo a unos 100 horas, preferiblemente de unos 10 segundos a unos 50 horas, tal como de un 1 minuto a unos 10 horas.

[0027] La etapa (a) se puede llevar a cabo en cualquier aparato adecuado, tal como un mezclador estático, un reactor tubular, un reactor de tanque agitado o un recipiente de separación vapor-líquido agitado. La etapa (a) se puede realizarse de forma continua o por lotes. Preferiblemente, el 1,1,1,3-tetracloropropano formado en la etapa (a) es purificado y/o aislado antes de ser fluorado en la etapa (b). Esta purificación se puede lograr convenientemente, por ejemplo mediante destilación y/o extracción.

[0028] La conversión de 1,1,1,3-tetracloropropano (250FB) a 3,3,3-trifluoropropeno (1243zf) en el paso (b) anterior implica normalmente sub-pasos de fluoración y deshidrohalogenación.

[0029] Por ejemplo, 250FB puede estar fluorado para producir un compuesto de fórmula $CF_3CH_2CH_2Cl$ (253fb), seguido de deshidrohalogenación de 253fb para producir 1243zf. Esto se denominará en lo sucesivo como ruta (b1).

[0030] Alternativamente, 250FB puede deshidroclorarse para producir 3,3,3-tricloropropeno, seguido de fluoración para producir 1243zf. Esto se denominará en lo sucesivo como ruta (b2).

[0031] Una o ambas rutas (b1) y (b2) se pueden utilizar para convertir 1,1,1,3-tetracloropropano a 3,3,3 -trifluoropropeno, dependiendo de la elección de reactivos y/o catalizadores. La ruta tomada y el número de pasos implicados pueden depender de factores tales como las condiciones de reacción y la naturaleza de catalizador empleado (si lo hay). Estos factores se describen con más detalle a continuación.

[0032] En la ruta (b1), por ejemplo, 250FB puede estar fluorado con HF en presencia de un catalizador para producir 253fb. Cualquier catalizador adecuado para la fluoración con HF puede ser utilizado, como compuestos que comprenden aluminio (por ejemplo, catalizadores basados en alúmina) y/o cromo (por ejemplo, catalizadores basados en óxido de cromo, especialmente catalizadores zinc/óxido de cromo como se describen aquí) y/o haluros metálicos como cloruros o fluoruros (por ejemplo $TiCl_4$, $SnCl_4$ o SbF_5) y/o bases que contienen nitrógeno (por ejemplo, aminas y heterociclos que contienen nitrógeno como piridina).

[0033] 253fb puede entonces ser deshidrohalogenado a 1243zf por cualquier método adecuado, por ejemplo, deshidrohalogenación mediada por base (por ejemplo, usando una base que comprende hidróxidos o amiduros metálicos alcalinos o alcalino-térreos), térmica o catalizada por metal (por ejemplo, catalizada por zinc/óxido de cromo). La deshidrohalogenación puede realizarse en presencia o ausencia de HF. Las condiciones de reacción adecuadas para la deshidrohalogenación de 253fb se describen más adelante en relación con la etapa de deshidrohalogenación (iii) de un compuesto de fórmula CF_3CHFCH_2X (en donde X = Cl o F).

[0034] Las reacciones de fluoración y deshidrohalogenación en la etapa (b o ruta b1) utilizando HF pueden realizarse simultáneamente (es decir, en un proceso en un solo recipiente) o secuencialmente, opcionalmente con separación/aislamiento de 253fb antes de la deshidrohalogenación. Preferiblemente, la ruta (b1) se lleva a cabo en un solo recipiente utilizando un catalizador de zinc/óxido de cromo.

[0035] En la ruta (b2), las reacciones de deshidrocloración y fluoración pueden realizarse bajo sustancialmente las mismas condiciones de reacción, es decir, en un proceso en un solo recipiente. Así, 250FB se puede poner en contacto con HF en presencia de un catalizador para producir 1243zf, normalmente a través de 1,1,1,3-tetrafluoropropano. Los catalizadores adecuados incluyen compuestos que comprenden aluminio (por ejemplo, alúmina o fluoruro de aluminio) y/o cromo (por ejemplo, catalizadores basados en óxido de cromo, especialmente catalizadores de cinc/óxido de cromo como se describe aquí), y/o haluros metálicos, tales como cloruros o fluoruros (por ejemplo TAF_5, $TiCl_4$, $SnCl_4$, $SbCl_5$ o SbF_5) y/o bases que contienen nitrógeno (por ejemplo, aminas y heterociclos que contienen nitrógeno tales como piridina). Ejemplos de compuestos catalizadores que comprenden aluminio incluyen AlF_3, mezclado opcionalmente con uno o más compuestos de metales de transición.

[0036] A pesar de que HF se describe como un agente de fluoración adecuado para el paso (b), cualquier agente de fluoración adecuado puede ser utilizado. Por ejemplo, en una realización alternativa, 1243zf puede ser producidos en un solo recipiente tratando de 250FB con NaF, KF, o complejos amina:HF tales como el reactivo de Olah.

[0037] Normalmente, la etapa (b) se lleva a cabo a una temperatura de unos 20 a unos 500 ° C. Por ejemplo, cuando se usa KF o Reactivo de Olah (pyrindinium poli(HF)), se pueden utilizar temperaturas de unos 50 a unos 200 ° C. Alternativamente, cuando se usa HF, se pueden emplear temperaturas más altas, como de unos 100 a unos 500 ° C (por ejemplo de unos 120 a unos 400 ° C o de unos 150 a unos 250 ° C).

[0038] La temperatura empleada puede variar dependiendo de la naturaleza del catalizador empleado. Por ejemplo, cuando se usa una base que contiene nitrógeno, la temperatura preferida puede variar de unos 100 a unos 250 ° C, mientras que cuando se emplea un catalizador a base de un compuesto de aluminio, la temperatura preferida puede variar de unos 200 a unos 350 ° C. Cuando se usa un catalizador de zinc/óxido de cromo para la etapa (ii), la temperatura varía normalmente de unos 150 a unos 400° C, tal como de unos 150 a unos 350 ° C, por ejemplo de unos 150 a unos 300 ° C o desde unos 150 a unos 250 ° C.

[0039] La presión de reacción para la etapa (b) normalmente está dentro del intervalo de 0 hasta unos 30 bar absolutos, preferiblemente de 1 a unos 20 bar absolutos.

[0040] Se usa generalmente un exceso de agente de fluoración en la etapa (b), si el 1243zf se produce a través de la ruta (b1) o ruta (b2). Por ejemplo, cuando se usa HF como agente de fluoración, puede usarse una relación molar de HF: compuestos orgánicos de unos 1:1 hasta unos 100:1, tal como de unos 3: 1 a unos 50:1, por ejemplo de unos 6: 1 a unos 30:1.

[0041] El tiempo de reacción para la etapa (b) es generalmente de 1 segundo a unas 100 horas, preferiblemente de unos 10 segundos a unos 50 horas, tal como de 1 minuto a unas 10 horas. En un proceso continuo, los tiempos típicos de contacto del catalizador con los reactivos es de 1 a unos 1000 segundos, como de 1 a unos 500 segundos o de 1 a unos 300 segundos o de 1 a unos 50, 100 o 200 segundos.

[0042] La etapa (b) se puede llevar a cabo en cualquier aparato adecuado, tal como un mezclador estático, un reactor tubular, un reactor de tanque agitado o un recipiente de separación vapor-líquido agitado. La etapa (b) puede realizarse por lotes o de forma continua. Preferiblemente, el 1243zf formado en la etapa (b) es purificado y/o aislado antes de ser clorado en la etapa (c). Esta purificación se puede lograr convenientemente, por ejemplo, por destilación y/o extracción.

[0043] La etapa (b) se describe en más detalle hacia el final de esta especificación en una realización adicional denominada el proceso de preparación de 1243zf.

[0044] Las condiciones para la etapa (c) normalmente serán como se definió anteriormente en la primera realización de la invención.

[0045] En un aspecto preferido de la invención, el 243db formado por los procesos descritos aquí es fluorado para producir un compuesto de fórmula CF_3CHFCH_2X, en el que X es Cl o F. Por lo tanto, la invención proporciona un procedimiento para preparar un compuesto de fórmula CF_3CHFCH_2X, en el que X es Cl o F, comprendiendo el procedimiento (i) poner en contacto 3,3,3-trifluoropropeno (1243zf) con cloro (Cl_2) en presencia de un catalizador que comprende carbón activo o un catalizador de zinc/óxido de cromo para producir 1,1,1-trifluoro-2 ,3-dicloropropano (243db), y (ii) poner en contacto 243db con fluoruro de hidrógeno (HF) en presencia de un catalizador de fluoración para producir el compuesto de fórmula CF_3CHFCH_2X.

[0046] Cualquier catalizador de fluoración adecuado puede usarse en la etapa (ii), incluyendo pero no limitado a catalizadores que comprenden carbón activo, alúmina y/o un óxido de un metal de transición (como se ha descrito anteriormente en relación con la etapa de cloración (i)) y halogenuros metálicos ácidos de lewis soportados (por ejemplo, sobre carbón) o no soportados, incluyendo TaX_5, SbX_5, SnX_4, TiX_4, $FeCl_3$, NbX_5, VX_5, AlX_3 (en donde X = F o Cl).

[0047] Los catalizadores que comprende óxido de cromo son un grupo preferido de catalizadores para su uso en la etapa (ii). Por ejemplo, pueden usarse el óxido de cromo (Cr_2O_3) que ha sido modificado por la adición de Zn, Mn, Zr, Ni, Al y/o Mg y/o un compuesto de uno o más de estos metales. Adecuados catalizadores basados en óxido de cromo incluyen los descritos en EP-A-0502605, EP-A-0773061, EP-A-957074, WO 98/10862 y WO 2006/106353. Un catalizador preferido a base de óxido de cromo es un catalizador de zinc/óxido de cromo.

[0048] Por el término "catalizador zinc/óxido de cromo" nos referimos a cualquier catalizador que comprende cromo o un compuesto de cromo y zinc o un compuesto de zinc. Tales catalizadores son conocidos en la técnica, véase por ejemplo EP-A-0502605, EP-A-0773061, EP-A-0957074 y WO 98/10862. Sin embargo, los presentes inventores han encontrado sorprendentemente que se pueden utilizar catalizadores zinc/óxido de cromo para promover la deshidrohalogenación de 243db para producir 1233xf, y/o la fluoración de 1233xf para producir el compuesto de fórmula CF_3CFXCH_3, y/o la deshidrohalogenación del compuesto de fórmula CF_3CFXCH_3 para producir 1234yf.

[0049] Normalmente, el cromo o el compuesto de cromo presente en los catalizadores de zinc/óxido de cromo de la invención es un óxido, oxifluoruro o fluoruro de cromo, tal como óxido de cromo.

[0050] La cantidad total de zinc o un compuesto de zinc presente en los catalizadores de zinc/óxido de cromo de la invención es normalmente de unos 0,01% a unos 25%, preferiblemente de 0,1% a unos 25%, convenientemente de 0,01% a 6% de zinc, y en algunas realizaciones preferiblemente de 0,5% en peso a unos 25% en peso del catalizador,

preferiblemente de un 1 a 10% en peso del catalizador, más preferiblemente de unos 2 a 8% en peso del catalizador, por ejemplo alrededor de 4 a 6% en peso del catalizador.

[0051] En otras realizaciones, el catalizador comprende convenientemente de 0,01% a 1%, más preferiblemente de 0,05% a 0,5% de zinc.

[0052] La cantidad preferida depende de una serie de factores tales como la naturaleza del cromo o un compuesto de cromo y/o zinc o un compuesto de zinc y/o la manera en que se hace el catalizador. Estos factores se describen con más detalle más adelante.

[0053] Debe entenderse que la cantidad de zinc o un compuesto de zinc citada aquí se refiere a la cantidad de zinc elemental, ya sea presente como zinc elemental o como un compuesto de zinc.

[0054] Los catalizadores de zinc/óxido de cromo utilizados en la invención pueden incluir un metal adicional o uno de sus compuestos. Normalmente, el metal adicional es un metal divalente o trivalente, preferiblemente seleccionado de níquel, magnesio, aluminio y mezclas de los mismos. Normalmente, el metal adicional está presente en una cantidad de 0,01% en peso a unos 25% en peso del catalizador, preferiblemente de unos 0,01 a 10% en peso del catalizador. Otras realizaciones pueden comprender al menos unos 0,5% en peso o al menos unos 1% en peso de metal adicional.

[0055] Los catalizadores de zinc/óxido de cromo utilizados en la presente invención pueden ser amorfos. Con esto queremos decir que el catalizador no demuestra características cristalinas sustanciales cuando se analiza mediante, por ejemplo, difracción de rayos X.

[0056] Alternativamente, los catalizadores pueden ser parcialmente cristalinos. Con esto queremos decir que desde 0.1 a 50% en peso del catalizador está en forma de uno o más compuestos cristalinos de cromo y/o uno o más compuestos cristalinos de zinc. Si se utiliza un catalizador parcialmente cristalino, contiene preferiblemente de 0.2 a 25% en peso, más preferiblemente desde 0.3 a 10% en peso, aún más preferiblemente de 0.4 a 5% en peso del catalizador en forma de uno o más compuestos cristalinos de cromo y/o uno o más compuestos cristalinos de zinc.

[0057] Durante el uso en una reacción de fluoración/deshidrohalogenación el grado de cristalinidad puede cambiar. Por lo tanto, es posible que un catalizador de la invención que tiene un grado de cristalinidad como se definió anteriormente antes de su uso en una reacción de fluoración /deshidrohalogenación tendrá un grado de cristalinidad fuera de estos intervalos durante o después de su uso en una reacción de fluoración /deshidrohalogenación.

[0058] El porcentaje de material cristalino en los catalizadores de la invención se puede determinar por cualquier método adecuado conocido en la técnica. Los métodos adecuados incluyen técnicas de difracción de rayos X (XRD). Cuando se utiliza la difracción de rayos X la cantidad de material cristalino tal como la cantidad de óxido de cromo cristalino se puede determinar con referencia a una cantidad conocida de grafito presente en el catalizador (por ejemplo, el grafito utilizado en la producción de gránulos de catalizador) o más preferiblemente por comparación de la intensidad de los patrones de XRD de los materiales de la muestra con los materiales de referencia preparados a partir de las pertinentes normas internacionalmente reconocidas, por ejemplo materiales de referencia de NIST (National Institute of Standards and Technology).

[0059] Los catalizadores de zinc/óxido de cromo de la invención normalmente tienen un área superficial de al menos 50 m^2/g, y preferiblemente 70 a 250 m^2/g, y más preferiblemente de 100 a 200 m^2/g antes de someterse a un pre-tratamiento con un fluoruro que contiene especies tales como fluoruro de hidrógeno o un hidrocarburo fluorado. Durante este pre-tratamiento, que se describe con más detalle más adelante, al menos algunos de los átomos de oxígeno en el catalizador se sustituyen por átomos de flúor.

[0060] Los catalizadores de zinc/óxido de cromo de la invención tienen normalmente un equilibrio ventajoso de niveles de actividad y selectividad. Preferiblemente, también tienen un grado de robustez química que significa que tienen una vida útil relativamente larga. Los catalizadores de la invención preferiblemente también tienen una resistencia mecánica que permite un manejo relativamente fácil, por ejemplo, pueden cargarse en reactores o descargarse de reactores usando técnicas conocidas.

[0061] Los catalizadores de zinc/óxido de cromo de la invención se pueden proporcionar en cualquier forma adecuada conocida en la técnica. Por ejemplo, se pueden proporcionar en forma de bolitas o gránulos de tamaño apropiado para uso en un lecho fijo o en un lecho fluidizado. Los catalizadores pueden ser soportados o no soportados. Si el catalizador es soportado, los soportes adecuados incluyen AlF_3, alúmina fluorada o carbón activo.

[0062] Los catalizadores zinc/óxido de cromo de la invención incluyen formas promovidas de tales catalizadores, incluyendo las que contienen acidez y/o basicidad de Lewis y/o Brönsted mejorada.

[0063] Los catalizadores amorfos que pueden utilizarse en la presente invención pueden obtenerse por cualquier método conocido en la técnica para producir catalizadores amorfos a base de óxido de cromo. Los métodos adecuados

incluyen co-precipitación a partir de soluciones de nitratos de cromo y zinc al añadir hidróxido de amonio. Alternativamente, se puede utilizar la impregnación superficial del zinc o un compuesto del mismo sobre un catalizador de óxido de cromo amorfo.

[0064] Otros métodos para preparar los catalizadores de zinc/óxido de cromo amorfos incluyen, por ejemplo, reducción de un compuesto de cromo (VI), por ejemplo un cromato, dicromato, en particular, dicromato de amonio, a cromo (III), por zinc metálico, seguido de co-precipitación y lavado; o la mezcla en forma de sólidos, un compuesto de cromo (VI) y un compuesto de zinc, por ejemplo acetato de zinc u oxalato de zinc, y calentar la mezcla a alta temperatura con el fin de efectuar la reducción del compuesto de cromo (VI) a óxido de cromo (III) y oxidar el compuesto de zinc a óxido de zinc.

[0065] El zinc puede introducirse en y/o sobre el catalizador de óxido de cromo amorfo en forma de un compuesto, por ejemplo un haluro, oxihaluro, óxido o hidróxido dependiendo al menos en cierta medida de la técnica de preparación del catalizador empleado. En el caso en que la preparación del catalizador amorfo es por impregnación de óxido de cromo, óxido de cromo halogenado u oxihaluro de cromo, el compuesto es preferiblemente una sal soluble en agua, por ejemplo un haluro, nitrato o carbonato, y se emplea como una solución o suspensión acuosa. Alternativamente, los hidróxidos de zinc y cromo pueden ser co-precipitados (por ejemplo, mediante el uso de una base tal como hidróxido de sodio o hidróxido de amonio) y se convierten a los óxidos para preparar el catalizador amorfo. La mezcla y la molienda de un compuesto insoluble de zinc con el catalizador básico óxido de cromo proporcionan un método adicional para preparar el precursor del catalizador amorfo. Un método para preparar el catalizador amorfo a base de oxihaluro de cromo comprende la adición de un compuesto de zinc al haluro de cromo hidratado.

[0066] La cantidad de zinc o un compuesto de zinc introducido en el precursor del catalizador amorfo depende del método de preparación empleado. Se cree que el catalizador de trabajo tiene una superficie que contiene cationes de zinc localizados en una red que contiene cromo, por ejemplo una red de óxido, oxihaluro o haluro de cromo. Así, la cantidad de zinc o un compuesto de zinc requerida es generalmente menor para catalizadores elaborados por impregnación que para catalizadores preparados por otros métodos tales como co-precipitación, que también contienen el zinc o un compuesto de zinc en lugares no superficiales.

[0067] Cualquiera de los métodos anteriormente mencionados, u otros métodos, pueden ser empleados para preparar catalizadores amorfos que pueden utilizarse en el proceso de la presente invención.

[0068] Los catalizadores de zinc/óxido de cromo descritos aquí son normalmente estabilizados por tratamiento térmico antes del uso de forma que son estables en las condiciones ambientales a las que están expuestos en uso. Esta estabilización es a menudo un proceso en dos etapas. En la primera etapa, el catalizador se estabiliza por tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno o nitrógeno/aire. En la técnica, esta etapa se conoce como "calcinación". Los catalizadores de fluoración son entonces normalmente estabilizados a fluoruro de hidrógeno por tratamiento térmico en fluoruro de hidrógeno. Esta etapa se denomina a menudo "pre-fluoración".

[0069] Mediante control cuidadoso de las condiciones en las que estas dos etapas de tratamiento térmico se llevan a cabo, la cristalinidad puede ser inducida en el catalizador en un grado controlado.

[0070] Por ejemplo, un catalizador amorfo puede ser tratado térmicamente a una temperatura de unos 300 a unos 600 ° C, preferiblemente de unos 400 a 600 ° C, más preferiblemente de 500 a 590ºC, por ejemplo 520, 540, 560 o 580 ° C durante un periodo de cerca de 1 a unas 12 horas, preferiblemente de unos 2 a unas 8 horas, por ejemplo de unas 4 horas en un atmósfera adecuada. Las atmósferas adecuadas bajo las que se puede realizar este tratamiento térmico incluyen una atmósfera de nitrógeno o una atmósfera con un nivel de oxígeno de unos 0.1 a unos 10% v/v en nitrógeno. Otros ambientes oxidantes, alternativamente, podrían utilizarse. Por ejemplo, entornos que contienen agentes oxidantes adecuados incluyen, pero no se limitan a, los que contienen una fuente de nitrato, CrO_3 u O_2 (por ejemplo aire). Esta etapa de tratamiento térmico puede realizarse además de o en lugar de la etapa de calcinación que se utiliza normalmente en la técnica anterior para producir catalizadores amorfos. Se pueden seleccionar condiciones para la etapa de pre-fluoración de manera que no introduzcan sustancialmente cristalinidad en el catalizador. Esto puede conseguirse por tratamiento térmico del precursor de catalizador a una temperatura de unos 200 a unos 500 ° C, preferiblemente de unos 250 a unos 400 ° C a presión atmosférica o superatmosférica durante un período de unas 1 a unos 16 horas, en presencia de fluoruro de hidrógeno, opcionalmente en presencia de otro gas como nitrógeno.

[0071] Las condiciones para la etapa de pre-fluoración pueden ser seleccionadas para que induzcan un cambio en la cristalinidad de la catalizador o para que no induzcan ningún cambio. Los presentes inventores han encontrado que el tratamiento térmico del precursor de catalizador a una temperatura de 250 a unos los 500 °C, preferiblemente de 300 a unos 400 °C a presión atmosférica o superatmosférica durante un periodo de 1 a alrededor de 16 horas, en presencia de fluoruro de hidrógeno, opcionalmente en presencia de otro gas como aire, pueden producir un catalizador en el que la cristalinidad se define como antes, por ejemplo de 0.1 a 8.0% en peso del catalizador (normalmente de 0.1 a menos de 8.0% en peso del catalizador) está en forma de uno o más compuestos cristalinos de cromo y/o uno o más compuestos cristalinos de al menos un metal adicional.

[0072] La persona experta apreciará que variando las condiciones descritas anteriormente, tal como variando la temperatura y/o el tiempo y/o la atmósfera bajo la cual se lleva a cabo el tratamiento térmico, el grado de cristalinidad de el catalizador se puede variar. Normalmente, por ejemplo, catalizadores con mayores grados de cristalinidad (por ejemplo de 8 a 50% en peso del catalizador) se pueden preparar aumentando la temperatura y/o aumentando el tiempo de calcinación y/o aumentando la naturaleza oxidante de la atmósfera bajo la cual se lleva a cabo el pre-tratamiento del catalizador.

[0073] La variación de cristalinidad del catalizador en función de la temperatura de calcinación, el tiempo y la atmósfera se ilustra por la siguiente tabla que muestra una serie de experimentos en los que muestras de 8 g de un catalizador de zinc/óxido de cromo 6% se sometieron a calcinación a través de un intervalo de condiciones y el nivel de cristalinidad inducida se determinó por difracción de rayos X.

Tiempo de calcinación (t, hrs)	Temperatura de calcinación (T, ºC)	Atmósfera nitrógeno:aire (D, v/v)	% Contenido Cr_2O_3 Crist.
4	400.0	15	1
4	400.0	15	1
2	450.0	20	9
6	350.0	20	0
2	450.0	10	18
2	350.0	10	0
6	450.0	20	20
6	350.0	10	0
6	450.0	10	30
4	400.0	15	1
2	350.0	20	0

[0074] El tratamiento de pre-fluoración normalmente tiene el efecto de reducir el área superficial del catalizador. Después del tratamiento de pre-fluoración los catalizadores de la invención tienen normalmente un área superficial de 20 a 200 m^2/g, tal como de 50 a 150 m^2/g, por ejemplo menos de unos 100m^2/g.

[0075] En uso, el catalizador de zinc/óxido de cromo puede ser regenerado o reactivado periódicamente por calentamiento en aire a una temperatura de unos 300 ° C a unos 500 °C. Se puede usar aire como mezcla con un gas inerte tal como nitrógeno o con fluoruro de hidrógeno, que emerge caliente a partir del proceso de tratamiento del catalizador y puede usarse directamente en los procesos de fluoración que emplean el catalizador reactivado. Alternativamente, el catalizador puede ser regenerado continuamente mientras está en uso por introducción de un gas oxidante en el reactor por ejemplo, oxígeno o cloro.

[0076] La etapa (ii) se puede llevar a cabo en cualquier aparato adecuado, tal como un mezclador estático, un reactor tubular, un reactor de tanque agitado o un recipiente de separación vapor-líquido agitado. La etapa (ii) puede realizarse por lotes o de forma continua y en fase gaseosa o líquida.

[0077] La etapa (ii) puede realizarse simultáneamente con la etapa (i). En otras palabras, el proceso puede comprender poner en contacto 3,3,3-trifluoropropeno (1243zf) con cloro (Cl_2) y HF en presencia de un catalizador que comprende carbón activo, alúmina, y/o un óxido de un metal de transición para producir un compuesto de fórmula CF_3 $CHFCH_2$ X, donde X es Cl o F. Por lo tanto, en este proceso, el catalizador a base de carbón activo, alúmina, y/o un óxido de un metal de transición actúa como un catalizador de fluoración y cloración.

[0078]Cuando las etapas (i) y (ii) se llevan a cabo simultáneamente, las condiciones de proceso utilizadas (por ejemplo, temperatura, presión y relación molar de 1243:cloro) normalmente son los mismas como se establece más arriba en relación con el primer aspecto de la invención para la cloración de 1243zf a 243db (es decir, la etapa (i)). La temperatura preferida para este proceso simultáneo puede ser algo superior al de la etapa (i) solo, tal como de 0 a unos 350 ºC, por ejemplo de unos 50 a unos 300 °C.

[0079] Normalmente, cuando los pasos (i) y (ii) se llevan a cabo simultáneamente, HF se utilizará en un exceso molar en comparación con la cantidad de 1243zf y/o cloro. Por ejemplo, la relación molar de HF: 1243zf puede estar en el intervalo de unos 1:1 a unos 200:1, tal como de unos 2:1 a unos 150:1, por ejemplo de unos 5:1 a unos 100:1.

[0080] En otro aspecto de la invención, la etapa de hidrofluoración (ii) puede ser llevada a cabo posteriormente a la etapa de cloración (i). El 243db formado en la etapa (i) puede ser purificado y/o aislado antes de la fluoración en la etapa (ii), por ejemplo, mediante eliminación y/o reciclado del recipiente de reacción de una parte o todo el cloro y/o

1243zf en la etapa (i). Por ejemplo, el 243db se puede separar (por ejemplo, mediante destilación, condensación y separación de fases, y/o lavado con agua o una base acuosa) del cloro y 1243zf en la etapa (i) y transferir a un recipiente de reacción o zona diferente para realizar el paso de fluoración (ii).

[0081] Al llevar a cabo consecutivamente la etapa (i) y la (ii) y en zonas de reacción o recipientes separados, los reactivos, temperatura, presión y tipo de catalizador se pueden elegir para facilitar las reacciones de cloración y fluoración, respectivamente, como se explica a continuación.

[0082] Por ejemplo, un catalizador a base de carbón activo puede ser preferible en la etapa (i) y un catalizador a base de óxido de cromo (por ejemplo, zinc/óxido de cromo) puede ser preferido para la etapa (ii). Alternativamente/adicionalmente, la cloración fotoquímica se puede usar en la etapa (i), seguido de hidrofluoración catalizada por zinc/óxido de cromo en la etapa (ii).

[0083]La etapa (i) puede realizarse en ausencia de HF, o con pequeñas cantidades de HF (por ejemplo, con el fin de evitar y/o retardar descomposición y/o coquización excesiva del catalizador), mientras que una proporción relativamente alta de HF: 243db puede ser usada en la etapa (ii). Por ejemplo, una relación típica molar de HF: 1243zf en la etapa (i) es de unos 0.01:1 a unos 10:1 (por ejemplo, de unos 0.1 a unos 5:1), mientras que relación molar de HF: 243db en la etapa (ii) es generalmente de unos 1:1 a unos 100:1 (por ejemplo, unos 3:1 a unos 50:1).

[0084] Aún más, puede usarse mayor temperatura y/o presión en la etapa de fluoración (ii) en comparación con la etapa de cloración (i). Por lo tanto, la etapa (i) puede realizarse a una temperatura de unos -100 a unos 400ºC (por ejemplo de unos -50 a unos 250ºC), mientras que la etapa (ii) puede realizarse a una temperatura de unos 100 a unos 380 ° C (por ejemplo de unos 200 a unos 370ºC). La etapa (i) se puede llevar a cabo a una presión de unos 0.1 a unos 20 bar absolutos (por ejemplo, unos de 0.5 a unos 10 bar absolutos), mientras que la etapa (ii) se puede llevar a cabo a una presión de unos 5 a unos 28 bar absolutos (por ejemplo, de unos 10 a unos 25 bar absolutos).

[0085] Los pasos (i) y (ii) pueden realizarse tanto en fase líquida como en fase de vapor. Alternativamente, los pasos (i) y (ii) se pueden llevar a cabo en fase líquida y fase de vapor, respectivamente.

[0086] En otro aspecto de la invención, el compuesto de fórmula CF_3 $CHFCH_2X$ (donde X es Cl o F) puede ser deshidrohalogenado para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno. 2,3,3,3-tetrafluoropropeno también se conoce como HFO-1234yf o 1234yf. A menos que se indique lo contrario, a 2,3,3,3-tetrafluoropropeno se hará referencia en lo sucesivo como 1234yf.

[0087] Así, la invención proporciona un proceso para preparar 1234yf, comprendiendo el proceso (i) poner en contacto 3,3,3-trifluoropropeno (1243zf) con cloro (Cl_2) en presencia de un catalizador que contiene carbón activo o un catalizador de zinc/óxido de cromo para producir 1,1,1-trifluoro-2 ,3-dicloropropano (243db), (ii) poner en contacto el 243db con fluoruro de hidrógeno (HF) en presencia de un catalizador de fluoración para producir un compuesto de fórmula CF_3 $CHFCH_2$ X, donde X es Cl o F, y (iii) deshidrohalogenar el compuesto de fórmula CF_3 $CHFCH_2$ X para producir 1234yf.

[0088] A menos que se indique lo contrario, como se utiliza aquí, el término "deshidrohalogenación" (o deshidrohalogenar), nos referimos a la eliminación de cloruro de hidrógeno (HCl) o fluoruro de hidrógeno (HF) a partir del compuesto de fórmula CF_3 $CHFCH_2$ X. Así, el término "deshidrohalogenación" incluye "deshidrofluoración" y "deshidrocloración" del compuesto de la fórmula CF_3 $CHFCH_2$ X.

[0089] La etapa (iii) del procedimiento definido anteriormente puede ser ser llevada a cabo mediante cualquier condición de reacción adecuada para deshidrohalogenar (es decir deshidroclorar o deshidrofluorar) el compuesto de fórmula CF_3 $CHFCH_2$ X para producir 1234yf. Preferiblemente, la deshidrohalogenación se lleva a cabo en fase de vapor y/o líquida y se puede llevar a cabo a una temperatura de unos -70 a unos 1000 ° C (por ejemplo unos 0 a unos 400ºC). El proceso se puede llevar a cabo a presión atmosférica sub-o super atmosférica, preferiblemente de unos 0 a unos 30 bar absolutos.

[0090] La deshidrohalogenación puede ser inducida térmicamente, puede ser mediada por base y/o puede ser catalizada por cualquier catalizador adecuado. Los catalizadores adecuados incluyen metales y catalizadores a base de carbono tales como los que comprenden carbón activo, metales de grupo principal (por ejemplo, catalizadores basados en alúmina) y de transición, tales como catalizadores basados en óxido de cromo (por ejemplo, zinc/óxido de cromo) o catalizadores a base de níquel (por ejemplo, malla de níquel).

[0091] La etapa (iii) se puede llevar a cabo en cualquier aparato adecuado, tal como un mezclador estático, un reactor tubular, un reactor de tanque agitado o un recipiente de separación vapor-líquido agitado. El proceso puede realizarse por lotes o de forma continua y en fase líquida o gaseosa.

[0092] Un método preferido de efectuar la deshidrohalogenación del compuesto de fórmula CF_3 $CHFCH_2$ X para producir 1234yf es poner en contacto CF_3 $CHFCH_2$ X con un catalizador a base de óxido de cromo tal como los

descritos en EP-A-0502605, EP-A-0773061, EP-A-957074, WO 98/10862 y WO 2006/106353 (por ejemplo, catalizador de zinc/óxido de cromo). Por lo tanto, cuando ambas etapas (ii) y (iii) se llevan a cabo en presencia de un catalizador basado en óxido de cromo (por ejemplo, un catalizador de zinc/óxido de cromo), se pueden llevar a cabo en un proceso en “un sólo recipiente”. Alternativamente, cuando ambas etapas (ii) y (iii) se llevan a cabo en presencia de un catalizador que contiene óxido de cromo, las reacciones de fluoración y deshidrohalogenación pueden realizarse en dos pasos diferenciados, por ejemplo usando dos o más zonas o recipientes de reacción discretos.

[0093] Cuando ambas etapas (ii) y (iii) se llevan a cabo en presencia de un catalizador a base de óxido de cromo, las condiciones de reacción para cada etapa (ii) y (iii) pueden ser las mismas (por ejemplo, proceso en “un solo recipiente”) o diferentes. Preferiblemente, las condiciones de reacción cuando ambas etapas (ii) y (iii) se llevan a cabo en presencia de un catalizador basado en óxido de cromo se pueden seleccionar para que sean diferentes (por ejemplo, cuando se utilizan dos o más zonas o recipientes de reacción diferentes) a fin de optimizar las reacciones de fluoración y deshidrohalogenación, respectivamente. Esto se explica en más detalle a continuación.

[0094] El paso de fluoración (ii) preferiblemente se realiza a una temperatura de unos 0 a unos 390ºC, tal como de unos 100 a unos 380ºC, o de unos 200 a unos 370 ° C (por ejemplo de unos 240 a unos 260ºC). Cuando se realiza en presencia de un catalizador basado en óxido de cromo (por ejemplo, un catalizador de zinc/óxido de cromo), la etapa (b) se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de unos 200 a unos 360ºC, tal como de unos 240 a unos 340 ° C.

[0095] En la actualidad se considera ventajoso usar una presión más alta en la etapa (ii) (para promover la fluoración) que en la etapa (iii) (para promover la deshidrohalogenación). Por lo tanto, la etapa (ii) se lleva a cabo preferentemente de unos 5 a unos 28 bar absolutos, tal como de unos 10 a unos 25 bar absolutos (por ejemplo 15 a 20 bar absoluto), mientras que la etapa (iii) preferiblemente se lleva a cabo de unos 0.01 a unos 25 bar absolutos o de unos 0.1 a unos 20 bar absolutos, tal como de unos 1 a unos 10 bar absolutos (por ejemplo, 1 a 5 bar absoluto).

[0096] El paso de fluoración (ii) se lleva a cabo poniendo en contacto 243db con HF. La etapa (iii) de la invención se puede llevar a cabo en presencia de HF. Por ejemplo puede estar presente HF residual de la etapa (ii), y/o HF de una alimentación separada. Alternativamente, la etapa (iii) se puede llevar a cabo en ausencia de HF, por ejemplo después de la separación del compuesto de fórmula CF_3 $CHFCH_2$ X de HF antes de la etapa (iii), y sin co-alimentación de HF adicional. En ciertas realizaciones, puede ser deseable utilizar HF con el fin de evitar y/o retardar descomposición excesiva de la alimentación orgánica y/o coquización del catalizador en la etapa (iii).

[0097] Cuando ambas etapas (ii) y (iii) se llevan a cabo en presencia de un catalizador basado en óxido de cromo (por ejemplo, un catalizador de zinc/óxido de cromo) y HF, la relación molar de HF: orgánicos se puede seleccionar para que sea diferente en cada paso a fin de promover fluoración en la etapa (ii) y deshidrohalogenación en la etapa (iii). Por ejemplo, la relación molar de HF: orgánicos (por ejemplo 243db) en la etapa (ii) preferentemente es de unos 1:1 a unos 100:1, tal como de unos 2:1 a unos 50:1, por ejemplo de unos 5: 1 a unos 40:1 (por ejemplo, de unos 10:1 a unos 30:1). Para la etapa (iii), la relación molar de HF: orgánicos (por ejemplo, el compuesto de fórmula CF_3 $CHFCH_2$ X) preferiblemente es de unos 0.01:1 a unos 50:1, tal como de unos 0.1:1 a unos 40:1 , por ejemplo de unos 0.5:1 a unos 30:1, o de unos 2:1 a unos 15:1 (por ejemplo, de unos 5:1 a unos 10:1).

[0098] Otra forma de disminuir la concentración de HF en la etapa (iii) con respecto a la etapa (ii) (lo que facilita las reacciones de fluoración/deshidrohalogenación en estos pasos) es mediante adición de un gas diluyente (por ejemplo, nitrógeno) a la etapa (iii).

[0099] Otro método preferido de efectuar la deshidrohalogenación del compuesto de fórmula CF_3 $CHFCH_2$ X para producir 1234yf es poner en contacto CF_3 $CHFCH_2$ X con una base (deshidrohalogenación mediada por base).

[0100] Este proceso de deshidrohalogenación mediada por base de la etapa (iii) comprende poner en contacto el hidro (halo) fluoroalcano con una base tal como un hidróxido o amiduro metálico (preferiblemente un hidróxido o amiduro metálico básico, por ejemplo, un hidróxido o amiduro metálico alcalinotérreo o alcalino).

[0101] A menos que se indique lo contrario, tal como se utiliza aquí, el término "hidróxido metálico alcalino", nos referimos a un compuesto o mezcla de compuestos seleccionados de entre hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de rubidio e hidróxido de cesio. Del mismo modo, por el término "amiduro de metal alcalino", nos referimos a un compuesto o mezcla de compuestos seleccionados a partir de amiduro de litio, amiduro de sodio, amiduro de potasio, amiduro de rubidio y amiduro de cesio.

[0102] A menos que se indique lo contrario, tal como se utiliza en la presente memoria, por el término "hidróxido metálico alcalinotérreo", nos referimos a un compuesto o mezcla de compuestos seleccionados de hidróxido de berilio, hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio, hidróxido de estroncio e hidróxido de bario. Del mismo modo, por el término "amiduro de metal alcalinotérreo", nos referimos a un compuesto o mezcla de compuestos seleccionados a partir de amiduro de berilio, amiduro de magnesio, amiduro de calcio, amiduro de estroncio y amiduro de bario.

[0103] Normalmente, el proceso de deshidrohalogenación mediado por base de la etapa (iii) se lleva a cabo a una temperatura de -50 a 300 ° C. Preferiblemente, el procedimiento se realiza a una temperatura de 20 a 250ºC, por ejemplo de 50 a 200 ° C. La deshidrohalogenación mediada por base puede realizarse a una presión de 0-30 bar absolutos.

[0104] El tiempo de reacción para el proceso de deshidrohalogenación mediado por base de la etapa (iii) puede variar en un amplio intervalo. Sin embargo, el tiempo de reacción estará normalmente en la región de 0.01 a 100 horas, tal como de 0.1 a 50 horas, por ejemplo de 1 a 20 horas.

[0105] Por supuesto, la persona experta apreciará que las condiciones preferidas (por ejemplo, temperatura, presión y tiempo de reacción) para la realización de la deshidrohalogenación mediada por base puede variar dependiendo de una serie de factores tales como la naturaleza del compuesto de fórmula CF_3 $CHFCH_2$ X, la base que se emplea, y/o la presencia de un catalizador etc.

[0106] El proceso de deshidrohalogenación mediada por base de la etapa (iii) se puede llevar a cabo en presencia o ausencia de un disolvente. Si no se utiliza disolvente, el compuesto de fórmula CF_3 $CHFCH_2$ X puede ser pasado dentro o sobre una base fundida o una base caliente, por ejemplo en un reactor tubular. Si se utiliza un disolvente, en algunas realizaciones, un disolvente preferido es agua, aunque muchos otros disolventes pueden usarse. En algunas realizaciones pueden ser preferibles disolventes tales como alcoholes (por ejemplo, propan-1-ol), dioles (por ejemplo etilenglicol) y polioles tales como polietilenglicol (por ejemplo PEG200 o PEG300). Estos disolventes se pueden utilizar solos o en combinación. En realizaciones adicionales, los disolventes de la clase conocida como disolventes apróticos polares pueden ser preferibles. Ejemplos de tales disolventes apróticos polares incluyen diglima, sulfolano, dimetilformamida (DMF), dioxano, acetonitrilo, hexametilfosforamida (HMPA), sulfóxido de dimetilo (DMSO) y N-metil-pirrolidona (NMP). El punto de ebullición del disolvente es preferiblemente tal que no se genera una presión excesiva en condiciones de reacción.

[0107] Una base preferida es un hidróxido de metal alcalino seleccionado de entre el grupo constituido por hidróxido de litio, hidróxido de sodio e hidróxido de potasio, más preferiblemente, hidróxido de sodio e hidróxido de potasio y más preferiblemente hidróxido de potasio.

[0108] Otra base preferida es un hidróxido de metal alcalinotérreo seleccionado de entre el grupo constituido por hidróxido de magnesio e hidróxido de calcio, más preferiblemente hidróxido de calcio.

[0109] La base está presente normalmente en una cantidad de 1 a 50% en peso en base al peso total de los componentes que constituyen la etapa (iii). Preferiblemente, la base está presente en una cantidad de 5 a 30 % en peso.

[0110] La relación molar de base a compuesto de fórmula CF_3 $CHFCH_2$ X es normalmente de 1:20 a 50:1, preferiblemente de 1:5 a 20:1, por ejemplo de 1:2 a 10:1.

[0111] Como se mencionó anteriormente, la deshidrohalogenación mediada por base puede emplear preferiblemente agua como disolvente. Por lo tanto, la reacción de deshidrohalogenación puede usar preferiblemente una solución acuosa de al menos una base, tal como un hidróxido de un metal alcalino (o alcalinotérreo), sin necesidad de un co-disolvente o diluyente Sin embargo, se puede utilizar un co-disolvente o diluyente por ejemplo para modificar la viscosidad del sistema, para actuar como una fase preferida para subproductos de reacción, o para aumentar la masa térmica. Co-disolventes o diluyentes útiles incluyen aquellos que no son reactivos con o afectan negativamente el equilibrio o la cinética del proceso e incluyen alcoholes tales como metanol y etanol; dioles tales como etilenglicol; éteres tales como éter dietílico, éter dibutílico; ésteres tales como acetato de metilo, acetato de etilo y similares; alcanos lineales, ramificados y cíclicos tales como ciclohexano, metilciclohexano;. diluyentes fluorados tales como hexafluoroisopropanol, perfluorotetrahidrofurano y perfluorodecalina

[0112] La deshidrohalogenación mediada por base de la etapa (iii) se lleva preferiblemente a cabo en presencia de un catalizador. El catalizador es preferiblemente un catalizador de transferencia de fase que facilita la transferencia de compuestos iónicos a una fase orgánica desde, por ejemplo, una fase acuosa . Si se usa agua como disolvente, está presente una fase acuosa o inorgánica como consecuencia del hidróxido metálico alcalino y está presente una fase orgánica como resultado del fluorocarbono. El catalizador de transferencia de fase facilita la reacción de estos componentes diferentes. Aunque varios catalizadores de transferencia de fase pueden funcionar de diferentes maneras, su mecanismo de acción no es determinante de su utilidad en la presente invención siempre que facilite la reacción de deshidrohalogenación. El catalizador de transferencia de fase puede ser iónico o neutro y normalmente se selecciona entre el grupo que consiste en éteres corona, sales de onio, criptandos y polialquilenglicoles y derivados de los mismos (por ejemplo, derivados fluorados de los mismos).

[0113] Debería usarse una cantidad eficaz del catalizador de transferencia de fase con el fin de efectuar la reacción deseada, influir en la selectividad a los productos deseados o mejorar el rendimiento; dicha cantidad se puede determinar por experimentación limitada una vez que los reactivos, condiciones de proceso y el catalizador de

transferencia de fase se seleccionan. Normalmente, la cantidad de catalizador utilizado en relación con la cantidad de compuesto de fórmula CF_3CHFCH_2 X presente es de 0.001 a 20 mol%, tal como de 0.01 a 10 mol%, por ejemplo, de 0.05 a 5 mol%.

[0114] Los éteres corona son moléculas cíclicas en las que los grupos éter están conectados por enlaces dimetileno. Los éteres corona forman una estructura molecular que se cree que es capaz de recibir o mantaner el ion de metal alcalino del hidróxido y facilitar de este modo la reacción. Éteres corona particularmente útiles incluyen 18-corona-6 (especialmente en combinación con hidróxido de potasio), 15-corona-5 (especialmente en combinación con hidróxido de sodio) y 12-corona-4 (especialmente en combinación con hidróxido de litio).

[0115] Los derivados de los éteres corona anteriores son también útiles, tales como dibencil-18-corona-6, diciclohexanil-18-corona-6, dibencil-24-corona-8 y dibencil-12-corona-4. Otros compuestos análogos a los éteres corona y útiles para el mismo fin son compuestos que difieren por la sustitución de uno o más de los átomos de oxígeno por otros tipos de átomos donantes, en particular derivados N o S. También se pueden usar derivados fluorados de todos los anteriores.

[0116] Los criptandos son otra clase de compuestos útiles en la deshidrohalogenación mediada por base como catalizadores de transferencia de fase. Se trata de agentes quelantes polimacrocíclicos tridimensionales que se forman uniendo estructuras de cabeza de puente con cadenas que contienen átomos donantes adecuadamente espaciados. Los átomos donantes de los puentes pueden ser todos O, N, o S, o los compuestos pueden ser macrociclos mixtos donantes en los que las hebras del puente contienen combinaciones de tales átomos donantes. Criptandos adecuados incluyen moléculas bicíclicas que resultan de la unión de nitrógeno cabeza de puente con cadenas de grupos (- OCH_2 CH_2 -), como por ejemplo en [2.2.2] criptando (4,7,13,16,21,24-hexaoxa -1,10-diazabiciclo [8.8.8] hexacosano, disponible bajo los nombres de marca Kryptand 222 y Kryptofix 222).

[0117] Sales de onium que pueden usarse como catalizadores en el proceso mediado por base de la etapa (iii) incluyen sales de fosfonio cuaternario y sales de amonio cuaternario, que pueden estar representados por las fórmulas R^1 R^2 R^3 R^4 P^+ Z^- y R^1 R^2 R^3 R^4 N^+ Z^-, respectivamente. En estas fórmulas, cada uno de R^1, R^2, R^3 y R^4 normalmente representan, independientemente, un grupo alquilo C_{1-10}, un grupo arilo (por ejemplo fenilo, naftilo o piridinilo) o un grupo arilalquilo (por ejemplo bencilo o alquilo C_{1-10} sustituido con fenilo), y Z^- es un haluro u otro contraión adecuado (por ejemplo, sulfato de hidrógeno).

[0118] Ejemplos específicos tales sales de fosfonio y sales de amonio cuaternario incluyen cloruro de tetrametilamonio, bromuro de tetrametilamonio, cloruro de benciltrietilamonio , cloruro de metiltrioctilamonio (disponible comercialmente bajo las marcas Aliquat 336 y Adogen 464), cloruro de tetra-n-butilamonio, bromuro de tetra-n-butilamonio, hidrógenosulfato de tetra-n-butilamonio, cloruro de tetra-n-butilfosfonio, bromuro de tetrafenilfosfonio, cloruro de tetrafenilfosfonio , bromuro de trifenilmetilfosfonio y cloruro de trifenilmetilfosfonio. Se prefiere cloruro de benciltrietilamonio para uso en condiciones fuertemente básicas

[0119] Otras sales de onium útiles incluyen las que presentan estabilidades a alta temperatura (por ejemplo hasta unos 200ºC), por ejemplo sales de 4-dialquilaminopiridinio, cloruro de tetrafenilarsonio, cloruro de bis [tris (dimetilamino) fosfina] iminio y cloruro de tetrakis [tris (dimetilamino) fosfinimino] fosfonio. También se ha informado que los dos últimos compuestos son estables en presencia de calor, hidróxido de sodio concentrado y, por lo tanto, pueden ser particularmente útiles.

[0120] Los compuestos de polialquilenglicol útiles como catalizadores de transferencia de fase pueden estar representados por la fórmula $R^6O(R^5O)_mR^7$ donde R^5 es un grupo alquileno C_{1-10}, cada uno de R^6 y R^7 son, independientemente, H, un grupo alquilo C_{1-10}, un grupo arilo (por ejemplo fenilo, naftilo o piridinilo) o un grupo arilalquilo (por ejemplo bencilo o alquilo C_{1-10} sustituido con fenilo), y m es un número entero de al menos 2. Preferiblemente tanto R^6 y R^7 son iguales, por ejemplo, pueden ser H.

[0121] Tales polialquilenglicoles incluyen dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, pentaetilenglicol, hexaetilenglicol, diisopropilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, tetrapropilenglicol glicol y tetrametilenglicol, glicol monoalquil éteres tales como monometil, monoetil, monopropil y monobutil de tales glicoles, dialquil éteres tales como tetraetilenglicol dimetil éter y pentaetilenglicol dimetil éter, fenil éteres, bencil éteres de tales glicoles y glicoles de polialquileno tales como polietilenglicol (peso molecular medio de unos 300) y polietilenglicol (peso molecular medio de unos 400) y los dialquil (por ejemplo, dimetil, dipropil, dibutil) éteres de tales polialquilenglicoles.

[0122] Combinaciones de catalizadores de transferencia de fase desde dentro de uno de los grupos descritos anteriormente también pueden ser útiles, así como combinaciones o mezclas de más de un grupo. Los éteres corona y las sales de amonio cuaternario son los grupos actualmente preferidos de catalizadores, por ejemplo 18-corona-6 y sus derivados fluorados y cloruro de benciltrietilamonio.

[0123] En un aspecto adicional de la invención, 1234yf se pueden preparar a partir de la anteriormente descrita cloración de 1243zf a 243db, pero luego de una ruta diferente a 243db que la que se definió anteriormente en las etapas (ii) y (iii). Esta ruta alternativa implica la deshidrocloración de 243db para producir 3,3,3-trifluoro-2-cloro-prop-1-eno (CF_3 CCl ═

CH_2 , 1233xf). 1233xf entonces puede estar fluorado para producir un compuesto de fórmula CF_3 $CFXCH_3$ (en el que X = Cl, o F), que después se deshidrohalogena para producir 1234yf.

[0124] Así, se proporciona un procedimiento para preparar 1234yf que comprende (w) poner en contacto 1243zf con Cl_2 en presencia de un catalizador que comprende carbón activo, o un catalizador zinc/óxido de cromo para producir 243db, (x) la conversión de 3,3,3-243db a trifluoro-2-cloro-prop-1 -eno (CF3 CCl = CH2), (y) poner en contacto CF_3 $CCl=CH_2$ con un agente de fluoración para producir un compuesto de fórmula CF_3 $CFXCH_3$, en el que X = Cl o F, y (z) deshidrohalogenación del compuesto de fórmula CF_3 $CFXCH_3$ para producir 1234yf.

[0125] La etapa (w) se corresponde con el proceso descrito anteriormente para la cloración de 1243zf a 243db, por ejemplo, paso (i).

[0126] El procedimiento anterior que comprende las etapas (w), (x), (y) y (z) se puede llevar a cabo por lotes o de forma continua. Cada paso (w), (x), (y) y (z) independientemente puede realizarse por lotes o de forma continua.

[0127] 3,3,3-trifluoro-2-cloro-prop-1-eno (CF_3 $CCl = CH_2$) también se conoce como HFO-1233xf o 1233xf. A menos que se indique lo contrario, este compuesto se conoce como 1233xf. El compuesto de fórmula CF_3CFXCH_2 puede ser $CF_3CFClCH_3$, que también se conoce como HCFC-244cb o 244cb, o $CF_3CF_2CH_3$, que es también conocido como HFC-245cb o 245cb. A menos que se indique lo contrario, estos compuestos se denominarán como 244cb y 245cb, respectivamente.

[0128] La etapa (x) de la invención comprende convertir 243db a 1233xf. Por lo tanto, la etapa (x) implica la deshidrocloración de 243db para producir 1233xf. La etapa (x) preferiblemente se lleva a cabo en un primer reactor en presencia de un primer catalizador. Esta reacción se puede llevar a cabo en fase líquida o en fase gaseosa, preferiblemente fase gaseosa.

[0129] El catalizador utilizado en la etapa (x) puede ser cualquier catalizador adecuado que sea eficaz para deshidroclorinar 243db. Los catalizadores preferidos son los que comprenden carbón activo, alúmina y/o un óxido de un metal de transición. Tales catalizadores se describieron con más detalle anteriormente en relación con la conversión de 1243zf a 243db. Otro grupo de catalizadores preferidos para la etapa (x) son los haluros metálicos de ácidos de Lewis soportados (por ejemplo, sobre carbón) o no soportados, incluyendo TaX_5, SbX_5, SnX_4, TiX_4, $FeCl_3$, NbX_5, VX_5, AlX_3 (en donde X = F o Cl).

[0130] Un grupo preferido de catalizadores para la etapa (x) son catalizadores que comprenden carbón activo, alúmina y/u óxido de cromo. Los catalizadores basados en óxido de cromo actualmente son particularmente preferidos. Un catalizador a base de óxido de cromo preferido es un catalizador de zinc/óxido de cromo. Actualmente también se prefieren particularmente catalizadores que contienen carbón activo. El uso del mismo catalizador (s) para los pasos (w) y (x) permite que estos pasos se lleven a cabo simultáneamente “en un recipiente”.

[0131] El catalizador en la etapa (x) puede usarse en una cantidad de unos 0.01 a unos 50% en peso, tal como de unos 0.1 a unos 30%, por ejemplo de unos 0.5 a unos 20%, en base al peso de 243db.

[0132] Es preferible que la etapa (x) sea lleve a cabo en presencia de fluoruro de hidrógeno (HF). Por ejemplo, cuando se usa alúmina o un óxido de un metal de transición como catalizador en la etapa (por ejemplo, un catalizador basado en óxido de cromo, tal como zinc/óxido de cromo), HF se puede utilizar para evitar y/o retardar la descomposición excesiva del catalizador. La etapa (x) también puede realizarse en presencia de Cl_2, por ejemplo, cuando los pasos (w) y (x) se llevan a cabo de forma simultánea en una conversión de 1243zf a 1233xf en un solo recipiente.

[0133] La etapa (x) se puede llevar a cabo a una temperatura de unos -70 a unos 450 °C y a presión atmosférica, sub- o super-atmosférica, preferiblemente de unos 0 a unos 30 bar absolutos.

[0134] Preferiblemente, la etapa (x) se lleva a cabo a una temperatura de unos 0 a unos 390ºC, tal como de unos 100 a unos 380ºC, o de unos 200 a unos 370°C (por ejemplo de unos 240 a unos 260ºC).

[0135] Etapa (x) preferiblemente se lleva a cabo a una presión de unos 0.01 a unos 25 bar absolutos o de unos 0.1 a unos 20 bar absolutos, tal como de unos 1 a unos 10 bar absolutos (por ejemplo, de 1 a 5 bar absolutos).

[0136] La etapa (y) de la invención comprende poner en contacto CF_3 $CCl=CH_2$ con un agente de fluoración para producir un compuesto de fórmula CF_3 $CFXCH_3$, en el que X = Cl o F. Por lo tanto, la etapa (y) implica la fluoración de 1233xf para producir 244cb y/o 245cb. La etapa (y) preferiblemente se lleva a cabo en un segundo reactor en presencia de un segundo catalizador. Esta reacción se puede llevar a cabo en fase líquida o en fase gaseosa, preferiblemente fase líquida.

[0137] Cualquier agente de fluoración adecuado puede usarse en la etapa (y), incluyendo cualquier fuente adecuada de fluoruro nucleofílico, opcionalmente en un disolvente polar aprótico o prótico. Los ejemplos de agentes de fluoración

adecuados incluyen HF, NaF, KF y amina: complejos de HF tales como el reactivo de Olah. HF es un agente de fluoración preferido, tal como es KF en un disolvente polar aprótico o prótico.

[0138] El catalizador utilizado en la etapa (y) puede ser cualquier catalizador adecuado que sea eficaz para fluorar 1233xf. Los catalizadores preferidos son los que comprenden carbón activo, alúmina y/o un óxido de un metal de transición y/o haluros metálicos de ácido de Lewis soportados o no soportados tal como se describió anteriormente en relación con la cloración de 1243zf a 243db y la etapa (x).

[0139] Los catalizadores preferidos para la etapa (y) son los que comprenden óxido de cromo (en particular para reacciones en fase de vapor) y catalizadores de haluro metálico de ácido de Lewis (en particular para reacciones en fase líquida). Un catalizador a base de óxido de cromo para uso en la etapa (y) es un catalizador de zinc/óxido de cromo. El mismo catalizador puede usarse para la etapa (x) e (y), por ejemplo, un catalizador basado en óxido de cromo.

[0140] Normalmente, la etapa (y) se realiza a una temperatura de unos -100 a unos 400ºC y una presión de 0 a unos 50 bar absolutos.

[0141] Si la etapa (y) se lleva a cabo en la fase líquida, preferiblemente se realiza a una temperatura de unos -50 a unos 250ºC, tal como de unos 0 a unos 200ºC, o desde unos 10 a unos 150°C (por ejemplo de unos 50 a unos 100ºC), y se lleva a cabo a una presión de unos 1 a unos 50 bar absolutos o unos 5 a unos 40 bar absolutos, tal como de unos 10 a unos 30 bar absolutos (por ejemplo 15 a 25 bar absolutos).

[0142] Si la etapa (y) se lleva a cabo en la fase gaseosa, preferiblemente se lleva a cabo a una temperatura de unos 0 a unos 390ºC, tal como de unos 100 a unos 350ºC, o desde unos 200 a unos 300°C, y se lleva a cabo a una presión de unos 0.1 a unos 30 bar absolutos o unos 0.5 a unos 25 bar absolutos, tal como de unos 1 a unos 20 bar absolutos (por ejemplo 5 a 15 bar absolutos).

[0143] Las etapas (x) e (y) preferiblemente se llevan a cabo en diferentes reactores primero y segundo, respectivamente. Cualquier aparato adecuado puede usarse como un reactor para las etapas (x) e (y), tal como un mezclador estático, un reactor de tanque agitado o un recipiente de separación vapor-líquido agitado.

[0144] Se cree que hay ventajas asociadas con el uso de reactores separados para estos dos pasos, incluyendo la modificación de las condiciones en cada reactor para facilitar las reacciones de los pasos (x) e (y) respectivamente.

[0145]Por ejemplo, la etapa (x) puede realizarse en fase gaseosa y la etapa (y) en fase líquida. Una temperatura más alta se puede utilizar en la etapa (x) en comparación con la etapa (y). Una presión más alta puede se puede utilizar en la etapa (y) en comparación con la etapa (x).

[0146] La etapa (x) se puede llevar a cabo en ausencia de HF mientras que HF se puede utilizar como el agente de fluoración en la etapa (y). Alternativamente, si se utiliza HF en la etapa (x), por ejemplo, para estabilizar el catalizador, puede usarse en concentraciones más bajas en comparación con la etapa (y). Por ejemplo, la relación molar de HF: orgánicos (por ejemplo 243db) en la etapa (x) es preferiblemente de unos 0,01:1 a unos 50:1, tal como de unos 0,1:1 a unos 40:1, por ejemplo de unos 0,5:1 a unos 30:1, o unos 2:1 a unos 15:1 (por ejemplo de unos 10:1 a unos 20:1, o de unos 5:1 a unos 10:1). La relación molar de HF: orgánicos (por ejemplo 1233xf) en la etapa (y) es preferiblemente de unos 1:1 a unos 100:1, tal como de unos 2:1 a unos 50:1, por ejemplo de unos 5:1 a unos 40:1 (por ejemplo de unos 10:1 a unos 30:1).

[0147] Cuando se utilizan reactores separados, el 1233xf producido en la etapa (x) puede ser transferido desde el primer reactor directamente al segundo reactor para fluoración en el paso (y). Preferiblemente, sin embargo, 1233xf se somete a una etapa de purificación antes de ser pasado al segundo reactor. La purificación se puede lograr mediante la separación de 1233xf de cualesquiera otros productos o reactivos por uno o más pasos de destilación, condensación o separación de fase y/o por lavado con agua o una base acuosa.

[0148] En la etapa (z), el compuesto de fórmula CF_3 $CFXCH_3$ (en donde X = Cl o F) se convierte en 1234yf por deshidrocloración de 244cb (es decir, donde X = Cl) y/o deshidrofluoración de 245cb (es decir, donde X = F).

[0149] La etapa (z) del proceso de la invención puede realizarse en cualesquiera condiciones de reacción adecuadas para deshidrohalogenar el compuesto de fórmula CF_3 $CFXCH_3$ para producir 1234yf. La deshidrohalogenación puede realizarse en fase de vapor y/o líquida y normalmente se lleva a cabo a una temperatura de unos -70 a unos 1000 ° C (por ejemplo unos 0 a unos 400ºC). La etapa (c) puede realizarse a presión atmosférica, sub- o super- atmosférica, preferiblemente de unos 0 a unos 30 bar absolutos.

[0150] La deshidrohalogenación puede ser inducida térmicamente, puede ser mediada por base y/o puede ser catalizada por cualquier catalizador adecuado. Los catalizadores adecuados incluyen catalizadores a base de metal y carbono tales como los que comprenden carbón activo, metales del grupo principal (por ejemplo, catalizadores a base

de alúmina) y de transición, tales como catalizadores basados en óxido de cromo (por ejemplo, zinc/óxido de cromo) o catalizadores a base de níquel (por ejemplo, malla de níquel) .

[0151] Un método preferido de efectuar la deshidrohalogenación del compuesto de fórmula CF_3 $CFXCH_3$ para producir 1234yf es poner en contacto CF_3 $CFXCH_3$ con un catalizador metálico, tal como un catalizador a base de óxido de cromo (por ejemplo, zinc/óxido de cromo).

[0152] Cuando el catalizador utilizado en la etapa (y) es el mismo que en la etapa (z) (por ejemplo, cuando se utiliza un catalizador basado en óxido de cromo, tal como un catalizador zinc/óxido de cromo), los pasos (y) y (z) se pueden llevar a cabo en un proceso en “un sólo recipiente”, es decir, simultáneamente. Alternativamente, cuando los dos pasos (y) y (z) se llevan a cabo en presencia del mismo catalizador, las reacciones de fluoración y deshidrohalogenación puede realizarse en dos pasos discretos, por ejemplo usando dos o más zonas de reacción o reactores discretos.

[0153] Cuando los dos pasos (y) y (z) se llevan a cabo en presencia del mismo catalizador, las condiciones de reacción para cada etapa (y) y (z) puede ser las mismas (por ejemplo, en un proceso de “un solo recipiente”) o diferentes. Preferiblemente, las condiciones de reacción cuando los pasos (y) y (z) se llevan a cabo en presencia del mismo catalizador se pueden seleccionar para ser diferentes a fin de optimizar las reacciones de fluoración y deshidrohalogenación, respectivamente. Esto se explica en más detalle a continuación.

[0154] Las condiciones preferidas para la etapa de fluoración (y) se establecieron antes. El paso de deshidrohalogenación (z) se puede llevar a cabo en fase líquida o de vapor, preferiblemente fase de vapor. Cuando se realiza en fase de vapor, normalmente en presencia de un catalizador metálico, tal como un catalizador a base de óxido de cromo (por ejemplo, zinc/óxido de cromo), la etapa (z) se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de unos 200 a unos 360°C., tal como de unos 240 a unos 340°C.

[0155] En la actualidad se considera que es ventajoso usar una presión más alta en la etapa (y) (para promover la fluoración) que en la etapa (z) (para promover la deshidrohalogenación). Por lo tanto, la etapa (z) se lleva a cabo preferiblemente de unos 0,01 a unos 25 bar absolutos o de unos 0,1 a unos 20 bar absolutos, tal como de unos 1 a unos 10 bar absolutos (por ejemplo, 1 a 5 bar absolutos).

[0156] El paso de fluoración (y) preferiblemente se lleva a cabo poniendo en contacto 1233xf con HF. La etapa (z) de la invención se puede llevar a cabo en presencia de HF. Por ejemplo el HF residual de la etapa (y) puede estar presente, y/o el HF de una alimentación separada. Alternativamente, la etapa (z) se puede llevar a cabo en ausencia de HF, por ejemplo después de la separación del compuesto de fórmula CF_3 $CFXCH_3$ X de HF antes de la etapa (y), y sin co-alimentación de HF adicional. En ciertas realizaciones, puede ser deseable utilizar HF con el fin de evitar y/o retardar la descomposición excesiva de la alimentación orgánica y/o la coquización del catalizador en la etapa (z).

[0157] Cuando los dos pasos (y) y (z) se llevan a cabo en presencia de HF, la relación molar de HF: orgánicos se puede seleccionar para que sea diferente en cada paso a fin de promover la fluoración en la etapa (y) y la deshidrohalogenación en la etapa (z). Por ejemplo, la relación molar de HF: orgánicos (por ejemplo, el compuesto de fórmula CF_3 $CFXCH_3$) en la etapa (z) preferiblemente es de unos 0,01:1 a unos 50:1, tal como de unos 0,1:1 a unos 40: 1, por ejemplo de unos 0,5:1 a unos 30:1, o unos 2:1 a unos 15:1 (por ejemplo de unos 10:1 a unos 20:1, o de unos 5:1 a unos 10:1).

[0158] Otra forma de disminuir la concentración de HF en la etapa (z) con relación a la etapa (y) (facilitando así las reacciones de fluoración/deshidrohalogenación en estos pasos) es añadiendo un gas diluyente (por ejemplo nitrógeno) a la etapa (z).

[0159] Otro método preferido de efectuar la deshidrohalogenación del compuesto de fórmula CF_3 $CFXCH_3$ para producir 1234yf es poner en contacto con CF_3 $CFXCH_3$ con una base (deshidrohalogenación mediada por base). Las condiciones que pueden usarse para la etapa de deshidrohalogenación mediada por base (z) en términos generales son las mismas que se han descrito anteriormente en relación con la deshidrohalogenación del compuesto de fórmula CF_3CHFCH_2X en el paso (iii).

[0160] En una realización adicional , la invención proporciona un proceso para preparar 3,3,3-trifluoropropeno (1243zf), comprendiendo el proceso poner en contacto un compuesto de fórmula CX_3 CH_2CH_2X o $CX_3CH = CH_2$, con fluoruro de hidrógeno (HF) en presencia de un catalizador de zinc/óxido de cromo, en el que cada X es independientemente F, Cl, Br o I, a condición de que en el compuesto de fórmula $CX_3CH = CH_2$, al menos un X no es F. A menos que se indique lo contrario, a esto se hará referencia en lo sucesivo como el proceso de preparación 1243zf (de la invención).

[0161] En una realización preferida, este proceso se refiere a la reacción de un compuesto de fórmula CX_3 CH_2 CH_2 X para producir 1243zf.

[0162] El compuesto de fórmula CX_3 CH_2 CH_2 X representa cualquier halopropano en el que X = F, Cl, Br o I. En un aspecto preferido, X = F o Cl. Ejemplos de compuestos de fórmula CX_3 CH_2 CH_2 X incluyen 1,1,1,3-tetracloropropano

(CCl_3 CH_2 CH_2 Cl, 250fb), 1,1,3-tricloro-1 fluoropropano-(CCl_2 FCH_2 CH_2 Cl), 1,3-dicloro-1 ,1-difluoropropano ($CClF_2$ CH_2 CH_2 Cl), 3-cloro-1 ,1,1-trifluoropropano (CF_3 CH_2 CH_2 Cl, 253fb) y 1 ,1,1,3-tetrafluoropropano (CF_3 CH_2 CH_2 F, 254fb).

[0163] En un aspecto, el compuesto de fórmula CX_3 CH_2 CH_2 X se selecciona de 250fb, 253fb y 254fb. En una realización preferida, el compuesto de fórmula CX_3 CH_2 CH_2 X es 253fb. En una realización preferida adicional, el compuesto de fórmula CX_3 CH_2 CH_2 X es 254fb. En una realización particularmente preferida, el compuesto de fórmula CX_3 CH_2 CH_2 X es 250fb.

[0164] El compuesto de fórmula CX_3 CH = CH_2 representa cualquier halopropeno en el que X = F, Cl, Br o I, siempre que al menos un X no sea F. Preferiblemente, X es F o Cl (a condición de que al menos un X no sea F). Ejemplos de compuestos de fórmula CX_3 CH = CH_2 incluyen 3,3,3-tricloropropeno (CCl_3 CH = CH_2), 3,3-dicloro-3-fluoropropeno (CCl_2 FCH = CH_2) y 3-cloro 3,3-difluoropropeno ($CClF_2$ CH = CH_2). En un aspecto preferido, el compuesto de fórmula CX_3 CH = CH_2 representa 3,3,3-tricloropropeno.

[0165] Los inventores han encontrado inesperadamente que los catalizadores de zinc/óxido de cromo son particularmente eficaces para las reacciones de fluoración y/o de deshidrohalogenación requeridas en el proceso de preparación 1243zf. En particular, los catalizadores de zinc/óxido de cromo se cree que son más activos que otros catalizadores, tales como catalizadores basados en óxido de cromo. Esto permite que el proceso de preparación de 1243zf se pueda llevar a cabo utilizando condiciones menos forzadas (por ejemplo, menor temperatura y/o presión) de lo que sería necesario en otro caso.

[0166] El catalizador de zinc/óxido de cromo se puede utilizar en el proceso de preparación 1243zf en una cantidad de unos 0,01 a unos 50% en peso, tal como de unos 0,1 a unos 30%, por ejemplo de unos 0,5 a unos 20%, basado en el peso combinado de los compuestos orgánicos (por ejemplo compuestos de fórmula CX_3 CH_2 CH_2 X o CX_3 CH = CH_2) y HF.

[0167] El proceso de preparación 1243zf se puede llevar a cabo en cualquier aparato adecuado, tal como un mezclador estático, un reactor de tanque agitado o un recipiente de separación vapor-líquido agitado. Preferiblemente, el aparato está hecho de uno o más materiales que son resistentes a la corrosión, por ejemplo Hastelloy ® o Inconel ®.

[0168] El proceso de preparación 1243zf puede realizarse por lotes o de forma (semi-)continua. Preferiblemente, el procedimiento de la invención se lleva a cabo de forma continua. Normalmente, el proceso de preparación 1243zf se lleva a cabo en fase de vapor.

[0169] El procedimiento se puede llevar a cabo a presión atmosférica, sub- o super atmosférica, normalmente a de 0 a unos 30 bar absolutos, preferiblemente de unos 1 a unos 20 bar absolutos.

[0170] Normalmente, el proceso de preparación 1243zf de la invención se lleva a cabo a una temperatura de unos 100°C a unos 500 °C (por ejemplo de unos 150ºC a unos 500ºC o unos 100 a unos 450ºC). Preferiblemente, el procedimiento se realiza a una temperatura de unos 150 °C a unos 450ºC, tal como de unos 150ºC a unos 400ºC, por ejemplo de unos 200ºC a unos 350 °C. Temperaturas más bajas también se pueden usar en el procedimiento de la invención, por ejemplo en la conversión de 250fb a 1243zf, tales como de unos 150ºC a unos 350ºC, por ejemplo de unos 150ºC a unos 300 °C o de unos 150ºC a 250ºC.

[0171] El proceso de preparación 1243zf emplea normalmente una relación molar de HF: compuestos orgánicos de unos 1:1 a unos 100:1, tal como de unos 3:1 a unos 50:1, por ejemplo de unos 4:1 a unos 30:1, o de unos 5:1 o 6:1 unos 20:1 o 30:1.

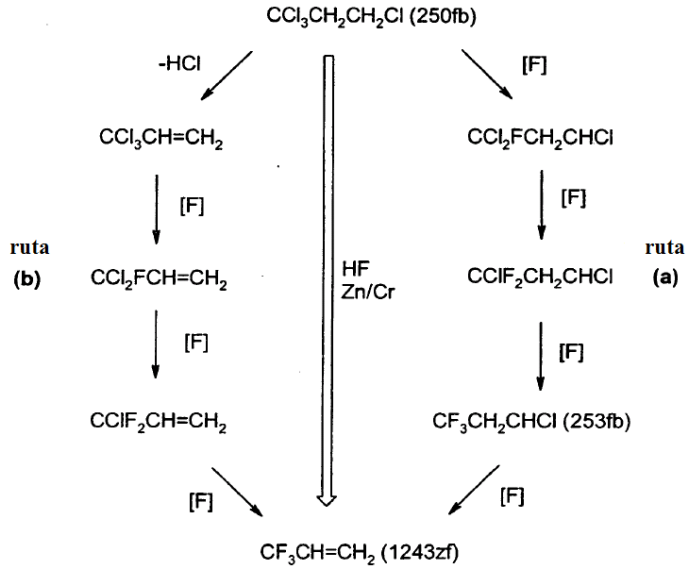
[0172] El tiempo de reacción para el proceso de preparación 1243zf generalmente es de cerca de 1 segundo a unos 100 horas, preferiblemente de unos 10 segundos a unos 50 horas, tal como de cerca de 1 minuto a unos 10 o 20 horas. En un proceso continuo, los tiempos típicos de contacto del catalizador con los reactivos son de 1 a unos 1000 segundos, por ejemplo de 1 a unos 500 segundos o 1 a unos 300 segundos o de 1 a unos 50, 100 o 200 segundos.

[0173] El proceso de preparación de 1243zf es particularmente eficaz para preparar 3,3,3-trifluoropropeno (1243zf) poniendo en contacto 1,1,1,3-tetracloropropano (250fb) con fluoruro de hidrógeno (HF) en presencia de un catalizador de zinc/óxido de cromo.

[0174] 250fb pueden ser adquirido de proveedores comunes de hidrocarburos halogenados, tales como Apollo Scientific, Stockport, Reino Unido. Alternativamente, se puede preparar 250fb mediante telomerización de tetracloruro de carbono (CCl_4) y etileno (véase, por ejemplo, J. Am. Chem.. Soc. vol. 70, p 2529, 1948,)

[0175] La conversión de 250fb a 1243zf implica normalmente sub –pasos de fluoración y deshidrohalogenación.

[0176] Por ejemplo, puede fluorarse 250fb para producir un compuesto de fórmula CX_3 CH_2 CH_2 Cl (en la que X = Cl o F), como se ilustra en el siguiente esquema. 1243zf puede ser producido por un paso de deshidrocloración final del compuesto de fórmula CX_3 CH_2 CH_2 Cl en el que X = F. Esto se ilustra a continuación como ruta (a).



[0177] Como alternativa, 250fb puede ser deshidroclorado para producir 3,3,3-tricloropropeno, seguido de fluoración escalonada para producir 1243zf. Esto se ilustró anteriormente como ruta (b). Las rutas (a) y (b) corresponden a las rutas (b1) y (b2), respectivamente, tal como se describen aquí en relación con la etapa (b) del procedimiento de la invención.

[0178] Cualquiera o ambas rutas (a) y (b) pueden ser operativas para convertir 250fb a 1243zf. Por ejemplo, CCl_2 FCH_2 CHCl en la ruta (a) puede ser deshidroclorado para producir CCl_2 FCH ═ CH_2 en la ruta (b). Se prevé que algunas de estas reacciones puedan ocurrir de forma espontánea si HF y 250fb se mezclan a temperaturas elevadas, pero la reacción no se completará en ausencia de un catalizador de zinc/óxido de cromo en ninguna escala temporal razonable.

[0179] Sorprendentemente, los inventores han encontrado que los catalizadores de zinc/óxido de cromo son efectivos para facilitar la conversión en un solo recipiente de 250FB y HF a 1243zf. En particular, se cree que la actividad del catalizador permite condiciones menos forzadas (por ejemplo, temperaturas más bajas) en comparación con los procesos conocidos (fase de vapor) para la producción de 1243zf, manteniendo a la vez una excelente conversión de 250fb y selectividad a 1243zf.

[0180] La invención será ilustrará ahora por los siguientes Ejemplos no limitativos.

Ejemplo 1: Cloración de 3,3,3-trifluoropropeno (1243zf) a presión atmosférica

[0181] 1,1 g de catalizador de carbón activo se cargó en un tubo reactor Inconel de 1.25 cm (0.5") × 30 cm. El catalizador se secó bajo una corriente de nitrógeno (unos 10 ml/min) a 250 ° C durante 2 horas. Los tubos se enfriaron a continuación a las temperaturas de reacción mostradas en las Tablas 1a y 1b a continuación antes de iniciar los flujos de alimentación, cloro (unos 2 ml/min) y 1243zf (unos 6 ml/min). Se tomaron muestras de los gases de reacción que salen de la zona del reactor y se analizaron por GC y GC-MS- (véase Tabla 1b). Se realizó una serie adicional de experimentos usando un tubo vacío que no contenía el catalizador (véase Tabla 1a).

Tabla 1a (sin catalizador): N_2 = 9 ml/min; Cl_2 = 2 ml/min; 1243zf = 6 ml/min

Temperatura °C	1243zf Conversión (%)	1243zf (mol %)	1233 total* (mol %)	1223xd (mol %)	243db (mol %)	1213xa (mol %)	Menores (mol %)
50	2.4	97.6	1.4	0.3	0.2	0.0	0.6
100	0.7	99.3	0.3	0.1	0.1	0.0	0.2
150	0.7	99.3	0.3	0.0	0.2	0.0	0.1
200	0.7	99.3	0.1	0.0	0.4	0.0	0.1
250	2.1	97.9	1.2	0.1	0.7	0.0	0.2

Tabla 1b (1.1 g carbón activado): N_2 = 100ml/min; Cl_2 = 2 ml/min; 1243zf = 6 ml/min

Temperatura °C	1243zf Conversión (%)	1243zf (mol %)	1233 total* (mol %)	1223xd (mol %)	243db (mol %)	1213xa (mol %)	Menores (mol %)
100	16.5	83.5	9.8	0.2	5.2	0.0	1.3
125	40.7	59.3	1.8	0.6	37.9	0.0	0.4
150	64.8	35.2	10.8	0.2	52.2	0.0	1.5
175	74.1	25.9	18.8	0.8	47.0	0.6	6.9
200	65.0	35.0	29.6	2.6	20.2	1.8	10.9
250	74.7	25.3	66.4	1.7	3.0	0.1	3.6
*Incluye ambos isómeros 1233 $CF_3CCl=CH_2$ (1233xf) and $CF_3CH=CClH$ (1233zd) 1223xd = $CF_3CCl=CHCl$ 1213xa = $CF_3CCl=CCl_2$							

Ejemplo 2: Cloración de 3,3,3-trifluoropropeno (1243zf) a presión atmosférica

[0182] 4,0 g de catalizador de carbón activo se cargaron en un tubo reactor Inconel de 1,25 cm (0,5") × 30 cm. El catalizador se secó bajo una corriente de nitrógeno (unos 30 ml/min) a 250 ° C durante 1.5 horas. El tubo se enfrió después a las temperaturas de reacción mostradas en la Tabla siguiente antes de iniciar los flujos de alimentación de nitrógeno (0 o 8 ml/min), cloro (8 ml/min) y 1243zf (8 ml/min). Se tomaron muestras de los gases de reacción que salen de la zona del reactor y se analizaron por GC y GC-MS.

Tabla 2

Flujos de alimentación y condiciones					
1243zf (mls/min)	8	8	8	8	8
Cl_2 (mls/min)	8	8	8	8	8
N_2 (mls/min)	8	0	0	0	0
Temperatura de reacción (°C)	150	150	175	185	200

Análisis del gas de descarga del reactor (mol %)					
1243zf	14.43	5.48	5.04	17.60	22.70
1233xf	28.11	33.49	48.29	61.89	50.94
1233zd	0.43	0.21	0.19	2.09	2.20
1223xd	1.29	0.80	0.87	5.00	7.52
1213xa	0.02	0.02	0.03	0.36	0.75
243db	50.61	55.24	37.66	9.59	9.81
Desconocido	5.11	4.76	7.92	3.49	6.08

[0183] La comparación de los resultados en Tablas 1b y 2 con los resultados de la Tabla 1a muestra que el carbón activo es un catalizador sorprendentemente eficaz para la conversión de 1243zf a 243db (y la conversión posterior de 243db a 1233xf).

Ejemplo 3: Clorofluoración en una sola etapa de 3,3,3-trifluoropropeno (1243zf)

[0184] Un tubo reactor Inconel de 1,25 cm (0.5") x 30 cm se cargó con 4 g de un catalizador de zinc /óxido de cromo al 5.2%. El catalizador se secó bajo una corriente de nitrógeno (50 ml/min) durante 2 horas a 250 °C. Después del tiempo de secado, se introdujo HF (5-8 ml/min) en la corriente de nitrógeno para comenzar la fluoración del catalizador. La temperatura se aumentó paulatinamente a 380 °C a 40 °C/min y se mantuvo así durante 16 horas. Después de 2-3 horas se detectó saturación de HF en el gas de descarga del reactor y el flujo de nitrógeno fue desconectado. Después de este tratamiento la temperatura del reactor se redujo a las temperaturas mostradas en la Tabla 3 y se pasó a través de él una mezcla compuesta de HF (12 ml/min), 1243zf (3.2 ml/min) y cloro (3 ml/min). Se tomaron muestras del gas de descarga del reactor y se analizaron por GC y GC-MS. El GC fue calibrado usando patrones conocidos para determinar factores de respuesta y se utilizó un factor de respuesta promedio para cuantificar los compuestos desconocidos.

Tabla 3 (4g catalizador Zn/Cr): HF = 12 ml/min; 1243zf = 3.2 ml/min; Cl_2 = 3 ml/min

Temperatura °C / Producto (mol %)	200	220	240	280	300	320	350
1243zf	49.0	54.9	61.8	65.2	65.9	55.8	30.9
1233xf	5.7	12.5	21.1	29.1	30.5	37.7	45.2
1223xd	12.8	9.8	4.5	1.0	0.5	0.4	0.0
243db	32.6	22.6	12.2	2.7	1.4	1.6	4.7
Incluyendo otros | 1234yf	0.0	0.2	0.3	1.9	1.6	4.6	19.2

[0185] La comparación de los resultados en las Tablas 1a y 2 muestra que el de zinc/óxido de cromo es un catalizador sorprendentemente eficaz para la conversión de 1243zf a 243db (y en adelante conversión de 243db a 1233xf).

Ejemplo 4: Deshidrohalogenación en una sola etapa de CF_3 $CFHCH_2$ F (245eb) a 1234yf

[0186] Un tubo reactor Inconel de 1,25 cm (0.5") x 30 cm se cargó con 4 g de un catalizador de zinc /óxido de cromo al 5.2%. El catalizador se secó bajo una corriente de nitrógeno (50 ml/min) durante 2 horas a 250 °C. Después del tiempo de secado, se introdujo HF (5-8 ml/min) en la corriente de nitrógeno para comenzar la fluoración del catalizador. La temperatura se aumentó paulatinamente a 380 °C a 40 °C/min y se mantuvo así durante 16 horas. Después de 2-3 horas se detectó saturación de HFen el gas de descarga del reactor y el flujo de nitrógeno fue desconectado. Después de este tratamiento la temperatura del reactor se redujo a las temperaturas mostradas en la Tabla 4 y una mezcla compuesta de nitrógeno y 245eb pasó sobre él. Se tomaron muestras del gas de descarga del reactor y se analizaron por GC y GC-MS. El GC fue calibrado usando patrones conocidos para determinar factores de respuesta y se utilizó un factor de respuesta promedio para cuantificar los compuestos desconocidos.

Tabla 4

Flujo de nitrógeno 8 ml/min, flujo de 245eb 2 ml/min									
Temperatura °C / Producto	200	225	250	275	300	325	350	375	400
1234yf	0.4	0.9	2.4	17.7	40.7	51.8	88.8	96.4	100.0
1243zf	0.1	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
245eb	99.2	97.2	93.2	71.2	59.2	48.2	2.9	0.0	0.0
245cb	0.2	1.7	4.3	11.1	0.0	0.0	8.2	3.6	0.0

[0187] Los resultados de la Tabla 3 muestran que el zinc/óxido de cromo es un catalizador sorprendentemente eficaz para la deshidrofluoración de 245eb a 1234yf.

Ejemplo 5: Hidrofluoración de 250fb (CCl_3 CH_2 CH_2 Cl) a presión elevada

[0188] El reactor, hecho de un tubo Inconnel de 30 cm × 0,5 pulgadas, se cargó con 6 g de un catalizador de zinc /óxido de cromo al 5.2%. que era esencialmente de carácter amorfo, y se trató como sigue:

> El catalizador se secó primero por calentamiento en atmósfera de nitrógeno (80 ml / min) a 250ºC y 3 bar absolutos durante 48 horas. A continuación, se inició la pre-fluoración del catalizador mediante la introducción de HF (4 ml/min) en la corriente de nitrógeno y aumentando la temperatura a 300 °C durante 16 horas. Durante las últimas 5 horas el caudal de nitrógeno se fue reduciendo de forma constante a cero. La temperatura a continuación se aumentó a 380 °C a 25 °C/hr y se mantuvo a 380 °C durante 7 horas y después se enfrió a 250 °C a 25 °C/ h.

[0189] Una mezcla de alimentación que comprende 250fb (3 ml/min) y HF (45 ml/min) se hizo pasar entonces sobre el catalizador a 15 barg y 200 °C. Se tomaron periódicamente muestras de los gases que salen del reactor y se analizaron por GC después de pasar a través de un lavador alcalino para eliminar los gases ácidos. Los únicos productos detectados en el gas de descarga del reactor después de la eliminación de los gases ácidos fueron el producto deseado 1243zf (91% en moles, CF_3 CH = CH_2) y 1,1-difluoro-1 ,3-dicloropropano (9% en moles, CF_2 $ClCH_2$ CH_2 Cl).

[0190] Se cree que el 1,1-difluoro-1 ,3-dicloropropano se podría convertir a 1243zf alterando las condiciones de reacción (por ejemplo, aumentando la temperatura y/o el tiempo de contacto). De esta manera, 250fb podría convertirse completamente en selectividad 100% a 1243zf en un sólo paso.

Ejemplo 6: Hidrofluoración de 250fb (CCl_3 CH_2 CH_2 Cl) a presión atmosférica

[0191] El reactor, hecho de un tubo Inconnel de 30 cm × 0.5 pulgadas, se cargó con 2.0 g de un catalizador al 5.2% en peso de Zn en óxido de cromo que era esencialmente de carácter amorfo. El catalizador se secó entonces bajo nitrógeno (80 ml / min) a 250 °C durante 3 horas. Se introdujo entonces HF (20 ml/min) en el flujo de nitrógeno y comenzó la pre-fluoración del catalizador. Cuando se detectó HF en el gas de descarga del reactor la temperatura del reactor se incrementó de 250 °C a 370 °C a 25 °C/h y se mantuvo así durante 7 horas antes de enfriarse de nuevo a 200 °C a 25 °C/h.

[0192] Una mezcla de alimentación que comprende 250fb (1 ml/min), HF (25 ml/min) y nitrógeno (30 ml/min) se introdujo en el reactor a 200 °C durante un total de 15 horas. Los gases que salen del reactor fueron lavados con una solución alcalina para eliminar los gases ácidos y se analizaron por GC-MS y GC. La única especie identificada en el gas de descarga del reactor lavado a lo largo de todo el experimento fue 1243zf.

[0193] Los Ejemplos 5 y 6 demuestran que la reacción de 250fb con HF utilizando un catalizador de zinc/óxido de cromo produce selectivamente 1243zf bajo condiciones muy suaves.

Ejemplo 7: Conversión en fase de vapor de 254fb (CF_3 CH_2 CH_2 F) a 1243zf (CF_3 CH = CH_2)

[0194] El reactor, hecho de un tubo Inconnel de 30 cm × 0.5 pulgadas, se cargó con 2,0 g de un catalizador al 5.2% en peso de Zn en óxido de cromo que era esencialmente de carácter amorfo. El catalizador se secó entonces bajo nitrógeno (80 ml / min) a 250 °C durante 3 horas. Se introdujo entonces HF (20 ml/min) en el flujo de nitrógeno y comenzó la pre-fluoración del catalizador. Cuando se detectó HF en el gas de descarga del reactor la temperatura del reactor se incrementó de 250 °C a 370 °C a 25 °C/h y se mantuvo así durante 7 horas antes de enfriarse de nuevo a 200 ° C a 25 ° C/h.

[0195] Las mezclas de HF y 254fb se alimentaron después a través del catalizador a diversas temperaturas y proporciones para demostrar la conversión de 254fb a 1243zf. Se utilizaron flujos de gas portador de nitrógeno para facilitar el suministro de las alimentaciones al reactor. Los gases que salen del reactor se analizaron mediante GC-MS y GC. Los resultados se resumen en la siguiente Tabla:

Temperatura (º C)	200	225	250	200	225	250	275	300	300	225	250
Alimentación254fb (ml/min)	13.5	12.1	16.7	20.4	22.9	10.6	12.8	10.0	1.0	4.9	4.9
AlimentaciónHF (ml/min)	27.9	27.9	27.6	34.3	35.3	35.4	35.2	35.6	35.3	0	0
Proporción HF:254fb	2.1	2.3	1.7	1.7	1.5	3.3	2.8	3.6	35.4	N/A	N/A
Flujo total N_2	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	5	5
ROG* 254fb (mol %)	93.3	50.1	14.8	93.3	71.9	17.4	1.5	0.1	0.7	1.3	0.1
ROG* 1243zf (mol %)	6.7	49.9	85.2	6.7	28.1	82.6	98.5	99.9	99.3	98.7	99.9
*ROG = Composición gas de descarga del reactor											

[0196] Como se puede observar la conversión de 254fb a 1243xf es limpia y fácil sobre un catalizador de zinc/óxido de cromo en condiciones moderadas.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar 1,1,1-trifluoro-2 ,3-dicloropropano (243db), cuyo proceso comprende poner en contacto 3,3,3-trifluoropropeno (1243zf) con cloro en presencia de un catalizador, en el que el catalizador comprende carbón activo o es un catalizador de zinc/óxido de cromo.

2. Un proceso según la reivindicación 1 en el que el proceso se lleva a cabo a una temperatura de -100 a 400 °C y una presión de 0 a 30 bar absolutos en el que la relación molar de 1243zf: cloro es de 10:1 a 1:5.

3. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende la etapa (b) de convertir 1,1,1,3-tetracloropropano (250fb) para producir el 3,3,3-trifluoropropeno (1243zf) y que comprende además la etapa (a) de telomerización de etileno y tetracloruro de carbono (CCl_4) para producir el 1,1,1,3-tetracloropropano.

4. Un proceso para preparar 1,1,1-trifluoro-2 ,3-dicloropropano (243db), cuyo proceso comprende:

(a) telomerizar etileno y tetracloruro de carbono (CCl_4) para producir 1,1,1,3-tetracloropropano;

(b) convertir 1,1,1,3-tetracloropropano a 3,3,3-trifluoropropeno (1243zf); y

(c) poner en contacto 3,3,3-trifluoropropeno (1243zf) con cloro en presencia de un catalizador, en el que el catalizador comprende carbón activo o es un catalizador de zinc/óxido de cromo.

5. Un proceso según la reivindicación 3 o 4 en el que la etapa (a) comprende poner en contacto etileno con CCl_4 en fase líquida y/o de vapor en presencia de un catalizador en una cantidad de 0,01 a 50 mol%, en el que en la etapa (a) el catalizador comprende hierro, cobre y/o un peróxido.

6. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, en el que en la etapa (a) la relación molar de CCl_4: etileno es de 1:1 a 50:1, y la etapa (a) se lleva a cabo a una temperatura de 20 a 300 °C y una presión de 0 a 40 bar absolutos, y en el que el 1,1,1,3-tetracloropropano se purifica antes de la conversión a 3,3,3-trifluoropropeno (1243zf).

7. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 6 en el que la etapa (b) comprende la fluoración de 1,1,1,3-tetracloropropano para producir un compuesto de fórmula $CF_3CH_2CH_2Cl$ (253fb), seguido de deshidrohalogenación de 253fb para producir 1243zf.

8. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 7 en el que la etapa (b) se lleva a cabo a una temperatura de 20 a 500 °C y una presión de 0 a 30 bares absolutos, en el que en la etapa (b) la relación molar de HF: orgánicos es de 1:1 a 100:1.

9. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende contactar 1,1,1-trifluoro-2 ,3-dicloropropano (243db) con fluoruro de hidrógeno en presencia de un catalizador de fluoración para producir un compuesto de fórmula CF_3CHFCH_2X, en el que X es Cl o F.

10. Un proceso para preparar un compuesto de fórmula CF_3CHFCH_2X, en el que X es Cl o F, comprendiendo el proceso:

(i) poner en contacto 3,3,3-trifluoropropeno (1243zf) con cloro (Cl_2) en presencia de un catalizador que comprende carbón activo o un catalizador de zinc/óxido de cromo para producir 1,1,1-trifluoro-2 ,3-dicloropropano (243db); y

(ii) poner en contacto 243db con fluoruro de hidrógeno (HF) en presencia de un catalizador de fluoración para producir el compuesto de fórmula CF_3CHFCH_2X

11. Un proceso según la reivindicación 10, en el que las etapas (i) y (ii) se llevan a cabo simultáneamente, y la relación molar de HF: 1243zf es de 1:1 a 200:1.

12. Un proceso según la reivindicación 10 en el que la etapa (ii) se lleva a cabo a continuación de la etapa (i), y el 243db formado en la etapa (i) se separa y/o purifica antes de fluoración en la etapa (ii).

13. Un proceso según la reivindicación 12 en el que la etapa (i) se lleva a cabo en ausencia de HF, o, alternativamente donde la etapa (i) se lleva a cabo en presencia de HF, en el que la relación molar de HF: 1243zf es de 0,01:1 a 10: 1.

14. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, en el que la relación molar de HF: 243db es de 1:1 a 100:1, donde la etapa (i) se lleva a cabo a una temperatura de -100 a 400 °C y una presión de 0.1 a 20 bar absolutos, y la etapa (ii) se lleva a cabo a una temperatura de 100 a 380 °C y una presión de 5 a 28 bar absolutos.

15. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14 en el que las etapas (i) y (ii) se llevan a cabo en la fase de vapor, o alternativamente, donde la etapa (i) se lleva a cabo en la fase líquida y la etapa (ii) se lleva a cabo en la fase de vapor.

16. Un proceso acuerdo con cualquiera de reivindicaciones 10 a 15 que comprende la etapa (iii) de deshidrohalogenación del compuesto de fórmula CF_3CHFCH_2X para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf).

17. Un proceso para preparar 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf), comprendiendo el proceso:

(i) poner en contacto 3,3,3-trifluoropropeno (1243zf) con cloro (Cl_2) en presencia de un catalizador que comprende carbón activo o un catalizador de zinc/óxido de cromo para producir 1,1,1-trifluoro-2 ,3-dicloropropano (243db);

(ii) poner en contacto 243db con fluoruro de hidrógeno (HF) en presencia de un catalizador de fluoración para producir un compuesto de fórmula CF_3CHFCH_2X, en el que X = Cl o F; y

(iii) deshidrohalogenar el compuesto de fórmula CF_3CHFCH_2X para producir 1234yf.

18. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 que comprende la etapa (x) de conversión del 243db a 3,3,3-trifluor-2-cloroprop-1-eno ($CF_3CCl = CH_2$, 1233xf).

19. Un proceso para preparar 3,3,3-trifluor-2-cloroprop-1-eno (1233xf), comprendiendo el proceso:

(w) poner en contacto 3,3,3-trifluoropropeno (1243zf) con cloro (Cl_2) en presencia de un catalizador que comprende carbón activo o un catalizador de zinc/óxido de cromo para producir 1,1,1-trifluoro-2 ,3-dicloropropano (243db); y

(x) convertir 1,1,1-trifluoro-2 ,3-dicloropropano (243db) a 3,3,3-trifluoro-2-cloro-prop-1-eno ($CF_3CCl = CH_2$, 1233xf).

20. Un proceso según las reivindicaciones 18 o 19 en el que la etapa (x) se lleva a cabo en presencia de un catalizador seleccionado de catalizadores que comprenden carbón activo, catalizadores que comprenden alúmina, catalizadores que comprenden un óxido de un metal de transición, catalizadores de haluro metálico de ácido de Lewis y mezclas de los mismos , donde la etapa (x) se lleva a cabo a una temperatura de -70 a 450 ° C y una presión de 0 a 30 bar absolutos, y que comprende además la etapa (y) de contactar el 1233xf con un agente de fluoración para producir un compuesto de fórmula CF_3CFXCH_3, en la que X = Cl o F.

21. Un proceso para la preparación un compuesto de fórmula CF_3CFXCH_3, en el que X = Cl o F, comprendiendo el proceso:

(w) poner en contacto el 3,3,3-trifluoropropeno (1243zf) con cloro (Cl_2) en presencia de un catalizador que comprende carbón activo o un catalizador de zinc/óxido de cromo para producir 1,1,1-trifluoro-2 ,3-dicloropropano (243db);

(x) la conversión de 1,1,1-trifluoro-2 ,3-dicloropropano (243db) a 3,3,3-trifluoro-2-cloro-prop-1-eno ($CF_3CCl = CH_2$, 1233xf); y

(y) poner en contacto el 1233xf con un agente de fluoración para producir un compuesto de fórmula CF_3CFXCH_3, en el que X = Cl o F.

22. Un proceso según la reivindicación 20 o 21 en el que la etapa (y) se lleva a cabo a una temperatura de -100 a 400 °C y una presión de 0 a 50 bar absolutos y el agente de fluoración es fluoruro de hidrógeno (HF).

23. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 20 a 22 en el que la etapa (y) se lleva a cabo en fase de vapor en presencia de un catalizador seleccionado de los catalizadores que comprenden carbón activo, alúmina, y/o un óxido de un metal de transición, a una temperatura de 0 a 390 °C y una presión de 0,1 a 30 bar absolutos.

24. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 20 a 22 en el que la etapa (y) se lleva a cabo en fase líquida, en presencia de un catalizador de haluro metálico de ácido de Lewis, a una temperatura de entre - 50 a 250ºC y una presión de 1 a 50 bar absolutos.

25. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 18 a 24 en el que la etapa (x) se lleva a cabo en presencia de HF, donde la relación molar de HF: orgánicos en la etapa (x) es de 0,01:1 a 50:1.

26. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 22 a 25, en el que la relación molar de HF: compuestos orgánicos en la etapa (y) es de 1:1 a 100:1.

27. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 20 a 26 que comprende la etapa (z) de deshidrohalogenar el compuesto de fórmula CF_3CFXCH_3 para producir 1234yf.

28. Un proceso para preparar 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf), comprendiendo el proceso:

(w) poner en contacto 3,3,3-trifluoropropeno (1243zf) con cloro (Cl_2) en presencia de un catalizador que comprende carbón activo o un catalizador de zinc/óxido de cromo para producir 1,1,1-trifluoro-2 ,3-dicloropropano (243db);

(x) convertir 1,1,1-trifluoro-2 ,3-dicloropropano (243db) a 3,3,3-trifluoro-2-cloro-prop-1-eno ($CF_3CCl = CH_2$, 1233xf);

(y) poner en contacto 1233xf con un agente de fluoración para producir un compuesto de fórmula CF_3CFXCH_3, en el que X = Cl o F; y

(z) deshidrohalogenar el compuesto de fórmula CF_3CFXCH_3 para producir 1234yf.

29. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 20, 27 o 28 en el que la etapa (iii) o (z) se lleva a cabo por deshidrohalogenación catalizada a una temperatura de 0 a 400 °C y una presión de 0,01 a 25 bar absolutos.

30. Un proceso según la reivindicación 29 en el que la etapa (iii) o (z) se lleva a cabo en presencia de HF, donde la relación molar de HF: compuestos orgánicos en la etapa (iii) o (z) es de 0,01:1 a 50:1.

31. Un proceso según la reivindicación 29 o 30 en el que la etapa (iii) se lleva a cabo simultáneamente con la etapa (ii) o en el que la etapa (z) se lleva a cabo simultáneamente con la etapa (y).

32. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 20, 27 o 28 en el que la etapa (iii) o (z) se lleva a cabo poniendo en contacto el compuesto de fórmula CF_3CFXCH_3 con una base, a una temperatura de -50 a 300 °C, en donde la base se selecciona de un hidróxido metálico, un amiduro de metal y mezclas de los mismos.

33. Un proceso según la reivindicación 32 en el que la base es un hidróxido metálico alcalino o un hidróxido de metal alcalinotérreo seleccionado entre hidróxido de sodio, hidróxido de potasio e hidróxido de calcio.

34. Un proceso según la reivindicación 32 o 33 en el que la etapa (iii) o (z) se lleva a cabo en un disolvente, en el que el disolvente se selecciona entre agua, alcoholes, dioles, polioles, disolventes apróticos polares y mezclas de los mismos.